

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

PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS A PARTIR DO MONÔMERO DIGLIME
ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA DE MASSA: DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA

Guaratinguetá

2015

PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS A PARTIR DO MONÔMERO DIGLIME
ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA DE MASSA: DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota
Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

Guaratinguetá
2015

M838c	Moreira Junior, Pedro William Paiva Caracterização de plasmas a partir do monômero digime através da espectrometria de massa: deposição polimérica / Pedro W. P. Moreira Junior. – Guaratinguetá , 2015 85 f. : il. Bibliografia: f. 79-83 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015 Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota Coorientador: Roberto Yzumi Honda 1. Espectrometria de massa 2. Filmes finos I. Título CDU 543.422
-------	---

PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

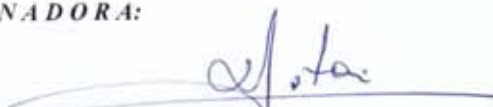
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

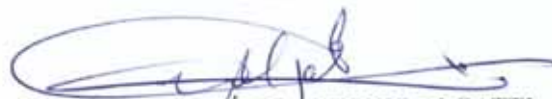
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
UNESP/FEG


Prof. Dr. MAURÍCIO ANTONIO ALGATTI
UNESP/FEG


Prof. Dr. EMERSON FERREIRA DE LUCENA
EEAR - Aeronáutica

Fevereiro de 2015

DADOS CURRICULARES

PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

NASCIMENTO	28.06.1989 – CACONDE / SP
FILIAÇÃO	Pedro William Paiva Moreira Maria Izabel Caldas Paiva Moreira
2008/2012	Curso de Graduação Física Bacharelado – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Guaratinguetá
2013/2015	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na área de Materiais, nível de Mestrado, na Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá

.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao *Prof. Dr. Rogério Pinto Mota* e ao *Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda* por todo o conhecimento transmitido tanto em relação à pesquisa quanto à minha vida, além de toda a amizade e paciência. Gostaria de expor que sem estes laços, não conseguiria conceber uma imagem de onde estaria agora.

a todos que participam do grupo de plasmas da faculdade, em especial aos professores *Milton Kayama, Maurício Algatti e Konstantin Kostov*, por fornecerem conselhos e dicas que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

a *Felipe, Thalita, Vadym, Alonso, Lucas, Deborah, Alan e Eliseu*, pois sem eles, o laboratório seria somente um local onde ficam os equipamentos de pesquisa.

aos meus pais *Maria e Pedro*, que me depositam fé e confiança para que eu sempre continue pesquisando.

ao técnico *Galhardo*, que além de horas de conversa, sempre esteve pronto a ajudar com toda a excelência e precisão.

a todos os meus amigos da faculdade, que serviram de inspiração e me ajudaram ser quem eu sou hoje.

à CNPq por ter financiado o projeto.

“May you grow up to be righteous,
May you grow up to be true,
May you always know the truth
And see the lights surrounding you.
May you always be courageous,
Stand upright and be strong,
May you stay forever young”

Bob Dylan

MOREIRA JR., P. W. P.. **Caracterização de plasmas a partir do monômero diglime através da espectrometria de massa:** deposição polimérica. 2015. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

A espectrometria de massa é um diagnóstico que pode auxiliar na compreensão da cinética química do meio plasma. Através dela podem-se levantar informações sobre algumas espécies presentes no meio e fazer inferências parciais sobre o comportamento do plasma quando parâmetros como pressão e potência aplicada são alterados. Também foi utilizada a técnica de medidas eletrostáticas com a sonda de Langmuir que contribuiu com informações para a compreensão dos processos físico-químicos do plasma. Ao serem analisadas e comparadas, as informações obtidas por estas técnicas expõem a relação entre o comportamento das espécies presentes no plasma e as características energéticas da população eletrônica. As condições em que os plasmas de diglime foram gerados se encontraram entre 50 e 220 mTorr de pressão de operação e de 0 a 40 W de potência aplicada. Dentro destes intervalos foram observadas diversas espécies oriundas da descarga, sendo acompanhadas as de 1, 15, 28, 31, 44, 59, 75 e 134 u.m.a., correspondentes aos fragmentos H, CH₃, CH₂CH₂, CH₃O, CH₂CH₂O, CH₃OCH₂CH₂, CH₃OCH₂CH₂O e CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃ (molécula de diglime), respectivamente. Foi observado que com o aumento da potência, a temperatura eletrônica variou de 1,7 a 2,45 eV e espécies menos massivas apresentaram um crescimento relativo mais acentuado. Comportamento inverso foi observado com a elevação da pressão de operação. Nestes plasmas, gerados através das descargas em diglime, polímeros foram sintetizados sob a forma de filmes finos e caracterizados através de técnica goniométrica e espectroscopia infravermelha, apresentando superfícies hidrofílicas com ângulo de contato entre 20° e 65° e ligações C-H nas faixas de 2960 a 2900 cm⁻¹ e 1450 a 1380 cm⁻¹, C=O em 1750 a 1650 cm⁻¹ e grupos OH entre 3600 e 3200 cm⁻¹ em suas cadeias. Assim pode ser feita uma relação entre a fase plasma e o polímero formado, contribuindo na compreensão dos processos de deposição.

PALAVRAS-CHAVE: Espectrometria de massa. Sonda de Langmuir. Diglime. Espectrometria infravermelha. Ângulo de contato. Energia de superfície. Plasmas. Filmes finos. Polimerização.

MOREIRA JR., P. W. P.. **Plasma characterization from the diglyme monomer by mass spectrometry:** polymeric deposition. 2015. 85f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering in the Materials area) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

Mass spectrometry is a diagnosis that might aid in the understanding of the chemical kinetic of the plasma. Through this technique may obtain information on some species in the environment and make partial inferences about the plasma behavior when parameters such as pressure and applied power are changed. It was also used the technique of electrostatic measurements using Langmuir probe that contributed with information for understanding the physical and chemical processes of the plasma. To be analyzed and compared, the information obtained by these techniques expose the relationship between the behavior of the species present in the plasma and the energy characteristics of the electronic population. The conditions under which the diglyme plasma is generated were found between 50 and 220 mTorr for operating pressure and from 0 to 40 W of applied power. Within these intervals were observed several species from the discharge, and accompanied the 1, 15, 28, 31, 44, 59, 75 and 134 a.m.u, fragments corresponding to the H, CH₃, CH₂CH₂, CH₃O, CH₂CH₂O, CH₃OCH₂CH₂, CH₃OCH₂CH₂O and CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃ (diglyme molecule), respectively. It was observed that with increased power, the electron temperature ranging from 1.7 to 2.45 eV and less massive species show a stronger relative increase. Opposite behavior was observed with increasing operating pressure. In these plasmas generated by diglyme discharge, polymers were synthesized in the form of thin films and characterized by goniometric technique and infrared spectroscopy, presenting hydrophilic surfaces with contact angles between 20 and 65 degree and CH bonds in ranges 2960 to 2900 cm⁻¹ and 1450-1380 cm⁻¹, C=O in 1750 at 1650 cm⁻¹ and OH groups between 3600 and 3200 cm⁻¹ in their chains. Thus, a relationship between the plasma phase and the formed polymer can be made to help the understanding of the deposition processes.

KEYWORDS: Mass spectrometry. Langmuir probe. Diglyme. Infrared spectroscopy. Contact angle. Surface energy. Plasma. Thin films. Polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Filtro quadrupolo com íons ressonantes e não ressonantes.....	23
Figura 2 - Esquema do detector <i>channeltron</i> com corrente iônica de entrada e eletrônica de saída.....	24
Figura 3 - Esquema do sistema EQP-300 e seus componentes.....	25
Figura 4 - Curva característica da sonda de Langmuir.....	28
Figura 5 - Esquema da sonda de Langmuir.....	30
Figura 6 - Diagrama de blocos do reator.....	34
Figura 7 - Fotografia do sistema experimental.	34
Figura 8 - Fórmula estrutural do diglime.	35
Figura 9 - Representação de uma gota sobre uma superfície sólida.	37
Figura 10 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.	38
Figura 11 - Ângulo de contato e tensões interfaciais.....	39
Figura 12 - Fotografia do goniômetro (à direita), e do sistema de aquisição de dados (PC) à esquerda.....	42
Figura 13 - Modos de vibração molecular.....	44
Figura 14 - Fotografia do sistema contendo o espectrômetro FT-IR e a aquisição de dados	45
Figura 15 - Espectro de fundo do sistema a 50mTorr com espectrômetro operando em	

modo RGA (sem descarga). Escala de 0 a 75 u.m.a.....	47
Figura 16 - Espectro de fundo, sem a contagem de 18 u.m.a., do sistema a 50mTorr com espectrômetro operando em modo RGA (sem descarga). Escala de 0 a 75 u.m.a.....	47
Figura 17 - Espectro de fundo do sistema a 100mTorr (com introdução de 50mTorr de argônio) com espectrômetro operando em modo RGA (sem descarga). Escala de 0 a 80 u.m.a.....	47
Figura 18 - Espectro de fundo, sem a contagem de 40 u.m.a., do sistema a 100mTorr (com introdução de 50mTorr de argônio) com espectrômetro operando em modo RGA (sem descarga). Escala de 0 a 80 u.m.a.....	47
Figura 19 - Espectro de massa do plasma de argônio a 100mTorr (50mTorr de argônio) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS. Escala de 0 a 60 u.m.a.....	47
Figura 20 - Espectro de massa, sem a contagem de 40 u.m.a., do plasma de argônio a 100mTorr (50mTorr de argônio) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS. Escala de 0 a 60 u.m.a.....	47
Figura 21 - Espectro de energia da espécie 40 u.m.a. (argônio) a 100mTorr (50mTorr de argônio) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	49
Figura 22 - Espectro de energia da espécie 40 u.m.a. (argônio) a 600mTorr (550mTorr de argônio) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	49
Figura 23 - Espectro de massa do diglime sem descarga a 140mTorr (90mTorr de diglime) com espectrômetro operando em modo RGA. Escala de 0 a 100 u.m.a.....	50
Figura 24 - Espectro de massa do plasma de diglime a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 5W de potência com espectrômetro operando em modo RGA (a) e +ionsSIMS (b). Escala de 0 a 140 u.m.a.....	52

Figura 25 - Espectro de massa do plasma de diglime a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo RGA (a) e +ionsSIMS (b). Escala de 0 a 140 u.m.a.....	52
Figura 26 - Espectro de massa do plasma de diglime a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 30W de potência com espectrômetro operando em modo RGA (a) e +ionsSIMS (b). Escala de 0 a 140 u.m.a.....	53
Figura 27 - Gráfico ponto a ponto da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime quanto a variações na potência aplicada. Pressão de operação mantida a 140 mTorr (90 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons...	55
Figura 28 - Gráfico MID da evolução temporal das principais espécies oriundas de plasmas a partir de diglime quanto a variações na potência aplicada. De 1 a 10W a potência era variada em 1W a cada 15 segundos, após 10W foi administrada a variação em 5W a cada 30 segundo. Pressão de operação mantida a 140 mTorr (90 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.....	55
Figura 29 - Espectro de energia da espécie 15 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 1W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	57
Figura 30 - Espectro de energia da espécie 15 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 30W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	57
Figura 31 - Espectro de energia da espécie 44 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 1W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	57
Figura 32 - Espectro de energia da espécie 44 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 30W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	57
Figura 33 - Espectro de energia da espécie 59 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 1W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	57

Figura 34 - Espectro de energia da espécie 59 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 30W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	57
Figura 35 - Espectro de massa do plasma a partir de diglime a 50mTorr (40mTorr de diglime) e 15W com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS. Escala de 0 a 200 u.m.a.....	59
Figura 36 - Espectro de massa do plasma de diglime a 70mTorr (60mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS. Escala de 0 a 200 u.m.a.....	59
Figura 37 - Espectro de massa do plasma de diglime a 100mTorr (90mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS. Escala de 0 a 200 u.m.a.....	60
Figura 38 - Gráfico ponto a ponto da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime quanto a variações pressão de operação. Potência aplicada mantida a 15W, 10 mTorr de pressão de base e espectrômetro operando em modo de análise de íons	61
Figura 39 - Espectro de energia da espécie 15 u.m.a. a 50mTorr (40mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	62
Figura 40 - Espectro de energia da espécie 15 u.m.a. a 100mTorr (90mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	62
Figura 41 - Espectro de energia da espécie 44 u.m.a. a 50mTorr (40mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	62
Figura 42 - Espectro de energia da espécie 44 u.m.a. a 100mTorr (90mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	62
Figura 43 - Espectro de energia da espécie 59 u.m.a. a 50mTorr (40mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	62

Figura 44 - Espectro de energia da espécie 59 u.m.a. a 100mTorr (90mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.....	62
Figura 45 - Gráfico MID da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime durante a transição do início da descarga. Deu-se início à descarga, a 5W de potência, 20 segundos após o espectrômetro entrar em operação. Pressão de operação mantida a 80 mTorr (70 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.....	64
Figura 46 - Gráfico MID da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime durante a transição do início da descarga. Deu-se início à descarga, a 15W de potência, 20 segundos após o espectrômetro entrar em operação. Pressão de operação mantida a 80 mTorr (70 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.....	65
Figura 47 - Gráfico MID da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime durante a transição do início da descarga. Deu-se início à descarga, a 5W de potência, 20 segundos após o espectrômetro entrar em operação. Pressão de operação mantida a 160 mTorr (150 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.....	66
Figura 48 - Gráfico MID da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime durante a transição do início da descarga. Deu-se início à descarga, a 15W de potência, 20 segundos após o espectrômetro entrar em operação. Pressão de operação mantida a 160 mTorr (150 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.....	66
Figura 49 - Gráfico do comportamento da pressão de operação de plasmas de argônio quanto a variações na potência. As pressões nessa legenda correspondem às condições sem descarga.....	68
Figura 50 - Gráfico do comportamento da pressão de operação de plasmas de diglime quanto a variações na potência. As pressões nessa legenda correspondem às condições sem descarga.....	68

Figura 51 - Variação da temperatura eletrônica de plasmas de diglime quanto a variações na pressão de operação para 5 e 20W de potência aplicada.....	70
Figura 52 - Variação da temperatura eletrônica de plasmas de diglime quanto a variações na potência aplicada para as pressões de operação de 70 e 150mTorr.....	71
Figura 53 - Espectro de absorção na região do infravermelho para filmes finos obtidos de descargas de diglime depositados sobre substratos de teflon a 70mTorr de pressão.....	73
Figura 54 - Espectro de absorção na região do infravermelho para filmes finos obtidos de descargas de diglime depositados sobre substratos de teflon a 90mTorr de pressão.....	73
Figura 55 - Espectro de absorção na região do infravermelho para filmes finos obtidos de descargas de diglime depositados sobre substratos de teflon a 120mTorr de pressão....	75
Figura 56 - Comportamento do ângulo de contato com a água quanto à variação da pressão de operação dos polímeros produzidos em descarga de diglime depositados sobre substratos de vidro logo após a polimerização.....	76
Figura 57 - Comportamento da energia de superfície quanto à variação da pressão de operação dos polímeros produzidos em descarga de diglime depositados sobre substratos de vidro logo após a polimerização.....	76
Figura 58 - Comportamento do ângulo de contato com a água quanto à variação da pressão de operação dos polímeros produzidos em descarga de diglime depositados sobre substratos de vidro 20 dias após a polimerização.....	76
Figura 59 - Comportamento da energia de superfície quanto à variação da pressão de operação dos polímeros produzidos em descarga de diglime depositados sobre substratos de vidro 20 dias após a polimerização.....	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	17
2.1 O PLASMA.....	17
2.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	22
2.3 SONDA DE LANGMUIR.....	27
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
3.1 O REATOR.....	32
3.2 MONÔMEROS E GASES.....	35
3.3 TÉCNICA GONIOMÉTRICA: ÂNGULO DE CONTATO / ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	37
3.4 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	46
4.2 COMPORTAMENTO DE PLASMAS DE DIGLIME QUANTO A VARIAÇÕES DE POTENCIA APLICADA.....	51
4.3 COMPORTAMENTO DE PLASMAS DE DIGLIME QUANTO A VARIAÇÕES DE PRESSÃO DE OPERAÇÃO.....	58
4.4 TRANSIÇÕES DURANTE O INÍCIO DE DESCARGAS DE DIGLIME.....	63
4.4.1 Acompanhamento das espécies em função do tempo durante a transição.	64
4.4.2 Acompanhamento da pressão de operação durante a transição sem o uso do espectrômetro de massa.....	67
4.5 TEMPERATURA ELETRÔNICA – SONDA DE LANGMUIR.....	69
4.6 ESTRUTURAS MOLECULARES DE FILMES FINOS OBTIDOS DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA A PARTIR DO DIGLIME.....	72
4.7 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	74
5 CONCLUSÃO.....	77
REFERÊNCIAS.....	79
APÊNDICE A.....	84
APÊNDICE B.....	85

1 INTRODUÇÃO

Plasmas envolvidos na produção de materiais de natureza orgânica são conhecidos há mais de 3 décadas e são denominados como plasmas polimerizantes cuja técnica de deposição é chamada polimerização a plasma (YASUDA, 1985; BIEDERMAN; SLAVINSKA; STUNDZIA, 1997; ALBREAD; SHIMPT, 1994; d'AGOSTINO, 1990). Os materiais produzidos por esta técnica já são utilizados em diversas indústrias tais como: mecânicas, elétricas, óticas, eletrônica, de revestimentos, biomédicas entre outras (RATNER, 1993; JOHNSTON; RATNER, 1996). Na maioria das vezes os materiais obtidos da polimerização a plasma são bastante aderentes aos mais diversos tipos de substratos. Suas estruturas moleculares e composições químicas são fortemente influenciadas pelos parâmetros de deposição principalmente potência, tensão, frequência, pressão, fluxo, etc. (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994; FAUCHAIS, 2001; CHEN; CHANG 2003). Os materiais produzidos por este tipo de plasma polimerizante diferem bastante de materiais obtidos por processos químicos convencionais mesmo utilizando precursores idênticos (d'AGOSTINO, 1990). No mínimo as estruturas moleculares se diferenciam. As estruturas moleculares dos materiais depositados a plasma, pela natureza do processo, são normalmente entrelaçadas e ramificadas e isto favorece muitas aplicações para estes tipos de materiais, pois com estruturas moleculares muito ramificadas e entrelaçadas tais materiais se mostram pouco ou quase nada solúveis quando expostos a meios muito ácidos e/ou básicos (d'AGOSTINO, 1990, YASUDA 1985). Apesar dos bons resultados obtidos no desenvolvimento desta categoria de materiais e de suas aplicações, o processo de deposição por polimerização a plasma é ainda pouco compreendido. O fato é que durante a deposição, vários mecanismos ocorrem no estado de plasma, provenientes de múltiplas reações de fragmentações e recombinações atômicas e moleculares. O plasma ocorre fora do equilíbrio termodinâmico o que dificulta sua caracterização e compreensão. Portanto, embora bastante complexo o estado de plasma, pequenas contribuições científicas representam avanços consideráveis no campo da compreensão do estado de plasma quando ele é investigado. Uma melhor compreensão do que ocorre durante o processo de deposição certamente favorece para melhorar e mesmo otimizar as características dos materiais depositados.

Isto posto, este trabalho busca investigar o meio plasma polimerizante obtido a partir do monômero líquido dietilenoglicoldimetileter (diglime) e do gás argônio, ambos existentes

no Laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP- Guaratinguetá. É importante salientar que o diglime, após polimerização a plasma, produz um material sólido cujas aplicações na indústria biomédica e de biomateriais tem apresentado resultados contemplam a biocompatibilidade e a resistência a meios agressivos (BIGANSOLLI, 2001). Este material obtido a plasma pode apresentar estrutura molecular e composição química muito próxima daquelas de polímeros feitos por técnicas químicas convencionais (BIGANSOLLI, 2001) e substituí-los em muitos casos. Portanto, neste trabalho procurou-se identificar as espécies químicas decorrentes de fragmentação e recombinações do diglime e estudar a energia dos íons por meio da espectrometria de massa e estabelecer as temperaturas eletrônicas através da técnica de medidas eletrostáticas com o uso da sonda de Langmuir. Tanto o espectrômetro de massa quanto a sonda de Langmuir são pertencentes ao Laboratório de Plasmas. Com esses dados foi estabelecida uma relação com os parâmetros pressão e potência, utilizados para a geração dos plasmas polimerizantes, e o comportamento destas espécies. Concomitantemente, alguns filmes finos poliméricos foram depositados e suas estruturas moleculares e molhabilidade foram avaliadas por espectroscopia infravermelha e método goniométrico, também existentes no laboratório.

2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 O PLASMA

O plasma é basicamente um meio constituído de elétrons, átomos e ou moléculas ionizados (YASUDA, 1985). Contudo, nem todo meio ionizado pode ser definido como plasma e nem toda a população em seu interior necessariamente precisa estar carregada eletricamente, podendo coexistir radicais livres, átomos e ou moléculas neutros ou excitados (BITTENCOURT, 2004).

Para que seja definido como plasma, o meio deve seguir quatro critérios básicos. Entretanto, direta ou indiretamente, todos eles dependem de um parâmetro chamado de *comprimento de Debye* (BITTENCOURT, 2004) dado pela equação (1):

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

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

Claramente, se de alguma forma for possível alterar a temperatura eletrônica (ou seja, a energia cinética dos elétrons presentes no meio) ou a densidade de elétrons, este comprimento será alterado.

Para ilustrar o primeiro critério da existência de um plasma, imagina-se um íon de carga positiva no meio plasma. A carga associada a este íon gera um campo elétrico de simetria esférica que acaba por atrair cargas negativas para suas proximidades, desta forma, os elétrons do meio logo se aproximam do íon, fazendo com que o campo elétrico seja de certa forma blindado. Assim pode-se imaginar uma esfera onde estejam contidas cargas elétricas tanto positivas quanto negativas, mas que de certa forma não interagem com cargas elétricas externas, pois seu campo agora está blindado. O raio desta esfera é exatamente o comprimento de Debye. Caso as dimensões do ambiente onde se pretende criar um plasma forem menores que o comprimento de Debye, não haverá a blindagem eletromagnética. A existência desta esfera (chamada *esfera de Debye*) permite uma característica fundamental

para o plasma, o *comportamento coletivo*. Assim pode-se definir o primeiro critério para a existência do plasma, dado pela equação (2):

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

L corresponde às dimensões do ambiente onde o plasma é gerado. Assim, um dos critérios para que o meio possa ser considerado plasma, é de que as dimensões do ambiente onde ele se encontra devem ser muito maiores que o comprimento de Debye.

