



UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**DENSIFICAÇÃO DE PLASMAS NÃO TÉRMICOS
PROPORCIONADA PELA MAIOR EMISSÃO DE
ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DOS ELETRODOS**

JULIANO SADI SCHOLTZ

JOINVILLE, 2016

JULIANO SADI SCHOLTZ

**DENSIFICAÇÃO DE PLASMAS NÃO TÉRMICOS
PROPORCIONADA PELA MAIOR EMISSÃO DE
ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DOS ELETRODOS**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Luis Cesar Fontana

Coorientador: Marcello Mezaroba

JOINVILLE

2016

S368d

Scholtz, Juliano Sadi

Densificação de plasmas não térmicos proporcionada pela maior emissão de elétrons secundários dos eletrodos / Juliano Sadi Scholtz – 2016.

263 p. : il. ; 21 cm

Orientador: Luiz Cesar Fontana

Coorientador: Marcello Mezaroba

Bibliografia: 213-228 p.

Tese (doutorado) – Universidade do Estado Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2016.

1. Engenharia dos materiais. 2. Metais. 3. Engenharia do plasma. 4. Dinâmica do plasma. I. Fontana, Luiz Cesar. II. Mezaroba, Marcello III. Universidade do Estado Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.16 - 23. ed.

Juliano Sadi Scholtz

**Densificação de Plasmas não Térmicos Proporcionada por
Aumento na Emissão de Elétrons Secundários dos Eletrodos**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais na área de concentração "Ciência e Engenharia de Materiais".

Banca Examinadora

Orientador:



Prof. Dr. Luis César Fontana
CCT/UDESC

Membros



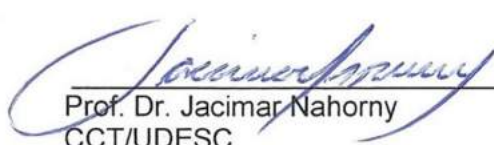
Prof. Dr. Homero Santiago Maciel
ITA



Prof. Dr. Abel André Cândido Recco
CCT/UDESC



Prof. Dr. Roberto Martins de Souza
USP



Prof. Dr. Jacimar Nahorny
CCT/UDESC

Joinville, SC, 25 de agosto de 2016.

Dedico este
trabalho à minha
família e a meus
pais

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, e ao Centro de Ciências Tecnológicas, CCT, pela infraestrutura oferecida.

Ao departamento de Engenharia Mecânica da UDESC pela oportunidade de realização do doutorado.

Aos departamentos de Física e de Engenharia Elétrica da UDESC pela ajuda e pelo acolhimento.

À empresa SCHULZ S.A. pelos horários cedidos e pelo incentivo ao aperfeiçoamento profissional.

À empresa CISER, Companhia Industrial H. Carlos Schneider que, com suporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação de Santa Catarina, FAPESC, auxiliou no financiamento de recursos para o laboratório de PLASMA da UDESC.

Ao Prof. Dr. Luis Cesar Fontana pela orientação, incentivo e instigação das descobertas científicas, cuja confiança, inteligência e conhecimento contagiam e permitem suplantar barreiras que de outro modo seriam intransponíveis.

Ao Prof. Dr. Marcello Mezaroba pela co-orientação, que foi também orientador de mestrado, pelas diversas discussões técnicas e por compartilhar imensurável conhecimento, tanto acadêmico quanto também prático de campo.

Ao Prof. Dr. Abel André Cândido Recco pelo treinamento e orientações na utilização do microscópio AFM.

Ao Prof. Dr. Julio César Sagás por organizar os seminários de iniciação científica que foram de grande valia no processo de sugestões, compartilhamento de experiências, medidas e parâmetros de plasmas.

A todos os professores do programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela

contribuição direta e indireta na realização deste trabalho.

Aos colegas de doutorado Joel Stryhalski e Marcos Fernando Odorczyk pelo suporte nas discussões acadêmicas e realização de artigos.

Ao amigo Alex Ludero pela ajuda na microscopia eletrônica e caracterização dos materiais.

Ao amigo Jean Carlo da Cunha pela ajuda na rotina de software para o teclado do conversor.

A todos os colegas e amigos pela comutação de ideias, informações, experiências e pelo apoio mútuo.

A minha querida mãe Marli e a todos os parentes e amigos que sempre me apoiaram. Lamento pelas ausências e pelos momentos preciosos que deixei de compartilhar com vocês nestes últimos anos.

Ao Jaime Tonet, o “italiano da melhor polenta da cidade”, e a sua esposa Therezinha, pessoas incrivelmente bondosas, simples e sábias.

Por fim, agradeço do fundo do coração a minha família, esposa Elaine e filho Rafael. Obrigado por fazerem parte da minha vida.

...**quero saber** quais foram seus anseios e se você ousou sonhar com as realizações do coração; se atingiu o âmago de sua própria dor pelas traições da vida; se pôde conviver com as alegrias, sem se preocupar com as desculpas ou com as limitações do ser humano; se foi capaz de desapontar a outros pra ser verdadeiro com seu próprio espírito; se pôde levantar depois de uma noite de dor e fazer o que precisava ser feito; o que lhe susteve interiormente quando todo o resto desabou; se pôde ficar sozinho consigo mesmo e se essa companhia realmente lhe agradou; se pôde ver a beleza da vida, mesmo quando ela não esteve tão nítida, e no íntimo, se pôde relacioná-la com a presença de Deus.

Texto adaptado do livro *The Invitation* de Oriah Mountain

RESUMO

SCHOLTZ, Juliano S. **DENSIFICAÇÃO DE PLASMAS NÃO TÉRMICOS PROPORCIONADA PELA MAIOR EMISSÃO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DOS ELETRODOS**. 2016. 263p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – Área: Metais / Filmes Finos) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2016.

Plasmas de baixa temperatura têm desempenhado um papel crucial no progresso de várias áreas tecnológicas. O desenvolvimento de fontes para geração e manutenção desses plasmas têm sido fundamental para melhorar o controle e ampliar as aplicações de seus processos. Neste trabalho é apresentado um novo método para a densificação de plasmas físicos não térmicos, o projeto, a construção e os testes de uma fonte pulsada desenvolvida, com pulsos positivos e negativos de alta tensão, regulável em frequência (0-100kHz continuamente, com picos de até 500kHz por curtos intervalos de tempo), amplitude (-2000V até +2000V) e *duty cycle*, para a geração de plasmas com elétrons de alta energia e maior taxa de ionização do que aqueles produzidos por fontes convencionais, comercializadas atualmente. O aumento na energia média dos elétrons no plasma se baseia no fato de que os pulsos positivos de curta duração (nano-segundos) aumentam a emissão de elétrons secundários do cátodo (devido ao aumento na energia do bombardeamento eletrônico), os quais são responsáveis pela densidade e energização do plasma. O projeto da fonte foi baseado nos resultados de simulações usando o software PSIMTM.

A validação das simulações e especificação dos componentes foi realizada através de marchas de cálculo de eletrônica de potência realizadas no MathCadTM. As placas de circuito impresso (PCI) foram desenvolvidas com uso do AltiumTM. O equipamento final e o novo método desenvolvido foram validados com ensaios de nitretação e deposição de filmes finos.

Palavras-chave: Plasma, Filmes Finos, Tratamento Superficial, Fonte PWM, Ionização, Bombardeamento Iônico e Eletrônico, Emissão de Elétrons Secundários.

ABSTRACT

SCHOLTZ, Juliano S. NONTHERMAL PLASMA DENSIFICATION PROVIDED BY HIGHER SECONDARY ELECTRON EMISSION FROM THE ELECTRODES. 2016. 263p. Thesis (Doctorate in Materials Science and Engineering – Area: Metals / Thin Films) – University of the State of Santa Catarina. Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Joinville, 2016.

Low temperature plasmas have played a crucial role in the progress of various technological areas. The development of power supplies for generating and maintaining these plasmas has presented fundamental importance to improve the control and extend their process applications. This work presents a new method for the densification of nonthermal physical plasmas, the design, the construction and the testing of a pulsed power supply, with high positive and negative voltage pulses, adjustable in frequency (0-100kHz continuously, with peaks of 500kHz for short times), amplitude (-2000V up to +2000V) and duty cycle, for the generation of plasmas with high energy electrons and high ionization rates, when compared to conventional power supplies that can be observed in the market currently. The increase on the electron average energy is achieved by applying short time resolved pulses (nanoseconds) that increase the secondary electron emissions on the cathode (due to the higher electronic energy bombardment), which are responsible for the plasma density and energization. The power electronic design was based on the results of simulations using the software PSIM™. The simulations and the validations of

the components specified were performed by power electronic calculation marches held in the software MathCadTM. The printed circuit boards (PCBs) were developed using the software AltiumTM. The final equipment system and the new method developed were validated with nitriding tests and thin film depositions.

Keywords: Plasma, Thin Films, Superficial Treatment, PWM Power Supply, Ionization, Ionic and Electronic Bombardment, Secondary Electrons Emission.

FIGURAS

Figura 1 - Tratamento superficial a plasma na indústria automotiva	45
Figura 2 - Curva característica de tensão versus corrente para uma descarga em gás rarefeito.....	49
Figura 3 – Curvas de Paschen para tensão de ruptura entre eletrodos planares paralelos.....	51
Figura 4 - Representação da distribuição do potencial elétrico, entre os eletrodos, numa descarga DC.	52
Figura 5 - Comportamento qualitativo da distribuição dos portadores de carga e do potencial elétrico na região da bainha.....	54
Figura 6 - Distribuição maxwelliana de velocidades de partículas. $\Phi(v^2)$ é a probabilidade de uma determinada partícula ter velocidade entre v e $v+dv$	56
Figura 7 – Choque entre duas partículas sólidas.....	58
Figura 8 – Choque de “2d” com partículas sólidas infinitesimais.....	59
Figura 9 – Distribuições maxwelliana de energia para elétrons.	60
Figura 10 – Potenciais de ionização da camada de valência para diversos elementos químicos em função do número atômico.....	63
Figura 11 - Tensão entre os eletrodos e equilíbrio de cargas no Plasma.....	64
Figura 12 – Ilustração da fenomenologia que pode ocorrer na região catódica do plasma.	66
Figura 13 – Processo de ionização por impacto eletrônico, iniciado por um elétron secundário proveniente do cátodo. ...	68

Figura 14 - Distribuição de energia de elétrons secundários e redifusos emitidos de um substrato de ouro, determinados por campo retardante (reverso).....	72
Figura 15 – Distribuição angular de elétrons secundários (5-15eV) emitidos de um alvo de níquel policristalino	74
Figura 16 - Ilustração da influência da topografia no ângulo de emissão de elétrons	74
Figura 17 – distâncias percorridas por elétrons (d_e) e por íons (d_i) em função da tensão aplicada.	79
Figura 18 - Distribuição de energia de elétrons secundários emitidos de uma amostra de prata (elétrons primários incidentes com 160 eV)	82
Figura 19 - Distribuição de energia dos elétrons emitidos de um alvo policristalino de ouro (elétrons primários incidentes com 1.5keV).....	83
Figura 20 – Comparação entre as seções de choque de ionização do argônio pelo impacto de fótons ($Ar+h\nu$), de elétrons ($Ar+e$), e de íons (prótons) ($Ar+p$).....	85
Figura 21 – Seção de choque para ionização por impacto eletrônico para vários gases (escalas log.)	87
Figura 22 – Ilustração do comprimento de onda associado aos elétrons em função da tensão aplicada, conforme <i>De Broglie</i>	88
Figura 23 – Seção de choque para a primeira ionização do argônio (por impacto eletrônico)– escala linear (dados da Tabela 2)	94
Figura 24 – Seção de choque para a primeira ionização do argônio – escala logarítmica (dados da Tabela 2)	95
Figura 25 – Livre caminho médio de ionização do argônio em função da energia do elétron incidente, para diferentes pressões do gás de trabalho.....	96
Figura 26 – Ilustrações dos potenciais de ionização das subcamadas do argônio.....	98

Figura 27 – Distribuição da probabilidade de ejeção do i-ésimo elétron de um átomo de Ar em função da energia do elétron incidente.....	99
Figura 28 – Taxa de ionização do argônio (primeira ionização) para uma distribuição maxwelliana de energia dos elétrons	101
Figura 29 – Taxa da primeira ionização do argônio para uma distribuição maxwelliana fracamente ionizada.....	102
Figura 30 – Taxa da primeira ionização do argônio para uma distribuição não maxwelliana.....	103
Figura 31 – Alcance dos elétrons com energia primária de 0.7keV numa trajetória dentro de argônio em pressão de 0.1Torr, numa câmara de 30cm de profundidade	104
Figura 32 – Alcance dos elétrons com energia primária de 1.6keV numa trajetória dentro de argônio em pressão de 1.0Torr, numa câmara de 30cm de profundidade	105
Figura 33 – Alcance dos elétrons com energia primária de 1.6keV numa trajetória dentro de argônio em pressão de 10.0Torr, numa câmara de 30cm de profundidade.....	106
Figura 34 – Representação de uma sequência possível de pulsos gerados pela fonte C3E.	110
Figura 35 – Representação de possíveis formas de geração de pulsos para amplificação de elétrons secundários e termalização do plasma.....	111
Figura 36 – Braço de um conversor com dois níveis (a), com três níveis (b) e com “n” níveis (c).	113
Figura 37 – Ilustração dos possíveis níveis do conversor	114
Figura 38 – Topologia do conversor (6 níveis)	115
Figura 39 – Ilustração do bloco de controle e drives	116
Figura 40 – Ilustração das etapas de funcionamento de um módulo do conversor.....	117
Figura 41 – Etapa de funcionamento do conversor, equivalente à Figura 40 (a)	118

Figura 42 – Etapa de funcionamento do conversor, equivalente à Figura 40 (b)	119
Figura 43 – Etapa de funcionamento do conversor, equivalente à Figura 40 (c).....	120
Figura 44 – Etapa de funcionamento do conversor, equivalente à Figura 40 (d)	121
Figura 45 – Alimentação com tensão variável para as etapas de retificação e filtragem de cada módulo, incluindo a proteção do circuito.....	122
Figura 46 – Ilustração do circuito de potência completo	124
Figura 47 – esquemático do circuito utilizado na simulação do plasma, alimentado pelo conversor.	125
Figura 48 – ilustração dos pulsos aplicados ao plasma.	126
Figura 49 – pulsos de tensão e corrente medidos no plasma com argônio a 1 Torr.	127
Figura 50 – energia de transição “on” e “off” do IGBT	132
Figura 51 – energia dissipada em função da corrente.....	135
Figura 52 – circuito térmico para determinar o dissipador	137
Figura 53 – dissipador térmico de cada módulo.....	140
Figura 54 – esquemático do circuito dos periféricos do módulo de potência unitário (ver Figura 58).....	144
Figura 55 – esquemático do circuito do módulo de potência.....	145
Figura 56 – PCI do módulo de potência (lado A).....	146
Figura 57 – PCI do módulo de potência (lado B).....	147
Figura 58 – Foto do módulo de potência completo	148
Figura 59 – circuitos de leitura de corrente, tensão do lado “A” e tensão do lado “B” do conversor em ponte H	149
Figura 60 – PCI do circuito de leitura	150
Figura 61 – Interface gráfica de ajuste e controle do conversor C3E	151
Figura 62 – Processador Digital de Sinais (DSP).....	153
Figura 63 – Conversor C3E (montagem final).....	154

Figura 64 – Conversor C3E (detalhe 1).....	155
Figura 65 – Conversor C3E (detalhe 2).....	156
Figura 66 – Representação esquemática da Câmara.....	158
Figura 67 – Sequência “A” de etapas alternadas de polarização negativa e positiva do eletrodo.	159
Figura 68 – Comparativo de resultados entre as fontes C3E e PP (pulsos, tensão, corrente e luminosidade)	162
Figura 69 – Eletrodo de aço inoxidável AISI 304, usado em testes para a produção de plasmas, neste trabalho. (área total do eletrodo: 100cm^2).	163
Figura 70 – Feixes luminosos entre o eletrodo e a parede da câmara que pode ocorrer quando o eletrodo torna-se muito aquecido devido ao intenso bombardeamento iônico produzido pela fonte C3E.....	164
Figura 71 – Pico de corrente de íons do plasma para o eletrodo (I^-) em função da intensidade de tensão do pulso positivo (V^+), para diferentes frequências. (plasma de Ar, $p=2\text{Torr}$, $t^+=0,5\mu\text{s}$, $V^- = -400\text{V}$	166
Figura 72 – Corrente de íons do plasma para o eletrodo (I^-) em função da intensidade de tensão do pulso positivo (V^+), na frequência de 10kHz (plasma de Ar, $p=3\text{Torr}$, $t^+=0,5\mu\text{s}$, $V^- = -400\text{V}$	167
Figura 73 – Evolução da tensão e corrente com o incremento da intensidade do pulso positivo (pressão: 3Torr – ver Tabela 11).....	168
Figura 74 – Ilustração da variação da tensão de ignição para a fonte C3E em função da frequência, intensidade dos pulsos positivos e pressão.....	170
Figura 75 – Ajuste do livre caminho médio (elétrons)	174
Figura 76 – Ilustração da possibilidade de espalhamento ou adesão do plasma ao eletrodo com ajuste da pressão.....	174
Figura 77 - Zonas de inserção na nitretação a plasma.	178

Figura 78 – Fenômenos que podem ocorrer devido ao bombardeamento iônico de uma superfície: (a) átomos ou elétrons são ejetados (<i>sputtering</i>); (b) os íons incidentes são refletidos; (c) íons incidentes são implantados.	179
Figura 79 - Esboço da formação de nitretos FeN, segundo a hipótese de (KÖLBEL, 1965).	180
Figura 80 – Câmara para nitretação a plasma.....	181
Figura 81 – Parafuso similar ao que foi usado neste trabalho (a); detalhe do fundo da rosca côncavo, com raio de aproximadamente 0,3mm (b).	183
Figura 82 – Tensão e corrente para a condição de 10Torr e 550° (parâmetros da Tabela 12).	185
Figura 83 – Parafuso sob e após tratamento (parâmetros da Tabela 12).	185
Figura 84 – Resultado da nitretação de um parafuso (parâmetros da Tabela 12).	187
Figura 85 – Conjunto de caracterizações de uma amostra plana de aço ABNT 1015, nitretada com a fonte C3E, nas seguintes condições: T=500°C; t=2,0h, em atmosfera 0,86N ₂ /0,14H ₂ ; V+pico: 950V; V-pico: -300V; Freq.: 125kHz; I+pico: 7,0A e Irms: 1,5A.	189
Figura 86 – Figura esquemática do sistema de deposição Magnetron Sputtering Balanceado.	194
Figura 87 – Esboço das variações das correntes de pico e RMS no substrato para frequências entre DC e 400kHz.	197
Figura 88 – Difração de raios-x indicando fases cristalinas de filmes de Ti _x O _y em função da frequência de polarização do substrato (polarização pulsada assimétrica usando a fonte C3E)	199
Figura 89 – Micrografias de Ti _x O _y (MEV) e DRX.	203
Figura 90 - Uso de fonte pulsada para confinamento de elétrons secundários - patente americana nr. 5,498,290.	230

Figura 91 – Circuito de potência da fonte de alimentação bipolar pulsada com arquitetura ponte completa (patente americana nr. 5,303,139).	231
Figura 92 - Forma de onda de tensão de saída da fonte pulsada patente americana nr. 5,303,139.	232
Figura 93 - Diagrama de blocos do circuito de potência de um inversor ponte H cascadeado com 24 níveis para atuadores plasma DBD.	235
Figura 94 - Topologia do conversor “flyback” que alimenta cada módulo ponte H.	236
Figura 95 - Onda retangular de tensão e a respectiva corrente numa descarga DBD (5kHz, +-14.4kV).....	237
Figura 96 - detalhe da comutação, transição de “mais” para “menos”, da onda mostrada na Figura 95	238
Figura 97 - Detalhe da comutação, transição de “menos” para “mais”, da onda mostrada na Figura 95.....	239
Figura 98 - Dimensão virtual dos eletrodos ilustrando o plasma formado	239
Figura 99 - Desenho esquemático do atuador Plasma DBD	240
Figura 100 - Imagem do atuador Plasma DBD em carga	240
Figura 101 – Circuito de potência da fonte de corrente contínua pulsada da patente nr. 6,222,321.....	242
Figura 102 – Curva de tensão versus corrente para uma descarga em gás rarefeito.	243
Figura 103 – Curvas de corrente em função do tempo, sem (acima) e com (abaixo) tempo morto.	244
Figura 104 – Diagrama do circuito de potência da fonte pulsada da patente americana nr. 9,018,802 de 28 de abril de 2015.....	245
Figura 105 – Pulsos de tensão positiva e negativa em função do tempo	246

Figura 106 – Diagrama esquemático da fonte pulsada da patente americana nr. 6,156,162 de 5 de dezembro de 2000.	
.....	247
Figura 107 – Possíveis sinais de tensão de saída da fonte pulsada da patente americana nr. 6,156,162 de 5 de dezembro de 2000 (2kV, 1kHz, 2W).....	248

TABELAS

Tabela 1 – Rendimentos na emissão de elétrons secundários devido ao bombardeamento eletrônico ($\delta = e_{\text{secundários}}/e_{\text{primários}}$) e ao bombardeamento iônico ($\gamma = e_{\text{secundários}}/\text{íons}_{\text{Argônio}}$), para vários elementos químicos.....	81
Tabela 2 – Seção de choque por impacto eletrônico (1^{a} ionização do argônio).....	92
Tabela 3 – Transformadores: 10kVA 5 saídas trifásicas 380V, classe de isolação 2.5kV.....	122
Tabela 4 – Varivolts: TSGC2-9KVA.	123
Tabela 5 – Dados nominais do conversor	128
Tabela 6 – Dados nominais do IGBT AUIRGP50B60PD.....	131
Tabela 7 – Dados nominais da ponte retificadora SKD30	135
Tabela 8 – Dados do cálculo da temperatura da cápsula.....	138
Tabela 9 – Dados do cálculo da temperatura dissipador.....	138
Tabela 10 – Dados nominais do dissipador PRO10A	139
Tabela 11 – Ganho de corrente iônica com aumento da intensidade do pulso de tensão positiva para $V_n = -400V$	167
Tabela 12 – Parâmetros de nitretação	184
Tabela 13 – Parâmetros de deposição de filmes TiO_x com polarização do substrato pela fonte C3E.....	195
Tabela 14 – Parâmetros e resultados	201

LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Alternating Current Corrente Alternada
A/D	Analogic-Digital Analógico-Digital
AFM	Atomic Force Microscopy Microscopia de Força Atômica
ASM	American Society for Metals Sociedade Americana para Metais
CC	Continuous Current Corrente Contínua
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor Semicondutor Metal Óxido Complementar
CVD	Chemical Vapor Deposition Deposição Química de Vapor
D/A	Digital-Analogic Digital-Analógico
DLC	Diamond Like-Carbon Carbono Tipo Diamante
DSP	Digital Signal Processor Processador Digital de Sinais
EEDF	Electron Energy Distribution Function Função de Distribuição de Energia dos Elétrons
HiPIMS	High Power Impulse Magnetron Sputtering Magnetron Sputtering de Impulso de Alta Energia
IGBT	Isolated Gate Bipolar Transistor Transistor Bipolar de Porta Isolada

I/O	Input – output Entrada - Saída
PEM	Plasma Emission Monitoring Monitoramento de Emissão do Plasma
PVD	Physical Vapor Deposition Deposição Física de Vapor
PWM	Pulse Width Modulation Modulação de Largura de Pulso
TMS	Triode Magnetron Sputtering Magnetron Sputtering com Triodo
XRD	X-Ray Diffraction Difração de Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos de elementos químicos

Elemento	Descrição
Fe	Ferro
N	Nitrogênio
Ni	Níquel
O	Oxigênio
Ti	Titânio

Símbolos de fases cristalinas

Símbolo	Descrição
α	Cúbica de corpo centrado
β	Ortorrômbica
δ	Tetragonal compacta

Símbolos de estados energéticos ou condições físicas

Símbolo	Descrição
Θ	Regime de distribuição local
Φ	Regime de distribuição não local

Símbolos de componentes elétricos ou eletrônicos adotados

Componente	Descrição
C	Capacitor
CI	Circuito integrado
D	Diodo
Dz	Diodo Zener
L	Indutor
P	Potenciômetro
Q	Chave IGBT
R	Resistor

V	Fonte de tensão
---	-----------------

Símbolos adotados no equacionamento

Símbolo	Descrição
φ	Relação entre a tensão de pico de entrada e a tensão de saída
η	Rendimento do conversor
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
B	Fluxo magnético
Ca	Capacitância do filtro anti-aliasing
C _O	Capacitância de saída
d	Razão cíclica de chaveamento – valor instantâneo
D _n	Diodo “n” da ponte retificadora
d _{Qn}	Razão cíclica para o IGBT em um ciclo de chaveamento
D _{Qn} (t)	Razão cíclica de chaveamento para o IGBT “n” ao longo do tempo
f _a	Frequência de amostragem
f _c	Frequência de corte
f _{CK}	Frequência de clock do DSP
f _s	Frequência de chaveamento
J	Densidade de corrente
K _I	Parcela integral do controlador PI genérico
K _P	Parcela proporcional do controlador PI genérico
K _{PI}	Constante genérica do controlador PI
K _{SC}	Ganho do sensor de corrente
K _{ST}	Ganho do sensor de tensão do barramento CC
K _V	Ganho do sensor de tensão de fase + filtro passa-baixas
L	Indutor
P	Potência ativa

P_O	Potência de saída
Q	Potência reativa
Q_n	Chave IGBT “n”
R_1	Resistência de polarização do sensor de tensão
R_a	Resistência “a” do filtro anti-aliasing
R_b	Resistência “b” do filtro anti-aliasing
R_M	Resistor de saída do sensor de tensão
R_O	Resistência de saída – carga
S_{AN}	Sinal analógico
S_{DIG}	Sinal de tensão digitalizado pelo conversor A/D
S_{HI}	Sinal de tensão analógica de entrada máxima para o conversor A/D
S_{LO}	Sinal de tensão analógica de entrada mínima para o conversor A/D
T_a	Período de amostragem
T_s	Período de chaveamento

Sub-índice adotado no equacionamento

Sub índice	Descrição
%	Percentual relativo ao valor nominal
ef	Relativo ao valor eficaz
i	Relativo à corrente
max	Relativo ao valor máximo
med	Relativo ao valor médio
pico	Relativo ao valor de pico
SAT	Relativo ao valor de saturação
Ts	Relativo ao período de chaveamento
v	Relativo à tensão

Anacronismos

Anacronismo	Descrição
A/D	Analógico-Digital
AC	Valor alternado
BIOS	Basic Input/Output System
CC	Valor contínuo
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CPU	Central Process Unit
D/A	Digital-analógico
DSP	Digital Signal Process
EVA	Event Manager A
EVB	Event Manager B
FTMA	Função de transferência de malha aberta
I/O	Input – output
IGBT	Isolated Gate Bipolar Transistor
McBSP	Multi-channel Buffered Serial Port
MSPS	1.10^6 amostras por segundo
OTP	One Time Programmable
PWM	Pulse Width Modulation
RF	Radio-frequência
RAM	Random Acces Memory
ROM	Ready Only Memory
SARAM	Single Access RAM
SPI	Serial Peripheral Interface
SCI	Serial Controller Interface
UART	Universal Asynchronous Receiver Transmitter

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	37
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
2.1	Conceitos fundamentais de plasma	48
2.1.1	Características elétricas do plasma.	48
	Variação do potencial elétrico entre os eletrodos em plasma DC... 51	
2.1.2	Potencial flutuante	52
2.1.3	Região escura denominada bainha	53
2.1.4	Função distribuição de velocidades de átomos (moléculas) em um gás	55
2.1.5	Conceito de seção de choque e livre caminho médio.....	57
2.1.6	Temperatura dos elétrons.....	59
2.1.7	Principais processos de ionização no plasma.....	61
2.1.8	Equilíbrio de cargas no plasma.....	63
2.1.9	Processos de perdas de energia dos elétrons secundários. 67	
2.2	Polarização do eletrodo com tensão pulsada	69
2.3	Emissão de elétrons secundários por bombardeamento eletrônico.	71
3	SEÇÃO DE CHOQUE E LIVRE CAMINHO MÉDIO DE ELÉTRONS E ÍONS NO PLASMA.	77
3.1	Distâncias percorridas por elétrons e íons acelerados em um campo elétrico.....	77
3.2	Emissão de elétrons secundários por impacto eletrônico e iônico	79

3.3	Determinação da seção de choque e livre caminho médio em plasma.	83
3.4	Energia necessária para ionização por impacto eletrônico.	97
3.5	Maximização da taxa de ionização	100
3.6	Simulação do plasma com software CASINO (Monte Carlo) 103	
4	METODOLOGIA	107
5	PROJETO DA FONTE ELETRÔNICA (C3E)	113
5.1	Conversor multinível modular	113
5.2	Etapas de funcionamento	116
5.3	Simulação da carga plasma.....	125
5.4	Cálculo dos componentes de potência.....	127
5.4.1	Dados nominais	127
5.4.2	Equacionamento dimensional	128
5.4.3	Cálculo da potência gerada pelo chaveamento dos IGBTs	132
5.5	Cálculo da potência gerada pela retificação.....	134
5.5.1	Calculo do dissipador	136
5.5.2	Cálculo dos capacitores das pontes retificadoras.....	140
5.6	Confecção das placas de circuito impresso	143
5.7	Software de controle	151
5.8	Fotos do conversor C3E	152
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES: PRODUÇÃO DE PLASMA E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA FONTE C3E.	157
6.1	Estudo de caso I: nitretação por plasma usando a fonte C3E 177	
6.1.1	Nitretação, breve revisão.	177

6.1.2	Câmara para nitretação por plasma	181
6.1.3	Condições da nitretação e resultados	182
6.2	Estudo de caso II: polarização do substrato usando a fonte C3E, em deposição reativa de filmes Ti-O _x por magnetron-sputtering.	191
6.2.1	Balanço de energia no substrato, durante o processamento a plasma	192
6.2.2	Fluxo de energia entrante devido aos portadores de carga (J _{ch})	192
7	CONCLUSÕES GERAIS	207
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	211
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	213
	APÊNDICE I.....	229
	Investigação de equipamentos semelhantes ou relacionados	229
	Confinamento de elétrons secundários em processo de implantação iônica	229
	Fonte de alimentação bipolar pulsada de baixa frequência para câmara de plasma	231
	Gerador multinível de formas de ondas arbitrárias de alta frequência e alta tensão para atuadores PLASMA DBD.....	233
	Fonte de corrente contínua pulsada numa configuração ponte para geração de plasma.....	242
	Fonte de alimentação pulsada para deposição eletrolítica a plasma e outros processos	245
	Fonte de alimentação para descargas a plasma em barreiras dielétricas	247
	APÊNDICE II.....	251

PRESSÃO DO GÁS DE TRABALHO COMO PARÂMETRO DE CONTROLE DE FASES CRISTALINAS OBTIDAS EM NITRETAÇÃO POR PLASMA PULSADO.....	231
--	-----

1 INTRODUÇÃO

Plasma frio e fora do equilíbrio térmico é um estado físico que apresenta grande diversidade de aplicações tecnológicas em várias áreas de conhecimento, envolvendo campos interdisciplinares. Os parâmetros de plasma podem se estender por várias ordens de magnitude e as aplicações são encontradas em diferentes áreas da ciência e da tecnologia. Algumas áreas de ciência e tecnologia de plasma com grande destaque, atualmente, são (SAMUKAWA, et al., 2012), (HAN, 2009), (CECCHI & CECCHI, 2003), (SPROUL, et al., 2005):

- Processamento de materiais por plasma, como tratamento de superfícies (nitretação, carbonetação, oxidação, etc.); sinterização de materiais particulados; texturização e funcionalização de superfícies;
- Deposição de filmes por *sputtering* para dispositivos funcionais, por exemplo, camadas duras, semicondutores, diamante, filmes para aplicações fotocatalíticas, etc.;
- Processos de decapagem por plasma, para fabricação de dispositivos em nanoescala (plasma-etching);
- Uso de plasma para processamento de áreas muito grandes;
- Geração de microplasmas;

- Plasmas “under water” e em contato com líquidos;
- Plasma aplicado à medicina;
- Plasma para ativação catalítica;
- Aplicações de plasmas térmicos, incluindo soldagem, cortes e pulverizações;
- Plasma para aplicações ambientais, como degradação de poluentes;
- Ignição e combustão assistida por plasma;
- Plasmas “nanodusty”: formação de nanopartículas em plasmas quimicamente reativos;
- Propulsores a plasma;
- Sistemas de iluminação por plasma;
- Desenvolvimento de modelos para simulação de estados de plasma;
- Estudos de espectroscopia e sondas para diagnósticos de plasma.

Os parâmetros do plasma podem variar em muitas ordens de magnitude e devem ser ajustados e controlados de maneira apropriada para cada aplicação específica. Exemplos de parâmetros do plasma são a temperatura e a densidade eletrônica e iônica,

temperatura do gás de trabalho, taxa de ionização, emissão de radiação, pressão do gás de trabalho, corrente e tensão da descarga elétrica, dentre outros. Uma das formas mais fáceis de variar e controlar os parâmetros do plasma é através da energia fornecida pela fonte de alimentação elétrica do plasma. Uma fonte que apresente flexibilidade na geração de pulsos elétricos numa ampla faixa de frequências e tempo de duração desses pulsos (desde nanosegundos até pulsos longos da ordem de segundos) pode gerar plasmas estáveis com controle na densidade e temperatura eletrônica e iônica, além de ser flexível para várias aplicações (como, por exemplo, aquelas previamente citadas). O projeto, a construção e a validação de uma fonte bipolar com controle independente na intensidade, tempo ligado/desligado "duty cycle", período e frequência dos pulsos positivos e negativos é o objetivo intermediário deste trabalho. O objetivo principal é o aumento da taxa de ionização do plasma através do aumento na intensidade de emissão de elétrons secundários do cátodo, pelo bombardeamento intermitente de elétrons primários (novo método). Outros objetivos são: a análise dos efeitos da frequência dos pulsos bipolares (entre dezenas e centenas de kHz) nas características elétricas do plasma; aplicação dessa forma de geração do plasma em nitretação de materiais por plasma; aplicação em deposição de filmes finos por *sputtering*, por exemplo, na polarização do substrato.

A taxa de ionização de um estado de plasma frio e fora do equilíbrio termodinâmico, (que normalmente é menor que 1%) está diretamente relacionada com a forma como ocorrem as interações plasma-superfície, que são de grande importância numa ampla variedade de aplicações em baixa-temperatura e baixa-pressão (KERSTEN, et al., 1997). A taxa de ionização é um

parâmetro fundamental para o controle de outros parâmetros do plasma como: reatividade química, transferência de energia para a superfície dos eletrodos, através de bombardeamento iônico e eletrônico, temperatura do gás e densidade do plasma. Esses parâmetros são interdependentes e estão diretamente relacionados à eficiência dos processos e de aplicações tecnológicas do plasma, como no tratamento de materiais e “etching”, por exemplo. No caso de nitretação por plasma, o aumento na taxa de ionização pode aumentar a taxa de bombardeamento iônico na superfície da peça a ser tratada, o que aumenta a reatividade e o aquecimento da mesma (podendo dispensar o aquecimento auxiliar na câmara, usado em alguns processos). No caso de deposição de filmes por *sputtering*, a polarização do substrato com pulsos positivos e negativos promove o bombardeamento por partículas positivas (íons positivos) e negativas (íons negativos e elétrons), o que pode alterar a microestrutura dos filmes e aumentar a reatividade química durante a deposição, devido ao bombardeamento eletrônico no substrato (ARUMAINAYAGAM, et al., 2010), (NAKAYAMA & WEAVER, 1999).

As fontes para geração e manutenção do plasma têm sido uma das áreas fundamentais para melhorar o controle e ampliar as aplicações de processos a plasma. Nos últimos anos foram desenvolvidos vários tipos de fontes estabilizadas DC, pulsadas e RF em uma ampla faixa de frequências e diferentes formas de onda, com flexibilidade em controle de parâmetros, como *duty cycle*, altura e largura de pulsos, frequência e potência. Na última década foi lançada no mercado a fonte denominada HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering), que tem se caracterizado por produzir um plasma com alta taxa de ionização de átomos

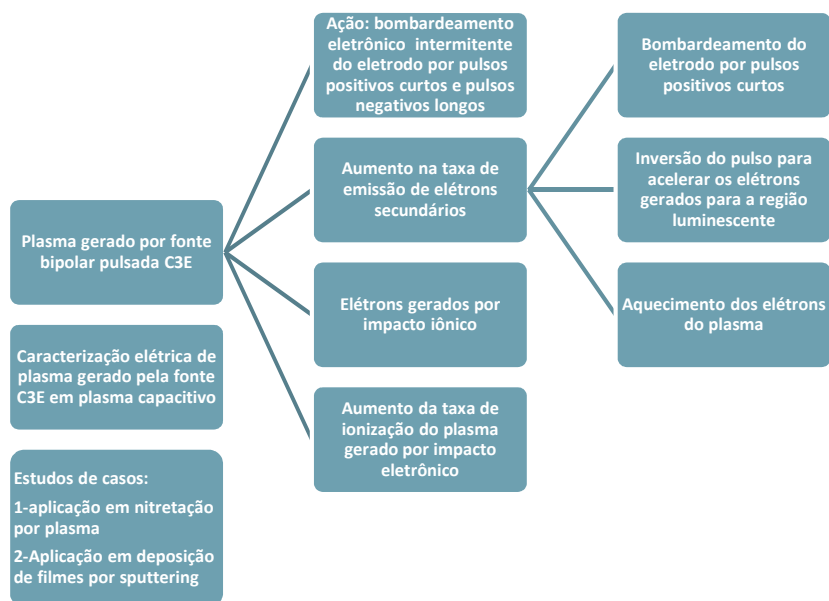
pulverizados de um cátodo, durante a deposição de filmes com alta aderência ao substrato (LAIMER, et al., 2003), (COOKE, et al., 2004), (YUKIMURA, et al., 2008), (ANDERS, 2010), (MEZAROB, et al., 2006), (BATSCHAUER, et al., 2007).

Um problema comum encontrado nos processos que envolvem plasmas é a ocorrência de arcos elétricos, que são ainda mais amplificados no caso de peças condutoras cobertas com ilhas isolantes (SARAKINOS et al., 2010). Por consequência, e também em função da complexidade do controle das grandezas elétricas e do controle estequiométrico, a fonte de tensão controlada, que fornece energia para a geração de plasma, é considerada um dos componentes mais importantes nos sistemas que utilizam este tipo de tecnologia como meio físico para tratamentos de superfície e para a deposição de filmes por *sputtering*.

Neste trabalho é apresentado um novo método para densificação de plasmas físicos não térmicos, o projeto e a construção de uma fonte pulsada, com pulsos positivos e negativos de alta tensão, regulável em frequência (0-100kHz continuamente, com picos de até 500kHz por curtos intervalos de tempo), amplitude (-2000V até +2000V) e duty cycle com períodos desde nanosegundos até décimos de segundo. Isso proporciona flexibilidade na geração de plasmas, possibilitando a seleção de parâmetros que geram elétrons de alta energia e, consequentemente, maior taxa de ionização do que em plasmas produzidos por fontes padrões comercializadas atualmente. O aumento na energia média dos elétrons no plasma se baseia no fato de que os pulsos positivos de curta duração (nanosegundos) aumentam a emissão de elétrons secundários do cátodo (devido ao aumento na energia do bombardeamento eletrônico), os quais são responsáveis

pela densidade e energização do plasma. Essa nova fonte de alimentação desenvolvida (Conversor Eletrônico para o Enriquecimento de Elétrons - C3E) possibilitou o desenvolvimento de um novo método ou processo de densificação de plasmas físicos não térmicos, o qual foi nomeado PE3 (Plasma Enriquecido por Elétrons Energéticos ou, na sigla em inglês, Plasma Enhancement by Energetic Electrons).

O organograma a seguir ilustra a sequência de etapas seguidas para aumentar a taxa de ionização do plasma através de impacto eletrônico.



2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A radiação luminosa em gases rarefeitos foi descrita pelo químico e físico inglês William Crookes como “o quarto estado da matéria” (CROOKES, 1879). Alguns anos mais tarde o físico inglês Joseph John “J. J.” Thomson chamou essa “matéria radiante” de partículas carregadas (THOMSON, 1897), levando-o à descoberta do elétron. A palavra “plasma” que é conhecida atualmente foi utilizada a primeira vez pelo engenheiro metalúrgico americano Irving Langmuir em 1928: “nós devemos utilizar o nome plasma para descrever essa região contendo cargas balanceadas de íons e elétrons” (LANGMUIR, 1928). Langmuir ainda realizou diversos estudos sobre descargas elétricas em gases a baixas pressões (LANGMUIR, 1932), e também desenvolveu uma sonda para medição do potencial do plasma, muito útil até os dias atuais.

Em função de sua importância, as pesquisas envolvendo plasma intensificaram-se significativamente com o passar do tempo. Grandes empresas logo despertaram interesse pelo tema. Por exemplo, (GILL & KAY, 1965) realizaram um estudo para a IBM do *magnetron sputtering* em baixa pressão, envolvendo características elétricas, geometria da câmara e suas dimensões. No memorando técnico da NASA nr. 82972, (SPALVINS, 1982) estudam-se as técnicas de *magnetron sputtering* reativo e metalização iônica com tródo reativo para aumento da resistência ao desgaste em aplicações tribológicas.

O trabalho de (FONTANA, 1997) apresenta o desenvolvimento de um sistema *tródo magnetron sputtering* modificado. Uma tela aterrada (ou polarizada positivamente), posicionada em frente ao *magnetron*, próximo à região luminescente, melhora

consideravelmente o comportamento da descarga, aumentando a faixa de operação de pressão, tensão e corrente, minimizando a ocorrência de arcos, além de aumentar o livre caminho médio, produzindo filmes mais homogêneos e com menos defeitos.

Em (TATAROVA, et al., 1998) estuda-se a cinética dos elétrons e os regimes de operação em descargas de nitrogênio com acoplamento capacitivo em RF (27MHz) assimétrico em termos da função de distribuição de energia dos elétrons (EEDF). A transição entre os regimes “local” e “não local” foi identificada através da medição da EEDF.

Um equacionamento bastante explicativo, numa espécie de “contabilidade física”, que ajuda a entender o balanço de energia presente nas descargas luminescentes, pode ser observado no trabalho de (KERSTEN, et al., 2001).

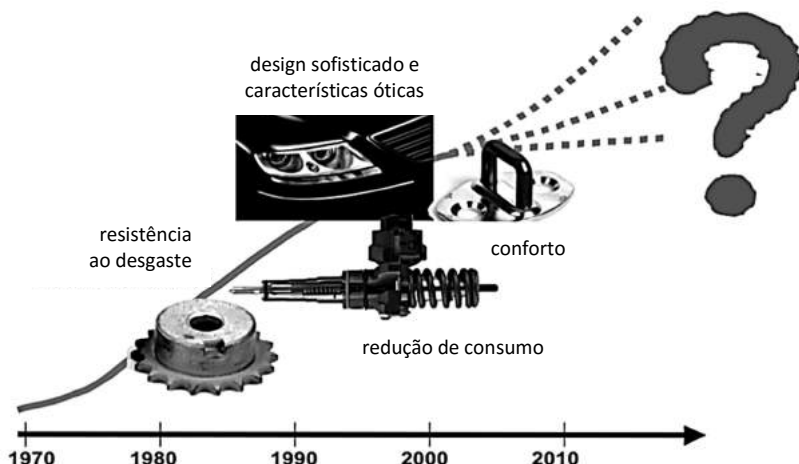
Como já foi comentado previamente, no plasma, a taxa de ionização é uma variável que se deseja aumentar, em função dos ganhos no rendimento e controle do processo. No caso de deposição de filmes por *sputtering*, o aumento na taxa de ionização pode aumentar a velocidade de deposição, o que, normalmente, implica numa redução de custo no processo e aumento da qualidade cristalina do filme. Neste sentido, o trabalho de (KELLY, et al., 2001) apresenta de forma bastante interessante, a aplicação de uma onda pulsada sobre o substrato para aumentar a ionização do plasma.

Já o trabalho de (LAMPE, et al., 2003), fomentado pela empresa Volkswagen, abre o olhos para o crescimento das aplicações e processos industriais envolvendo plasma. Nele, por exemplo, citam-se casos práticos onde foi possível aumentar a qualidade, segurança e a confiabilidade de peças na linha

automotiva, propiciando inclusive maior conforto para os usuários finais. Fica evidente a importância das pesquisas para sustentar a produção em larga escala industrial, que já é uma realidade nos dias atuais.

A Figura 1 fornece uma ideia geral do crescimento das técnicas que utilizam o plasma na indústria automotiva.

Figura 1 - Tratamento superficial a plasma na indústria automotiva



Fonte: (LAMPE et al., 2003).

O trabalho de (LAMPE et al., 2003) faz uma breve retrospectiva e demonstra que a indústria é flexível à implantação de novas técnicas, principalmente quando estas possibilitam ganhos na qualidade e redução de tempos de processo, ou quando possibilitam superar as expectativas dos clientes, seja, por exemplo, pela redução do consumo de combustível, ou pela redução de

ruído - ganhos obtidos com as técnicas de tratamentos superficiais que utilizam plasma.

Na dissertação de mestrado de (BALLES, 2004) é apresentada uma aplicação da nitretação por plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra no tratamento anticorrosivo em aços baixo carbono. O processo de nitretação é usado no presente trabalho como um “estudo de caso” para demonstrar os ganhos atingidos pelo novo método (PE3) e pela nova fonte eletrônica desenvolvida (C3E) (para viabilizar o método PE3), sendo que será apresentado um tópico sucinto que servirá de embasamento para as discussões dos resultados.

A tese de doutorado de (TOKU, 2007) apresenta a investigação de melhores condições de deposição de filmes finos cristalinos de TiO_2 . O processo de deposição convencional normalmente implica em elevadas temperaturas. Para reduzir esta temperatura (TOKU, 2007) realizou experiências alterando a pressão no reator, composição dos gases (reativo: oxigênio; inerte: argônio), tensão CC, corrente (por consequência) e distância do substrato ao alvo de titânio. Fica evidente a importância do estudo das variáveis do processo. A deposição de Ti_xO_y também será usada como uma aplicação, ou “estudo de caso”, para a validação da nova fonte desenvolvida (processo PE3).

O aumento das reações químicas na superfície do material em tratamento pode ser fomentado pelo seu bombardeamento eletrônico. Os elétrons, de certa forma, “soltam” os átomos da superfície, podendo ser um catalisador na formação de fases cristalinas. O trabalho de (VERGARA, et al., 2007) apresenta a redução química do $\text{TiO}_2(\text{Ti}^{4+})$ induzida pelo bombardeamento de elétrons.

Em (AUDRONIS, et al., 2009) é investigado o processo HiPIMS (High-Power Impulse Magnetron Sputtering) Reativo sendo avaliadas algumas opções de controle, além de relatar a aplicação de uma técnica denominada PEM (Plasma Emission Monitoring), recentemente desenvolvida, baseada no método de controle HiPIMS Reativo. O objetivo dos autores é comprovar que existe histerese na medição do fluxo do gás reagente (por exemplo, O_2) e justificar um método que aumente o controle do processo de *sputtering* com uma fonte *magnetron* de alta potência pulsada.

O trabalho de (SARAKINOS et al., 2010) apresenta uma revisão sobre HiPIMS, avaliando a ocorrência de arcos em superfícies condutoras cobertas por ilhas isolantes. Uma alta densidade de energia é transferida para o alvo através de pulsos de tensão de curta duração, com *duty cycle* menores que 10% e com frequências menores que 10kHz, produzindo altas taxas de ionização.

Por fim, (SCHMIDT, et al., 2015) apresentam uma revisão sobre as taxas de ionizações do Argônio em plasmas fora do equilíbrio. São apresentadas diversas equações de seções de choque. Dentre elas, a equação de (LOTZ, 1967) é considerada a mais utilizada devido à assertividade, possibilitada pelo ajuste de três coeficientes de forma prática. Esta equação também foi utilizada no presente trabalho.

2.1 Conceitos fundamentais de plasma

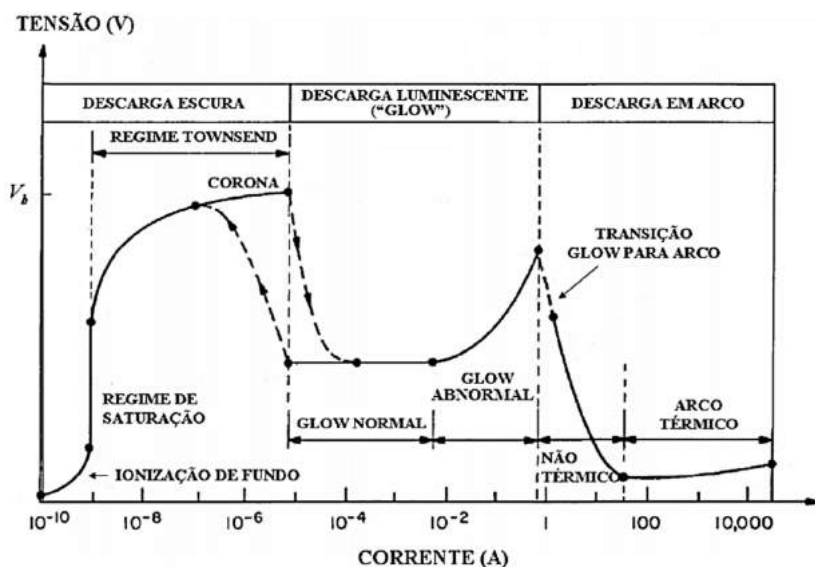
Nesta seção é apresentada uma revisão básica sobre as equações e princípios físicos que descrevem o estado de plasma. Além dos conceitos fundamentais são apresentadas as equações de seção de choque e livre caminho médio. A emissão de elétrons secundários do cátodo (por bombardeamento iônico e eletrônico) e sua influência na manutenção da descarga e na taxa de ionização do plasma são discutidas mais detalhadamente. Salienta-se que o incremento na emissão de elétrons secundários do(s) eletrodo(s) da descarga é a hipótese principal, neste trabalho, para a densificação do plasma.

2.1.1 Características elétricas do plasma.

Plasma capacitivo é uma descarga elétrica através de um gás proporcionada pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos. A Figura 2 mostra o comportamento da tensão versus corrente para uma descarga em corrente contínua. Mesmo em temperatura e pressão ambientes coexistem alguns elétrons livres nos gases, produzidos, por exemplo, por radiações eletromagnéticas. Na presença de um campo elétrico, que forneça energia cinética suficiente, esses elétrons podem desencadear uma série de colisões ionizantes de formação de pares elétrons-íons pela ionização dos átomos neutros do gás. Uma vez produzidas as cargas negativas (elétrons) e positivas (íons positivos), essas partículas carregadas ficam sujeitas à ação da força produzida pelo campo elétrico ($F=q.E$), de sorte que são arremessadas em direção ou contra o eletrodo principal (peça), dependendo de sua

polaridade. Ao atingirem os eletrodos elas podem produzir mais elétrons secundários que alimentam ainda mais o processo num ciclo repetitivo até que se atinja um ponto de equilíbrio de ionização. Dependendo do nível de tensão aplicada, pressão do gás de trabalho, e da geometria e disposição dos eletrodos, pode-se estabilizar o plasma em alguma das regiões de operação indicadas na Figura 2. Em função da característica ôhmica da região anormal, normalmente utiliza-se essa região na maioria das aplicações de plasma frio.