Para que a blindagem elétrica seja eficaz em todas as direções dentro da esfera de Debye é necessário que o número de elétrons dentro dela seja relativamente grande. Assim tem-se o segundo critério para a existência do plasma, conforme (3):

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

Deve-se dar atenção a este critério, pois ele não implica em um desbalanceamento de cargas, ou seja, ele não diz que necessariamente existe somente um íon dentro da esfera de Debye e deve-se levar em conta que os íons podem estar em níveis de ionização acima do primeiro nível, por exemplo, duplamente ou triplamente ionizados.

O terceiro critério trata exatamente do que foi citado e de forma básica, os outros critérios estão estritamente ligados a ele. Para que o comportamento coletivo seja sempre respeitado é necessário que não haja desbalanceamento de cargas no meio plasma, ou seja, apesar de ser um meio onde haja elétrons e íons, em seu todo apresenta a quase ou total neutralidade, sendo assim esse critério pode ser dado como (4):

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

tendo n_i como a densidade de íons.

Para que a esfera de Debye seja autossustentável é necessário que exista um movimento relativo entre as cargas, de forma que os elétrons não se recombinem com os íons. Assim, mesmo que o comportamento coletivo seja uma característica fundamental do plasma, campos externos aplicados a ele podem alterar a configuração de distribuição espacial das cargas elétricas dentro da esfera de Debye. Estas por sua vez, tendem a restituir a configuração de blindagem. Sendo assim, pode-se imaginar a seguinte situação para a definição desse movimento relativo: Supondo que um campo elétrico externo seja aplicado ao plasma, ele fará com que as cargas negativas se desloquem em sentido oposto ao

deslocamento das cargas positivas. Forma-se assim, momentaneamente, uma redistribuição de cargas na esfera de Debye (um dipolo induzido). Se o campo elétrico externo for subitamente desligado, as cargas positivas e negativas irão se atrair umas em direção às outras, entretanto, se as cargas negativas são elétrons e as positivas, íons, estas últimas possuem massa consideravelmente maior, ou seja, basicamente, para um observador externo, as cargas positivas ficam praticamente paradas enquanto os elétrons são acelerados em sua direção. Entretanto, ao atingirem a posição de equilíbrio (configuração onde o campo externo ainda não havia sido aplicado), os elétrons ainda possuem momento de inércia, e assim continuam seu movimento até que atinjam o repouso novamente e voltem a ser acelerados em direção aos íons, constituindo assim um oscilador harmônico com frequência angular ω , também conhecida como *frequência de plasma* (BITTENCOURT, 2004). O movimento dos elétrons pode ser amortecido através de colisões com espécies neutras no meio plasma, assim, para que eles não cessem seu movimento rapidamente a ponto do plasma não ser sustentado em curto espaço de tempo, é necessário que a frequência com que os elétrons colidem com as espécies neutras seja menor que a frequência de plasma. Assim pode-se definir o quarto e último critério para que o meio possa ser definido como plasma de acordo com (5):

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

onde τ_{en} é o período entre duas colisões consecutivas de elétrons com espécies neutras.

Como escrito anteriormente, os quatro critérios para definição de plasma derivam basicamente do comportamento coletivo e da quase neutralidade.

A mobilidade dos elétrons ainda permite outra característica quando o plasma é produzido em ambiente fechado, como os gerados em laboratório. Por possuírem mobilidade maior que a dos íons, atingem rapidamente as fronteiras do ambiente, fazendo com que se tornem negativamente carregadas. Desta forma o plasma sempre apresentará um potencial positivo em relação aos contornos que o confina. Como as fronteiras possuem potencial negativo, os elétrons presentes nestas proximidades são repelidos e os íons atraídos, criando-se assim uma região chamada *bainha* que chega a ser da ordem de aproximadamente $5\lambda_D$ (CHEN; CHANG, 2003). Nesta região, o meio não pode ser considerado como plasma, pois não obedece a quase neutralidade. A condição de existência da bainha é um reflexo direto do primeiro critério para definição de plasma, o que mostra que, sem a existência dela, o plasma não pode coexistir com suas fronteiras.

Os elétrons, devido as suas características no meio, são os responsáveis pela cinética química do plasma. Eles, quando atingem determinada energia e colidem inelásticamente com átomos e ou moléculas em estado fundamental fazem com que ocorram processos de fragmentação, ionização e excitação. Isto resulta em radicais livres, átomos e moléculas ionizados ou excitados; Por sua vez eles podem se recombinar gerando novas espécies e também, os elétrons podem ser capturados por íons liberando energia em forma de radiação (YASUDA, 1985). A relação com que os processos acima ocorrem depende diretamente da função distribuição de energia dos elétrons. Para cada condição de distribuição energética, diferentes processos podem ser favorecidos.

Para compreender melhor a forma como um elétron pode adquirir energia, deve-se introduzir o conceito de *livre caminho médio*. O livre caminho médio pode ser definido como a média dos percursos que um elétron consegue atravessar no meio plasma entre duas colisões consecutivas. Entretanto este parâmetro não depende unicamente da distribuição espacial das espécies do meio plasma, pois quanto maior a energia cinética do elétron, menor a probabilidade de que ocorra uma colisão (BITTENCOURT, 2004).

Geralmente, quando o plasma é produzido em ambientes confinados é necessário que sempre haja um campo eletromagnético aplicado a ele, caso isso não ocorresse, a frequência de plasma não se manteria e pelo quarto critério, em algum momento, a frequência com que os elétrons colidem com espécies neutras a ultrapassaria. Assim, pode-se imaginar um plasma gerado e mantido por um campo elétrico estacionário. Se as características deste plasma forem mantidas, mas a intensidade deste campo for, por exemplo, aumentada, os elétrons presentes no meio serão acelerados, mudando assim a distribuição de energia deles. Nestas condições, o livre caminho médio também será alterado, devido à energia dos elétrons, mas o que realmente importa é que entre uma colisão e outra os elétrons estarão sobre influencia de um campo elétrico mais intenso, acelerando-os até que uma energia média superior seja atingida.

Outra forma de mudar a energia média eletrônica seria alterando o livre caminho médio através da variação da densidade de espécies, ou seja, voltando ao caso em que os plasmas são produzidos em ambientes confinados, se caso o campo elétrico for mantido e a pressão do ambiente diminuída, o livre caminho médio aumentará e o tempo que os elétrons ficam sobre a ação do campo elétrico sem que haja colisões será maior, aumentando a energia cinética média.

Mesmo que existam outras formas para se alterar a distribuição de energia eletrônica, estas são as mais comumente utilizadas e que serão focos neste trabalho. Basicamente alterando parâmetros como pressão do meio e potência do campo elétrico aplicado, alterarem-se a função distribuição e a energia média dos elétrons ali presentes, priorizando ou amenizando processos como fragmentação, excitação, ionização, recombinação e emissão de radiação. Assim, é de fundamental importância o conhecimento das características eletrônicas para o controle da cinética química do meio.

Dentre as espécies no meio plasma, ainda existe mais uma população que pode ser influenciada pelos parâmetros anteriormente citados, os íons. As características do plasma podem ser brevemente explicadas pelo comportamento dos íons em termos de sua temperatura (ou energia cinética). Caso a temperatura iônica seja da ordem da temperatura ambiente denomina-se o plasma como *plasma frio*, caso seja próxima da temperatura eletrônica denomina-se como *plasma quente* (CHEN; CHANG, 2003). No primeiro caso trata-se de uma situação onde não há equilíbrio termodinâmico, sendo a temperatura eletrônica muito maior que a das outras espécies no meio e geralmente é encontrado em situações em que a densidade das espécies no meio é relativamente baixa (baixa pressão); no segundo caso, têm-se o equilíbrio termodinâmico dos íons e elétrons, neste caso os plasmas geralmente são encontrados em condições de alta densidade de espécies. Ainda há o caso dos *plasmas térmicos* que basicamente são plasmas frios, ou seja, não estão em equilíbrio termodinâmico, mas com alta capacidade térmica. Nesse caso, comportamentos que não são muito relevantes para plasmas frios devem ser levados em conta como, por exemplo, fluxo de calor e viscosidade (CHEN; CHANG, 2003).

Cada um destes tipos de plasmas pode ser aplicado em diversas áreas, como citadas na introdução deste trabalho, entretanto, a área que recebe grande destaque na atualidade é de geração de novos materiais e tratamentos, na qual as condições mais frequentemente utilizadas são as de plasmas frios. Plasmas frios geralmente possuem baixa densidade de energia, o que permite que o material de partida para geração de novos materiais (muitas vezes chamado de monômero) possa, até certo nível, ter algumas características químicas preservadas. Isso permite que o novo material possua uma combinação de características que a princípio seriam dificilmente produzidas via química convencional (d'AGOSTINO, 1990; SUGAWARA, 1998; ALBREAD; SHIMPT, 1994; FAUCHAIS, 2001). Isso se dá pelo motivo do plasma ser um meio muito reativo, onde podem ocorrer diferentes fragmentações, ionizações e recombinações de moléculas, que possuam pelo menos três átomos, dependendo

da função distribuição de energia dos elétrons, gerando assim um material de cadeia entrelaçada, ramificada e aleatória, mas que pode apresentar reprodutibilidade.

O processo de produção de materiais em reatores como o utilizado neste trabalho se dá basicamente da seguinte forma: o monômero é introduzido na câmara do reator e aplica-se um campo elétrico externo. Como sempre existirão elétrons livres no ambiente, independente se ele é confinado ou não, o campo elétrico faz com que eles acelerem até atingirem determinada energia que possibilite a ocorrência dos processos de fragmentação, ionização e excitação do monômero, assim estas espécies podem passar por processos de recombinação ou captura de elétrons, emitindo radiação. Estes processos podem se repetir inúmeras vezes até que as espécies comecem a atingir as superfícies do reator. Acredita-se que os íons presentes no plasmas, ao atingirem as paredes do reator ativam-nas quimicamente, permitindo que o material comece a se desenvolver a partir dali, formando uma fina camada, o filme fino (d'AGOSTINO, 1990). Micropartículas podem ser formadas em suspensão através de consecutivas recombinações. Assim o novo material pode ser produzido em forma de pó em suspensão.

A forma estrutural final deste material será definida conforme a relação dos processos anteriormente citados. Se caso a energia dos elétrons for relativamente baixa, a frequência com que os processos de ionização e fragmentação ocorrem será menor, fazendo com que a estrutura química do material de partida seja mais preservada. Caso contrário, pouco se parecerá a estrutura química do novo material com aquela do monômero, a não ser pelos átomos que os compõem.

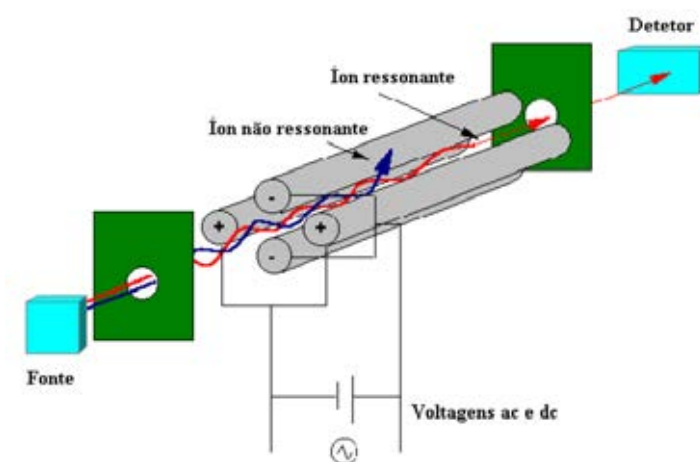
2.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA

A espectrometria de massa (MONTASER, 1998; HOFFMANN; CHARETTE; STROOBANT, 2000; LEE, 2003; BARKER, 1999; HUDDLESTONE; LEONARD, 1965) é uma técnica muito útil quando plasmas são aplicados para produção de novos materiais, permitindo que as espécies presentes no meio possam ser acompanhadas por sua razão massa/carga.

No método convencional a espectrometria de massa se baseia em um campo magnético perpendicular à trajetória das espécies carregadas. Esse faz com que desviem de sua trajetória original para um caminho circular. Devido a diferentes relações de massa/carga, as espécies percorrem a trajetória circular em diferentes raios e assim atingem o detector em diferentes regiões. Isso permite a discriminação das espécies e dessa forma pode-se formar um espectro de todas as espécies que entraram no espectrômetro.

O espectrômetro usado neste trabalho (BIGANSOLLI; HONDA, 2001) utiliza campos magnéticos e opera com campos elétricos alternados através de um filtro quadrupolo. O filtro quadrupolo trabalha com quatro hastes metálicas paralelas, ligadas em paralelo, com uma combinação de tensões constante e alternada. Conforme a tensão varia entre as hastes, os íons que passam pelo centro do conjunto começam a entrar em movimento oscilatório, entretanto, para determinada frequência do quadrupolo, os íons podem ser ressonantes ou não ressonantes, dependendo de sua relação massa/carga. Os íons ressonantes atravessam toda a extensão do quadrupolo enquanto que os não ressonantes escapam da configuração colidindo com as paredes do espectrômetro. Assim, para cada relação massa/carga, o quadrupolo é ajustado em determinadas frequências que geram regiões de estabilidade para determinados íons. A figura 1 ilustra o filtro quadrupolo pelo qual estão passando tanto íons ressonantes como não ressonantes.

Figura 1 - Filtro quadrupolo com íons ressonantes e não ressonantes.

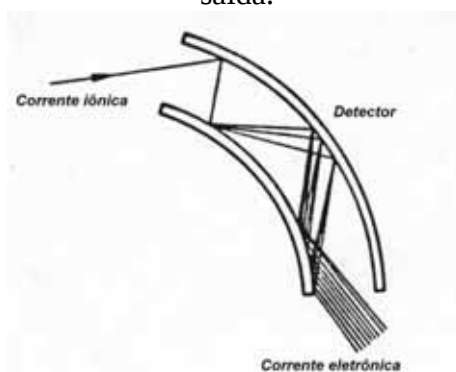


Fonte: (BIGANSOLLI; HONDA, 2001)

Após atravessarem o filtro quadrupolo, os íons ressonantes são focalizados, através de lentes eletrostáticas, em direção a um detector tipo *channeltron*, que basicamente funciona com um tubo de material vítreo que quando submetido a uma alta tensão entre suas

extremidades funciona como um multiplicador de elétrons. Assim cria-se uma condição metaestável que quando os íons colidem com suas paredes, transferem energia maior que a função trabalho do material, os elétrons ejetados colidem novamente com as paredes ejetando mais elétrons, por fim, se forma uma corrente eletrônica na saída do detector que é interpretada por uma interface e enviada a um computador que gera os espectros. Dessa forma, a intensidade das espécies nos espectros (ou a quantidade delas que chegam ao channeltron) é proporcional à corrente coletada pelo detector. A figura 2 mostra uma ilustração deste detector.

Figura 2 - Esquema do detector channeltron com corrente iônica de entrada e eletrônica de saída.



Fonte: (O'HANLON, 1989)

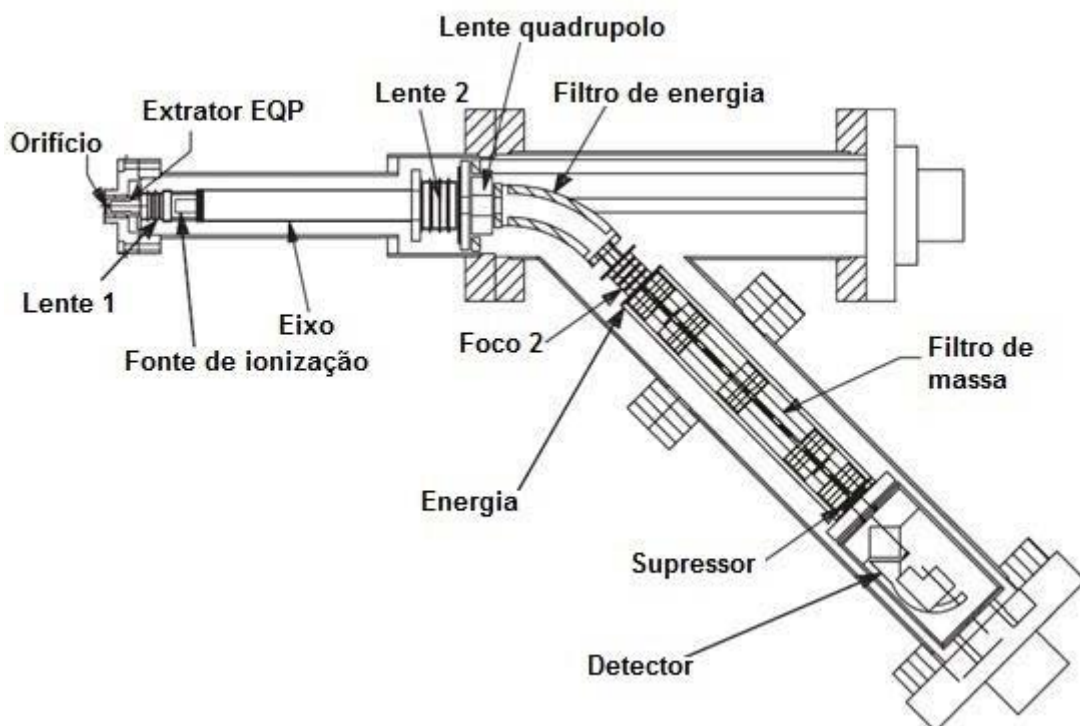
Antes mesmo de entrar no filtro quadrupolo, os íons atravessam um filtro analisador de energia constituído por duas placas curvas que formam entre sua entrada e saída um ângulo de 45° . Entre suas placas é produzido um campo eletrostático na direção radial. Assim, os íons, ao interagirem com esse campo experimentam uma trajetória parecida com uma queda livre em lançamento horizontal. Se caso a energia cinética dos íons for muito elevada ou muito baixa, eles colidem com as paredes do filtro. Desta forma podem-se selecionar íons com determinada energia para serem analisados pelo filtro quadrupolo.

O conjunto de filtros, quadrupolo e de energia, ainda permite que seja feita a análise de energia de cada espécie, ou seja, fixando-se a frequência do filtro quadrupolo, somente determinadas espécies com a relação massa/carga específica irão atravessá-lo. Assim pode-se variar o campo elétrico do filtro de energia, fazendo uma varredura de todas as espécies que possuem essa relação massa/carga, mas que possuam diferentes energias. Isso pode auxiliar na interpretação dos processos que ocorrem no meio plasma, pois podem ser encontradas espécies que possuam a mesma relação massa/carga, mas que possuam distribuições de

energia diferentes. O que sugere que possam ser espécies quimicamente diferentes ou que são advindas de processos diferentes, como fragmentações ou recombinações.

O espectrômetro de massa utilizado neste trabalho é modelo *Hidden Analytical EQP-300 (Quadrupolo Eletrostático de Plasma)* que permite a leitura de espécies desde 1 a 300 u.m.a. (unidades de massa atômica) com resolução de 1 u.m.a.. A figura 3 apresenta uma ilustração do espectrômetro e alguns de seus componentes.

Figura 3 - Esquema do sistema EQP-300 e seus componentes.



Fonte: (HIDEN ANALITYCAL LIMITED, 1997)

No espectrômetro, o *orifício* é da ordem de micrometros que pode ser variado dependendo da aplicação (no caso deste trabalho foi utilizado o de 50 μm , devido às pressões de operação do reator). Devido a suas dimensões, este orifício permite que um gradiente de pressão seja mantido entre a câmara do reator e o espectrômetro de massa, fazendo com que a pressão de operação no interior do espectrômetro se encontre na faixa de 10^{-6} mTorr, que garante um livre caminho médio da ordem de metros, evitando recombinações de espécies em seu interior. Desta forma as espécies entram no espectrômetro de massa somente por diferença de pressão.

O *Extrator EQP* é basicamente um dispositivo que polariza a sonda do espectrômetro positiva ou negativamente. Ele é utilizado quando se deseja fazer análise somente de íons positivos ou negativos, acelerando-os para dentro do espectrômetro.

Lente 1, Lente 2, Lente quadrupolo, Foco2, Energia e Supressor são responsáveis pelo alinhamento e controle do feixe de íons dentro do espectrômetro.

Este espectrômetro permite que sejam analisados íons positivos e negativos provenientes do plasma. As técnicas destas análises de íons são chamadas *+ionsSIMS* e *-ionsSIMS*, respectivamente. O espectrômetro de massa ainda permite a análise de espécies neutras oriundas do plasma. Esta técnica, chamada *RGA (Residual Gas Analysis)*, utiliza da componente *Fonte de ionização* que basicamente é um filamento de tungstênio altamente calibrado que quando submetido a uma diferença de potencial, gera a emissão de feixe de elétrons altamente energéticos capazes de ionizar as espécies neutras. Assim, elas podem passar pelos outros componentes do espectrômetro e serem identificadas. Esta técnica pode ser muito útil quando se deseja obter espectros de contaminação, ou até mesmo gases que ainda não passaram pelo processo de descarga. Entretanto, os elétrons provenientes desta fonte não somente ionizam as espécies, como também podem fragmentá-las (o que também pode ocorrer com os íons provenientes do plasma). Desta forma, quando um monômero, como o diglime, que possui 23 átomos em sua estrutura, entra no espectrômetro e a fonte é ligada, podem ocorrer quebras de ligações em diversas partes de sua estrutura e o mesmo pode ocorrer com seus fragmentos, caso esteja sendo produzido um plasma dele. Assim os espectros se tornam altamente complexos e caso não se saiba qual o material de partida proveniente do plasma, sua interpretação e identificação se tornam extremamente difíceis.

Os componentes *Filtro de energia, Filtro de massa e Detector* são o filtro de energia, o filtro quadrupolo e detector channeltron, que já foram introduzidos anteriormente.

O espectrômetro de massa ainda permite que sejam detectados vazamentos no sistema, através da técnica *Leak detector*, que pode ser muito útil para se evitar contaminações tanto do sistema como na produção de filmes e outros materiais.

Caso seja de interesse somente a investigação de algumas espécies presentes no plasma, o espectrômetro ainda permite suas leituras e acompanhamento de suas evoluções quase que em tempo real. Nesta técnica tanto o filtro quadrupolo quanto o de energia se mantém estacionários, permitindo que somente a espécie com relação massa/carga desejada

seja analisada. Esta técnica é chamada de *MID (Multiple Ion Detection)*, e se mostra muito útil quando se deseja monitorar o comportamento das espécies provenientes do plasma quando se alteram parâmetros como pressão e potência aplicada.

2.3 SONDA DE LANGMUIR

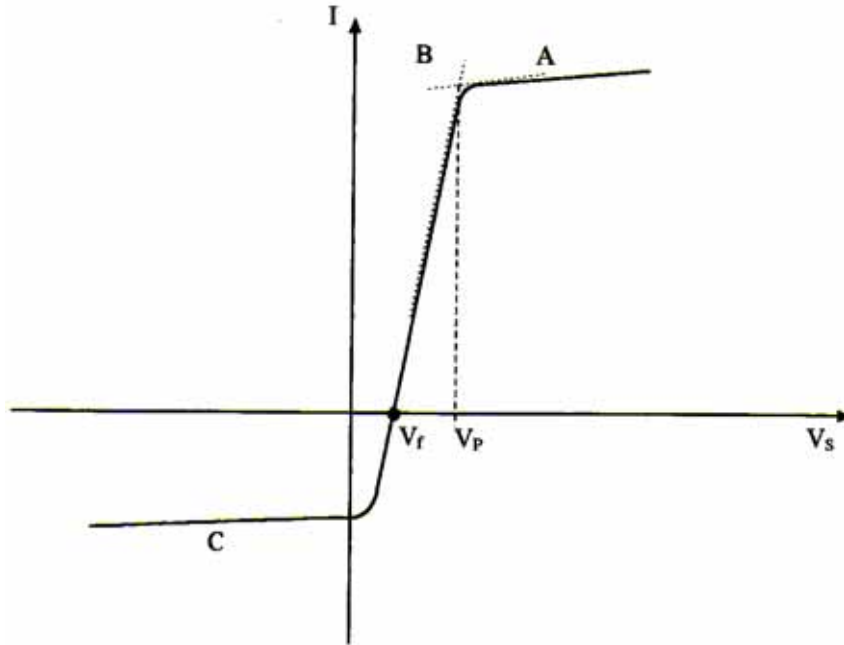
A cinética química do meio plasma é regida principalmente pelos elétrons, que devido a suas altas velocidades são responsáveis pelos processos de fragmentação, ionização e excitação. Como seus comportamentos são vinculados diretamente aos parâmetros do plasma, cada condição em que as descargas são realizadas, diferentes configurações de distribuição de energia dos elétrons são apresentadas. Assim os processos que ocorrem na descarga podem ser favorecidos ou prejudicados de acordo com a energia dos elétrons. É de fundamental importância que se tenha conhecimento da temperatura eletrônica para a interpretação das reações que ocorrem no plasma.

A sonda de Langmuir é basicamente um fio metálico que é introduzido no meio plasma e pode ser polarizado tanto negativa quanto positivamente em relação ao plasma (MERLINO, 2007; CHEN 2001). Ela coleta correntes eletrônicas e iônicas gerando uma curva característica (BARTELEGA; KAYAMA, 1996; LINNANE; HOPKINS, 2009; CHEN, 2009; HUDDLESTONE; LEONARD, 1965; JEON et al., 2002) que pode ser ilustrada na figura 4. Nesta figura, I é a corrente coletada e V_s é a tensão aplicada na sonda.

No ponto em que $V_s = 0$ tem-se uma corrente iônica. Isso se deve pelo fato de que mesmo que o plasma seja um meio em que a condição de quase neutralidade seja respeitada, os elétrons têm maior mobilidade que os íons. Desta forma, existirá um número maior de elétrons na região da sonda, que acabam por atrair os íons para a região e repelir os elétrons que se dirigem em direção a ela, até que o fluxo se estabilize, coletando assim uma corrente iônica. Quando $V_s = V_f$, a sonda é polarizada positivamente, fazendo com que os íons na região da sonda sejam repelidos e os elétrons acelerados em direção a ela. A corrente iônica antes presente agora é equilibrada pela corrente eletrônica, fazendo com que a corrente total seja nula. Quando o potencial da sonda é aumentado até V_p (potencial do plasma) não

haverá campo elétrico entre o plasma e a sonda, dessa forma as partículas atingem a sonda devido a suas velocidades térmicas. Como os elétrons são mais rápidos que os íons, observa-se uma corrente eletrônica coletada pela sonda.

Figura 4 - Curva característica da sonda de Langmuir.



Fonte: (BARTELEGA; KAYAMA, 1996)

Aumentado o potencial da sonda, os íons presentes na região serão repelidos. Assim todos os elétrons que chegam à região da sonda serão coletados, atingindo a saturação da corrente eletrônica, região A da curva. Conforme se polariza a sonda negativamente em relação ao plasma os elétrons são repelidos e os íons acelerados em sua direção, passando pela região de transição B. Se diminuir gradativamente a polarização, todos os elétrons na região da sonda são repelidos e uma corrente de saturação iônica é estabelecida, região C da curva.

A dependência da corrente eletrônica coletada numa sonda de formato cilíndrico em função do potencial da mesma pode ser expressa pela equação 6, onde a dependência está implícita no limite de integração v_{min} (BARTELEGA; KAYAMA, 1996).

$$I(V) = neA \int_{v_{min}}^{\infty} dv_x v_x \left(\frac{2\pi k T_e}{m_e} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-m_e v_x^2}{2k T_e} \right) \quad (6)$$

sendo:

n = densidade de elétrons;

e = carga do elétron;

m_e = massa do elétron;

A = área total da sonda;

v_x = velocidade do elétron na direção x ;

k = constante de Boltzmann;

T_e = temperatura eletrônica.

Sendo a expressão de $v_{\min}$ dado por:

$$v_{\min} = \left[\frac{2e(V_P - V_S)}{m_e} \right]^{1/2} \quad (7)$$

a equação para a corrente coletada se reduz a:

$$I_e = I_{\text{sat}} \exp \left[\frac{-e(V_P - V_S)}{kT_e} \right] \quad (8)$$

sendo:

$$I_{\text{sat}} = A n_{e\infty} e \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (9)$$

I_{sat} é a corrente de saturação eletrônica, e $n_{e\infty}$ é a densidade de elétrons do plasma, V_P é o potencial de plasma e V_S é a tensão de polarização da sonda. A temperatura eletrônica T_e é obtida a partir de:

$$\frac{d \ln |I|}{dV} = \frac{e}{kT_e} \quad (10)$$

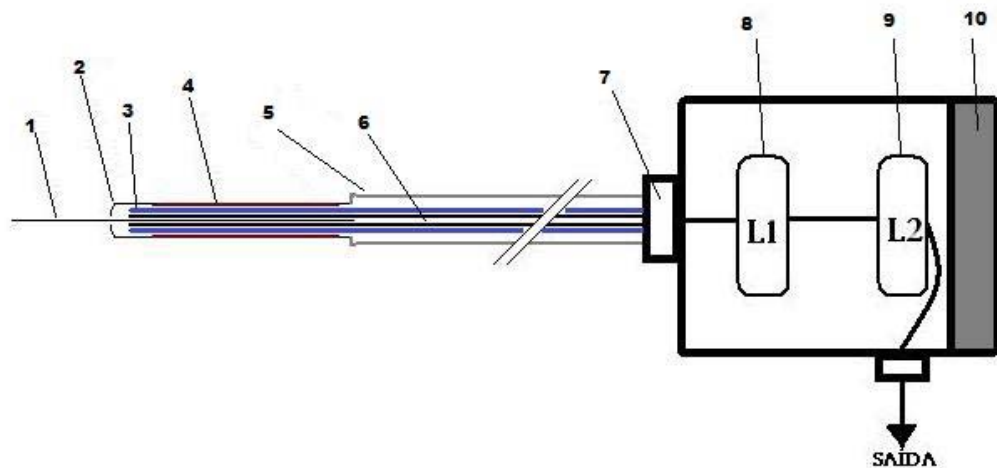
ou seja, seu valor pode ser obtido pelo cálculo do inverso do coeficiente angular sobre a curva desenhada no gráfico $\ln I \times V$.

A grande dificuldade de se utilizar sondas de Langmuir em plasmas excitados por fontes de radiofrequência é devido ao fato dos elétrons terem maior mobilidade que os íons. Eles respondem mais rápido às variações de campo elétrico, desta forma, a corrente coletada pela sonda não apresenta o mesmo comportamento para todas as regiões apresentadas na curva característica mostrada na figura 4. Assim, diversas técnicas são desenvolvidas para

compensação deste comportamento. Basicamente elas se dividem em modelagens matemáticas e adição de periféricos na sonda. A modelagem matemática é mais utilizada em simulações computacionais enquanto que o emprego de periféricos como adição de catodos e filtros de impedância é utilizado na prática.

Um esquema básico da sonda é dado na figura 5:

Figura 5 - Esquema da sonda de Langmuir.



Fonte: (Autor)

Onde:

- 1 - Fio de tungstênio que coleta a corrente proveniente do plasma;
- 2 - Proteção de vidro e junta de epóxi para vedação do vácuo;
- 3 - Tubo de vidro para proteção eletrostática da sonda;
- 4 - Tubo de cobre – exibe características capacitivas em conjunto com a sonda;
- 5 - Tubo de cobre para aterramento do sistema;
- 6 - Haste de cobre por onde passa o sinal da sonda;
- 7 - Junta desmontável;
- 8 - Impedância L1;
- 9 - Impedância L2;
- 10 - Tampa para blindagem eletrostática.

A sonda ainda é acoplada a um tubo de vidro retrátil que possui uma janela que impede que a ela fique em contato com o plasma quando não estão sendo realizadas medições. Isso garante que a sonda fique pouco tempo em contato com o ambiente e evita a formação de filmes poliméricos, que servem como interface dielétrica, sobre ela quando utilizada em meios polimerizantes. A formação de filmes dielétricos sobre a sonda pode causar atenuações em sua curva característica e desta forma os dados obtidos serão pouco confiáveis.

O conjunto de impedâncias (L_1 e L_2) mais a capacitância formada pela sonda e o tubo de cobre (4) faz com que o primeiro harmônico gerado pela fonte de radiofrequência seja filtrado e assim a corrente coletada pela sonda se assemelha à da teoria anteriormente exposta e de fato ela ainda é válida nesta situação.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 O REATOR

A câmara do reator utilizado para produção dos plasmas foi usinado em aço inox em formato cilíndrico medindo aproximadamente 22 cm de diâmetro e 25 cm de altura. Em seu interior se encontram dois eletrodos circulares, com aproximadamente 10 cm de diâmetro, de faces planas paralelas onde um deles (o superior) é ligado à fonte de alimentação do sistema e o outro é aterrado. As paredes internas do reator foram polidas até que se obtivessem qualidades óticas com rugosidade de aproximadamente 0,5 μm ou menos. Isso facilita o processo de limpeza e garante que uma quantidade elevada de impurezas não se aloje nas paredes.

A câmara possui oito janelas dispostas radialmente a meio plano onde estão ligados o sistema de vácuo, medidores de pressão, sistemas de admissão de gases e monômeros, o espectrômetro de massa e a sonda de Langmuir.

O sistema de alimentação é composto por um conjunto fonte/casador. A fonte de alimentação é uma *Tokyo Hy-Power* modelo *RF-300* que opera na frequência de 13,56 MHz fornecendo potências de 0 a 300 W com resolução de 1 W. Nela está ligado o casador *Tokyo Hy-Power* modelo *MB-300* que permite o casamento da impedância da fonte com o plasma, minimizando a potência refletida de volta do sistema e protegendo os outros aparelhos ligados na rede.

O sistema que evacua a câmara do reator é constituído por duas bombas mecânicas *Edwards* modelo *M18* com vazão de 18 m^3/h e uma bomba turbo molecular *Edwards* modelo *EXT250*. Uma das bombas mecânicas é ligada diretamente à câmara do reator, podendo alcançar pressões em torno de 1,33 Pa. A segunda bomba mecânica é ligada em série com a turbo molecular servindo basicamente para evacuá-la, assim este sistema é ligado ao reator por uma válvula tipo gaveta. Com o funcionamento desse sistema a câmara pode atingir pressões de aproximadamente $1,33 \times 10^{-3}$ Pa. Basicamente, as descargas são geradas somente com a primeira bomba mecânica ligada, sendo a turbo molecular usada somente para fins de

limpeza do reator antes no início de cada processo experimental. Para evacuar o espectrômetro de massa dispõe-se de uma bomba mecânica *Pfeiffer* modelo *DUO2.5A* ligada em série com uma bomba turbo molecular *Pfeiffer* modelo *TMU064* que permite que sejam atingidas pressões da ordem de $1,33 \times 10^{-4}$ Pa. Para que as pressões de operação da câmara do reator e do espectrômetro de massa possam ser mantidas, um orifício de 50 μm faz a interface entre estes dois ambientes. Dessa forma cria-se um gradiente de pressão entre a câmara e o espectrômetro.

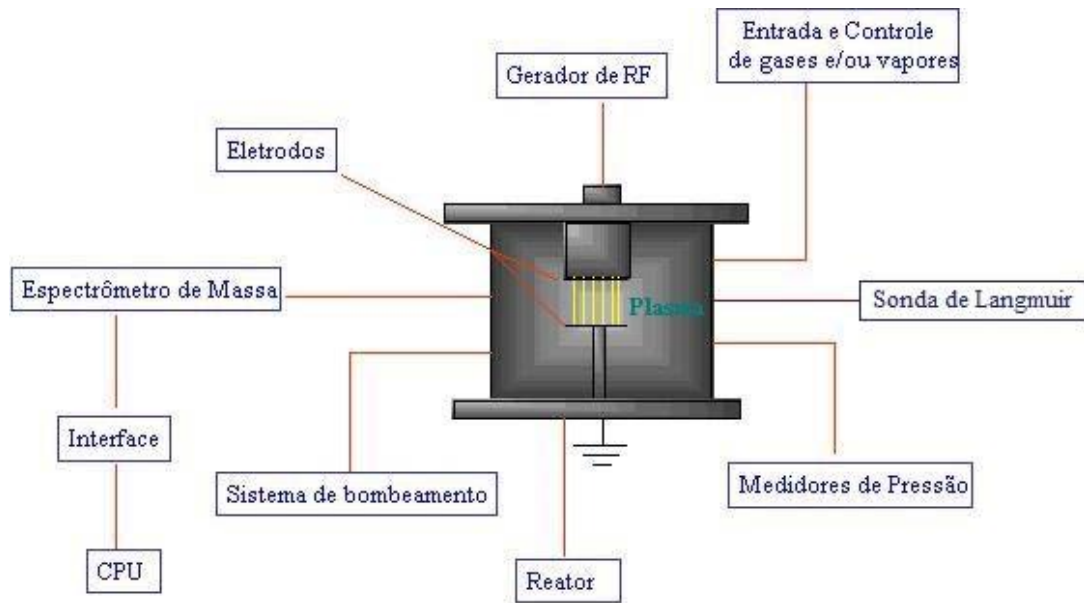
Para a admissão de gases, dispõe-se de um fluxômetro *Edwards* modelo *825 Mass Flow Controller* controlado por um *Automatic Mass Flow Controller* modelo *1605* que permite o controle de gases inertes com uma resolução de 0.1% podendo variar desde 0 até 500 scc/m. Os monômeros podem ser administrados através de um recipiente ligado à câmara do reator através de uma válvula agulha.

Como no caso do diglime, alguns monômeros estão na fase líquida nas condições de operação do reator. Desta forma, para que possam ser vaporizados e introduzidos na região onde será realizada a descarga, o recipiente que os contém é aquecido por uma resistência em formato filamentar que envolve também todo o reator. O material utilizado como resistência é uma liga de níquel-cromo que, ligada a um reostato, permite também que as paredes do reator atinjam temperaturas em que os vapores não consigam condensar. Além disso, impurezas como vapor de água também são eliminados através deste processo.

Para monitoramento das pressões, à câmara do reator estão acoplados medidores de pressão *Pirani* e *Full Range*. O *Pirani* permite que sejam monitoradas pressões até 0,6 Pa, aproximadamente. Quando elas se tornam mais baixas, deve-se alternar para o *Full Range* que permite uma faixa de varredura até pressões da ordem de $1,0 \times 10^{-3}$ Pa. Ao espectrômetro de massa tem-se um medidor *Penning* que permite monitoramento de pressões até a ordem de $1,0 \times 10^{-5}$ Pa.

O diagrama de blocos do reator é ilustrado na figura 6 onde podem ser observados seus componentes e periféricos.

Figura 6 - Diagrama de blocos do reator.



Fonte: (Autor)

A figura 7 apresenta uma fotografia do sistema experimental.

Figura 7 - Fotografia do sistema experimental.



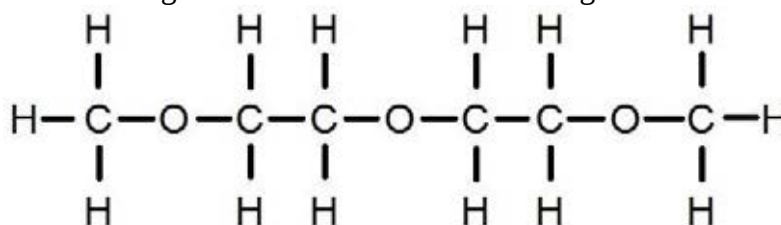
Fonte: (Autor)

3.2 MONÔMEROS E GASES

O monômero diglime (com 99,8% de pureza, obtido da Sigma-Aldrich) pode causar danos à saúde humana, porém quando exposto a química convencional ou via plasma pode formar, respectivamente, materiais PEO (Poli - óxido de etileno) e PEO-like, que apresentam alta biocompatibilidade. Quando obtidos a plasma, apresentam a vantagem de ser resistente a meios agressivos como ácidos e bases, não sendo solúveis neles.

A fórmula estrutural do diglime é apresentada na figura 8.

Figura 8 - Fórmula estrutural do diglime.



Fonte: (Autor)

As principais espécies geradas no plasma a partir deste monômero são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 - Principais fragmentos gerados em descargas de diglime.

Fragmento	Estrutura	Massa (u.m.a.)
1	H ₂	2
2	CH ₃	15
3	CH ₂ CH ₂	28
4	CHO	29
5	CH ₃ O	31
6	CH ₂ CH ₂ O ou CH ₂ OCH ₂	44
7	CH ₃ OCH ₂	45
8	CH ₃ OCH ₂ CH ₂	59
9	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O	75
monômero	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	134

Estas espécies podem ser provenientes de fragmentações primárias, secundárias, etc., podendo também surgir através de processos de recombinações.

Atenção especial deve ser dada ao fragmento de 44 u.m.a., que quando repetido em uma cadeia gera o material PEO. Entretanto, em um meio tão reativo como o plasma, é pouco

provável que se mantenha somente esta espécie no ambiente. Além de que ao se recombinarem para formar o polímero, não necessariamente irão formar uma cadeia linear repetitiva, como num polímero convencional, podendo existir cadeias aromáticas, ramificações, etc. Por este motivo o material formado através de plasmas de diglime apresenta forma aleatória, porém, se possuir padrões em que esta espécie está presente em quantidades apreciáveis, as características de biocompatibilidade podem ser, até certo nível, preservadas. Se forem obtidas estas características, pode-se dizer que foi produzido o material PEO-like (RATNER, 1993; JOHNSTON; RATNER, 1996; BIEDERMAN; SLAVINSKA; STUNDZIA, 1997).

Plasmas a partir do monômero diglime não necessariamente irão produzir material tipo PEO-like, devido às características e condições da descarga, como densidade de energia, temperatura eletrônica, tempo de residência do monômero no reator, pressão, entre outros. Desta forma, com o intuito de se manter as características de biocompatibilidade, buscamos condições onde espécies de 44 u.m.a., ou espécies que possuam sua estrutura ou possam se recombinar para formá-la, sejam preservadas.

O gás argônio (com 99,99% de pureza, obtido da White Martins) também foi amplamente utilizado neste estudo, porém somente para procedimentos de caracterização de diagnósticos e limpeza do reator.

Por ser um gás nobre, não se recombina com outras espécies e desta forma a interpretação de seu comportamento quanto a variações de parâmetros como pressão e potência aplicada se torna mais simples. Além de não se depositar nas paredes e superfícies do reator, por possui elevada inércia ele serve como gás de arraste, que ao colidir com impurezas nas superfícies pode, pelo processo de *sputtering*, fazer com que essas sejam ejetadas e capturadas pelo sistema de vácuo. Assim, sempre que era realizado um procedimento experimental, fazia-se antes um plasma de argônio para garantir a qualidade dos dados obtidos.

Outra aplicação importante para o gás nobre era quanto à sonda de Langmuir. Para remover filme depositado sobre a sonda, que cria uma interface dielétrica, ela era exposta ao plasma de argônio e dessa forma finas camadas de polímero eram extraídas. Desta feita, evitava-se que o sistema tivesse de ser novamente aberto e exposto a umidade ambiente do laboratório.

3.3 TÉCNICA GONIOMÉTRICA: ÂNGULO DE CONTATO / ENERGIA DE SUPERFÍCIE

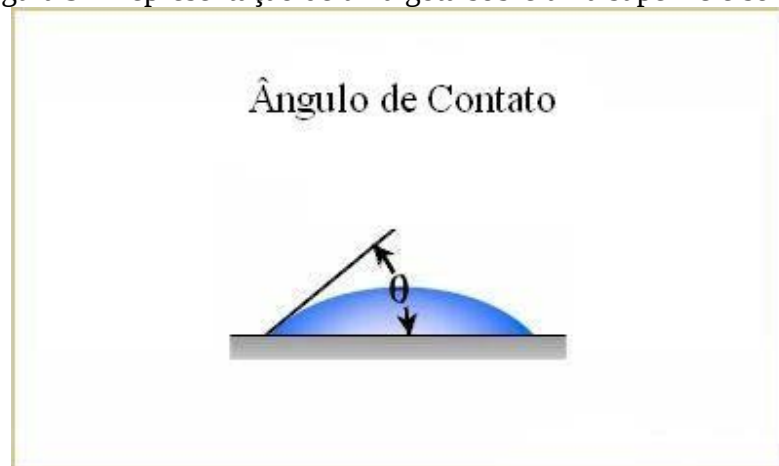
Embora esta técnica seja de caráter macroscópico, ela pode fornecer características microscópicas do material produzido, como energia de superfície, trabalho de adesão e molhabilidade da superfície em relação a um dado líquido. Quando o líquido é a água, esta técnica revela o caráter hidrofóbico/hidrofílico do material, ou seja, a tendência da água se espalhar ou não sobre sua superfície.