Figura 2 - Curva característica de tensão versus corrente para uma descarga em gás rarefeito.



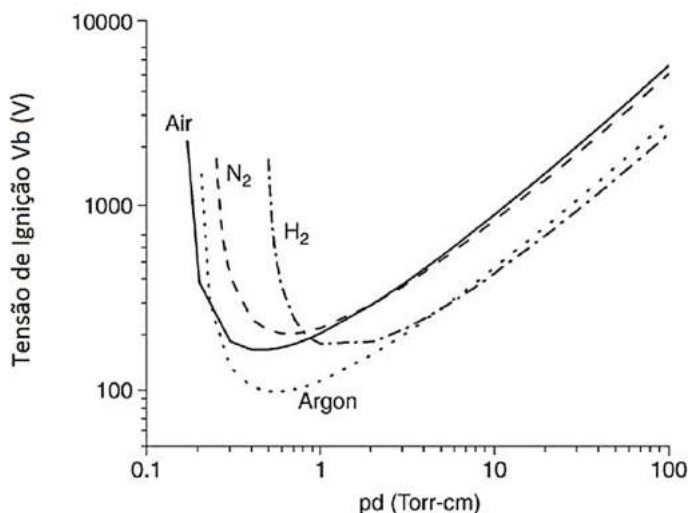
Fonte: reproduzido de (PESSOA, 2005) apud (IRALA, 2013))

Para se alcançar a região "ôhmica", onde a corrente aumenta com o aumento da tensão, é

necessário passar pelas regiões de *saturação*, *Townsend* e *descarga normal*, chegando-se então na *região luminescente anormal*, sendo que a tensão nesta região é menor que a tensão de ignição V_b , conforme indicado pela Figura 2.

Esta tensão é dependente principalmente do livre caminho médio dos elétrons secundários e da distância entre o ânodo e o cátodo. Se a pressão do gás é muito baixa ou a separação ânodo-cátodo muito pequena, os elétrons secundários não atingem um número suficiente de colisões antes de baterem no ânodo. Por outro lado, se a pressão e ou a separação entre os eletrodos são grandes, a geração de íons no gás é diminuída devido às colisões inelásticas, batendo assim no cátodo com insuficiente energia para produzir elétrons secundários. Este é o tratamento qualitativo da lei de Paschen que relaciona V_b com o produto da pressão do gás pela separação dos eletrodos (Figura 3). Em muitas descargas usadas em processos a plasma (como em *sputtering*) o produto “pressão x distância dos eletrodos” é deslocado para a esquerda do mínimo, requerendo então uma alta tensão de partida. Em configurações com espaçamento fixo entre os eletrodos é frequentemente necessário um ajuste na pressão do gás, momentaneamente, para a partida da descarga. Alternativamente uma fonte de ionização externa pode ser usada (por ex. uma resistência elétrica conectada na câmara que emite elétrons termiônicos quando ligada à uma alta tensão, uma bobina de Tesla etc.).

Figura 3 – Curvas de Paschen para tensão de ruptura entre eletrodos planares paralelos



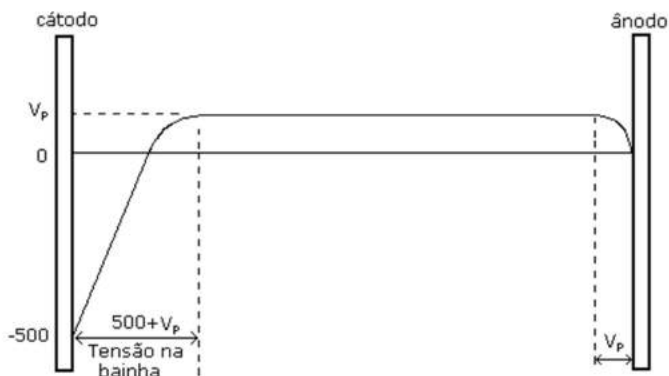
Fonte: (MARTIN, 2005).

Variação do potencial elétrico entre os eletrodos em plasma DC.

A variação do potencial entre dois eletrodos (ânodo e cátodo) numa descarga DC luminescente anormal é apresentada esquematicamente na Figura 4. Na região central, ou região luminescente, o gás ionizado é uma mistura aproximadamente neutra de cargas (íons e elétrons) e maioria de partículas neutras. Essa região corresponde à região luminescente do plasma e tem um potencial V_P (potencial do plasma) com magnitude da ordem de uma dezena de Volts. Próximo ao cátodo e ao ânodo, o campo elétrico é mais intenso. Essas regiões são conhecidas, respectivamente, como bainha catódica e bainha anódica. A bainha catódica,

devido ao seu grande potencial negativo, é bem mais extensa que a bainha anódica. Na bainha anódica, o potencial decresce de V_p até zero. Na bainha catódica, o potencial decresce de V_p até o potencial negativo do cátodo, dado pela fonte. Por exemplo, se a tensão média aplicada na fonte for de -500 V , o potencial na bainha catódica é da ordem de -510 V .

Figura 4 - Representação da distribuição do potencial elétrico, entre os eletrodos, numa descarga DC.



Fonte: adaptado de (CHAPMAN, 1980).

2.1.2 Potencial flutuante

Introduzindo-se um eletrodo isolado num plasma, o mesmo ficará carregado negativamente com um potencial por volta de algumas dezenas de Volts. Isso ocorre porque a velocidade média de deslocamento dos elétrons $\bar{v}$ é da ordem de 1000 vezes maior que a velocidade dos íons. Assim, os elétrons atingem primeiro o tal eletrodo e o acúmulo desses elétrons faz

com que a tensão aumente negativamente. Isto ocorre até certo limite onde a barreira de tensão (tensão do plasma menos a tensão do eletrodo) é suficientemente grande ($\sim 15V$) para bloquear a chegada de elétrons com pouca energia. Por fim, o número de elétrons e íons que atingem o tal eletrodo equilibra-se e o potencial fica praticamente constante, chamado de potencial flutuante.

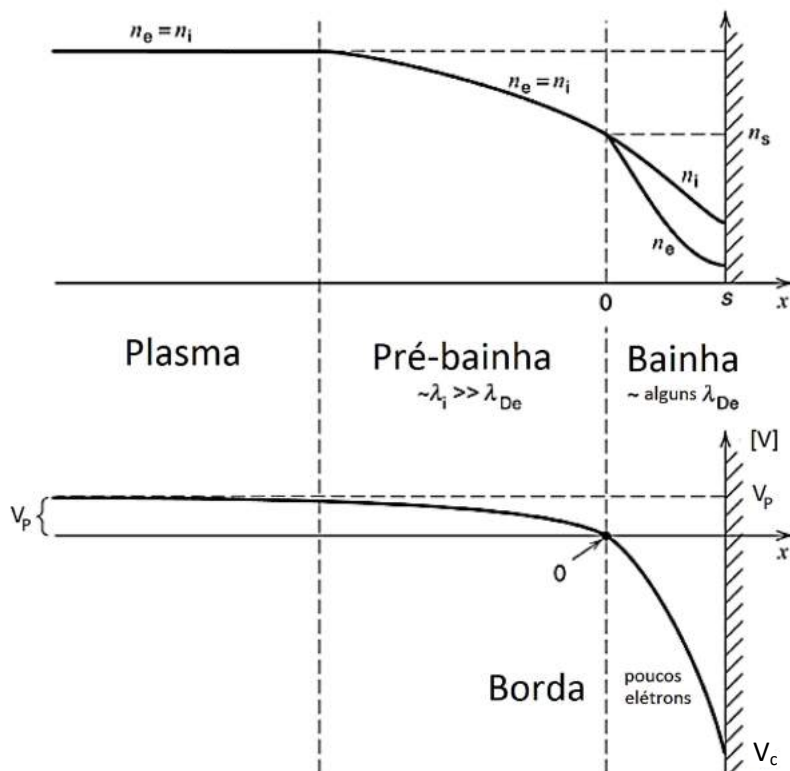
2.1.3 Região escura denominada bainha

No plasma, na região próxima ao eletrodo, ocorre uma região menos luminescente denominada de bainha. A bainha é formada devido à barreira $V_P - V_F$ (V_P : potencial de plasma e V_F : potencial flutuante) que limita a chegada de elétrons com pouca energia. De forma análoga, a região próxima ao cátodo, ocorre uma concentração de íons positivos, pois os elétrons são repelidos pelo potencial negativo. Assim, a bainha é menos luminescente que a região do plasma onde a concentração de elétrons é maior, uma vez que a excitação dentro da câmara ocorre predominantemente por elétrons.

Na Figura 5, n_e representa a densidade de elétrons, n_i de íons. V_P é o potencial no plasma e V_c no cátodo. λ_i representa o livre caminho médio dos íons e λ_{De} o comprimento de Debye do elétron.

O livre caminho médio de um determinado tipo de partículas é costumeiramente medido utilizando-se o comprimento de Debye como escala unitária.

Figura 5 - Comportamento qualitativo da distribuição dos portadores de carga e do potencial elétrico na região da bainha



Fonte: adaptado de (LIEBERMAN & LICHTENBERG, 2005).

Embora a Figura 5 indique que n_i é igual a n_e na região luminescente, na realidade, o número de íons é ligeiramente maior que o número de elétrons, sendo este o motivo da tensão V_P aparecer.

O comprimento λ_{De} determina a distância sobre a qual uma densidade significativa de cargas pode existir de

forma espontânea. Segundo (LIEBERMAN & LICHTENBERG, 2005), em termos quantitativos práticos:

$$\lambda_{De}(cm) \approx 743 \sqrt{T_e/n_e} \quad \text{Eq.1}$$

Onde, T_e é a temperatura em Volts e n_e a densidade de elétrons por cm^{-3} . Por exemplo, para $T_e=10V$ e $n_e = 100 \times 10^6 \text{ e.cm}^{-3}$, $\lambda_{De}=2.35\text{mm}$.

2.1.4 Função distribuição de velocidades de átomos (moléculas) em um gás

No plasma coexistem elétrons, íons e átomos neutros. Para cada conjunto dessas partículas, pode-se fazer uma descrição, em primeira aproximação, através da função distribuição de velocidades maxwelliana $f(v)$ de um gás ideal. Essa função traduz a probabilidade de um átomo ou molécula estar numa determinada velocidade para uma dada referência:

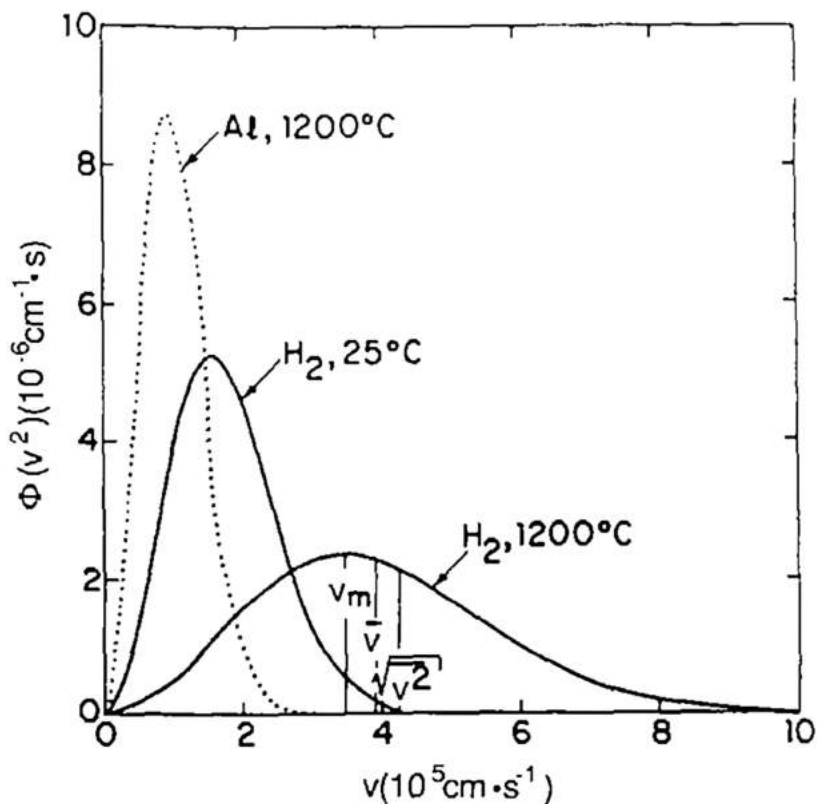
$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)} \quad \text{Eq.2}$$

Onde, m é a massa em kg, k é a constante de Boltzmanm ($1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$), T é a temperatura em Kelvin e v é a velocidade em m/s da partícula em análise.

A Figura 6 apresenta um gráfico da distribuição maxwelliana de velocidades de partículas de dois gases (no caso Al e H_2), com destaque para a velocidade

máxima (v_m), velocidade média ($\bar{v}$) e a raiz da velocidade quadrática média (v_{rms}).

Figura 6 - Distribuição maxwelliana de velocidades de partículas. $\Phi(v^2)$ é a probabilidade de uma determinada partícula ter velocidade entre v e $v+dv$.



Fonte: (MAISSEL & GLANG, 1970).

A velocidade média das partículas do gás $\bar{v}$ pode ser obtida pela Eq.3 (CHAPMAN, 1980):

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{Eq.3}$$

A integral sobre todo o intervalo de velocidades deve ser igual a unidade (100%), ou seja:

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad \text{Eq.4}$$

Embora a função $f(v)$ dependa da massa m , o que de fato prevalece na determinação do formato de sua envoltória são os parâmetros temperatura T , associado com a energia de translação, e a velocidade v . A derivada desta curva igualada a zero fornece o ponto de máximo, que é a velocidade mais provável. Obviamente, para uma determinada temperatura, as velocidades dos elétrons, átomos ou moléculas serão diferentes em função de suas diferentes massas. Embora o plasma do qual se esteja tratando é considerado fora do equilíbrio térmico, essa função distribuição pode ser aplicada a grupos individuais de partículas como para os elétrons, ou para os íons ou para os átomos neutros na região luminescente do plasma.

2.1.5 Conceito de seção de choque e livre caminho médio

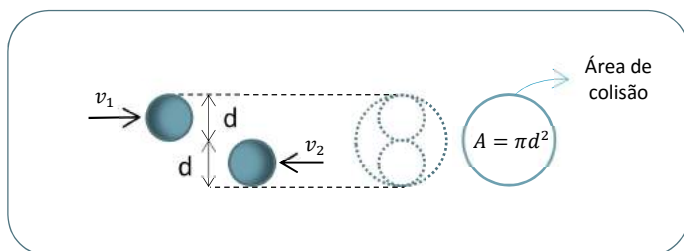
No plasma a energia elétrica é transmitida por meio do campo elétrico para as partículas carregadas do gás, que por sua vez iniciam um processo de troca de

energia através de colisões. A probabilidade das colisões ocorrerem geralmente é traduzida em termos da seção de choque.

O livre caminho médio λ está diretamente relacionado com a seção de choque e pode ser definido como a distância média entre as colisões (MARTIN, 2010).

Num gás ideal homogêneo a seção de choque entre suas partículas constituintes pode ser calculada considerando-se a área definida por πd^2 :

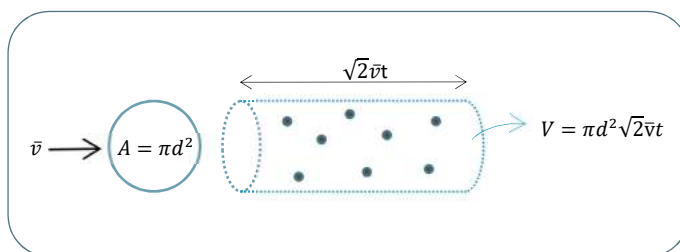
Figura 7 – Choque entre duas partículas sólidas



Fonte: produção do próprio autor, 2016, baseado em (CHAPMAN, 1980).

Para fins de descrição do conceito, pode-se considerar que existe apenas uma partícula incidente em movimento retilíneo com velocidade relativa média $\bar{v}$ e diâmetro $2d$, e que os demais átomos ou moléculas são pontos infinitesimais parados dentro de um dado volume $V = \pi d^2 \sqrt{2} \bar{v} t$, conforme indica a Figura 8:

Figura 8 – Choque de “2d” com partículas sólidas infinitesimais



Fonte: produção do próprio autor, 2016, baseado em (CHAPMAN, 1980).

Considerando-se que o livre caminho médio é a distância média percorrida pela partícula incidente dividida pelo volume de interação e pelo número de partículas, chega-se na seguinte expressão:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n_v\pi d^2} = \frac{1}{\sqrt{2}n_v \cdot \sigma} \quad \text{Eq.5}$$

Onde, λ representa o livre caminho médio, σ a seção de choque e n_v é o número de átomos ou moléculas por unidade de volume. O termo $\sqrt{2}$ pondera o resultado para velocidade relativa média entre as partículas.

2.1.6 Temperatura dos elétrons

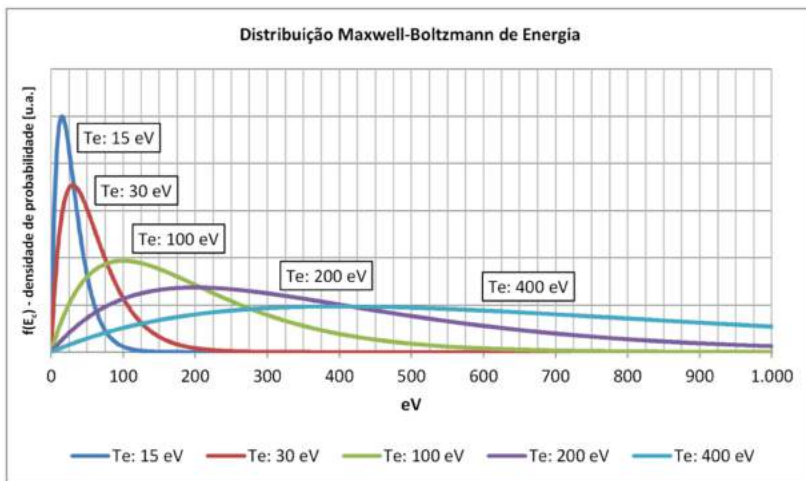
A temperatura dos elétrons é muito maior que a temperatura dos íons, motivo pelo qual são os elétrons que dissociam o gás para criar espécies atômicas e radicais livres (LIEBERMAN & LICHTENBERG, 2005).

Reescrevendo-se a Eq.2 e considerando $E = m_e v_e^2 / 2$ chega-se na seguinte expressão para a distribuição maxwelliana de energia dos elétrons:

$$f(E) = \frac{8\pi E}{m_e} \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} e^{-\frac{E}{k T_e}} \quad \text{Eq.6}$$

A Figura 9 ilustra graficamente a equação Eq.6 para temperaturas médias dos elétrons entre 15eV e 400eV. Pode-se observar no gráfico que na medida em que a temperatura média dos elétrons aumenta a distribuição de energia entre os elétrons torna-se mais igualitária. A somatória da área sob cada curva deve totalizar 1 ou 100%.

Figura 9 – Distribuições maxwelliana de energia para elétrons.

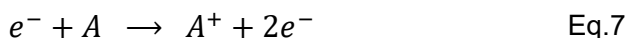


Fonte: produção do próprio autor, 2016. T_e representa a temperatura média.

2.1.7 Principais processos de ionização no plasma

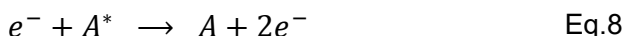
Os dois principais processos de ionização ou ganho eletrônico que ocorrem no plasma são:

1. Formação de íons por impacto de elétrons com energia cinética suficiente para arrancar elétrons dos átomos (A):



Quando o elétron incidente não tem energia suficiente pra arrancar um elétron do átomo, podem ocorrer dois eventos: i- excitação do átomo (ou molécula) alvo por mudança de nível de energia de um elétron; ii- impacto elástico, onde o elétron incidente muda de direção, mas conserva sua energia cinética.

2. Ganho eletrônico por impacto de elétrons com átomos excitados:



Este segundo caso também é muito importante, pois a energia necessária para a ionização é menor. Dessa forma, para uma dada energia disponível, a quantidade de elétrons produzidos pode ser maior, aumentando assim as chances de ionização nos impactos subsequentes.

A energia média transferida por colisão eletrônica ionizante pode ser representada por (CHAPMAN, 1980):

$$\Delta E = 2E_e \frac{m_e}{m_i} \quad \text{Eq.9}$$

onde, E_e é a energia do elétron incidente, m_e a massa do elétron e m_i a massa do íon produzido.

Para o presente trabalho a seção de choque de ionização é a mais importante, pois um dos objetivos principais é aumentar a taxa de ionização.

Conforme já comentado, a ionização é um processo no qual um átomo ou molécula adquire ou perde uma carga elétrica positiva ou negativa, geralmente acompanhada de alterações químicas (SCHMIDT, et al., 2015), e pode ter diversas origens tais como colisões entre partículas atômicas, átomos, moléculas, íons e interações com radiação eletromagnética. Para os plasmas frios, a ionização por impacto eletrônico é a mais eficiente e ocorre quando a energia transferida pelo elétron incidente é maior que a máxima energia de excitação do átomo ou molécula do gás, a qual depende de sua configuração eletrônica. Basicamente, a configuração eletrônica é a distribuição de elétrons nas camadas, subcamadas e orbitais encontrados em átomos ou íons. Em relação ao núcleo, os elétrons mais externos são chamados de elétrons de valência e os internos de elétrons do núcleo. Para ionizar um determinado átomo é preciso fornecer uma energia de ionização que pode ser quantificada pela mecânica quântica. Quanto mais afastados os elétrons estão do núcleo, mais fácil de realizar a ionização, pois é menor a energia de ligação entre os elétrons externos e o núcleo.

Na Figura 10 apresenta-se o primeiro potencial de ionização em função do número atômico dos átomos. Conforme pode ser observado, a curva de energia descreve uma espécie de dente de serra onde os máximos ocorrem nos gases nobres. Os elementos com

mais elétrons, imediatamente após os gases nobres, apresentam menor potencial de ionização devido ao início do preenchimento de um novo orbital.

Figura 10 – Potenciais de ionização da camada de valência para diversos elementos químicos em função do número atômico



Fonte: produção do próprio autor, 2016, baseada nas informações de (HAYNES, 2011).

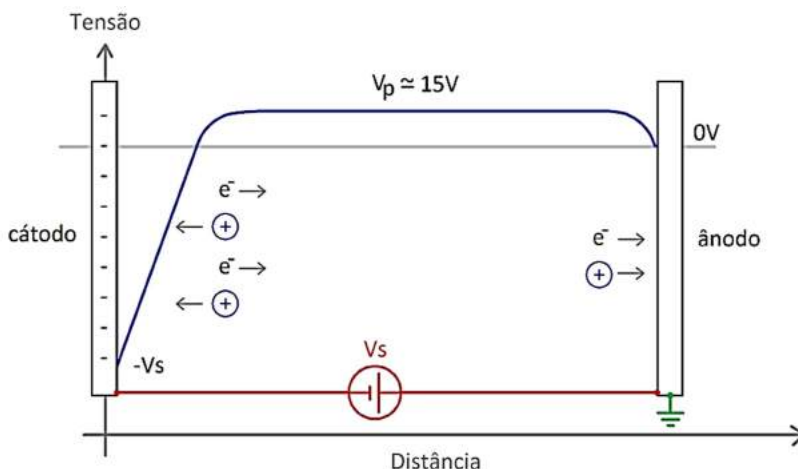
2.1.8 Equilíbrio de cargas no plasma

Os elétrons secundários podem ser originados através da transferência de energia de fótons, ondas de choque (sóliton), elétrons e ou íons. Neste trabalho, para fins de simplificação, definem-se como elétrons secundários aqueles elétrons emitidos dos eletrodos devido ao impacto de íons ou elétrons sobre a superfície dos referidos eletrodos. Esses elétrons são de fundamental importância na transferência de energia da fonte de alimentação para a manutenção do estado de

plasma. O coeficiente de emissão de elétrons secundários no cátodo devido aos íons é pequeno (~ 0.1 elétrons / íon), mas, mesmo assim, ocorre o equilíbrio de cargas na descarga luminescente do plasma.

Para cada elétron separado de um átomo existe um íon positivo. Os elétrons acelerados até a região luminescente de certa forma “apenas” separam as partículas entre elementos positivos e negativos. Assim, o número total de elétrons e íons positivos é igual. Ocorre que, devido à grande diferença de massa entre as partículas carregadas ($m_e \gg m_{\text{ion}}$), os elétrons sofrem maior aceleração e, portanto, se afastam muito mais rapidamente do cátodo do que os íons se aproximam. Esse é o motivo da geração da bainha catódica e do potencial de plasma (ver Figura 11).

Figura 11 - Tensão entre os eletrodos e equilíbrio de cargas no Plasma

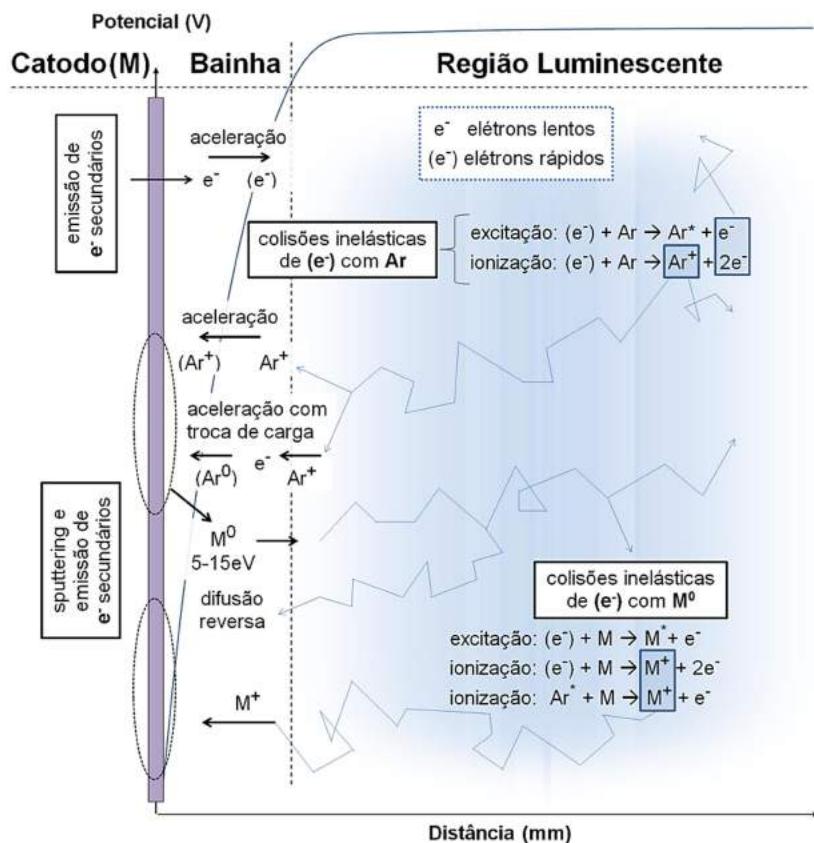


Fonte: produção do próprio autor, 2015, baseada na Figura 4-4 de (CHAPMAN, 1980). Bainha catódica à esquerda (maior); bainha anódica à direita (menor) e potencial do plasma V_p (acima).

No ânodo também existe uma pequena emissão de elétrons secundários, mas estes estão no contra fluxo entre cátodo e ânodo.

A região que mais interessa para análise do comportamento do plasma é o cátodo, pois é nessa região que as partículas carregadas são efetivamente energizadas pelo campo elétrico (alimentado pela fonte externa) e, normalmente, é a região usada para tratamento de superfícies por plasma e para pulverização de átomos de um alvo. A Figura 12 ilustra esses fenômenos que podem ocorrer na região do cátodo, tais como aceleração, troca de carga, difusão, *sputtering* e emissão de elétrons secundários.

Figura 12 – Ilustração da fenomenologia que pode ocorrer na região catódica do plasma.



Fonte: produção do próprio autor, 2015, baseado em (STRAATEN, et al., 1995).

Dentro da região luminescente, além da geração de radiação eletromagnética (visível, ultravioleta e infravermelho) por excitação/relaxamento dos átomos, os elétrons com energia cinética suficientemente alta podem produzir ionização através das colisões inelásticas. Os elétrons com maior energia terão

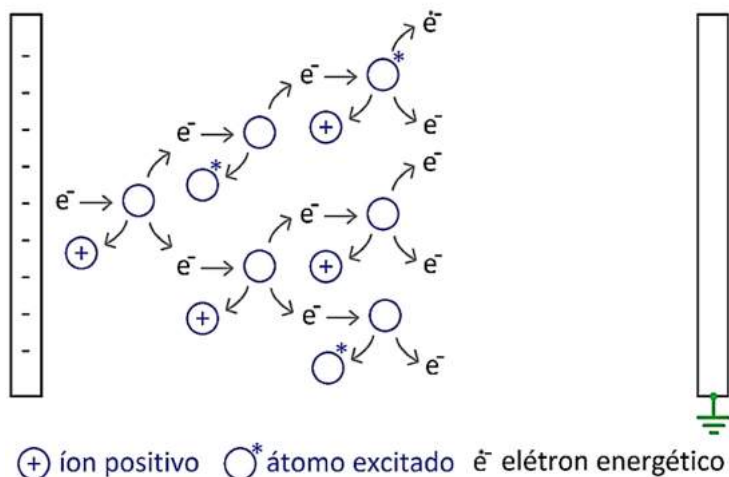
probabilidade maior de percorrerem maiores distâncias e alguns poderão ainda atingir o ânodo. Quanto maior a área da superfície do cátodo, maior a corrente de elétrons gerada, dependendo também da tensão, da temperatura e da pressão do gás de trabalho.

2.1.9 Processos de perdas de energia dos elétrons secundários

Quando os elétrons secundários entram na região luminescente podem ocorrer alguns processos de perdas de energia, como ilustrado na Figura 13. Dentre esses fenômenos, destacam-se:

1. Impacto entre elétrons secundários e elétrons termalizados: a seção de choque dos elétrons termalizados é significativamente alta, pois a relação é coulombiana (alta seção de choque) e a transferência de momento na colisão elétron-elétron é máxima (mesma massa);
2. Impacto entre elétrons secundários e átomos neutros: dependendo da energia do elétron incidente pode ocorrer a ionização, mas se a energia é baixa ela produz excitação ou colisão elástica;

Figura 13 – Processo de ionização por impacto eletrônico, iniciado por um elétron secundário proveniente do cátodo.



Fonte: produção do próprio autor, 2015, baseada na Figura 4-19 de (CHAPMAN, 1980).

3. Outras formas de perda de energia: emissão de radiação, aquecimento dos átomos do gás, recombinação de íons positivos com elétrons, choque com as paredes da câmara.

2.2 Polarização do eletrodo com tensão pulsada

As fontes de alimentação para plasma são importantes na geração da descarga elétrica por causa da forte interdependência entre a fonte e o plasma. As primeiras fontes para a geração de plasma foram fontes simples DC (corrente contínua). Com uma melhor compreensão da natureza da interação entre a fonte de alimentação e o plasma, a concepção das fontes de alimentação evoluiu a partir do controle da energização por chaveamento do sistema. Isto resultou, em última análise, no desenvolvimento de sistemas de plasma pulsado. O desenvolvimento de dispositivos semicondutores de comutação para geradores de energia de RF, bem como para a DC e fontes de alimentação de corrente alternada de baixa frequência possibilitaram o desenvolvimento de fontes para plasma com diversas possibilidades de configurações.

A inversão periódica da tensão de um eletrodo, no plasma, pode neutralizar regiões isolantes com formação de cargas estáticas, atraindo a carga oposta durante o pulso reverso. Esta técnica tem sido amplamente utilizada para reduzir ou evitar a formação de arcos voltaicos devido a impurezas isolantes no cátodo, especialmente em sistemas de *sputtering* reativo e tratamento de superfícies por plasma. Assim, as fontes pulsadas têm como principais finalidades o seguinte:

- Evitar a formação de arcos voltaicos no plasma;
- Obter melhores propriedades das superfícies tratadas ou dos filmes depositados; filmes mais densos, mais resistentes, mais brilhantes e mais transparentes;

- Aumentar o rendimento e a produtividade.

Um exemplo de sucesso foi o desenvolvimento de fontes de alimentação HiPIMS, inicialmente na Rússia, em 1974, a qual continua sendo muito estudada até o presente momento. O trabalho começou em descargas luminescentes de alta corrente e migrou para descargas de *magnetron* (para deposição de filmes) na década de 1980. Várias topologias de fontes HiPIMS têm sido desenvolvidas em vários países. Há relatos mais antigos de descargas com banco de capacitores e interruptores valvulados (para iniciar e para terminar o pulso), gerando descargas com tensões de até 2-5 kV e correntes de até 24 kA, e durações de pulso de até 600 microssegundos (OCHS, et al., 2008).

Há um crescente volume de artigos científicos sobre o assunto que mostram resultados por vezes conflitantes, indicando que o campo ainda permanece com desafios para fornecer respostas claras para os efeitos apresentados em plasmas energizados por tensão pulsada. Isso se deve ao fato do plasma (frio) ser um sistema fora do equilíbrio termodinâmico e não linear.

Com o passar do tempo novas tecnologias foram desenvolvidas. Por exemplo, o trabalho de (KELLY, et al., 2001) descreve a aplicação de uma onda pulsada sobre o cátodo (em sistemas de *sputtering*) para aumentar consideravelmente a ionização do plasma, especialmente para frequências acima de 100kHz. No caso de polarização do substrato (durante a deposição de um filme por *sputtering*), a corrente de íons e a taxa de aquecimento do substrato aumentam com o aumento da frequência e da tensão pulsada. Segundo o autor, o fato da corrente não saturar sob essas condições, ao contrário do que aconteceria no caso de polarização DC,

pode ser explicado por uma segunda descarga iniciada no substrato, de forma similar ao descrito por (MUSIL & KADLEC, 1990), como uma dupla descarga sustentável. Com o aumento da frequência, essa dupla descarga teria seu início em tensões menores em comparação com a polarização DC. Para esta última a tensão de descarga seria da ordem de 1000Vdc, enquanto que para frequências medianas esse valor cairia para algo em torno de 300V pulsado.

É baseado nessas peculiaridades do plasma que se propõe neste trabalho a energização do plasma com fonte bipolar assimétrica. A flexibilidade da fonte com relação ao período, frequência e intensidade dos pulsos pode proporcionar uma melhor interação da carga com a fonte, principalmente levando em conta os efeitos devidos às diferenças de massa entre os íons e os elétrons.

2.3 Emissão de elétrons secundários por bombardeamento eletrônico.

Os elétrons secundários são aqueles ejetados do eletrodo (substrato ou alvo em um processo a plasma) pelo impacto de outras partículas. Eles são provenientes da superfície do eletrodo ou imediatamente abaixo dessa ($\sim 2\text{nm}$).

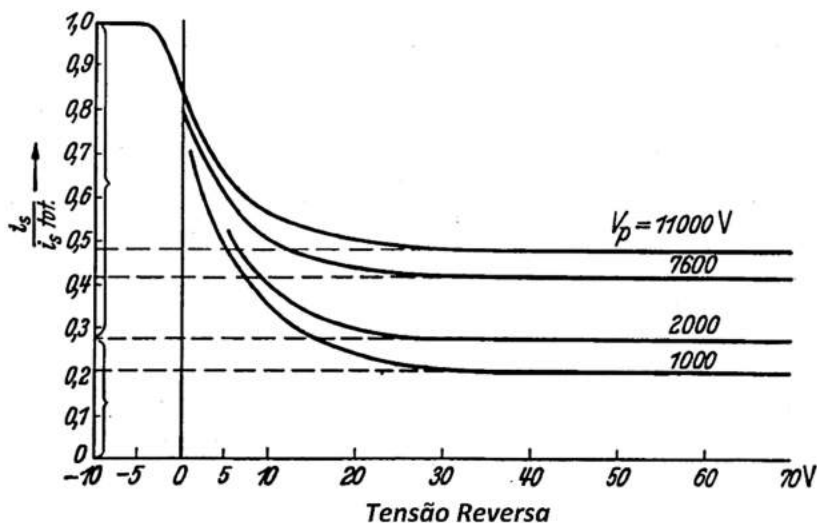
Os elétrons redifusos são resultado da deflexão do caminho de um elétron em mais de 90 graus, causado pela interação com átomos ou com outros elétrons. Os elétrons redifusos estão misturados com os elétrons secundários.

Os elétrons secundários ou redifusos podem ser medidos, por exemplo, de duas formas:

- Através de um campo elétrico E retardante, que permite que somente os elétrons com energia maior que E ultrapassem o campo e sejam determinados;
- Através de um campo magnético defletor, permitindo determinar elétrons com energia $E+dE$.

A Figura 14 mostra a distribuição dos elétrons secundários emitidos de um alvo de ouro em função de elétrons primários incidentes com energia entre 1000V e 11000V.

Figura 14 - Distribuição de energia de elétrons secundários e redifusos emitidos de um substrato de ouro, determinados por campo retardante (reverso)



Fonte: (STEHBERGER, 1928) apud (BRUINING, 1954). i_s : corrente de elétrons secundários e ou redifusos.

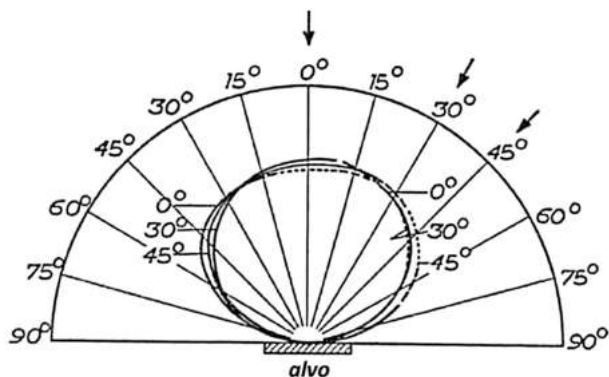
A abscissa fornece a tensão e a ordenada a fração de elétrons secundários capazes de ultrapassar o campo retardante. Alguns autores consideram que os elétrons secundário possuem energia menores que 30eV e outros menores que 50eV. Acima dessa energia os elétrons emitidos são rotulados como redifusos. Por exemplo, na Figura 14, para V_p de 2000V, 27% são elétrons redifusos e 73% secundários.

Para tensões de polarização menores que 2000V, a maior parte dos elétrons ejetados do alvo é constituída por elétrons secundários, isto é, elétrons com energias menores que 50eV. Para fins de simplificação, neste trabalho, serão generalizados os elétrons secundários e elétrons redifusos (ou retro-espalhados) simplesmente de elétrons secundários. Desta forma, δ representa a proporção entre elétrons ejetados, tanto primários quanto redifusos, e elétrons primários.

Com o aumento da tensão de polarização, a emissão de elétrons vai ocorrendo cada vez mais internamente no material, produzindo também maiores perdas de energia por absorção. Por isso, o maior rendimento δ ocorre para valores de tensões não tão elevados.

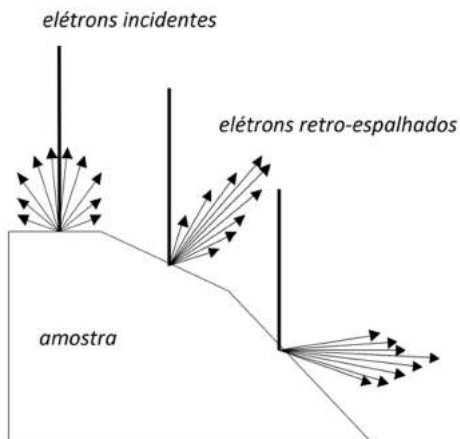
Para materiais policristalinos, a emissão de elétrons secundários não depende do ângulo de incidência dos elétrons primários (Figura 15). Contudo, dependem fortemente da topografia (Figura 16).

Figura 15 – Distribuição angular de elétrons secundários (5-15eV) emitidos de um alvo de níquel policristalino



Fonte: (JONKER, 1951) apud (BRUINING, 1954).

Figura 16 - Ilustração da influência da topografia no ângulo de emissão de elétrons



Fonte: JEOL Ltd. Folha de dados de aplicação SM-A-003-00E (fig. 4 – ilustração dos ângulos dos elétrons retro-espalhados numa superfície rugosa).

Os elétrons primários (EP) de alta energia incidentes sobre uma superfície induzem a emissão de elétrons secundários desta superfície. Todos os elétrons emitidos, diretamente ou indiretamente, são originados pelo impacto desses EPs.

Os elétrons retro-espalhados (ERE) são originados das colisões elásticas ou inelásticas dos EPs com a superfície sólida.

Os elétrons secundários (ES) são originados através de interações de EP ou ERE com elétrons da superfície sólida. A maioria dos ES que deixam a amostra são produzidos a partir de seus pontos de excitações com um livre caminho médio que é $\sim 10\text{-}20\text{\AA}$ para os metais (EVERHART & CHUNG, 1972) apud (KITE & DENNISON, 2003). Consequentemente, os ES são muito sensíveis às condições da superfície, composição e estrutura cristalina. As interações específicas que ocorrem para produzir ERE e ES podem ser investigadas pelo estudo da energia e distribuição angular de todos os elétrons emitidos da superfície sólida (DAVIES, 1999) apud (KITE & DENNISON, 2003). Os teóricos que lideram as pesquisas mundiais afirmam que “as informações do processo de emissão de ES podem ser obtidas através da medição do número de ES emitidos por segundo numa área de 1cm^2 na superfície da amostra com energia E na direção Ω .” (RÖSLER & BRAUER, 1981) apud (KITE & DENNISON, 2003).

Os ES medidos são convencionalmente definidos por terem energias abaixo de 50eV , conforme já comentado, contudo muitas dúvidas existem nesta definição arbitrária (DAVIES, 1999) apud (KITE & DENNISON, 2003).

Acredita-se que os ERE interagem através de combinações de colisões elásticas e inelásticas com o

material, produzindo elétrons com energias maiores que 50eV.

3 SEÇÃO DE CHOQUE E LIVRE CAMINHO MÉDIO DE ELÉTRONS E ÍONS NO PLASMA.

Nesta seção serão apresentadas as características fundamentais de elétrons e íons, a dependência da energização de elétrons e íons, no plasma, em função de suas massas, da seção de choque e do livre caminho médio (λ) dos elétrons. Apresentam-se também os resultados de simulações do livre caminho médio dos elétrons no volume do plasma, usando um software livre, em função da pressão do gás de trabalho e da tensão aplicada.

3.1 Distâncias percorridas por elétrons e íons acelerados em um campo elétrico.

Uma vez que as partículas carregadas no plasma estão sujeitas às forças produzidas pelos campos elétricos, controlando-se a tensão aplicada aos eletrodos controla-se, de uma forma geral, a velocidade dessas partículas.

O equacionamento a seguir tem o objetivo didático de ilustrar as distâncias teóricas percorridas pelos elétrons e pelos íons em função de cada pulso de tensão aplicada (para o caso de energização pulsada), sem considerar as colisões entre as partículas (no vácuo).

Das equações de energia cinética e força sobre uma carga pela ação de potencial elétrico, tem-se:

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = q \cdot V \quad \text{Eq.10}$$

Isolando-se a velocidade tem-se:

$$v = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot q \cdot V}{m}\right)} \quad \text{Eq.11}$$

Substituindo-se as constantes e considerando-se um potencial de 2000V (valor nominal do pulso de tensão da fonte desenvolvida neste trabalho) chega-se no seguinte resultado para a velocidade do elétron:

$$v_e = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} \cdot 2000 \text{V}}{9 \cdot 10^{-31} \text{kg}}\right)} = 26,5 \times 10^6 (\text{m/s}) \quad \text{Eq.12}$$

O tempo de duração de um pulso elétrico positivo usado neste trabalho é tipicamente da ordem de até 1,0 μ s. Portanto, a distância que seria percorrida por um elétron, nessas condições é dada por:

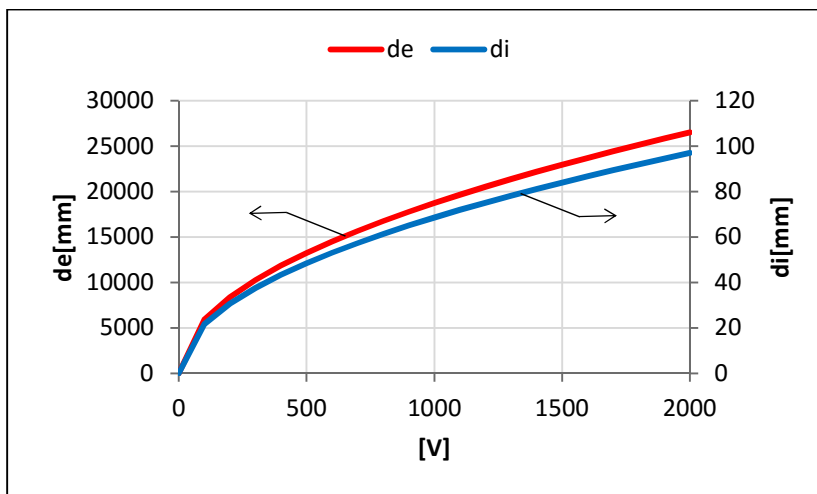
$$\Delta d = v \cdot \Delta t \quad \text{Eq.13}$$

$$\Delta d_e = 26,5 \times 10^6 (\text{m/s}) \cdot 1 \times 10^{-6} (\text{s}) = 26,5 (\text{m}) \quad \text{Eq.14}$$

Esse resultado mostra que, mesmo em um tempo muito curto (1,0 μ s), o elétron percorreria 26,5 metros quando submetido a um pulso de tensão de 2000V entre o ânodo e o cátodo.

Fazendo-se a mesma análise para os íons de argônio, observa-se que a distância percorrida seria de apenas 0,1m, ou seja, a relação entre as máximas distâncias percorridas pelos íons e pelos elétrons é de 1/265. Isso é devido somente à diferença de massa entre os elétrons e os íons. A Figura 17 ilustra as distâncias percorridas pelos elétrons e pelos íons para pulsos de tensão entre 0V e 2000V.

Figura 17 – distâncias percorridas por elétrons (d_e) e por íons (d_i) em função da tensão aplicada.



Fonte: produção do próprio autor, 2015.

3.2 Emissão de elétrons secundários por impacto eletrônico e iônico

Sabe-se que os elétrons secundários são responsáveis por manter o plasma, recebendo a energia do campo elétrico gerado pela fonte de alimentação e transferindo-a para as demais partículas carregadas (especialmente para os outros elétrons) através de colisões e interações coulombianas. A densidade do plasma depende, portanto, da taxa de emissão de elétrons secundários. Esses elétrons podem ser gerados de dois modos principais: por impacto iônico e por impacto eletrônico.

A Tabela 1 mostra o rendimento máximo na emissão de elétrons secundários, para vários materiais, em função

da energia dos elétrons primários ($\delta = e_{\text{secundários}}/e_{\text{primários}}$) e da energia dos íons primários de argônio, ($\gamma = e_{\text{secundários}}/\text{íons}_{\text{Argônio}}$).

Como pode ser observado, o rendimento na emissão de elétrons secundários por impacto eletrônico é muito superior ao rendimento na emissão de elétrons secundários por impacto iônico. Por exemplo, para o cobalto (Co) sendo bombardeado com elétrons ou íons (com energia de 700eV) temos $\delta=1,2$ e $\gamma=0,4$, respectivamente; para o Ni temos $\delta=1,3$ e $\gamma=0,15$ (com energia de 550eV e 500eV, para elétrons e íons_{Ar}, respectivamente). Esse grande ganho na emissão de elétrons secundários devido ao bombardeamento eletrônico da superfície sólida pode tornar o plasma mais denso e consiste no principal foco de investigação deste trabalho.

Tabela 1 – Rendimentos na emissão de elétrons secundários devido ao bombardeamento eletrônico ($\delta = e_{\text{secundários}}/e_{\text{primários}}$) e ao bombardeamento iônico ($\gamma = e_{\text{secundários}}/\text{íons}_{\text{Argônio}}$), para vários elementos químicos.

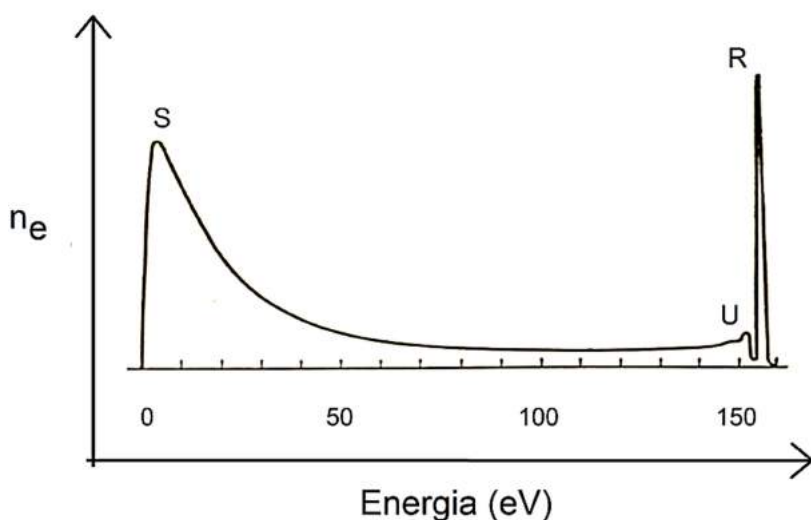
Elemento	Rendimento δ		Rendimento γ	
	$\delta_{\text{máx}} (e/e)_{\text{(ref)}}$	$V_{p(\text{máx})} (V)$	$\gamma_{\text{máx}} (e/i)_{\text{(ref)}}$	$V_{n(\text{mín})} (V)$
Ag	1,50	800 ⁽¹⁾		
Al	1,00	300 ⁽²⁾		
Au	1,46	750 ⁽¹⁾		
B	1,20	150 ⁽³⁾		
Bi	1,15	550 ⁽⁴⁾		
C	1,00	300 ⁽²⁾		
Cd	1,10	400 ⁽⁵⁾		
Co	1,20	700 ⁽⁶⁾	0,4	-700 ⁽¹³⁾
Cu	1,30	600 ⁽¹⁾		
Fe	1,30	350 ⁽¹⁾		
Ge	1,20	400 ⁽³⁾	0,047	-1000 ⁽¹²⁾
Mo	1,25	375 ⁽¹⁾	0,115	-100 ⁽¹¹⁾
Nb	1,20	375 ⁽¹⁾		
Ni	1,30	550 ⁽¹⁾	0,15	-500 ⁽¹³⁾
Pb	1,10	500 ⁽⁴⁾		
Pd	1,41	500 ⁽¹⁴⁾		
Pt	1,80	800 ⁽⁹⁾		
Si	1,10	250 ⁽³⁾	0,027	-100 ⁽¹¹⁾
Sn	1,35	500 ⁽⁴⁾		
Ti	0,90	280 ⁽²⁾		
W	1,40	700 ⁽¹⁰⁾	0,099	-1000 ⁽¹²⁾
Zr	1,10	350 ⁽²⁾		

¹ (WARNECKE, 1936), ² (BRUINING, 1954), ³ (KOLLER e BURGESS, 1946),
⁴ (MOROZOV, 1941), ⁵ (SUHRMANN e KUNDT, 1943), ⁶ (WOOLDRIDGE, 1939),
⁷ (AFANASJEWA e TIMOFEEV, 1944), ⁸ (FARNSWORTH, 1925),
⁹ (COPELAND, 1931), ¹⁰ (PETRY, 1926) apud (BRUINING, 1954).
¹¹ (KONUMA, 1992) apud (LIEBERMAN and LICHTENBERG, 2005)
¹² (HAGSTRUM; TAKEISHI; CARLSTON et al, 1965) apud (CAPMAN, 1980)
¹³ (ROSTAGNI, 1938; HEALEA and HOUTERMANS, 1940; HILL et al, 1939) apud (ENGEL, 1965).
¹⁴ (BRONSTEIN and FRAIMAN, 1969) apud (TOLIAS, 2014).