Tais características são de alta importância nas áreas de recobrimento de materiais, pinturas, tratamentos anticorrosivos entre outros (TEIXEIRA; HONDA, 2003). Outro setor onde esta técnica é de alta aplicação é na área biomédica e biomateriais (ADAMSON; GAST, 1997), por exemplo, quando se tem a interação entre o fluido biológico e cateteres e implantes.

Embora não seja a finalidade deste trabalho, é importante comentar a potencialidade destes estudos, já que polímeros sintetizados a plasma a partir do monômero diglime têm como uma de suas características a biocompatibilidade. Assim o estudo destes juntamente com a técnica presente podem gerar grandes avanços na área da biomédica.

O ângulo de contato θ é definido entre a tangente à gota no ponto de contato entre ela e a tangente à superfície em análise (TEIXEIRA; HONDA, 2003). Sendo que as duas tangentes pertencem a um plano de simetria da gota, como pode ser visualizada na figura 9:

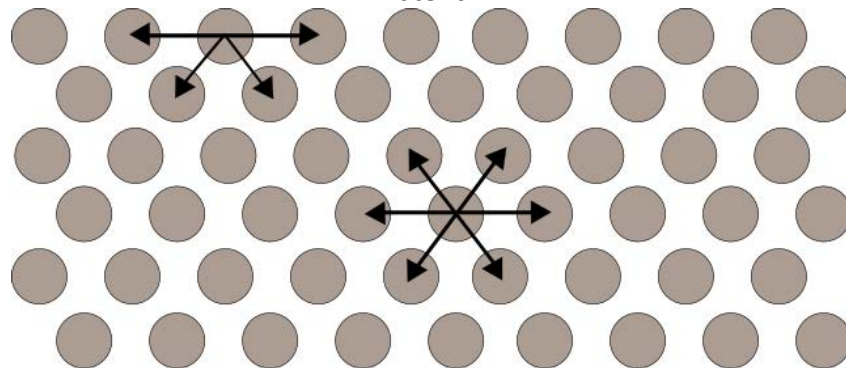
Figura 9 - Representação de uma gota sobre uma superfície sólida.



Fonte: (RAMÉ-HART, 2014)

A energia de superfície está intimamente ligada ao ângulo de contato (TEIXEIRA; HONDA, 2003). As moléculas e átomos do líquido podem se mover livremente no seu interior de modo a minimizar a energia potencial. Assim, supondo o líquido em equilíbrio e homogêneo, as moléculas que estão mais próximas da interface são submetidas a forças dirigidas para o centro da gota, devido ao desbalanceamento de forças nesta região, como pode ser visto na figura 10:

Figura 10 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.



Fonte: (Autor)

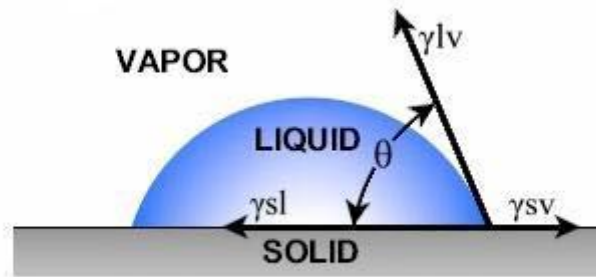
Desta forma nota-se que, ao se estabelecer o equilíbrio, nesta região há um aumento na distância média entre as moléculas do líquido em relação às moléculas em seu interior. Para que esta configuração fosse estabelecida, trabalho foi realizado sobre as moléculas do líquido. Ele gera uma energia potencial que é denominada energia de superfície.

As forças que frequentemente estão presentes em interfaces do tipo sólido/vapor são as de *Van der Waals*, envolvendo dipolos e dipolos induzidos e também está envolvido o princípio de exclusão de *Pauli*.

Se $\theta < 90^\circ$ define-se o material como hidrofílico, se $\theta > 90^\circ$ diz-se que ele é hidrofóbico, quando o líquido em questão é a água. Esta característica do material é denominada molhabilidade (ADAMSON; GAST, 1997).

Quando este tipo de estudo é feito, deve-se levar em conta não somente a interface sólido/líquido, mas também as interfaces líquido/vapor e sólido/vapor. A cada uma delas está relacionada uma tensão interfacial, como pode ser visto na figura 11:

Figura 11 - Ângulo de contato e tensões interfaciais.



Fonte: (RAMÉ-HART, 2014)

Sendo:

γ_{LV} – tensão interfacial líquido/vapor,

γ_{SV} – tensão interfacial sólido/vapor,

γ_{SL} – tensão interfacial sólido/líquido.

Se houver um pequeno deslocamento do líquido, alterando o ângulo de contato de $\Delta\theta$, e varrendo uma área ΔA , haverá também uma variação na energia de superfície ΔG dada por (11):

$$\frac{\Delta G}{\Delta A} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (11)$$

Considerando a gota em equilíbrio (repouso) tem-se a equação (12):

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad (12)$$

e portanto:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} = -\gamma_{LV} \cos \theta \quad (13)$$

que é a equação de Young, obtida por ele em 1805.

O termo γ_{SV} na equação de Young representa a energia de superfície de um substrato sólido, resultante da adsorção do vapor advindo do líquido e pode ser consideravelmente menor que a energia livre de superfície do sólido no vácuo, γ_S . Esta redução na energia de superfície do sólido, quando coberto por uma camada de vapor, tem sido definida

conceituando-se uma pressão de espalhamento de equilíbrio, Π_s , tal que, quando o vapor pode ser considerado um gás ideal é dado por (14):

$$\Pi_s = RT \int_0^{p_0} \Gamma d(\ln p) \quad (14)$$

Onde:

R – constante universal dos gases perfeitos,

T – temperatura de equilíbrio do sistema,

Γ – concentração superficial do vapor adsorvido,

p – pressão local do vapor,

p_0 – pressão de equilíbrio do vapor.

Assim a equação de Young pode ser reescrita como:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta + \Pi_s \quad (15)$$

Quando $\theta > 0^\circ$ o líquido não se espalha sobre a superfície, mas quando $\theta = 0^\circ$ o líquido se espalha livremente sobre a superfície. Este comportamento depende de características tanto do líquido quanto do sólido em questão, como viscosidade e rugosidade, respectivamente.

Quando se tem um espalhamento espontâneo obtém-se (16):

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (16)$$

ou,

$$\gamma_s \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv} + \Pi_s \quad (17)$$

Esta relação pode ser escrita em termos do coeficiente do espalhamento, S, definido pela expressão (18):

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (18)$$

ou

$$S = \gamma_s - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} - \Pi_s \quad (19)$$

Desta forma, quando um líquido se espalha livremente sobre a superfície de um sólido observa-se que $S \geq 0$.

O trabalho de adesão W_a pode ser definido como o negativo da energia de adesão entre um sólido e um líquido através da equação de Dupré (20):

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (20)$$

que combinada com a equação de Young gera a equação de Young–Dupré (21):

$$W_{lv} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = W_a - \Pi_s \quad (21)$$

A grande vantagem de se trabalhar com esta equação é que se consegue determinar com facilidade e precisão W_{lv} , pois envolve grandezas de fácil determinação, θ e a tensão superficial do líquido γ_{lv} .

Entretanto, para superfícies com baixa energia, tais como filmes finos de carbono, Π_s é desprezível, de forma que $W_{lv} = W_a$ (MARINS; RANGEL, 2010).

Quando $\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$, tem-se:

$$W_a = 2\gamma_{lv} \quad (22)$$

A quantidade $2\gamma_{lv}$ é denominada trabalho de coesão do líquido. Assim quando o líquido se espalha totalmente sobre a superfície ($\theta = 0$) o trabalho de adesão se iguala ou supera o trabalho de coesão. Em outras palavras, o líquido se espalha quando as forças de atração líquido – sólido superam as forças de atração líquido – líquido.

Quando $\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$, tem-se

$$W_a = 0 \quad (23)$$

ou seja, neste caso limite, não há adesão entre as duas faces.

Fowkes (1964), Owens e Wendt (1969), Kaelble (1970) e Wu (1971) ainda aprimoraram as equações de Young-Dupré levando em conta as contribuições de interações dispersivas (não polares) e não dispersivas (polares) entre o sólido e líquido (TEIXEIRA; HONDA, 2003).

A fotografia mostrada na figura 12 apresenta o sistema utilizado para as medidas de ângulo de contato e energia de superfície.

Figura 12 - Fotografia do goniômetro (à direita), e do sistema de aquisição de dados (PC) à esquerda.



Fonte: (Autor)

O goniômetro utilizado neste trabalho é um *Ramé-Hart* modelo 300-F1 que quando era operado com água fornecia propriedades de molhabilidade do material e quando as análises eram acompanhadas do ângulo de contato com líquidos apolares, como o diiodometano disponível em laboratório, podiam-se levantar informações sobre suas energias de superfície. Este sistema pertence ao laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP-Guaratinguetá.

3.4 ESPECTROSCOPIA INFRATERMELHA

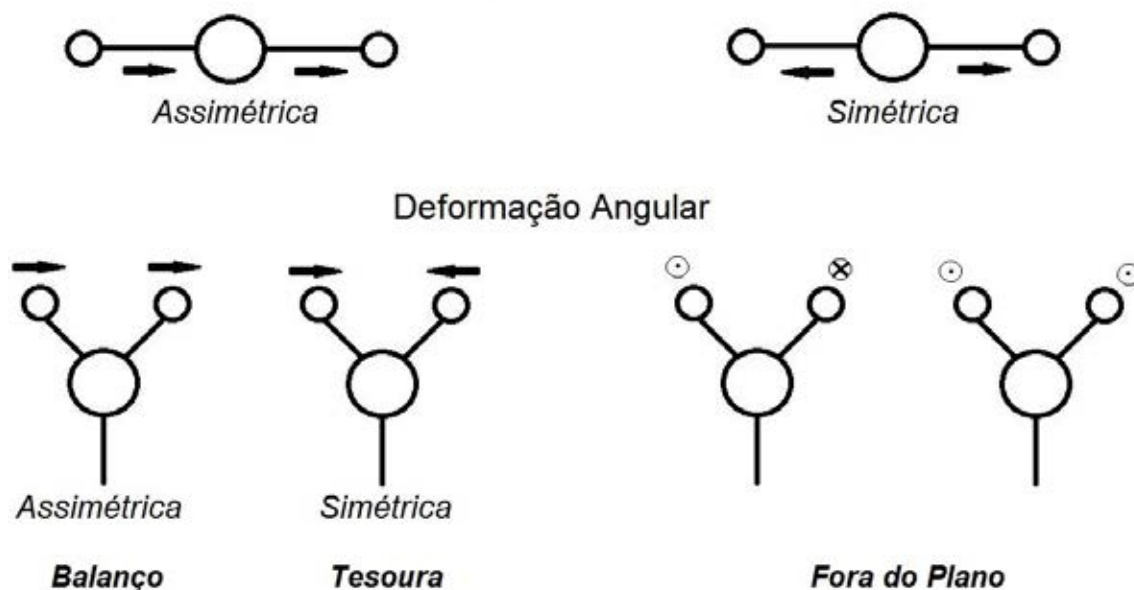
A radiação infravermelha corresponde a parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e de microondas. Esta técnica gera uma técnica largamente utilizada para caracterização da estrutura molecular de líquidos, gases e sólidos (BELLAMY, 1958; WILLIAMS; FLEMING, 1973; VANDERMASS, 1970).

A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. Os grupos funcionais de maior interesse situam-se numa faixa de frequência entre 1200 e 120000 GHz, onde se apresentam os espectros infravermelhos. O espectrofotômetro infravermelho opera em unidade de frequência, porém sua leitura é realizada em número de onda, sendo o intervalo de estudo entre 5000 e 400 cm^{-1} . As moléculas que compõem os materiais encontram-se nos seus estados fundamentais à temperatura ambiente. Estas frequências dependem da distribuição dos elétrons e da distância entre os núcleos (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979).

Portanto, cada grupo funcional vibra numa frequência bem definida. Vibrações que geram mudanças no momento de dipolo da molécula, como resultado de variações na distribuição dos elétrons na ligação, podem ser estimuladas com frequência infravermelha. Se o campo elétrico induzido pelas mudanças do dipolo estiver em fase com o campo elétrico da radiação incidente, as vibrações moleculares são aumentadas pela transferência de energia da radiação para a molécula. A detecção desta energia absorvida constitui a *Espectroscopia Infravermelha*.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente, este modo de vibração também é conhecido como de estiramento ou *stretching*. As vibrações de deformação angulares ou *bending* correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Ambos podem ocorrer de maneira simétrica ou assimétrica. Estas vibrações são esquematizadas na figura 13.

Figura 13 - Modos de vibração molecular.
Deformação de Estiramento



Fonte: (Autor)

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas ao infravermelho.

O espectro infravermelho de um composto ou material com estrutura desconhecida pode ser caracterizado simplesmente comparando suas bandas de absorção com os padrões estabelecidos na literatura (YASUDA, 1978; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979; GORDON; FORD, 1972) devido a duas características de uma absorção: frequência, que permite identificar o grupo funcional envolvido na absorção e intensidade de absorção, que permite obter a densidade deste grupo funcional do material examinado. Em não havendo um espectro já cadastrado, ele deve ser analisado, segundo o conhecimento priori do tipo de ligação, do tipo de átomo, de seu ângulo de ligação e sua interseção dipolar com o uso de teoria de grupos e cálculo computacional.

Encontra-se disponível no laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP-Guaratinguetá um espectrômetro *Parkin Elmer* modelo *Spectrum 100 FT-IR* com o qual foram investigadas as estruturas moleculares dos filmes obtidos para este trabalho. A figura 14 mostra a fotografia do sistema envolvendo o espectrômetro e a aquisição de dados.

Figura 14 - Fotografia do sistema contendo o espectrômetro FT-IR e a aquisição de dados.



Fonte: (Autor)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

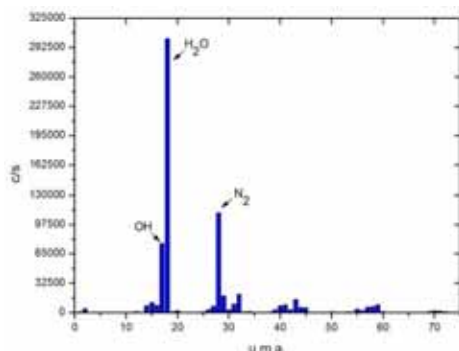
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A espectrometria de massa foi inicialmente utilizada para investigar as condições iniciais do reator antes que fosse estabelecido o plasma a partir do monômero diglime. Primeiramente cabe lembrar que mesmo o reator sendo evacuado a pressões menores que 10^{-5} Torr e nas condições de operação a pressão ficava entre 10^{-1} a 10^{-2} Torr (o fabricante do espectrômetro recomenda o orifício de 50 μm para uma pressão máxima de 500 mTorr), oxigênio residual, vapor d'água e nitrogênio poderiam estar presentes no reator. Assim utilizou-se o espectrômetro de massa nos modos RGA e +ionsSIMS para caracterizar as espécies anteriores às descargas a partir de diglime e ainda foi usado gás argônio para auxiliar no arraste dos resíduos do reator bem como para a pré-limpeza do mesmo.

As figuras 15 e 16 representam o espectro de fundo do sistema na pressão de 50 mTorr e sem a realização de qualquer descarga. Nenhum gás foi inserido na câmara. A condição de 50 mTorr, estabelecida pela bomba mecânica e válvula de diafragma, é justificada pelo fato de a maioria das descargas serem realizadas a partir desta pressão de fundo, sendo o valor final como a soma dela com a pressão parcial de gás ou monômero. Esta pressão também está adequada com os limites do orifício do espectrômetro. Este valor poderia ser maior ou menor se necessário fosse.

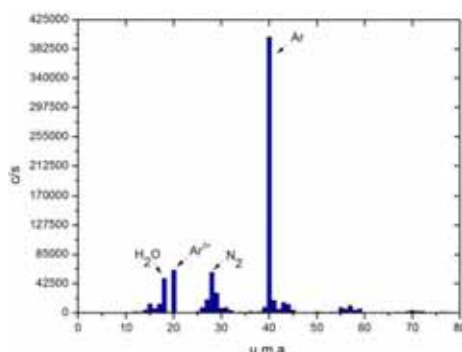
Na figura 15 a escala em unidades de massa atômica está estendida de 0 a 75 u.m.a., além deste valor não foram observadas outras espécies e por esse motivo o espectro foi limitado a esta faixa. Já na figura 16 a contagem das espécies referentes a 18 u.m.a. foram retiradas do espectro para que as outras pudessem obter melhor resolução. Estas medidas foram feitas com o espectrômetro operando em modo RGA (sempre que utilizado este modo, o parâmetro *electron-energy*, que ajusta a energia dos elétrons da fonte de ionização do espectrômetro, era mantido a 70,0 V).

Figura 15 - Espectro de fundo do sistema a 50mTorr com espectrômetro operando em modo RGA (sem descarga). Escala de 0 a 75 u.m.a.



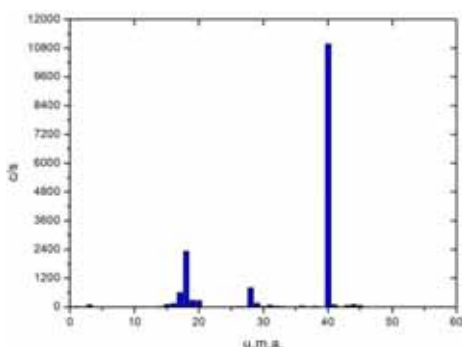
Fonte: (Autor)

Figura 17 - Espectro de fundo do sistema a 100mTorr (com introdução de 50mTorr de argônio) com espectrômetro operando em modo RGA (sem descarga). Escala de 0 a 80 u.m.a..



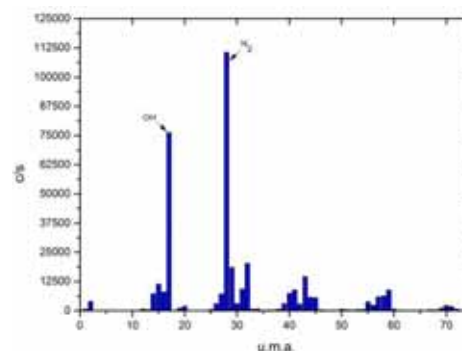
Fonte: (Autor)

Figura 19 - Espectro de massa do plasma de argônio a 100mTorr (50mTorr de argônio) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS. Escala de 0 a 60 u.m.a..



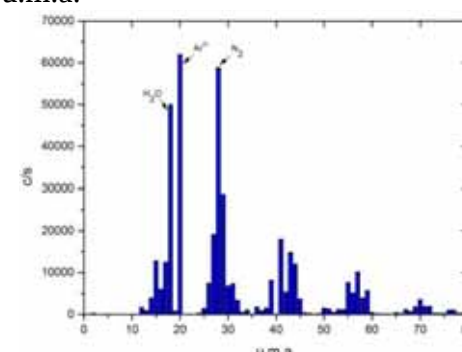
Fonte: (Autor)

Figura 16 - Espectro de fundo, sem a contagem de 18 u.m.a., do sistema a 50mTorr com espectrômetro operando em modo RGA (sem descarga). Escala de 0 a 75 u.m.a.



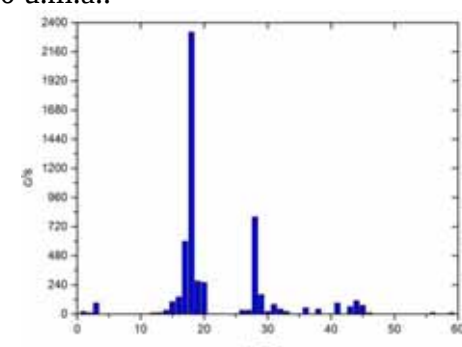
Fonte: (Autor)

Figura 18 - Espectro de fundo, sem a contagem de 40 u.m.a., do sistema a 100mTorr (com introdução de 50mTorr de argônio) com espectrômetro operando em modo RGA (sem descarga). Escala de 0 a 80 u.m.a.



Fonte: (Autor)

Figura 20 - Espectro de massa, sem a contagem de 40 u.m.a., do plasma de argônio a 100mTorr (50mTorr de argônio) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS. Escala de 0 a 60 u.m.a..



Fonte: (Autor)

Como podem ser observados nestas figuras, os principais elementos residuais no reator foram hidroxila (17 u.m.a.), água (18 u.m.a.) e nitrogênio (28 u.m.a.) (podem coexistir espécies com estas mesmas relações massa/carga, porém com menor contribuição para as contagens). As outras espécies presentes nos espectros podem ser creditadas a resíduos extraídos de filmes finos que estavam depositados nas paredes do reator, nos eletrodos e em regiões internas do espectrômetro. Estes resíduos permaneceram no reator mesmo ele sendo limpo anteriormente por reagentes químicos. Em alguns locais dentro do reator principalmente em paredes internas do espectrômetro a limpeza por processo químico era difícil em função de acesso físico limitado.

Um segundo passo foi inserir argônio no reator numa pressão de 50 mTorr acima da pressão inicial de outros 50 mTorr, perfazendo um ambiente de 100 mTorr. O gás argônio considerando sua alta massa foi utilizado como gás de arraste com a finalidade de retirar parcial ou totalmente os resíduos no reator, favorecendo para uma melhor limpeza.

As figuras 17 e 18 mostram as espécies presentes no sistema considerando o gás argônio nele presente. Pelo mesmo motivo das figuras 15 e 16 a figura 17 tem escala de 0 a 80 u.m.a. e na figura 18 as contagens das espécies de 40 u.m.a. foram eliminadas.

Como pode ser observada nestas figuras, a introdução de 50 mTorr argônio cuja espécie no espectrômetro corresponde a 40 u.m.a. reduziu drasticamente os valores das contagens de hidroxila, água e nitrogênio presentes no reator antes da inserção de argônio mostradas nas figuras 15 e 16, a contagem dos contaminantes é drasticamente reduzida.

O passo seguinte foi desativar a fonte emissora de elétrons do espectrômetro e operá-lo no modo +ionsSIMS (sempre que utilizado este modo o *extrator* era ajustado em 1 V). Nesta situação foi estabelecido um plasma na pressão de 100 mTorr com argônio exposto nas condições iniciais das figuras 17 e 18. Este plasma foi mantido numa potência de 15 W, poderia ser outro valor.