Fonte: adaptado de (BRUINING, 1954) e (TOLIAS, 2014).

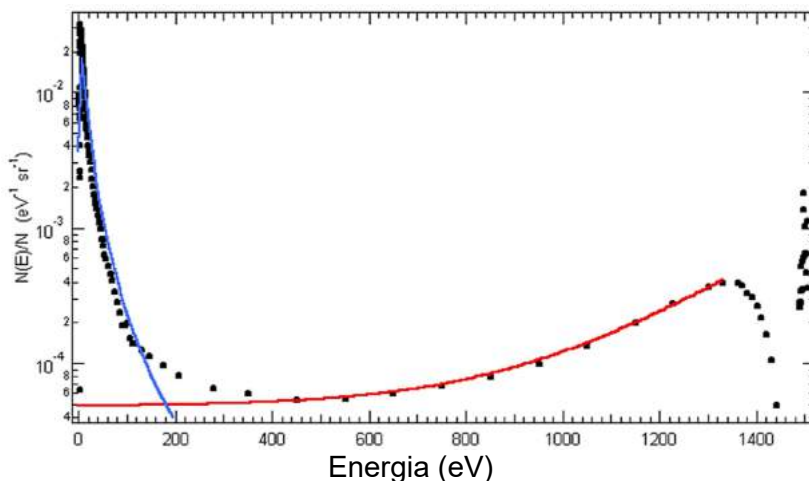
A Figura 18 e a Figura 19 mostram as distribuições de energia dos elétrons secundários emitidos de alvos de prata e ouro, respectivamente. Deve-se notar que a Tabela 1 mostra a energia da partícula carregada (incidente) para o qual ocorre o máximo rendimento. Integrando-se a quantidade de elétrons gerados em suas respectivas energias, para uma dado feixe de elétrons incidente, chega-se ao rendimento de emissão.

Figura 18 - Distribuição de energia de elétrons secundários emitidos de uma amostra de prata (elétrons primários incidentes com 160 eV)



Fonte: (RUDBERG, 1936) apud (BRUINING, 1954).

Figura 19 - Distribuição de energia dos elétrons emitidos de um alvo policristalino de ouro (elétrons primários incidentes com 1.5keV).



Fonte: (KITE & DENNISON, 2003); Elétrons primários de 1.5keV; Linha “azul” (esquerda) ajuste de (CHUNG & EVERHART, 1977); linha “vermelha” (direita) ajuste exponencial empírico.

3.3 Determinação da seção de choque e livre caminho médio em plasma.

A determinação do livre caminho médio (λ) é fundamental para se estimar a energia cinética que uma partícula pode obter ao ser acelerada por um campo elétrico. Essa energia adquirida por elétrons e íons é determinante para o rendimento na emissão de elétrons secundários dos eletrodos em um plasma e para a taxa de ionização do plasma. A equação para o λ apresentada na seção 2.15 (Eq.5) deve ser considerada apenas em caráter didático, pois as colisões nos plasmas gasosos são fundamentalmente diferentes das

colisões nos gases ideais devido às interações coulombianas, sendo que a analogia de impactos sucessivos de bolas rígidas não pode ser utilizada.

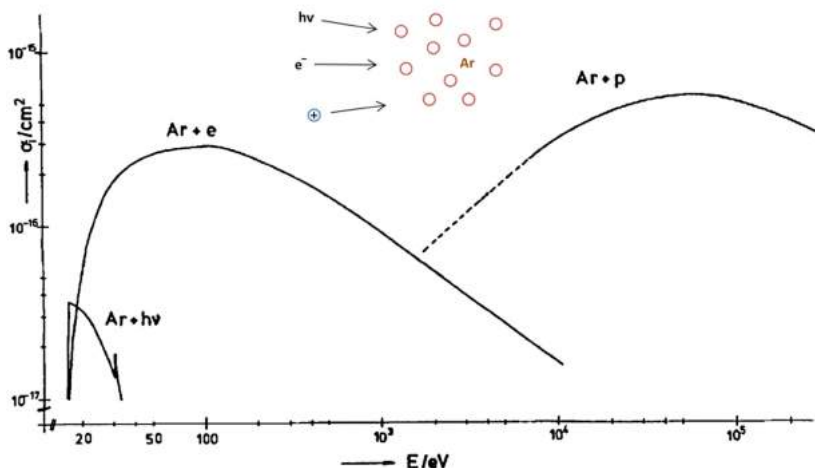
As partículas carregadas interagem entre si simultaneamente e a grandes distâncias através de campos elétricos. A trajetória de cada partícula é delineada pela superposição das perturbações individuais de cada carga dentro de um volume delimitado pelo comprimento de Debye. No plasma, O livre caminho médio é a distância média percorrida por cada partícula até acumular pequenas perturbações para produzir uma grande variação no seu movimento (BECK & MEYER-VERNET, 2008).

Conforme indicado pela Eq.5, pode-se determinar o livre caminho médio a partir da seção de choque. Contudo, calcular a seção de choque no plasma não é uma tarefa trivial.

No plasma coexistem diversas seções de choque, muitas vezes chamadas de parciais, tais como seção de choque de ionização, de excitação, de colisões inelásticas, de colisões elásticas e totais.

Resumidamente, os íons podem ser produzidos por colisões inelásticas de fótons, elétrons ou prótons (ou outras partículas pesadas) com os átomos e ou moléculas do gás de trabalho (por exemplo, argônio), conforme indicado pela Figura 20.

Figura 20 – Comparação entre as seções de choque de ionização do argônio pelo impacto de fótons ($\text{Ar}+h\nu$), de elétrons ($\text{Ar}+e$), e de íons (prótons) ($\text{Ar}+p$)



Fonte: (EHLERS, 1978).

A priori, a fotoionização poderia ser considerada o processo mais adequado para a ionização, pois os fótons transferem somente uma pequena quantidade de momento para as partículas pesadas receptoras e ainda assim produziram a ionização. Contudo, a Figura 20 indica que a seção de choque dos fótons é relativamente baixa. Além disso, fontes de fótons com energias maiores que 5 eV ainda não foram desenvolvidas (EHLERS, 1978). Por outro lado, a seção de choque dos íons (ou prótons) é eficaz somente para energias superiores a 10^4 eV . Porém, as elevadas velocidades das partículas pesadas incidentes causariam elevadas transferências de momento e propagações de energia descontroláveis (EHLERS, 1978). Desta forma, a

ionização pelo impacto eletrônico mostra-se a melhor opção para plasmas frios, pois a seção de choque é elevada para uma ampla faixa de energia.

Segundo De Broglie, as partículas de matéria apresentam fenômenos ondulatórios de forma similar às ondas eletromagnéticas:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{Eq.15}$$

Onde, λ é o comprimento de onda, h a constante de Planck e p é a quantidade de movimento (momento).

Sabendo-se que $p = mv$, λ_e pode ser determinado através da velocidade adquirida pelo elétron em função de um potencial aplicado:

$$v_e = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot q_e \cdot V}{m_e}\right)} \quad \text{Eq.16}$$

Onde, v_e , q_e e m_e são, respectivamente, a velocidade, a carga e a massa do elétron, e V a tensão aplicada.

Com esses valores obtém-se o seguinte resultado para 100eV:

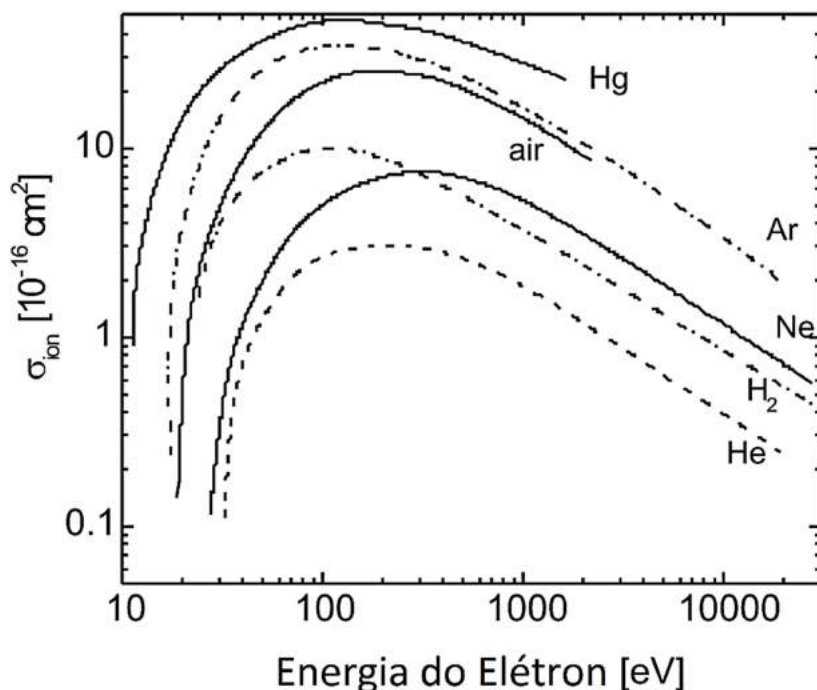
$$\lambda_{100\text{eV}} = \frac{h}{m_e v_e} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}}{9,11 \times 10^{-31} \text{ kg} \cdot 5,93 \times 10^6 \text{ m/s}} \quad \text{Eq.17}$$

$$= 1,23 \text{ \AA}$$

A Figura 21 apresenta medidas experimentais da seção de choque por impacto eletrônico em vários gases. Observa-se que a máxima seção de choque ocorre quando o elétron tem energia de aproximadamente 100eV. Nessa energia o elétron tem um comprimento de onda de *De Broglie* em torno de 1,2 Å, o qual se ajusta

bem com as dimensões atômicas e, portanto, tem a maior seção de choque.

Figura 21 – Seção de choque para ionização por impacto eletrônico para vários gases (escalas log.)

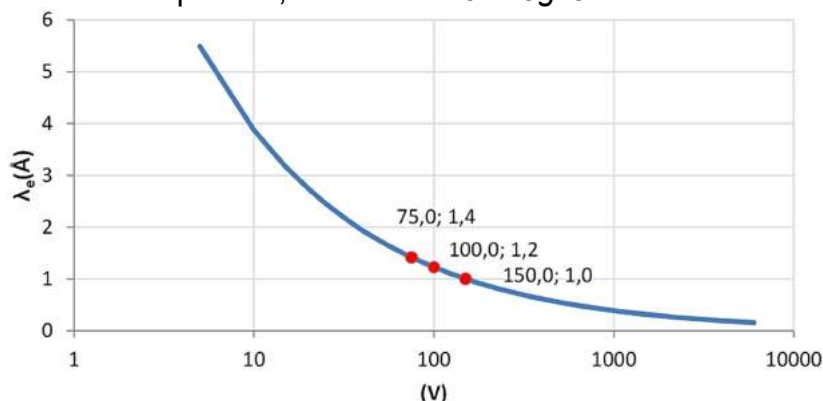


Fonte: (ENGEL, 1955) apud (FRANZ, 2009).

A Figura 22 mostra o comportamento do comprimento de onda associado ao elétron em função da tensão aplicada. Foram destacados os pontos para 75V, 100V e 150V, sendo 1Å o diâmetro típico de alvos (átomos do gás) onde os elétrons são presumidos de serem defletidos mais intensamente (FRANZ, 2009), que é semelhante ao valor médio entre o raio covalente e o

raio van der Waals ($r_{\text{médio}} \approx 1,42\text{\AA}$; $r_{\text{covalente}} = 0,97\text{\AA}$ (ALLEN & HUHEEY, 1980); $r_{\text{van der Waals}} = 1,88\text{\AA}$ (BONDI, 1964)).

Figura 22 – Ilustração do comprimento de onda associado aos elétrons em função da tensão aplicada, conforme *De Broglie*



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

A determinação direta da seção de choque é somente possível de ser obtida se as medições de todos os eventos de ionização forem computados, sendo que, na maioria dos experimentos, contudo, apenas as seções parciais são medidas, ou ainda a seção total grosseira, medida através da corrente iônica total produzida por todos os mecanismos de ionizações diferentes (McClure 1953) e (Rieke and Prepejchal 1969, 1972) apud (YOUNGER & MÄRK, 1985)).

Os estudos acumulados realizados por diversos pesquisadores ao longo dos anos e a comparação entre seus resultados permitiu a elaboração de fórmulas empíricas e semi-empíricas relativamente simples que facilitaram a determinação da seção de choque com erros aceitáveis. Uma compilação de diversos autores

pode ser observada em (YOUNGER & MÄRK, 1985), dentre os quais, por exemplo, citam-se as fórmulas de (Morgulis, 1934), (de la Ripelle, 1949), (Elwert, 1952), (Vainshtein, 1957), (Knorr, 1958), (Scaton, 1959), (Lorquet, 1960), (Drawin, 1961), (Post, 1961), (Seaton, 1964), (Vriens, 1965), (Green and Barth, 1965), (Percival, 1966), (Lotz, 1967 a, b, 1968, 1970), (Rudge, 1968), (Krinberg, 1969), (Green and McNeal, 1971), (Vainshtein et Al., 1973), (Canto and Daltabuit, 1974), (Khare et al., 1974), (Jain and Khare, 1975, 1976), (Brgess et al., 1977), (Franco and Daltabuit, 1978), (Djurie et al., 1981), (Casnati et al., 1982), (Strzondola, 1983 a, b), (Burgess and Chidichimo, 1983). A fórmula de Lotz é provavelmente a mais utilizada devido à sua facilidade de uso e também por permitir ajustes para uma grande variedade de experimentos. Esta foi a equação utilizada para a determinação da seção de choque no presente trabalho, ajustando-se os coeficientes com base em resultados experimentais encontrados na literatura.

A formula semi-empírica de (LOTZ, 1967) possui três parâmetros livres que devem ser ajustados para representar a seção de choque de ionização da camada de valência de átomos ou íons de interesse a partir de seus estados fundamentais, através de impactos eletrônicos (SCHMIDT, et al., 2015).

$$\sigma = \sum_{i=1}^N a_i q_i \frac{\ln(E/P_i)}{EP_i} \{1 - b_i e^{-c_i(E/P_i-1)}\}; \quad E \geq P_i \quad \text{Eq.18}$$

Onde, E é a energia dos elétrons incidentes, P_i é a energia de ligação dos elétrons na i -ésima camada ou subcamada, q_i é o número de elétrons equivalentes na i -ésima camada ou subcamada, a_i , b_i e c_i são constantes

individuais que devem ser determinadas experimentalmente, teoricamente, ou por suposições razoáveis.

Através de ajustes adequados, a fórmula de (LOTZ, 1967) pode prever de forma eficaz praticamente todos os resultados experimentais (SCHMIDT, et al., 2015).

A equação de distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann descreve que a termodinâmica de qualquer sistema físico é resultado do movimento em equilíbrio de seus constituintes, a qual pode ser reescrita em função de E (LOTZ, 1967), (LAI, SHU T. (MIT), 2013), (SCHMIDT, et al., 2015):

$$\frac{d_{n_e}}{n_e} = \frac{2}{kT_e} \left(\frac{E}{\pi kT_e} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\left(-\frac{E}{kT_e} \right)} dE \quad \text{Eq.19}$$

O trabalho (LOTZ, 1968) apresentou também uma equação para a determinação do coeficiente da taxa de ionização, assumindo uma distribuição maxwelliana dos elétrons incidentes, onde as energias abaixo do potencial de ionização e limites de colisões não são considerados, multiplicando a seção de choque (Eq.18) pela função distribuição de velocidades (Eq.19):

$$S(T_e) = 6.7 \times 10^{-7} \sum_{i=1}^N \frac{a_i q_i}{T_e^{3/2}} \left\{ \frac{1}{P_i/T_e} \int_{P_i/T_e}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx - \frac{b_i e^{c_i}}{P_i/T_e + c_i} \int_{P_i/T_e + c_i}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy \right\} \quad \text{Eq.20}$$

Onde o resultado é dado em (cm^{-3}/s), P_i é equivalente a E_i , dado em (eV), a_i é dado em ($10^{-14} \text{cm}^2 (\text{eV})^2$) e (T_e) é dado em (eV), válido para o intervalo $E_i/10 < T_e < 10E_i$.

A Tabela 2 mostra os dados experimentais de (RAPP & ENGLANDER, 1965), (de HEER, 1979) e (REJOUB, et al., 2002), além dos resultados do modelo semi-empírico de (LOTZ, 1967), ajustado com base nos dados experimentais citados, para a primeira ionização (camada de valência) do argônio.

Tabela 2 – Seção de choque por impacto eletrônico (1ª ionização do argônio).

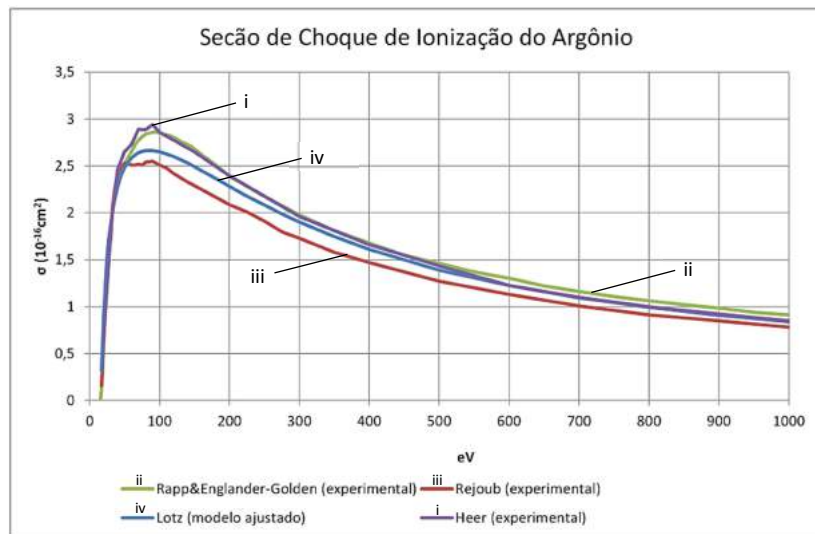
Energia	$\sigma(\text{Ar}^+) (10^{-16} \text{cm}^2)$			
(eV)	Experimental (RAPP & ENGLANDER OLDEN, 1965)	Experimental (de HEER, 1979)	Experimental (REJOUR, et al., 2002)	Equação ajustada de (LOTZ, 1967) a1: $4,0 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2(\text{eV})^2$, b1: 0,65 e c1: 0,15
20	0,63	0,64	0,60	0,91
30	1,80	1,84	1,75	1,88
40	2,39	2,46	2,41	2,28
50	2,53	2,65	2,53	2,48
60	2,66	2,73	2,51	2,59
70	2,77	2,89	2,52	2,64
80	2,84	2,89	2,54	2,66
90	2,86	2,94	2,55	2,66
100	2,85	2,86	2,51	2,65
200	2,39	2,40	2,09	2,28
300	1,98	1,96	1,73	1,90
400	1,68	1,66	1,47	1,61
500	1,46	1,44	1,27	1,39
600	1,30	1,23	1,13	1,23
700	1,16	1,10	1,01	1,10
800	1,06	1,00	0,91	0,99
900	0,99	0,92	0,85	0,91
1000	0,91	0,85	0,78	0,84

Fonte: dados de (RAPP & ENGLANDEROLDEN, 1965), (de HEER, 1979), (REJOUR, et al., 2002) e (LOTZ, 1967); equação ajustada e formatação são produções do próprio autor, 2016.

As figuras Figura 23 e Figura 24 mostram os dados da Tabela 2, a primeira em escala linear e a segunda em escala logarítmica. Os valores das constantes da equação de (LOTZ, 1967) foram escolhidos para ajustar a curva entre os valores

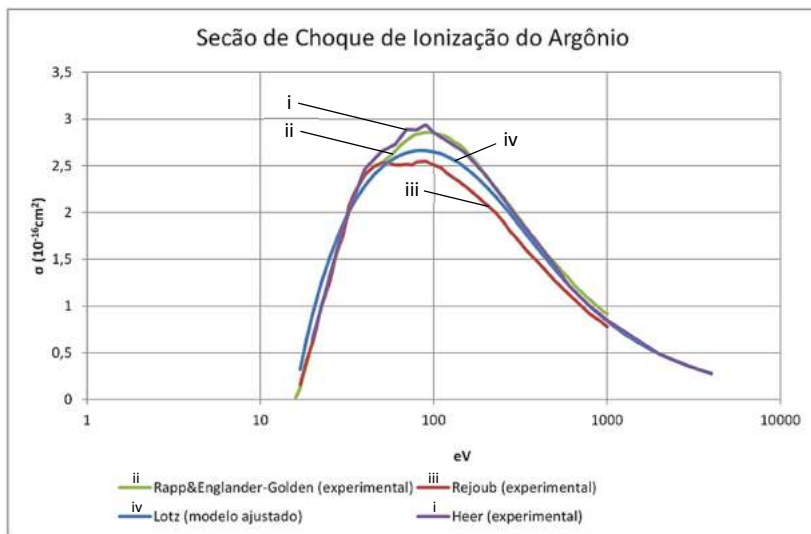
experimentais (a_1 : $4,0 \times 10^{-14} \text{cm}^2(\text{eV})^2$, b_1 : 0,65 e c_1 : 0,15). Observa-se que a maior seção de choque da primeira ionização para o argônio ocorre próximo a 100eV (RAPP & ENGLANDER-GOLDEN, 1965) apud (FRANZ, 2009). A seção de choque aumenta rapidamente para valores de energia imediatamente superiores a energia de ionização (15,76eV para o argônio). Nesse limiar também são produzidas transições óticas (excitações seguidas por relaxações) que produzem luz. Para energias maiores (por exemplo, 500eV) ocorre uma redução mais lenta da seção de choque, pois o tempo de interação entre as partículas colidentes é gradualmente encurtado (FRANZ, 2009).

Figura 23 – Seção de choque para a primeira ionização do argônio (por impacto eletrônico)– escala linear (dados da Tabela 2)



Fonte: produção do próprio autor, 2016, baseado na equação de (LOTZ, 1967).

Figura 24 – Seção de choque para a primeira ionização do argônio – escala logarítmica (dados da Tabela 2)

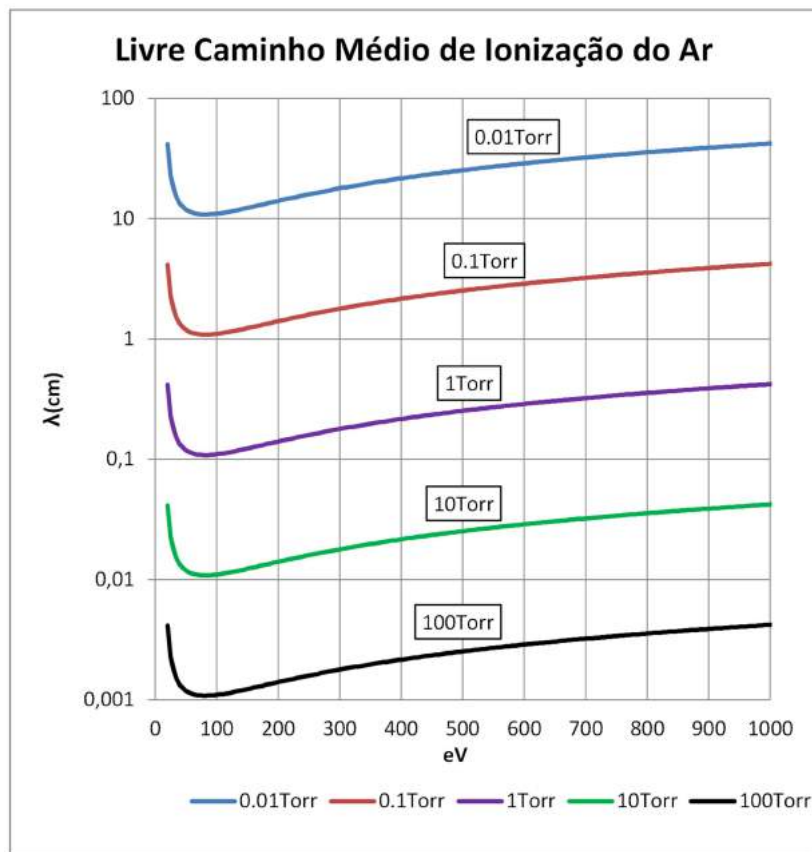


Fonte: produção do próprio autor, 2016, baseado na equação de (LOTZ, 1967).

A partir da seção de choque indicada pela Figura 24 pode-se calcular o livre caminho médio, como indicado na Eq.5. Desta forma, a Figura 25 ilustra o livre caminho médio para a primeira ionização do Argônio em função da energia dos elétrons incidentes para pressões de 10mTorr a 100Torr. Conforme pode ser observado, a pressão do gás de trabalho na câmara possui fator dominante no λ dos elétrons: para elétrons com energia de 100eV, o λ diminui de 100mm para 0,1mm quando a pressão do gás aumenta de 0,01Torr para 10Torr, respectivamente. Por isso, é difícil produzir um estado de plasma em pressões mais elevadas, como na pressão atmosférica ambiente. A energia dos elétrons também

delinea a forma da curva, mas em grau significativamente menor.

Figura 25 – Livre caminho médio de ionização do argônio em função da energia do elétron incidente, para diferentes pressões do gás de trabalho.



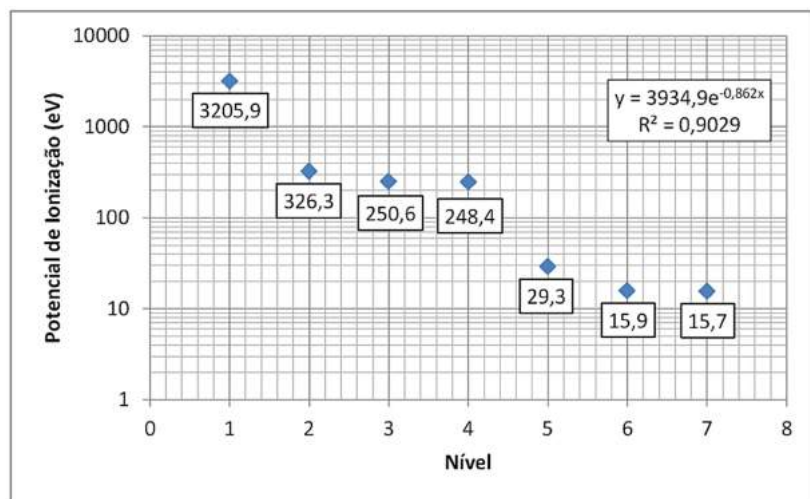
Fonte: produção do próprio autor, 2016; câmara de $2,12 \times 10^{-2} \text{ m}^3$, gás a 300K.

3.4 Energia necessária para ionização por impacto eletrônico.

Uma vez que a produção de elétrons secundários tenha sido intensificada (através do bombardeamento eletrônico/iônico do eletrodo da descarga), deve-se agora fornecer energia para esses elétrons secundários, de modo que os mesmos possam produzir ionização do gás na região luminescente. Essa energização deve ser proporcionada pela fonte de alimentação do plasma, através de pulsos de tensão negativos, adequados a esse fim. O grau de ionização que o plasma pode atingir depende também da pressão do gás de trabalho e da natureza desse gás, ou seja, da seção de choque.

A ionização normalmente ocorre com a retirada de elétrons da camada de valência, mas dependendo da energia incidente pode ocorrer também a ionização pela retirada de elétrons das camadas internas, seguida do rearranjo eletrônico. A Figura 26 mostra os potenciais de ionização para as camadas do argônio, de 15,7eV a 3205,9eV, desde o nível de valência até o orbital 1s, respectivamente. Na medida em que o potencial de ionização aumenta, maior deverá ser a velocidade e a energia do elétron incidente (para promover a ionização), diminuindo assim a seção de choque para a ionização das camadas eletrônicas mais externas do átomo.

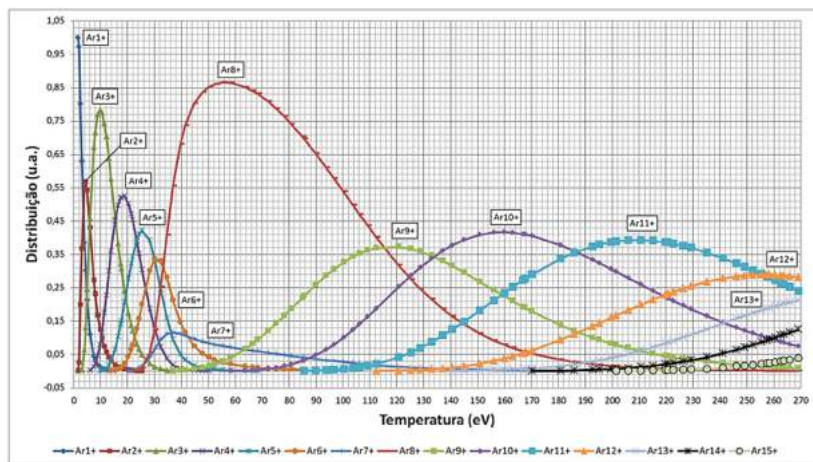
Figura 26 – Ilustrações dos potenciais de ionização das subcamadas do argônio



Fonte: dados das camadas (THOMPSON & VAUGHAN, 2005); demais ilustrações produção do próprio autor, 2016.

Realizar a ionização nas camadas interiores é mais difícil que na camada de valência, pois exige maior energia. Contudo, isso não significa que a ionização das camadas interiores não ocorra nos plasmas frios. Numa dada temperatura coexistem elétrons oriundos da ionização do argônio de níveis de energia distintos, conforme indicado pela Figura 27. Por exemplo, para elétrons incidentes com temperatura de 20eV, a maior probabilidade de ionização ocorre para a ejeção de elétrons da camada M2 3p1/2.

Figura 27 – Distribuição da probabilidade de ejeção do i -ésimo elétron de um átomo de Ar em função da energia do elétron incidente.



Fonte: dados de (FOURNIER, et al., 1998); plotagem produção do próprio autor, 2016.

Com base na Figura 26 e na Figura 27 pode-se concluir que dependendo da energia dos elétrons primários podem-se retirar elétrons das camadas internas do átomo ou molécula com maior probabilidade do que em relação às camadas externas.

Conforme já comentado, os elétrons secundários são emitidos de um alvo, devido ao bombardeamento da superfície, com energia relativamente baixa. A Figura 18 mostra uma maior probabilidade das energias dos elétrons secundários em torno 8eV, quando uma amostra de prata é bombardeada com elétrons primários com energia de 160eV; a Figura 19 mostra que a energia mais provável dos elétrons secundários emitidos de um alvo de ouro é em torno de 40eV, para elétrons primários

com energia de 1500eV. Uma vez que os elétrons secundários são gerados (pelo bombardeamento eletrônico de um alvo), os mesmos devem ser energizados para atingirem a região luminescente do plasma com máxima probabilidade de ionização. Por exemplo, para uma atmosfera de Ar, considerando uma distribuição maxwelliana de velocidades (ver Figura 28 mais adiante), a energia ótima que os elétrons devem ter, para produzir ionização de átomos de Ar por impacto eletrônico, deve ser em torno de 100eV (maior valor da seção de choque vezes a probabilidade de velocidades). Por outro lado, para que a energia média dos elétrons existentes na região luminescente seja de 100eV, é necessário que os elétrons secundários (provenientes do cátodo) entrem na região luminescente com energia de aproximadamente 900eV (ver Figura 28 mais adiante), visto que ocorre grande distribuição de energia entre os elétrons frios (da região luminescente) e os elétrons quentes – maiores detalhes são mostrados no próximo tópico.

3.5 Maximização da taxa de ionização

Conhecendo-se a seção de choque de ionização dos átomos ou moléculas do gás (Figura 23 ou Figura 24), a densidade atômica (ou molecular) do gás e a distribuição de energia dos elétrons no plasma (Figura 9), pode-se calcular a taxa de ionização do gás (LIEBERMAN & LICHTENBERG, 2005):

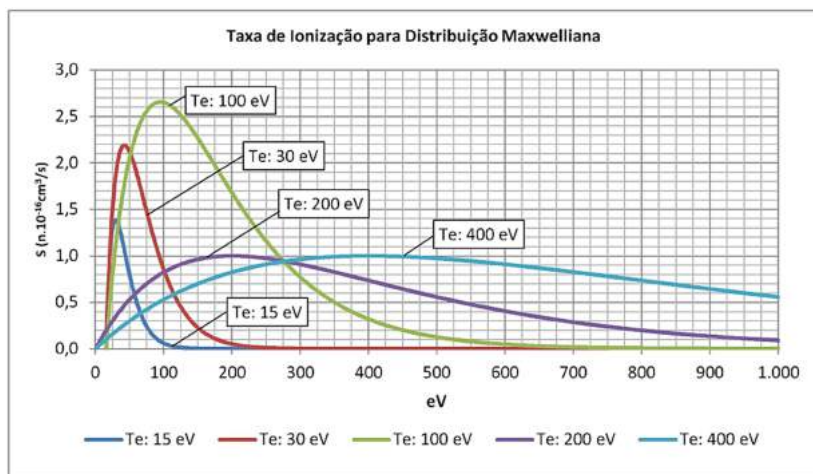
$$v_{iz} = n_g \sigma_{iz} v \quad \text{Eq.21}$$

Onde, v_{iz} é a taxa de ionização, n_g é a densidade de átomos neutros do gás, σ_{iz} é a seção de choque de

ionização e v representa a velocidade dos elétrons ionizantes.

A Figura 28 mostra graficamente a taxa de ionização para uma distribuição maxwelliana de elétrons, com o gás na pressão de 1Torr e temperatura de 300K. Pode-se observar que a maior taxa de ionização ocorre para elétrons com energia em torno de 100eV.

Figura 28 – Taxa de ionização do argônio (primeira ionização) para uma distribuição maxwelliana de energia dos elétrons

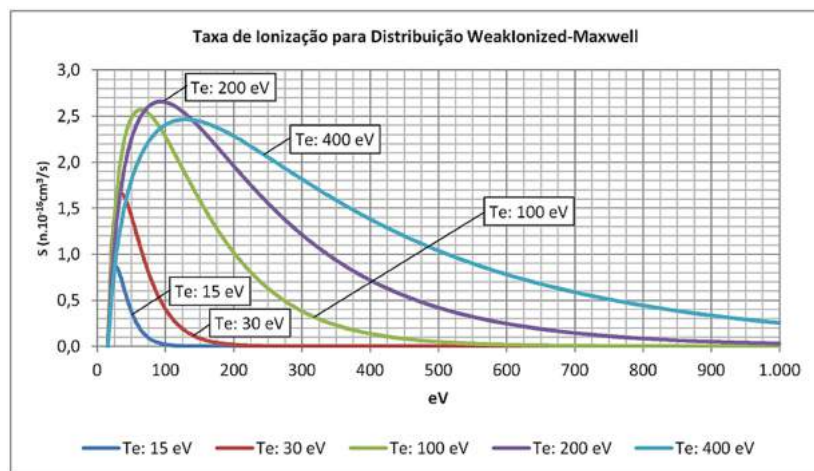


Fonte: produção do próprio autor, 2016, baseada em (LOTZ, 1967) e (LAI, SHU T. (MIT), 2013).

De modo similar, a Figura 29 mostra a taxa de ionização para uma distribuição maxwelliana fracamente ionizada ($g_e(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{T_e}}$), e a Figura 30 para uma distribuição não-maxwelliana (Eq.6 multiplicada por v^3) - (LIEBERMAN & LICHTENBERG, 2005)). Observa-se que, para uma

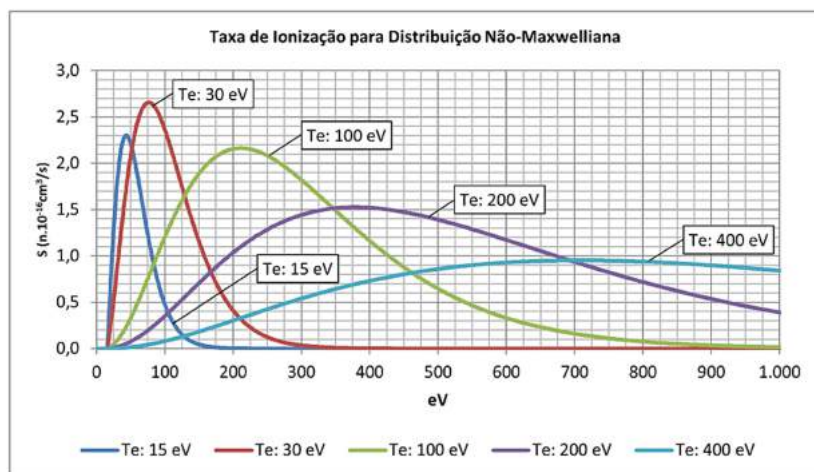
distribuição maxwelliana, a maior taxa de ionização ocorre para uma temperatura média dos elétrons em torno de 100eV; para uma distribuição fracamente ionizada, a maior taxa de ionização ocorre para temperatura média dos elétrons em torno de 200eV; para uma distribuição não-maxwelliana, a maior taxa de ionização ocorre para uma temperatura média dos elétrons em torno de 30eV.

Figura 29 – Taxa da primeira ionização do argônio para uma distribuição maxwelliana fracamente ionizada



Fonte: produção do próprio autor, 2016, baseada em (LOTZ, 1967) e (LIEBERMAN & LICHTENBERG, 2005).

Figura 30 – Taxa da primeira ionização do argônio para uma distribuição não maxwelliana



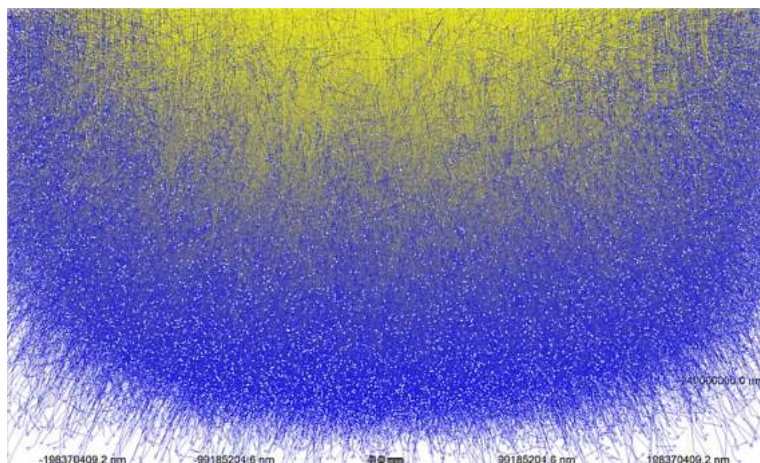
Fonte: produção do próprio autor, 2016, baseada em (LOTZ, 1967) e (LIEBERMAN & LICHTENBERG, 2005).

3.6 Simulação do plasma com software CASINO (Monte Carlo)

Em função da quantidade de partículas no plasma, é muitas vezes difícil de imaginar o comportamento e distribuição espacial das partículas carregadas e seus caminhos percorridos. Para ajudar nessa visualização gráfica, foram realizadas algumas simulações utilizando o software CASINO, elaborado pelo grupo de pesquisa comandado pelo professor Raynald Gauvin, Ph.D., da Université de Sherbrooke, Québec, Canada. Esse software livre (<http://www.gel.usherbrooke.ca/>) foi desenvolvido numa base Monte Carlo para estimar a trajetória de um feixe de elétrons.

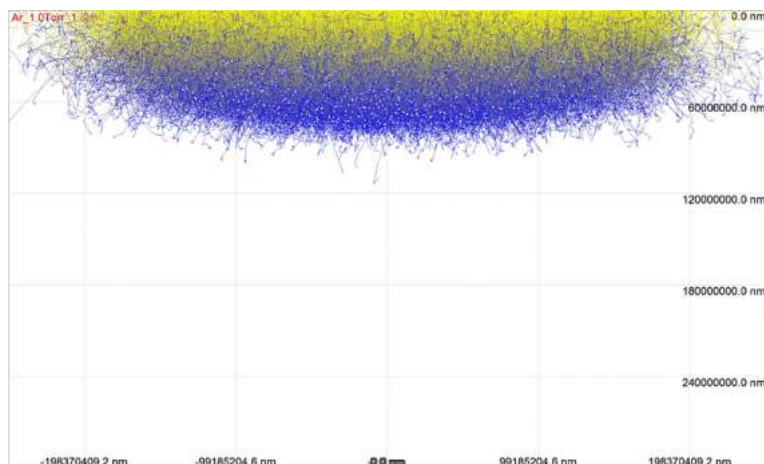
As figuras Figura 31, Figura 32 e Figura 33 mostram essas simulações para as pressões de 0.1Torr, 1.0Torr e 10Torr, respectivamente. Conforme pode ser observado, a pressão é o grande determinante no alcance dos elétrons que se difundem dentro do gás. Isso já havia sido ilustrado pela Figura 25. A distância alcançada pelos elétrons, a partir do cátodo, cai muito rapidamente com o aumento da pressão do gás de trabalho. Dessa forma, em pressões mais altas o plasma fica restrito à região próxima da superfície do eletrodo enquanto que em pressões mais baixas o plasma pode ocupar todo o volume da câmara (dependendo da energia dos elétrons).

Figura 31 – Alcance dos elétrons com energia primária de 0.7keV numa trajetória dentro de argônio em pressão de 0.1Torr, numa câmara de 30cm de profundidade



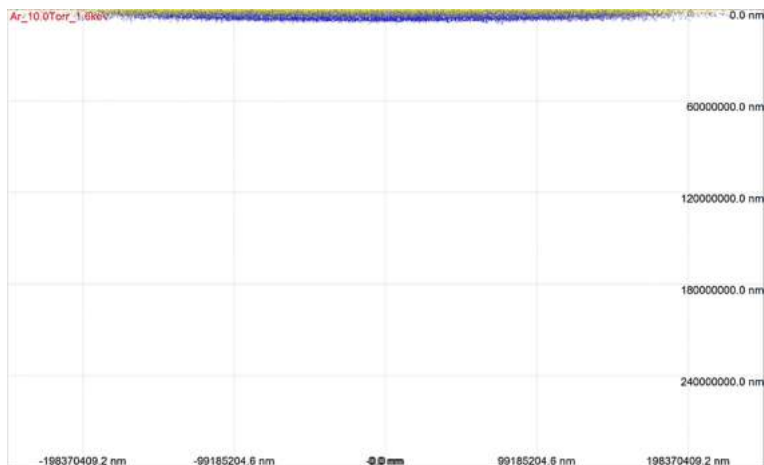
Fonte: produção do próprio autor, 2016. Simulação com software CASINO da Université de Sherbrooke, Québec, Canadá. A região amarela, superior, representa os elétrons mais energéticos, enquanto que a região azul, inferior, representa os elétrons mais frios, devido às perdas de energia que ocorrem no trajeto.

Figura 32 – Alcance dos elétrons com energia primária de 1.6keV numa trajetória dentro de argônio em pressão de 1.0Torr, numa câmara de 30cm de profundidade



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Simulação com software CASINO da Université de Sherbrooke, Québec, Canadá. A região amarela, superior, representa os elétrons mais energéticos, enquanto que a região azul, inferior, representa os elétrons mais frios, devido às perdas de energia que ocorrem no trajeto.

Figura 33 – Alcance dos elétrons com energia primária de 1.6keV numa trajetória dentro de argônio em pressão de 10.0Torr, numa câmara de 30cm de profundidade.



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Simulação com software CASINO da Université de Sherbrooke, Québec, Canadá. Observa-se que a região luminescente do plasma fica confinada próximo da superfície do cátodo.

4 METODOLOGIA

Para viabilizar a emissão de elétrons secundários foi projetada e construída uma fonte eletrônica pulsada especial, a qual foi denominada de C3E (Conversor Eletrônico Para Enriquecimento de Elétrons), conforme as características descritas no capítulo anterior. Essa fonte fornece pulsos de tensão de saída positivos e negativos, entre 0 e 2000V, com ajuste no tempo de duração dos pulsos (desde de contínuo até $0,5\mu\text{s}$), frequência de 0 até 500kHz e controle do “duty-cycle”, com possibilidade de inserção de tempo de repouso entre pulsos. O controle desses parâmetros de saída da fonte foi viabilizado por uma interface gráfica de fácil ajuste. A Figura 34 e a Figura 35 mais adiante ilustram algumas possibilidades de geração de pulsos pela fonte C3E. Os detalhes técnicos de lógica e construção da fonte estão detalhados no próximo capítulo. Na Figura 34(a) apresentam-se os pulsos positivos intensos e de curta duração (décimos de μs) intercalados a pulsos negativos longos de menor intensidade. Os pulsos positivos tem dimensionamento temporal suficiente para acelerar e deslocar os elétrons, mas insuficiente para deslocar significativamente os íons, conforme indica a Figura 34(b), com relação às dimensões da câmara, de centenas de mm. Nesse período de tempo os íons não tem deslocamento significativo devido ao seu maior valor de massa, mantendo a região luminescente do plasma próximo ao eletrodo. Por outro lado, os íons podem ter deslocamentos significativos quando são acelerados pelos pulsos negativos de grande período de duração (por exemplo, dezenas de μs), conforme indica a Figura 34(c). Dessa forma, o eletrodo pode ser bombardeado por elétrons (que proporcionam grande razão de emissão de elétrons secundários) e íons (que promovem

transformações físico-químicas na superfície do eletrodo).

Durante a aplicação do pulso curto de alta potência positivo, os elétrons secundários inicialmente se afastam da superfície do eletrodo e depois tendem a retornar para a superfície do mesmo, conforme indica a Figura 34(b). Essa desaceleração ocorre devido à atuação do campo elétrico sobre esses elétrons. Num intervalo típico da ordem de décimos de microssegundo, esse processo (de emissão e reabsorção de elétrons secundários) se estabelece na peça, com elétrons sendo emitidos e reabsorvidos pela superfície do eletrodo. Também, nesse intervalo, há possibilidade de alguns elétrons secundários alcançarem a região luminescente do plasma.

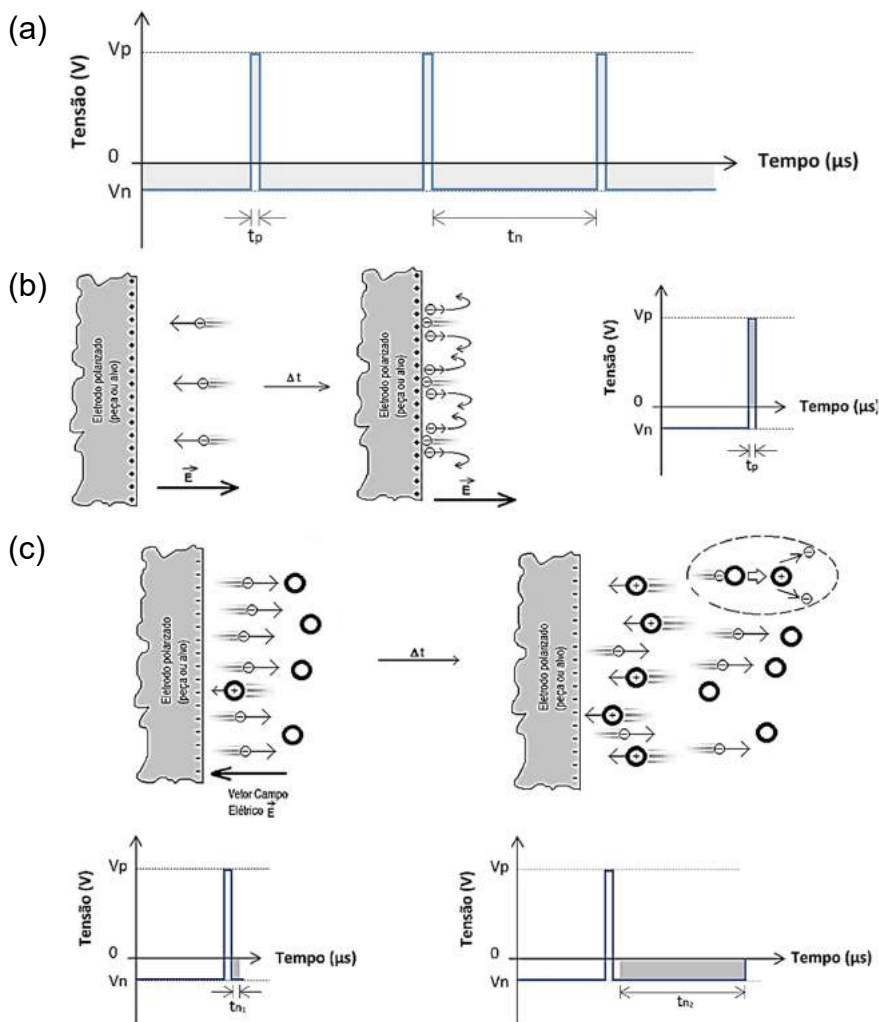
Quando o pulso negativo é aplicado, após a geração de elétrons secundários (Figura 34(c)), a população de elétrons, nas proximidades do eletrodo, é acelerada no sentido de se afastar da superfície do eletrodo. Nos primeiros instantes, nessa nova situação de polarização, num intervalo de tempo muito curto (indicado por t_{n1}), os elétrons são acelerados no sentido do eletrodo para a região luminescente do plasma, enquanto que alguns íons positivos (já existentes no meio) são acelerados no sentido oposto, ou seja, da região luminescente do plasma para o eletrodo. Os átomos neutros do gás, representados por círculos sem carga, não sofrem nenhuma força devido ao campo elétrico, visto que eles são eletricamente neutros. A população de elétrons secundários, (amplificada pelo bombardeamento eletrônico durante o pulso curto positivo imediatamente anterior) atingem a região luminescente do plasma com alta velocidade (devido à aceleração imprimida pelo campo elétrico) e colidem com os átomos neutros do gás. Nesse evento, cada elétron incidente pode arrancar

elétrons desses átomos e, assim, incrementar significativamente a população de íons no plasma. Esse processo é conhecido como ionização por impacto eletrônico direto.

Outro efeito dos elétrons secundários energéticos, que atingem a região luminescente do plasma, é o aquecimento (aumento de energia cinética) dos elétrons primários já existentes no plasma. Esse aquecimento se dá por “colisão” (interação elétrica) entre esses elétrons. Uma parcela desses elétrons pode adquirir energia maior que o potencial de ionização dos átomos do gás e, assim, contribuir para aumentar a produção de íons no plasma.

Como o número de elétrons secundários foi amplificado, devido ao pulso positivo na etapa anterior, a probabilidade de geração de íons no plasma torna-se muito grande. Dessa forma, a densidade de íons no plasma aumenta significativamente, podendo atingir valores de até 20 vezes a densidade iônica obtida em plasmas tradicionais gerados por fontes DC ou DC pulsada.