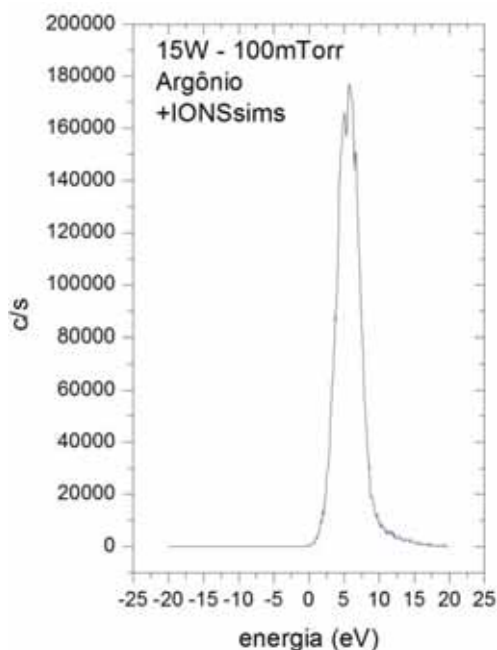
As figuras 19 e 20 com têm suas escalas de 0 a 60 u.m.a., sendo que na figura 20 as espécies de 40 u.m.a. são excluídas do espectro.

Nestas figuras as contagens massa/carga foram muito menores com pelo menos uma ordem de grandeza inferior àquelas obtidas no modo RGA sem plasma.

Observou-se também que as impurezas de menores contagens praticamente desapareceram. Isso pode ser creditado ao fato que, desligando a fonte de elétrons no interior do espectrômetro, não haveria espécies no seu interior que pudessem ser contadas junto com aquelas presentes apenas no reator. Portanto, as espécies observadas nas figuras 19 e 20 são provenientes diretamente do plasma no interior do reator.

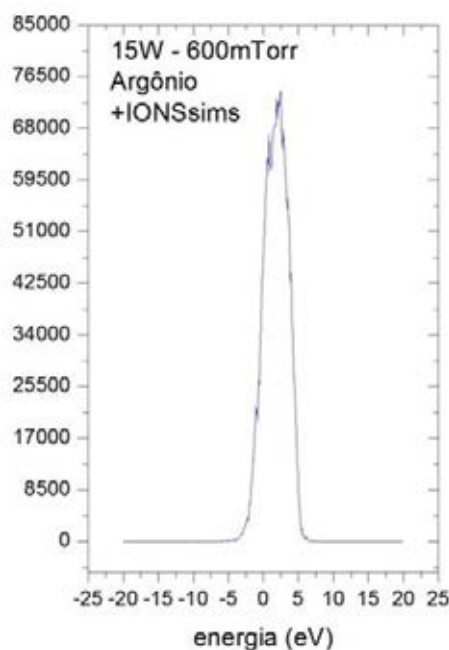
O penúltimo passo foi investigar o comportamento da energia dos íons de argônio no plasma estabelecido a partir de 15 W de potência e em duas condições diferentes de pressão de operação, 100 e 600 mTorr. Em ambos os casos a pressão de fundo era de 50 mTorr, portanto a figura 21 provém de um plasma onde 50 mTorr são de argônio e na figura 22 o plasma é de 550 mTorr de argônio, perfazendo os 100 e 600 mTorr respectivamente.

Figura 21 - Espectro de energia da espécie 40 u.m.a. (argônio) a 100mTorr (50mTorr de argônio) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



Fonte: (Autor)

Figura 22 - Espectro de energia da espécie 40 u.m.a. (argônio) a 600mTorr (550mTorr de argônio) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



Fonte: (Autor)

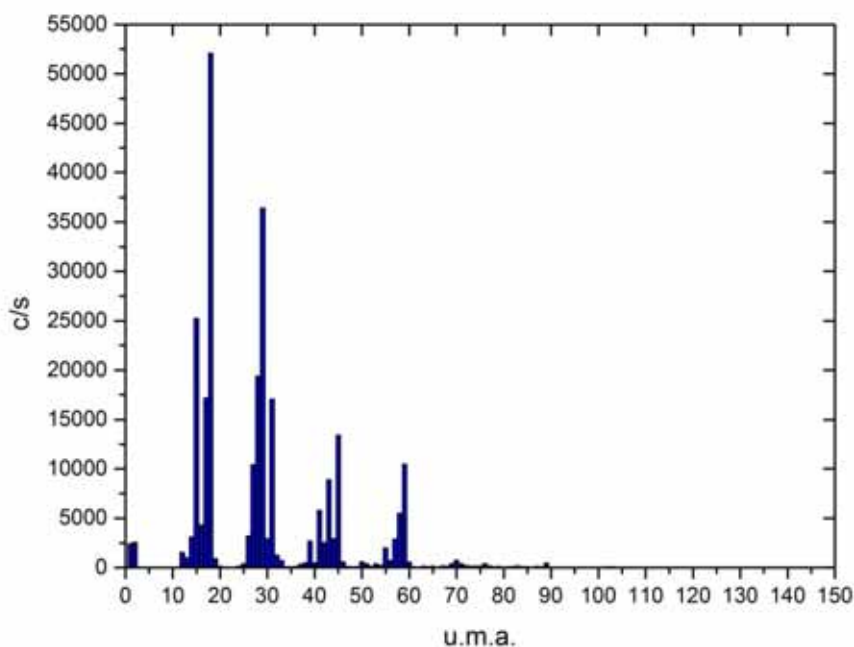
Observa-se que com o aumento da pressão além das contagens diminuirem, o pico onde é encontrada a maior contagem ou a maior parte da população sofre um recuo de aproximadamente 6 para próximo de 2,5 eV. Assim, se fosse desejado acompanhar somente as espécies provenientes da primeira ionização do argônio, estes valores de energia deveriam ser ajustados para cada processo de aquisição de espectros de massa.

O fato das energias iônicas terem um valor tão elevado se dá pelo motivo de que, no modo de análise de íons, o extrator é polarizado de forma a acelerar os íons para o interior da sonda do espectrômetro, fazendo com que adquiram tal energia. Entretanto, ele não muda a distribuição, realizando apenas um deslocamento igualitário para todas as medidas.

Essa redistribuição de energia e a queda nas contagens se devem ao fato de que a pressões mais elevadas, o livre caminho médio entre os átomos de argônio diminui, fazendo com que parte da população eletrônica que antes participava dos processos de ionização não consiga atingir energia necessária para ionizar os átomos.

Finalmente o último passo antes de se estudar os plasmas a partir do diglime, foi caracterizar o vapor do diglime no interior do reator sem a presença de plasma utilizando o espectrômetro de massa para executar a contagem massa/carga através da técnica de RGA. A figura 23 mostra um espectro de fundo do diglime mantido numa pressão aleatória inicial de 140 mTorr, composta de 50 mTorr estabelecidos pela bomba mecânica e 90 mTorr adicionais de diglime.

Figura 23 - Espectro de massa do diglime sem descarga a 140mTorr (90mTorr de diglime) com espectrômetro operando em modo RGA. Escala de 0 a 150 u.m.a..



Fonte: (Autor)

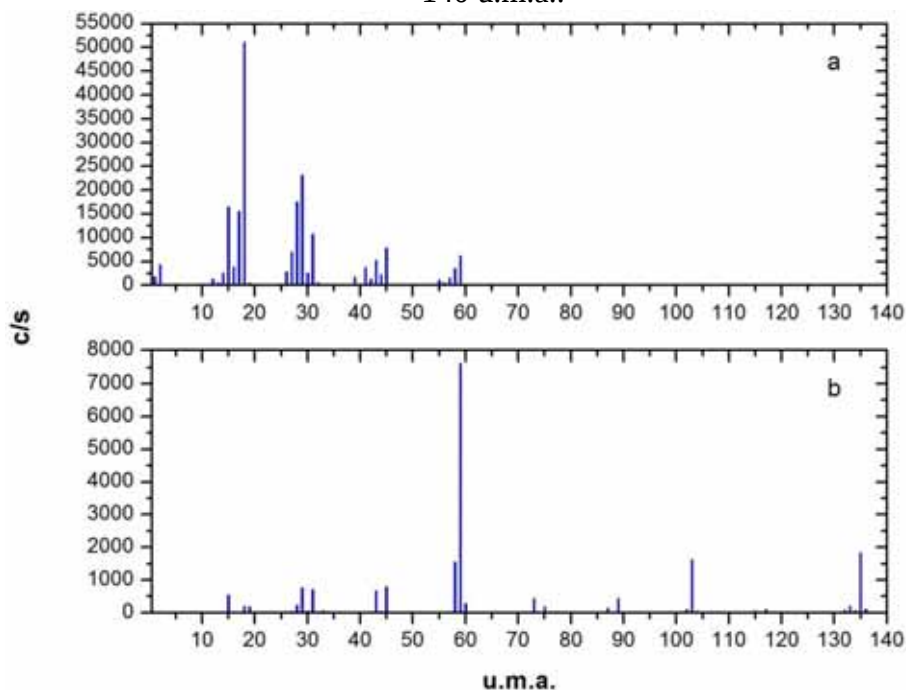
O diglime possui 134 u.m.a. e na sua forma neutra ele não aparece na contagem. A razão para tal é que o feixe de elétrons no espectrômetro de massa possui energia suficiente para fragmentá-lo em diversas espécies e mesmo que houvesse recombinações a forma neutra não seria favorecida. Além das fragmentações do diglime, espécies como hidroxila, água e nitrogênio também coexistem com espécies do diglime após fragmentação pelo espectrômetro de massa.

As espécies presentes na figura 23 são aquelas da tabela 1 exceto o monômero neutro, hidroxila, água, nitrogênio e demais fragmentações do diglime. Deve-se considerar que tomando a pressão no interior do espectrômetro de massa da ordem de 10^{-6} Torr, o livre caminho médio é alto, o que torna muito improvável qualquer tipo de recombinação no interior do mesmo. Portanto, as espécies observadas podem ser todas derivadas de fragmentações primárias ou ordem superior.

4.2 COMPORTAMENTO DE PLASMAS A PARTIR DE DIGLIME QUANTO A VARIAÇÕES DE POTÊNCIA APLICADA

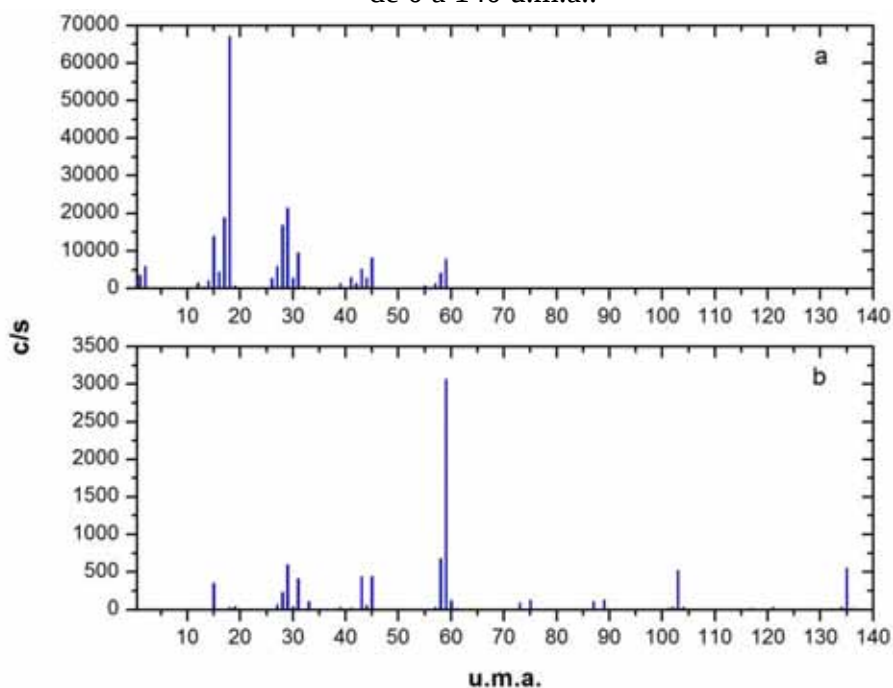
Os comportamentos das espécies quanto à variação de potência aplicada aos plasmas a partir de diglime podem ser observados nas figuras 24, 25 e 26, que são espectros obtidos à pressão de 140 mTorr, nas condições de 5, 15 e 30 W respectivamente. Em cada uma das condições foram obtidos espectros operando tanto no modo RGA quanto em +ionsSIMS.

Figura 24 - Espectro de massa do plasma de diglime a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 5W de potência com espectrômetro operando em modo RGA (a) e +ionsSIMS (b). Escala de 0 a 140 u.m.a..



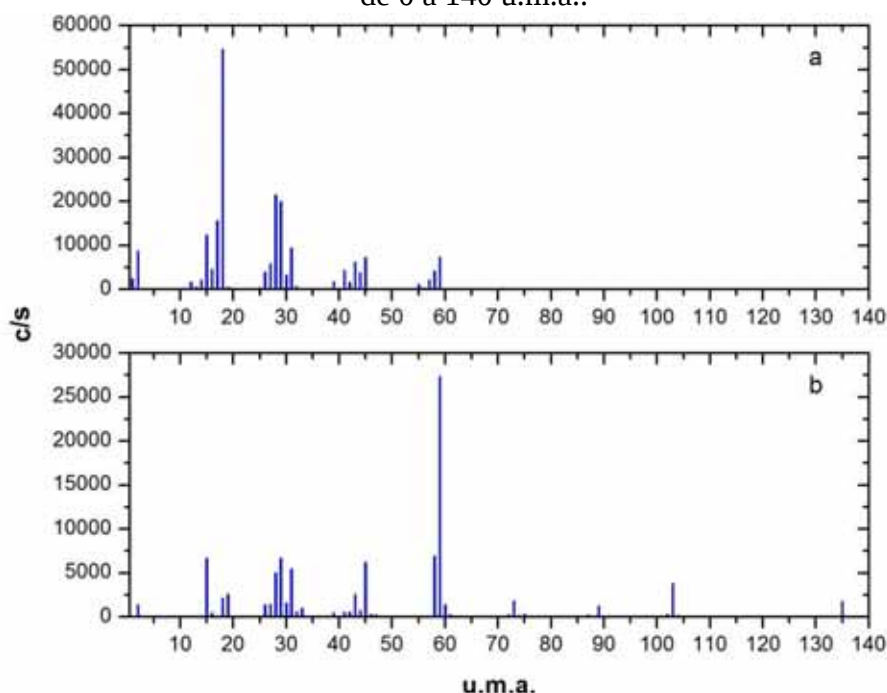
Fonte: (Autor)

Figura 25 - Espectro de massa do plasma de diglime a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo RGA (a) e +ionsSIMS (b). Escala de 0 a 140 u.m.a..



Fonte: (Autor)

Figura 26 - Espectro de massa do plasma de diglime a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 30W de potência com espectrômetro operando em modo RGA (a) e +ionsSIMS (b). Escala de 0 a 140 u.m.a..



Fonte: (Autor)

Os espectros obtidos no modo RGA foram para demonstrar que mesmo que os elétrons provenientes do espectrômetro sejam altamente energéticos, os espectros ainda se mostram sensíveis a variações dos parâmetros dos plasmas, no caso a potência de rádio frequência aplicada.

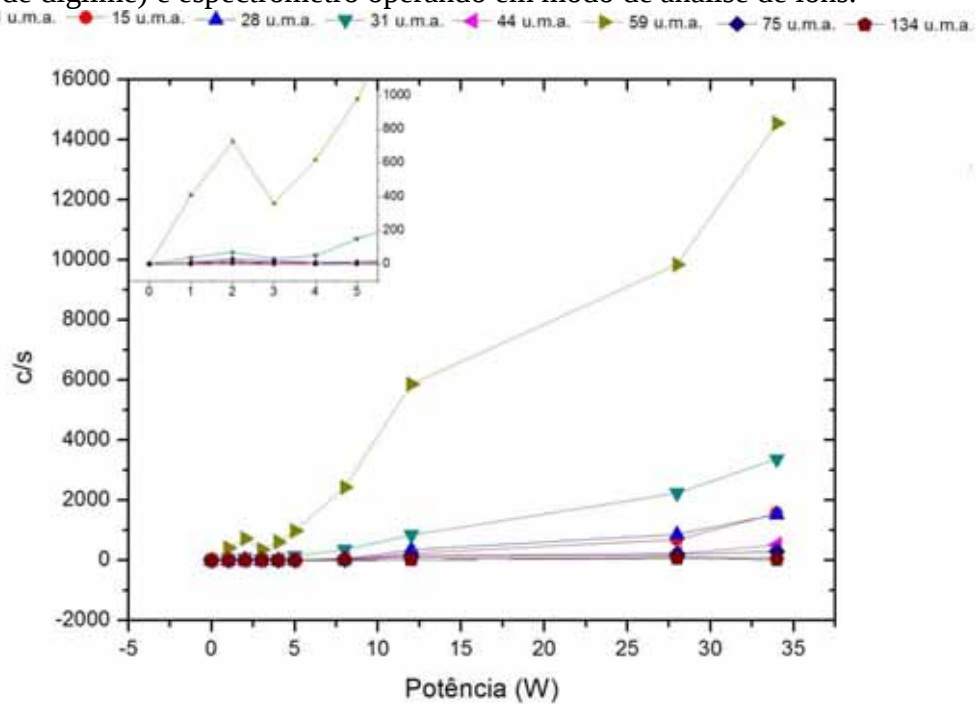
Através destas figuras, pode-se observar a diferença nas contagens das espécies em relação aos espectros gerados pelas análises de íons. Sendo que na condição de 5 W observa-se quase que uma ordem de grandeza de diferença entre as contagens dos espectros RGA e +ionsSIMS. Para a potência de 15 W, a contagem no modo de análise de íons é a metade da contagem para o RGA. Nesta condição o grau de ionização é maior que em 5 W. Isso pode ser explicado pelo fato de que a potências mais altas a população de elétrons que possui energia suficiente para ionizar as espécies se torna maior.

O fato dos elétrons estarem mais energéticos em potências mais altas também implica no aumento da probabilidade de que ocorram com mais frequência os processos de fragmentação, contribuindo também para o aumento de fragmentações secundárias. Isto pode ser observado quando é analisada a proporção entre as espécies nos espectros de análise de íons. Conforme a potência aplicada aumenta, observa-se uma redução relativa das espécies com maior razão massa/carga e um aumento das espécies com menor razão.

A espécie de 59 u.m.a. sempre está presente em grandes quantidades nos espectros de análise de íons das figuras 24 a 26, pois uma única molécula do monômero é capaz de gerar duas destas espécies em fragmentações simples, e como ela não apresenta átomos de oxigênio em suas extremidades, a probabilidade de ocorrer ligações dela com átomos de hidrogênio, ou mesmo outras espécies, é baixa.

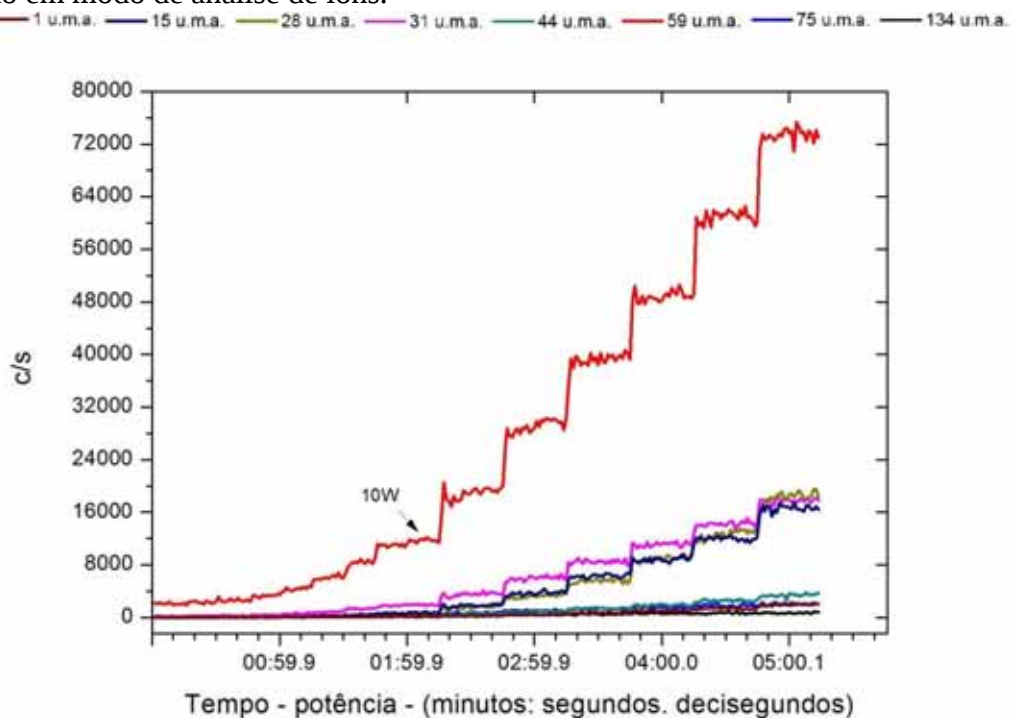
Todas estas características podem ser vistas com mais clareza quando se constroem gráficos da evolução das espécies em função da potência aplicada. Um exemplo típico pode ser visto na figura 27, que representa a evolução das principais espécies fragmentadas e cujas denominações foram apresentadas na tabela 1. A obtenção deste gráfico foi feita a partir da pressão de 140 mTorr mantida no interior do reator. A figura 28 apresenta um gráfico semelhante ao da figura 27, todavia feito diferentemente, nele (o primeiro) a contagem das espécies era feita ponto a ponto com dados obtidos em diversos espectros de massa. Este gráfico reflete o acompanhamento temporal das espécies obtidas diretamente do espectrômetro, através da técnica MID discutida nas considerações teóricas. Assim, conhecendo as condições da descarga em cada instante pode-se relacionar os parâmetros do plasma com a escala de tempo. No caso deste espectro MID da figura 28, a potência com que a descarga se iniciou era de 1 W durante os primeiros 15 segundos. Logo após a potência foi elevada para 2 W, mantendo-se também por 15 segundos e na sequência ela foi sendo elevada de 1 em 1 W em intervalos iguais de 15 segundos até atingir 10 W. A partir deste ponto a variação na potência foi de 5 W em 5 W com intervalos de 30 segundos entre elas. Isso faz com que os espectros tenham formatos de degraus, onde cada estepe corresponde ao tempo em que a potência foi mantida constante.

Figura 27 - Gráfico ponto a ponto da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime quanto a variações na potência aplicada. Pressão de operação mantida a 140 mTorr (90 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.



Fonte: (Autor)

Figura 28 - Gráfico MID da evolução temporal das principais espécies oriundas de plasmas a partir de diglime quanto a variações na potência aplicada. De 1 a 10W a potência era variada em 1W a cada 15 segundos, após 10W foi administrada a variação em 5W a cada 30 segundo. Pressão de operação mantida a 140 mTorr (90 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.

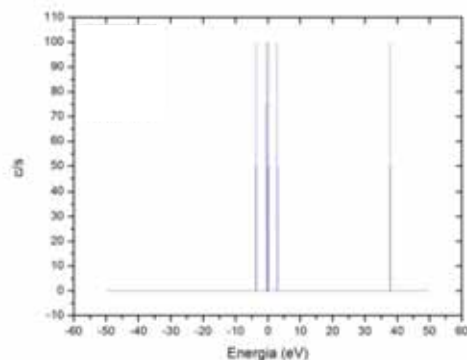


Fonte: (Autor)

Como pode ser observado em ambos os gráficos, a espécie de 59 u.m.a. sempre aumenta. Caso a maioria das espécies presentes no plasma já estivesse fragmentada e ionizada a baixas potências, o aumento para valores mais elevados causaria uma diminuição das espécies de 59 u.m.a., pois começariam a sofrer, com mais frequência, fragmentações secundárias. De fato isso ocorre, porém ainda existem muitas moléculas de diglime que não foram fragmentadas pelo plasma.

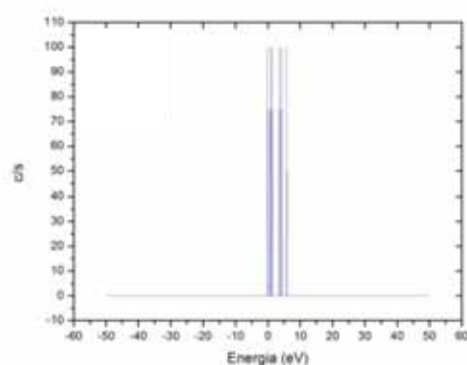
Para garantir que os espectros não fossem influenciados pelo filtro de energia do espectrômetro, foram realizadas medidas de energia de algumas das principais espécies iônicas estudadas. As figuras 29 e 30 correspondem a espectros de energia da espécie de 15 u.m.a. na pressão de 140 mTorr para as potências de 1 e 30 W, respectivamente. Nas figuras 31 e 32 as condições são as mesmas das duas anteriores, porém a espécie observada é de 44 u.m.a., fato idêntico ocorre para as figuras 33 e 34, sendo a espécie 59 u.m.a..

Figura 29 - Espectro de energia da espécie 15 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 1W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



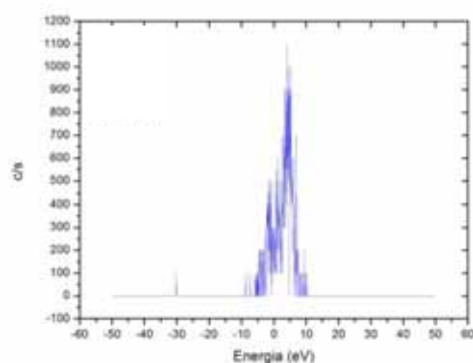
Fonte: (Autor)

Figura 31 - Espectro de energia da espécie 44 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 1W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



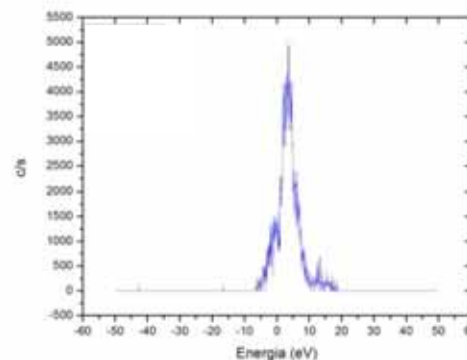
Fonte: (Autor)

Figura 33 - Espectro de energia da espécie 59 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 1W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



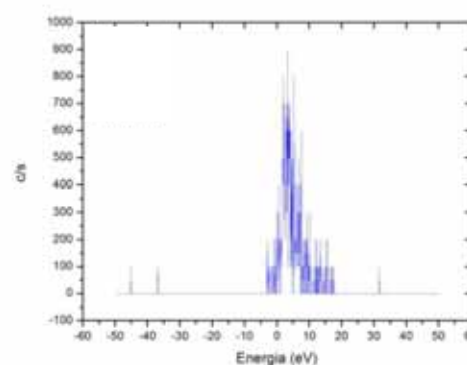
Fonte: (Autor)

Figura 30 - Espectro de energia da espécie 15 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 30W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



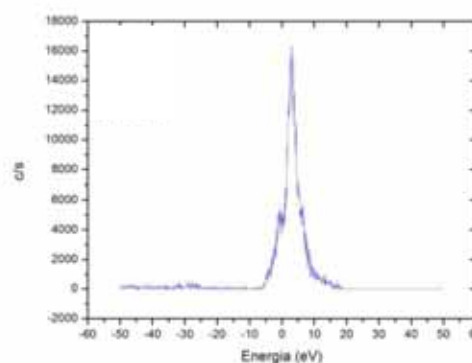
Fonte: (Autor)

Figura 32 - Espectro de energia da espécie 44 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 30W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



Fonte: (Autor)

Figura 34 - Espectro de energia da espécie 59 u.m.a. a 140mTorr (90mTorr de diglime) e 30W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



Fonte: (Autor)

Observando as figuras anteriores, as espécies de 15 de 44 u.m.a. quase não são detectadas a 1 W. Isso sugere que, a baixas potências, os canais pelos quais elas são formadas no meio plasma, não são favorecidos.

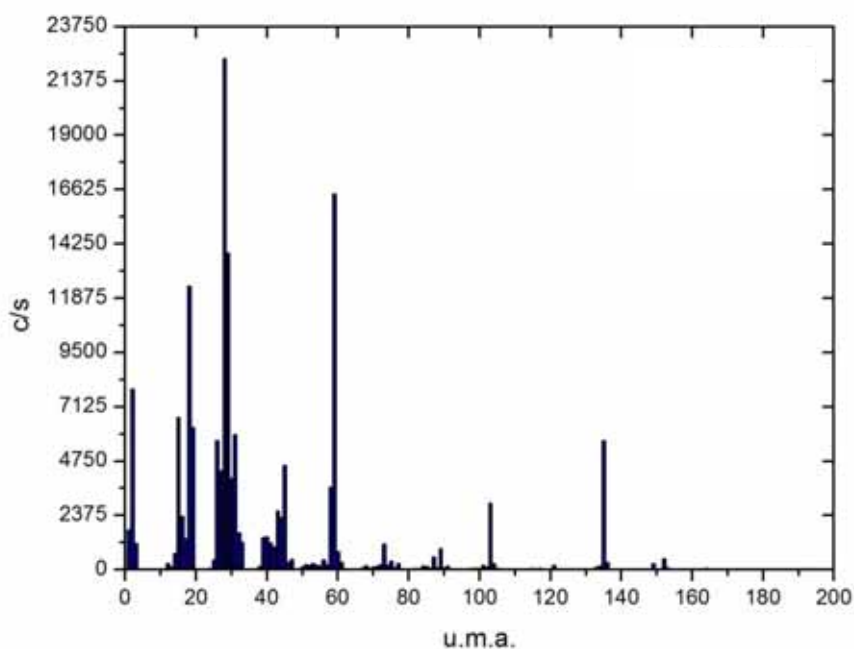
Quando a potência é aumentada, além das contagens aumentarem, observa-se um deslocamento do espectro de energia da espécie de 59 u.m.a.. Isso pode ser creditado ao fato de que os íons passam a experimentar um campo elétrico mais intenso no meio plasma.

De forma geral, as espécies possuem os picos de contagem aproximadamente no mesmo valor de energia. Assim, nenhuma delas está sendo favorecida pelo filtro de energia nos espectros de massa.

4.3 COMPORTAMENTO DE PLASMAS A PARTIR DE DIGLIME QUANTO A VARIAÇÕES DE PRESSÃO DE OPERAÇÃO

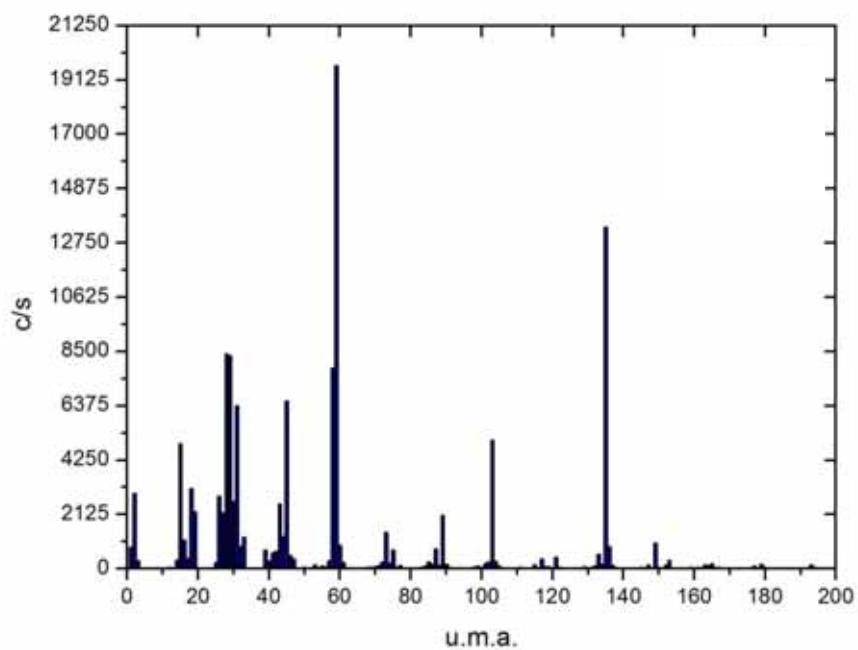
Nos espectros apresentadas nas figuras 35, 36 e 37 a potência foi mantida a 15 W e as pressões de operação foram de 50, 70 e 100 mTorr, respectivamente, considerando uma pressão de base de 10 mTorr, limite em que a bomba mecânica operou. Em todos os casos, o espectrômetro foi operado no modo de análise de íons.

Figura 35 - Espectro de massa do plasma a partir de diglime a 50mTorr (40mTorr de diglime) e 15W com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS. Escala de 0 a 200 u.m.a..



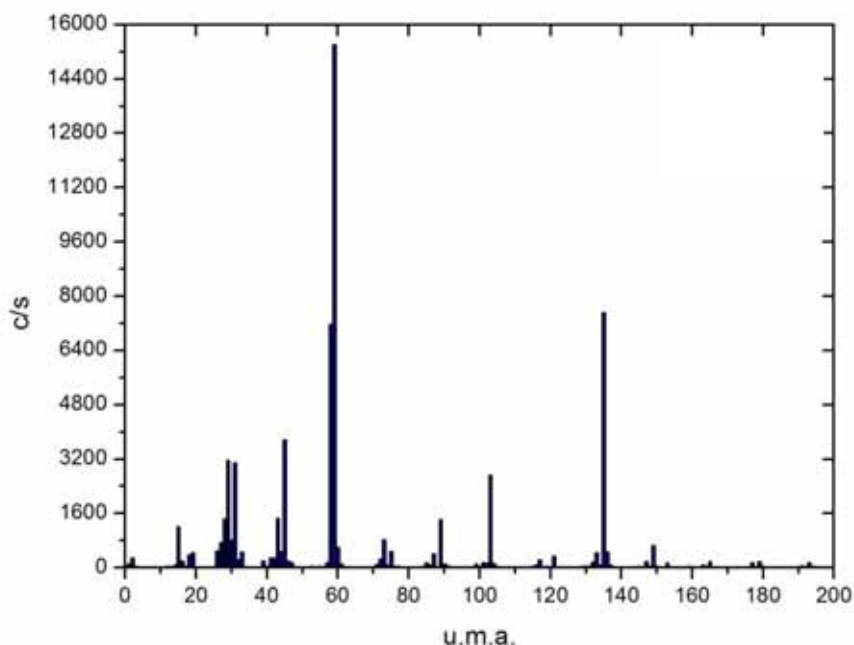
Fonte: (Autor)

Figura 36 - Espectro de massa do plasma de diglime a 70mTorr (60mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS. Escala de 0 a 200 u.m.a..



Fonte: (Autor)

Figura 37 - Espectro de massa do plasma de diglime a 100mTorr (90mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS. Escala de 0 a 200 u.m.a..

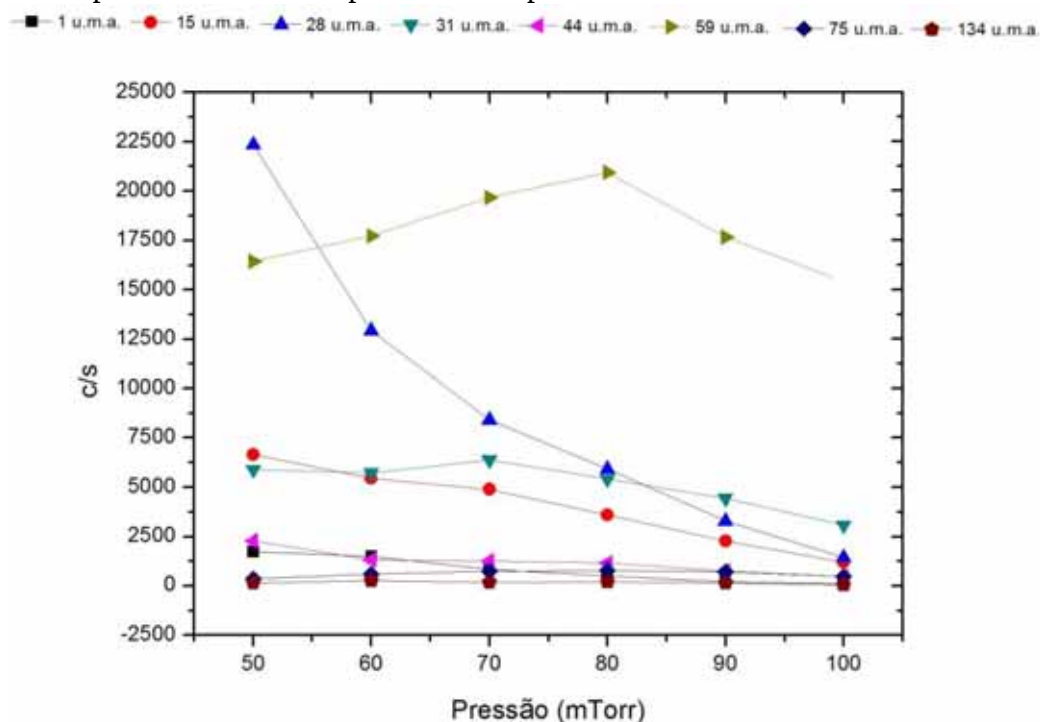


Fonte: (Autor)

Quando a pressão era aumentada, observava-se o contrário do comportamento observado para o aumento da potência. As espécies de menor massa passam a ter suas contagens diminuídas em relação às mais massivas. Isso se deve novamente ao fato de que o livre caminho médio percorrido pelos elétrons no meio se torna menor, adquirindo menos energia entre as colisões, diminuindo assim a frequência com que os processos de fragmentação e ionização ocorram.

O acompanhamento das espécies com o aumento da pressão pode ser observado na figura 38, onde a potência de operação foi mantida a 15 W.

Figura 38 - Gráfico ponto a ponto da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglme quanto a variações pressão de operação. Potência aplicada mantida a 15W, 10 mTorr de pressão de base e espectrômetro operando em modo de análise de íons.

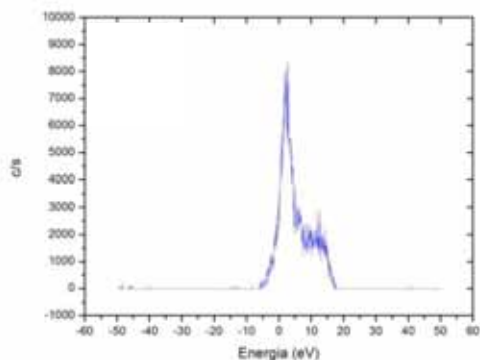


Fonte: (Autor)

Um fato observado é que, mesmo com a diminuição do livre caminho médio, algumas espécies apresentam picos de contagens em pressões intermediárias. Isso sugere que os canais pelos quais estas espécies são criadas são favorecidos a estas condições, sejam eles originados de fragmentações ou recombinações. O comportamento destes valores será correlacionado com os dados obtidos para a temperatura eletrônica através da técnica de sonda de Langmuir que serão apresentados adiante.

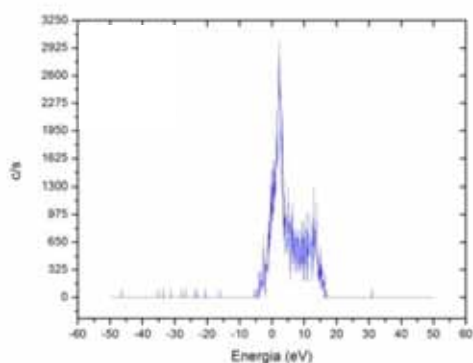
Também foram feitos espectros de energia de algumas espécies em diferentes condições de pressão sobre a mesma potência. As figuras 39 e 40 são espectros de energia para a espécie de 15 u.m.a. a 15 W para as pressões de 50 e 100 mTorr, respectivamente. O mesmo ocorre para as figuras 41 e 42 onde a espécie é a de 44 u.m.a. e também para a de 59 u.m.a. nas figuras 43 e 44.

Figura 39 - Espectro de energia da espécie 15 u.m.a. a 50mTorr (40mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



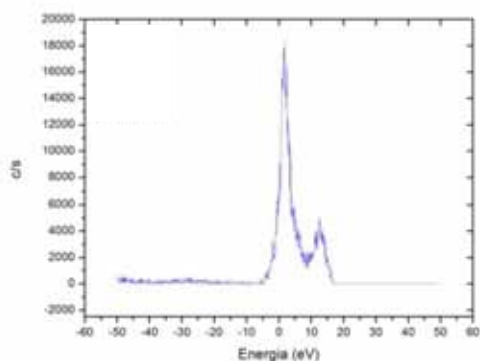
Fonte: (Autor)

Figura 41 - Espectro de energia da espécie 44 u.m.a. a 50mTorr (40mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



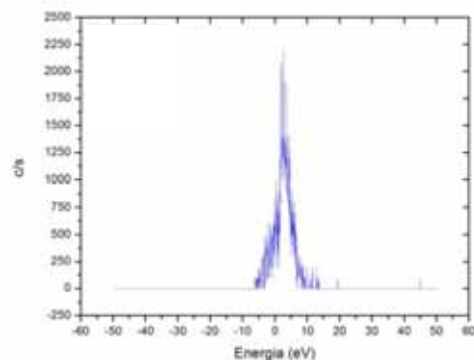
Fonte: (Autor)

Figura 43 - Espectro de energia da espécie 59 u.m.a. a 50mTorr (40mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



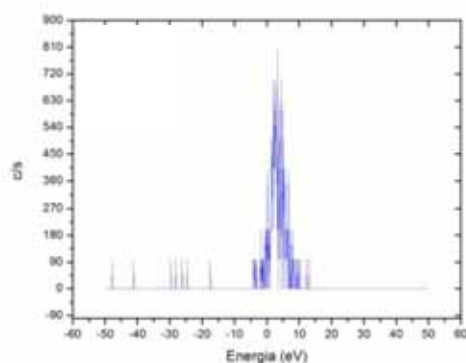
Fonte: (Autor)

Figura 40 - Espectro de energia da espécie 15 u.m.a. a 100mTorr (90mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



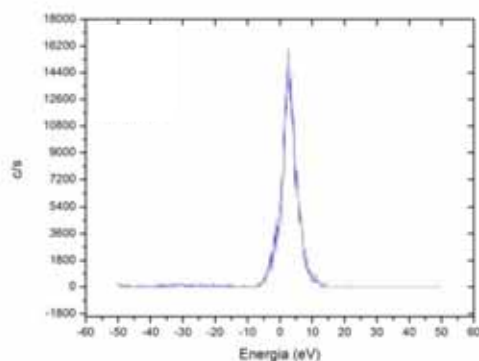
Fonte: (Autor)

Figura 42 - Espectro de energia da espécie 44 u.m.a. a 100mTorr (90mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



Fonte: (Autor)

Figura 44 - Espectro de energia da espécie 59 u.m.a. a 100mTorr (90mTorr de diglime) e 15W de potência com espectrômetro operando em modo +ionsSIMS.



Fonte: (Autor)

Os picos de contagens observados para as espécies tanto a 50 quanto a 100 mTorr se apresentam, aproximadamente, sobre o mesmo valor de energia, garantindo mais uma vez que nenhuma destas espécies esteja sendo favorecida ao passarem pelo filtro de energia.

Outro fato observado é um pequeno recuo na distribuição para menores valores de energia. Neste caso o campo elétrico experimentado pelos íons é o mesmo. Logo, este comportamento pode ser explicado considerando que, durante as colisões, os elétrons além de fragmentarem e ionizarem as moléculas do monômero, também transferem parte de sua energia cinética a estas espécies, e para o caso de pressões mais elevadas, eles possuem menos energia disponível para o processo.

Uma peculiaridade observada nos espectros de energia a baixas pressões é a presença de um segundo pico de energia. Ele pode ser interpretado como uma segunda população que possui a mesma razão massa/carga, podendo ter uma estrutura química diferenciada ou ser a mesma espécie, porém oriunda de outros processos. Quando a pressão é aumentada estes picos desaparecem, ou seja, os canais pelos quais estas espécies eram produzidas foram desfavorecidos ou mesmo desapareceram.