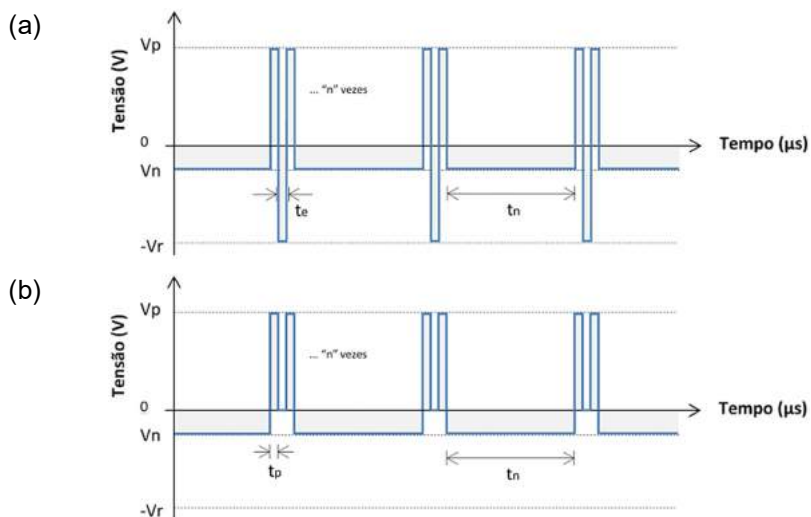
Figura 34 – Representação de uma sequência possível de pulsos gerados pela fonte C3E.



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Durante cada pulso positivo (a) os elétrons são acelerados para o eletrodo representado em (b); Durante cada pulso negativo, os íons da região luminescente do plasma são acelerados e têm tempo suficiente para atingir o eletrodo (c).

A Figura 35 apresenta outros exemplos de possíveis formas de geração de pulsos pela fonte C3E para incrementar a geração de elétrons secundários e termalizar o plasma. Na Figura 35 (a) os pulsos positivos são intercalados com pulsos negativos curtos de elevada intensidade, utilizados para acelerar os elétrons secundários gerados, e outros elétrons inerentes ao plasma na região próxima ao eletrodo, para dentro da região luminescente e aumentar ainda mais a taxa de ionização. Na Figura 35 (b), curtos intervalos de repouso permitem que os elétrons secundários, gerados durante o pulso de polarização positiva anterior, atinjam a região luminescente do plasma sem sofrer desaceleração. Isso ocorre devido ao campo elétrico nulos nesses intervalos.

Figura 35 – Representação de possíveis formas de geração de pulsos para amplificação de elétrons secundários e termalização do plasma



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

A quantidade de pulsos positivos e negativos ilustrados nas duas figuras anteriores pode ser ajustada de forma conveniente para obterem-se condições dentro de determinadas referências, como, por exemplo, manter a temperatura da peça em tratamento constante num determinado valor. O mesmo vale para os ajustes de amplitude dos pulsos, frequência e tempo de repouso.

Para testar a eficiência do processo foram medidas as características de tensão, corrente e potência do plasma e foram realizados testes de validação em aplicações de nitretação por plasma e deposição de filmes de Ti_xO_y por *sputtering*, cujos resultados serão apresentados mais adiante (seção 6).

5 PROJETO DA FONTE ELETRÔNICA (C3E)

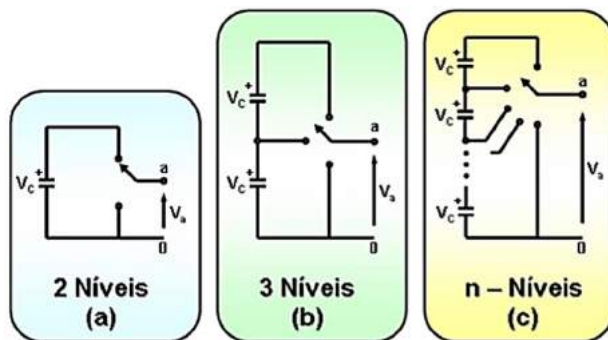
Para ilustrar as etapas do projeto da fonte eletrônica de alimentação este capítulo foi dividido nos seguintes tópicos:

- Topologia (conversor multinível modular);
- Etapas de funcionamento;
- Simulação;
- Cálculo potência;
- Circuitos de medição;
- Software de controle do DSP;
- Fotos.

5.1 Conversor multinível modular

O conversor modular multinível (Modular Multilevel Converter - MMC) foi desenvolvido no início da década de 2000 (MARQUARDT, 2001), (MARQUARDT, et al., 2002), (LESNICAR & MARQUARDT, 2003) apud (CÚNICO, 2013). A Figura 36 ilustra a configuração deste tipo de conversor para 1, 3 e “n” níveis.

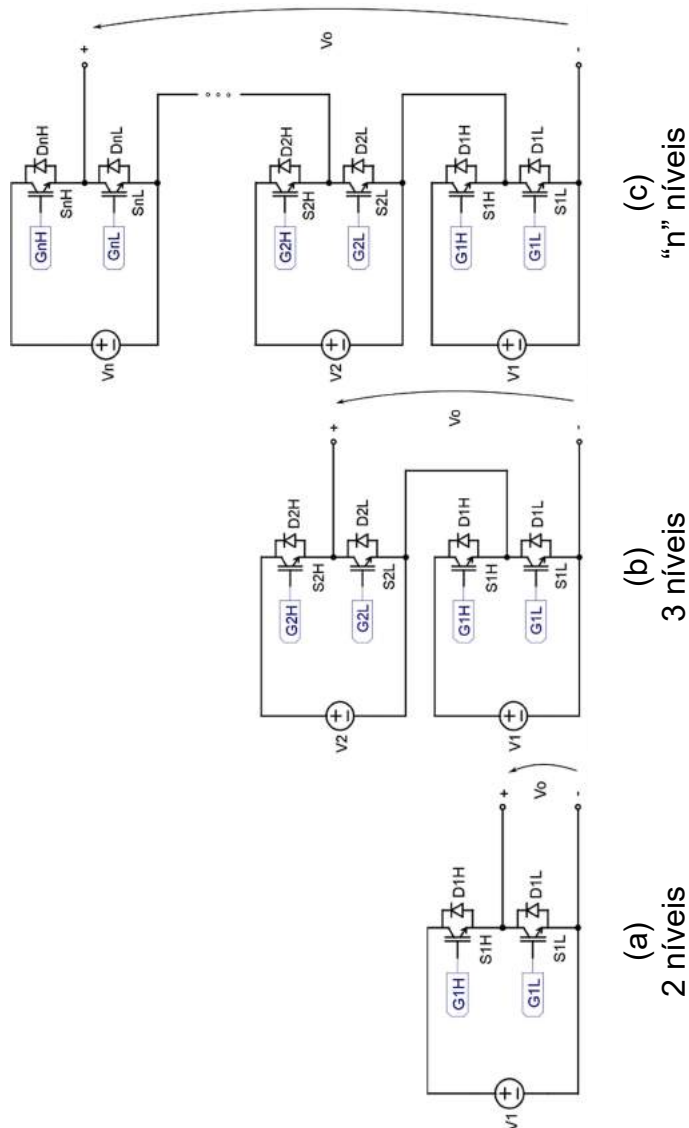
Figura 36 – Braço de um conversor com dois níveis (a), com três níveis (b) e com “n” níveis (c).



Fonte: (RODRIGUEZ, et al., 2002).

A Figura 37 mostra a montagem utilizada, baseada na configuração de (RODRIGUEZ, et al., 2002).

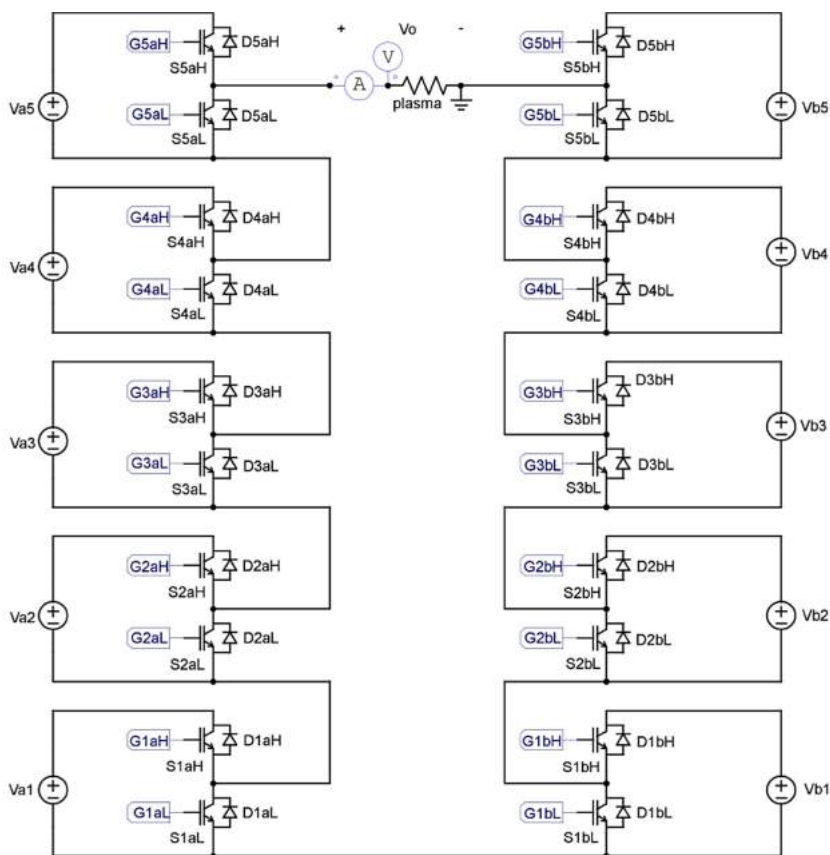
Figura 37 – Ilustração dos possíveis níveis do conversor



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIMTM.

Para que a tensão aplicada no plasma pudesse ser bipolar, utilizou-se a ligação em meia ponte H, conforme mostra a Figura 38.

Figura 38 – Topologia do conversor (6 níveis)

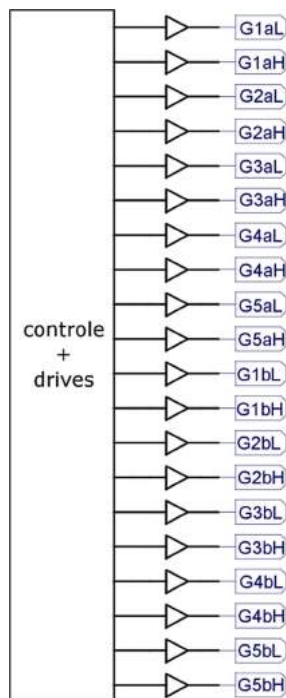


Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIMTM.

Esta configuração permite o uso de tensão baixa sobre cada módulo, permitindo o uso de componentes usuais.

Cada módulo pode ser comandado para nível alto ou baixo, de acordo com controle desejado, conforme indica a Figura 39.

Figura 39 – Ilustração do bloco de controle e drives



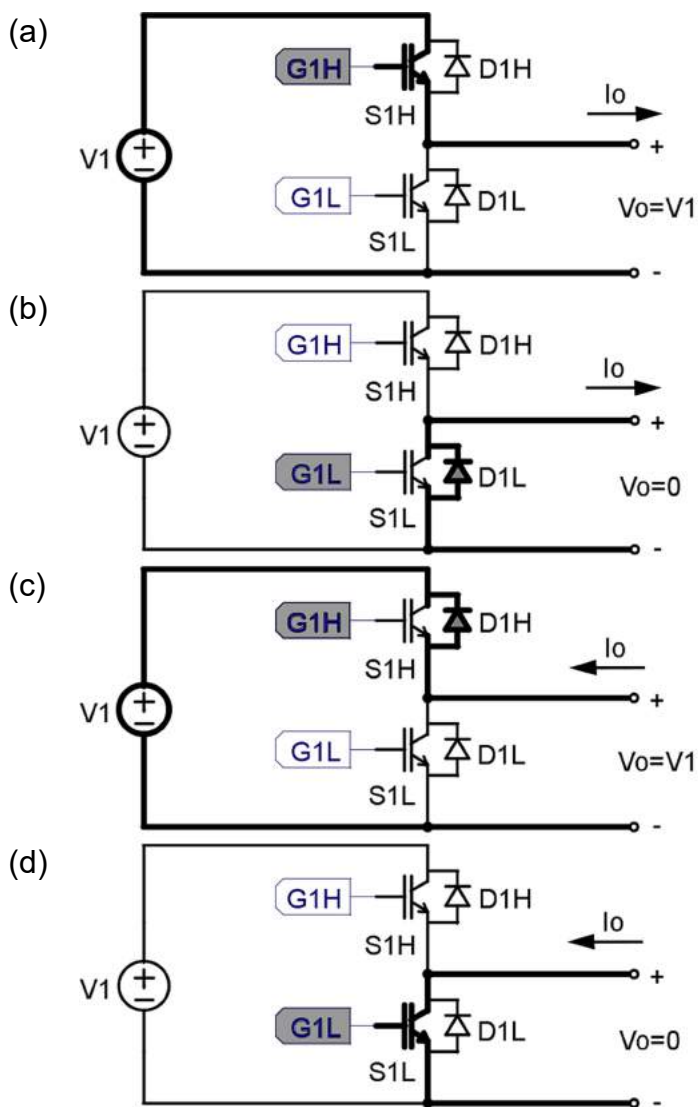
Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIM™.

5.2 Etapas de funcionamento

Para facilitar o entendimento, primeiramente serão mostradas as etapas de funcionamento de cada módulo e posteriormente do conversor completo.

A Figura 40 mostra as etapas de funcionamento de um módulo do conversor, com base na Figura 37 (a), conforme a acionamento nível alto ou baixo.

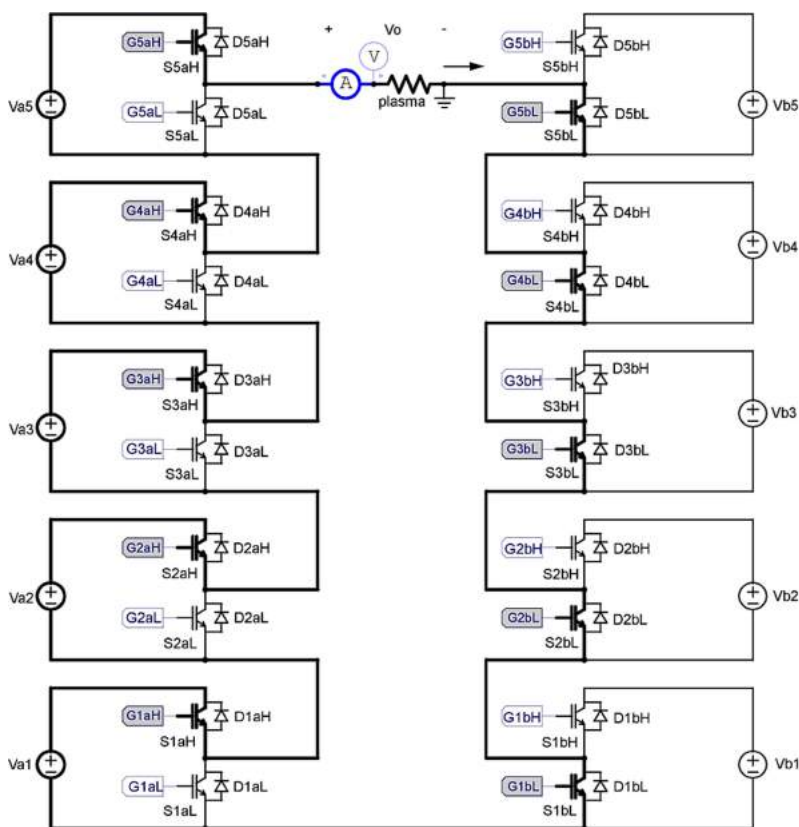
Figura 40 – Ilustração das etapas de funcionamento de um módulo do conversor



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIMTM.

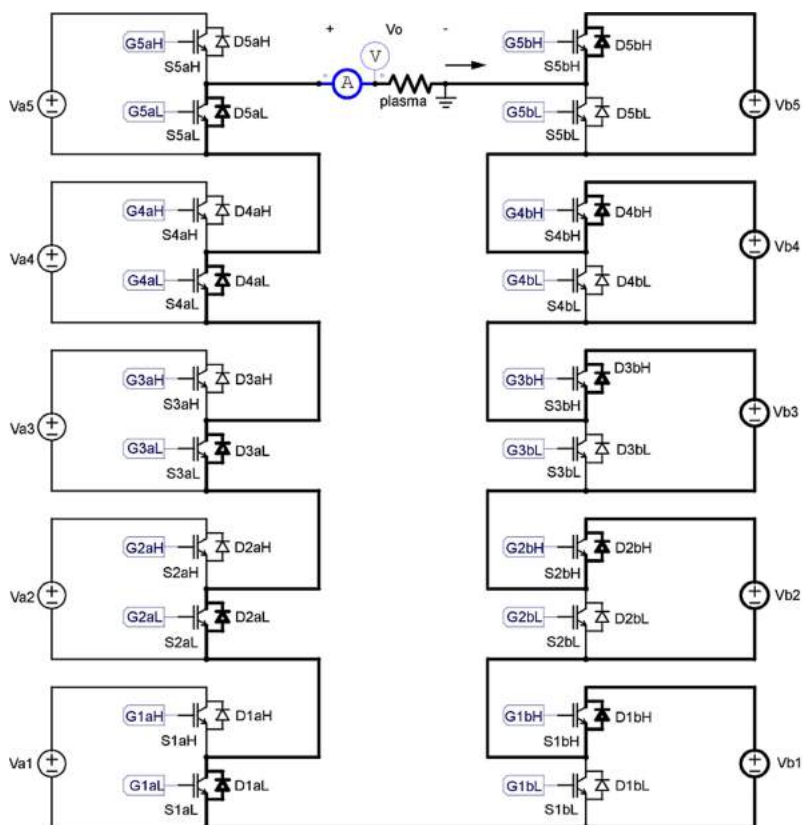
As figuras Figura 41, Figura 42, Figura 43 e Figura 44 mostram as etapas de funcionamento, equivalentes às da Figura 40, mas considerando o conversor completo. Cada braço do conversor é composto pela associação série de “n” submódulos meia-ponte permitindo trabalhar no modo CC ou CA bidirecional.

Figura 41 – Etapa de funcionamento do conversor, equivalente à Figura 40 (a)



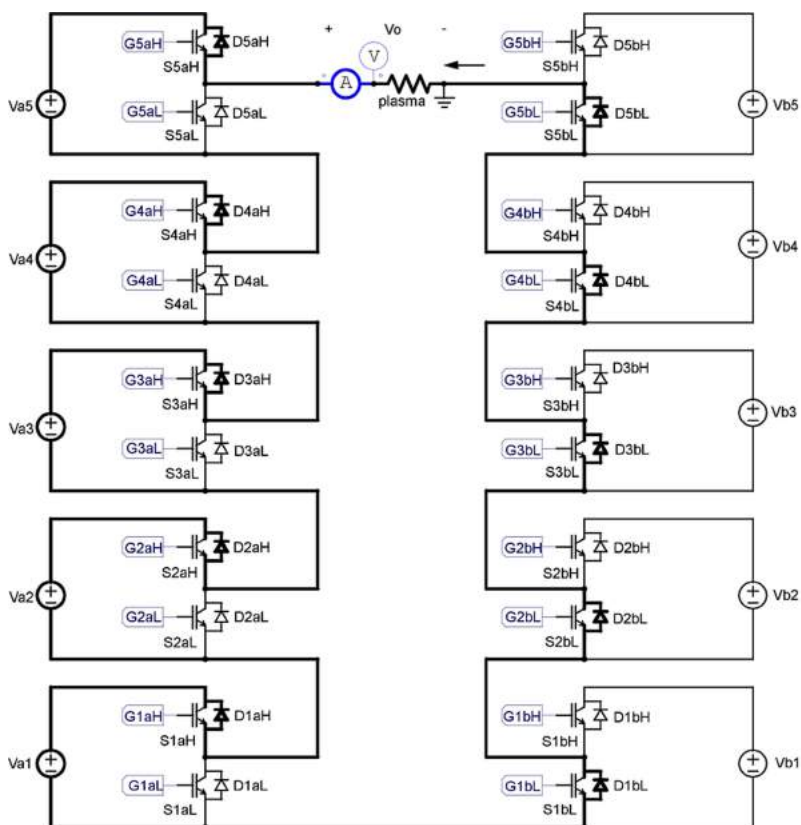
Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIMTM.

Figura 42 – Etapa de funcionamento do conversor, equivalente à Figura 40 (b)



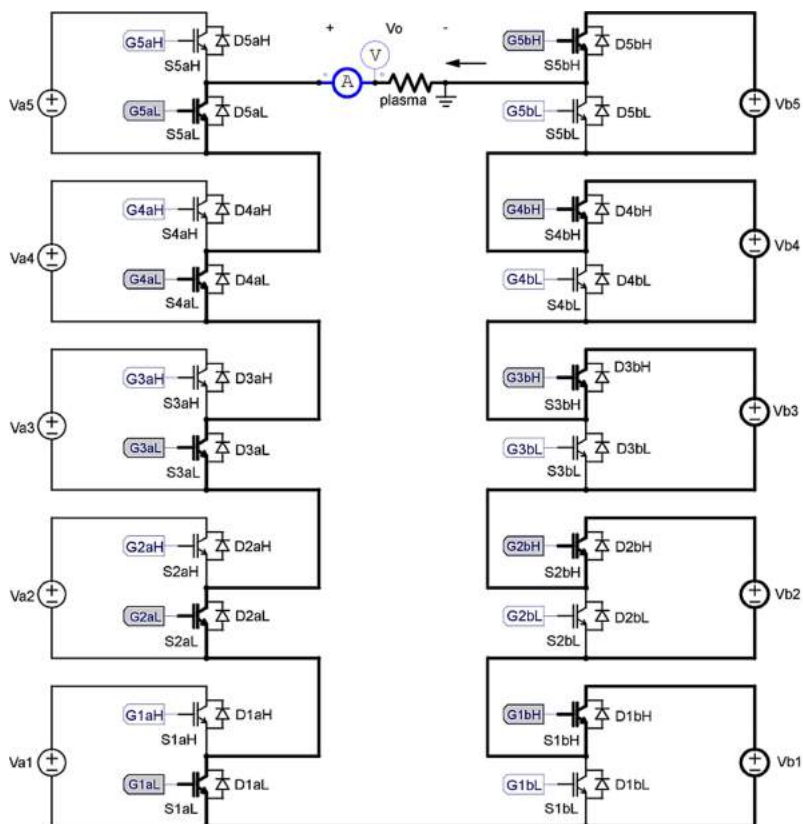
Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIM™.

Figura 43 – Etapa de funcionamento do conversor, equivalente à Figura 40 (c)



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIMTM.

Figura 44 – Etapa de funcionamento do conversor, equivalente à Figura 40 (d)

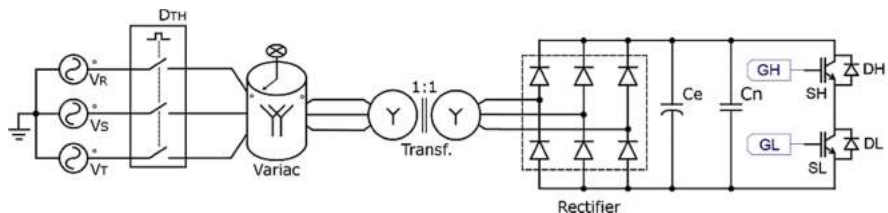


Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIMTM.

Para produzir a tensão CC na entrada de cada módulo foi utilizado um retificador trifásico, cuja tensão de entrada é ajustada através de um variador de tensão. Um transformador isolador foi utilizado para anular a sobreposição das tensões de cada módulo, conforme

ilustram as figuras Figura 45 e Figura 46, esta última já com os níveis interligados.

Figura 45 – Alimentação com tensão variável para as etapas de retificação e filtragem de cada módulo, incluindo a proteção do circuito.



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIMTM.

Os transformadores utilizados, um para cada lado do conversor, possuem ganho unitário, tendo uma entrada e cinco saídas trifásicas com elevado nível de isolamento, conforme indica a Tabela 3.

Tabela 3 – Transformadores: 10kVA 5 saídas trifásicas 380V, classe de isolamento 2.5kV.

Tensão primária	380V
Tensão secundária	380V (05 saídas)
Grau de proteção	IP-23(com caixa de proteção)
Classe de Isolamento	2,5kV
Classe temperatura	F(155°C)
Elevação de temperatura	105°C
Material dos enrolamentos	Alumínio

Fonte: diagramação produção do próprio autor. Dados do fabricante Wise Transformadores Ltda.

A pré-carga dos capacitores ocorre gradativamente com o uso dos Variacs, ou Varivolts, (Tabela 4) antes das

pontes retificadoras, não sendo necessário resistor de limitação de corrente.

Tabela 4 – Varivolts: TSGC2-9KVA.

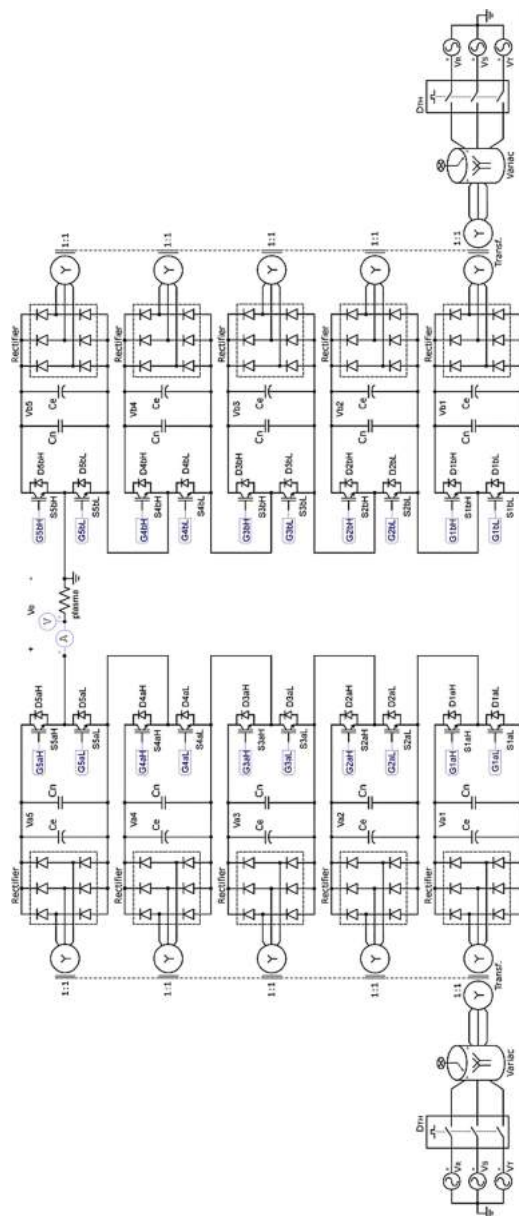
Capacidade	9KVA
Fases	3
Temperatura Ambiente	-5° ~+40°C
Frequência	50/60 Hz
Entrada	380Vca ± 10%
Saída	0-430Vca ± 10%
Corrente de Saída	12A

Fonte: Joining Elétricos LTDA (<http://www.jng.com.br/>).

Cada braço do conversor possui 6 níveis (0, V1, V2, V3, V4 e V5). Contudo, a intensidade desses níveis é ajustada pelo variador de tensão. Desta forma, pode-se atingir qualquer valor dentro da excursão do Variac.

Foi utilizada a modulação PWM triangular para a determinação das larguras dos pulsos positivos e negativos.

Figura 46 – Ilustração do circuito de potência completo



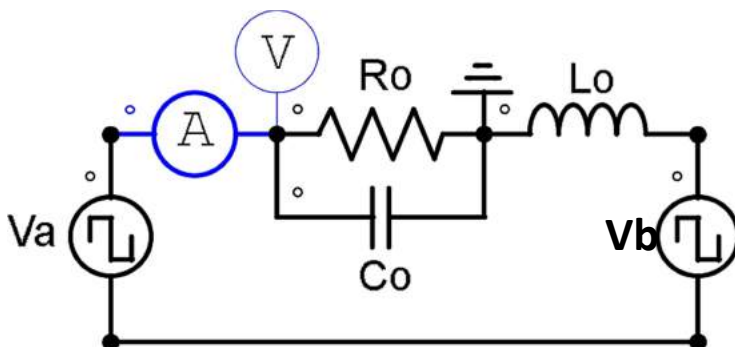
Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIM™.

Para fins de abreviação, o conversor desenvolvido poderá ser chamado de C3E (Conversor Eletrônico para Enriquecimento de Elétrons) deste tópico em diante.

5.3 Simulação da carga plasma

Para um plasma capacitivo, a carga que consome energia da fonte pode ser representada por um resistor em paralelo com um capacitor. A energia dissipada pelo resistor representa o trabalho realizado no tratamento superficial, enquanto o capacitor indica que a tensão não pode variar bruscamente em função das propriedades físicas do plasma (gás parcialmente ionizado). A Figura 47 mostra esta representação, onde, para equivaler ao equipamento real, o resistor possui 256Ω e o capacitor 1nF . Um indutor de $0,1\text{mH}$ foi acrescentado para representar a dispersão magnética dos cabos elétricos que transportam a energia do conversor até a câmara a plasma.

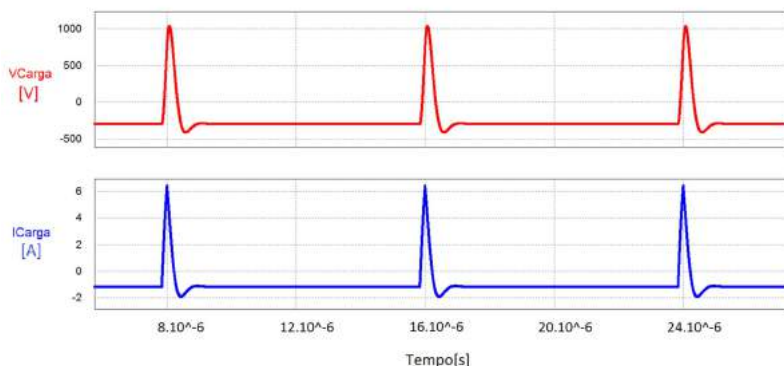
Figura 47 – esquemático do circuito utilizado na simulação do plasma, alimentado pelo conversor.



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIMTM. $R_o: 256\Omega$; $L_o: 0.1\text{mH}$; $C_o: 1\text{nF}$. V_a e V_b são tensões nos braços “A” e “B”, resp.

A Figura 48 mostra o resultado da simulação para a carga representada na Figura 47, onde a tensão V_a foi ajustada para 1000V e V_b para 350V. Como V_b é concorrente a V_a (sentido contrário), sua tensão imposta é negativa, pois o lado positivo de V_b está aterrado.

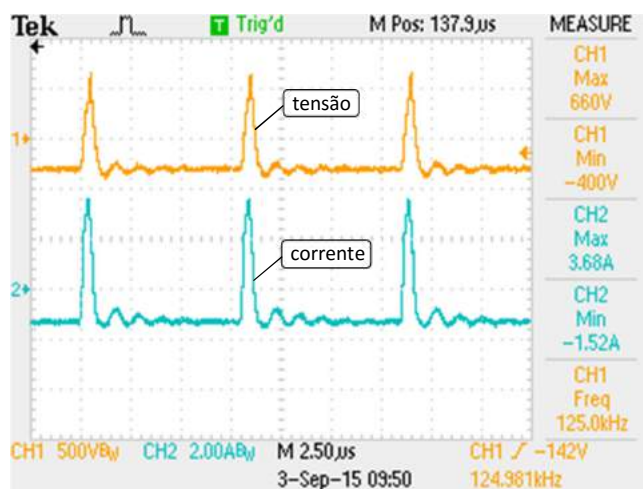
Figura 48 – ilustração dos pulsos aplicados ao plasma.



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIMTM.

A Figura 49 apresenta os resultados experimentais para uma condição semelhante a da Figura 48. Percebe-se que os sinais experimentais apresentam outras oscilações não consideradas pelo modelo da carga simulada. Contudo, para fins práticos, estas oscilações podem ser desprezadas.

Figura 49 – pulsos de tensão e corrente medidos no plasma com argônio a 1 Torr.



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Osciloscópio TDS2024 (ponteira de tensão P5100A e de corrente TCP312A)

5.4 Cálculo dos componentes de potência

Este tópico mostra os cálculos utilizados para a determinação dos componentes de potência do conversor C3E.

5.4.1 Dados nominais

A Tabela 5 mostra os dados nominais do conversor C3E, os quais foram utilizados como entrada de projeto, determinados em função da experiência dos trabalhos já realizados no (LABPLASMA, 2015).

Tabela 5 – Dados nominais do conversor

Potência de saída (Po):	5kW
Tensão de saída máxima(VA):	+2000V
Tensão de saída mínima(VB):	-700V
Duty Cycle (D):	0 a 95%
Frequência (f):	0 a 100kHz
Largura de Pulso mínimo:	0.5us

Fonte: produção do próprio autor.

5.4.2 Equacionamento dimensional

A tensão média na saída do conversor, entre os braços “A” e “B”, pode ser determinada pela equação seguinte:

$$\overline{V_{AB}} = V_A \cdot D + V_B \cdot (1 - D) \quad \text{Eq.22}$$

Onde, V_A e V_B são as tensões nas saídas dos braços “A” e “B”, respectivamente, e D representa a razão cíclica ou *duty cycle*.

Substituindo-se os valores da Tabela 5 na Eq.22 tem-se:

$$\overline{V_{AB}} = 2000V \cdot 0,05 - 700V \cdot (1 - 0,05) = -565V \quad \text{Eq.23}$$

O resistor de saída, correspondente à máxima energia que a fonte pode fornecer, pode ser determinado pela seguinte expressão:

$$R_o = \frac{\overline{V_{AB}}^2}{P_o} \quad \text{Eq.24}$$

Considerando-se a potência nominal e a tensão média calculada, chega-se ao seguinte valor:

$$R_o = \frac{565V^2}{5000W} = 63,8\Omega \quad \text{Eq.25}$$

A corrente fornecida pelo braço “A”, em condição nominal, pode ser determinada da seguinte forma:

$$I_{o_{\text{máx}}} = \frac{V_A}{R_o} \quad \text{Eq.26}$$

Desta forma, a corrente positiva máxima é:

$$I_{o_{\text{máx}}} = \frac{2000V}{63,8\Omega} = 31,3A \quad \text{Eq.27}$$

De forma semelhante, a corrente fornecida pelo braço “B”, em condição nominal, pode ser determinada da seguinte forma:

$$I_{o_{\text{mín}}} = \frac{V_B}{R_o} \quad \text{Eq.28}$$

Assim, chega-se ao seguinte valor:

$$I_{o_{\text{mín}}} = \frac{-700V}{63,8\Omega} = -11,0A \quad \text{Eq.29}$$

Similarmente, a corrente média de saída pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$I_{o_{\text{méd}}} = I_{o_{\text{máx}}} \cdot D + I_{o_{\text{mín}}} \cdot (1 - D) \quad \text{Eq.30}$$

Substituindo-se os valores já calculados:

$$I_{o_{\text{méd}}} = 31,3A \cdot 0,05 - 11,0A \cdot (1 - 0,05) = -8,8A \quad \text{Eq.31}$$

O cálculo da corrente eficaz de saída pode ser realizado com a seguinte equação:

$$I_{oef} = \sqrt{(I_{o\max} \cdot \sqrt{D})^2 + (I_{o\min} \cdot \sqrt{(1-D)})^2} \quad \text{Eq.32}$$

Substituindo-se os valores já calculados, chega-se:

$$\begin{aligned} I_{oef} &= \sqrt{(31,3A \cdot \sqrt{0,05})^2 + (-11,0A \cdot \sqrt{(1-0,05)})^2} \\ &= 12,8A \end{aligned} \quad \text{Eq.33}$$

A corrente média que passa pelas chaves inferiores do lado “A” (ver Figura 40 (d)) pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$I_{IGBTaL_{\text{méd}}} = I_{o\max} \cdot D \quad \text{Eq.34}$$

Desta forma:

$$I_{IGBTaL_{\text{méd}}} = 31,3A \cdot 0,05 = 1,6A \quad \text{Eq.35}$$

Já a corrente eficaz que passa por essas chaves pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$I_{IGBTaL_{\text{ef}}} = |I_{o\max}| \cdot \sqrt{D} \quad \text{Eq.36}$$

Assim:

$$I_{IGBTaL_{\text{ef}}} = |31,3A| \cdot \sqrt{0,05} = 7,0A \quad \text{Eq.37}$$

Semelhantemente, a corrente média que passa pelas chaves superiores do lado “A” (ver Figura 40 (a)) pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$I_{IGBTaH_{\text{méd}}} = I_{o\min} \cdot (1-D) \quad \text{Eq.38}$$

Desta forma:

$$I_{IGBTaH_{méd}} = -11,0A \cdot (1 - 0,05) = -10,4A \quad \text{Eq.39}$$

Já a corrente a corrente eficaz que passa por essas chaves pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$I_{IGBTaH_{ef}} = |I_{o_{min}}| \cdot \sqrt{1 - D} \quad \text{Eq.40}$$

Assim:

$$I_{IGBTaH_{ef}} = |-11,0A| \cdot \sqrt{1 - 0,05} = 10,7A \quad \text{Eq.41}$$

Com base nos valores encontrados, optou-se por utilizar o IGBT AUIRGP50B60PD da International Rectifier, que possui os seguintes valores nominais:

Tabela 6 – Dados nominais do IGBT AUIRGP50B60PD

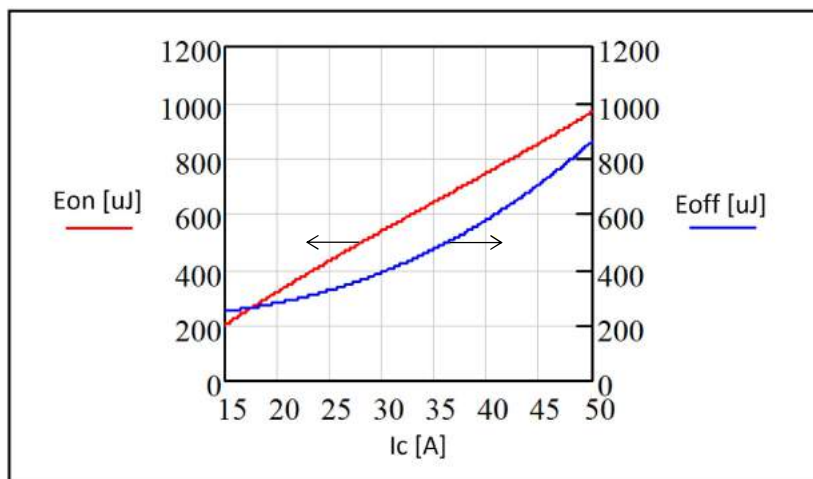
Tensão reversa máxima entre coletor e emissor:	600V
Tensão direta típica entre coletor e emissor:	2,0V
Tensão de polarização entre porta e emissor:	15V
Corrente de coletor:	33A
Resistência térmica entre junção e cápsula para a chave ($R\theta_{JC \text{ IGBT}}$):	0,32 °C/W
Resistência térmica entre junção e cápsula para o diodo ($R\theta_{JC \text{ diodo}}$):	1,7 °C/W
Resistência térmica entre a cápsula e o dissipador ($R\theta_{CS}$):	0,24 °C/W
Temperatura máxima de junção (T_j):	150°C

Fonte: datasheet da International Rectifier.

5.4.3 Cálculo da potência gerada pelo chaveamento dos IGBTs

A potência gerada pelo chaveamento é utilizada para a determinação dos dissipadores térmicos. Essa energia depende das características construtivas de cada componente. O datasheet do IGBT AUIRGP50B60PD informa as seguintes curvas:

Figura 50 – energia de transição “on” e “off” do IGBT



Fonte: produção do próprio autor. Dados do AUIRGP50B60PD da International Rectifier. Cálculo e gráfico com software MATHCAD™.

A potência da transição “off-on” pode ser calculada pela seguinte equação:

$$P_{IGBTaL_{on}} = E_{on}(I_c) \cdot f \cdot D \quad \text{Eq.42}$$

Onde, E_{on} é determinado a partir da Figura 50 para a corrente I_c , f é a frequência de chaveamento e D a razão cíclica.

Para uma corrente de 31,3A a potência $E_{on} = 570\mu J$.
Desta forma:

$$P_{IGBTaL_{on}} = 570\mu J. 100kHz. 0,05 = 2,8W \quad Eq.43$$

Semelhantemente, a potência da transição “on-off” pode ser calculada pela seguinte equação:

$$P_{IGBTaL_{off}} = E_{off}(I_c). f. (1 - D) \quad Eq.44$$

Para uma corrente de 31,3A a potência $E_{off} = 410\mu J$.
Desta forma:

$$P_{IGBTaL_{off}} = 410\mu J. 100kHz. (1 - 0,05) = 39,0W \quad Eq.45$$

A potência total gerada pelo chaveamento é a soma das parcelas calculadas:

$$P_{IGBTaL_{tot}} = P_{IGBTaL_{on}} + P_{IGBTaL_{off}} \quad Eq.46$$

Desta forma:

$$P_{IGBTaL_{tot}} = 2,8W + 39,0W = 41,9W \quad Eq.47$$

O cálculo da potência da chave inferior segue o mesmo equacionamento:

$$P_{IGBTaH_{on}} = E_{on}(I_c). f. (1 - D) \quad Eq.48$$

Para uma corrente de 11A:

$$P_{IGBTaH_{on}} = 200\mu J. 100kHz. (1 - 0,05) = 19,0W \quad Eq.49$$

Para a transição “on-off”:

$$P_{IGBTaH_{off}} = E_{off}(I_c). f. D \quad Eq.50$$

Assim, para 11A:

$$P_{IGBTaH_{off}} = 250\mu J \cdot 100kHz \cdot 0,05 = 1,3W \quad \text{Eq.51}$$

De forma similar:

$$P_{IGBTaH_{tot}} = P_{IGBTaH_{on}} + P_{IGBTaH_{off}} \quad \text{Eq.52}$$

Logo:

$$P_{IGBTaH_{tot}} = 19,0W + 1,3W = 20,3W \quad \text{Eq.53}$$

5.5 Cálculo da potência gerada pela retificação

A corrente que passa pela ponte retificadora é a mesma que passa pela chave do mesmo circuito. Desta forma:

$$I_{PonteA_{ef}} = I_{IGBTaL_{ef}} \quad \text{Eq.54}$$

Logo:

$$I_{PonteA_{ef}} = 7,0A \quad \text{Eq.55}$$

E também:

$$I_{PonteB_{ef}} = I_{IGBTaH_{ef}} \quad \text{Eq.56}$$

Assim:

$$I_{PonteB_{ef}} = 10,7A \quad \text{Eq.57}$$

Com base nos valores calculados, optou-se por utilizar a ponte retificadora SKD30/08A1 da Semikron, que possui os seguintes valores nominais:

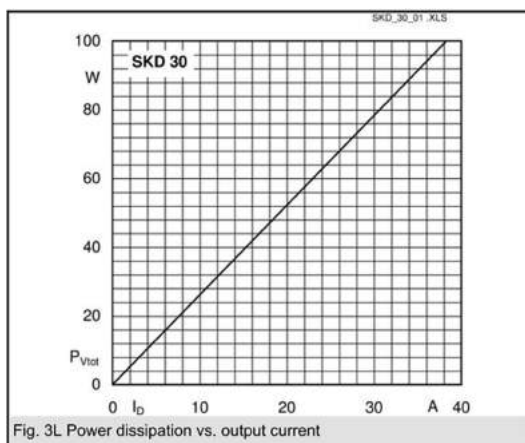
Tabela 7 – Dados nominais da ponte retificadora SKD30

Tensão reversa máxima:	800V
Corrente direta para T_a : 45°C e montagem em chassis:	15A
Resistência térmica entre junção e cápsula (R_{th_jc}):	0,7°C/W
Resistência térmica entre a cápsula e o dissipador: (R_{th_cs}):	0,1°C/W
Temperatura máxima de junção (T_{vj}):	150°C

Fonte: datasheet da Semikron.

Para o cálculo da energia dissipada, o datasheet da ponte SKD30 traz o seguinte gráfico:

Figura 51 – energia dissipada em função da corrente



Fonte: Datasheet da Semikron para o retificador SKD30.

Onde:

$$P_{\text{ponteA}} = P_{v_{\text{tot}}}(I_D) \quad \text{Eq.58}$$

Desta forma, para a ponte do lado “A”:

$$P_{\text{ponteA}} = P_{v_{\text{tot}}}(7,0A) = 18,5W \quad \text{Eq.59}$$

E para a ponte do lado “B”:

$$P_{\text{ponteB}} = P_{v_{\text{tot}}}(10,7A) = 28,1W \quad \text{Eq.60}$$

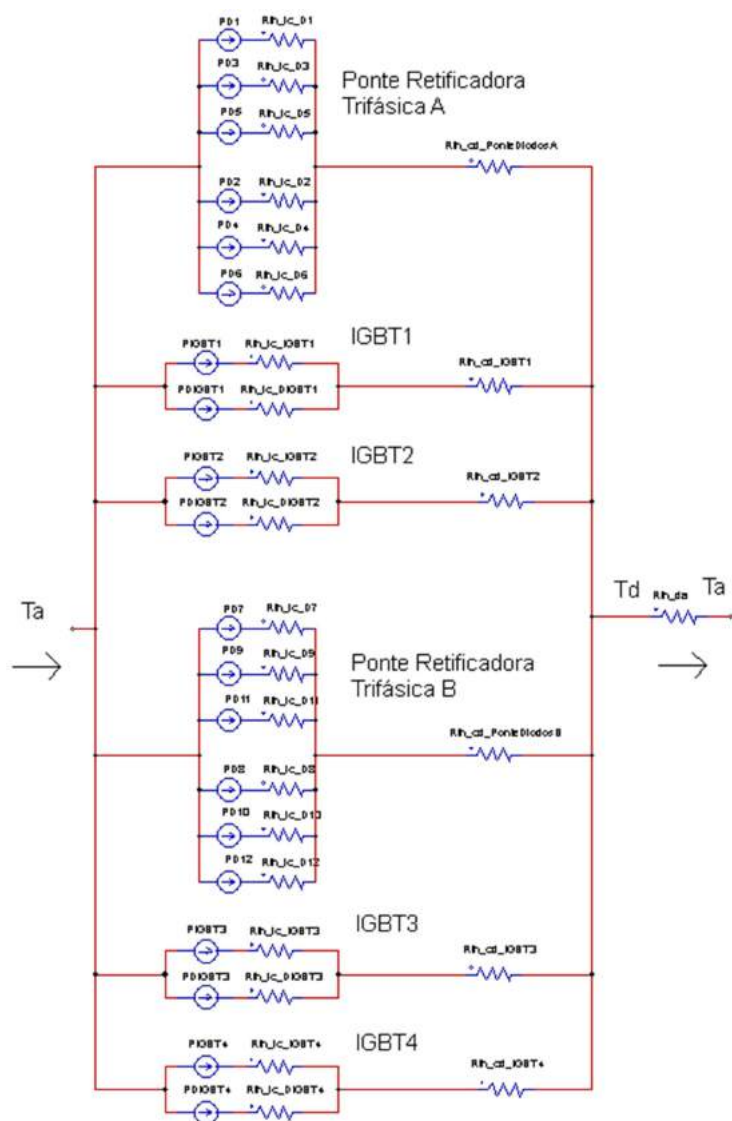
5.5.1 Cálculo do dissipador

Uma vez que as potências geradas nos componentes foram calculadas, para a determinação do dissipador, pode-se aplicar o método de resolução de circuito térmico, onde cada componente é representado pela sua resistência térmica. O objetivo final deste cálculo é garantir que a temperatura de junção de cada componente não ultrapasse seu limite, evitando assim sua fusão ou queima. A resistência térmica do dissipador deve ser tal que garanta essa condição. Como esse cálculo térmico leva em consideração a temperatura mais baixa para a determinação do dissipador, considerou-se que todos os componentes de cada nível estariam agrupados.

A Figura 52 ilustra o circuito térmico para um conjunto “A” e um conjunto “B” sobre um mesmo dissipador. Esta configuração foi escolhida tendo em vista que a tensão de saída pode ser ajustada para $V_a: +2000V$ e $V_b: -700V$ ou $V_a: -2000V$ e $V_b: +700V$.

As tabelas Tabela 8 e Tabela 9 mostram o equacionamento e os resultados encontrados para a temperatura da cápsula e do dissipador, respectivamente.

Figura 52 – circuito térmico para determinar o dissipador



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Software PSIM™.

Tabela 8 – Dados do cálculo da temperatura da cápsula

Conjunto	Temperatura da cápsula	
1	$T_{c1} = T_{j_DiA} - R_{th_jc_DiA} \cdot P_{DiA}$	$T_{c1} = 150 - 0,7 \cdot 18,5/6 = 147,8 \text{ } ^\circ\text{C}$
2	$T_{c2} = T_{j_IGBT} - R_{th_jc_IGBT} \cdot P_{IGBT1}$	$T_{c2} = 150 - 0,3 \cdot 41,9 = 136,6 \text{ } ^\circ\text{C}$
3	$T_{c3} = T_{j_IGBT} - R_{th_jc_IGBT} \cdot P_{IGBT2}$	$T_{c3} = 150 - 0,3 \cdot 20,3 = 143,5 \text{ } ^\circ\text{C}$
4	$T_{c4} = T_{j_DiB} - R_{th_jc_DiB} \cdot P_{DiB}$	$T_{c1} = 150 - 0,7 \cdot 28,1/6 = 146,7 \text{ } ^\circ\text{C}$
5	$T_{c5} = T_{j_IGBT} - R_{th_jc_IGBT} \cdot P_{IGBT3}$	$T_{c5} = 150 - 0,3 \cdot 20,3 = 143,5 \text{ } ^\circ\text{C}$
6	$T_{c6} = T_{j_IGBT} - R_{th_jc_IGBT} \cdot P_{IGBT4}$	$T_{c6} = 150 - 0,3 \cdot 41,9 = 136,6 \text{ } ^\circ\text{C}$

Fonte: produção do próprio autor.

Tabela 9 – Dados do cálculo da temperatura dissipador

Conjunto	Temperatura do dissipador	
1	$T_{d1} = T_{c1} - R_{th_cd_DiA} \cdot (6 \cdot P_{DiA})$	$T_{d1} = 147,8 - 0,1 \cdot 18,5 = 146,0 \text{ } ^\circ\text{C}$
2	$T_{d2} = T_{c2} - R_{th_cd_IGBT} \cdot (P_{IGBT1} + P_{DiGBT1})$	$T_{d2} = 136,6 - 0,24 \cdot 41,9 = 126,6 \text{ } ^\circ\text{C}$
3	$T_{d3} = T_{c2} - R_{th_cd_IGBT} \cdot (P_{IGBT2} + P_{DiGBT2})$	$T_{d3} = 143,5 - 0,24 \cdot 20,3 = 138,7 \text{ } ^\circ\text{C}$
4	$T_{d4} = T_{c4} - R_{th_cd_DiB} \cdot (6 \cdot P_{DiB})$	$T_{d4} = 146,7 - 0,1 \cdot 28,1 = 143,9 \text{ } ^\circ\text{C}$
5	$T_{d5} = T_{c5} - R_{th_cd_IGBT} \cdot (P_{IGBT3} + P_{DiGBT3})$	$T_{d5} = 143,5 - 0,24 \cdot 20,3 = 138,7 \text{ } ^\circ\text{C}$
6	$T_{d6} = T_{c6} - R_{th_cd_IGBT} \cdot (P_{IGBT4} + P_{DiGBT4})$	$T_{d6} = 136,6 - 0,24 \cdot 41,9 = 126,6 \text{ } ^\circ\text{C}$

Fonte: produção do próprio autor.

A resistência térmica do dissipador para o ambiente pode ser calculada pela seguinte equação:

$$= \frac{R_{th_{da}}}{T_D - T_a} = \frac{[(6 \cdot PDiA + PIGBT1 + PDIGBT1 + PIGBT2 + PDIGBT2) + (6 \cdot PDiB + PIGBT3 + PDIGBT3 + PIGBT4 + PDIGBT4)]}{\quad} \quad \text{Eq.61}$$

Que leva ao seguinte resultado:

$$R_{th_{da}} = \frac{126,6 - 40}{[(18,5 + 41,9 + 20,3) + (28,1 + 20,3 + 41,9)]} = 0,51^\circ\text{C/W} \quad \text{Eq.62}$$

Com base nos resultados encontrados, optou-se por utilizar o dissipador PRO10A da Provolt, que possui os seguintes valores nominais:

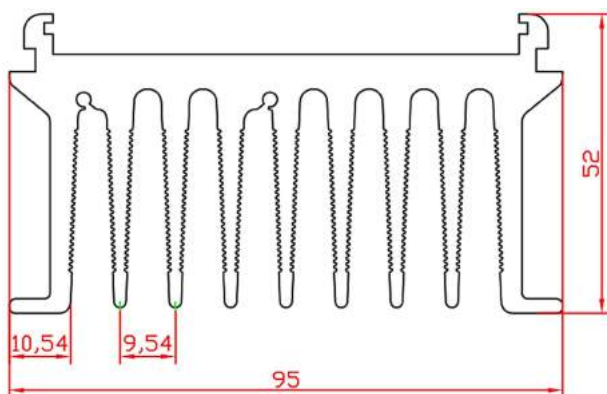
Tabela 10 – Dados nominais do dissipador PRO10A

Resistência térmica entre dissipador e ambiente sem ventilação ($R_{th_da_nv}$):	0,63 °C/W
Resistência térmica entre dissipador e ambiente com ventilação 4m/s ($R_{th_da_cv}$):	0,31 °C/W

Fonte: PROVOLT (<http://www.provolt.com.br>).

A Figura 53 mostra o desenho dimensional da seção do dissipador utilizado.

Figura 53 – dissipador térmico de cada módulo



Fonte: PROVOLT (<http://www.provolt.com.br>).

Para garantir uma resistência abaixo de $0,51^{\circ}\text{C/W}$ foi acoplado um ventilador externo em cada conjunto de módulos de cada braço.

5.5.2 Cálculo dos capacitores das pontes retificadoras

O cálculo dos filtros capacitivos de retificação é realizado com base na máxima ondulação de tensão permitida para o barramento de corrente contínua de cada módulo.

A tensão máxima do lado “A” pode ser determinada pela seguinte equação:

$$V_{\text{PonteA}_{\text{máx}}} = V_{\text{PonteA}_{\text{méd}}} \cdot \left(1 + \frac{\text{ripple}}{2} \right) \quad \text{Eq.63}$$

Que fornece a tensão máxima seguinte:

$$V_{\text{PonteA}_{\text{máx}}} = 400V \cdot \left(1 + \frac{0,3}{2}\right) = 450V \quad \text{Eq.64}$$

De forma similar, a tensão mínima pode ser calculada pela seguinte equação:

$$V_{\text{PonteA}_{\text{mín}}} = V_{\text{PonteA}_{\text{méd}}} \cdot \left(1 - \frac{\text{ripple}}{2}\right) \quad \text{Eq.65}$$

Que fornece a tensão mínima seguinte:

$$V_{\text{PonteA}_{\text{mín}}} = 400V \cdot \left(1 - \frac{0,3}{2}\right) = 350V \quad \text{Eq.66}$$

O capacitor do filtro trifásico do lado “A” pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$C_{\text{filtroA}} = \frac{\left(\frac{R_o \cdot I_{\text{IGBTa}} L_{\text{ef}}^2}{N_{\text{módulos}}}\right)}{6. f. (V_{\text{PonteA}_{\text{máx}}}^2 - V_{\text{PonteA}_{\text{mín}}}^2)} \quad \text{Eq.67}$$

Assim, o capacitor do lado “A” deve ter no mínimo o seguinte valor:

$$C_{\text{filtroA}} = \frac{\left(\frac{63,8\Omega \cdot 7,0A^2}{5}\right)}{6.60\text{Hz} \cdot (450V^2 - 350V^2)} = 21,8\mu F \quad \text{Eq.68}$$

De forma similar, a tensão máxima do lado “B” pode ser determinada pela seguinte equação:

$$V_{\text{PonteB}_{\text{máx}}} = V_{\text{PonteB}_{\text{méd}}} \cdot \left(1 + \frac{\text{ripple}}{2}\right) \quad \text{Eq.69}$$

Que fornece a tensão máxima seguinte:

$$V_{\text{PonteB}_{\text{máx}}} = 140V \cdot \left(1 + \frac{0,3}{2}\right) = 157,5V \quad \text{Eq.70}$$

De forma similar, a tensão mínima pode ser calculada pela seguinte equação:

$$V_{\text{PonteB}_{\text{mín}}} = V_{\text{PonteB}_{\text{méd}}} \cdot \left(1 - \frac{\text{ripple}}{2}\right) \quad \text{Eq.71}$$

Que fornece a tensão mínima seguinte:

$$V_{\text{PonteB}_{\text{mín}}} = 140V \cdot \left(1 - \frac{0,3}{2}\right) = 122,5V \quad \text{Eq.72}$$

O capacitor do filtro trifásico do lado “B” pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$C_{\text{filtroB}} = \frac{\left(\frac{R_o \cdot I_{\text{IGBTaHef}}^2}{N_{\text{módulos}}}\right)}{6. f. (V_{\text{PonteB}_{\text{máx}}}^2 - V_{\text{PonteB}_{\text{mín}}}^2)} \quad \text{Eq.73}$$

Assim, o capacitor do lado “B” deve ter no mínimo o seguinte valor:

$$C_{\text{filtroB}} = \frac{\left(\frac{63,8\Omega \cdot 10,7A^2}{5}\right)}{6.60\text{Hz} \cdot (157,5V^2 - 122,5V^2)} = 413,3\mu F \quad \text{Eq.74}$$

Optou-se por utilizar capacitores de 470uF / 450V em ambos os lados “A” e “B”, a fim de permitir a reversibilidade das tensões, conforme já comentado anteriormente.

5.6 Confeção das placas de circuito impresso

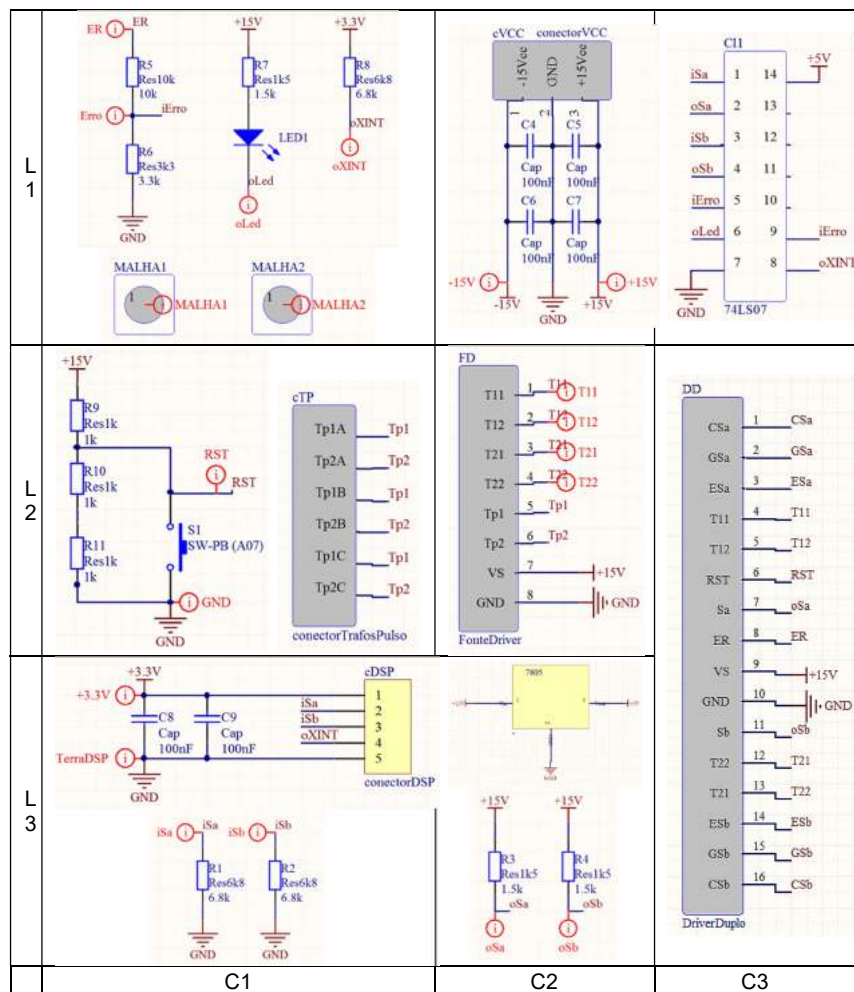
Para a confecção das placas de circuito impresso (PCI) foi utilizado o software ALTIUMTM. As trilhas devem ser devidamente espaçadas a fim de suportar os níveis de tensão entre as mesmas, que são significativamente elevadas no caso das chaves do último nível.

A Figura 54 mostra os diagramas dos circuitos periféricos de comando e conexões do módulo unitário. Conforme pode ser observado, foi utilizado o circuito integrado 74LS07 que é um *buffer* de alta velocidade que tem a função de interfacear as tensões de comando de 3,3V do DSP e 15V para o acionamento das chaves. Para o acionamento das chaves foi utilizado o driver duplo isolado modelo DRO100D25A, o qual trabalha em conjunto com a fonte chaveada DS320-08A, ambos da empresa SUPPLIER (www.supplier.ind.br).

Para reduzir a interferência eletromagnética resultante da frequência de chaveamento elevada, foram utilizadas malhas de terra tanto para a parte de comando quanto para a parte de potência (malhas 1 e 2) de cada módulo, além de capacitores de filtragem.

O circuito contempla um indicador luminoso (led) para visualizar o sinal de erro proveniente do driver de comando, que possui proteção contra baixa tensão de alimentação e proteção de curto-circuito, além de um botão de reset que reinicia o driver caso a possível falha tenha sido solucionada.

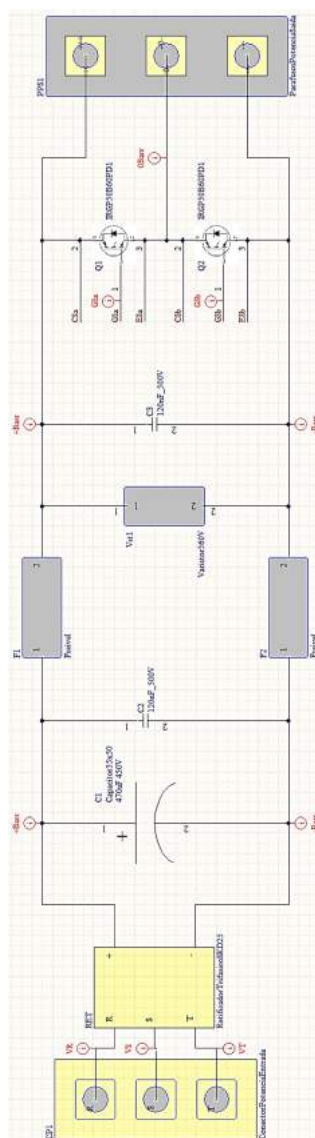
Figura 54 – esquemático do circuito dos periféricos do módulo de potência unitário (ver Figura 58)



Fonte: produção do próprio autor. Software ALTIUM™.

O circuito de potência esta representado pela Figura 55, que possui fusíveis no barramento CC além de um varistor para limitar a tensão sobre as chaves.

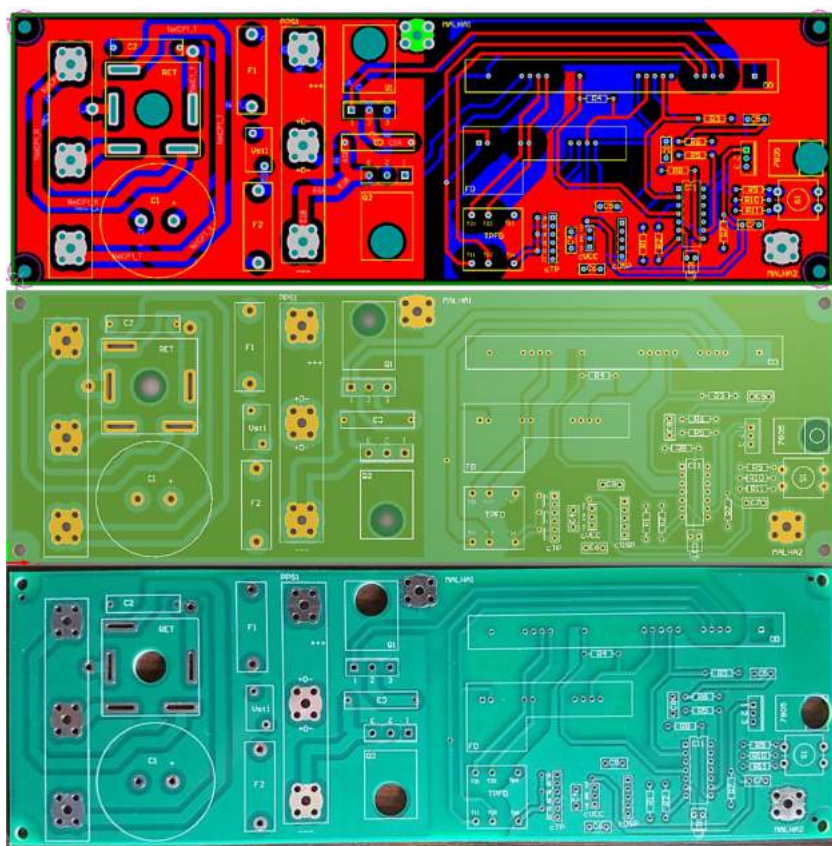
Figura 55 – esquemático do circuito do módulo de potência



Fonte: produção do próprio autor. Software ALTIUM™.

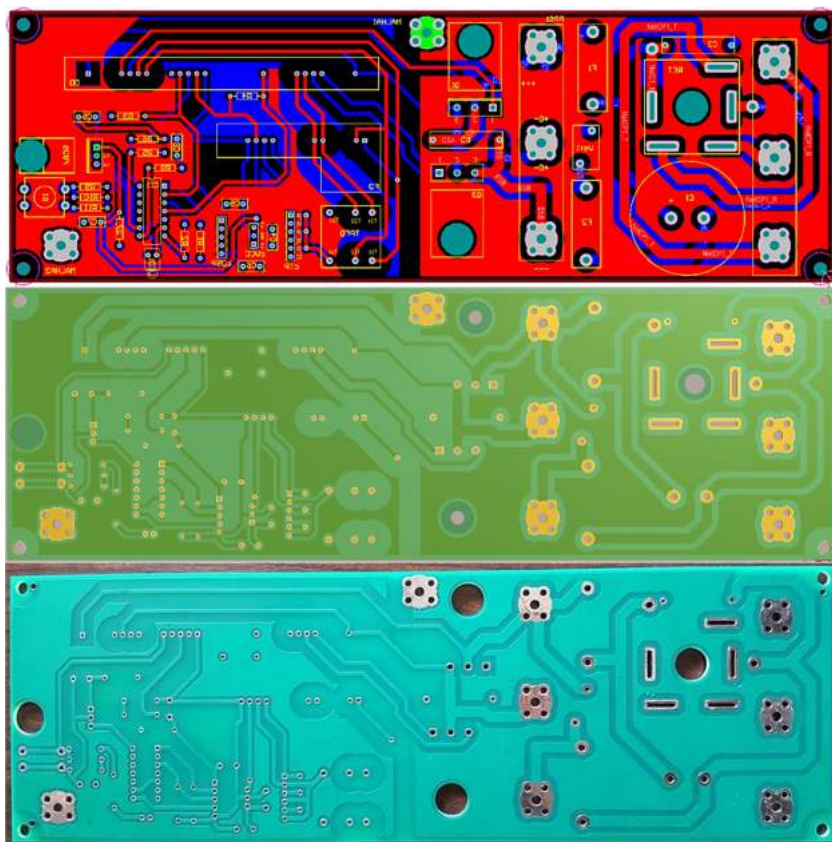
As figuras Figura 56 e Figura 57 mostram as vistas superior e inferior da PCI, respectivamente, desenvolvida para cada módulo unitário. Nessas figuras, de cima para baixo, a primeira ilustração é do projeto, a segunda da renderização e a terceira da placa já confeccionada fisicamente. Observa-se o espaçamento maior entre as trilhas com tensão elevada.

Figura 56 – PCI do módulo de potência (lado A)



Fonte: produção do próprio autor. Projeto com software ALTIVUM™.

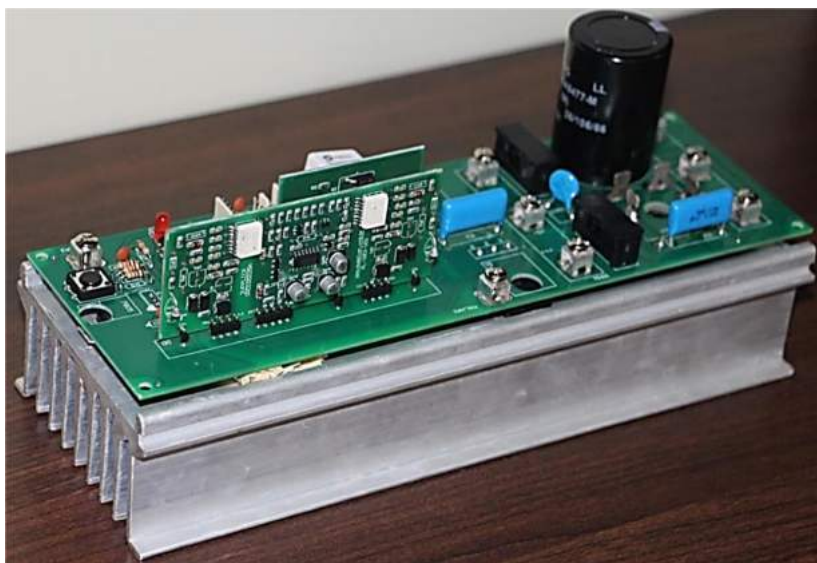
Figura 57 – PCI do módulo de potência (lado B)



Fonte: produção do próprio autor. Projeto com software ALTIUM™.

O resultado final, após a montagem dos componentes, é apresentado na Figura 58. Uma das grandes vantagens de se utilizar a montagem modular é a facilidade de manutenção num eventual dano em um dos módulos do conversor (substituição rápida).

Figura 58 – Foto do módulo de potência completo

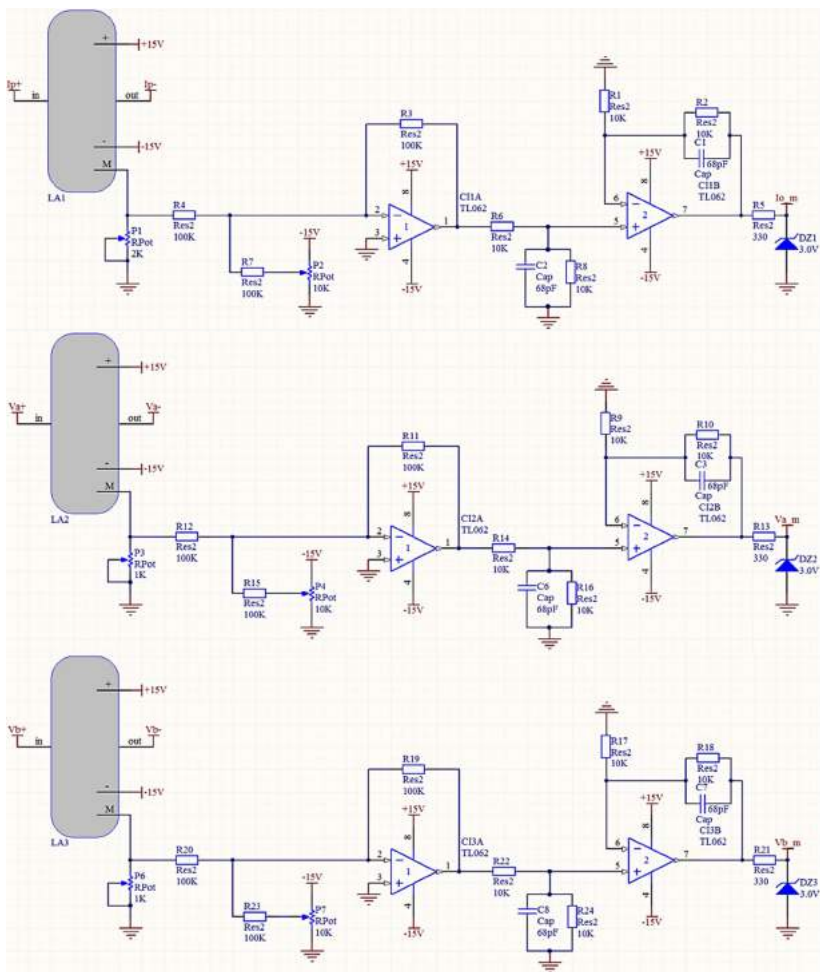


Fonte: produção do próprio autor.

Para a leitura dos sinais de corrente e tensão do conversor foi utilizado um circuito de filtro anti-aliasing e filtro anti-ruído com ajuste de nível CC, conforme indicado pela Figura 59. Maiores detalhes deste tipo de filtro podem ser observados em (SCHOLTZ, 2006).

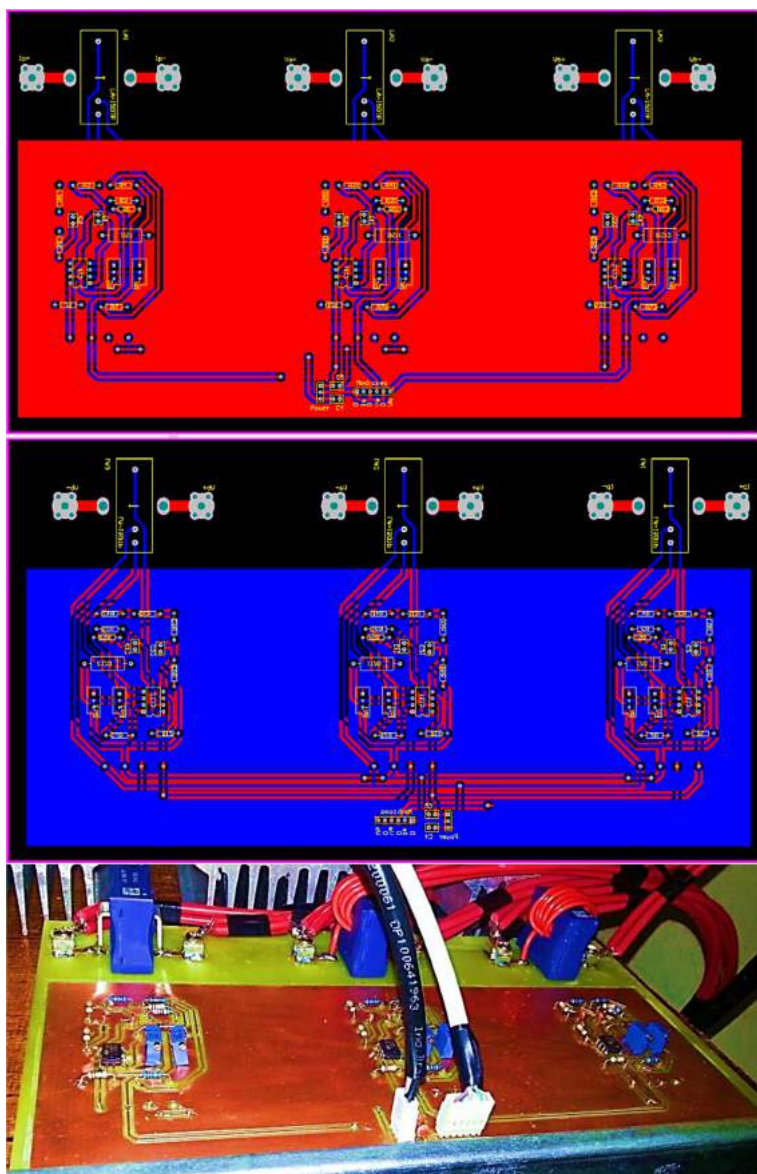
A Figura 60 mostra as vistas superior e inferior da PCI, além da placa final já confeccionada fisicamente, de cima para baixo, respectivamente. O componente principal desta placa é o transdutor de corrente por efeito Hall, modelo LA da LEM, que permite leitura de sinais CC, AC e pulsados, com isolamento galvânico entre o circuito primário (potência) e secundário (leitura).

Figura 59 – circuitos de leitura de corrente, tensão do lado “A” e tensão do lado “B” do conversor em ponte H



Fonte: produção do próprio autor. Software ALTIUM™. De cima para baixo, leitura de corrente através do plasma, tensão no “lado A” e tensão no “lado B”.

Figura 60 – PCI do circuito de leitura

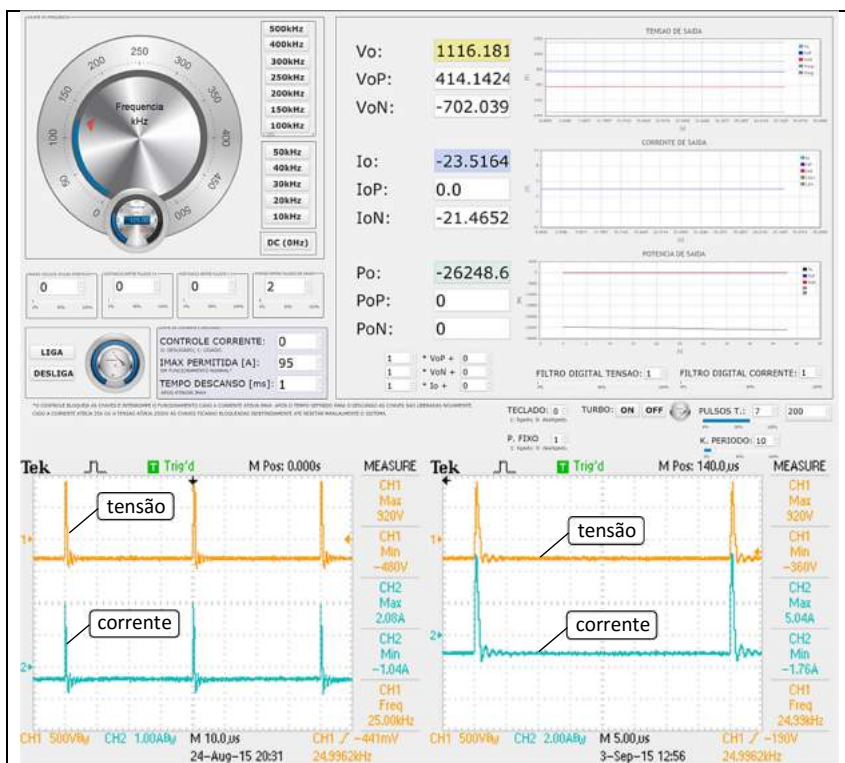


Fonte: produção do próprio autor. Projeto com software ALTIVUM™.

5.7 Software de controle

Para controlar o conversor C3E foi desenvolvido um software com interface gráfica conforme ilustrado pela Figura 61. A plataforma de desenvolvimento é o Code Composer Studio, mais precisamente o módulo GuiComposer da Texas InstrumentsTM. As palavras de comando e dados são enviadas e recebidas através da conexão JTAG do kit.

Figura 61 – Interface gráfica de ajuste e controle do conversor C3E



Fonte: produção do próprio autor. Desenvolvimento com o GuiComposer da Texas InstrumentsTM. Medições experimentais com TDS2024 (ponteira de tensão P5100A e de corrente TCP312A).

Com o uso do software, a configuração do conversor é realizada de forma simples. Pode-se ajustar a corrente máxima permitida, frequência, razão cíclica, tempo de descanso entre os pulsos, defasamento entre dada nível (para reduzir a largura do pulso positivo na ordem de nanosegundos), ajuste do filtro digital, controle por teclado ou via computador e escolha do modo de operação (convencional e modo “turbo”, neste último são aplicados trens de pulsos com frequência extrema de 500kHz com intervalo ajustável entre eles). Salienta-se que a frequência de projeto original da C3E é de 100kHz. O modo “turbo” deve ser utilizado somente por curtos intervalos de tempo. O estudo da redução da vida útil dos componentes de potência para frequências elevadas não foi realizado neste trabalho.

5.8 Fotos do conversor C3E

Neste tópico são apresentadas algumas fotos com o objetivo de ilustrar o conversor completo, após todas as montagens. A Figura 62 mostra o DSP TMDSDOCK28335, sem as ligações (foto superior) e com as ligações (foto inferior) já realizadas.

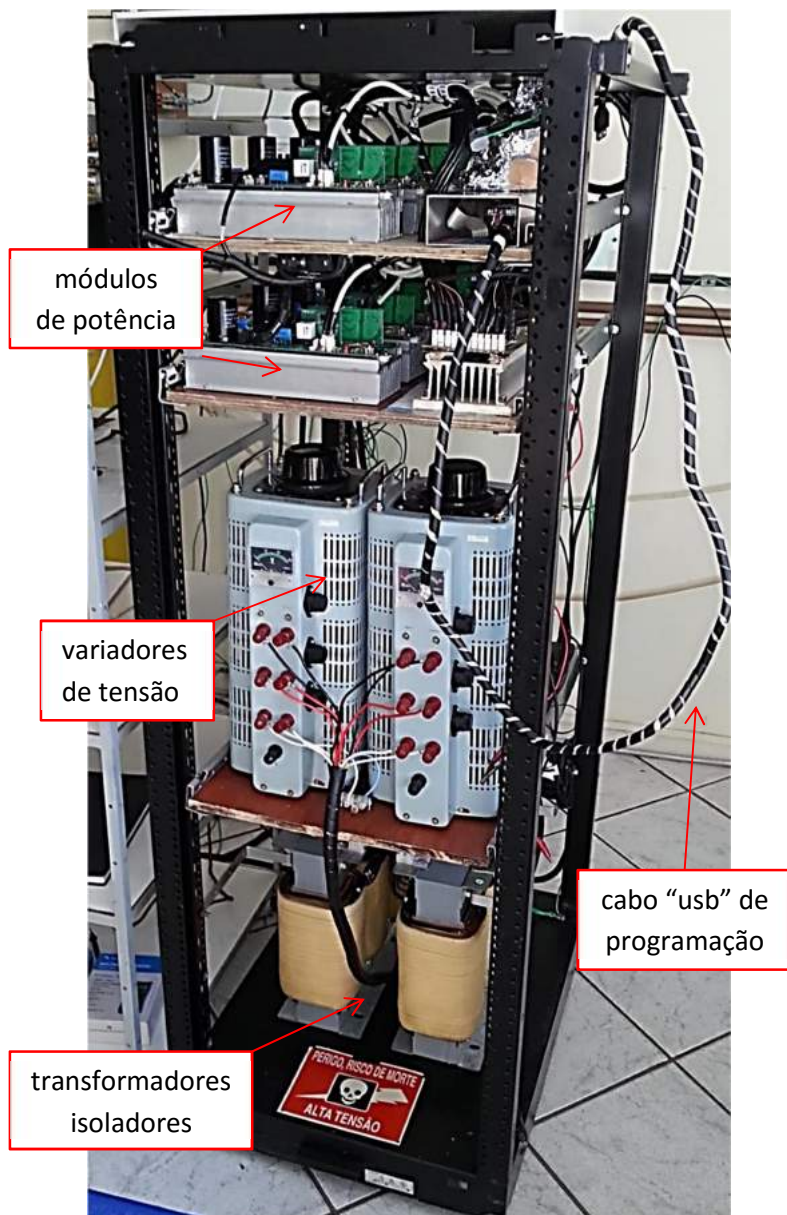
Figura 62 – Processador Digital de Sinais (DSP)



Fonte: produção do próprio autor. TMDSDOCK28335 da Texas InstrumentsTM (utilizado para o controle do processo).

A Figura 63 mostra o conversor C3E como um todo. Na parte inferior foram alocados os transformadores isoladores, acima destes os Variacs, e acima destes os módulos de potência unitários, fonte CC $\pm 15V$, placa de leitura de tensão e corrente, teclado e placa de controle (DSP).

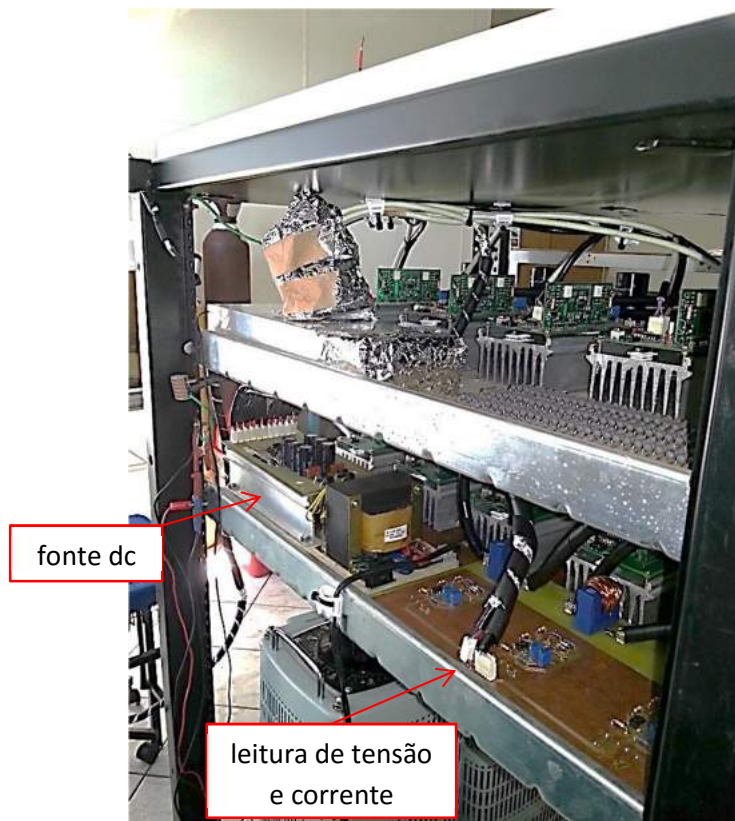
Figura 63 – Conversor C3E (montagem final)



Fonte: produção do próprio autor.

A Figura 64 mostra uma vista lateral do conversor, onde aparece em maior detalhe a fonte CC $\pm 15V$ e a placa de leitura de tensão e corrente (parte intermediária).

Figura 64 – Conversor C3E (detalhe 1)



Fonte: produção do próprio autor.

A Figura 65 mostra em maior detalhe a blindagem do DSP e do teclado (caixa de alumínio), além do uso de papel alumínio nos cabos de comando, ambos aterrados.

Figura 65 – Conversor C3E (detalhe 2)



Fonte: produção do próprio autor.

Para auxiliar na redução dos efeitos dos ruídos eletromagnéticos foram utilizados também ferrites nas extremidades dos cabos de comando (não ilustrado).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES: PRODUÇÃO DE PLASMA E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA FONTE C3E.

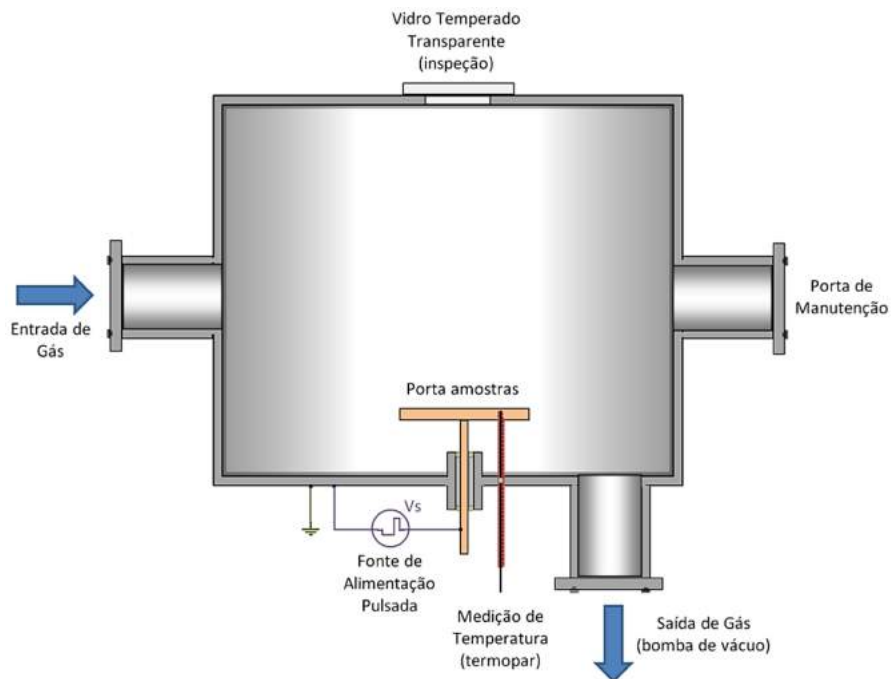
Nesta seção são apresentados os resultados da aplicação da fonte C3E na produção de plasma no modo capacitivo em uma câmara com gás argônio. Foram investigados os efeitos da intensidade, frequência e forma dos pulsos positivos e negativos de tensão na descarga luminescente.

Para fins de simplificação, foi definido, neste trabalho, o termo “corrente eletrônica” como sendo aquela medida durante a aplicação do pulso positivo de tensão; por outro lado, a “corrente iônica” foi definida como aquela resultante do pulso negativo. As medições foram realizadas através de ponteira de corrente (sensor Hall) conectada ao eletrodo principal. Entretanto, outros efeitos podem estar presentes como a emissão de elétrons secundários pelos eletrodos, os quais podem gerar pequenos erros de interpretação.

A câmara de descargas (paredes inox AISI 304, $\phi=300\text{mm}$; $h=300\text{mm}$) usada para estes testes contém um eletrodo (cátodo) de aço inoxidável AISI 304 com 76,0mm de diâmetro e espessura de 4,2mm. As paredes da câmara são aterradas de modo que funcionam como contra-eletrodo da descarga. Os sistemas de vácuo e de alimentação de gases são compostos por bombas de vácuo primárias (pressão base até 1×10^{-2} Torr), fluxímetros de 50sccm e medidores de pressão tipo pirani e capacitivo (baratron). Os parâmetros elétricos foram medidos com uso de uma ponteira de corrente de efeito Hall de resposta rápida (TCP312A) e uma ponteira de tensão diferencial (P5100A), adquiridos com o auxílio de um osciloscópio de 100MHz (Tektronix TDS 2024).

Na Figura 66 pode-se observar a representação esquemática da câmara de descargas.

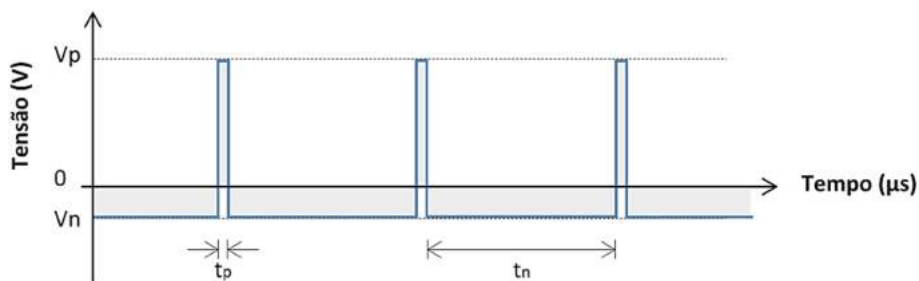
Figura 66 – Representação esquemática da Câmara



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Desenho fora de escala.
Dimensão da câmara: 30cm (diâmetro) x 30cm (altura).

Os testes foram realizados aplicando-se um trem de pulsos retangular, conforme indicado na Figura 67 (representação genérica). A intensidade dos pulsos e a frequência foram convenientemente ajustados durante os testes.

Figura 67 – Sequência “A” de etapas alternadas de polarização negativa e positiva do eletrodo.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

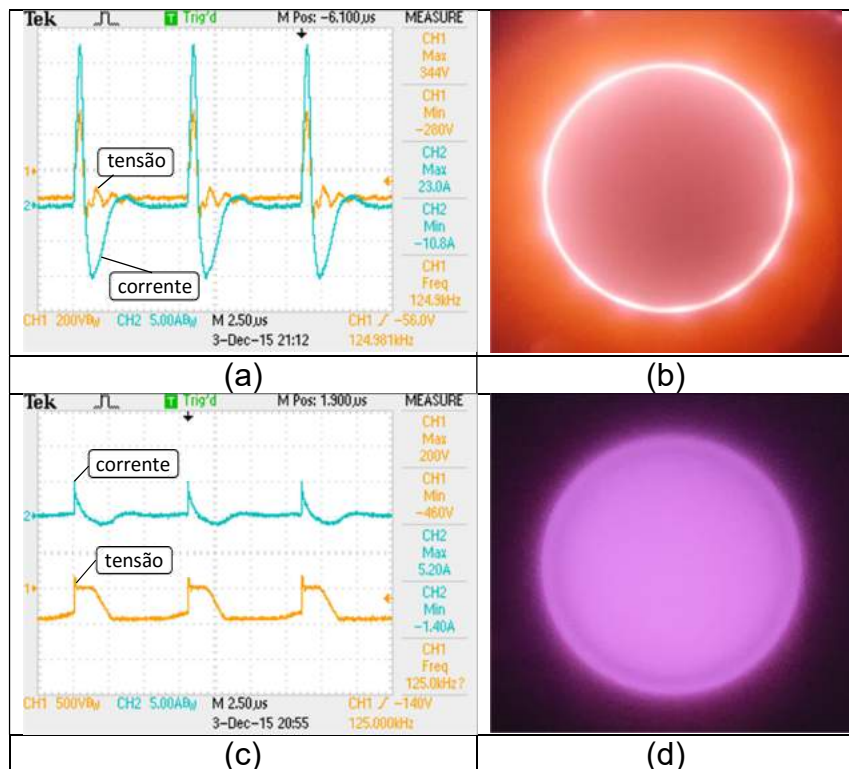
Na Figura 68 apresentam-se os resultados da aplicação de um trem de pulsos de tensão com a respectiva corrente, obtidos em plasma gerado pela fonte C3E, Figura 68 (a) e (b), em comparação com a fonte comercial Pinnacle Plus, abreviada por PP, Figura 68(c) e (d). Os testes foram realizados com as fontes operando em frequência de 125kHz, pulsos positivos com duração de $0,5\mu s$ e período de $8,0\mu s$ (no caso da fonte Pinnacle Plus o pulso positivo é limitado a 10% do pulso negativo, sendo neste caso de 46 V). O plasma foi gerado em uma câmara previamente evacuada (10^{-2} Torr), na qual foi introduzido argônio em fluxo de 50 sccm, estabelecendo-se uma pressão de 5.0Torr no interior da câmara. Observa-se que a intensidade de corrente iônica (convencionada como negativa no diagrama) obtida pela fonte C3E foi de -10,8A (para pulsos de tensão negativo de -280V) enquanto que para a fonte comercial foi de -1,4A (para pulsos de tensão negativo de -460V). Para a pressão de comparação

utilizada, não foi possível usar o mesmo valor de tensão para ambas as fontes, pois a corrente gerada pela fonte C3E em -460V era muito alta e provocava aquecimento excessivo do eletrodo (concentrando a descarga em regiões com alta emissão de elétrons termiônicos). Por outro lado, também não foi possível produzir plasma estável e homogêneo com a fonte comercial usando tensão menor que -460V, (em Ar com pressão de 5 Torr).

Ainda na Figura 68(a,c), observam-se picos de corrente correspondente aos pulsos positivos, com intensidade de 23A (para $V_{\text{pico}}=344\text{V}$) e 5,2A ($V_{\text{pico}}=200\text{V}$), para as fontes C3E e Pinnacle Plus, respectivamente. Conforme especificação do fabricante, o pico de tensão positivo nominal para a fonte comercial deveria ser de 10% do pulso negativo (neste caso 46V). Entretanto observou-se no osciloscópio o valor de 200V, o qual pode ser atribuído a efeitos capacitivos nas ponteiras de alimentação, visto que a variação da tensão (na transição negativo/positivo) ocorre em um tempo muito curto, da ordem de nanosegundos. Esse fato já foi investigado por Peter Kelly em trabalhos precedentes (KELLY, et al., 2001). No caso da fonte C3E, o intenso pulso de corrente eletrônica, que bombardeia o alvo (23A, neste caso), produz intensa emissão de elétrons secundários, segundo a hipótese assumida neste trabalho. Esses elétrons secundários produzirão alta taxa de ionização logo após a inversão de polarização (positivo para negativo), produzindo alta concentração de íons na vizinhança do eletrodo, conforme discutido nas seções anteriores que tratam de rendimento na emissão de elétrons secundários e seção de choque. Não foi possível, neste trabalho, quantificar o rendimento na emissão de elétrons secundários e sua energia média por falta de equipamentos adequados a esse fim. Entretanto, uma consequência direta da alta emissão de

elétrons secundários é o intenso pico de corrente iônica observado nos primeiros instantes do pulso negativo. Nessas condições, o pulso de corrente iônica foi quase oito vezes mais intenso na fonte C3E, em comparação com a fonte comercial utilizada. Isso produz intenso bombardeamento iônico na superfície do eletrodo, com alta transferência de energia para o mesmo. Na Figura 68(b) e (d), apresentam-se duas fotos do eletrodo durante as descargas produzidas nas condições anteriormente descritas (b: C3E; d: PP). É possível observar grande diferença na luminosidade do plasma e na cor do eletrodo. No caso do plasma produzido pela fonte C3E, o eletrodo estava incandescente, com temperatura próxima de 800°C , por isso a coloração aparente da foto foi rosa (mistura de azul, verde e vermelho), ou seja, uma cor quente. No caso da descarga produzida pela fonte PinnaclePlus, a cor observada era o azul do plasma de Ar, não sendo observados emissão de luz visível pelo eletrodo, ou seja, o eletrodo estava com temperatura abaixo de 600°C .

Figura 68 – Comparativo de resultados entre as fontes C3E e PP (pulsos, tensão, corrente e luminosidade)



Fonte: produção do próprio autor, 2016. C3E (a) e (b). PP (c) e (d). Pressão de 5 Torr de argônio.

A Figura 69 ilustra as dimensões do eletrodo de aço inoxidável utilizado. No caso do conversor C3E, a densidade de corrente alcançou aproximadamente $100\text{mA}/\text{cm}^2$ para os picos de corrente positiva de 10A (isso corresponde a $6,25 \times 10^{17}$ íons/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, atingindo o eletrodo!). Este valor é consideravelmente superior aos valores de densidade de corrente encontrados em

descargas com fontes convencionais, que são em torno de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ para fontes DC e até $10\text{mA}/\text{cm}^2$ para fontes pulsadas.

Figura 69 – Eletrodo de aço inoxidável AISI 304, usado em testes para a produção de plasmas, neste trabalho. (área total do eletrodo: 100cm^2).

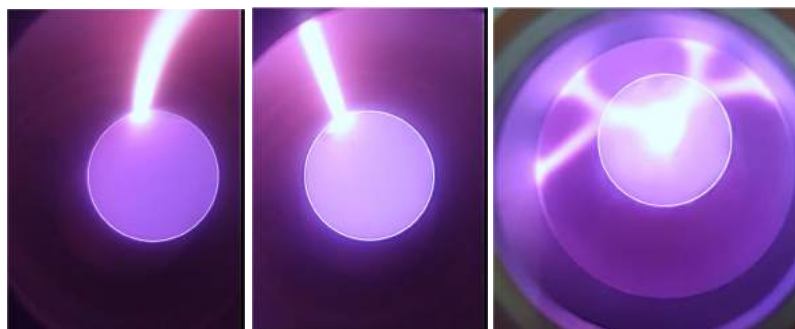


Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Em descarga com a fonte C3E, operando com valores de pulsos de tensão negativos mais intensos (por exemplo, -350V nas condições acima descritas), observa-se elevada taxa de aquecimento do eletrodo, tanto quanto $900^\circ\text{C}/\text{min}$ (para o início da curva). Durante a rampa de aquecimento o plasma se mantém estável, perdendo homogeneidade em temperaturas acima de 900°C , devido à formação de regiões muito quentes na superfície do eletrodo. Nessas condições ocorre o processo de emissão térmica de elétrons, dessa superfície. Mesmo neste regime, a corrente se manteve estável, porém observa-se a criação de um feixe de luz

mais intenso entre o eletrodo e a parede da câmara, conforme mostra na Figura 70. Observou-se que, mesmo com a formação do feixe luminoso, a descarga se manteve englobando toda a superfície do eletrodo. Esses feixes luminosos são caminhos de menor impedância para as cargas se movimentarem no circuito entre o ânodo-cátodo. A ocorrência desses feixes é mais provável em pressão baixa e com maior intensidade do pulso positivo, ou seja, quando o livre caminho médio (λ) é maior e os elétrons são mais energéticos. Conforme se pode observar na Figura 23 ou Figura 24, a seção de choque para ionização por impacto eletrônico diminui quando os elétrons tem energia superior a 100eV, dessa forma o λ é maior para elétrons energéticos. Assim, esses elétrons percorrem maiores distâncias sem choques com outras partículas do meio, favorecendo a formação de um caminho preferencial de menor impedância.

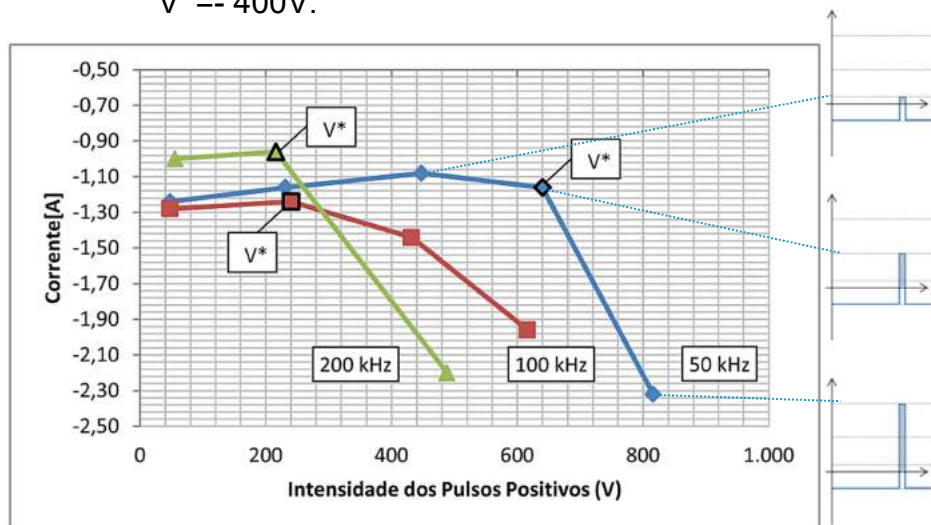
Figura 70 – Feixes luminosos entre o eletrodo e a parede da câmara que pode ocorrer quando o eletrodo torna-se muito aquecido devido ao intenso bombardeamento iônico produzido pela fonte C3E.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

A Figura 71 mostra a corrente de íons do plasma para o eletrodo em função da intensidade de tensão do pulso positivo, para diferentes frequências. Essas medidas foram realizadas em atmosfera de Ar, $p=2\text{Torr}$, tempo de pulso positivo $t^+=0,5\mu\text{s}$ e tensão de pulso negativo $V^-=-400\text{V}$. Os resultados mostram que a intensidade da corrente de íons se mantém em um patamar inicial, na medida em se aumenta a tensão dos pulsos positivos (eixo x), até um valor crítico (V^*), a partir do qual ocorre um aumento acentuado na intensidade de corrente iônica com o aumento de V^+ . Quanto maior é o valor da frequência de pulsação, menor é a intensidade do pulso positivo necessário para se atingir esse valor crítico (no caso, $V^*=620\text{V}$ para 50kHz ; $V^*=420\text{V}$ para 100kHz e $V^*=210\text{V}$ para 200kHz). Uma hipótese para explicar essa diminuição de V^* com o aumento da frequência é o aumento na taxa média de emissão de elétrons secundários, com o aumento da frequência de pulsos positivos. Quando a energia média dos elétrons torna-se maior que a energia de ionização dos átomos do gás, ocorre o ponto crítico com intensificação na taxa de ionização. Nesse momento, observa-se claramente um grande aumento no volume do plasma, cuja região luminescente preenche o volume da câmara de descargas.

Figura 71 – Pico de corrente de íons do plasma para o eletrodo (I^-) em função da intensidade de tensão do pulso positivo (V^+), para diferentes frequências. (plasma de Ar, $p=2\text{Torr}$, $t^+=0,5\mu\text{s}$, $V^- = -400\text{V}$).

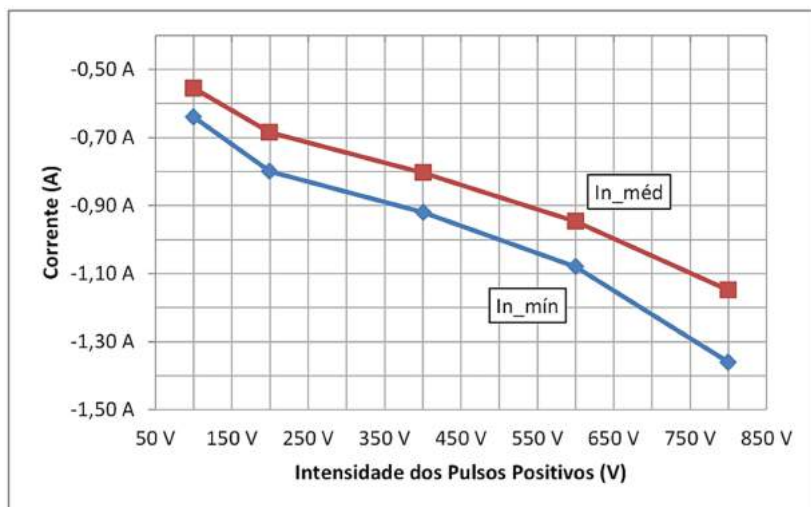


Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Quando a frequência de pulsação é baixa e a pressão é maior, por exemplo, 10 kHz e 3 Torr, não se observa esse ponto de transição crítica (V^*) na corrente iônica (para o intervalo de pulsos positivos de 0V a 800V), como mostrado na Figura 72.

O aumento na corrente iônica é aproximadamente linear com o aumento na intensidade da tensão dos pulsos positivos (sendo $t^+=0,5\mu\text{s}$). A Figura 72 deve ser relacionada com a Tabela 11 e Figura 73.

Figura 72 – Corrente de íons do plasma para o eletrodo (I^-) em função da intensidade de tensão do pulso positivo (V^+), na frequência de 10kHz (plasma de Ar, $p=3\text{Torr}$, $t^+=0,5\mu\text{s}$, $V^-=-400\text{V}$).



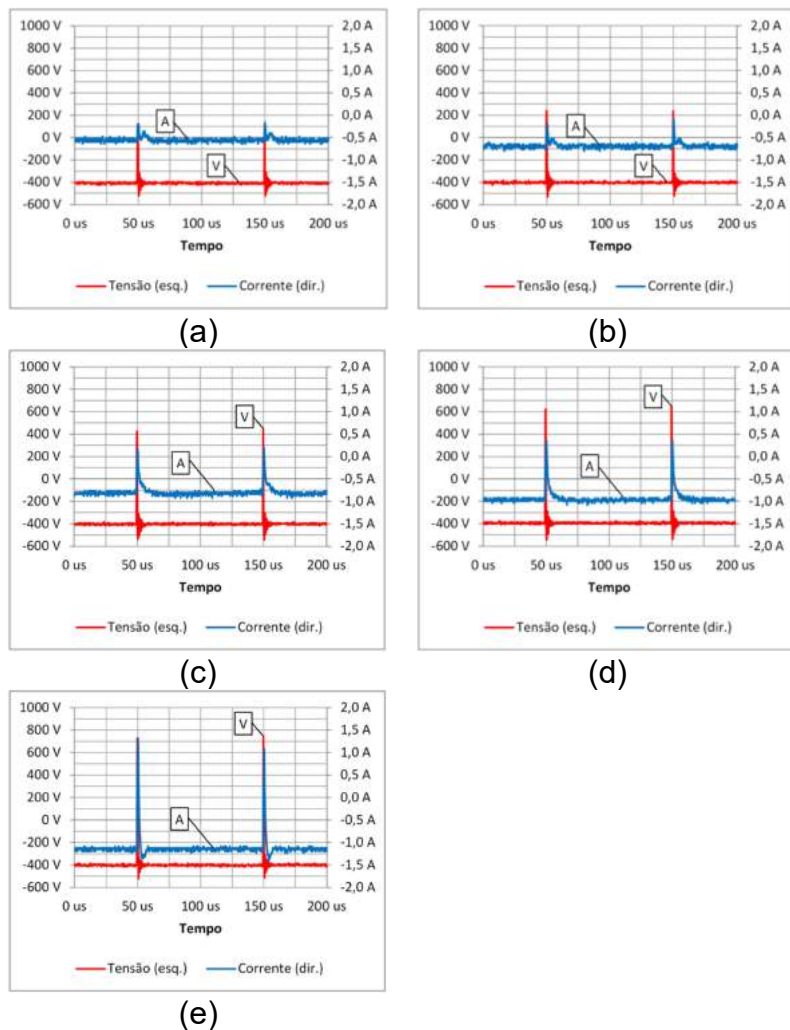
Fonte: produção do próprio autor, 2016. $I_{n_méd}$: corrente negativa média. $I_{n_mín}$: corrente negativa mínima (pico).

Tabela 11 – Ganho de corrente iônica com aumento da intensidade do pulso de tensão positiva para $V_n=-400\text{V}$.

Índice	V_p	I_p	V_n	$I_{n_mín}$	$I_{n_méd}$
(a)	100 V	-0,12	-400 V	-0,64 A	-0,56 A
(b)	200 V	-0,08	-400 V	-0,80 A	-0,69 A
(c)	400 V	0,24	-400 V	-0,92 A	-0,80 A
(d)	600 V	0,44	-400 V	-1,08 A	-0,95 A
(e)	800 V	1,32	-400 V	-1,36 A	-1,15 A

Fonte: produção do próprio autor, 2016. T^+ : 0,5us. V_n : -400V; frequência: 10kHz; pressão: 3Torr (Ar).

Figura 73 – Evolução da tensão e corrente com o incremento da intensidade do pulso positivo (pressão: 3Torr – ver Tabela 11)

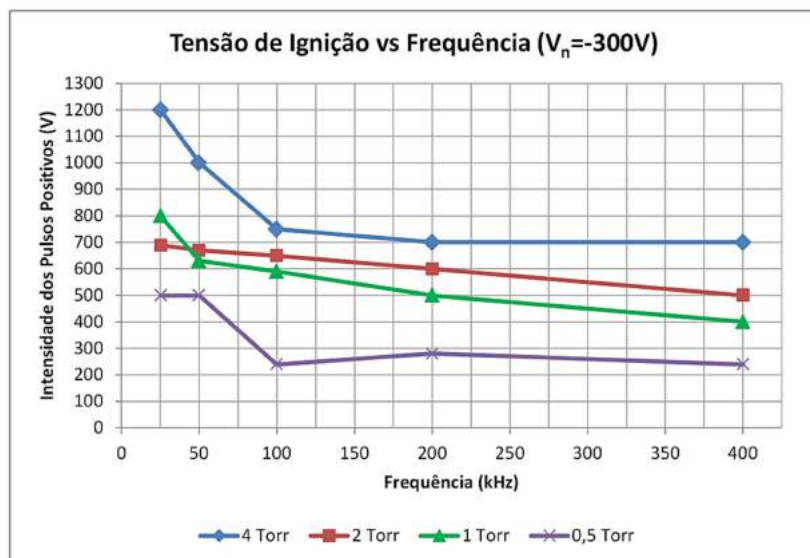


Fonte: produção do próprio autor, 2016. T^+ : 0,5 μ s. V_n =-400V; 10kHz. Relacionar com Tabela 11.

Tensão de ignição do plasma

A tensão de ignição do plasma é um parâmetro importante principalmente quando se deseja abrir um plasma em pressão relativamente alta. No caso do plasma pulsado assimétrico bipolar, ativado pela fonte C3E, observa-se que a ignição do plasma pode ocorrer com uma tensão fixa do pulso negativo (por exemplo, $V^- = -300\text{V}$) , variando-se a intensidade do pulso positivo, como mostra a Figura 74. Observa-se que a tensão de ignição diminui com o aumento da frequência e com diminuição da pressão do gás de trabalho. Para a pressão de 4,0Torr, esse efeito é mais pronunciado entre 25kHz e 100kHz, onde a tensão de ignição diminui de $V^+ = 1200\text{V}$ para $V^+ = 750\text{V}$. A hipótese para explicar esse efeito é, novamente, a intensificação e energização dos elétrons secundários emitidos pelo bombardeamento eletrônico do eletrodo.

Figura 74 – Ilustração da variação da tensão de ignição para a fonte C3E em função da frequência, intensidade dos pulsos positivos e pressão.



Fonte: produção do próprio autor, 2016. V_n : tensão negativa, mantida fixa em -300V.

Discussões e conclusões parciais: Parte I

Nesta etapa apresentam-se as conclusões do desempenho e das características da fonte C3E para a geração de plasma.

A fonte C3E, construída neste trabalho, apresenta boa estabilidade e flexibilidade na geração de pulsos elétricos bipolares assimétricos (entre 0V e 2000V), tendo como referência o potencial aterrado. Observou-se que este referencial aterrado não se altera, independentemente do plasma que é gerado. Isso garante que a descarga produzida se mantenha referenciada ao eletrodo polarizador, ou seja, não há criação de níveis de tensão DC não intencionais entre os eletrodos, como os que aparecem no caso de plasmas RF.

Sabe-se que a máxima transferência de energia ocorre quando a impedância interna da fonte de alimentação possui o mesmo valor da impedância da carga, sendo que esta igualdade é raramente alcançada de forma natural, devido às características complexas do plasma, o qual depende de vários parâmetros independentes. Desta forma, o equilíbrio de impedâncias é normalmente realizado pela inserção de impedâncias adicionais na linha de alimentação, comumente utilizadas, por exemplo, nos plasmas RF. Esta máxima transferência de energia esta associada também à taxa de ionização do plasma. No caso da fonte C3E, o ajuste das intensidades e das larguras dos pulsos positivos e negativos permite aumentar esta taxa de ionização, contribuindo com a igualdade de impedâncias entre a fonte e o plasma.

O uso de pulsos positivos de curta duração, intercalados a pulsos negativos, também é uma forma eficiente para minimizar a formação de arcos voltaicos. O

plasma gerado dessa forma é homogêneo e apresenta as seguintes características em relação ao plasma DC ou plasma DC pulsado:

- 1- Manutenção da tensão do eletrodo referenciada ao terra, sem criação de níveis DC de tensão. Isso é muito relevante para várias aplicações de tratamento superficial de materiais por plasma, tornando possível melhorar o controle do bombardeamento iônico sobre a peça a ser tratada;
- 2- A densidade do plasma pode ser controlada por diferentes variáveis: frequência de pulsação; intensidade dos pulsos positivos; intensidade dos pulsos negativos; razão entre período positivo e negativo e tempo de repouso entre pulsos;
- 3- O volume da região luminescente do plasma pode ser controlado pela intensidade do pulso positivo. Como o pulso positivo tem curta duração (período abaixo de $1,0 \mu\text{s}$) este atua principalmente sobre os elétrons (menor massa). Dessa forma pode-se fornecer energia cinética aos elétrons, diminuindo a seção de choque com os átomos do gás, aumentando a distância que os elétrons podem percorrer, em relação ao eletrodo. Na Figura 75 (mais adiante) apresenta-se esse efeito do aumento do volume da região luminescente com o aumento na intensidade do pulso positivo com período $0,5 \mu\text{s}$;
- 4- Pode-se manter um estado de plasma capacitivo, em regime estável, numa maior

faixa de pressão do gás de trabalho, desde a ordem de 10^{-2} Torr até 10^{+2} Torr, dependendo da intensidade dos pulsos e da frequência;

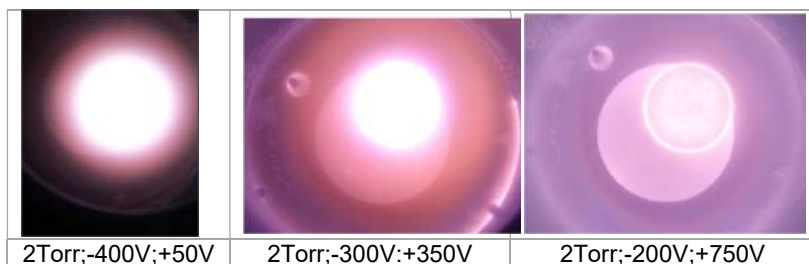
- 5- A ignição do plasma é facilitada pela ação dos pulsos positivos. Por exemplo, para pressão de Ar de 4,0 Torr, observa-se que a tensão de ignição diminui até 50% para frequência de pulsação acima de 100kHz. Para pressões de Ar menores, essa diminuição na tensão de ignição é atenuada.

A hipótese de aumento na emissão de elétrons secundários, pelo bombardeamento eletrônico do eletrodo durante a ação do pulso positivo, mostrou-se evidente devido ao grande aumento na corrente no plasma, em até uma dezena de vezes. São necessárias medidas diretas da intensidade de emissão desses elétrons para ser possível uma quantificação mais precisa. A variação independente na intensidade dos pulsos positivos e negativos mostrou-se uma ferramenta muito eficiente para o controle do principal parâmetro de um estado de plasmas, que é a taxa de ionização. Foi possível formar um estado de plasma homogêneo e com alta estabilidade.

Através de uma avaliação visual do comportamento do plasma formado pela fonte convencional PP e pela fonte proposta C3E, pode-se concluir que a luminosidade é significativamente mais intensa para o caso da C3E, conforme indicado pela Figura 68. Existe também a possibilidade de ajuste do espalhamento da “nuvem de plasma”, com o ajuste da tensão positiva e da pressão de trabalho, desde totalmente espalhado, ocupando a câmara inteira, como

se fosse uma lâmpada, conforme indicado pela Figura 75, até totalmente aderido ao eletrodo, com comportamento semelhante a um líquido viscoso, conforme indicado pela Figura 76.

Figura 75 – Ajuste do livre caminho médio (elétrons)



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Pressão, pulso de tensão negativa e pulso de tensão positiva (0.5 μ s, 50kHz).

Figura 76 – Ilustração da possibilidade de espalhamento ou adesão do plasma ao eletrodo com ajuste da pressão



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Esquerda: 4Torr. Direita: 8Torr. Demais parâmetros: -400V, +1000V (0.5 μ s), Freq.: 100kHz.

O espalhamento do plasma esta relacionado à mudança do livre caminho médio (λ), o qual é influenciado fortemente pela pressão, conforme ilustrado pela Figura 25, Figura 31, Figura 32 e Figura 33, e pela energia dos elétrons incidentes, relacionada também com o λ através da relação Eq.5 e Figura 23 ou Figura 24.

Como a intensidade de luz esta relacionada aos estados de excitação e relaxamento dos elétrons dos átomos do gás (no caso Argônio), pode-se concluir que a taxa de ionização é maior no caso da fonte C3E.

Pode-se concluir também que a fonte C3E apresenta robustez aos arcos elétricos (Figura 70), os quais são normalmente destrutivos no caso das fontes convencionais (queima das chaves de potência e componentes eletrônicos). Isto se deve ao fato da C3E limitar a intensidade da corrente de curto-circuito para valores toleráveis. Observa-se também que os arcos são mais espalhados, com maior seção transversal, em comparação aos arcos convencionais.

Através de uma análise da Figura 71, Figura 72, Figura 73 e Tabela 11, pode-se concluir que a corrente iônica aumenta significativamente com o aumento da intensidade do pulso positivo de curta duração. Como cada pulso positivo possui duração temporal muito menor em comparação com cada pulso negativo (~1% para 10kHz), ou seja, fornecendo pouca energia em consideração ao período total, pode-se concluir que o aumento da corrente iônica foi proporcionada pelo aumento dos elétrons secundários, os quais foram produzidos por esses pulsos positivos de curta duração, uma vez que a tensão negativa foi mantida constante.

O aumento da energia dos elétrons ionizantes também fica evidenciada pelos resultados apresentados na Figura 74, onde o aumento da frequência reduz a

tensão de ignição, para uma dada tensão negativa fixa. Contudo, a agitação proporcionada pelo maior número de chaveamento e inversão de polaridade de tensão e campo elétrico também reduz a impedância do plasma, facilitando a ocorrência de arcos elétricos.

6.1 Estudo de caso I: nitretação por plasma usando a fonte C3E

6.1.1 Nitretação, breve revisão.

A nitretação por plasma é um método de endurecimento superficial que utiliza a tecnologia de descarga luminescente (plasma) para introduzir nitrogênio em superfícies de peças metálicas (ASM Metal Handbook Vol. 4, 1991). Na nitretação por plasma, além do endurecimento superficial pode-se obter maior resistência a fadiga, a corrosão, ao desgaste e redução do atrito.

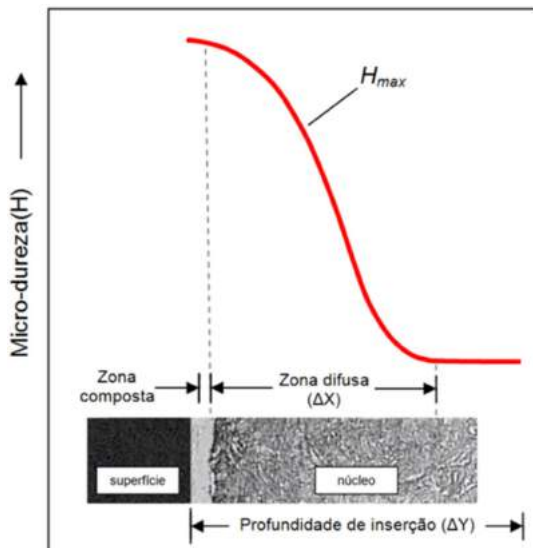
O plasma cria íons (de nitrogênio e outros gases usados na atmosfera da descarga) que são acelerados para a superfície da peça, promovendo bombardeamento iônico na referida superfície. Esse bombardeamento com íons aquece a peça, limpa a superfície e fornece nitrogênio ativo que se difunde para o interior da peça e forma a camada nitretada. Com o aumento da concentração de nitrogênio na superfície, quando o limite de solubilidade é excedido, uma camada fina de precipitados é formada. Estes precipitados podem existir tanto nos contornos quanto na própria estrutura de grãos (ASM Metal Handbook Vol. 4, 1991).

Dependendo dos parâmetros do processo, a difusão atômica do nitrogênio no aço pode produzir, mais comumente, duas camadas superficiais distintas: a camada composta e a camada de difusão. A camada composta (também chamada de camada branca) é constituída de nitretos de ferro γ' (Fe_4N) quando em concentrações em peso excedentes a 5,5%N, e/ou ϵ (Fe_{2-3}N) quando em concentrações em peso acima de 7,35%N (RANALLI et al., 2009).

A profundidade de difusão depende do gradiente de concentração de nitrogênio, tempo de tratamento em uma dada temperatura e da composição química da peça. Na maioria de ligas ferrosas, a zona de difusão formada pela nitretação não pode ser vista por metalografia, pois os precipitados são geralmente muito pequenos (ASM Metal Handbook Vol. 4, 1991). A Figura 77 mostra as zonas de inserção típicas (camada composta e de difusão) na nitretação por plasma. O perfil de micro-dureza da peça mostra uma redução da dureza com a profundidade (a partir da superfície) devido à redução da concentração de nitrogênio.

A fase ε pode ser considerada um microconstituente duro e frágil, enquanto que a fase γ' é um microconstituente mais tenaz (RANALLI et al., 2009).

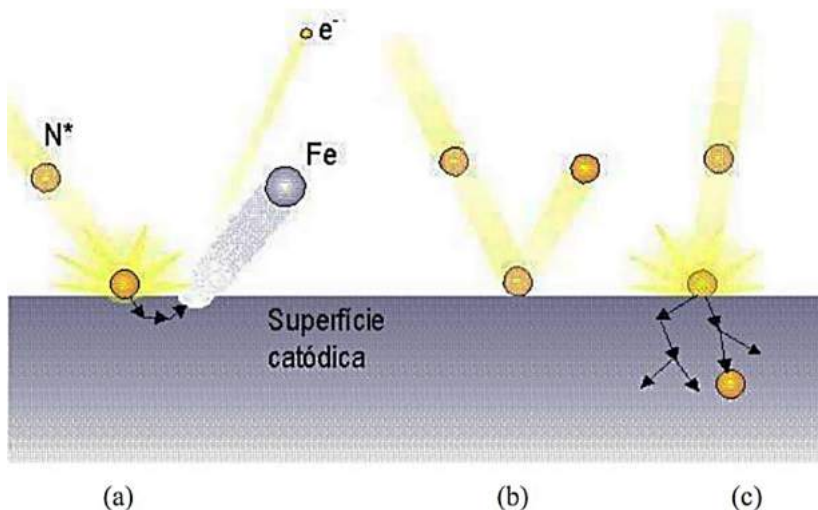
Figura 77 - Zonas de inserção na nitretação a plasma.



Fonte: adaptado de (ASM, 1991).

Os íons positivos são acelerados até o substrato, promovendo um bombardeamento iônico, que pode promover fenômenos como: ejeção de átomos e elétrons do substrato, reflexão e/ou implantação de íons incidentes (BALLES, 2004), conforme ilustra a Figura 78.

Figura 78 – Fenômenos que podem ocorrer devido ao bombardeamento iônico de uma superfície: (a) átomos ou elétrons são ejetados (*sputtering*); (b) os íons incidentes são refletidos; (c) íons incidentes são implantados.

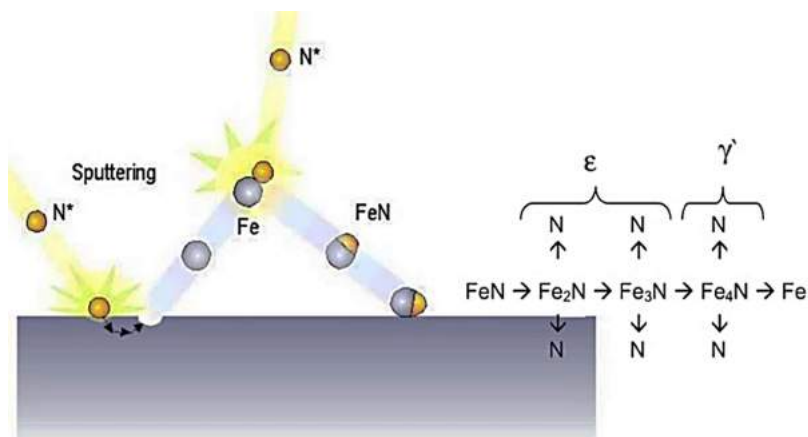


Fonte: (BALLES, 2004).

Segundo o modelo de Kolbel, para a nitretação por plasma, os átomos de ferro resultantes da pulverização catódica combinam-se com as espécies reativas de nitrogênio ainda no plasma, na região adjacente à superfície catódica, formando nitretos FeN .

que se condensam na superfície da amostra (ASM, 1991), (KÖLBEL, 1965) apud (EDENHOFER, 1974), (BALLES, 2004), conforme ilustra a Figura 79.

Figura 79 - Esboço da formação de nitretos FeN, segundo a hipótese de (KÖLBEL, 1965).



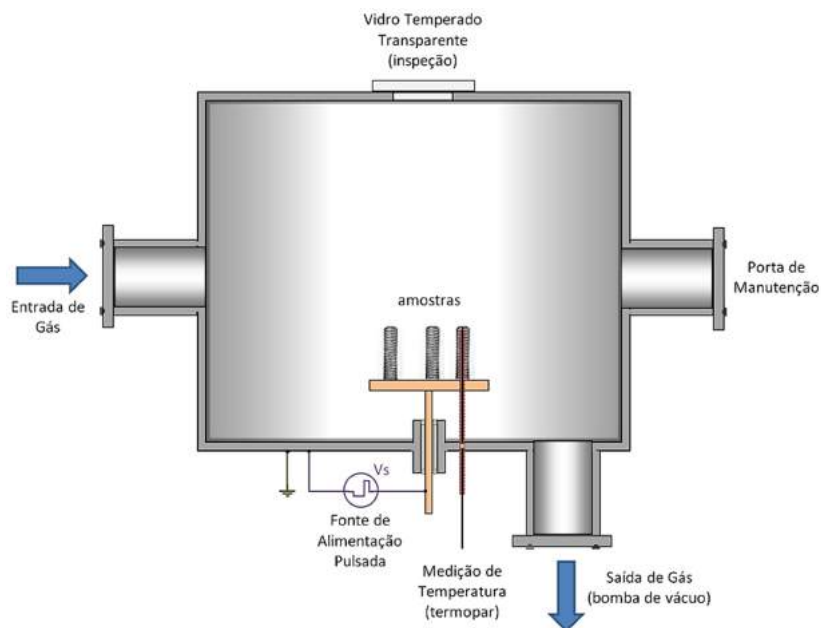
Fonte: (BALLES, 2004).

O nitreto FeN é metaestável, e em contato com a superfície dissocia-se, formando fases mais pobres em nitrogênio (Fe₂N, Fe₃N, Fe₄N). O nitrogênio atômico liberado se difunde para a estrutura cristalina do substrato de ferro formando a camada nitretada (FONTANA, 1991) apud (BALLES, 2004).

6.1.2 Câmara para nitretação por plasma

Na Figura 80 mostra-se uma representação esquemática da câmara de nitretação por plasma usada neste trabalho. A câmara tem paredes aterradas que servem de ânodo da descarga. O sistema de vácuo e alimentação de gases são compostos por bombas de vácuo primária (pressão base até 1×10^{-2} Torr), fluxímetros de 50sccm e medidores de pressão tipo pirani e baratron. O porta-amostras funciona como cátodo, onde se posicionam as peças a serem tratadas.

Figura 80 – Câmara para nitretação a plasma



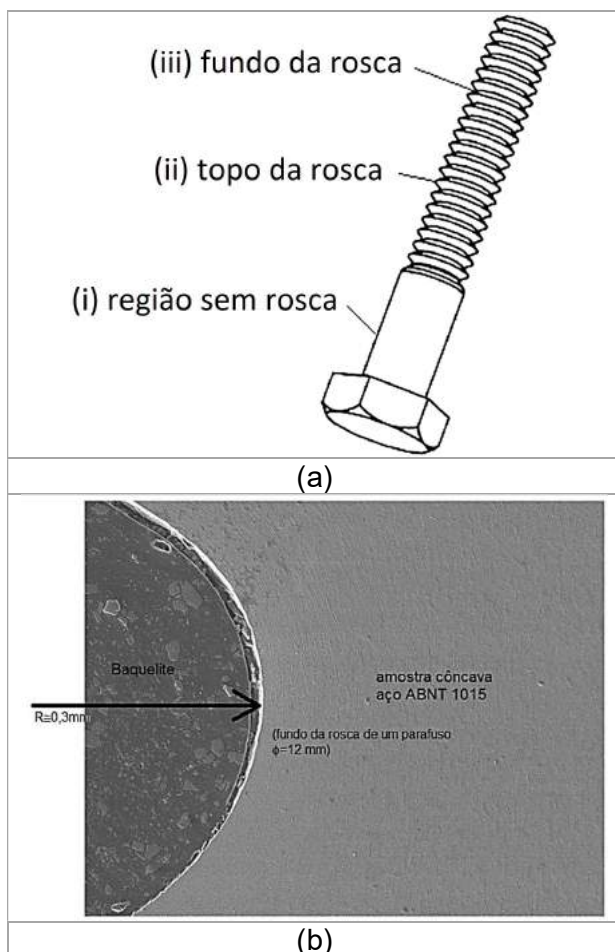
Fonte: produção do próprio autor, 2016. Desenho fora de escala.
Dimensão da câmara: 30cm(diâmetro)x30cm(altura).

6.1.3 Condições da nitretação e resultados

Uma característica importante observada nas descargas geradas pela fonte C3E é que se pode obter um plasma estável e homogêneo em pressão significativamente maior que as fontes comercializadas atualmente. No caso dos processos de nitretação por plasma, muitas vezes é desejável trabalhar em alta pressão de modo a se contornar orifícios e concavidades, da peça, de pequenas dimensões. Com o plasma operando em alta pressão, observa-se a formação de um halo luminoso homogêneo, contornando completamente a geometria da superfície. Entretanto, pode ocorrer superaquecimento em furos e concavidades devido ao fenômeno conhecido como cátodo oco. No caso da fonte C3E, pode-se evitar a formação de cátodo oco pela ação dos pulsos positivos (homogeneização da densidade de elétrons no entorno da peça) e pela possibilidade de gerar o plasma com menor intensidade de tensão elétrica durante os pulsos negativos.

Para testar o processo de nitretação usando a fonte C3E, utilizaram-se parafusos com roscas como sendo as peças a serem tratadas. Os parafusos eram de aço ABNT 1015 com diâmetro $\phi=12,0\text{mm}$ e comprimento $l=40\text{mm}$. As amostras foram tratadas no estado como fabricadas, sem nenhum tratamento térmico ou de superfície priori à nitretação por plasma. A Figura 81 mostra a imagem de um parafuso similar ao que foi usado neste trabalho, mostrando também o detalhe do fundo da rosca. A região do fundo da rosca é uma concavidade que requer plasma em alta pressão para que o tratamento seja efetivo e homogêneo.

Figura 81 – Parafuso similar ao que foi usado neste trabalho (a); detalhe do fundo da rosca côncavo, com raio de aproximadamente 0,3mm (b).



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Imagem MEV aumento 150x.

A Tabela 12 mostra um exemplo dos parâmetros elétricos e de processo que foram utilizados para a nitretação de parafusos.

Tabela 12 – Parâmetros de nitretação

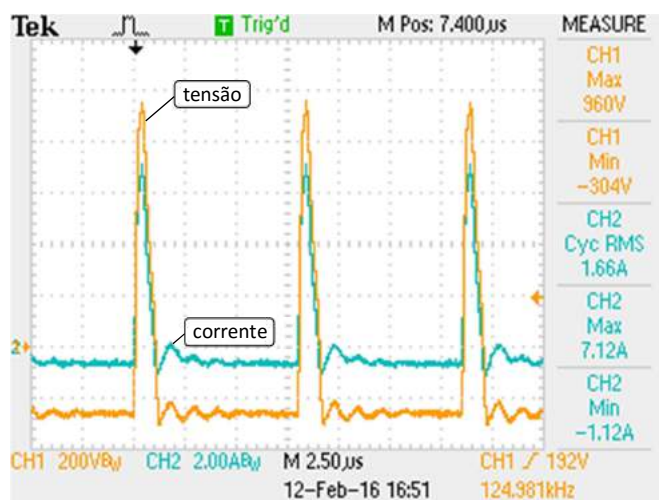
Fonte	Freq. (Hz)	Tempo tratam.	I+ Pico (A)	I RMS (A)	V+ Pico (V)	V- Pico (V)	Gás de trabalho	Pressão (Torr)	Temp. (°C)
C3E	125kHz	2,0h	7,12	1,67	960	-304V	N ₂ /H ₂ =0,8	10	550

Fonte: produção do próprio autor, 2016.

A Figura 82 mostra as formas de onda de tensão e corrente para a condição de nitretação a 10Torr e 550°C, que produziu camada de até 40µm (com os parâmetros da Tabela 12).

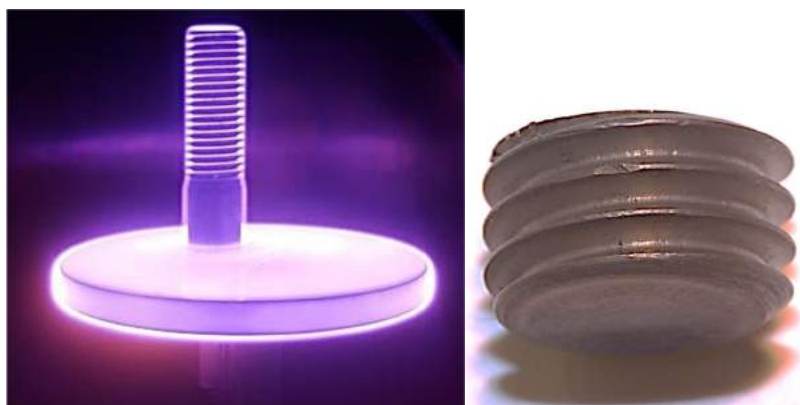
A Figura 83 mostra uma imagem do parafuso sob e após essas condições de tratamento.

Figura 82 – Tensão e corrente para a condição de 10Torr e 550° (parâmetros da Tabela 12).



Fonte: produção do próprio autor, 2016. Osciloscópio Tektronix TDS2024 (ponteira de tensão P5100A e de corrente TCP312A).

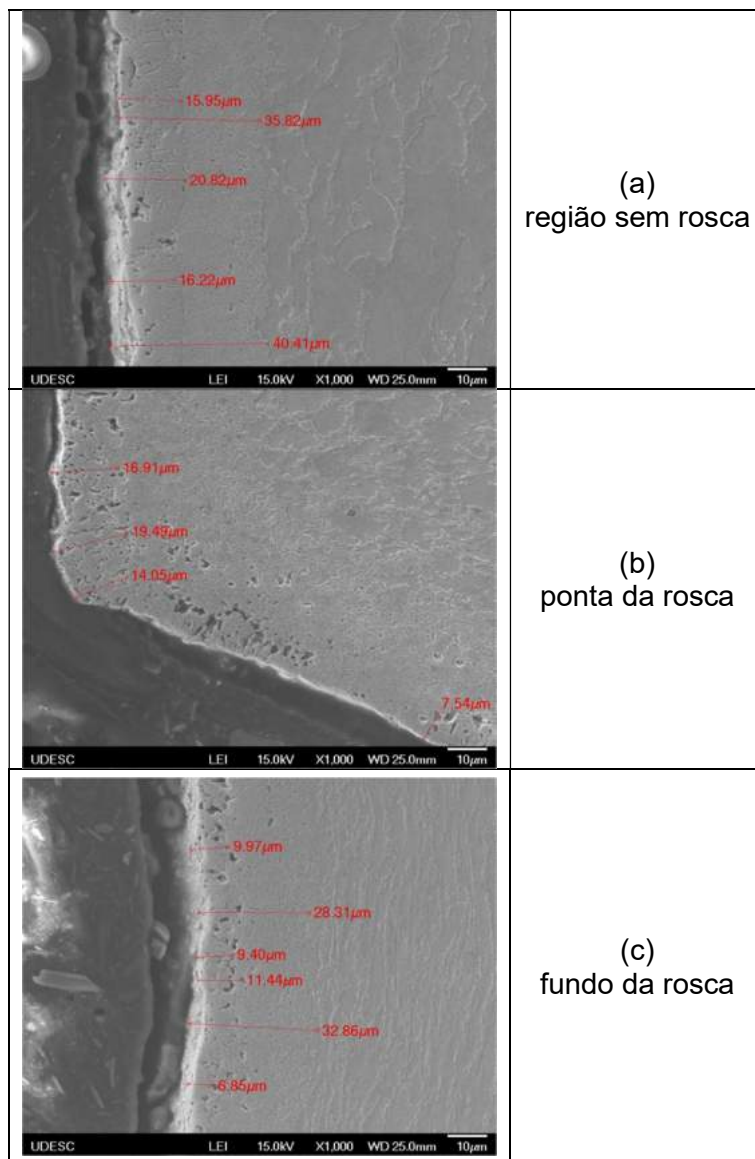
Figura 83 – Parafuso sob e após tratamento (parâmetros da Tabela 12).



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Na Figura 84 apresenta-se o resultado da nitretação de um parafuso (parâmetros da Tabela 12). Observa-se a formação de uma camada de compostos superior a $20\mu\text{m}$ em todas as regiões da amostra, correspondente às indicações (i), (ii) e (iii), da Figura 81 (a), da região sem rosca, topo da rosca e fundo da rosca, respectivamente. Isso indica claramente que o tratamento foi homogêneo em todas as regiões da amostra. A camada de compostos torna-se porosa após a nitretação devido à recristalização do material, o qual possui alto grau de encruamento devido ao seu processo de fabricação.

Figura 84 – Resultado da nitretação de um parafuso (parâmetros da Tabela 12).

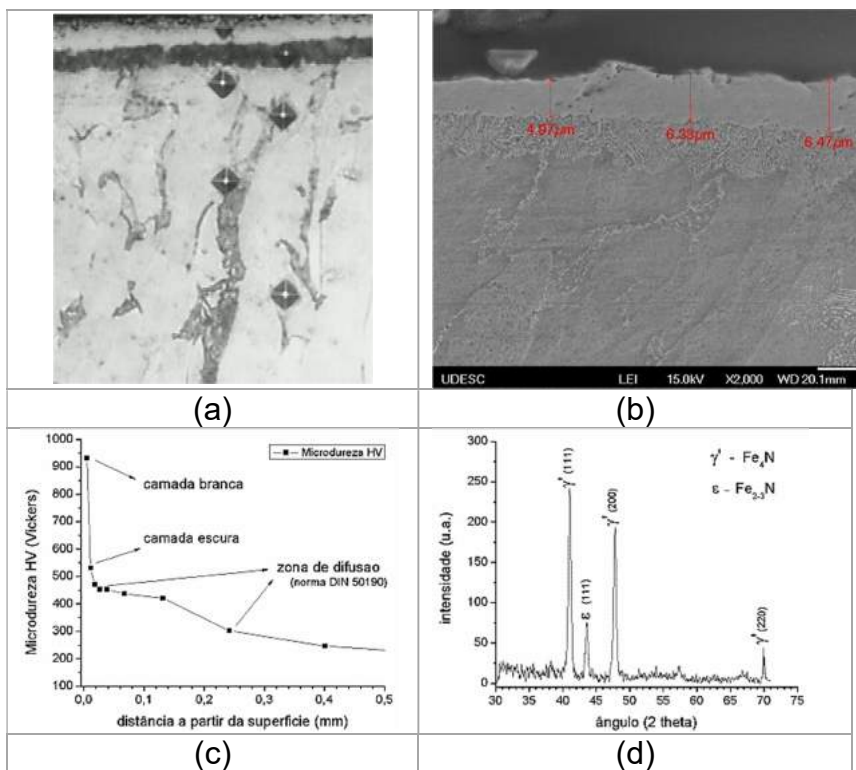


Fonte: produção do próprio autor, 2016. MEV 1k. Ver Figura 81 (a).

Na Figura 85 apresenta-se um conjunto de resultados de caracterização de uma amostra de aço ABNT 1015, com superfície plana, tratada em temperatura um pouco inferior à amostra apresentada anteriormente, ou seja, 500°C, durante 2,0h, em atmosfera 0,86N₂/0,14H₂. Na Figura 85 (a) e (b) apresentam-se micrografias obtidas em microscópio ótico e eletrônico de varredura, respectivamente. Pode-se observar em ambas as micrografias a formação da camada homogênea de compostos (camada “branca” ϵ -Fe₂₋₃N e/ou γ' -Fe₄N) e, abaixo desta, uma camada “escura” que é lamelar (nitretos/fase matriz). A Figura 85 (d) apresenta o difratograma de raios X (DRX de ângulo rasante, Cu- $\kappa\alpha$ 1°), do qual se observa a formação das fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N, que são as fases características dessas camadas de nitretos. Observa-se que a fase γ' -Fe₄N é significativamente mais intensa que a fase ϵ -Fe₂₋₃N, sendo esta mais externa e muito fina (de difícil visualização na micrografia apresentada). A Figura 85 (c) apresenta o perfil de microdureza que mostra a dureza de 900HV, correspondente à camada branca, e dureza de 530HV correspondente à camada escura. A zona de difusão é da ordem de 0,25mm (segundo a norma DIN 50190, a zona de difusão é a região com dureza superior a 50% daquela do substrato).

No **Apêndice II** apresentam-se mais resultados da nitretação de amostras de aço ABNT 1015, usando a fonte C3E. No referido apêndice apresentam-se os resultados da evolução das fases cristalinas formadas nas camadas nitretadas em função da pressão do gás de trabalho durante o tratamento por plasma com a fonte C3E (e método PE3).

Figura 85 – Conjunto de caracterizações de uma amostra plana de aço ABNT 1015, nitretada com a fonte C3E, nas seguintes condições: $T=500^{\circ}\text{C}$; $t=2,0\text{h}$, em atmosfera $0,86\text{N}_2/0,14\text{H}_2$; V+pico: 950V; V-pico: -300V; Freq.: 125kHz; I+pico: 7,0A e Irms: 1,5A.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Discussões e conclusões: Parte II

Através dos resultados apresentados nesta seção de capítulo é possível realizar as seguintes conclusões parciais a respeito do tratamento superficial de nitretação por plasma, usando a fonte C3E:

- Pode-se realizar o tratamento com plasma em alta pressão (por exemplo, 10 Torr) sendo que a região luminescente do plasma contorna a peça completamente. Nessas condições, o livre caminho médio dos elétrons é bastante curto, fazendo com que o plasma se mantenha acoplado à geometria da peça, mesmo em concavidades de pequenas dimensões, da ordem de décimos de mm. Por exemplo, isso resulta num tratamento homogêneo em toda a extensão da rosca de um parafuso, desde o fundo até o topo da rosca. Pode-se obter corrente iônica elevada que proporciona maior rendimento no tratamento, reduzindo o tempo do processo. No caso do tratamento do parafuso, aço ABNT 1015, foi possível formar uma camada de composto Fe_4N com espessura de até $40\mu\text{m}$ e uma camada de difusão de aproximadamente $200\mu\text{m}$, em 2h de tratamento;
- Podem-se ajustar os parâmetros de processo de forma a selecionar a formação da camada desejada ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e/ou $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$), conforme indicado no **Apêndice II**. Pode-se inclusive mesclar as condições, num primeiro instante com pressão menor para realizar a limpeza da

peça ou eletrodo e num segundo momento com pressão elevada para aumentar a corrente iônica e aumentar a camada formada;

6.2 Estudo de caso II: polarização do substrato usando a fonte C3E, em deposição reativa de filmes Ti-O_x por magnetron-sputtering.

Os principais parâmetros que podem ser controlados durante a deposição de filmes por *sputtering* são: temperatura do substrato, pressão parcial e total dos gases na câmara, fluxo dos gases de trabalho, tensão e corrente do *magnetron*, tensão e corrente de polarização do substrato.

A polarização do substrato é uma maneira de aumentar o bombardeamento do filme. O método tradicional consiste em aplicar uma tensão negativa ao substrato de modo a atrair os íons positivos que escapam da região da descarga, em frente ao *magnetron*. Com o aumento da tensão de polarização, mais íons são atraídos para o substrato até que a corrente de polarização atinge uma região de saturação. O valor dessa corrente de saturação depende dos parâmetros de deposição e da geometria da descarga e é da ordem de alguns mA/cm^2 .

Nesta seção serão apresentados os resultados da polarização pulsada bipolar assimétrica do substrato, utilizando a fonte C3E, na deposição de filmes de Ti_xO_y sobre substratos padrões de aço inoxidável AISI 304.

6.2.1 Balanço de energia no substrato, durante o processamento a plasma

Nos plasmas de baixa-temperatura e baixa-pressão as interações plasma-parede são de grande importância e as condições energéticas e térmicas na superfície do substrato ditam a regra dominante. Pode-se dizer que a deposição é afetada pelos seguintes parâmetros (KERSTEN, et al., 1997):

- Energia por partícula entrante (E_v), que esta relacionada com a transferência de energia;
- Densidade de fluxo de partículas em direção ao substrato (j_v), que esta relacionada com a transferência de momento;
- Densidade de fluxo de energia ($J_v=j_vE_v$), representando um parâmetro chave para as condições energéticas na superfície;
- Temperatura na superfície do substrato (T_s), que resulta dos parâmetros internos (E_v , J_v) mencionados acima e que refletem o balanço térmico na superfície como uma quantidade macroscópica.

6.2.2 Fluxo de energia entrante devido aos portadores de carga (J_{ch})

O canal de transferência de energia mais importante para os filmes é o dos portadores de carga. Esses portadores obtêm sua energia cinética direcionada pela aceleração aplicada dentro da bainha formada na

frente da superfície. A largura da bainha é essencialmente influenciada pelo tipo de descarga. Dependendo da pressão do gás e da potência da descarga obtém-se algo entre os regimes de distribuição “local” e “não local” (TATAROVA, et al., 1998) apud (KERSTEN, et al., 2001).

O fluxo de energia total das partículas carregadas J_{ch} é dado pelo produto da densidade de fluxo de partículas (j_e para elétrons, j_i para íons) em direção à superfície do substrato e a energia de partícula média (E_e para elétrons, E_i para íons). A energia dos íons positivos e negativos consiste de uma parte cinética e outra parte potencial.

Os componentes seguintes podem contribuir para o fluxo de energia entrante J_{ch} proveniente dos portadores de carga (do plasma e dos eletrodos, respectivamente) em direção ao substrato durante o processamento a plasma de baixa pressão e baixa temperatura:

- Íons positivos (principalmente do plasma do gas portador, mas também das espécies do material de deposição, produtos, etc.): $J_{i+}=j_{i+}E_{i+}$;
- Íons negativos (no caso de processos a plasma elétronegativos): $J_{i-}=j_{i-}E_{i-}$;
- Recombinação de íons positivos e elétrons na superfície do substrato: $J_{rec}=j_{i+}E_{rec}$;
- Elétrons do plasma (ou elétrons secundários de baixa energia): $J_e^{slow}=j_e^{slow}E_e^{slow}$,

- Feixe de elétrons do cátodo (ou elétrons primários de alta energia): $J_e^{fast} = j_e^{fast} E_e^{fast}$.

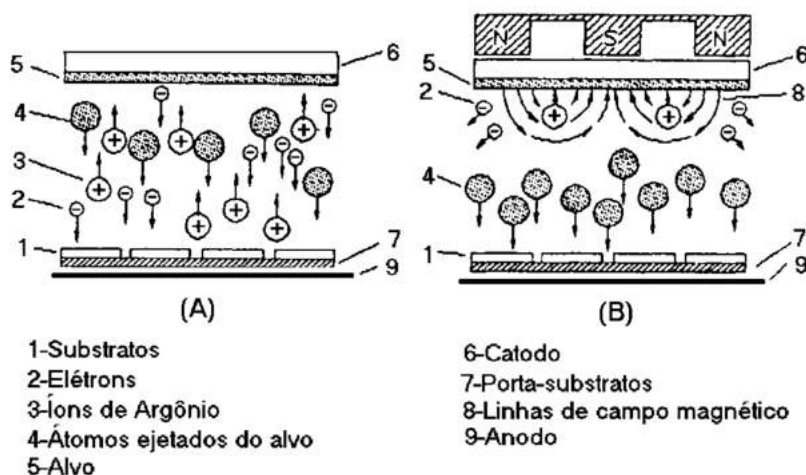
Sendo:

$$J_{ch} = J_{i+} + J_{i-} + J_{rec} + J_e^{slow} + J_e^{fast} \quad \text{Eq.75}$$

No caso de polarização com a fonte C3E, o substrato pode ser bombardeado por elétrons, íons positivos (Ar^+ , O^+) e íons negativos (por exemplo, O^-) durante a deposição. Portanto, pode-se aperfeiçoar o bombardeamento através da polarização pulsada bipolar.

O sistema de deposição utilizado foi o *magnetron sputtering* balanceado, o qual está apresentado esquematicamente na Figura 86 (b).

Figura 86 – Figura esquemática do sistema de deposição Magnetron Sputtering Balanceado.



Fonte: (THORNTON, 1976). (a) sputtering convencional. (b) magnetron sputtering balanceado.

Os parâmetros de deposição utilizados são apresentados na Tabela 13 a seguir.

Tabela 13 – Parâmetros de deposição de filmes TiO_x com polarização do substrato pela fonte C3E.

Distância alvo/substrato		8,0cm
Temperatura do substrato:		ambiente ($\sim 30^\circ\text{C}$)
Tempo de deposição		30 min.
Fluxo de argônio		7,4 sccm
Fluxo de oxigênio		7,0 sccm
Pressão do gás de trabalho		5×10^{-2} mbar
Tensão depolarização no alvo		-350 ± 10 V
corrente no alvo		$2,3 \pm 0,2$ A
Polarização do substrato	Pico positivo	+500V
	Pico negativo	-100V
	Frequência	DC, 50kHz, 100kHz, 200kHz, 400kHz

Fonte: produção do próprio autor, 2016.

É importante ressaltar aqui que a pressão do gás de trabalho, para a deposição de filmes, é muito baixa (da ordem de 10^{-3} Torr) e, portanto, não há geração de um plasma sustentável pela fonte C3E nas vizinhanças do substrato (fonte utilizada como polarizador). O que ocorre é aceleração de cargas elétricas provenientes do plasma (confinadas nas vizinhanças do *magnetron*) para o substrato. Portanto ocorre bombardeamento intermitente de: “elétrons + íons negativos” (durante o

pulso positivo da fonte C3E) e “íons positivos” (durante o pulso negativo da fonte C3E).

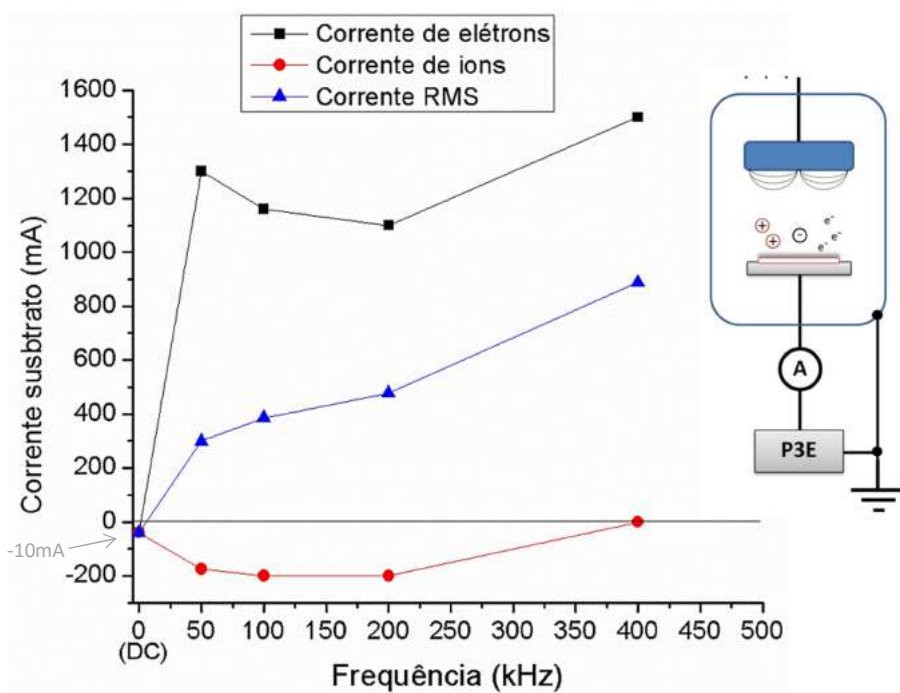
Além disso, ocorre emissão de elétrons secundários do substrato (devido ao bombardeamento eletrônico e iônico), os quais podem gerar íons no espaço entre o *magnetron* e o substrato. Dessa forma, pode-se intensificar o bombardeamento iônico do substrato durante a deposição.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados dos filmes de Ti_xO_y obtidos (depositados em substratos), polarizados sob tensão pulsada através da fonte C3E, em diferentes frequências: DC, 50kHz, 100kHz, 200kHz, 400kHz. Os demais parâmetros foram mantidos constantes, como mostrados na Tabela 13 (anterior). Observa-se que as correntes dos elétrons e dos íons variam com a frequência de pulsação. Para frequências muito elevadas (por exemplo, 400kHz) a corrente eletrônica para o substrato é máxima (1,5A), enquanto a corrente iônica é nula. Nesta condição, durante o pulso positivo (0,5 μ s), há tempo suficiente para que haja intenso bombardeamento do substrato por elétrons (massa muito pequena), enquanto que, durante o pulso negativo (2,0 μ s), não há tempo para que ocorra um bombardeamento iônico intenso. Para frequências menores (por exemplo, 200kHz), observa-se uma corrente eletrônica menor (1,1A) e uma corrente iônica diferente de zero (200mA). Nesse caso o pulso negativo é longo o suficiente para que os íons alcancem o substrato, promovendo o bombardeamento iônico.

Na Figura 87 apresenta-se um gráfico da corrente no substrato, resultante da polarização pulsada bipolar, em função da frequência, mantendo o tempo do pulso

positivo constante ($0,5 \mu\text{s}$), bem como a intensidade ($V^+=+500\text{V}$; $V^-=-100\text{V}$). O valor da corrente eficaz (RMS) aumenta com a frequência, entretanto a corrente de íons torna-se nula na frequência de 400kHz . Os valores de corrente de íons medidos são muito maiores que no caso de polarização DC ou DC pulsada, chegando a 200 mA , ou seja, 5 vezes maior que no caso DC ($39,5\text{mA}$). No caso de corrente de elétrons, a intensidade é muito maior, chegando ao valor de $1,5\text{A}$ para $f=400\text{kHz}$.

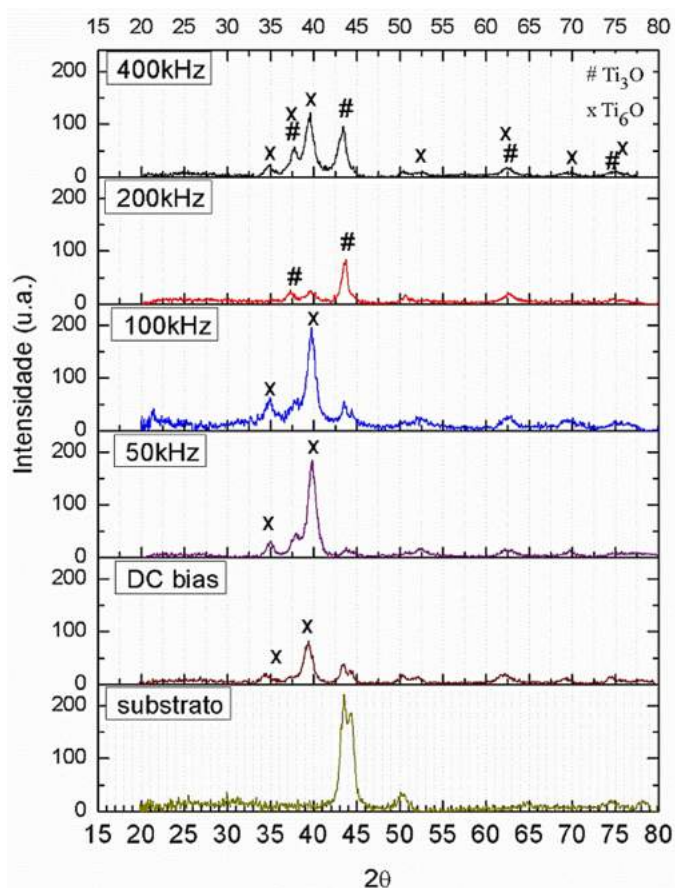
Figura 87 – Esboço das variações das correntes de pico e RMS no substrato para frequências entre DC e 400kHz .



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Na Figura 88 apresentam-se os difratogramas de raios x das amostras de filmes de Ti_xO_y obtidos nas condições apresentadas na Tabela 13 acima. Observa-se a formação das fases Ti_3O e Ti_6O , dependendo das condições de deposição. No caso de polarização a 400kHz, na qual se observa somente bombardeamento eletrônico do substrato (durante a deposição do filme), aparecem picos de ambas as fases Ti_3O e Ti_6O . A polarização em 200kHz (na qual ocorre tanto bombardeamento iônico como eletrônico do filme), favorece a formação da fase Ti_3O . Frequências menores de polarização do substrato favorecem a formação da fase Ti_6O . Com o substrato polarizado com tensão DC, observa-se também a formação da fase Ti_6O , porém com menor intensidade. Isso indica que a polarização pulsada bipolar pode ser usada como um parâmetro de controle das fases cristalinas do filme. A combinação de bombardeamento eletrônico e iônico (como na amostra polarizada com 200kHz) parece favorecer a formação de um filme monofásico. Nesse caso formou-se uma fase mais rica em oxigênio (Ti_3O preferencialmente ao Ti_6O), indicando maior taxa de reação entre o oxigênio e o Ti, durante a deposição. Acredita-se que o bombardeamento eletrônico pode atuar como catalisador de reação química enquanto que o bombardeamento iônico pode atuar como fornecedor de energia para a melhor cristalização do filme.

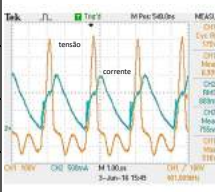
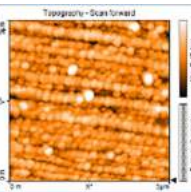
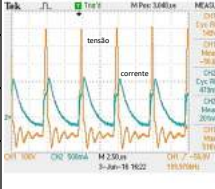
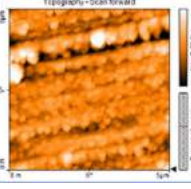
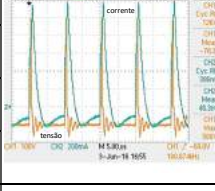
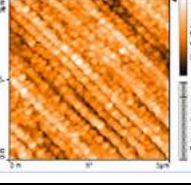
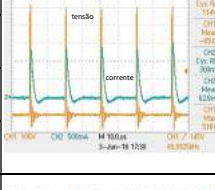
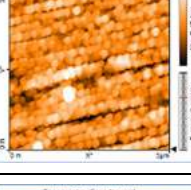
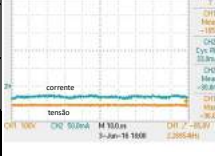
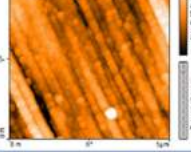
Figura 88 – Difração de raios-x indicando fases cristalinas de filmes de Ti_xO_y em função da frequência de polarização do substrato (polarização pulsada assimétrica usando a fonte C3E)



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Na Tabela 14 apresentam-se as formas dos pulsos de tensão e corrente para cada uma das condições de deposição dos filmes. Em paralelo apresentam-se também as imagens de AFM para cada uma das condições de deposição e as principais fases cristalinas do filme de Ti_xO_y obtidas. As imagens de AFM (da superfície) revelam que os filmes são formados por grãos nanométricos organizados em lamelas. Não é possível visualizar diferenças significativas na morfologia dessas superfícies através dessas imagens de AFM. A superfície do filme depositado com polarização DC (do substrato) parece ser mais rugosa que as demais.

Tabela 14 – Parâmetros e resultados

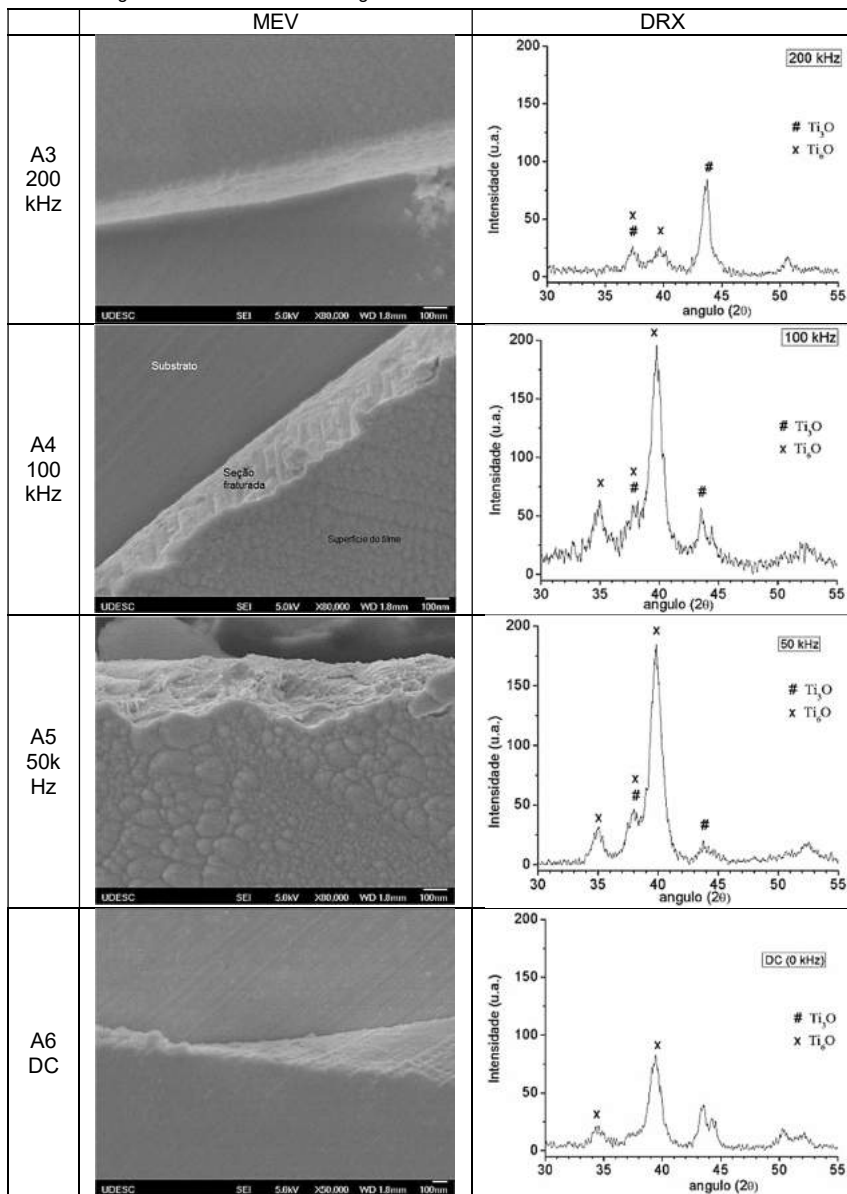
Magnetron	Substrato polarizado com a fonte C3E			Resultados			
I _{rms} / V _{dc}	V _{substrato} (V)		I _{substrato} (A)	Osciloscópio	AFM	Fase + intensa	
2,55A / -350V _{dc}	pico neg.	- 100	pico neg.	0			Ti ₃ O + Ti ₆ O
	pico pos.	+ 500	pico pos.	1,5			
	Freq.: 400kHz	média	0,8				
		rms	0,9				
2,03A / -350V _{dc}	pico neg.	- 100	pico neg.	-0,2			Ti ₃ O
	pico pos.	+ 500	pico pos.	1,1			
	Freq.: 200kHz	média	0,20				
		rms	0,5				
2,06A / -361V _{dc}	pico neg.	- 100	pico neg.	-0,2			Ti ₆ O
	pico pos.	+ 500	pico pos.	1,2			
	Freq.: 100kHz	média	48m				
		rms	0,4				
2,07A / -365V _{dc}	pico neg.	- 100	pico neg.	-0,2			Ti ₆ O
	pico pos.	+ 500	pico pos.	1,3			
	Freq.: 50kHz	média	63m				
		rms	0,3				
2,10A / -370V _{dc}	pico neg.	- 100	pico neg.	-40m			Ti ₆ O
	pico pos.	+ 0	pico pos.	-40m			
	DC	média	-40m				
		rms	-40m				

Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Na Figura 89 apresentam-se micrografias de filmes de Ti_xO_y obtidas por MEV, em comparação com os respectivos difratogramas de raios x dos filmes. Observa-se uma correlação na intensidade dos picos cristalinos com o tamanho dos grãos dos filmes: as amostras cujos filmes foram depositados sob polarização em 100kHz e 50kHz apresentam picos mais intensos da fase Ti_6O e, ao mesmo tempo, os grãos do filme são maiores, em comparação com outras amostras. Nessas frequências houve combinação de bombardeamento iônico e eletrônico intercalados, durante a deposição dos filmes. Entretanto, essa correlação deve ser feita com cautela, pois a intensidade dos picos cristalinos depende de outros fatores como texturização e espessura do filme. Porém, pode-se mais uma vez, afirmar que a frequência de pulsação (na polarização do substrato) é um parâmetro muito útil para o controle das propriedades de filmes (em deposição por sputtering). A fonte C3E fornece uma série de novas possibilidades para o controle das propriedades de filmes, disponibilizando variáveis como período, frequência, duty-cycle dos pulsos, intensidade dos pulsos positivos e negativos além de tempo on/off de polarização e descanso.

Figura 89 – Micrografias de Ti_xO_y (MEV) e DRX.

Fluxo de Argônio 7.4 sccm. Fluxo de Oxigênio 7.0 sccm. Pressão 5×10^{-2} mbar.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Discussões e conclusões: Parte III

Através dos resultados apresentados nesta seção, é possível apresentar as seguintes conclusões a respeito da polarização do substrato com a fonte C3E, durante a deposição de filmes de Ti_xO_y :

- É possível formar filmes cristalinos de Ti_xO_y com camadas de espessura da ordem de 500nm para um tempo de deposição de 30 minutos;
- Através do ajuste da frequência dos pulsos de tensão aplicados ao substrato, pode-se maximizar a corrente de íons e de elétrons que bombardeiam o filme, durante a deposição. Por exemplo, em frequência de 200kHz, pode-se atingir níveis de corrente iônica da ordem de 5 vezes maior que a corrente equivalente à polarização DC. Por outro lado, durante a polarização com pulso positivo, a corrente de elétrons é relativamente maior. Por exemplo, para 400kHz, pode-se atingir níveis de corrente eletrônica de até 1,5A que bombardeiam o filme durante a deposição. Sabe-se que o bombardeamento eletrônico é um importante catalizador de reações químicas, o que pode estar contribuindo para a reação entre o Titânio e o Oxigênio, durante a deposição em temperatura ambiente;
- Observa-se que é possível selecionar a formação das fases Ti_3O ou Ti_6O , através da variação da frequência de polarização do

substrato e uma ou outra pode ser favorecida, dependendo das condições de deposição escolhidas. Por exemplo, em 200kHz foi favorecida a fase Ti_3O enquanto que em 100kHz e 50kHz foi favorecida a fase Ti_6O .

A polarização do substrato com fonte bipolar assimétrica é uma estratégia muito útil para o controle das propriedades de filmes (em deposição por *sputtering*), pois proporciona bombardeamento iônico e eletrônico durante a deposição: o bombardeamento eletrônico é catalizador de reações químicas enquanto que o bombardeamento iônico ativa a difusividade superficial dos adatomos na superfície do substrato.

7 CONCLUSÕES GERAIS

A fonte C3E, construída neste trabalho, apresenta boa estabilidade e flexibilidade na geração de um estado de plasma capacitivo, numa ampla faixa de pressão do gás de trabalho (por exemplo, desde 10^{-2} Torr até 10^{+2} Torr).

O bombardeamento eletrônico do eletrodo, produzido por pulsos positivos com período da ordem de nanosegundos, intercalado ao bombardeamento iônico, produzidos por pulsos negativos de maior duração, produz plasma homogêneo e estável.

A corrente iônica aumenta significativamente com o aumento da intensidade do pulso positivo de curta duração, através do aumento dos elétrons secundários.

Não há criação de níveis de tensão DC não intencionais entre os eletrodos, como os que aparecem no caso de plasmas RF.

Foi possível controlar a densidade do plasma por diferentes variáveis: frequência de pulsação; intensidade dos pulsos positivos; intensidade dos pulsos negativos; razão entre período positivo e negativo e tempo de repouso entre pulsos.

O volume da região luminescente do plasma pode ser controlado pela intensidade e duração dos pulsos positivos.

A ignição do plasma é facilitada pela ação dos pulsos positivos. O aumento da frequência também reduz a tensão de ignição, através do aumento da energia dos elétrons ionizantes, mas facilita a ocorrência de arcos elétricos. Contudo, o uso de pulsos positivos de curta duração, intercalados a pulsos negativos, praticamente eliminam a formação de arcos voltaicos.

É possível controlar o volume da região luminescente do plasma através do ajuste na intensidade do pulso de tensão positiva e da pressão do gás de trabalho, podendo ocupar todo o volume da câmara ou ficar totalmente aderido ao eletrodo.

A variação independente na intensidade dos pulsos positivos e negativos mostrou-se uma ferramenta muito eficiente para o controle da taxa de ionização.

A hipótese de aumento na emissão de elétrons secundários, pelo bombardeamento eletrônico do eletrodo durante a ação do pulso positivo, mostrou-se evidente devido ao grande aumento na corrente do plasma, em até uma dezena de vezes.

No caso da aplicação do processo P3E para nitretação por plasma, verificou-se que é possível realizar o tratamento em alta pressão (por exemplo, 10 Torr). Nessas condições, o livre caminho médio dos elétrons é bastante curto e faz com que o plasma se mantenha acoplado à geometria da peça, mesmo em concavidades de pequenas dimensões, da ordem de décimos de mm, resultando num tratamento homogêneo em toda sua extensão. Neste caso, as correntes iônicas são elevadas, proporcionando maior rendimento no tratamento e reduzindo o tempo do processo. No caso do tratamento do parafuso, aço ABNT 1015, foi possível formar uma camada de composto Fe_4N com espessura de até $40\mu\text{m}$ e uma camada de difusão de aproximadamente $200\mu\text{m}$, em 2h de tratamento.

No caso da aplicação do processo P3E para polarização do substrato, durante a deposição reativa de filmes, foi possível formar camadas cristalinas de Ti_xO_y em temperatura ambiente. Através do ajuste da frequência dos pulsos de tensão (positivos e negativos) aplicados ao substrato, é possível maximizar a corrente de íons e de elétrons que bombardeiam o filme durante a

deposição. Por exemplo, em frequência de 200kHz, foi possível atingir níveis de corrente iônica 5 vezes maior que a corrente equivalente à polarização DC. Além disso, foi possível selecionar a formação das fases Ti_3O ou Ti_6O , através da variação da frequência de polarização do substrato. A polarização do substrato com fonte bipolar assimétrica mostrou-se uma estratégia muito útil para o controle das propriedades dos filmes (em deposição por *sputtering*), pois proporcionou o bombardeamento iônico e eletrônico durante a deposição: o bombardeamento eletrônico é catalizador de reações químicas, enquanto que o bombardeamento iônico ativa a difusividade superficial dos adatomos na superfície do substrato.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar as aplicações do processo P3E detalhadamente. Neste trabalho foram realizados apenas dois estudos de caso: nitretação e polarização de substrato em deposição de filmes com *magnetron sputtering* balanceado. Muitas outras aplicações, em diversas áreas, poderão ser exploradas;
- Diminuir o tempo do pulso positivo para nanosegundos. Isso deve melhorar ainda mais a seletividade de energização entre elétrons e íons, melhorando o desempenho da C3E;
- Aumentar as faixas de frequências operacionais da fonte.
- Implementar o controle do processo em malha fechada. Por exemplo, o controle da temperatura do eletrodo (peça em tratamento) vinculado aos parâmetros de descarga. Isso deve aumentar significativamente a qualidade das camadas superficiais formadas;
- Regenerar energia durante os arcos voltaicos. Atualmente a energia é dissipada em banco resistivo.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDROV, A. et al., 2000. Electron-stimulated desorption of iodine atoms from KI(100): an energy- and temperature-dependent study. *Surface Science*, April, 451(1-3), pp. 208-213.

ALLEN, L. & HUHEEY, J., 1980. The definition of electronegativity and the chemistry of the noble gases. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Volume 42, pp. 1523-1524.

ANDERS, A., 2010. High power impulse magnetron sputtering and related discharges: scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition.. *Surface & Coatings Technology*, fev., Volume 204, pp. 2864-2868.

ANDRITSCHKY, M., GUIMARAES, F. & TEIXEIRA, V., 1993. Energy deposition and substrate heating during magnetron sputtering. *Vacuum*, August, 44(8), pp. 809-813.

ARUMAINAYAGAM, C. R. et al., 2010. Low-energy electron-induced reactions in condensed matter. *Surface Science Reports*, Volume 65, pp. 1-44.

ASM, 1991. *Metal Handbook*. s.l.:s.n.

ASSCHER, M., GUTHRIE, W., LIN, T. & SOMORJAI, G., 1983. *Chemical Physics*, p. 6992.

AUDRONIS, M., BELLIDO-GONZALEZ, V. & DANIEL, B., 2009. Control of reactive high power impulse magnetron sputtering processes. *Surface & Coatings Technology*, dez., Volume 204, pp. 2159-2164.

AUSTIN, L. & STARKE, H., 1902. Über die Reflexion der Kathodenstrahlen und eine damit verbundene neue Erscheinung sekundärer Emission.. *Ann. Phys. Lpz.*, Volume 9, p. 271.

BALLES, A. C., 2004. *Nitretação a Plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo carbono*, Curitiba: s.n.

BAR-COHEN, Y., 2014. *High Temperature Materials and Mechanisms*. eBook ISBN: 978-1-4665-6646-0 ed. s.l.:CRC Press Taylor & Francis Group.

BARRON, A. R., 2012. *Chemistry of Electronic Materials*. <<http://cnx.org/content/col10719/1.9/> ed. Houston: Rice University.

BATSCHAUER, A. L. et al., 2007. AUTOMATIZED INTEGRATED SYSTEM FOR PLASMA SPUTTERING. *Congresso Brasileiro de Eletrônica de Potência*, p. 6 p..

BECK, A. & MEYER-VERNET, N., 2008. The trajectory of an electron in a plasma. *American Journal of Physics*, 76(10), p. 3.

BONDI, A., 1964. Van der Waals volumes and radii.. *J. Phys. Chem.*, Volume 68(3), p. 441–451.

BONZELI, H. & KU, R., 1972. Mechanisms of the catalytic carbon monoxide oxidation on Pt (110). *Surface Science*, October, 33(1), pp. 91-106.

BRONSTEIN, I. & FRAIMAN, B., 1969. Secondary Electron Emission. Issue Moscow: Nauka.

BRUINING, H., 1954. *Physics and Applications of Secondary Electron Emission: Pergamon Science*. London: McGRAW-HILL.

CALI, F. A., HERBERT, P. A. F. & KELLY, W. M., 1995. Automated Langmuir probe characterization of methane/hydrogen low-pressure radio frequency discharges in a production reactor. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, Volume 13, p. 2920–2923.

CECCHI, J. L. & CECCHI, L. M., 2003. Plasma science and technology: 50 years of progress. *J. Vac. Sci. Technol. A* 21, September. pp. S129–S130.

CHAPMAN, B., 1980. *Glow Discharge Processes: SPUTTERING AND PLASMA ETCHING*. New York: JOHN WILEY & SONS.

CHEN, G., BOOTHROYD, C. & HUMPHREYS, C., 1996. Electronbeam induced crystallization transition in selfdeveloping amorphous AlF₃. *Applied Physics Letters*, 8 July, 69(2), pp. 170–172.

CHUNG, M. & EVERHART, T., 1977. Role of plasmon decay in secondary electron emission in the nearly-free electron metals. *Application to aluminum, Phys. Rev. B*, 15(10).

COOKE, K., HAMSPHIRE, J., SOUTHALL, W. & TEER, D. G., 2004. The industrial application of pulsed DC bias power supplies in closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. *Surface and Coatings Technology*, Volume 177 – 178, p. 789–794.

CROOKES, W., 1879. A resume of the principal lectures and papers of Prof. William Crookes, on the “Fourth State of Matter”. In: J. W. Q. & Go., ed. *Radiant Matter*. Philadelphia: s.n.

CÚNICO, L., 2013. *Estudo do conversor modular multinível*. Joinville: Dissertação de Mestrado. UDESC..

CÚNICO, L. M., 2013. *Dissertação de Mestrado: "Estudo do Conversor Modular Multinível"*. Joinville, SC, Brasil: UDESC.

DANG, B., RAHMAN, M., MACELROY, D. & DOWLING, D., 2011. Conversion of amorphous TiO₂ coatings into their crystalline form using a novel microwave plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*, 205(2), pp. S235-S240.

DAVIES, R., 1999. *Measurement of Angle-Resolved Secondary Electron Spectra*. s.l.:Doctoral Dissertation, Dept. of Physics, Utah State Univ., Logan, UT..

de HEER, F. J. R. v. d. K., 1979. Total cross sections for electron scattering by Ne, Ar, Kr and Xe (20 - 3000 eV). *J. Phys. B* 12, pp. 979-1002.

DILECCE, G., CAPITELLI, M. & BENEDICTIS, S. D., 1991. Electron-energy distribution function measurements in capacitively coupled rf discharges. *J. Appl. Phys.*, Volume 69, p. 121-128.

DOSHITA, H., OHTANI, K. & NAMIKI, A., 1998. Dynamical aspect of Cl₂ reaction on Si surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(1), pp. 265-269.

DRAGONAS, F. A., NERETTI, G., SANJEEVIKUMAR, P. & GRANDI, G., 2014. High-voltage high-frequency arbitrary waveform multilevel generator for DBD plasma actuators. *IEEE Transactions on Industry Applications*, Issue DOI 10.1109/SPEEDAM.2014.6872069, pp. 57-61.

DURANDET, A., JOUBERT, O., PELLETIER, J. & PICHOT, M., 1990. Effects of ion bombardment and chemical reaction on wafer temperature during. *Journal of Applied Physics*, April, 67(8), pp. 3862-3866.

EDENHOFER, B., 1974. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding. *Heat Treatments of Metals*, 1(1), pp. 23-28; 59-67.

EHLERS, J., 1978. *Lecture notes in physics*. Berlin, Heidelberg and New York: Springer-Verlag.

ELEY, D., 1976. Catalysis, an art becoming a science. *Chem. Ind.*, January, Volume 1, pp. 12-19.

ENGEL, A., 1955. *Ionized Gases*, Oxford: Clarendon Press.

EVERHART, T. & CHUNG, M., 1972. Idealized spatial emission distribution of secondary electrons. *J. Appl. Phys.*, 43(9), p. 5.

FEIBELMAN, P. & KNOTEK, M., 1978. Reinterpretation of electron-stimulated desorption data from chemisorption systems. *Phys. Rev. B*, December, Volume 18, p. 6531.

FONTANA, L., 1991. *Nitreção iônica em aços de baixo carbono. Dissertação de Mestrado*. Florianópolis: UFSC.

FONTANA, L., 1997. *Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado Triodo-Magnetron-Sputtering*, Florianópolis: Tese de Doutorado.

FONTANA, L. & MUZART, J., 1998. Characteristics of triode magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films. *Surface and Coatings Technology*, 107(1), pp. 24-30.

FOURNIER, K., COHEN, M., MAY, M. J. & GOLDSTEIN, W. H., 1998. Ionization state distribution and radiative cooling rate for Argon in a low-density plasma. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Volume 70, p. 231-254.

FRANZ, G., 2009. *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*. Dordrecht, Heidelberg, London and New York: Springer.

GILL, W. D. & KAY, E., 1965. Efficient Low Pressure Sputtering in a Large Inverted Magnetron Suitable for Film Synthesis. *THE REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS (IBM Research Laboratory)*, MARCH, 36(3), pp. 277-282.

GJEVORI, A. et al., 2011. Influence of auxiliary plasma source and ion bombardment on growth of TiO₂ thin films. *Surface and Coatings Technology*, 205(2), pp. S232-S234.

GODYAK, V. A. & KHANNEH, A. S., 1986. Ion bombardment secondary electron maintenance of steady RF discharge. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, April, Volume PS-14, p. 112-123.

GODYAK, V. A. & PIEJAK, R. B., 1990. Abnormally low electron energy and heating-mode transition in a low-pressure argon rf discharge at 13.56MHz. *Phys. Rev. Lett.*, Volume 65, p. 996-999.

GODYAK, V. A., PIEJAK, R. B. & ALEXANDROVICH, B. M., 1992. Evolution of the electron-energy-distribution function during rf discharge transition to the high-voltage mode. *Phys. Rev. Lett.*, Volume 68, p. 40-43.

GODYAK, V. A., PIEJAK, R. B. & ALEXANDROVICH, B. M., 1992. Measurements of electron energy distribution in low-pressure RF discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, Volume 1, p. 36-59.

GOŁEK, F. & SOBOLEWSKI, W., 2001. Thresholds of ESD for LiF thin layers. *Vacuum*, July, 63(1-2), pp. 3-6.

HALPERN, B. & ROSNE, D., 1978. Chemical energy accommodation at catalyst surfaces. Flow reactor studies of the association of nitrogen atoms on metals at high temperatures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, January, Volume 74, pp. 1883-1912.

HAN, J., 2009. Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume 42, p. 043001 (16p.).

HAYNES, W. M., 2011. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 92. ed. Boca Raton, FL: CRC Press..

HUANG, C., CHEN, L., CHENG, K. & PAN, G., 2007. Effect of nitrogen-plasma surface treatment to the enhancement of TiO₂ photocatalytic activity under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 261(2), pp. 218-224.

IRALA, D. D. R., 2013. *Obtenção de Filmes de TiO₂ com Propriedades Fotoinduzidas sobre Aço AISI 1015 Utilizando Tecnologias de Plasma*. São José dos Campos.: Tese de doutorado em Física, Área de Física de Plasmas – ITA.

JONKER, J., 1951. The angular distribution of the secondary electrons of nickel.. *Philips Res. Rep.*, Volume 6, pp. 372-387.

KELLY, P. et al., 2001. Substrate effects during mid-frequency pulsed DC biasing. *Surface and Coatings Technology*, Volume 142-144, pp. 635-641.

KERSTEN, H., DEUTSCH, H. & BEHNKE I, J., 1997. On the energy balance of substrate surfaces during plasma cleaning of lubricants. *Vacuum*, February, 48(2), pp. 123-128.

KERSTEN, H. et al., 2001. The energy balance at substrate surfaces during plasma processing. *Vacuum*, Volume 63, pp. 385-431.

KITE, J. & DENNISON, J., 2003. *Secondary Electron Production and Transport Mechanisms by Measurement of Angle-Energy Resolved Cross Sections of Secondary and Backscattered Electrons*. Salt Lake

City, 9th Rocky Mountain NASA Space Grant Consortium Symposium.

KNOTEK, M. & FEIBELMAN, P., 1978. Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay. *Phys. Rev. Lett.*, April, Volume 40, p. 964.

KNOTEK, M. & FEIBELMAN, P., 1979. Stability of ionically bonded surfaces in ionizing environments. *Surface Science*, December, 90(1), pp. 78-90.

KÖLBEL, H., 1965. *Die Nitridschichtbildung bei der Glimmentladung. Forschungsberichte des Landes Nordrhein, Nr. 1555.*, Westfalen: Opladen.

KOLOBOV, V. I. & GODYAK, V. A., 1995. Nonlocal electron kinetics in collisional gas discharge plasmas. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, August, Volume 23, p. 503–531.

KOŁODZIEJ, J., PIATKOWSKI, P. & SZYMOSKI, M., 1997. Electron-stimulated desorption of thin epitaxial films of KBr grown on (100)InSb. *Surface Science*, November, 390(1-3), pp. 152-157.

LABPLASMA, 2015. *LABPLASMA*. [Online]
Available at: <http://www2.joinville.udesc.br/~plasma/>
[Acesso em Agosto 2015].

LAI, SHU T. (MIT), 2013. *Spacecraft charging: incoming and outgoing electrons*, England: MIT.

LAIMER, J., FINK, M., BEER, T. A. & STORI, H., 2003. Plasma dynamics as a key to successful upscaling of pulsed plasma processes. *Surface and Coatings Technology*, February, Volume 174 – 175, p. 118–123.

LAMPE, T., EISENBERG, S. & RODRÍGUEZ CABEO, E., 2003. Plasma surface engineering in the automotive industry — trends and future

prospectives. *Surface and Coatings Technology*, Volume 175, pp. 1-7.

LANGHEINRICH, W., SPANGENBERG, B. & BENEKING, H., 1992. Nanostructure fabrication using lithium fluoride films as an electron beam resist. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, December, 10(6), pp. 2868-2872.

LANGMUIR, I., 1928. Oscillations in Ionized Gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 14(8), p. 10.

LANGMUIR, I., 1932. Electric discharges in gases at low pressures. *International Electrical Congress*, 7(1), pp. 275-298.

LESNICAR, A. & MARQUARDT, R., 2003. An innovative modular multilevel converter topology suitable for a wide power range. *In Power Tech Conference Proceedings, IEEE*, 3(Bologna), p. 6.

LESNICAR, A. & MARQUARDT, R., 2003. An innovative modular multilevel converter topology suitable for a wide power range. *In Power Tech Conference Proceedings*, 3(IEEE Bologna), p. 6.

LEVITSKII, S. M., 1957. Investigation of the breakdown voltage of a HF gas discharge in the transition range of frequencies and pressures. *Zh. Tekh. Fiz.*, Volume 27, p. 970-977.

LIEBERMAN, M. & LICHTENBERG, A., 2005. *Principles of plasma discharges and materials processing*. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc..

LOTZ, W., 1967. An Empirical Formula for the Electron-Impact Ionization Cross-Section.. *Zeitschrift für Physik*, Volume 206, p. 7.

LOTZ, W., 1968. Electron-impact ionization cross-sections and ionization rate coefficients for atoms and ions from Hydrogen to Calcium. *Zeitschrift für Physik*, Volume 216, p. 7.

MAISSEL, L. I. & GLANG, R., 1970. In:: *Handbook of Thin Film Technology*. New York: McGraw-Hill.

MALINOWSKI, E. R. & HOWERY, D. G., 1981. Factor Analysis in Chemistry. *Talanta, Wiley-Interscience*, 28(11), p. iii.

MARQUARDT, R., 2001. *DE10103031A1*, s.l.: s.n.

MARQUARDT, R., LESNICAR, A. & HILDINGER, J., 2002. Modulares Stromrichterkonzept für Netzkupplungsanwendungen bei hohen Spannungen.. *ETG-Conference*.

MARTIN, P., 2010. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating. Science, applications and Technology*.. 2 ed. s.l.:Elsevier Inc..

MARTIN, P. M., 2005. *HandBook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 2 ed. USA: Elsevier.

MEIRELES, E., 2010. *Dissertação de Mestrado: "Inversor Multinível Trifásico, Cascaded H-Bridge, Controlado por FPGA"*. Porto: FEUP.

MEZAROBA, M., FONTANA, L. C., SPERB, J. D. & KLEIN, R. L., 2006. CONVERSOR CC-CC FB-ZVS-PWM-PS PARA GERAÇÃO DE PLASMA. *VII CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE APLICAÇÕES INDUSTRIAIS*, p. 7p..

MILLIKAN, R. A., 1913. On the elementary electrical charge and the avogadro constant.. *Physical Review*, 2(Série II), p. 15.

MUSIL, J. & KADLEC, S., 1990. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances. *Vacuum*, 40(5), pp. 435-444.

NAKAYAMA, K. & WEAVER, J. H., 1999. Electron-Stimulated Modification of Si Surfaces. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, FEBRUARY, 82(5), pp. 980-983.

OCHS, D., OZIMEK, P., EHIASARIAN, A. & SPENCER, R., 2008. *The Historical Development of HIPIMS Power Supplies: From Laboratory to Production*. Chicago, IL, s.n.

OHRING, M., 2002. *Materials Science of Thin Films: Depositions & Structure*. New York: Academic Press.

PASSEGGI JR., M. & FERRÓN, J., 1999. The oxidation process of the K/GaAs(110) interface. *J. Phys.: Condens. Matter*, April, Volume 11, pp. 6725-6735.

PESSOA, R., 2005. *Investigações em plasmas gerados em descarga de catodo oco plano..* São José dos Campos: Dissertação de Mestrado. ITA..

PETROV, I., BARNA, P., HULTMAN, L. & GREENE, J., 2003. Microstructural evolution during film growth. *American Vacuum Society*, Volume 21, pp. 117-128.

POPOV, O. A. & GODYAK, V. A., 1985. Power dissipated in low-pressure radio-frequency discharge plasmas. *J. Appl. Phys.*, Volume 57, pp. 53-58.

RAPAKOULIAS, D. & GERASSIMOUD, D., 1987. Simulation of energy transfer from a glow discharge to a solid surface. *Journal of Applied Physics*, Volume 62, pp. 402-408.

RAPP, D. & ENGLANDERGOLDEN, P., 1965. Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact. I. Positive Ionization. *The Journal of Chemical Physics*, 43(doi: 10.1063/1.1696957), p. 17.

RECCO, A., 2004. *Deposições reativas por Triodo-Magnetron-Sputtering: efeitos da malha da tela no processo de envenenamento do alvo e nas propriedades de filmes de TiN*, Joinville: s.n.

RECCO, A., KOLACEKE, A., FONTANA, L. & CINELLI, M., 2010. *Estudo das propriedades dos filmes de Ti-Al-V obtidos por triodo magnetron sputtering*, Joinville: s.n.

RECCO, A., MUZART, J. & FONTANA, L., 2002. Deposição de filmes de TiN e TiO por triodo-magnetron-sputtering. *CBECIMAT*, pp. 1333-1337.

REJOUB, R., LINDSAY, B. & STEBBINGS, R., 2002. Determination of the absolute partial and total cross sections for electron-impact ionization of the rare gases. *Physical Review A (The American Physical Society)*, 65(042713), p. 8.

RODRIGUEZ, J., LAI, J.-S. & PENG, F., 2002. Multilevel inverters: a survey of topologies, controls, and applications. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 49(4), p. 14.

RÖSLER, M. & BRAUER, W., 1981. Theory of secondary electron emission I. General theory for nearly-free electron metals.. *Phys. Stat. Sol. (b)*, Volume 104, p. 5..

RUDBERG, E., 1936. Inelastic Scattering of Electrons from Solids. *Phys. Rev.*, 50(2).

SAGÁS, J. C., DUARTE, D. A. & FONTANA, L., 2012. Unusual behaviour of current-voltage relations in an unbalanced grid-

assisted magnetron sputtering system. *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*, November, Volume 45, p. (5pp).

SAGÁS, J. et al., 2007. Deposição de filmes de CNx por Triodo Magnetron Sputtering. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 26(4), pp. 211-216.

SAMUKAWA, S. et al., 2012. The 2012 Plasma Roadmap. *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*, Volume 45, p. 37pp.

SARAKINOS, K., ALAMI, J. & KONSTANTINIDIS, S., 2010. High power pulsed magnetron sputtering: a review on scientific and engineering state of the art. *Surface and Coatings Technology*, 204(11), pp. 1661-1684.

SARRA-BOURNET, C., CHARLES, C. & BOSWELL, R., 2011. Low temperature growth of nanocrystalline TiO₂ films with Ar/O₂ low-field helicon plasma. *Surface and Coatings Technology*, 205(15), pp. 3939-3946.

SCHMIDT, J., UPADHYAY, P., HERDRICH, G. & BAUDER, U., 2015. Review of reaction rate coefficients of non-equilibrium Argon for electron impact ionization. *University of Stuttgart, Institute of Space Systems*, p. 8.

SCHOLTZ, J., 2006. *Projeto de um retificador trifásico regenerativo com elevado fator de potência e controle em coordenadas "dq0" implementado no DSP TMS320F2812*, Joinville: UDESC.

SPALVINS, T., 1982. *Plasma Deposition and Surface Modification Techniques for Wear Resistance (NASA Technical Memorandum 82972)*. Washington, D.C. (Joint Lubrication Conference cosponsored by ASME and ASLE): Lewis Research Center.

- SPROUL, W., CHRISTIE, D. & CARTER, D., 2005. Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films* 491, July, pp. 1-17.
- STEBERGER, K., 1928. Über Rückdiffusion und Sekundarstrahlung mittel schneller Kathodenstrahlen an Metallen. *Annalen der Physik* IV, 86(Lpz. Bd. S.825,).
- STRAATEN, M. V., BOGAERTS, A. & GIJBELS, R., 1995. Experimental determination of the energy distribution of ions bombarding the cathode surface in a glow discharge. *Spectrochimica Acta*, 50B(4-7).
- SZYMONSKI, M. et al., 1991. New mechanism for electron-stimulated desorption of nonthermal halogen atoms from alkali-halide surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, September, Volume 67, p. 1906.
- SZYMONSKI, M. et al., 1995. Electron-stimulated desorption from ionic crystal surfaces. *Progress in Surface Science*, April, 48(1-4), pp. 83-96.
- TAKECHI, S. et al., 2001. Operational parameter effects on inverter plasma performance. *Surface and Coatings Technology*, Volume 136, pp. 69-72.
- TATAROVA, E., STOYKOVA, E., BACHEV, K. & ZHELYAZKOV, I., 1998. Effects of nonlocal electron kinetics and transition from α to γ regime in an RF capacitive discharge in nitrogen. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26(2), pp. 167-174.
- TATAROVA, E. & ZAMFIROV, D., 1995. A radially resolved experimental investigation of the electron energy distribution function in a microwave discharge sustained by propagating surface waves. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, Volume 28, p. 1354-1361.
- THOMPSON, A. & VAUGHAN, D., 2005. *X-Ray Data Booklet*. <http://xdb.lbl.gov/> (1 of 3) [2/14/2005 6:47:36 PM] ed. Berkeley:

Center for X-ray Optics and Advanced Light Source. Laboratory, Lawrence Berkeley National.

THOMSON, J. J., 1897. Cathode Rays. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, Volume 44, p. 11.

THORNTON, J., 1976. *Thin Film Processes*. Vossen and Kern ed. New York: Academic Press.

THORNTON, J., 1977. High rate thick film growth. *Annual Review of Materials Science*, Volume 7, pp. 239-260.

TOKU, H., 2007. *Produção de filmes finos cristalinos de TiO₂ em processos assistidos por plasma*, São José dos Campos: s.n.

TOLIAS, P., 2014. On secondary electron emission and its semi-empirical description. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, Volume 56, p. 11.

TURNER, M. M., 1995. Pressure heating of electrons in capacitively coupled rf discharges. *Phys. Rev. Lett.*, Volume 75, p. 1312–1315.

TURNER, M. M. & HOPKINS, M. B., 1992. Anomalous sheath heating in a low pressure rf discharge in nitrogen. *Phys. Rev. Lett.*, Volume 69, p. 3511–3514.

TURNER, M. M., HUTCHINSON, D. A. W., DOYLE, R. A. & HOPKINS, M. B., 1996. Heating mode transition induced by a magnetic field in a capacitive rf discharge. *Phys. Rev. Lett.*, Volume 76, p. 2069–2072.

VAHEDI, V. et al., 1993. Capacitive RF discharge modeled by particle-in-cell Monte Carlo simulation. II: comparison with laboratory measurements of electron energy distribution function. *Plasma Sources Sci. Technol.*, Volume 2, p. 273–278.

VERGARA, L., PASSEGGI, M. & FERRÓN, J., 2007. Chemical changes induced on a TiO₂ surface by electron bombardment. *Thin Solid Films*, Volume 512, p. 8365–8370.

WATANABE, H. et al., 1995. Self-Developing Properties of an Inorganic Electron Beam Resist and Nanometer-Scale Patterning Using a Scanning Electron Beam. *Japanese Journal of Applied Physics*, September, 34(12B), pp. 6950-6955.

WEI, Y. & GONG, C., 2011. Effects of pulsed bias duty ratio on microstructure and mechanical properties of TiN/TiAlN multilayer coatings. *Applied Surface Science*, Volume 257, p. 7881–7886.

WENDT, R., ELLMER, K. & WIESEMANN, K., 1997. Thermal power at a substrate during ZnO:Al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system. *Journal of Applied Physics*, September, 82(5), pp. 2115-2122.

WOOD, B. P., LIEBERMAN, M. A. & LICHTENBERG, A. J., 1995. Stochastic electron heating in a capacitive RF discharge with non-Maxwellian and time-varying distributions. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, February, Volume 23, p. 89–96.

WRONSKI, Z., 2001. Plasma of the cathode zone of glow discharges and its interaction with the cathode surface. *Vacuum*, August, Volume 63, pp. 535-539.

YOUNGER, S. & MÄRK, T., 1985. *Electron impact ionization*. 1 ed. New York: Springer-Verlag Wien.

YUKIMURA, K., MIEDA, R., TAMAGAKI, H. & OKIMOTO, T., 2008. Electrical characteristics of arc-free high-power pulsed sputtering glow plasma. *Surface & Coatings Technology*, June, Volume 202, p. 5246–5250.

APÊNDICE I

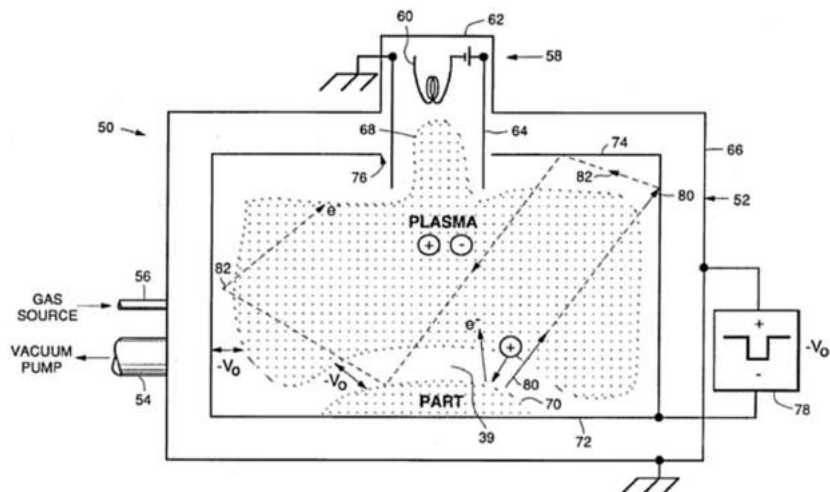
Investigação de equipamentos semelhantes ou relacionados

Nesta seção serão apresentados alguns resumos de equipamentos semelhantes encontrados na literatura e acervo de patentes.

Confinamento de elétrons secundários em processo de implantação iônica

Na patente 5,498,290 de 12 de março de 1996 é apresentado um aparato para implantação iônica no qual uma fonte pulsada é utilizada em conjunto com sub-paredes internas para confinar os elétrons altamente energéticos dentro da câmara e aumentar a taxa de ionização. Este tipo de processo de implantação utiliza tensões extremamente elevadas, entre 50kV e 300kV, que fornecem energia suficiente aos elétrons para causar emissão de Raios X. Sabe-se que quando um elétron altamente energético sofre desaceleração ele emite radiação. Segundo o autor, uma vez que os elétrons são ricocheteados de volta para o plasma sem perder energia (colisão elástica) a emissão de radiação é reduzida significativamente. Em função disso as paredes de proteção do equipamento podem ser reduzidas em espessura pois o risco de danos físicos diminui.

Figura 90 - Uso de fonte pulsada para confinamento de elétrons secundários - patente americana nr. 5,498,290.



Fonte: patente americana nr. 5,498,290 de 12 de março de 1996.

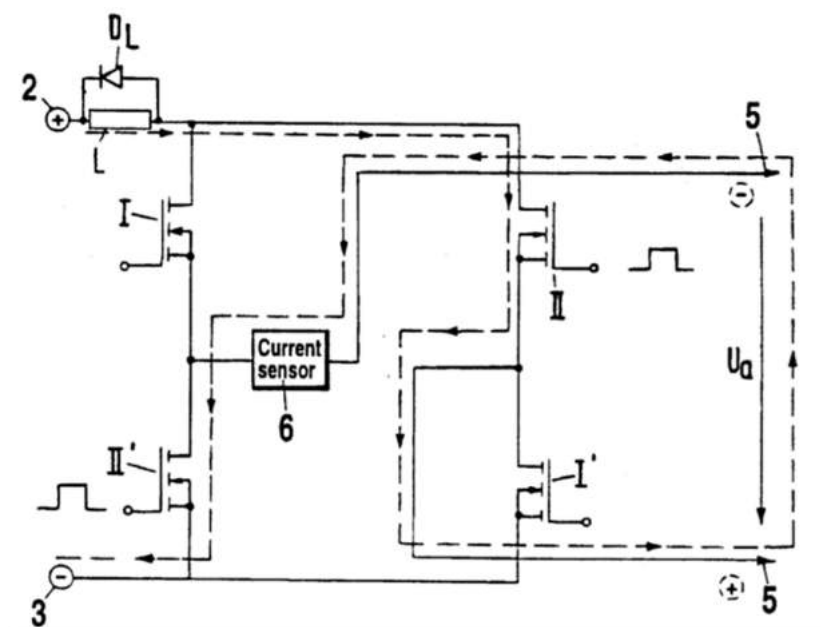
Quando os elétrons acelerados pelo pulso de tensão negativa alcançam as paredes da câmara, que esta polarizada, ocorre a reflexão, fazendo com que esses elétrons retornem para o plasma, sendo ricocheteados inúmeras vezes entre as paredes, aumentando a probabilidade de transferirem energia para o plasma, aumentando ainda mais sua ionização.

Embora a tensão seja significativamente diferente e o autor descreve apenas emissão de elétrons devido ao impacto de íons, o efeito serve como analogia de entendimento para o processo de emissão de elétrons secundários.

Fonte de alimentação bipolar pulsada de baixa frequência para câmara de plasma

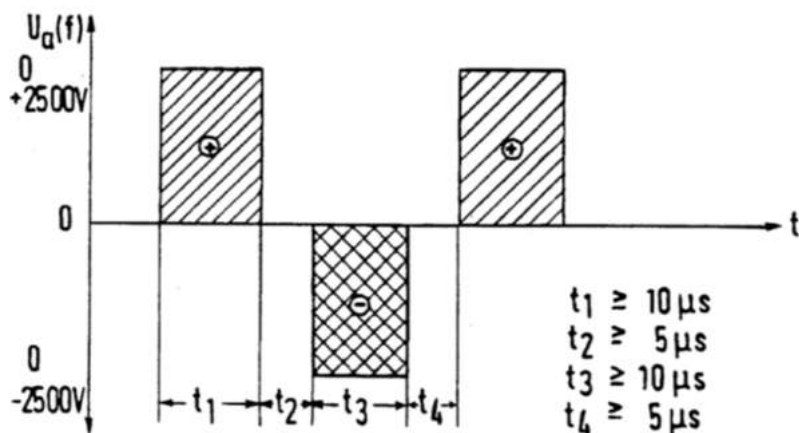
Na patente 5,303,139 de 12 de abril de 1994 é apresentada uma fonte bipolar pulsada na configuração ponte completa com tensão ajustável capaz de fornecer até $\pm 2500\text{V}$, 0-50kHz, capaz de inverter o o campo elétrico aplicado ao plasma. Um circuito de medição realiza o controle da corrente média e máxima, a fim de evitar arcos elétricos. A potência nominal do equipamento é de 10kW.

Figura 91 – Circuito de potência da fonte de alimentação bipolar pulsada com arquitetura ponte completa (patente americana nr. 5,303,139).



Fonte: patente americana nr. 5,303,139 de 12 de abril de 1994.

Figura 92 - Forma de onda de tensão de saída da fonte pulsada patente americana nr. 5,303,139.



Fonte: patente americana nr. 5,303,139 de 12 de abril de 1994.

O relatório da patente cita como exemplo os processos nos quais a fonte pode ser utilizada, tais como *etching*, endurecimento, deposição de camadas superficiais, implantação, aquecimento (sem endurecimento), *sputtering*, limpeza de superfícies etc. Contudo não entra em detalhes nos processos industriais.

Segundo o relatório, controlando-se os valores de tensão, corrente e potência da fonte, ajustando-se os tamanhos dos pulsos positivos e negativos, é possível controlar o plasma com grande precisão, incluindo, com o devido ajuste, o fluxo de elétrons e íons, além de eliminar os efeitos indesejáveis de cátodo oco.

É um equipamento que possui uma arquitetura semelhante a proposta neste trabalho. As principais diferenças são:

- não se controla a emissão de elétrons secundários;
- pulso de tensão positivo muito longo;
- pulso de tensão com mesmo tamanho do pulso negativo;
- intervalo entre pulsos com saída desligada;
- frequência muito menor (máx. 50kHz);
- topologia ponte completa simples (não multinível).

Não ficou claro no relatório como foi possível aplicar 2500V com chaves MOSFETS. Sabe-se que este tipo de chave não suporta níveis de tensão elevados.

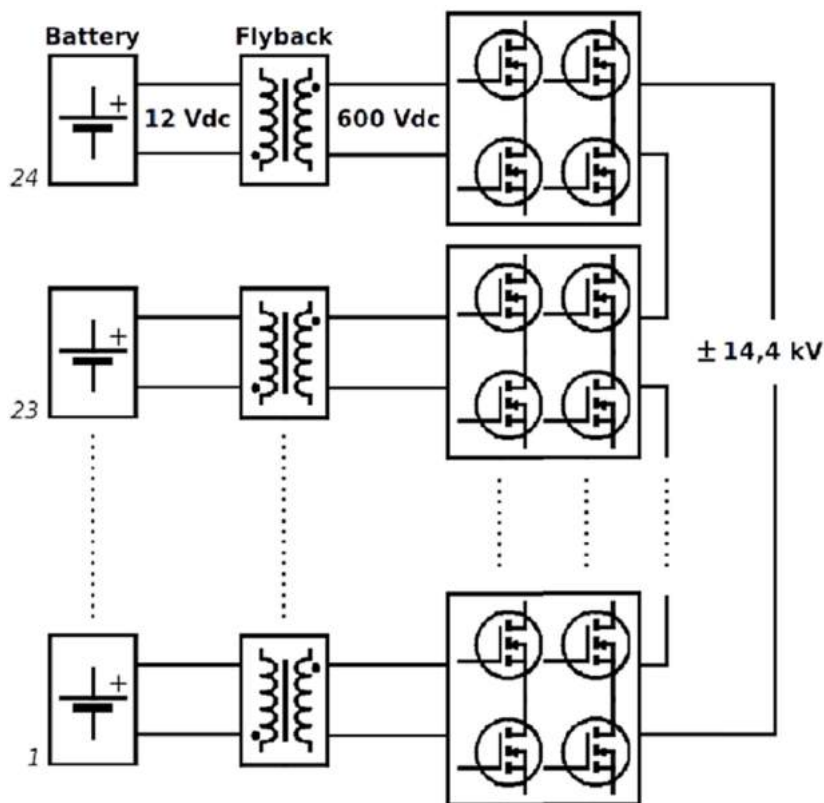
Gerador multinível de formas de ondas arbitrárias de alta frequência e alta tensão para atuadores PLASMA DBD

Neste artigo publicado na “IEEE Transactions on Industry Applications” (DRAGONAS, et al., 2014) é apresentada uma fonte multiníveis na configuração ponte completa H cascadeada, com 24 módulos que no total permitem 49 níveis de tensão (48 mais “zero”). A tensão de cada módulo pode atingir até 600V e a tensão máxima de saída pode atingir +-14.4kV a 20kHz. Contudo, a potência da fonte é relativamente baixa: 480W.

Nos reatores Plasma DBD (Dielectric Barrier Discharge) a tensão de saída é elevada, mas a corrente é baixa. As partículas pesadas com baixa temperatura que coexistem com elétrons altamente energéticos e radicais reativos tornam o plasma DBD atrativo do ponto de vista de engenharia, como por exemplo, nas seguintes aplicações:

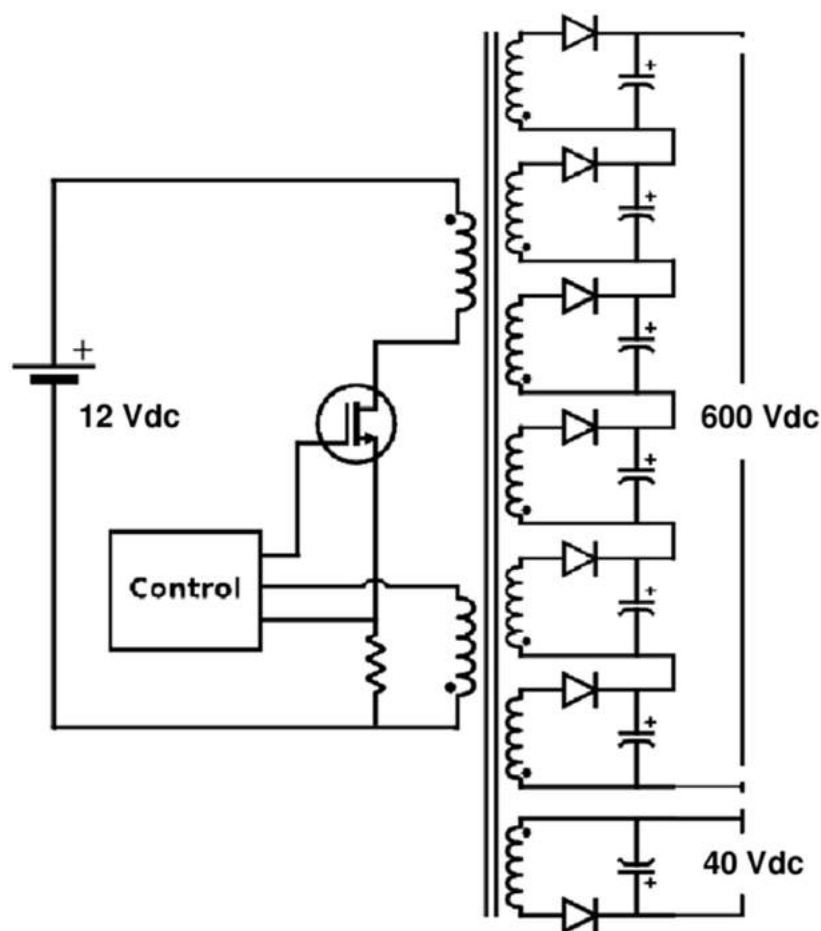
- etching na microeletrônica;
- tratamento superficial para aumentar a molhabilidade e adesão;
- esterilização de superfícies e gases;
- redução de poluentes nos processos de combustão;
- produção de ozônio;
- tratamento de alimentos com campos elétricos pulsados (PEF) e pasteurização não-térmica;
- tratamentos com plasma na biologia e na medicina (pele, dentes etc.);
- em atuadores eletro-fluido-dinâmicos, para controle de fluxo ativo.

Figura 93 - Diagrama de blocos do circuito de potência de um inversor ponte H cascateado com 24 níveis para atuadores plasma DBD.



Fonte: (DRAGONAS, et al., 2014).

Figura 94 - Topologia do conversor “flyback” que alimenta cada módulo ponte H.

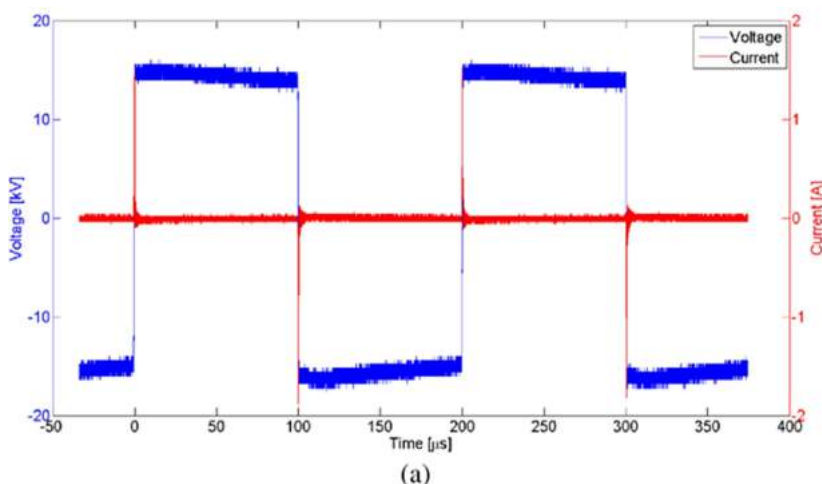


Fonte: (DRAGONAS, et al., 2014).

A Figura 95 abaixo mostra os sinais de tensão e corrente na aplicação DBD. O comportamento da carga é similar a um conjunto R-C série. Para algumas das simulações os autores consideraram C_s : 32pF e R_s :6k Ω ,

com boa representação modelo-equipamento. No momento da transição a corrente atinge 1.6A e depois decai para miliamperes, em regime.

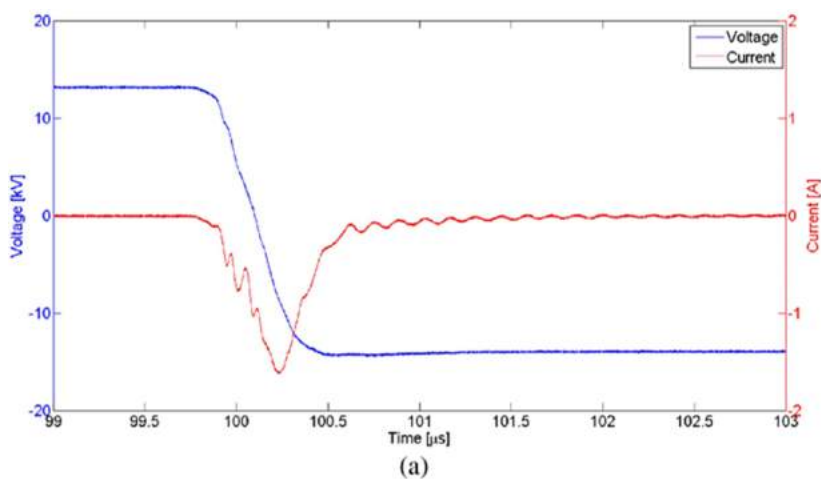
Figura 95 - Onda retangular de tensão e a respectiva corrente numa descarga DBD (5kHz, +-14.4kV)



Fonte: (DRAGONAS, et al., 2014).

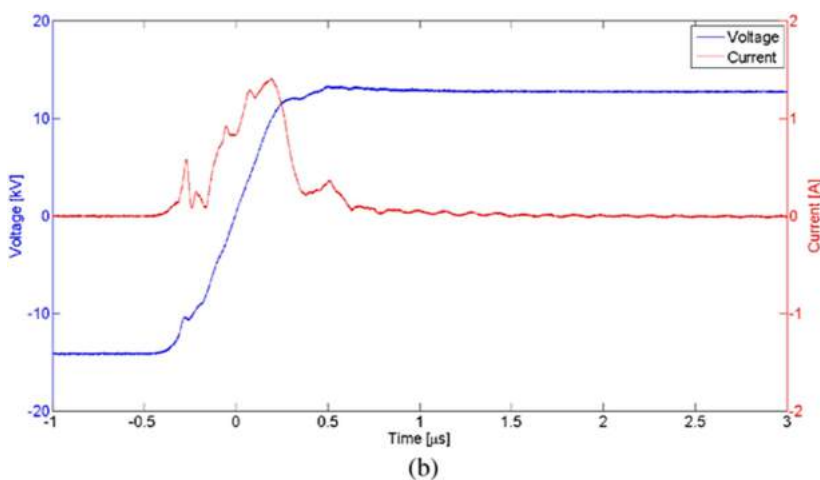
A Figura 96 e a Figura 97 mostram os sinais de tensão e corrente em maior perspectiva.

Figura 96 - detalhe da comutação, transição de “mais” para “menos”, da onda mostrada na Figura 95



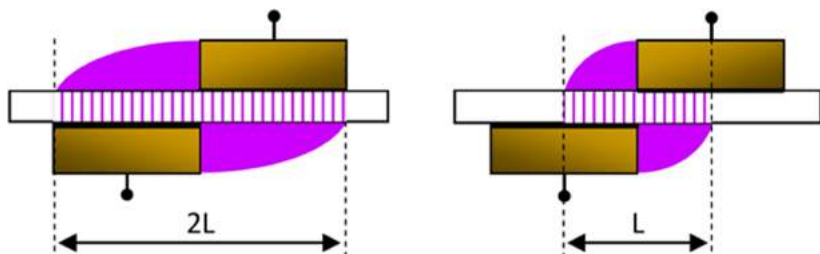
Fonte: (DRAGONAS, et al., 2014).

Figura 97 - Detalhe da comutação, transição de “menos” para “mais”, da onda mostrada na Figura 95



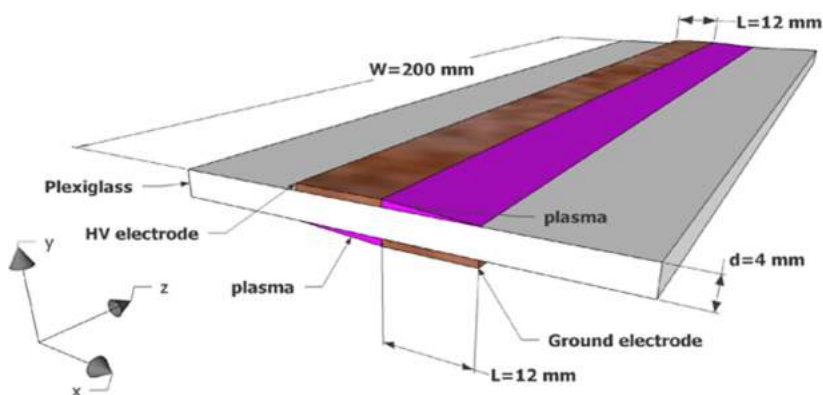
Fonte: (DRAGONAS, et al., 2014).

Figura 98 - Dimensão virtual dos eletrodos ilustrando o plasma formado



Fonte: (DRAGONAS, et al., 2014).

Figura 99 - Desenho esquemático do atuador Plasma DBD



Fonte: (DRAGONAS, et al., 2014).

Figura 100 - Imagem do atuador Plasma DBD em carga



Fonte: (DRAGONAS, et al., 2014).

É um equipamento que possui uma arquitetura muito semelhante a proposta neste trabalho. As principais diferenças são:

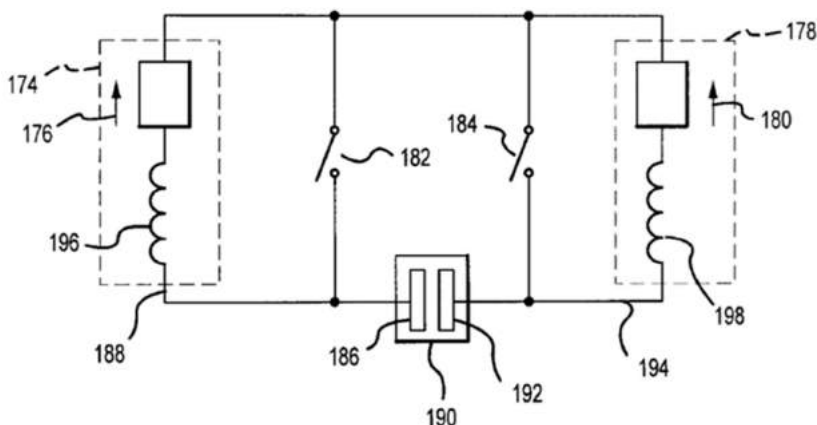
- cada módulo é alimentado por bateria 12V com flyback elevador;
- não se controla a emissão de elétrons secundários;
- pulso de tensão positivo muito longo e muito maior;
- frequência muito menor (máx. 20kHz);
- potência de saída muito menor.

Não ficou claro no artigo como é realizada a ligação entre os módulos.

Fonte de corrente contínua pulsada numa configuração ponte para geração de plasma

Na patente americana nr. 6,222,321 de 24 de abril de 2001 é apresentada uma fonte de corrente com dois braços em paralelo, concorrentes em relação à carga, formando na mesma uma onda retangular de corrente.

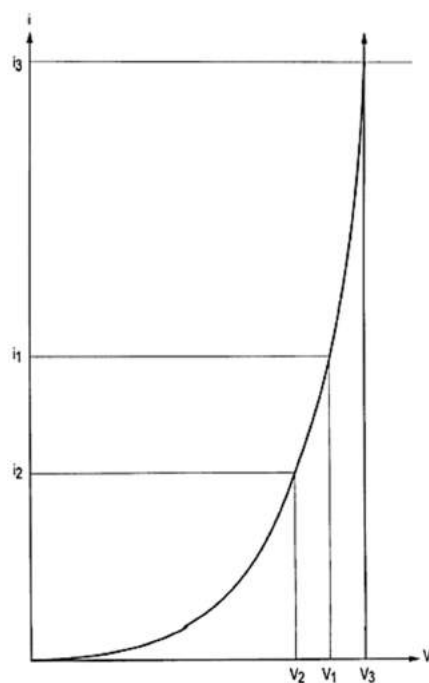
Figura 101 – Circuito de potência da fonte de corrente contínua pulsada da patente nr. 6,222,321.



Fonte: patente americana nr. 6,222,321 de 24 de abril de 2001.

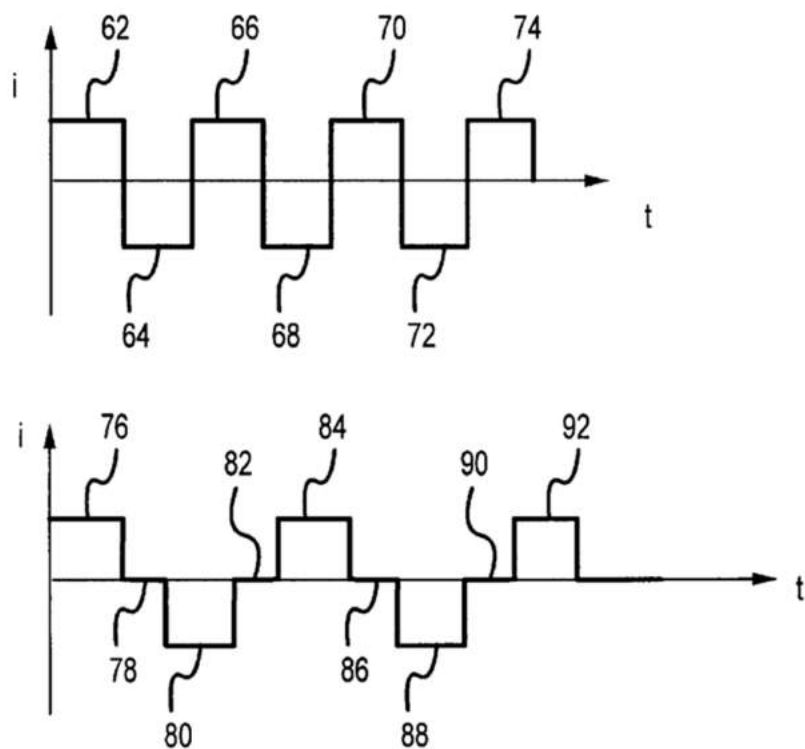
Segundo o autor, é mais fácil controlar uma descarga a plasma através da corrente, pois a taxa $\Delta I/\Delta V$ é maior. Desta forma, uma variação grande na corrente produzirá uma variação pequena em tensão.

Figura 102 – Curva de tensão versus corrente para uma descarga em gás rarefeito.



Fonte: patente americana nr. 6,222,321 de 24 de abril de 2001.

Figura 103 – Curvas de corrente em função do tempo, sem (acima) e com (abaixo) tempo morto.

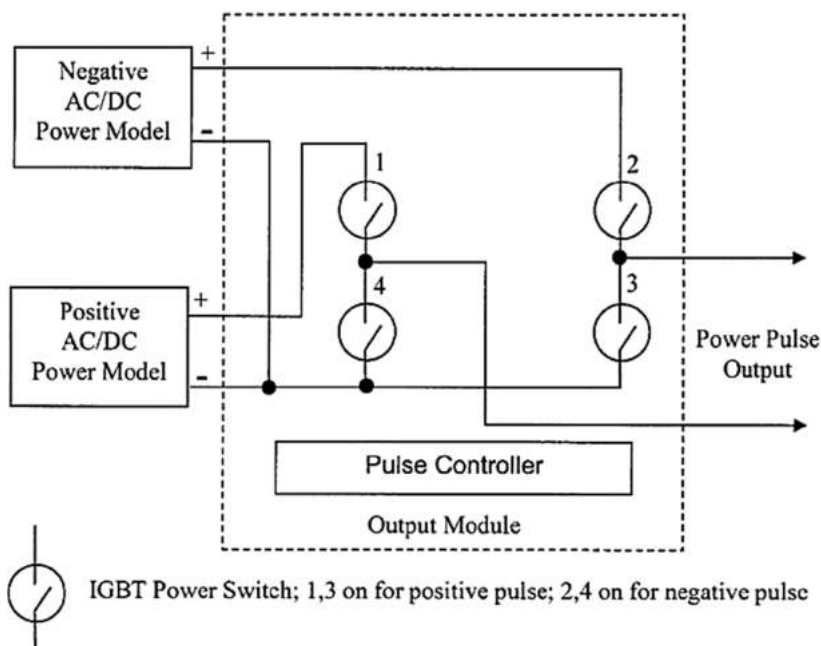


Fonte: patente americana nr. 6,222,321 de 24 de abril de 2001.

Fonte de alimentação pulsada para deposição eletrolítica a plasma e outros processos

A patente americana nr. 9,018,802 de 2015 protege a invenção de uma fonte de alimentação pulsada para deposição eletrolítica a plasma (PED) e outros processos relacionados. O circuito com topologia ponte completa de nível único é dividido em dois módulos, um de tensão positiva e outro de tensão negativa, que utilizam chaves IGBTs para as comutações de potência, conforme indica a Figura.

Figura 104 – Diagrama do circuito de potência da fonte pulsada da patente americana nr. 9,018,802 de 28 de abril de 2015.



Fonte: patente americana nr. 9,018,802 de 28 de abril de 2015.

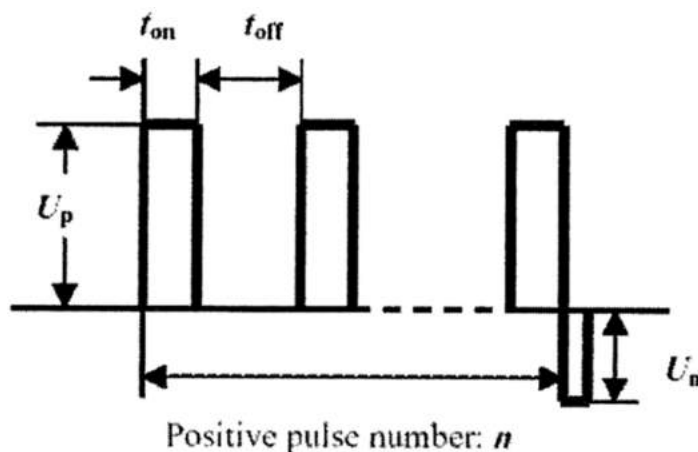
Principais características:

- Frequência de saída de 30Hz a 6kHz;
- Modulação PWM;
- Utiliza um microcontrolador da família C2000 da TI.

Foram utilizados módulos de potência positivo e negativo comerciais:

- Positivo: modelo SPS800-36 (800V/36A);
- Negativo: modelo SPS200-16 (200V/16A).

Figura 105 – Pulsos de tensão positiva e negativa em função do tempo

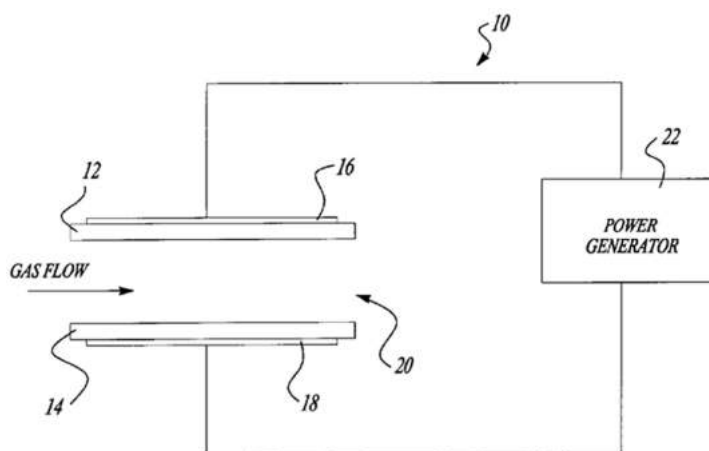


Fonte: patente americana nr. 9,018,802 de 28 de abril de 2015

Fonte de alimentação para descargas a plasma em barreiras dielétricas

Na patente americana nr. 6,156,162 de 5 de dezembro de 2000 é apresentado um esquema de uma fonte de alimentação pulsada para descargas a plasma em barreiras dielétricas cuja aplicação principal é a redução de poluentes em motores a combustão, chaminés, usinas de energia, incineradores e etc., reduzindo o impacto ambiental causado pelos gases VOCs, NOx, SOx e particulados. Dentre esses, o óxido de nitrogênio NOx oriundo de motores a diesel tem sido bastante pesquisado, mostrando possibilidade de uso em escala de fabricação industrial. Os elétrons, íons e radicais químicos podem ser utilizados para quebrar os poluentes, reduzindo o risco de contaminação ambiental.

Figura 106 – Diagrama esquemático da fonte pulsada da patente americana nr. 6,156,162 de 5 de dezembro de 2000.

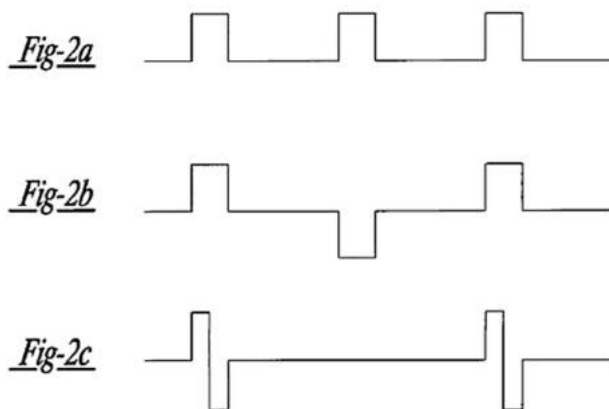


Fonte: patente americana nr. 6,156,162 de 5 de dezembro de 2000.

A Figura 106 mostra o diagrama esquemático da fonte bipolar, capaz de aplicar grupos de pulsos com tempo morto entre si, onde cada pulso aplicado é seguido por um pulso de polaridade contrária. Segundo o autor, os pulsos de polaridade contrária tem função de reduzir a energia perdida no dispositivo durante o processo de deposição.

A Figura 107 ilustra as formas de tensão de saída que podem ser geradas pela fonte, onde a terceira curva é utilizada no processo de despoluição.

Figura 107 – Possíveis sinais de tensão de saída da fonte pulsada da patente americana nr. 6,156,162 de 5 de dezembro de 2000 (2kV, 1kHz, 2W)



Fonte: patente americana nr. 6,156,162 de 5 de dezembro de 2000.

Os eletrodos são revestidos por placas dielétricas, construídas, por exemplo, de alumina ou quartzo, que podem ser depositadas por processo de *sputtering*, tendo um espaço entre eles que permita a passagem do gás a ser tratado. A função principal do dielétrico é evitar

curto circuito entre os eletrodos, após a formação do plasma.

O campo elétrico aplicado entre os eletrodos produz o rompimento da barreira dielétrica produzindo a descarga. O potencial aplicado aos eletrodos pode ser ajustado de forma a produzir o nível de ionização desejado.

O processo ocorre da seguinte forma:

- Aplicação do pulso de tensão;
- Produção de uma nuvem de elétrons, íons e radicais químicos que se propaga em direção ao eletrodo positivo;
- Quando essa nuvem atinge o eletrodo positivo, os elétrons de frente ficam presos na superfície dielétrica e acabam reduzindo o campo elétrico local, de sorte que a descarga é momentaneamente extinta. É um processo de curta duração (5-20 ns) e transfere pouca energia;
- Como os eletrodos ainda estão sob potencial elevado, o campo elétrico macroscópico permanece, produzindo outras microdescargas em outros pontos no espaço entre os eletrodos;
- As microdescargas acabam preenchendo o volume entre os eletrodos, por onde passa o gás;

- Com a continuidade do processo, uma carga líquida é produzida no dielétrico do eletrodo positivo. A tensão pode elevar-se a tal nível capaz de romper a camada dielétrica. Por isso é a polaridade da tensão aplicada é então alternada, para anular a formação de cargas que poderiam produzir um arco elétrico destrutivo ou para a descarga devido a redução do campo elétrico local;
- Com o espaçamento entre os trens de pulso as eventuais cargas acumuladas nos dielétricos são descarregadas pelas resistências parasitas.

APÊNDICE II

PRESSÃO DO GÁS DE TRABALHO COMO PARÂMETRO DE CONTROLE DE FASES CRISTALINAS OBTIDAS EM NITRETAÇÃO POR PLASMA PULSADO

Resumo

Este trabalho apresenta resultados experimentais que indicam a possibilidade de selecionar a fase cristalina obtida com nitretação por plasma pulsado, permitindo-se escolher entre a camada monofásica ϵ -Fe₂₋₃N e/ou γ' -Fe₄N na camada branca. Os experimentos foram realizados em amostras de aço baixo carbono AISI 1015, tratadas com plasma em atmosfera N₂/H₂, em pressões entre 100Pa e 1400Pa numa temperatura de 500°C. Foram aplicados pulsos bipolares de tensão de curta duração em frequência de 125kHz (pulsos negativos com duração de 7,5 μ s intercalados a pulsos positivos de 0,5 μ s). As amostras foram caracterizadas por DRX e MEV, e os resultados indicam que a pressão do gás de trabalho pode ser usada como um parâmetro seletivo das fases cristalinas, sendo que pressões mais elevadas favorecem a formação de uma camada monofásica γ' -Fe₄N.

Palavras-chave: Nitretação por Plasma; pressão do gás de trabalho; fases cristalinas ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N.

WORKING GAS PRESSURE AS A CONTROL PARAMETER OF CRYSTALLINE PHASES DURING PULSED PLASMA NITRIDING PROCESS

Abstract

This paper presents experimental results that indicate the possibility of selecting the crystalline phase obtained by nitriding pulsed plasma, allowing the choice between the ϵ -Fe₂₋₃N and either γ' -Fe₄N single-phase layers formed under the sample surface, in the white layer. AISI 1015 low carbon steel samples were treated with pressures between 100Pa and 1400Pa at 500 °C. Short bipolar pulses of voltage were applied at 125kHz to perform the plasma nitriding. The XRD and SEM results show that the increase in the pressure favors the selection of γ' -Fe₄N.

Keywords: Plasma nitriding; working gas pressure; crystal phases ϵ -Fe₂₋₃N and γ' -Fe₄N

1. Introdução

O método de tratamento de superfície por plasma tem sido usado industrialmente por mais de três décadas. Esse processo tem sido muito aceito como uma alternativa à nitretação gasosa ou em banho de sal, por ser um processo não poluente, econômico em energia e de fácil controle de parâmetros como tempo e temperatura de tratamento [1]. Atualmente é um processo utilizado em vários ramos industriais como, por exemplo, na indústria automotiva em componentes do motor [2], a fim de maximizar o desempenho e a vida útil de vários materiais ferrosos, por exemplo, aços carbono e aços liga, além de aços inoxidáveis, nos quais deseja-

se melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a resistência ao desgaste [3].

Hoje em dia, o processo de nitretação por plasma apresenta uma variedade de métodos. Citam-se, por exemplo, os métodos de nitretação por plasma DC (corrente contínua), plasma pulsado, plasma RF, plasma micro-ondas, plasma atmosférico [4,5] e, mais recentemente, nitretação por plasma em gaiola catódica [6, 7].

Na nitretação de peças de aços, geralmente se obtém camadas com dezenas de μm de espessura, compostas principalmente das fases intermetálicas $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e/ou $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, chamada popularmente de “camada branca”. Em algumas aplicações busca-se formar somente uma camada de difusão, sem formação da camada branca. Essas fases de nitretos ferro apresentam propriedades distintas como resistência à corrosão, resistência ao desgaste e tenacidade. Por exemplo, o nitreto de ferro $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ apresenta maior tenacidade, maior resistência ao desgaste e maior resistência à corrosão do que o nitreto $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ [8]. Por outro lado, devido aos diferentes parâmetros da rede cristalina e coeficientes de expansão térmica, a mistura das fases ϵ e γ' pode gerar tensões na interface dos grãos, aumentando a fragilidade da camada [9].

A fase e a espessura da camada branca dependem fortemente dos parâmetros de nitretação como a composição de gás de trabalho, do tempo e da temperatura de tratamento bem como das propriedades do substrato como o teor de carbono e a difusividade do nitrogênio no material. Em geral, quanto mais homogênea e monofásica for a camada branca, melhor é o desempenho da peça tratada frente a uma dada

aplicação. Por exemplo, uma camada monofásica pode ser obtida em aços martensíticos (AISI 4140) para tempos superiores a 15h de nitretação por plasma, em temperatura de 500° [10]. Outros autores [11] realizaram nitretação por plasma DC, do aço austenítico AISI304, em diferentes pressões do gás de trabalho (80 Pa, 100 Pa, 120 Pa, 160 Pa e 400 Pa, em temperatura de 400°C, durante 8,0 h com mistura gasosa de N₂/H₂=24/76). Foi observado que, nessas condições, formou-se uma camada monofásica γ_N (fase S) em todas as pressões do gás de trabalho. Entretanto as espessuras das camadas são dependentes da pressão do gás, sendo que a camada de nitretos mais espessa ($\cong 50\mu\text{m}$) foi obtida na pressão de trabalho de 100Pa.

Entretanto nem sempre é fácil conjugar esses parâmetros interdependentes, no processo de nitretação por plasma, de modo a se encontrar as condições termodinâmicas ideais para a formação de uma camada de nitretos monofásica.

Neste trabalho é proposta a variação da pressão do gás de trabalho, na nitretação pulsada de amostras de aço baixo carbono AISI 1015, como uma variável seletiva para a síntese de camadas monofásicas $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e/ou $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, formadas na camada branca. A taxa de ionização do plasma tem forte dependência com a pressão do gás e trabalho na atmosfera do plasma pulsado. Dessa forma, o bombardeamento da superfície da peça por íons do plasma muda com a pressão de trabalho e, portanto, pode alterar da difusão do nitrogênio na superfície a ser tratada bem como a concentração de nitrogênio ativo na região plasma/superfície. Portanto, a pressão do gás de trabalho pode ser um parâmetro muito útil para o controle da cinética de formação e

seleção das fases formadas na camada branca, em processos de nitretação por plasma.

2. Metodologia

As amostras de aço ABNT 1015 foram obtidas de um tarugo do referido aço. Como se trata de um estudo fenomenológico foi escolhido um aço de baixo carbono para evitar a influência de elementos de liga que poderiam formar precipitados de nitretos.

O tratamento de nitretação foi realizado numa câmara de aço inoxidável com diâmetro de 30cm e altura de 30cm com as paredes aterradas, conforme mostra a figura 1.

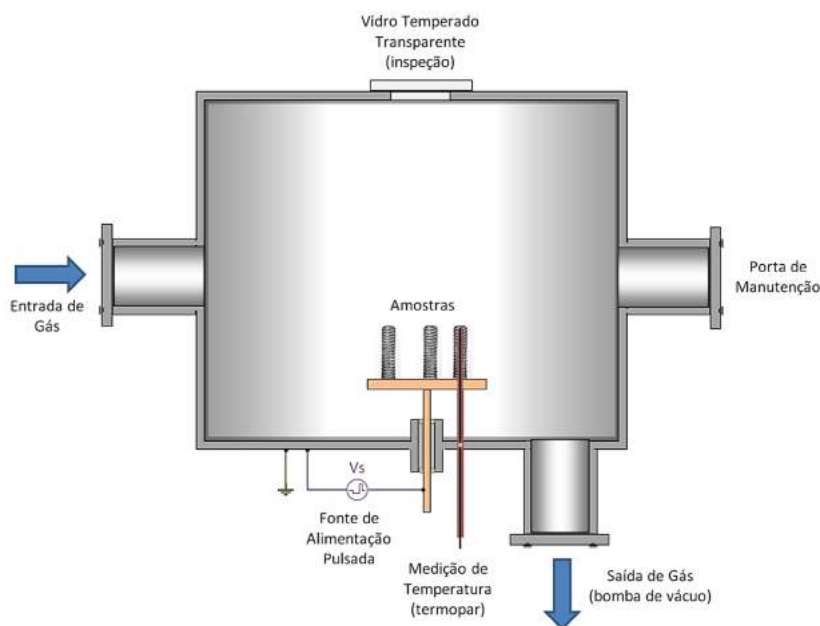


Figura 1 – Esquema da câmara para nitretação por plasma, usada neste trabalho. Medição de tensão e corrente com osciloscópio Tektronix TDS 2024 (ponteiros P5100A e TCP312A).

Para produzir o plasma (em atmosfera $N_2/H_2=86/14$) foi utilizada uma fonte pulsada bipolar, com regulagem na intensidade e na frequência dos pulsos. Neste trabalho foram usados pulsos negativos com duração de $7,5\mu s$ intercalados a pulsos positivos de $0,5\mu s$. Os pulsos positivos intermitentes têm por objetivo suprimir arcos voltaicos que podem ocorrer no plasma, além de permitir a produção de plasma em pressões maiores do que aqueles produzidos por fonte DC. O tratamento das amostras foi realizado em frequência de 125kHz, sendo os pulsos negativos ajustados em intensidade entre -300V e -800V, com o objetivo de manter a temperatura das amostras em $500^\circ C$. A temperatura foi mantida constante, pois este é o parâmetro mais influente na difusividade do nitrogênio da superfície para o interior da amostra, como mostra a equação 1 (onde D é o coeficiente de difusão, D_0 é a constante de difusão, Q é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta) [12]. A medição de temperatura foi realizada com um termopar tipo K, encapsulado com haste metálica, embutido em uma amostra padrão, de modo que a parede da amostra que separa o termopar do plasma era de 0,5mm. A corrente e a tensão foram medidas entre os eletrodos do plasma, através de uma ponteira de corrente de resposta rápida (efeito Hall), e lidas com o auxílio de um osciloscópio de 100MHz.

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

As superfícies das amostras foram previamente lixadas até granulometria 1000. Após o tratamento, as amostras foram seccionadas em um plano perpendicular à superfície tratada, usando um equipamento de corte com disco diamantado. Após essa etapa, as amostras foram embutidas em baquelite para possibilitar a preparação da

superfície, desde lixamento até o polimento com pasta diamantada de 1,0 μm . Essa superfície foi, então, atacada com nital 2%, durante 1 min, de modo a revelar as camadas de nitretos formadas durante o tratamento.

Antes de realizar o tratamento de nitretação, as amostras passaram por uma fase de limpeza em percloroetileno e também na câmara de plasma: 10 minutos sob plasma de hidrogênio puro e 30 minutos em plasma H_2/Ar (ambos com pressão de 0,5Torr). Posteriormente, a nitretação foi realizada durante 2,0h, em 500°C, em diferentes pressões 100Pa e 1400Pa. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (Cu-K α , 1.54Å), em baixo ângulo, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio de efeito de campo.

3. Resultados e discussões

A tensão elétrica aplicada entre o ânodo e o cátodo, durante a nitretação, foi o parâmetro de ajuste usado para manter a temperatura em 500°C. Os parâmetros medidos estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de nitretação usados neste trabalho. Observa-se que a corrente no plasma diminui com o aumento na pressão do gás de trabalho, composto por $\text{N}_2/\text{H}_2=86/14$).

Pressão do gás de trabalho (Pa)	Corrente no plasma (A)	Voltagem do pulso negativo (V)	Temperatura na amostra (°C)	Tempo de tratamento (h)
100	1,7	-790	500°C	2,0
850	1,2	-440	500°C	2,0
1100	1,1	-350	500°C	2,0
1400	1,0	-304	500°C	2,0

Na figura 2 apresentam-se micrografias de amostras nitretadas, obtidas em diferentes valores de pressão, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que todas as amostras tem aproximadamente a mesma espessura (em torno de $5\mu\text{m}$). Isso mostra que a variação da pressão do gás de trabalho não tem muita influência na espessura das camadas de compostos (esta propriedade é muito afetada pela temperatura e pelo tempo de tratamento, variáveis que foram mantidas constantes neste trabalho). Entretanto, para pressões mais elevadas (figuras 2c: 1100Pa; 2d: 1400Pa) observa-se a formação de um reticulado de nitretos permeando a fase $\alpha\text{-Fe}$ do substrato, sugerindo que há uma mudança na cinética de formação nessas camadas, afetando a sub-superfície das amostras. A interação plasma-superfície deve exercer um papel importante nessa cinética, visto que a pressão do gás de trabalho altera muito as características do plasma, principalmente na bainha catódica que consiste no acoplamento do plasma com a superfície da peça.

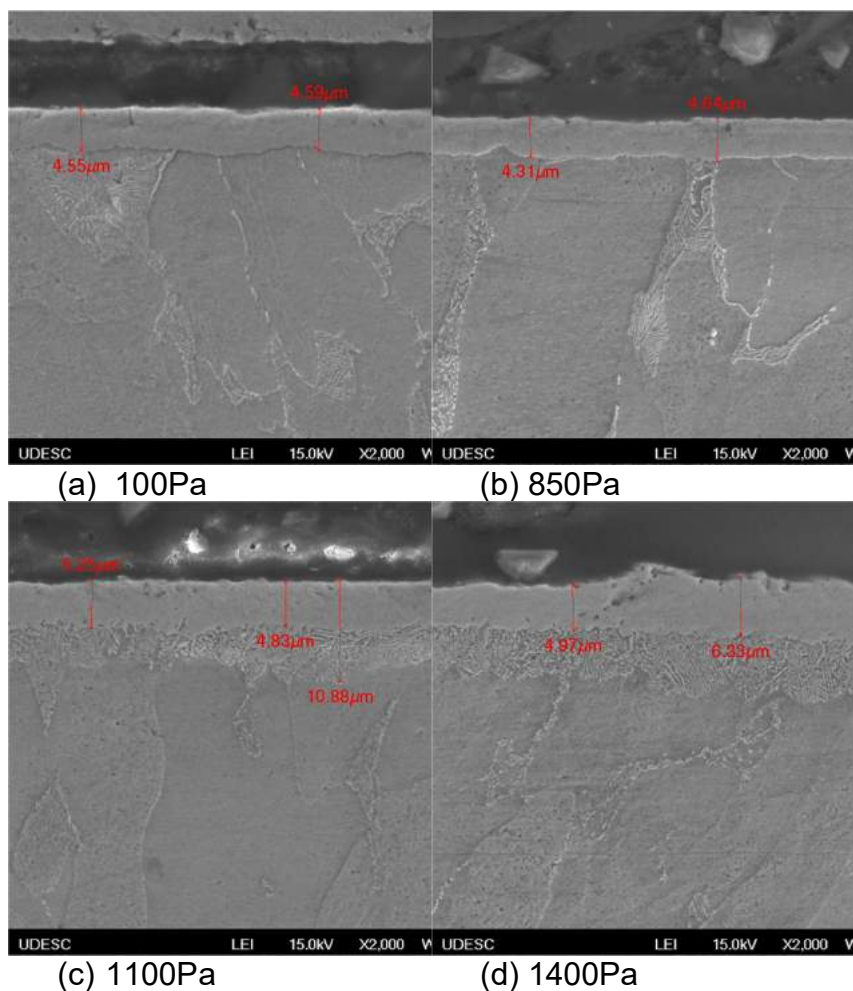


Figura 2: Micrografia das camadas de compostos ϵ -Fe₂₋₃N e/ou γ -Fe₄N (camada branca) obtidas em diferentes pressões do gás de trabalho (MEV, 2000x).

Os difratogramas de raios X são apresentados na figura 3. Observa-se que ocorrem picos mais intensos de

difração (atribuídos à fase γ' -Fe₄N) em 41° e 47,7° correspondente aos planos de difração (111) e (200) respectivamente. Também ocorrem picos de difração (atribuídos à fase ϵ -Fe₂₋₃N) em 38°, 43,4° e 57,3° correspondente aos planos de difração (110), (111) e (112) respectivamente. Observa-se claramente que o tratamento de nitretação em pressões mais elevadas (1100Pa e 1400Pa) favorecem a formação da fase γ' -Fe₄N enquanto que pressões mais baixas (100Pa e 850Pa) favorecem a formação da fase ϵ -Fe₂₋₃N. Esse fenômeno não é devido à temperatura de nitretação, a qual foi mantida constante para todas as amostras. A variação na pressão do gás de trabalho altera consideravelmente a corrente no plasma e a voltagem entre os eletrodos. Isso significa que o grau de bombardeamento iônico sobre a superfície das peças muda com a pressão do gás de trabalho. Além disso, a cinética formação/recombinação de espécies ativas no plasma (como nitrogênio atômico e outras espécies potencialmente nitretantes) muda com a corrente no plasma e com a pressão do gás de trabalho. Portanto, a cinética de nitretação, em função da pressão do gás de trabalho, tem influência de muitas variáveis interdependentes e não é trivial achar uma correlação entre elas. Uma investigação mais profunda desses fenômenos é necessária para se obter conclusões mais precisas.

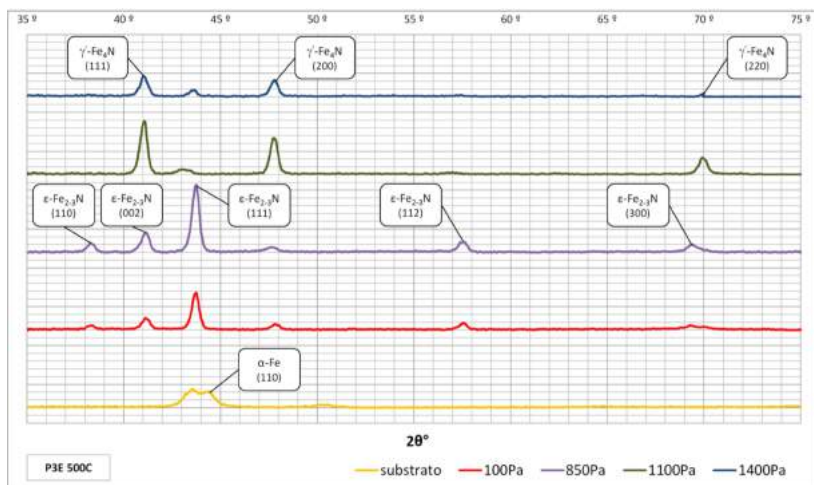


Figura 3 – Resultados de Difração de Raio X obtidos com ângulo de incidência rasante (1°).

4. Conclusões

Plasma pulsado bipolar assimétrico (pulsos negativos com duração de $7,5\mu\text{s}$ intercalados a pulsos positivos de $0,5\mu\text{s}$) mostrou-se um processo viável para nitretação de peças metálicas, pois mantém uma descarga estável (sem arcos voltaicos) em uma grande faixa de pressão do gás de trabalho (usado entre 100 Pa até 1400 Pa, neste trabalho).

A pressão do gás de trabalho é um parâmetro que permite controlar e selecionar as fases de nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e/ou $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ formadas na superfície de amostras de aço carbono. A fase mais rica em nitrogênio ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$) é formada com tratamento de nitretação em pressões mais baixas (entre 100 Pa e 800 Pa) enquanto que fases mais pobres em nitrogênio em pressões mais altas (entre

1100Pa e 1400Pa). É possível obter fases puras desses nitretos, principalmente a fase γ' -Fe₄N, a qual tem propriedades metalúrgicas mais apropriadas para diversas aplicações tecnológicas.

Referências bibliográficas

- [1] Magdalena Łępicka, Małgorzata Grądzka-Dahlke Direct Current and Pulsed Direct Current Plasma Nitriding of Ferrous Materials – a Critical Review, *acta mechanica et automatica*, vol.10 no.2 (2016).
- [2] Sirin S. Y., Sirin K., Kaluc E. Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel, *Materials Characterization*, Vol. 59, 351-358, (2008).
- [3] C.M. Lepienski, F.C. Nascimento, C.E. Foerster, S.L.R. da Silva, C.J. de M. Siqueira, C. Alves Jr. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen–hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties, *Materials Science and Engineering A* 489 (2008) 201–206.
- [4] Shigeo Sato, Yuuki Arai, Noboru Yamashita, Atsushi Kojyo, Kenji Kodama, Naofumi Ohtsu, Yukio Okamoto, Kazuaki Wagatsuma, Surface-nitriding treatment of steels using microwave-induced nitrogen plasma at atmospheric pressure, *Applied Surface Science* 258 (2012) 7574– 7580.
- [5] H. Nagamatsu, R. Ichiki, Y. Yasumatsu, T. Inoue, M. Yoshida, S. Akamine, S. Kanazawa, Steel nitriding by atmospheric-pressure plasma jet using N₂/H₂ mixture gas, *Surface & Coatings Technology* 225 (2013) 26–33.
- [6] Nitriding of AISI 1020 Steel: Comparison Between Conventional Nitriding and Nitriding with Cathodic Cage, Sousa, Rômulo Ribeiro M. de; Moura, Yuri

- José Luz; Sousa, Pedro Américo O. de; Medeiros Neto, José Quinzinho; Costa, Thércio Henrique de C.; Alves Junior, Clodomiro, *Materials Research*, vol.17, n.3, p.708-713, 2014.
- [7] S. Hamann, K. Börner, I. Burlacov, H.-J. Spies, M. Strämke, S. Strämke, and J. Röpcke Plasma nitriding monitoring reactor: A model reactor for studying plasma nitriding processes using an active screen.
- [8] Weber T., de Wit L., Saris F.W., Koniger A., Rauschenbach B., Wolf G.K., Krauss S. Hardness and corrosion resistance of single-phase nitride and carbide on iron, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 199, 205-210, (1995).
- [9] O'Brien J.M., Goodman D. (1991), Heat treating, plasma (ion) nitriding, 240-242, in: Magdalena Łępicka et al, *acta mechanica et automatica*, vol.10 no.2 (2016).
- [10] Corengia P., Ybarra G., Moina C., Cabo A., Broitman E. Microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, 2391-2397, (2005).
- [11] Shukai Wang, Wei Cai, Jingcai Li, Wei Wei, Jing Hu A novel rapid D.C. plasma nitriding at low gas pressure for 304 austenitic stainless steel, *Materials Letters* 105 (2013) 47–49.
- [12] William D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering: an Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1991.