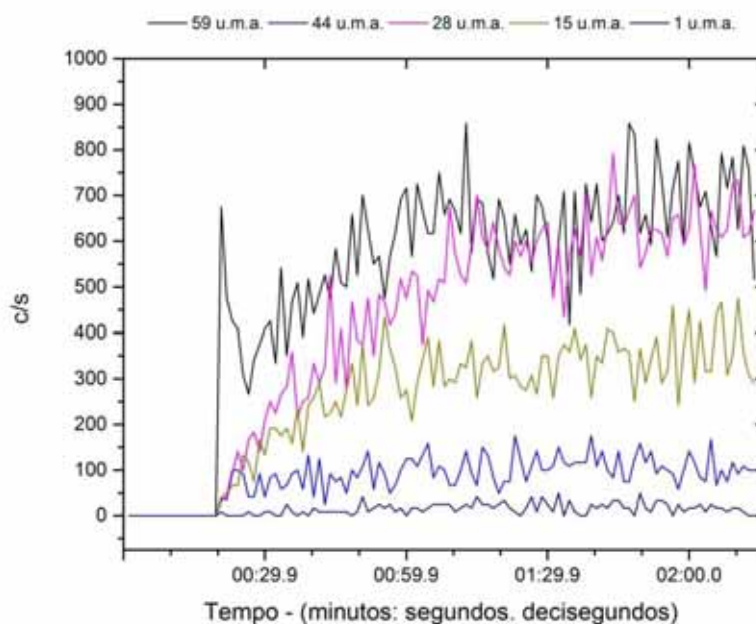
4.4 TRANSIÇÕES DURANTE O INÍCIO DE DESCARGAS DE DIGLIME

Um fato observado nas descargas de diglime é que logo após o estabelecimento da potência de operação, a pressão no interior do reator apresentou uma queda, que depende diretamente do valor ajustado na fonte de alimentação. Entretanto esta queda não se dá de forma brusca, como será discutido a seguir.

4.4.1 Acompanhamento das espécies em função do tempo durante a transição

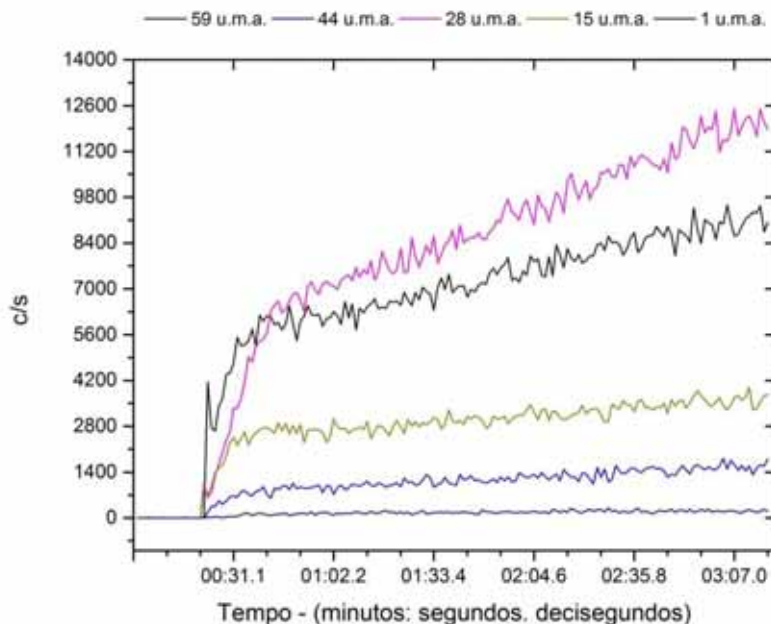
Nas figuras 45 e 46 observa-se através dos espectros obtidos pela técnica MID a transição de descargas de diglime quando foram estabelecidas as potências de 5 e 15 W, respectivamente, para a pressão de 80 mTorr de diglime antes do início da descarga.

Figura 45 - Gráfico MID da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime durante a transição do início da descarga. Deu-se início à descarga, a 5W de potência, 20 segundos após o espectrômetro entrar em operação. Pressão de operação mantida a 80 mTorr (70 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.



Fonte: (Autor)

Figura 46 - Gráfico MID da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime durante a transição do início da descarga. Deu-se início à descarga, a 15W de potência, 20 segundos após o espectrômetro entrar em operação. Pressão de operação mantida a 80 mTorr (70 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.



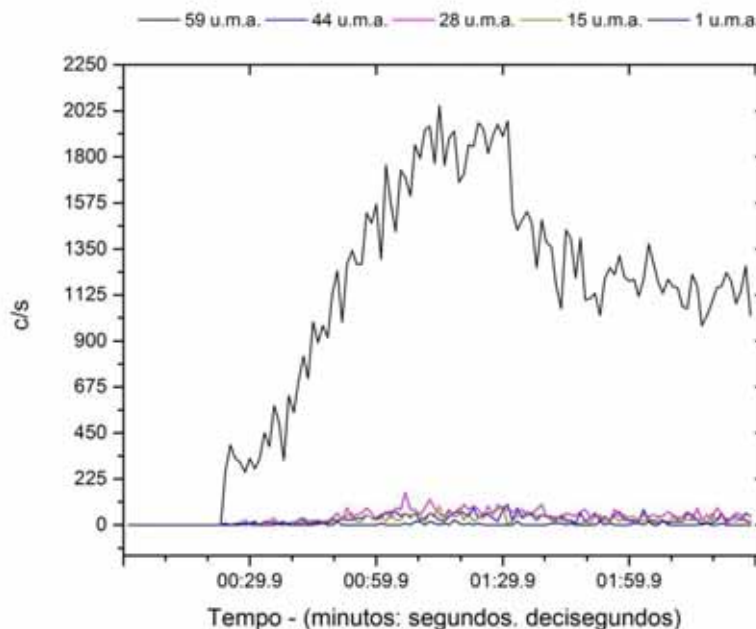
Fonte: (Autor)

As descargas foram iniciadas 20 segundos depois que o espectrômetro era posto em operação e como foi utilizado o modo de análise de íons, não se observaram contagens de espécies até esse momento.

Como pode ser observado, o tempo para que as espécies da descarga se estabilizassem foi de aproximadamente 2 minutos. Que era exatamente o mesmo tempo que as leituras do medidor de pressão levaram para se estabilizar.

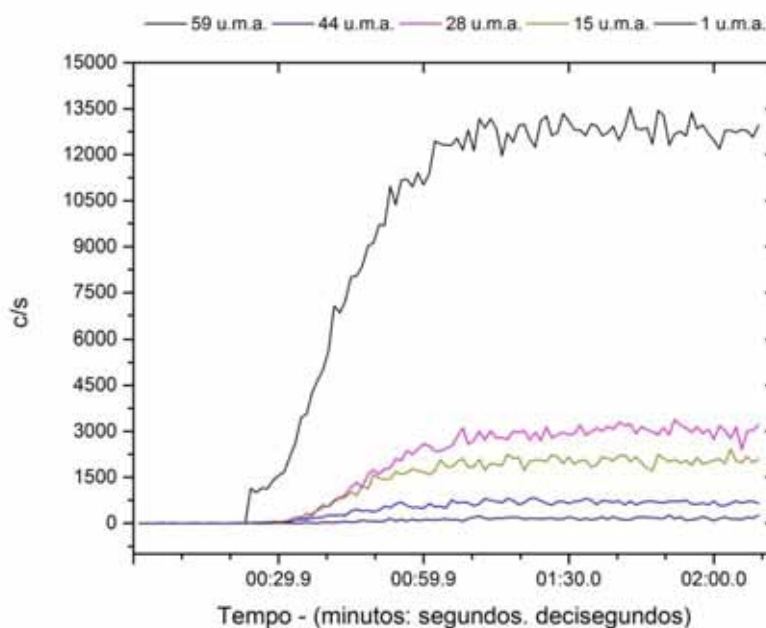
O mesmo comportamento foi observado quando as pressões iniciais antes da descarga eram de 160 mTorr, o que pode ser visto nos espectros das figuras 47 e 48 onde foram estabelecida as potências de 5 e 15 W, respectivamente.

Figura 47 - Gráfico MID da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime durante a transição do início da descarga. Deu-se início à descarga, a 5W de potência, 20 segundos após o espectrômetro entrar em operação. Pressão de operação mantida a 160 mTorr (150 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.



Fonte: (Autor)

Figura 48 - Gráfico MID da evolução das principais espécies oriundas de plasmas de diglime durante a transição do início da descarga. Deu-se início à descarga, a 15W de potência, 20 segundos após o espectrômetro entrar em operação. Pressão de operação mantida a 160 mTorr (150 mTorr de diglime) e espectrômetro operando em modo de análise de íons.



Fonte: (Autor)

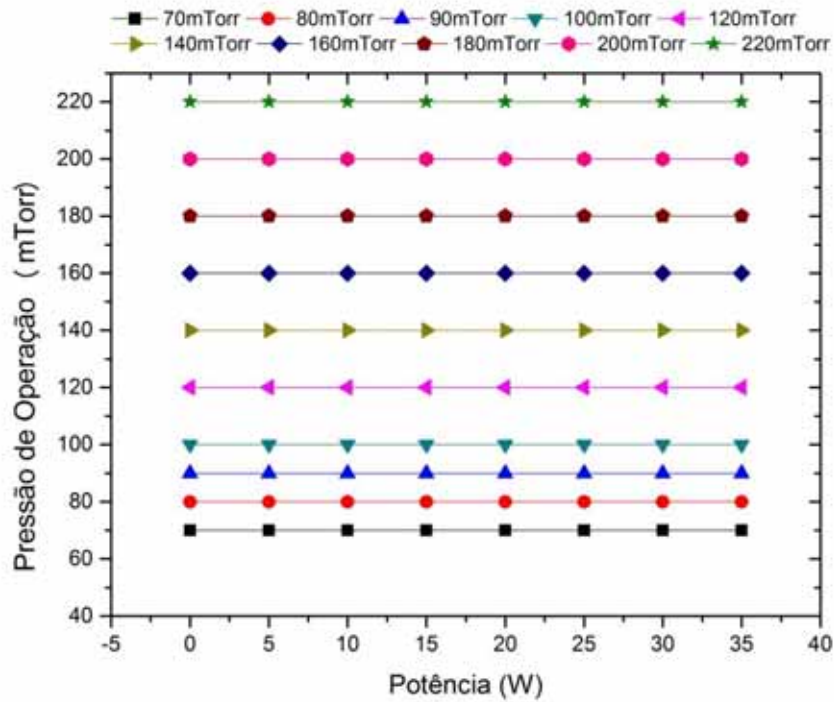
A diferença é que a pressões maiores, o tempo de estabilização se dá em aproximadamente 1 minuto e de forma geral, a relação entre as espécies muda por motivos já comentados na seção 8.3, como comportamento do livre caminho médio.

4.4.2 Acompanhamento da pressão de operação durante a transição sem o uso do espectrômetro de massa

Sempre que são observadas quedas nas pressões de operação de plasmas excitados por radiofrequência, associa-se a essas, potências refletidas para a rede elétrica devido ao fato da impedância dos plasmas impedir que todo sinal da fonte seja transferido para a descarga. Entretanto, geralmente dispõe-se de casadores de impedâncias que permitem que o mínimo de potência seja transferida para a rede elétrica e conseqüentemente para os aparelhos de medição.

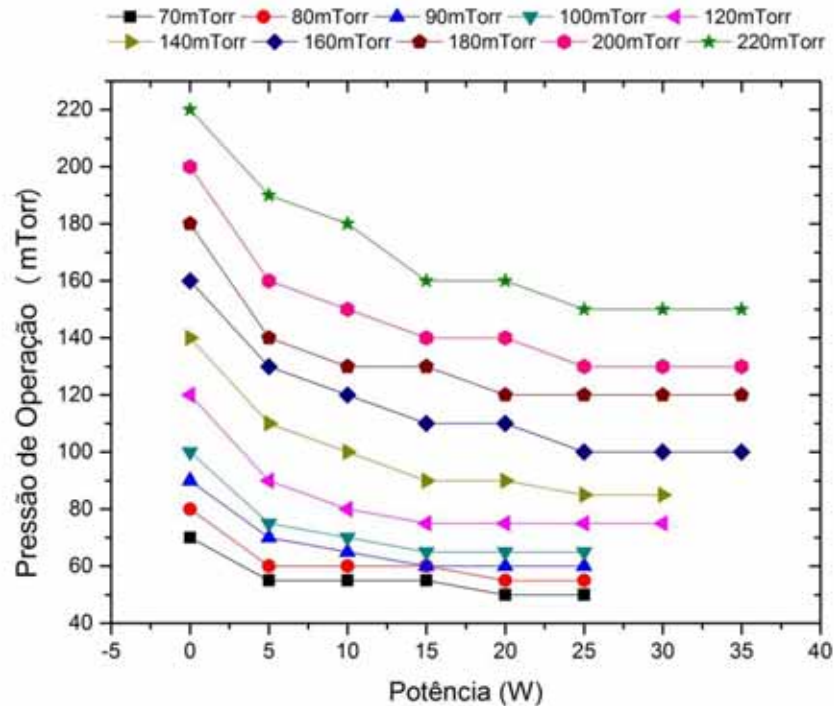
Para verificar se isso realmente aconteceu neste trabalho, foram realizados plasmas de argônio para diferentes pressões iniciais antes da descarga, ou seja, a pressão era anotada antes do início da descarga e durante o processo de descarga. As pressões eram anotadas a cada alteração de potência e construiu-se o gráfico apresentado na figura 49. O mesmo processo foi realizado para plasmas a partir de diglme e os resultados são apresentados na figura 50.

Figura 49 - Gráfico do comportamento da pressão de operação de plasmas de argônio quanto a variações na potência. As pressões nessa legenda correspondem às condições sem descarga.



Fonte: (Autor)

Figura 50 - Gráfico do comportamento da pressão de operação de plasmas de diglime quanto a variações na potência. As pressões nessa legenda correspondem às condições sem descarga.



Fonte: (Autor)

Como pode ser observado a partir dos gráficos de pressão de operação do argônio, de fato as leituras dos medidores de pressão não foram alteradas quando diferentes potências eram estabelecidas para a descarga. Assim, não se pode afirmar que as variações observadas para plasmas a partir de diglime eram causadas pela influência da radiofrequência na rede.

Quando se dá início à descarga de diglime, as espécies geradas pelos processos do plasma começam a se depositar nas paredes do reator, assim cria-se uma competição entre o fluxo de entrada do monômero no reator, a bomba de vácuo e a deposição polimérica. Quando é atingido o equilíbrio, a pressão se estabiliza, porém em menores valores, pois agora o processo de deposição consome parte das espécies presentes no meio, o que não faz contradição aos espectros MID apresentados na seção 4.4.1, devido à diminuição do livre caminho médio.

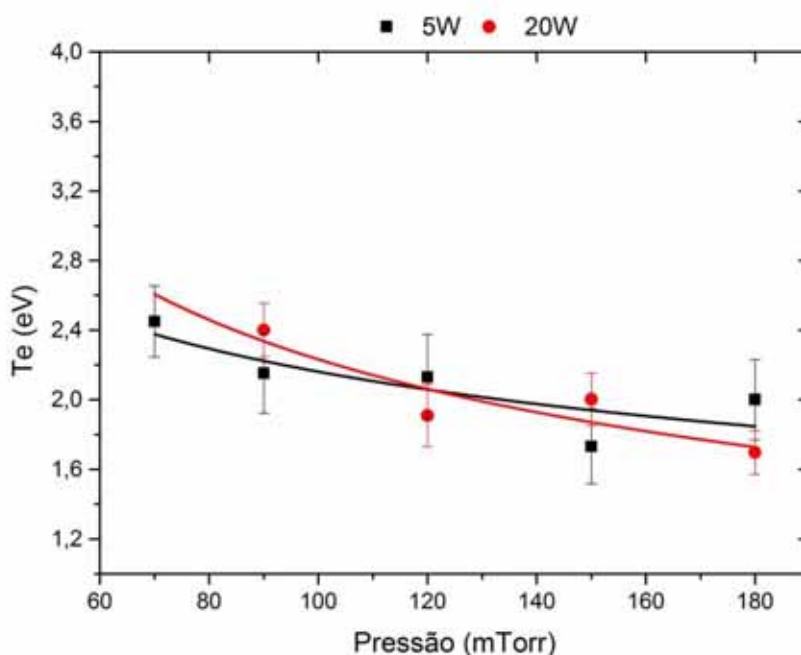
Conforme se aumenta a potência aplicada, as pressões voltam a cair devido ao fato de que, como nestas condições as quantidades de espécies quimicamente ativas são maiores, o processo de deposição se torna mais intenso.

Assim, sempre que se desejar determinada pressão de operação do plasma, ela deve ser ajustada após o início da descarga.

4.5 TEMPERATURA ELETRÔNICA – SONDA DE LANGMUIR

A figura 51 mostra o comportamento da temperatura eletrônica em função da pressão de operação do sistema para duas potências diferentes de 5 e 20 Watts. Independentemente destas potências, observa-se nesta figura um decréscimo da temperatura eletrônica conforme aumentamos a pressão de operação. Este fato pode ser associado ao livre caminho médio dos elétrons no sistema. Ele diminui progressivamente enquanto a pressão aumenta. Com a diminuição do livre caminho médio, na média, uma população de elétrons perde energia em processos principalmente inelásticos. Esta diminuição de energia está diretamente vinculada com a temperatura eletrônica que decresce nas condições em que a energia total decresce.

Figura 51 - Variação da temperatura eletrônica de plasmas de diglime quanto a variações na pressão de operação para 5 e 20W de potência aplicada.

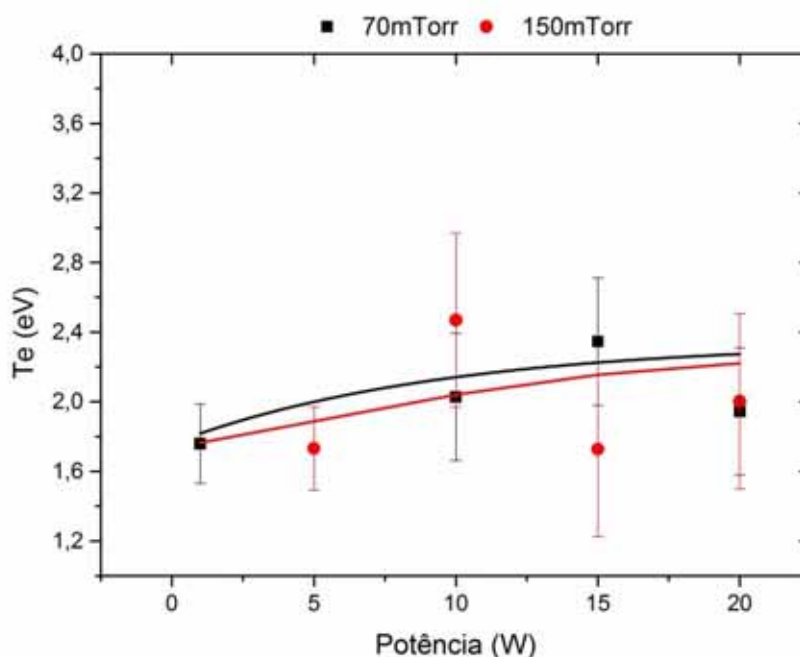


Fonte: (Autor)

Pode-se correlacionar este decréscimo na temperatura eletrônica com o comportamento de algumas espécies químicas observadas pela espectrometria de massa através da figura 38. Observou-se uma redução total das contagens para pressões mais elevadas. É provável que com a diminuição da temperatura eletrônica parte dos elétrons não consiga mais atingir energia suficiente para participar de processos de fragmentação e ionização, diminuindo assim a contagem das espécies. Isto favorece a perda mais rápida de espécies menos massivas.

Na figura 52 observa-se o comportamento da temperatura eletrônica em função da potência de operação do plasma em duas condições diferentes de pressão, 70 e 150 mTorr.

Figura 52 - Variação da temperatura eletrônica de plasmas de diglime quanto a variações na potência aplicada para as pressões de operação de 70 e 150mTorr.



Fonte: (Autor)

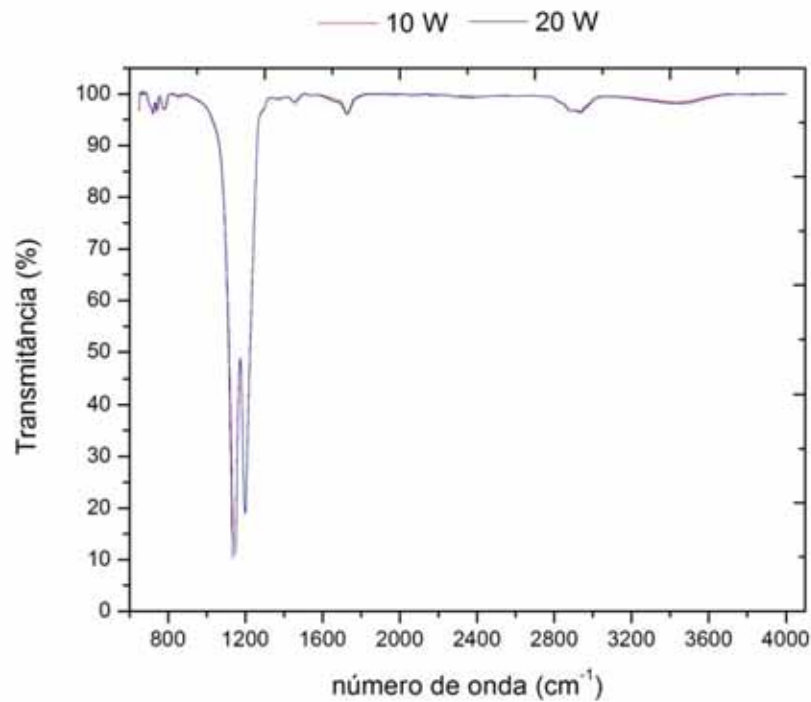
Em ambos os casos a temperatura eletrônica aumentou, com comportamentos muito semelhantes. Para isto os elétrons ganham energia no processo. Este ganho de energia, que reflete no aumento da temperatura, pode ser proveniente do aumento do campo elétrico quando é aumentada a potência responsável pelo plasma.

É importante notar que de forma direta ou indireta, este resultado pode ser associado à espectrometria de massa principalmente com as figuras 27 e 28, onde foi observado um aumento na contagem de várias espécies químicas quando se aumentava a potência de operação do plasma. Neste caso a população mais energética de elétrons passa a ser maior numa curva de distribuição eletrônica, contribuindo para os processos do plasma.

4.6 ESTRUTURAS MOLECULARES DE FILMES FINOS OBTIDOS DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA A PARTIR DO DIGLIME

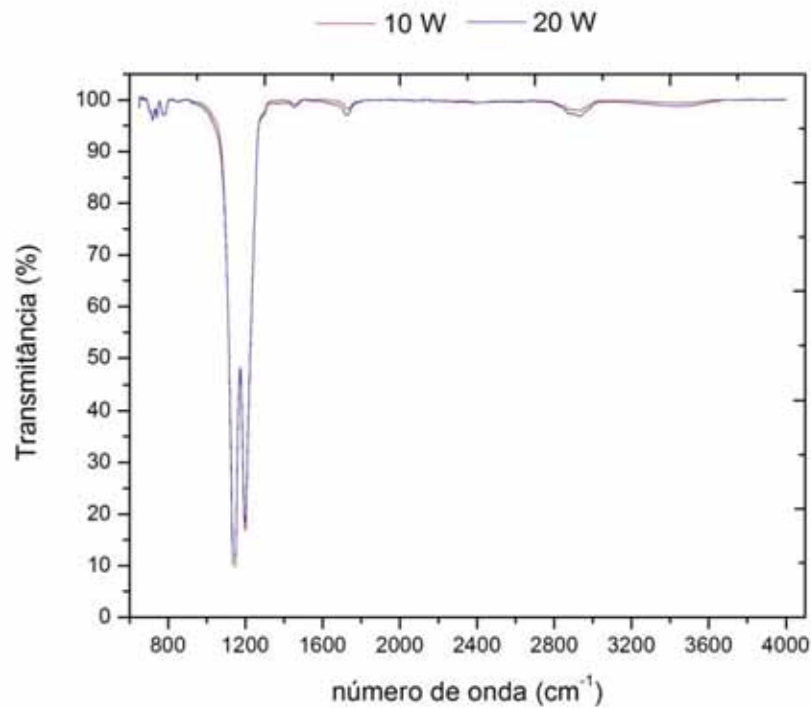
As figuras 53, 54 e 55 mostram espectros infravermelhos de filmes poliméricos depositados nas potências de 10 e 20W obtidos nas pressões de 70, 90 e 120 mTorr, respectivamente. Em todos os espectros, as vibrações moleculares observadas foram as mesmas, tanto para diferentes condições de potências como de pressões de deposição. Isto implica que nestes intervalos de potência e de pressão, o material polimérico se mostra muito semelhante. Apesar dos grupos funcionais serem os mesmos, os filmes poliméricos não são iguais, pois as intensidades relativas das vibrações moleculares, embora pequenas para cada tipo de filme preparado em diferentes condições, diferem-se umas das outras. As absorções em torno de 2960 e 2900 cm^{-1} são associadas a modos de estiramento C-H em grupos CH_3 e CH_2 respectivamente. A banda de absorção entre 1750 e 1650 cm^{-1} é devido a estiramento C=O. Absorções muito fracas são observadas entre 1450 e 1380 cm^{-1} devidos a modos de vibrações C-H em grupos CH_2 e CH_3 respectivamente. Há uma banda na região entre 1200 e 1000 cm^{-1} associada a modos de vibrações C-O e C-O-C que estão sobrepostas pelo mesmo tipo de vibração do substrato de teflon que nesta região é muito intensa. Uma banda mais larga entre 3600 e 3200 cm^{-1} também se encontra presente nas estruturas moleculares dos polímeros, associada a grupo hidroxila OH. O monômero diglime é formado unicamente por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio e suas ligações químicas são todas ligações simples e não há átomo de hidrogênio ligado a átomo de oxigênio e átomo de carbono formando ligação dupla com átomo de oxigênio como pode ser visto na representação estrutural do diglime mostrado na figura 8. Logo, a existência de grupos hidroxila OH e carbono duplamente ligado a oxigênio nos filmes poliméricos está associado ao fato do polímero feito a plasma ser crescido principalmente por reações entre radicais livres (YASUDA, 1978). Desta forma estes tipos de ligações presentes nos polímeros podem ocorrer durante o processo de deposição com rearranjo de recombinações e/ou ao contato com o meio ambiente quando os filmes são retirados do reator, capturando oxigênio do meio ambiente que pode se ligar a radicais livres que ainda possam existir nos polímeros mesmo após o processo de deposição.

Figura 53 - Espectro de absorção na região do infravermelho para filmes finos obtidos de descargas de diglime depositados sobre substratos de teflon a 70mTorr de pressão.



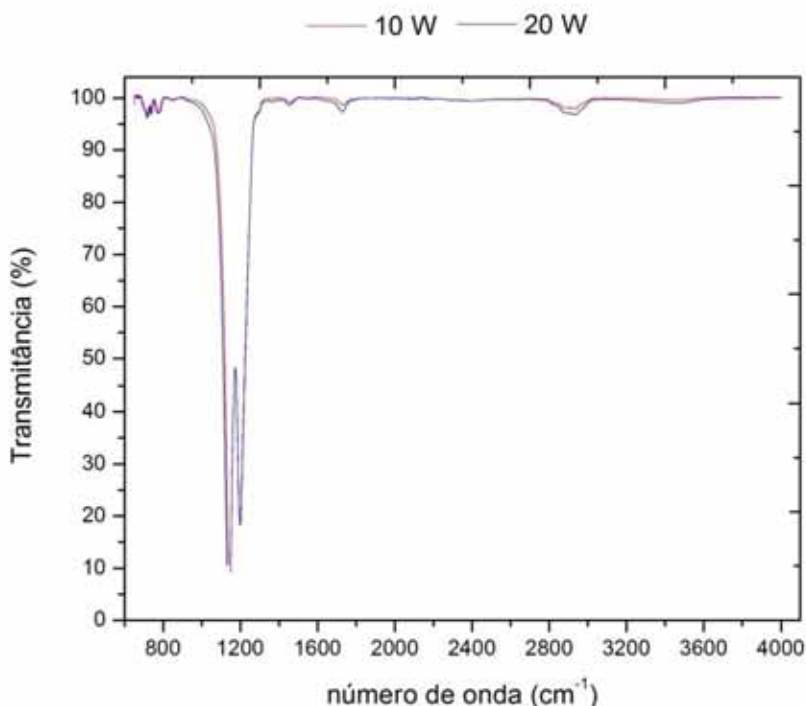
Fonte: (Autor)

Figura 54 - Espectro de absorção na região do infravermelho para filmes finos obtidos de descargas de diglime depositados sobre substratos de teflon a 90mTorr de pressão.



Fonte: (Autor)

Figura 55 - Espectro de absorção na região do infravermelho para filmes finos obtidos de descargas de diglime depositados sobre substratos de teflon a 120mTorr de pressão.



Fonte: (Autor)

4.7 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

As figuras 56 e 57 apresentam gráficos de ângulo de contato e energia de superfície, respectivamente, para 10 e 20 W de potência aplicada, de filmes poliméricos medidos imediatamente após saírem da câmara de deposição. Já os resultados apresentados na figura 58 correspondem a medidas de ângulo de contato e na figura 59 de energia de superfície com as medições feitas 20 dias após os filmes estarem expostos ao meio ambiente.

Em ambos os casos, para as medidas de ângulo de contato feitas imediatamente após a deposição e 20 dias mais tarde foi observado um comportamento semelhante entre elas, tanto para as amostras produzidas na potência de 10 W quanto àquelas produzidas na potencia de 20 W. Fato semelhante também foi observado para as medidas de energia de superfície das amostras quando saídas do reator e 20 dias após expostas ao meio ambiente, tanto para aquelas produzidas a 10 W ou 20 W.

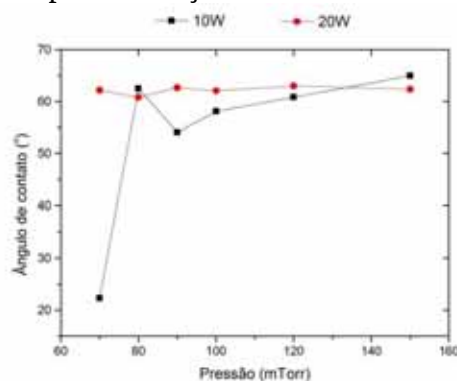
Pode-se observar nos gráficos das figuras em que constam as medidas de ângulo de contato um comportamento crescente no valor do ângulo de contato quando a pressão aumenta 70 a 150 mTorr e um decréscimo nos valores das energias de superfície para esse mesmo intervalo de pressão.

Os resultados para ângulo de contato crescente e energia de superfície decrescente são consistentes, pois se um aumenta o outro necessariamente deve decrescer como visto nas equações 21, 22 e 23. Tanto para potências de 10 W quanto de 20 W os valores de ângulo de contato para cada pressão diferente de deposição foram bastante próximos, o mesmo ocorrendo também para as energias de superfície. Isto é um indicativo de que as estruturas dos materiais e suas superfícies são muito semelhantes.

O aumento dos valores de ângulo de contato com o aumento na pressão de deposição está relacionado com modificações nas estruturas e superfícies dos polímeros depositados nas diferentes condições e pressão, o mesmo ocorrendo com o decréscimo de suas energias de superfície.

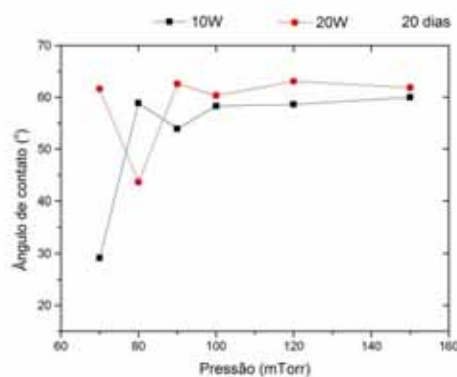
Este fenômeno pode ser explicado em função da diminuição de grupos polares nos polímeros quando eles são produzidos em pressões mais elevadas, com isso diminuindo suas molhabilidades, mesmo estando expostos ao meio ambiente. Isto é razoável supor, pois se comparar estes resultados com os grupos OH e H₂O observados na espectrometria de massa, assim como na região entre 3600-3200 cm⁻¹ dos espectros infravermelhos, estas espécies e estes grupos diminuem gradativamente para os materiais depositados a pressões mais elevadas.

Figura 56 - Comportamento do ângulo de contato com a água quanto à variação da pressão de operação dos polímeros produzidos em descarga de diglime depositados sobre substratos de vidro logo após a polimerização.



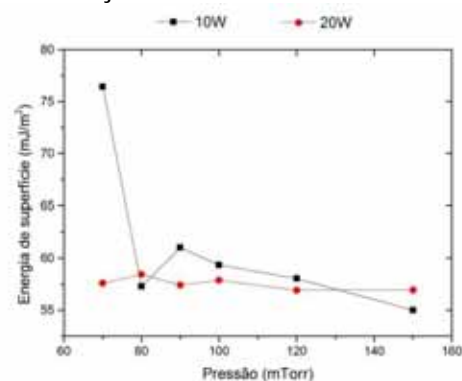
Fonte: (Autor)

Figura 58 - Comportamento do ângulo de contato com a água quanto à variação da pressão de operação dos polímeros produzidos em descarga de diglime depositados sobre substratos de vidro 20 dias após a polimerização.



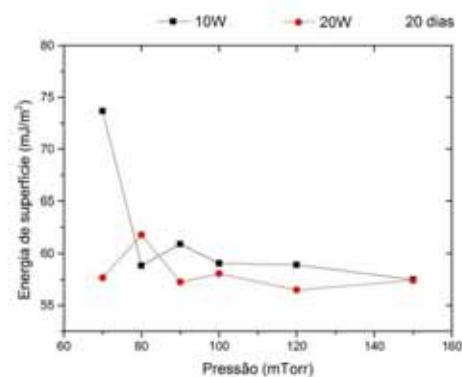
Fonte: (Autor)

Figura 57 - Comportamento da energia de superfície quanto à variação da pressão de operação dos polímeros produzidos em descarga de diglime depositados sobre substratos de vidro logo após a polimerização.



Fonte: (Autor)

Figura 59 - Comportamento da energia de superfície quanto à variação da pressão de operação dos polímeros produzidos em descarga de diglime depositados sobre substratos de vidro 20 dias após a polimerização.



Fonte: (Autor)

5 CONCLUSÃO

Através da espectrometria de massa puderam ser observadas as espécies ionizadas provenientes de plasmas a partir de diglime, sendo que as principais, 1, 15, 28, 31, 44, 59 e 75 u.m.a., tiveram seu comportamento acompanhado quanto a variações nos parâmetros das descargas. As principais relações observadas foram que: com o aumento da potência de 1 para 40 W há uma tendência de que espécies com menor razão massa/carga comecem a apresentar contagens mais significantes nos espectros, fato que pôde ser correlacionado com as medidas realizadas com a sonda de Langmuir onde a energia cinética dos elétrons apresentou comportamento progressivo com a elevação da potência, fazendo com que maior parte da população eletrônica participasse dos processos de fragmentação. Neste caso, estes comportamentos são creditados ao campo elétrico experimentado pelos elétrons, que se torna mais intenso a potências maiores; o comportamento tanto destas espécies quanto da temperatura eletrônica foi basicamente o contrário quando a pressão de operação foi elevada de 50 a 180 mTorr. Credita-se este comportamento à diminuição do livre caminho médio, fazendo com que parte da população eletrônica não mais consiga atingir energia necessária para participar dos processos do plasma.

Ainda foi observado pela técnica MID o comportamento do início das descargas. Esta auxiliou na compreensão do fato da pressão de operação apresentar uma queda quando se iniciava a descarga e foi constatado que sempre que se desejarem determinados parâmetros do plasma, estes devem ser reajustados logo após o estabelecimento da potência aplicada.

Foram observadas bandas de absorção na faixa do infravermelho dos filmes obtidos através de plasmas de diglime em condições de 10 e 20 W para as pressões de 70, 90 e 120 mTorr. As bandas se encontravam entre os comprimentos de onda de 2960 a 2900 cm^{-1} e 1450 a 1380 cm^{-1} correspondentes a modos de estiramento de ligações C-H ligados a CH_2 e CH_3 , 1750 a 1650 cm^{-1} que estão relacionadas a modos de estiramento de grupos C=O e de 3600 a 3200 cm^{-1} pertencentes a grupos OH. Para todas as condições em que os filmes foram produzidos estas bandas foram observadas, todavia as proporções entre elas eram diferentes. Assim as estruturas moleculares dos filmes se modificaram com as condições de deposição.

Baseado no fato de que nas moléculas de diglime não são encontrados grupos C=O e OH, conclui-se que estes são provenientes de recombinações no plasma e/ou rearranjos nas cadeias do polímero, também podendo ser provenientes do ambiente do laboratório quando as amostras ficam expostas a ele, no caso da hidroxila.

Por fim, a técnica goniométrica revela que apesar dos polímeros apresentarem características semelhantes quando a potência é variada de 10 para 20 W, o mesmo não ocorre para variações de pressão, sendo que o ângulo de contato variou de 20 para 65°, aproximadamente, quando a pressão aumentava de 50 para 150 mTorr. Este comportamento pôde ser relacionado ao que se observou com os grupos de hidroxilas presentes nos espectros infravermelhos, sendo que estes se tornavam mais significativos para pressões menores. Fato também observado nos espectros de massa quando se analisa a espécie de 17 u.m.a.. Foi acompanhada deste comportamento uma redução na energia de superfície dos polímeros, que pode ser creditada à maior mobilidade nas cadeias poliméricas dos filmes sintetizadas em um ambiente onde espécies mais massivas são predominantes se tornam menos entrelaçadas. Os filmes apresentaram praticamente as mesmas características 20 dias após sua produção

De forma geral, todos os filmes gerados através de plasmas polimerizantes de diglime apresentaram caráter hidrofílico, o que os torna viáveis para aplicações em que esta característica é desejada, como na área da biomédica já que estes têm também como característica a biocompatibilidade.

Na literatura são escassos os trabalhos onde são empregadas as técnicas de caracterização de plasmas juntamente com os estudos dos polímeros gerados através de descargas do monômero diglime, justificando os avanços que as investigações feitas neste trabalho podem gerar visto as possíveis aplicações destes materiais.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6th ed. California: John Wiley & Sons, 1997.

ALBREAD, R. E.; SHIMPT, W. C. **Plasma surface modification of polymers: Relevance to Adhesion**. New York: Academic Press, 1994.

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

BARTELEGA, J. M. S. T.; KAYAMA, M. E. **Produção e caracterização elétrica de plasma polimerizantes e não-reativos num reator de processamentos de materiais**. 1996. 125f. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 1996.

BELLAMY, L. J. **The infrared spectrum of complex organic molecules**. New York: Wiley & Sons, 1958.

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

BIGANSOLLI, A. R. **Emprego de diagnósticos ópticos e de massa em plasmas de argônio/dietilenoglicoldimetileter e trietilenoglicoldimetileter**. 2001. 143f. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2001.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamental of plasma physics**. New York: Springer-Verlag, 2004.

CHEN, F.F. Langmuir probe analysis for high density plasmas. **American Institute of Physics**. v. 8, i. (6), p. 3029 – 3041, 2001.

CHEN, F. F. Langmuir probes in RF plasma: surprising validity of OML theory. **Plasma Sources Sci. Technol.** v. 18, n. 035012, p. 1 – 13, 2009.

CHEN, F. F.; CHANG, J. P. **Lectures notes on principles of plasma processing**. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003.

D'AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment and etching of polymers**. Boston: Academic Press, 1990.

FAUCHAIS, P. **Progress in plasma processing of materials**. London: Begell House, 2001.

GORDON, A. J.; FORD, R. A. **The chemist's companion, a handbook of practical data, techniques and references**. New York: Wiley – Interscience, 1972.

HIDEN ANALYTICAL LIMITED. **EQP/EQS analyzer operator's manual**. Issue: B. Warrington, 1997

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

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

JEON, S. J.; EOM G. S.; KIM, J. H.; CHOE, W. Multichannel rf-compensated Langmuir probe array driven by a single bias supply. **American Institute of Physics**. v. 73 (2), p. 277 - 283, 2001.

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

LEE, T. A. **A beginner's guide to mass spectrometry interpretation**. New York: John Wiley & Sons, 2003.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and materials processing**. London: John Wiley & Sons, 1994.

LINNANE, S.; HOPKINS, M. B. Analysis of an uncompensated Langmuir probe in a radio frequency plasma. **Plasma Sources Sci. Technol.** v. 18, n. 045017, p 1 – 8, 2009.

MARINS, N. M. S.; RANGEL, E. C. **Efeito da incorporação de flúor nas propriedades de superfície de filmes de a-C-H**. 2010. 141f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MERLINO, R. L. Understanding Langmuir probe current-voltage characteristics. **Am. J. Phys.** v. 75 (12), p. 1078 – 1085, 2007.

MONTASER, A. **Inductively coupled plasma mass spectrometry**. New York: Wiley-VCH, 1998.

O'HANLON, J. F. **A user guide to vacuum technology**. 2nd ed. New York: Wiley & Sons, 1989.

RAMÉ-HART. **Glossary of surface science terms**, 2014. Disponível em: <www.ramehart.com/glossary/html> Acesso em 14 jan. 2015.

RATNER, B. D. New ideas in biomaterials science - a path to engineered biomaterials. **J. Biom. Mat. Research**. v. 27, p. 837 – 850, 1993.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3^a ed. New York: Wiley & Sons, 1979.

SUGAWARA, M. **Plasma etching fundamentals and applications**. Oxford University Press, 1998.

TEIXEIRA, A. P. G. C.; HONDA, R. Y. **Caracterização topográfica e estrutural de filmes poliméricos provenientes de acetileno (C₂H₂) depositados a plasma sobre substratos lisos e rugosos**. 2003. 71f. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2003.

VANDERMASS, J. M. **Basic infrared spectroscopy**. London: Heyden-Sadtler, 1970.

WILLIAMS, D. H.; FLEMING I. **Spectroscopy methods in organic laboratory techniques: a contemporary approach**. Philadelphia: Sauders College, 1982.

YASUDA, H. Glow discharge polymerization. In: VOSSEN, J. L.; KERN, W. **Thin film processes**. 1st ed, New York: Academic Press, 1978, cap. IV-2, p 361 – 396.

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

APÊNDICE A

TRABALHOS ACEITOS, PUBLICADOS E SUBMETIDOS DURANTE A VIGÊNCIA DESTA PESQUISA.

MOREIRA JÚNIOR, P. W. P. ; HONDA, R. Y. ; MOTA, R. P. . Chemical Species from Diethylene Glycol-Dimethyl Ether/Argon Discharges Investigated at Low Pressure by Mass Spectrometry. In: 13th European Vacuum Conference & 9th Iberian Vacuum Meeting & 7th European Topical Conference on Hard Coatings, 2014, Aveiro, Portugal.

HONDA, R Y ; MOREIRA JÚNIOR, P. W. P. ; KODAIRA, F.V.P. ; KAYAMA, M E ; KOSTOV, K.G. ; ALGATTI, M A ; MOTA, R.P. . Chemical Species and Electron Temperature of Diglyme Plasmas. In: XXXV CBRAVIC - 35th Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2014, Natal. Congress proceedings - XXXV CBRAVIC, 2014. v. 1.

HONDA, R Y ; MOREIRA JÚNIOR, P. W. P. ; MOTA, R P ; KOSTOV, K G ; ALGATTI, M A ; KAYAMA, M E . INTERPRETAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA PRESSÃO DE PLASMAS DE DIGLIME. 2013. Ilhéus - BA; XXXIV CBRAVIC.

APÊNDICE B

TRABALHOS ACEITOS, PUBLICADOS E SUBMETIDOS QUE CONTRIBUÍRAM PARA O INÍCIO DESTA PESQUISA.

ALGATTI, M A ; MOTA, R P ; JÚNIOR, P W P MOREIRA ; HONDA, R Y ; KAYAMA, M E ; KOSTOV, K G . Study of RF-excited Diethylene Glycol Dimethyl Ether Plasmas by Mass Spectrometry. Journal of Physics. Conference Series (Online), v. 406, p. 012016, 2012; Meio de divulgação: Digital. Homepage: ; ISSN/ISBN: 17426596.

MOREIRA JÚNIOR, P. W. P. ; HONDA, R. Y. ; MOTA, R. P. ; Algatti, M. A. ; Kostov, K. G. . INFLUÊNCIA DA INTRODUÇÃO DE ARGÔNIO EM PLASMAS DE DIGLIME. 2012. São José dos Campos / SP; XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência

MOREIRA JÚNIOR, P. W. P. ; HONDA, R. Y. ; MOTA, R. P. ; Kayama, M. E. ; Kostov, K. G. ; Algatti, M. A. ; JEFFERY, L. . CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA DE MASSA. 2011. Itajubá / MG; XXXII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência

MOREIRA JÚNIOR, P. W. P. ; HONDA, R. Y. ; Kayama, M. E. ; Kostov, K. G. ; Algatti, M. A. ; MOTA, R. P. . INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DA DESCARGA SOBRE O ESPECTRO DE MASSA EM UM REATOR A PLASMA. 2010. Campos do Jordão; XXXI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência.