

# Diagnósticos em plasmas

# Plasmas

Plasmas são formados por descargas luminosas que são geradas principalmente por fontes de potência de corrente direta DC ou de rádio frequência RF, estão sendo largamente utilizados na indústria microeletrônica, para processos de corrosão e deposição de materiais. Estes processos envolvem complexas interações entre o plasma e a superfície do material, cujos mecanismos físico-químicos, infelizmente, não são ainda, totalmente conhecidos. Existe, portanto, a necessidade de se investigar as propriedades do plasmas, de forma a compreender melhor a natureza dos processos e, assim, poder controlá-los.

# Métodos de diagnósticos em plasmas

Muitos estudos e investigações têm sido realizados na área de caracterização de plasmas, com o intuito de encontrar explicações e compreender melhor os mecanismos físico-químicos envolvidos nos processos assistidos por plasma. As técnicas usuais para o diagnóstico de plasma, são a espectroscopia de emissão, a espectrometria de massa, a sonda eletrostática, e a fluorescência induzida a laser, entre outras.

# Métodos de diagnósticos em plasmas

- Sondas eletrostáticas
- Analisador Eletrostático de Energia
- Espectrometria de emissão
- Actnometria
- Espectrometria de massa
- Fluorecência induzida por laser

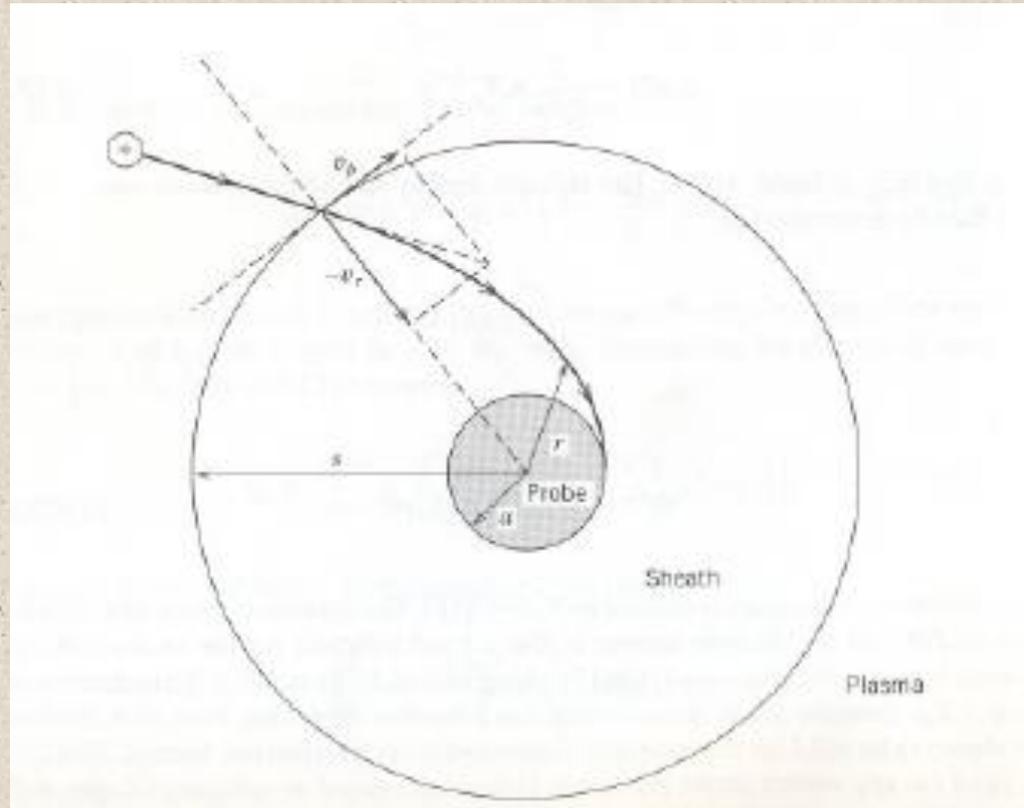
# Sondas Eletrostáticas

Entre as inúmeras técnicas de diagnósticos de plasmas, a técnica da sonda eletrostática, introduzida inicialmente por *Langmuir e Mott-Smith* em 1924, é, provavelmente, a mais antiga e simples técnica para se medir as propriedades do plasma. O método de diagnóstico com *sonda de Langmuir* fornece uma resolução espacial, ou seja, permite medir as propriedades do plasma localmente ou puntualmente, e cobre uma ampla faixa, que inclui os plasmas utilizados na indústria em processos de corrosão e deposição.

# Sonda de Langmuir em descarga DC

A sonda de Langmuir consiste de um pequeno eletrodo de área  $S$ , que é imerso num plasma com o propósito coletar fluxos de partículas ionizadas. Ao introduzirmos o eletrodo da sonda no plasma, este será bombardeado por elétrons e íons; porém, como os elétrons têm muito menor massa que os íons, eles têm também uma mobilidade muito maior. Caso a sonda não esteja polarizada, haverá inicialmente um acúmulo de elétrons ao redor da sonda devido a grande diferença de mobilidade das partículas, e isto fará surgir uma pequena região de campo elétrico no plasma, conhecida como bainha, que tenderá a acelerar os íons e desacelerar os elétrons, até que o fluxo de cargas resultante na sonda seja nulo.

# Sonda de Langmuir em descarga DC



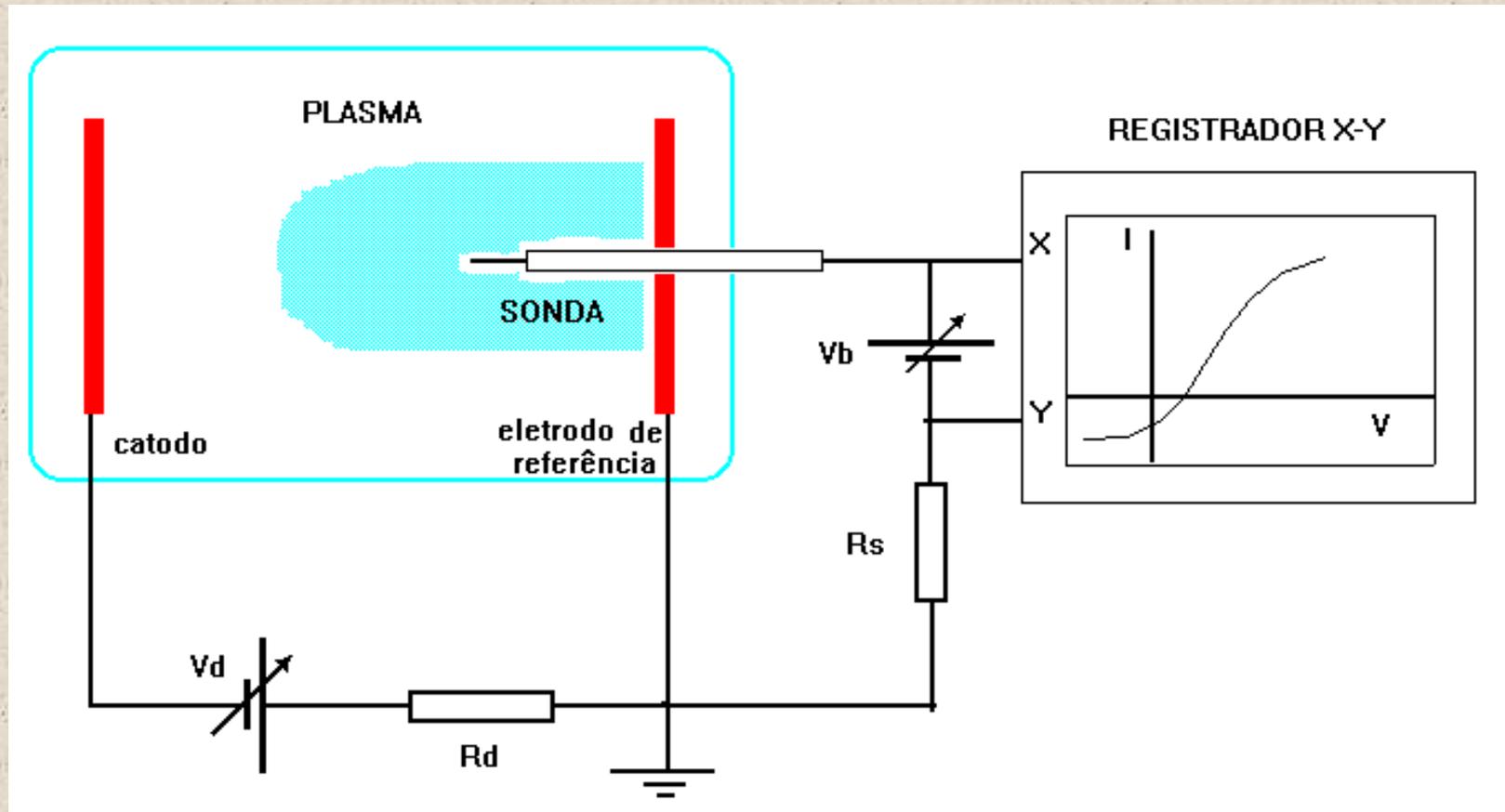
# Sondas de Langmuir

## Sonda Simples

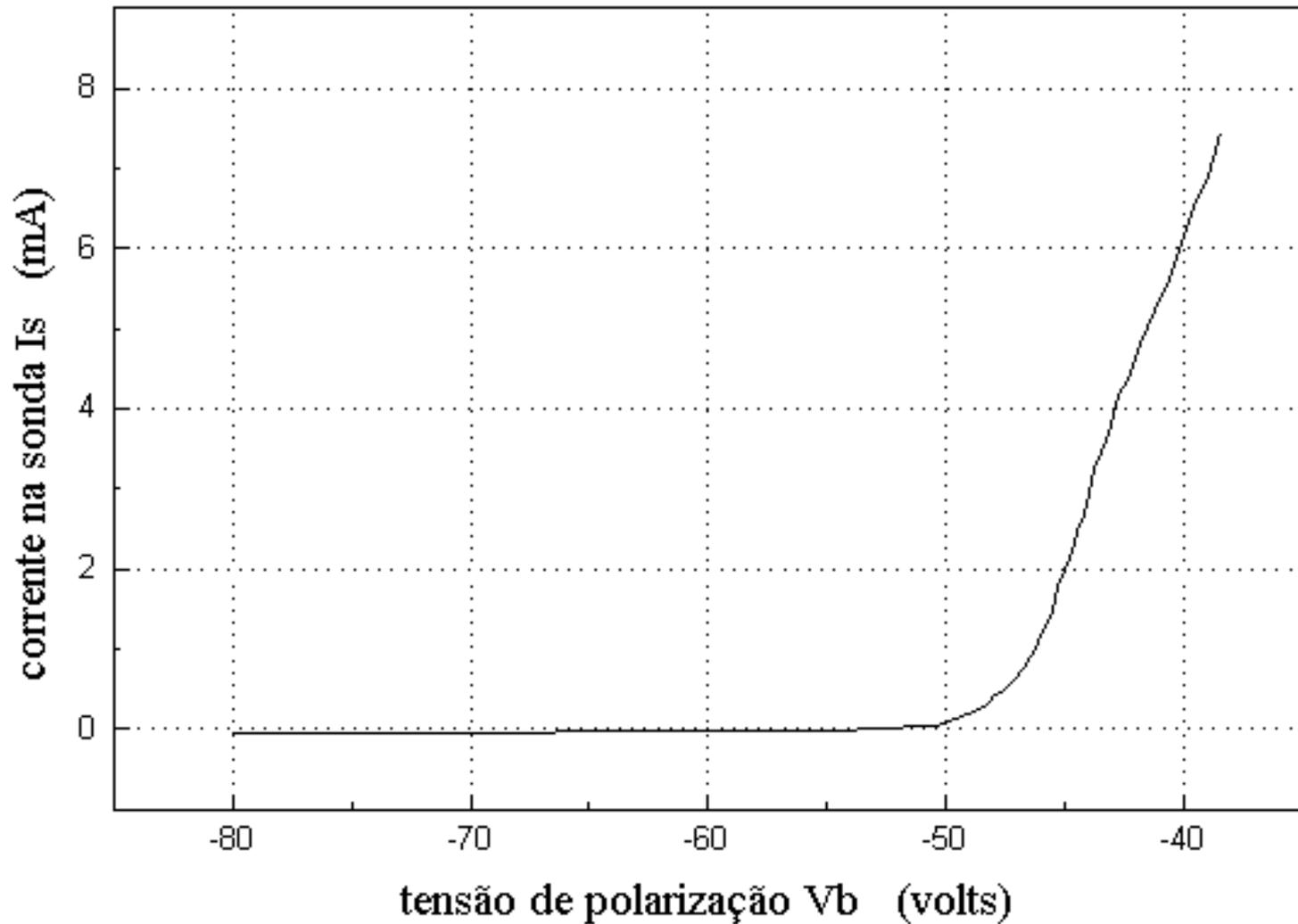
# Sonda de Langmuir em descarga DC

O potencial que a sonda adquire neste caso é chamado **potencial flutuante ( $V_f$ )**. Quando conectamos uma fonte de tensão ajustável entre a sonda e o eletrodo da descarga usado como referência, será estabelecida uma corrente circulante  $I_s$  no circuito da sonda, devido as partículas que serão emitidas da sonda ou coletadas do plasma, em função da tensão de polarização ( $V_b$ ) e do bombardeio de partículas com alta energia. Fazendo uma varredura do plasma através da variação do potencial de polarização da sonda  $V_b$  e medindo a corrente estabelecida no circuito da sonda  $I_s$  em função da tensão de polarização  $V_b$ , obteremos a chamada curva característica da sonda de Langmuir

# Sonda de Langmuir em descarga DC



# Sonda de Langmuir em descarga DC



# Sonda de Langmuir em descarga DC

Apesar da aparente simplicidade de utilização da técnica da sonda de Langmuir como método de diagnóstico de plasma, a teoria envolvida para obtenção dos parâmetros macroscópicos do plasma, através da interpretação dos dados de uma curva característica de sonda, é extremamente complexa e restrita a certas condições:

# Sonda de Langmuir em descarga DC

- O plasma é constituído por duas espécies de partículas carregadas, uma positiva (íon) e outra negativa (elétron), no qual, distante da sonda existe a neutralidade de cargas.
- A distribuição de energia dos íons e elétrons é maxwelliana.
- O caminho livre médio dos elétrons e dos íons é maior que a espessura da bainha formada em torno da sonda, de modo que não ocorrem colisões nesta região.
- Íons e elétrons são neutralizados na superfície da sonda.
- Não há campos magnéticos no plasma.
- O plasma encontra-se em estado estacionário.
- As velocidades das partículas são muito menores que a velocidade da luz.

# Sonda de Langmuir em descarga DC

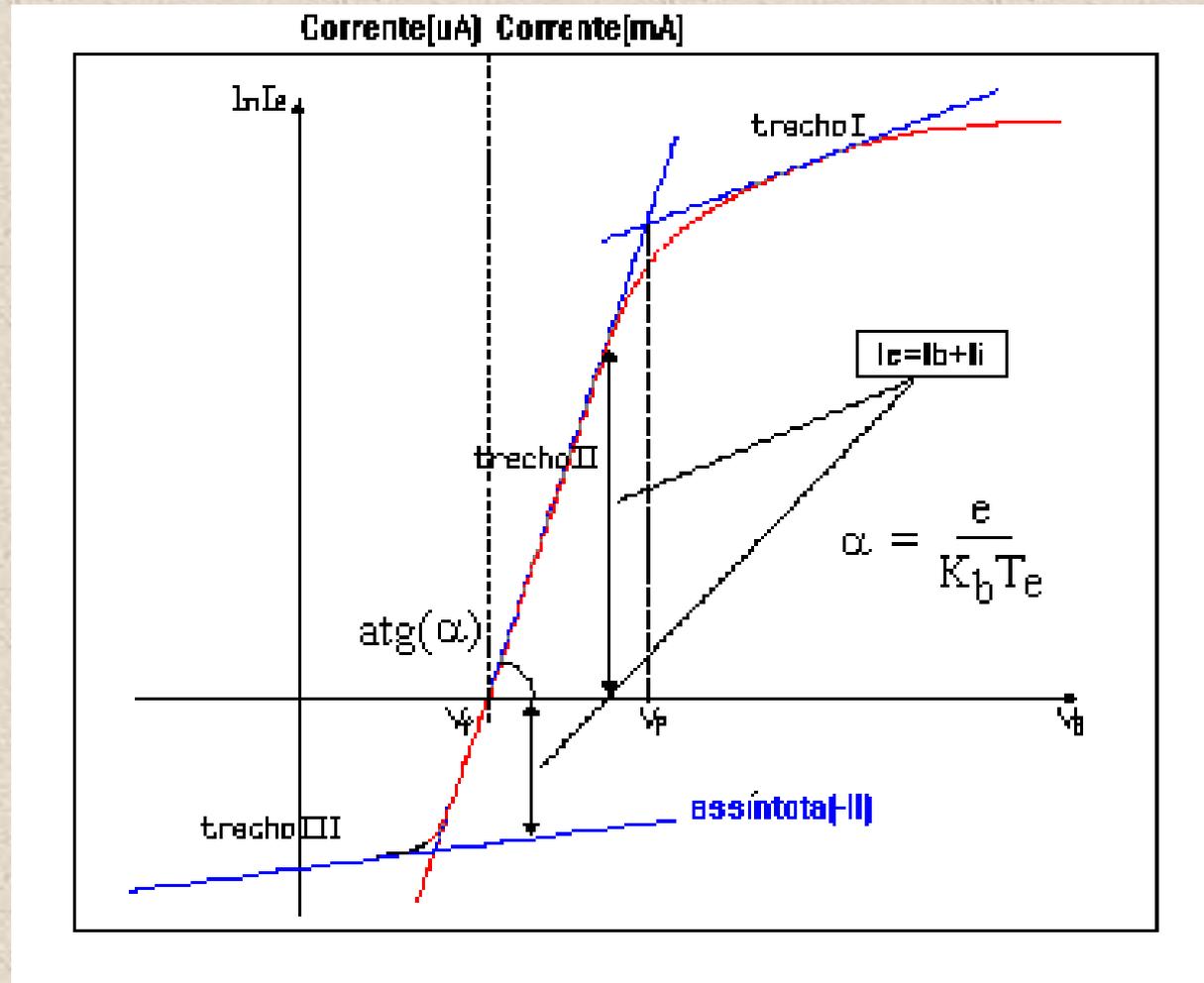
A curva corrente "versus " tensão, também conhecida como curva característica da sonda, é obtida variando-se o seu potencial em relação a outro eletrodo de referência que esteja em contato com o plasma. Em um grande intervalo de variações das condições do plasma os detalhes da curva característica da sonda podem ser relacionados aos parâmetros do plasma que se apresentam de forma explícita na curva ou são obtidas a partir desses usando fórmulas matemáticas da teoria de sondas aplicada a plasmas. Embora a sonda perturbe o plasma em seus arredores, é ainda possível determinar seus parâmetros para um grande intervalo de variações desses.

# Sonda de Langmuir em descarga DC

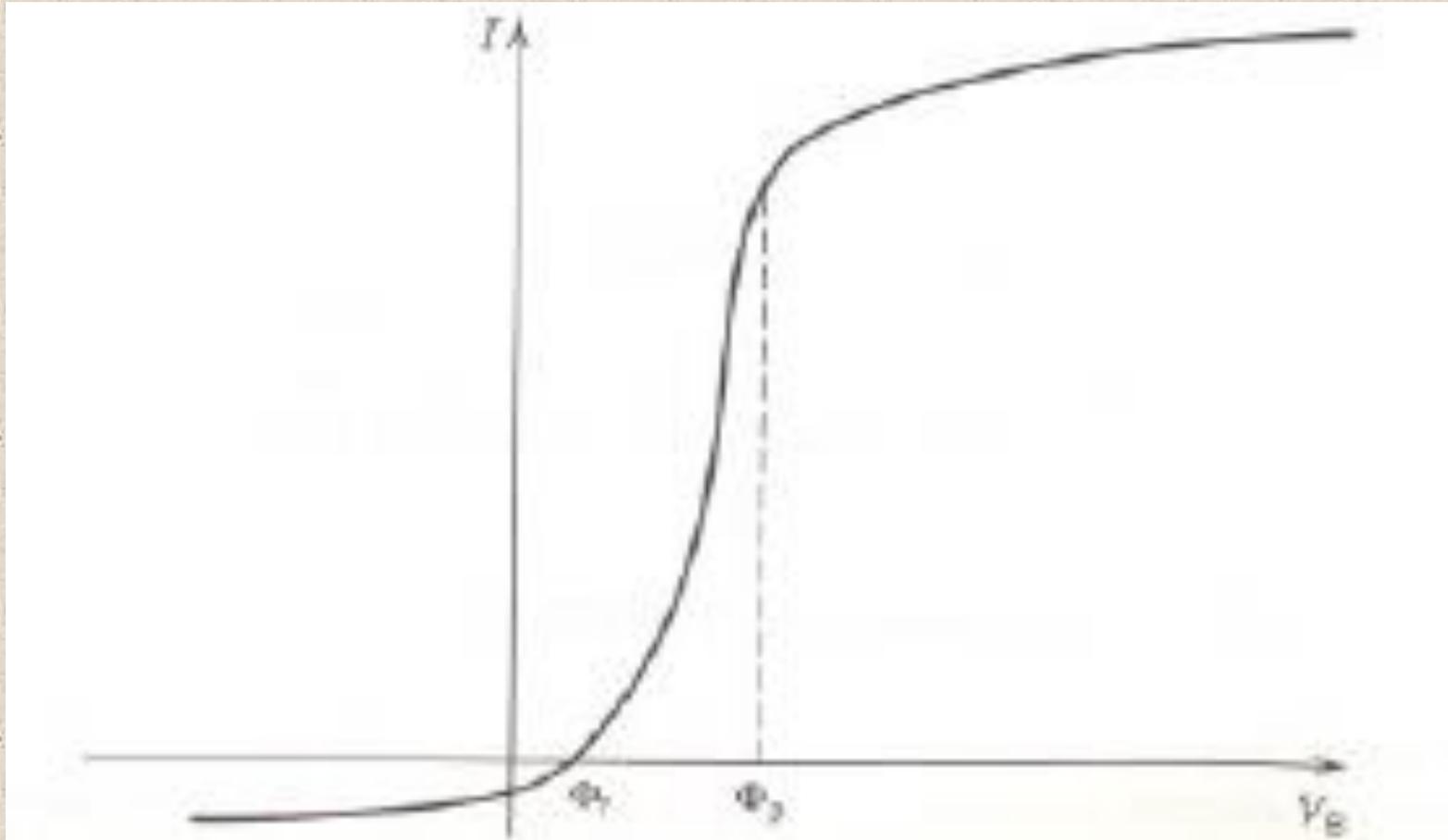
O uso da sonda tem tido grande sucesso operando em plasmas cuja densidade varia de  $10^{16}$  a  $10^{20}$  m<sup>-3</sup>, temperatura de 0.1eV a centenas de eV, potencial de plasma de 0.1V a muitos kV e as pressões do gás de  $10^{-6}$  a 1 torr.

Embora na prática seja um método de diagnóstico simples de ser implementado, a análise teórica da curva característica da sonda pode tornar-se bastante complicada. A sua interpretação é dificultada pela perturbação da sonda em sua proximidade, devida a corrente coletada ou emitida pela sonda. A corrente coletada consiste de íons e elétrons oriundos do plasma, e elétrons oriundos da emissão secundária produzidos por elétrons, íons e fótons que bombardeiam a superfície da sonda.

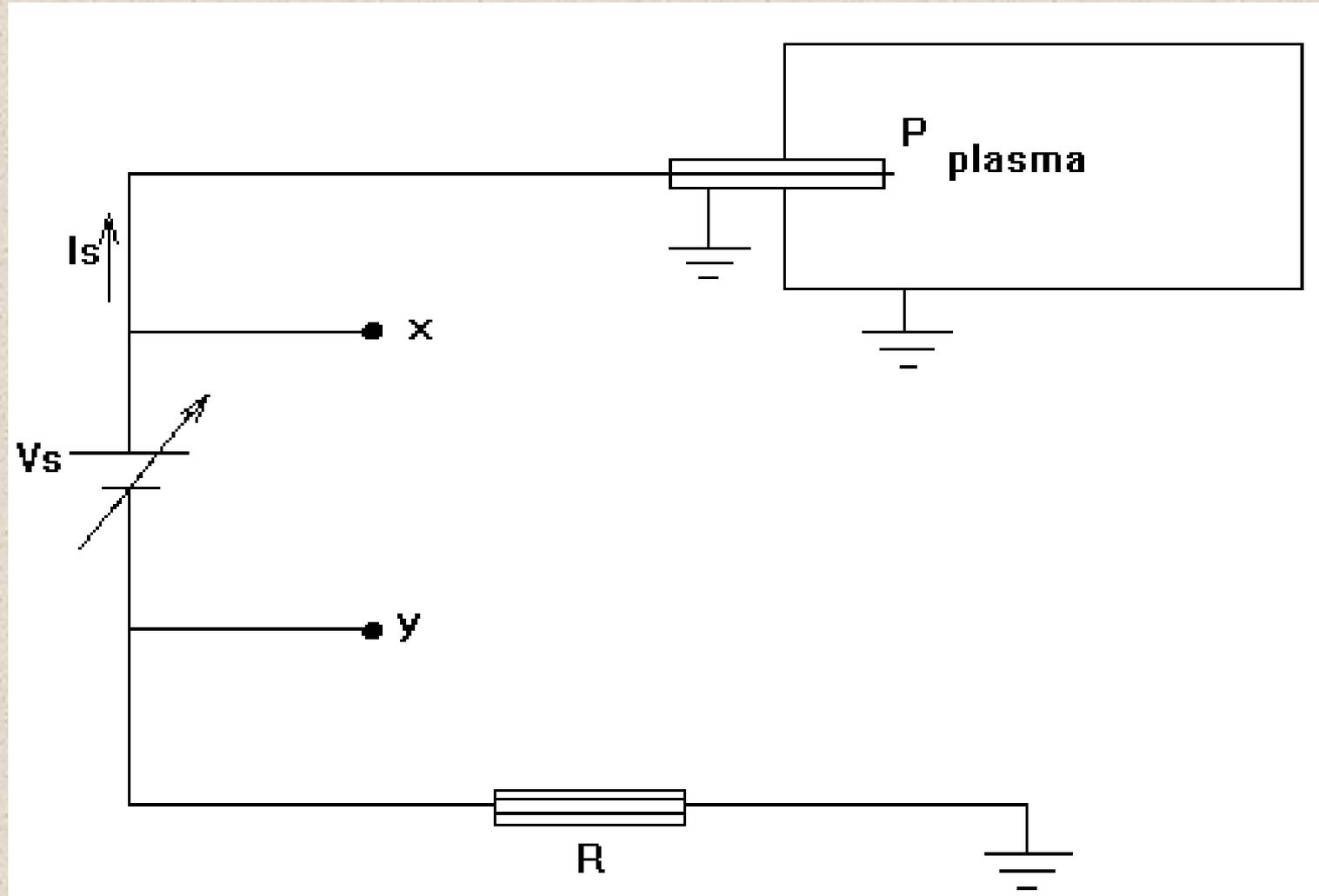
# Sonda de Langmuir em descarga DC



# Sonda de Langmuir em descarga DC



# Sonda de Langmuir em descarga DC



# Sonda de Langmuir em descarga DC

Quando introduzimos um eletrodo em um plasma, este é bombardeado por elétrons e íons. Como os elétrons têm uma massa muito menor que a dos íons, eles terão uma mobilidade muito maior, acumulando-se em grande quantidade sobre a superfície do eletrodo. Como o eletrodo não está polarizado, este acúmulo de carga fará surgir um campo elétrico destinado a desacelerar os elétrons e acelerar os íons até que o fluxo resultante de cargas sobre o eletrodo seja zero.

# Sonda de Langmuir em descarga DC

O potencial que o eletrodo adquire neste caso é chamado de potencial flutuante ( $V_f$ ) e as condições necessárias para que os íons cheguem a este eletrodo são dadas pelo critério de Bohm. Quando aplicamos uma tensão  $V_s$  a este eletrodo e ela é muito menor que o potencial flutuante  $V_f$ , a sonda está polarizada negativamente em relação ao plasma e a corrente  $I_s$  será somente devido aos íons.

# Sonda de Langmuir em descarga DC

À medida que a tensão vai aumentando (tornando-se menos negativa em relação a  $V_f$ ), a corrente devido a elétrons aumenta, onde os elétrons mais energéticos da função de distribuição começarão a vencer a barreira de potencial e alcançarão a sonda.

Aumentando ainda mais a tensão chegamos a um ponto onde o fluxo de íons e elétrons na sonda igualam-se, a este potencial, chamado de flutuante.

# Sonda de Langmuir em descarga DC

A partir deste valor de  $V_s$  os elétrons começarão a chegar cada vez mais na sonda de maneira exponencial (região entre  $V_f$  e  $V_p$ ). Quando o potencial da sonda ultrapassar o valor do potencial de plasma  $V_p$ , os íons serão repelidos e os elétrons acelerados, caracterizando uma região da curva característica da sonda onde a corrente de elétrons varia muito pouco com a tensão. Esta região é conhecida como região de saturação de elétrons.

# Sonda de Langmuir em descarga DC

## Medida da temperatura de elétrons

Para a determinação da temperatura de elétrons, utiliza-se uma sonda cilíndrica paralela ao fluxo de corrente e localizada no eixo da descarga. A seção de área transversal da sonda é voltada para o catodo. A área efetiva (área lateral da sonda) é apreciável apenas para a coleção do fluxo transversal de elétrons. Neste caso, a deriva dos elétrons não contribuirá para a característica da sonda e a temperatura, poderá ser obtida pela técnica usual.

# Sonda de Langmuir em descarga DC

## Medida da temperatura de elétrons

A região da curva corrente 'x' tensão entre e será a de maior interesse na determinação dos parâmetros do plasma. Se o potencial da sonda ( $V_s$ ) é negativo em relação ao potencial de plasma, então o número de elétrons que podem alcançar a sonda é obtida da relação de Boltzmann:

$$n_e = n_{e0} \exp\left(\frac{eV}{kT_{e\perp}}\right)$$

# Sonda de Langmuir em descarga DC

## Medida da temperatura de elétrons

Em termos da corrente de elétrons:

$$I_s = eS n_{eo} \sqrt{\frac{kT_{e\perp}}{2\pi m_e}} \exp\left(-\frac{eV}{kT_{e\perp}}\right)$$

# Sonda de Langmuir em descarga DC

## Medida da temperatura de elétrons

onde  $S$  é a área da sonda e  $I_{eo}$  é a corrente de saturação de elétrons coletada pela sonda quando seu potencial iguala-se ao potencial de plasma. Na forma logarítmica a equação torna-se:

$$I_{eo} = eS n_{oe} \sqrt{\frac{kT_{e\perp}}{2\pi m_e}}$$

$$\ln(I_S) = \ln(I_{eo}) + \frac{eV}{kT_{e\perp}}$$

# Sonda de Langmuir em descarga DC

## Medida da temperatura de elétrons

Se plotarmos um gráfico onde o eixo das ordenadas é  $[\ln(I_e) - \ln(I_{eo})]$  e o eixo das abscissas  $V_s$ , nós obteremos uma reta (se a função distribuição dos elétrons for maxwelliana), cujo coeficiente angular é igual a  $1/kT_e$ , a partir do qual obtemos a temperatura de elétrons  $T_e$ .

# Sonda de Langmuir em descarga DC

## Medida da densidade de elétrons

A corrente de saturação dos elétrons é obtida no papel monolog como o ponto correspondente ao potencial de plasma,  $V_p$ , no eixo X. Conhecendo-se  $T_e$  determinamos

$$I_{oe} = n_o e S \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}}$$

# Sonda de Langmuir em descarga DC

## Medida da densidade de ions

Com a densidade e a temperatura de elétrons obtém-se o comprimento de Debye

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT \epsilon_0}{n_i e^2}}$$

# Sonda de Langmuir em descarga DC

## Distribuição de elétrons

A função distribuição dos elétrons é dada por:

$$\left( \frac{d^2 I}{dV^2} \right)$$

# Sondas de Langmuir

## Sonda Emissiva

# Sondas Emissivas

A emissão de elétrons de sondas fornece uma técnica simples para medidas direta do potencial de plasma. Estas sondas operam basicamente com dois circuitos independentes: Um circuito de alimentação para o aquecimento da sonda e um circuito de polarização.

# Sondas Emissivas

Quando a sonda é polarizada negativamente em relação ao potencial de plasma local, elétrons podem escapar para o plasma e aparecer como uma corrente de íons efetiva. Esse processo não é sensível à deriva de elétrons porque depende mais diretamente do potencial de plasma do que da energia cinética dos elétrons e é menos sensível a contaminação da superfície da sonda quando superfícies aquecidas emitem elétrons. Diferentemente das demais sondas coletoras já estudadas, sondas emissivas não são utilizadas na determinação da densidade de plasma e temperatura de elétrons.

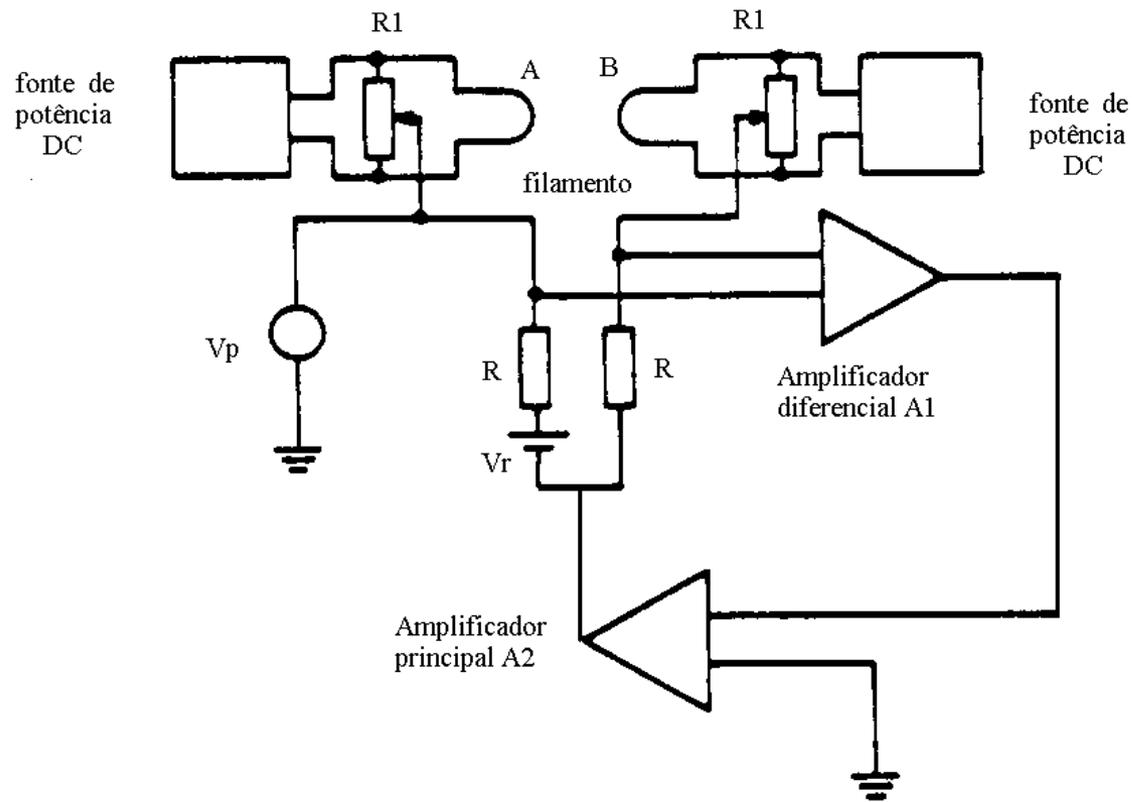
# Sondas Emissivas

O circuito de operação de uma SED serve ao controle da voltagem de polarização de duas sondas emissivas conectadas por um amplificador diferencial. Neste circuito, uma sonda opera como sonda de coleção, aquecida o suficiente para reduzir as impurezas impregnadas na sua superfície. A outra sonda é aquecida para a emissão de elétrons. Este diagnóstico permite aniquilar a contribuição da corrente de coleção da curva característica e fornece uma contínua leitura do potencial de plasma, bem como do nível de flutuação do potencial, sendo portanto, ideal para a determinação de perfis de potencial ao longo de curtas e longas distâncias.

# Sondas Emissivas

Na caracterização de plasmas utilizados em processos de materiais, o circuito de descontaminação da sonda de coleção deve ser ativado com maior frequência, como por exemplo, no processamento de materiais carbonosos assistidos a plasmas a base de hidrocarbonos e em plasma de RF utilizados para deposição e “*Sputtering*” de materiais semicondutores.

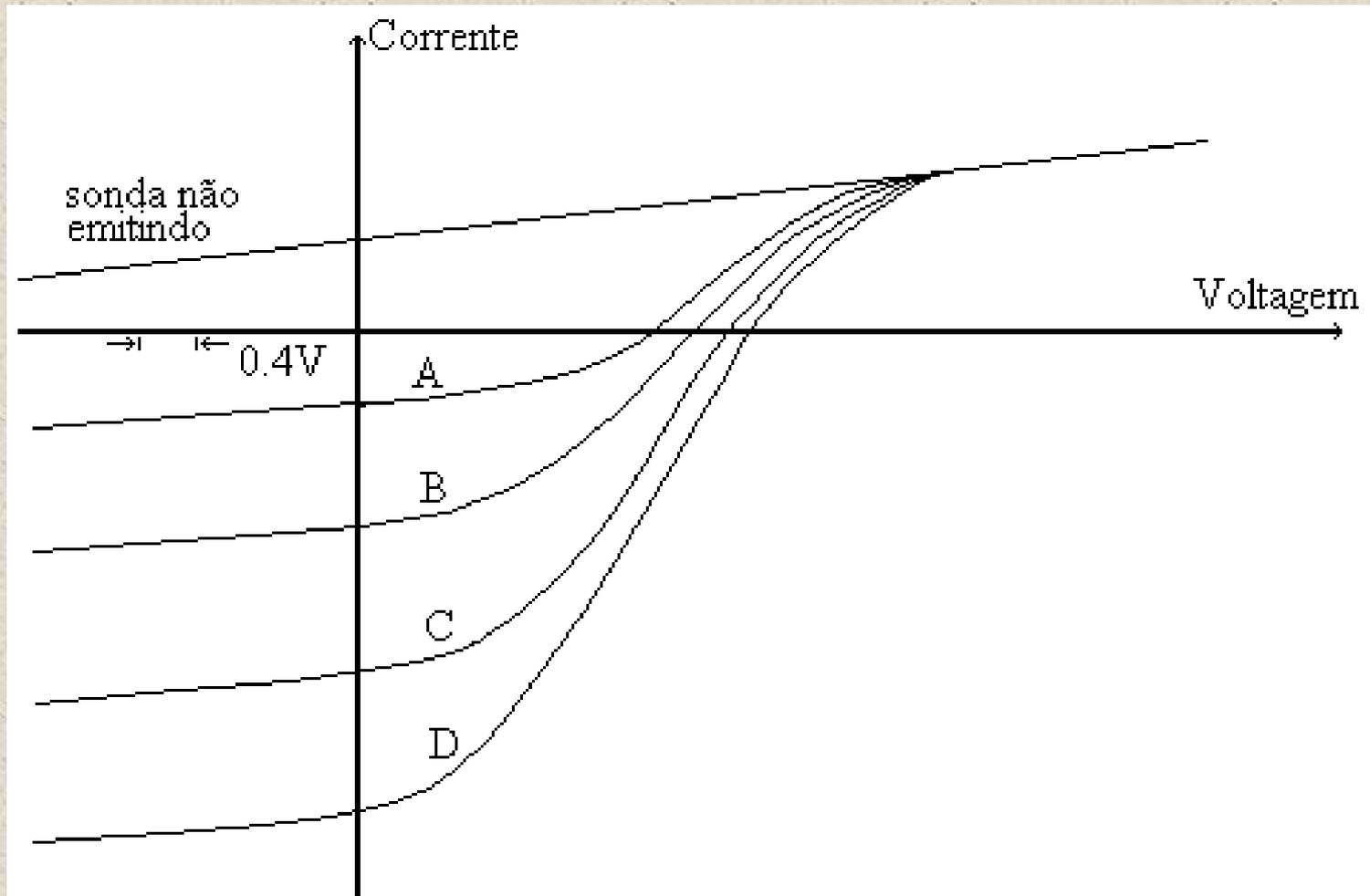
# Sondas Emissivas



# Sondas Emissivas

Sondas emissivas foram discutidas primeiramente por *Langmuir* e mais recentemente por *Kemp e Sellen*, no sentido de desenvolver uma técnica de diagnóstico para obter o potencial de plasma a partir do potencial flutuante de uma sonda emitindo fortemente elétrons, ou seja, relação entre corrente de saturação de elétrons e corrente coletada de saturação

# Sondas Emissivas

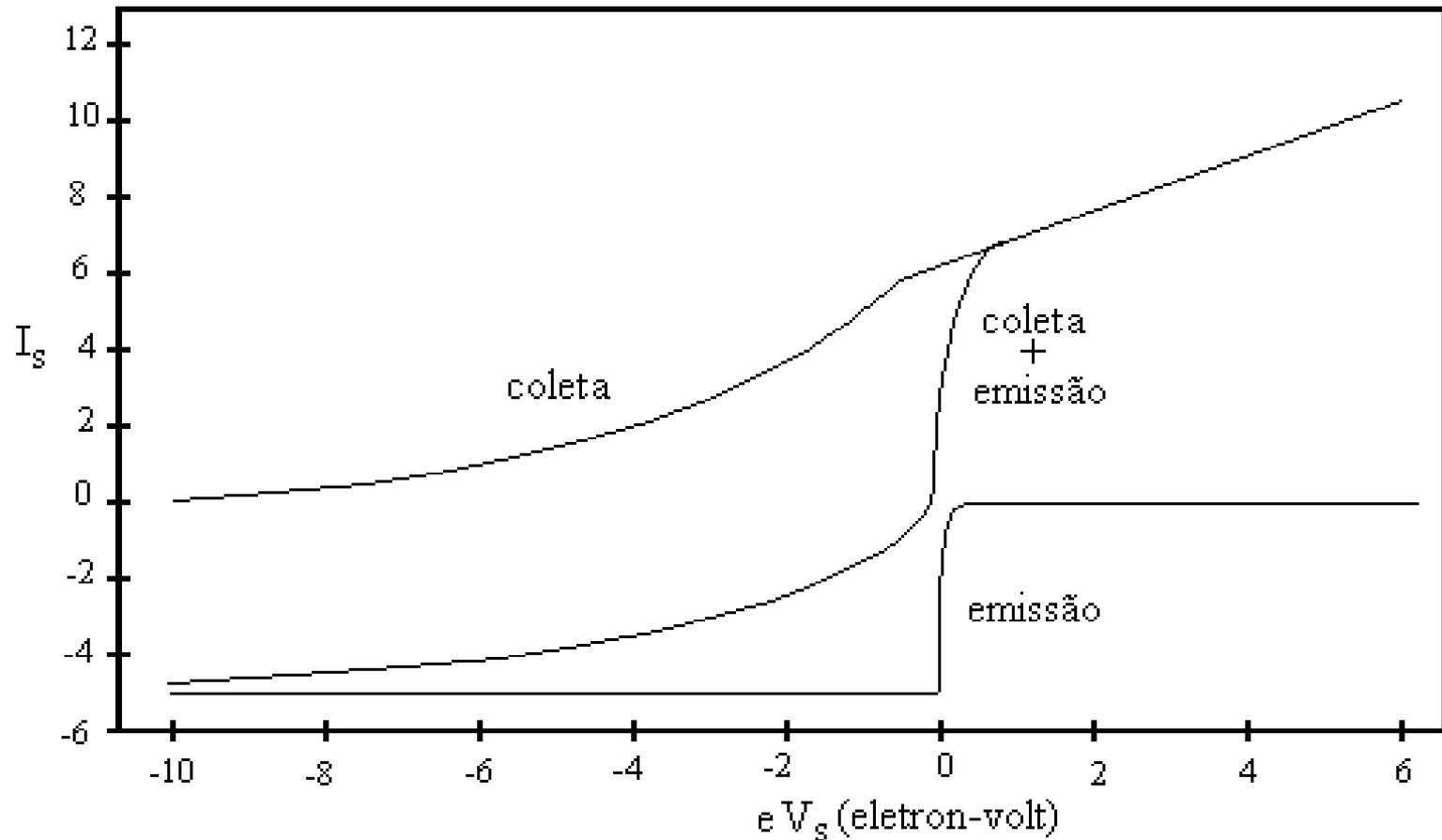


# Sondas Emissivas

$$I_e = I_{co} \exp \left[ \frac{-e(V_s - V_p)}{T_w} \right] g(V_s - V_p)$$

$$V_s > V_p$$

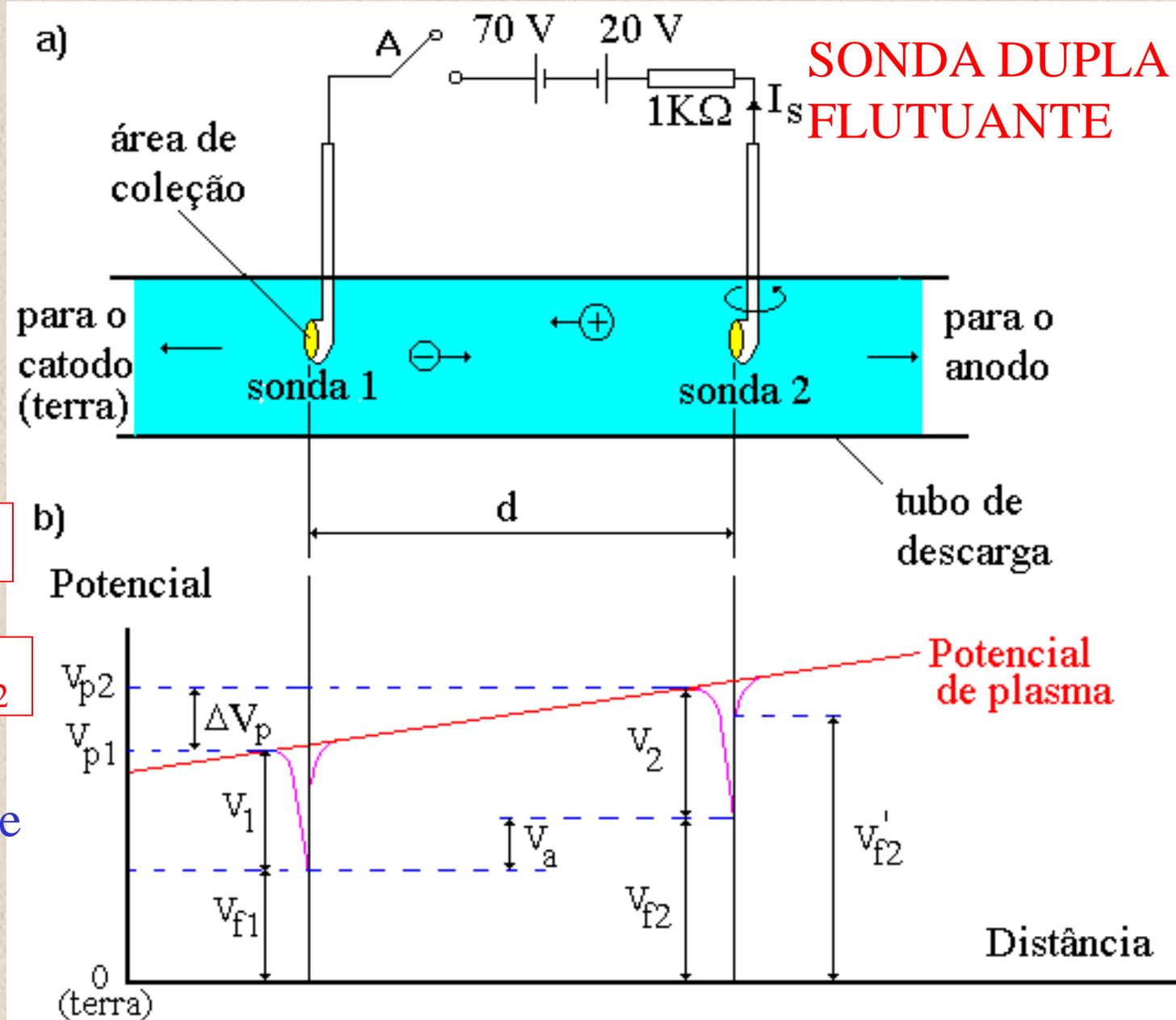
# Sondas Emissivas



# Sondas de Langmuir

Sondas duplas

# Análise do perfil axial do potencial de plasma (campo elétrico axial)



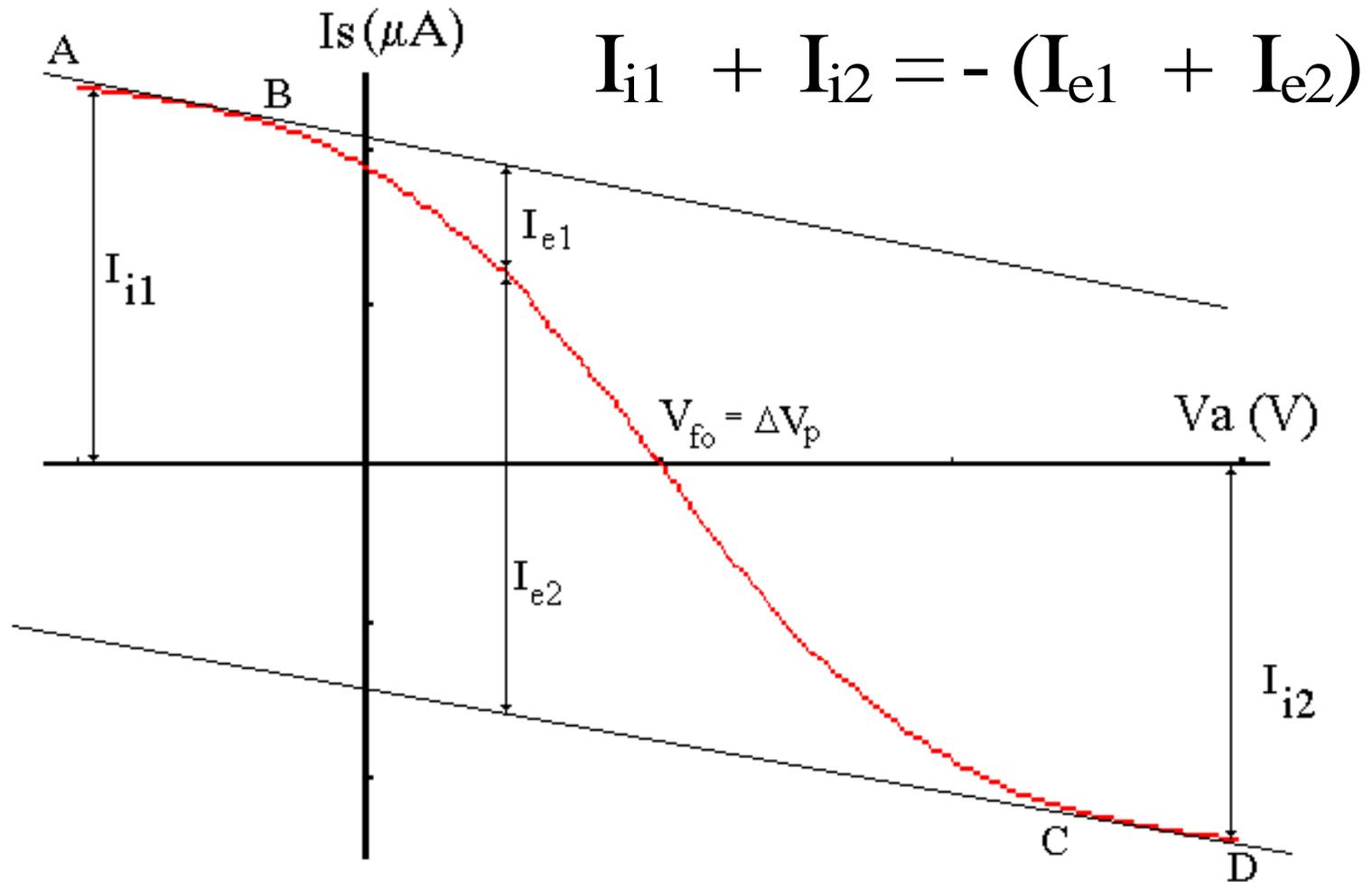
$$V_a + V_2 = V_1 + \Delta V_p$$

$$V_a - \Delta V_p = V_1 - V_2$$

Plasma uniforme

$$V_1 = V_2$$

## Característica da sonda dupla flutuante



$$I_s = I_{i1} + I_{e1} = - (I_{e2} + I_{i2})$$

# Característica da sonda dupla para uma função de distribuição maxwelliana com deriva

Corrente de elétrons

$$I_s = I_{i1} + I_{e1} = - (I_{e2} + I_{i2})$$

$$I_{e1}(\theta_1, V) = \left\{ \exp [ - (U_{e1})^2 ] + \frac{R_1 \cos \theta_1}{\sqrt{2}} \operatorname{erfc}[U_{e1}] \right\} i_{eo1}$$

$$I_{e2}(\theta_2, V) = \left\{ \exp [ - (U_{e2})^2 ] + \frac{R_2 \cos \theta_2}{\sqrt{2}} \operatorname{erfc}[U_{e2}] \right\} i_{eo2}$$

$$i_{eo1} = A_1 n_{e1} e \sqrt{\frac{k_B T_{e1}}{2\pi m_e}}$$

$$i_{eo2} = A_2 n_{e2} e \sqrt{\frac{k_B T_{e2}}{2\pi m_e}}$$

onde

$$U_{e1} = \sqrt{\frac{V_1}{T_{e1}(eV)}} - \frac{R_1 \cos \theta_1}{\sqrt{2}}, \quad U_{e2} = \sqrt{\frac{V_2}{T_{e2}(eV)}} - \frac{R_2 \cos \theta_2}{\sqrt{2}}$$

## Característica da sonda dupla para uma função de distribuição maxwelliana com deriva

Corrente de íons

$$I_{i1} = 0,61 A_1 e n_{i1} \sqrt{\frac{e T_{e1}(eV)}{m_i}} e$$

$$I_{i2} = 0,61 A_2 e n_{i2} \sqrt{\frac{e T_{e2}(eV)}{m_i}} e$$

$$I_s = \frac{I_{i2} (B - 1)}{BC + 1}$$

onde  $B = \frac{\exp[-(U_{e2})^2] + \frac{R_2 \cos \theta_2}{\sqrt{2}} \operatorname{erfc}[U_{e2}]}{\exp[-(U_{e1})^2] + \frac{R_1 \cos \theta_1}{\sqrt{2}} \operatorname{erfc}[U_{e1}]}$  e  $C = \frac{n_{e2} A_2}{n_{e1} A_1} \sqrt{\frac{T_{e2}}{T_{e1}}}$

## POTENCIAL FLUTUANTE DA SONDA DUPLA ( $V_{ao}$ )

$I_s=0$  para  $B=1$ , assim:  $V_{ao} = f(\theta, V_P, R, T_e)$

$$V_{ao} = \Delta V_P - V_1 \left( \frac{T_{e2} - T_{e1}}{T_{e1} (eV)} \right) +$$
$$+ T_{e2} (R_1 \cos \theta_1 - R_2 \cos \theta_2) \sqrt{\frac{2V_1}{T_{e1}}} - \frac{(R_1 \cos \theta_1 - R_2 \cos \theta_2)}{2}$$

$$V_{ao} = \Delta V_P - V_1 \left( \frac{T_{e2} - T_{e1}}{T_{e1} (eV)} \right) +$$
$$+ T_{e2} (R_1 \cos \theta_1 - R_2 \cos \theta_2) \sqrt{\frac{2V_1}{T_{e1}}} - \frac{(R_1 \cos \theta_1 - R_2 \cos \theta_2)}{2}$$

# POTENCIAL FLUTUANTE DA SONDA DUPLA

PARA SONDAS FRONTAIS  $\theta_1 = 0$  e  $\theta_2 = 0$

$$V_{ao} = V_{fo} = \Delta V_P - V_1 \left( \frac{T_{e2} - T_{e1}}{T_{e1}} \right) - T_{e2} (R_2 - R_1) \left[ \sqrt{\frac{2V_1}{T_{e1}}} + \frac{(R_2 - R_1)}{2} \right]$$

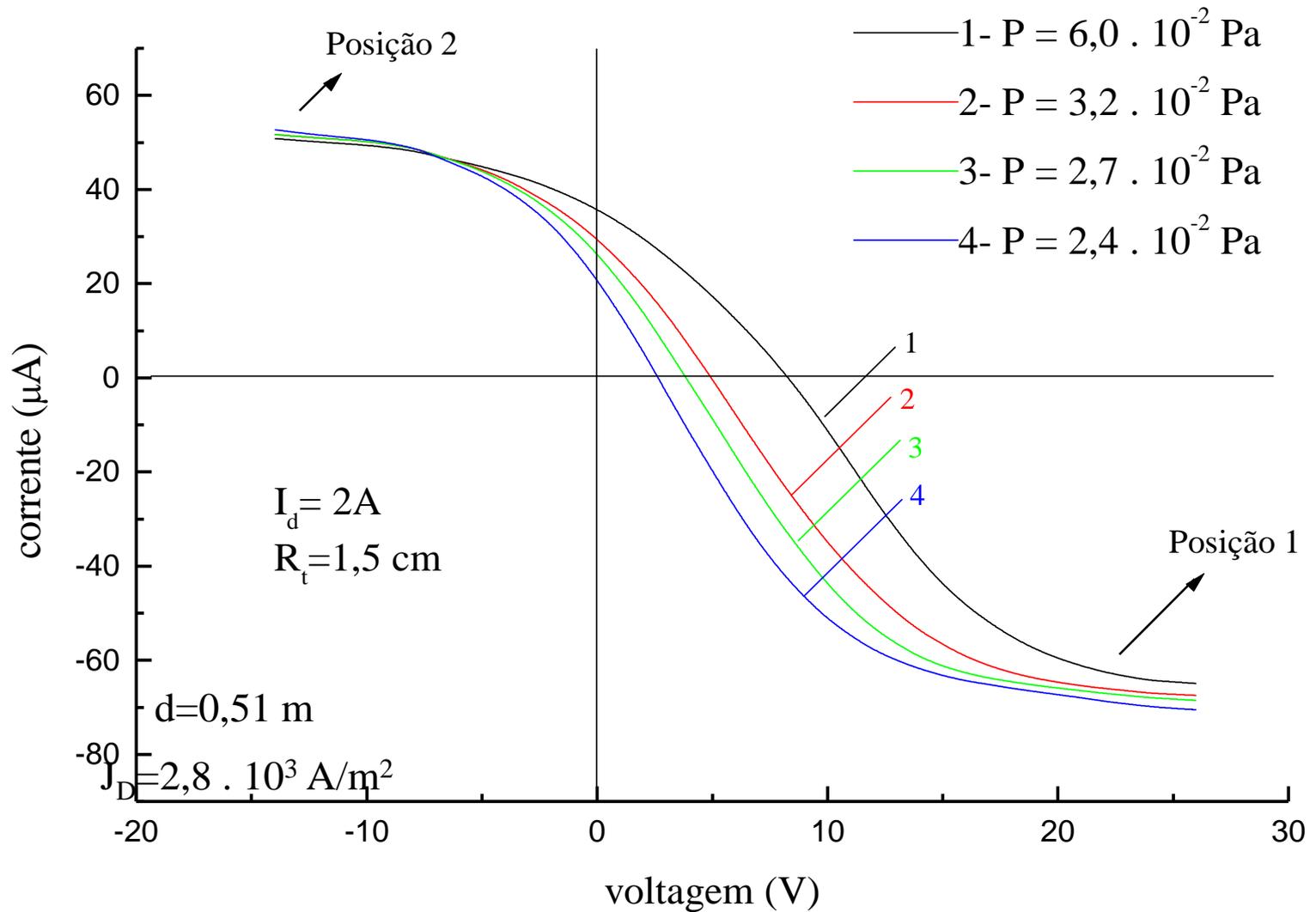
ou

$$V_{fo} = \Delta V_P - V_1 \left( \frac{\Delta T_e}{T_{e1}} \right) - T_{e2} (\Delta R) \left[ \sqrt{\frac{2V_1}{T_{e1}}} + \frac{(\Delta R)}{2} \right]$$

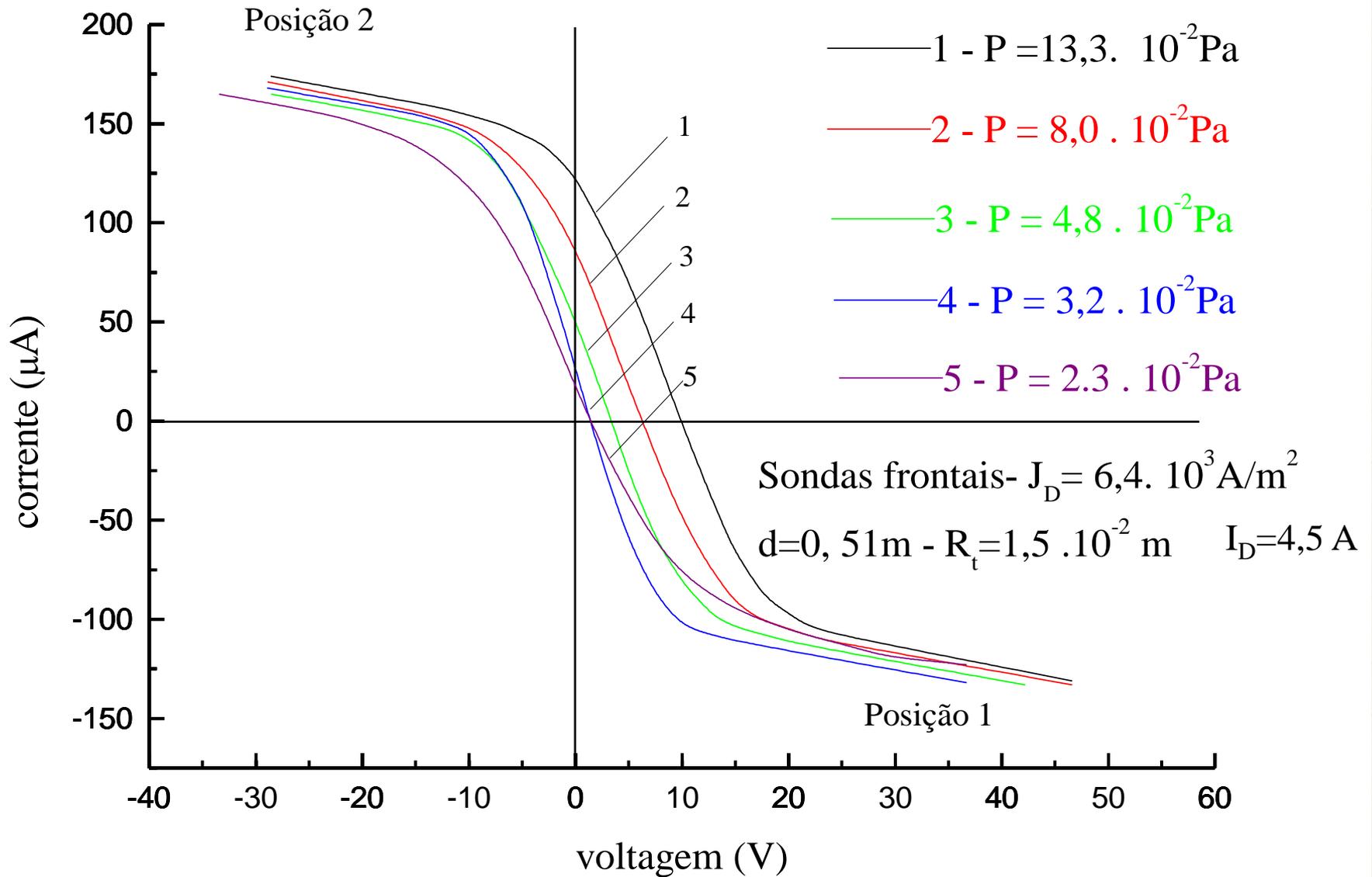
SONDAS OPOSTAS  $\theta_1 = 0$  e  $\theta_2 = \pi$

$$V_{ao} = V_{oo} = \Delta V_P - V_1 \left( \frac{\Delta T_e}{T_{e1}} \right) + T_{e2} (R_1 + R_2) \left[ \sqrt{\frac{2V_1}{T_{e1}}} - \frac{(R_1 + R_2)}{2} \right]$$

# CARACTERÍSTICA DA SONDA DUPLA PARA SONDAS FRONTAIS



# SONDAS FRONTAIS



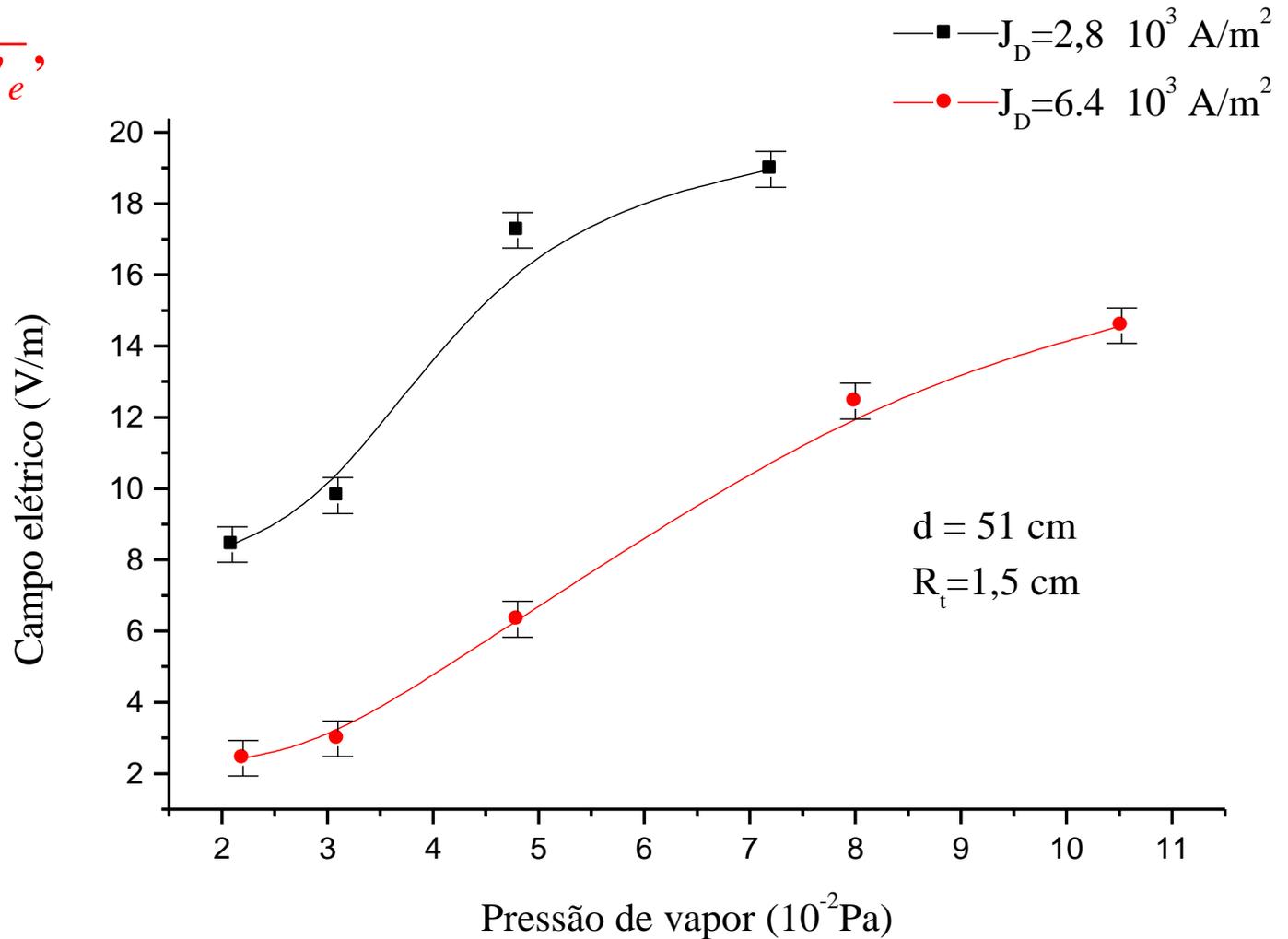
# CAMPO ELÉTRICO AXIAL

$$J_D = e n_e v_{de} = \sigma_e E,$$

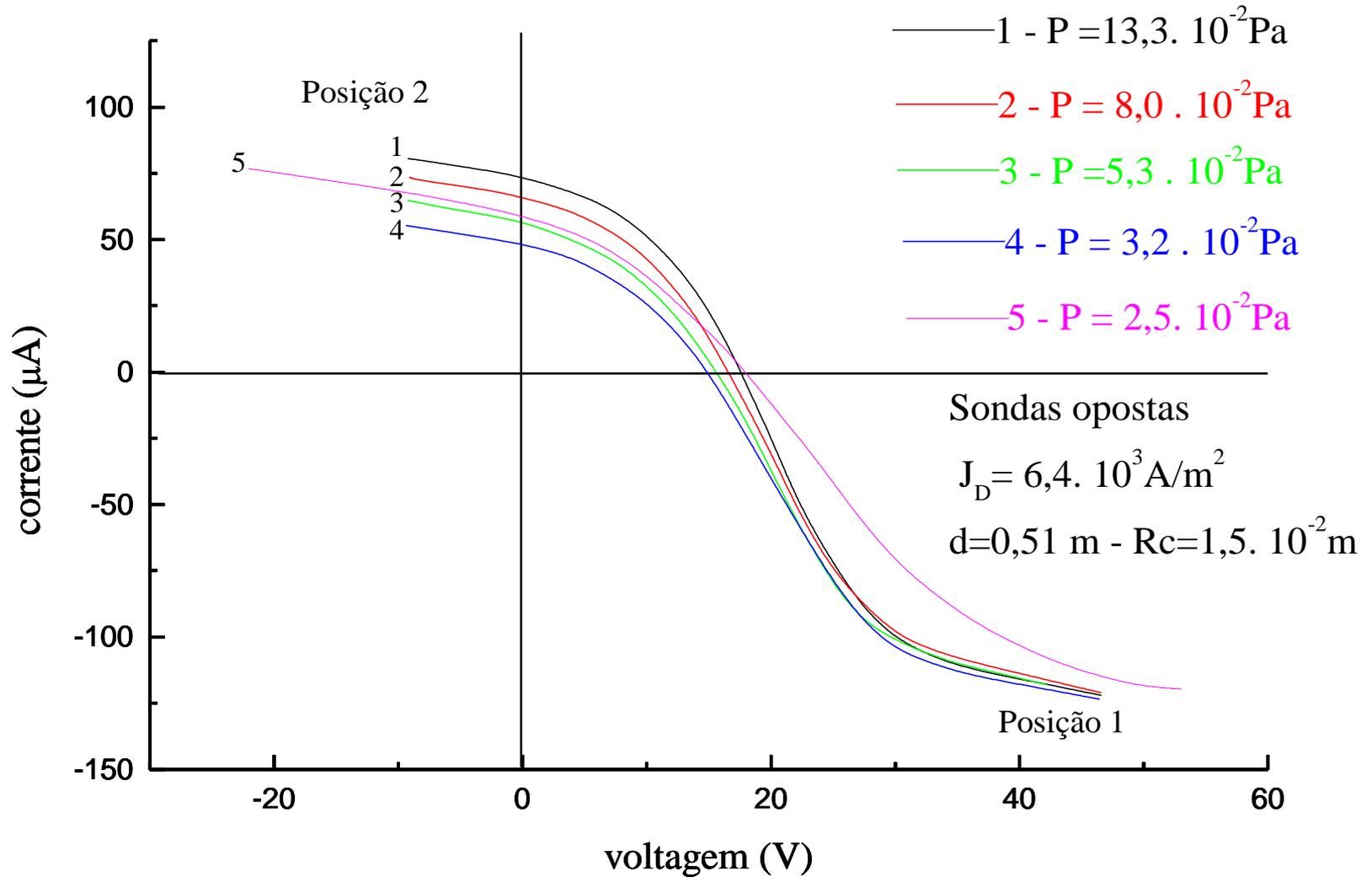
$$v_{de} = \mu_e E = \frac{eE}{m_e \nu_e},$$

$$\sigma_e = e n_e \mu_e,$$

$$\mu_e = \frac{e}{m_e \nu_e}.$$



# SONDAS OPOSTAS

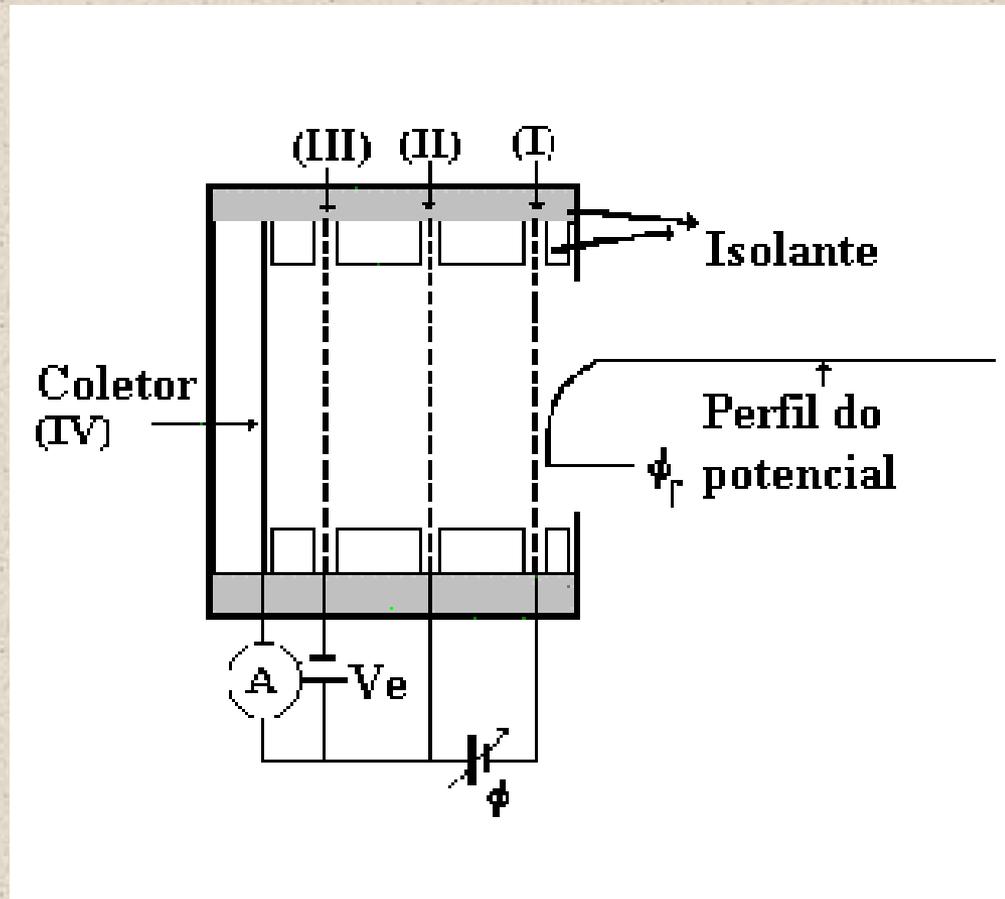


# Analizador Eletrostático de Energia

# Analizador Eletrostático de Energia

Outra técnica de diagnóstico utilizada frequentemente na determinação de parâmetros de plasma é o analisador eletrostático de energia, que contituído por três grades devidamente polarizadas, seguidas por um coletor.

# Analizador Eletrostático de Energia



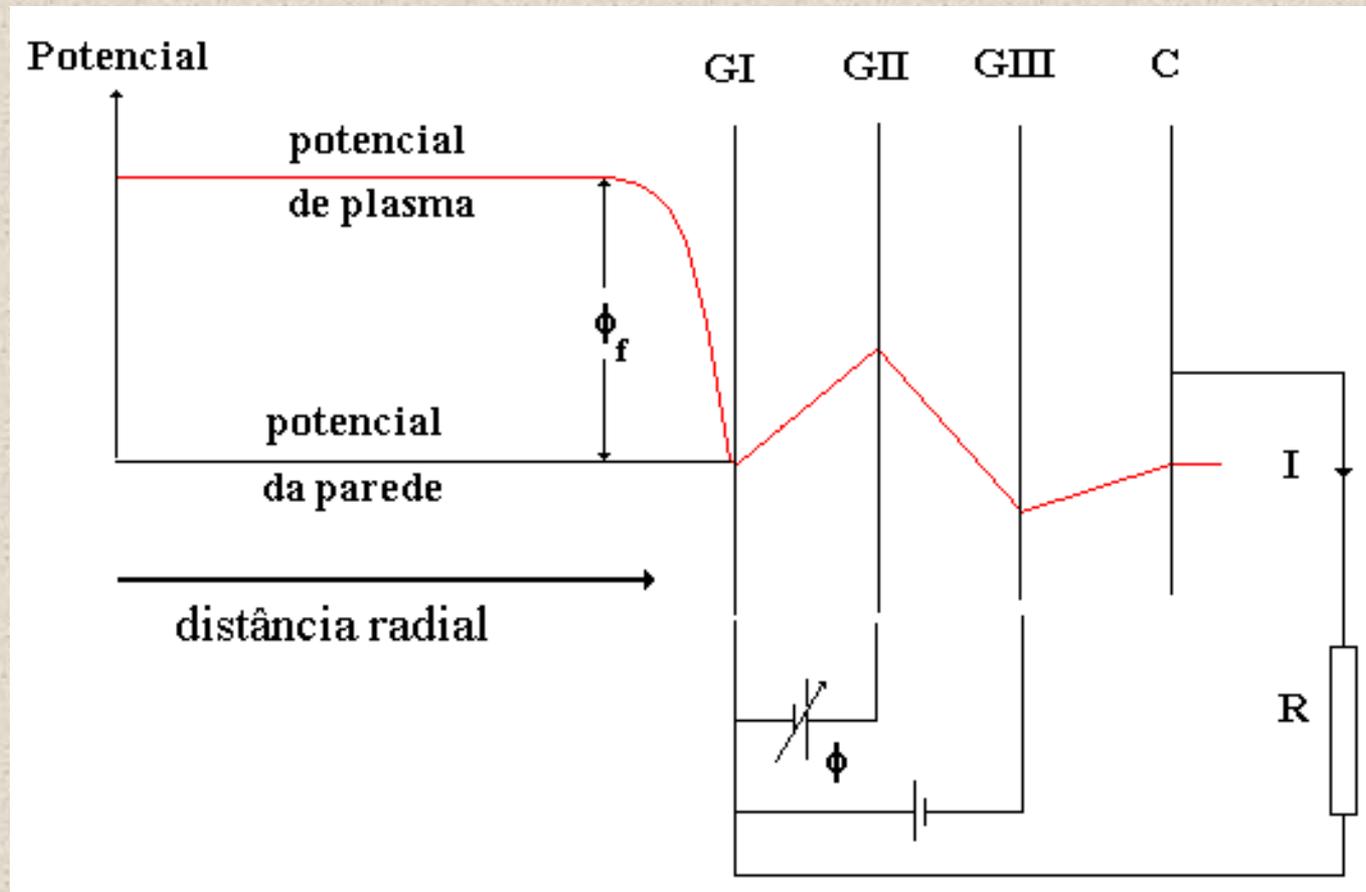
# Analizador Eletrostático de Energia

O diagrama esquemático da distribuição radial de potencial na coluna positiva e da distribuição de potencial através das grades do analisador é mostrada na figura seguinte. A grade de referência GI do analisador, está no potencial flutuante da parede. A voltagem de desaceleração dos íons ( $\phi$ ) é aplicada na grade GII. Esta voltagem é variável de maneira a selecionar os íons e representa a energia do íon por unidade de carga. Em GIII, é aplicada uma voltagem o suficiente para repelir todos os elétrons incluindo àqueles advindos do coletor(C) devido ao processo de emissão por impacto de íons.

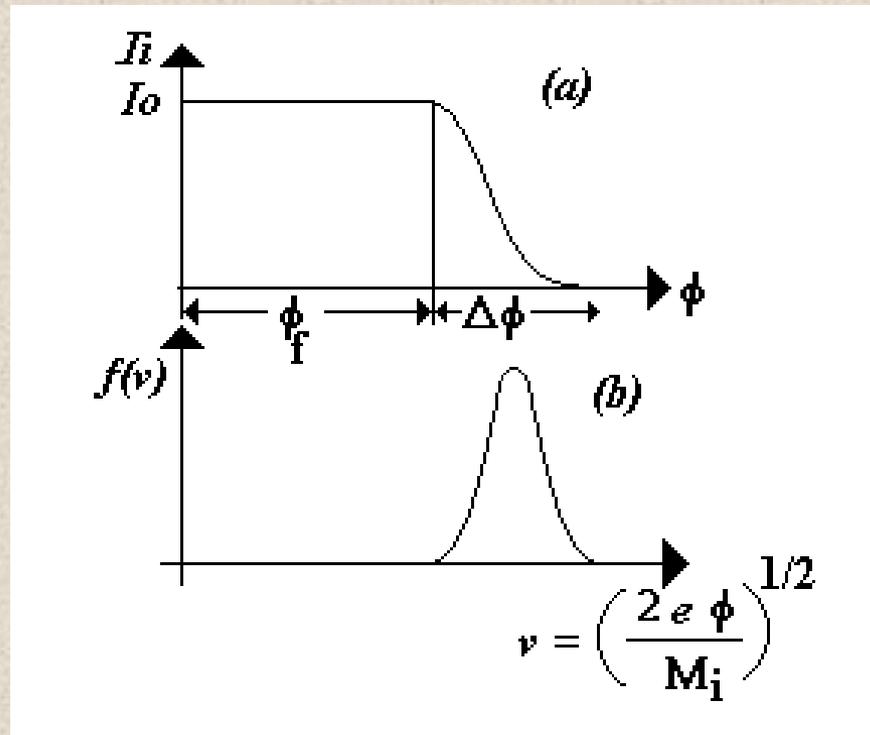
# Analizador Eletrostático de Energia

Na construção do analisador deve-se tomar cuidado para que a abertura da malha seja aproximadamente  $1 \lambda_D$  e o espaçamento entre as grades seja no máximo de  $4 \lambda_D$  onde  $\lambda_D$  é o comprimento de Debye no interior do plasma estudado.

# Analizador Eletrostático de Energia



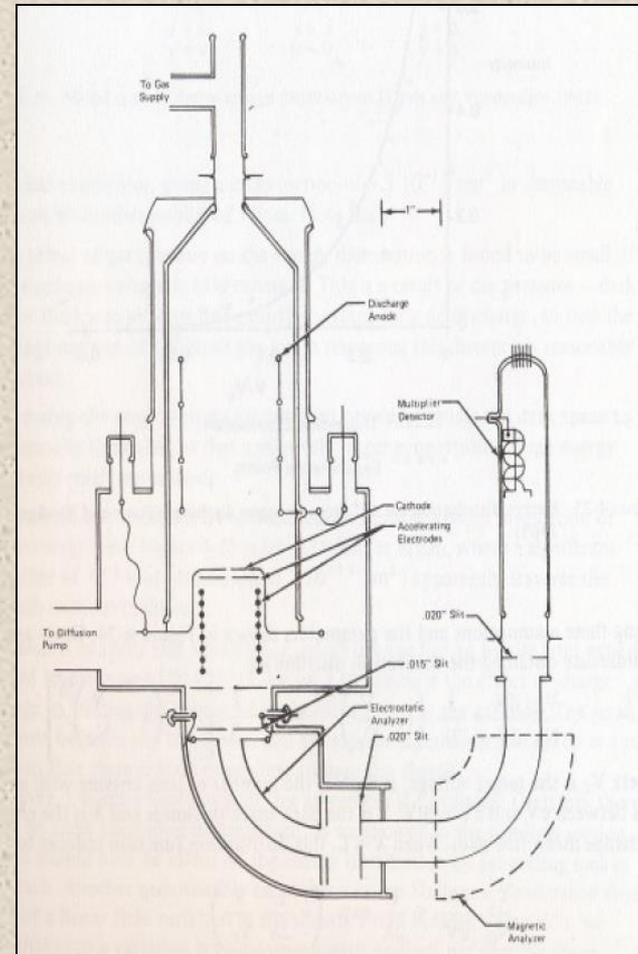
# Analizador Eletrostático de Energia



Característica corrente versus voltagem de um analisador eletrostático de energia e respectiva distribuição de energia dos portadores de carga coletados.  $\phi_f$  fornece a queda de potencial na bainha da primeira grade do analisador e  $\Delta\phi$  fornece a dispersão de energia dos portadores de carga coletados

# Analizador Eletrostático de Energia

Montagem experimental de um analisador eletrostático de íons no catodo



# Diagnósticos ópticos

# Diagnósticos ópticos

- Espectrometria de emissão.
- Actinometria.
- Fluorecência induzida por laser.

# Diagnósticos ópticos

Diagnósticos ópticos são instrumentos interessantes para a análise de plasmas, pois são técnicas não invasivas, mas extremamente complexas, pois relacionam o decaimento dos átomos e moléculas as peculiaridades dos plasmas.

# Diagnósticos ópticos

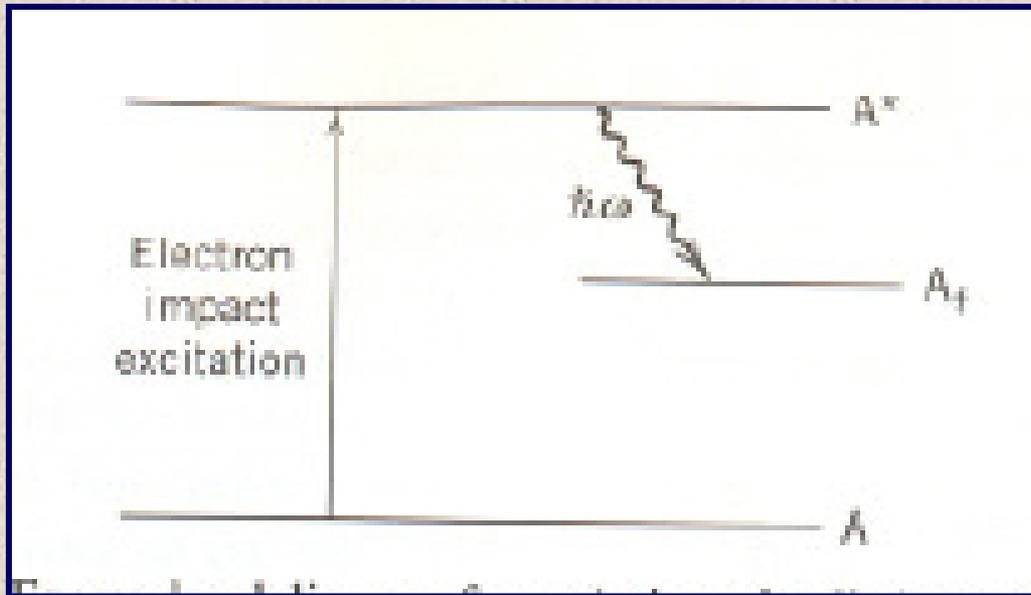
TABLE 8.2. Selected Second-Order Reaction Rate Constants for Oxygen Discharges

Number	Reaction	Rate Constant (cm <sup>3</sup> /s)	Source
<i>Reactions among e, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, and O<sup>-</sup></i>			
1	e + O <sub>2</sub> momentum transfer	4.7E-8T <sub>e</sub> <sup>0.5</sup>	a
2	e + O <sub>2</sub> → O <sup>-</sup> + O	8.8E-11 exp(-4.4/T <sub>e</sub> )	b
3	e + O <sub>2</sub> → 2O + e	4.2E-9 exp(-5.6/T <sub>e</sub> )	d
4	e + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e	9.0E-10T <sub>e</sub> <sup>0.5</sup> exp(-12.6/T <sub>e</sub> )	d
5	e + O <sup>-</sup> → O + 2e	2.0E-7 exp(-5.5/T <sub>e</sub> )	b
6	e + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → 2O	5.2E-9/T <sub>e</sub>	k
7	O <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O + O <sub>2</sub>	(0.96, 2)E-7(300/T) <sup>0.5</sup>	e,k
8	O <sup>-</sup> + O → O <sub>2</sub> + e	(1.4, 5)E-10	e,k
9	O <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → 3O	1E-7	k
<i>Addition of O<sup>+</sup></i>			
10	e + O <sub>2</sub> → O <sup>-</sup> + O <sup>+</sup> + e	7.1E-11T <sub>e</sub> <sup>0.5</sup> exp(-17/T <sub>e</sub> )	r
11	e + O <sub>2</sub> → O + O <sup>+</sup> + 2e	5.3E-10T <sub>e</sub> <sup>0.9</sup> exp(-20/T <sub>e</sub> )	b
12	e + O → O <sup>+</sup> + 2e	9.0E-9T <sub>e</sub> <sup>0.7</sup> exp(-13.6/T <sub>e</sub> )	d
13	O <sup>-</sup> + O <sup>+</sup> → 2O	(2.7, 2)E-7(300/T) <sup>0.5</sup>	e,k
14	O <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O + O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.0E-11(300/T) <sup>0.5</sup>	e
<i>Addition of metastable O<sub>2</sub><sup>+</sup>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>): see note f below</i>			
15	e + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e	1.7E-9 exp(-3.1/T <sub>e</sub> )	b
16	e + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → e + O <sub>2</sub>	5.6E-9 exp(-2.2/T <sub>e</sub> )	b
17	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → 2O <sub>2</sub>	2.2E-18(T/300) <sup>0.8</sup>	ke
18	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O → O <sub>2</sub> + O	(1.0, 7)E-16	e,k
<i>Addition of metastable O(<sup>1</sup>D)</i>			
19	e + O <sub>2</sub> → O + O <sup>+</sup> + e	5.0E-8 exp(-8.4/T <sub>e</sub> )	d
20	e + O → O <sup>+</sup> + e	4.2E-9 exp(-2.25/T <sub>e</sub> )	d
21	e + O <sup>+</sup> → e + O	8E-9	d
22	e + O <sup>+</sup> → O <sup>+</sup> + 2e	9.0E-9T <sub>e</sub> <sup>0.7</sup> exp(-11.6/T <sub>e</sub> )	d
23	O <sup>+</sup> + O → 2O	8.0E-12	e
24	O <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O + O <sub>2</sub>	(6.4, 7.0)E-12 exp(67/T)	k,e
25	O <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O + O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.0E-12	e
<i>Addition of selected reactions for O<sub>2</sub><sup>-</sup> and O<sub>3</sub></i>			
26	O <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> → O <sub>3</sub> + e	5E-15	k
27	e + O <sub>3</sub> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O	1E-9	k
28	O <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>3</sub> + e	3E-10	k
29	O <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O	1E-10	k
30	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → 2O <sub>2</sub>	2E-7(300/T) <sup>0.5</sup>	k
31	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> + O	2E-7(300/T) <sup>0.3</sup>	k
32	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + O + O <sub>2</sub>	7.3E-10 exp(-11400/T)	e
33	O <sub>3</sub> + O → 2O <sub>2</sub>	1.8E-11 exp(-2300/T)	e

TABLE 8.3. Selected Third-Order Reaction Rate Constants for Oxygen Discharges

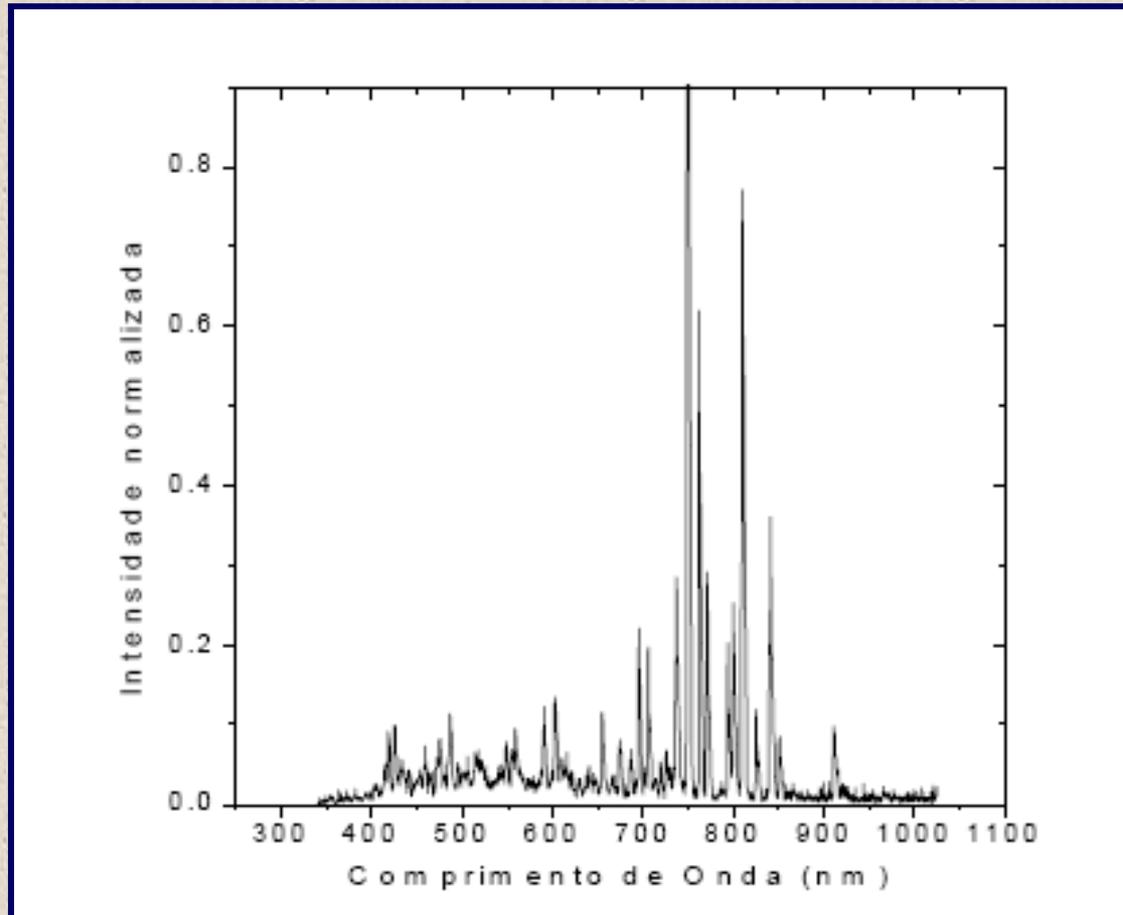
Number	Reaction	Rate Constant (cm <sup>6</sup> /s)	Source
<i>Reactions among e, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, and O<sup>-</sup></i>			
1	e + e + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → e + O <sub>2</sub>	1E-19(0.026/T <sub>e</sub> ) <sup>4.5</sup>	kc
2	e + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	6E-27(0.026/T <sub>e</sub> ) <sup>1.5</sup> , 1E-26	k,e
3	e + O + O <sub>2</sub> → O <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	1E-31	ke
4	O <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O + O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2E-25(300/T) <sup>2.2</sup>	k
5	O + O + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.45E-31T <sup>-0.63</sup>	k
		1.3E-32(300/T) exp(-170/T)	e
6	O + O + O → O <sub>2</sub> + O	6.2E-32 exp(-750/T)	e
<i>Addition of O<sup>+</sup></i>			
7	e + e + O <sup>+</sup> → e + O	1E-19(0.026/T <sub>e</sub> ) <sup>4.5</sup>	ke
8	e + O <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O + O <sub>2</sub>	6E-27(0.026/T <sub>e</sub> ) <sup>1.5</sup> , 1E-26	k,e
9	O <sup>-</sup> + O <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2E-25(300/T) <sup>2.2</sup> , 2E-25	k,e
10	O <sup>-</sup> + O <sup>+</sup> + M → O + O + M	2E-25(300/T) <sup>2.2</sup>	k
11	O <sup>+</sup> + O + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub>	1E-29	ke
<i>Addition of metastable O(<sup>1</sup>D)</i>			
12	O + O <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	9.9E-33	e
<i>Addition of selected reactions for metastable O<sub>2</sub><sup>+</sup>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>), O<sub>2</sub><sup>-</sup>, and O<sub>3</sub></i>			
13	e + O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	1.4E-29(0.026/T <sub>e</sub> ) × exp(100/T - 0.061/T <sub>e</sub> )	k
14	e + O <sub>2</sub> + O → O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O	1E-31	k
15	O <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	2E-25(300/T) <sup>2.5</sup>	k,e
16	O + O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	6.9E-34(300/T) <sup>1.25</sup> , 6.4E-35 exp(663/T)	k,e
17	O + O <sub>2</sub> + O → O <sub>3</sub> + O	2.15E-34 exp(345/T)	e
18	e + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	1.9E-30	e
19	e + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O → O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O	1E-31	e
20	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sup>+</sup> + M → O <sub>3</sub> + M	2E-25(300/T) <sup>2.5</sup>	e
21	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2E-25(300/T) <sup>2.5</sup>	e

# Diagnósticos ópticos



$$\lambda = 2\pi c / \omega$$

# Diagnósticos ópticos



Linhas de emissão observadas no plasma de  $^{18}\text{Ar}$

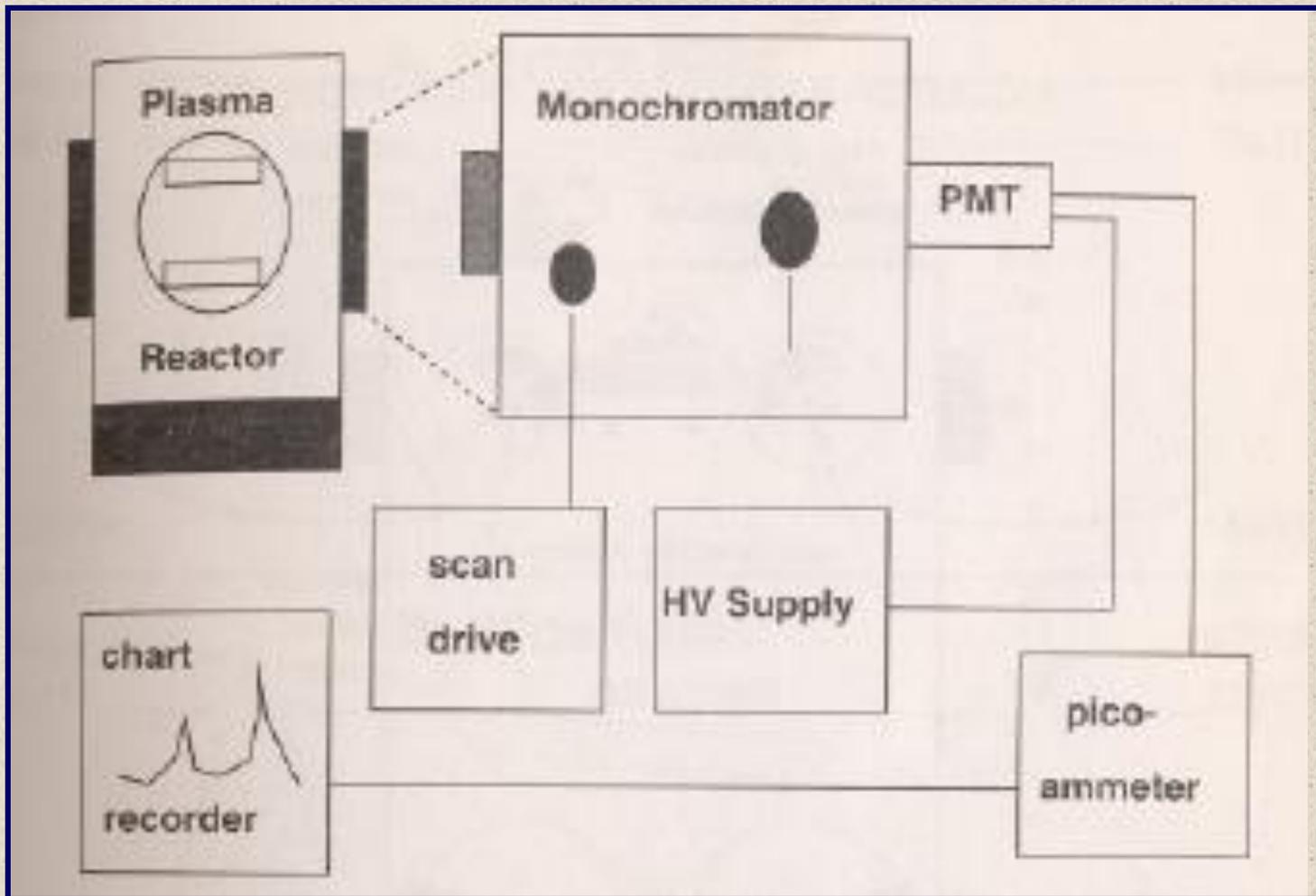
# Diagnósticos ópticos

Comprimento de onda (Å)	Energia (eV)	Transição
9657,78	12,90	$4s^3P_1 - 4p^1S_1$
8521,44	13,28	$4s^1P_1 - 4p^1P_1$
8115,31	13,1	$4s^3P_2 - 4p^3D_3$
8103,69	13,15	$4s^3P_1 - 4p^3D_1$
7635,11	13,16	$4s^3P_2 - 4p^1D_2$
7503,87	13,5	$4s^1P_1 - 4p^1S_0$
3948,98	14,68	$4s^3P_2 - 5p^3P_1$

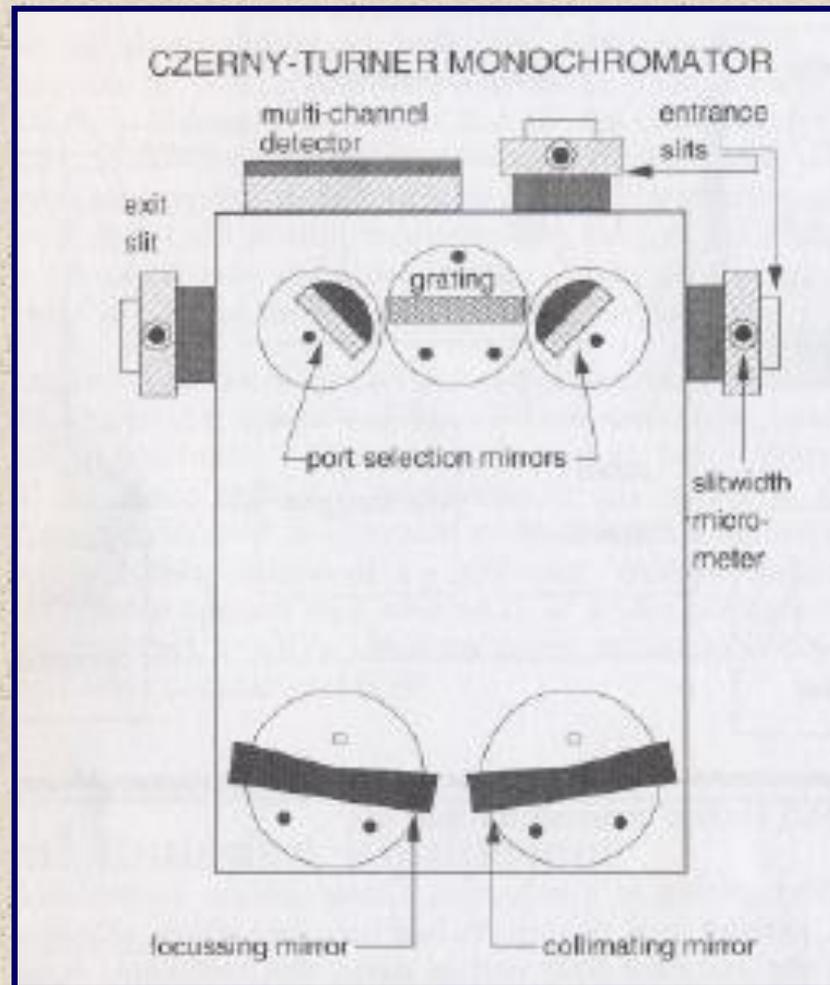
Tabela 2 – Comprimento de onda e energia da radiação emitida pelo  $^{18}\text{Ar}$  e sua transição eletrônica correspondente.

# Espectrometria

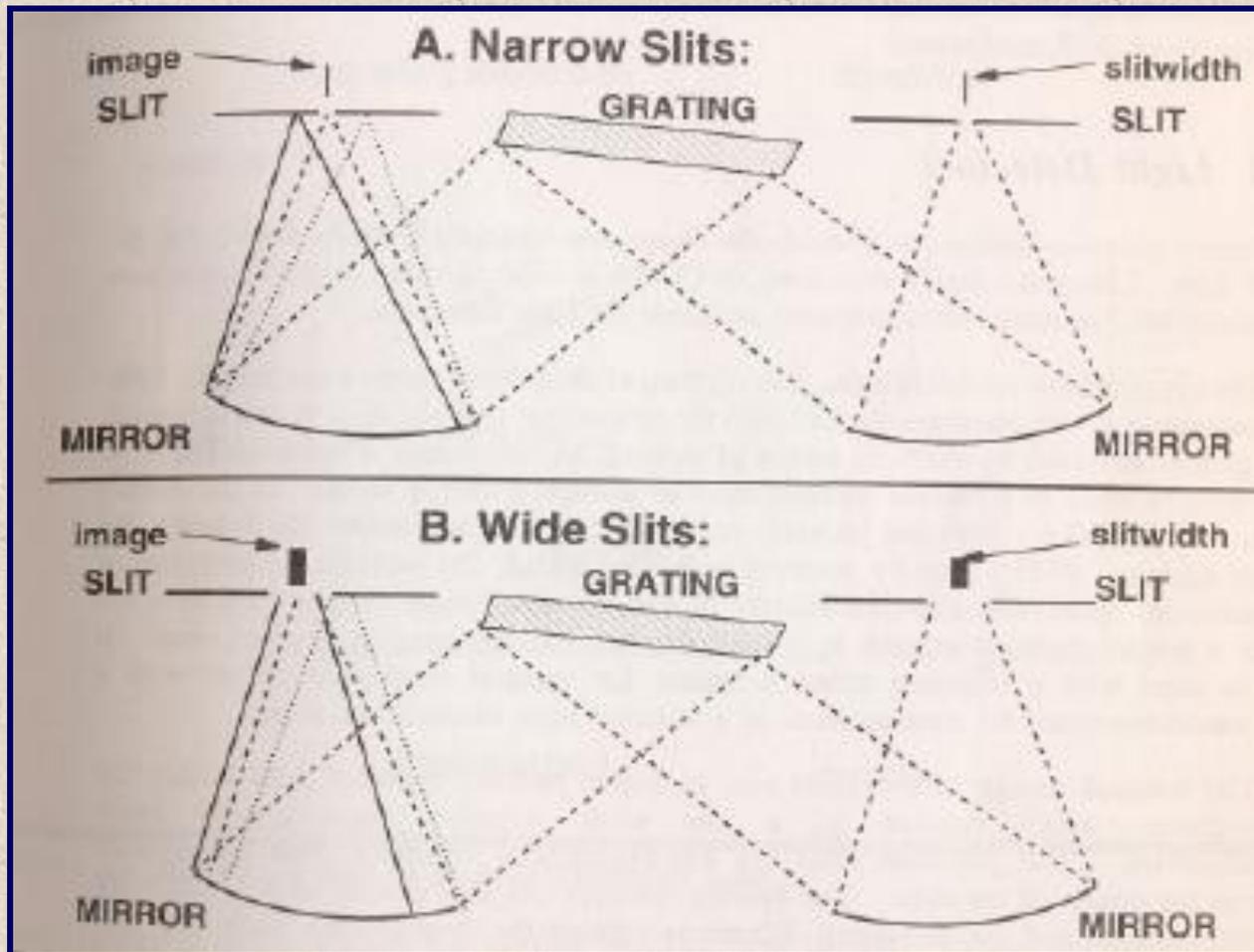
# Desenho esquemático de um espectrometro de emissão



# Desenho esquemático de um espectrometro de emissão



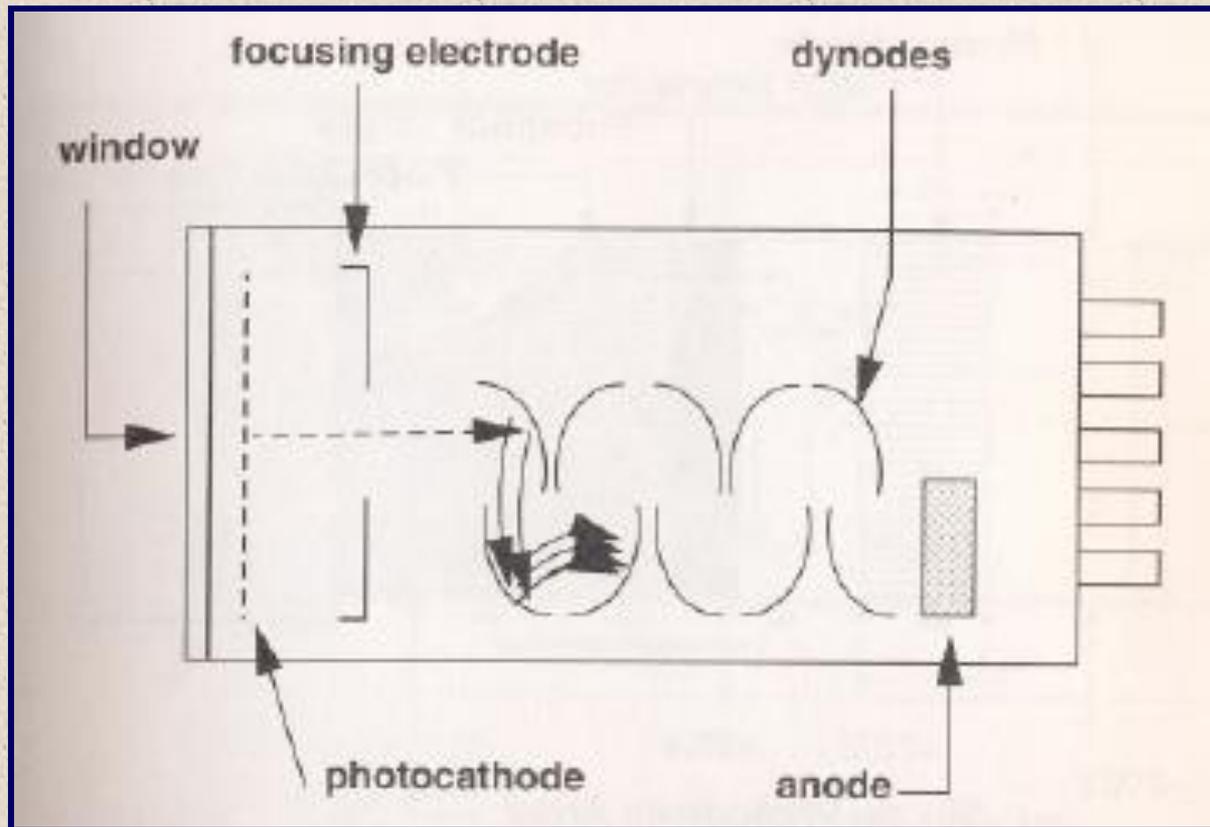
# Caminho óptico em um espectrofotômetro



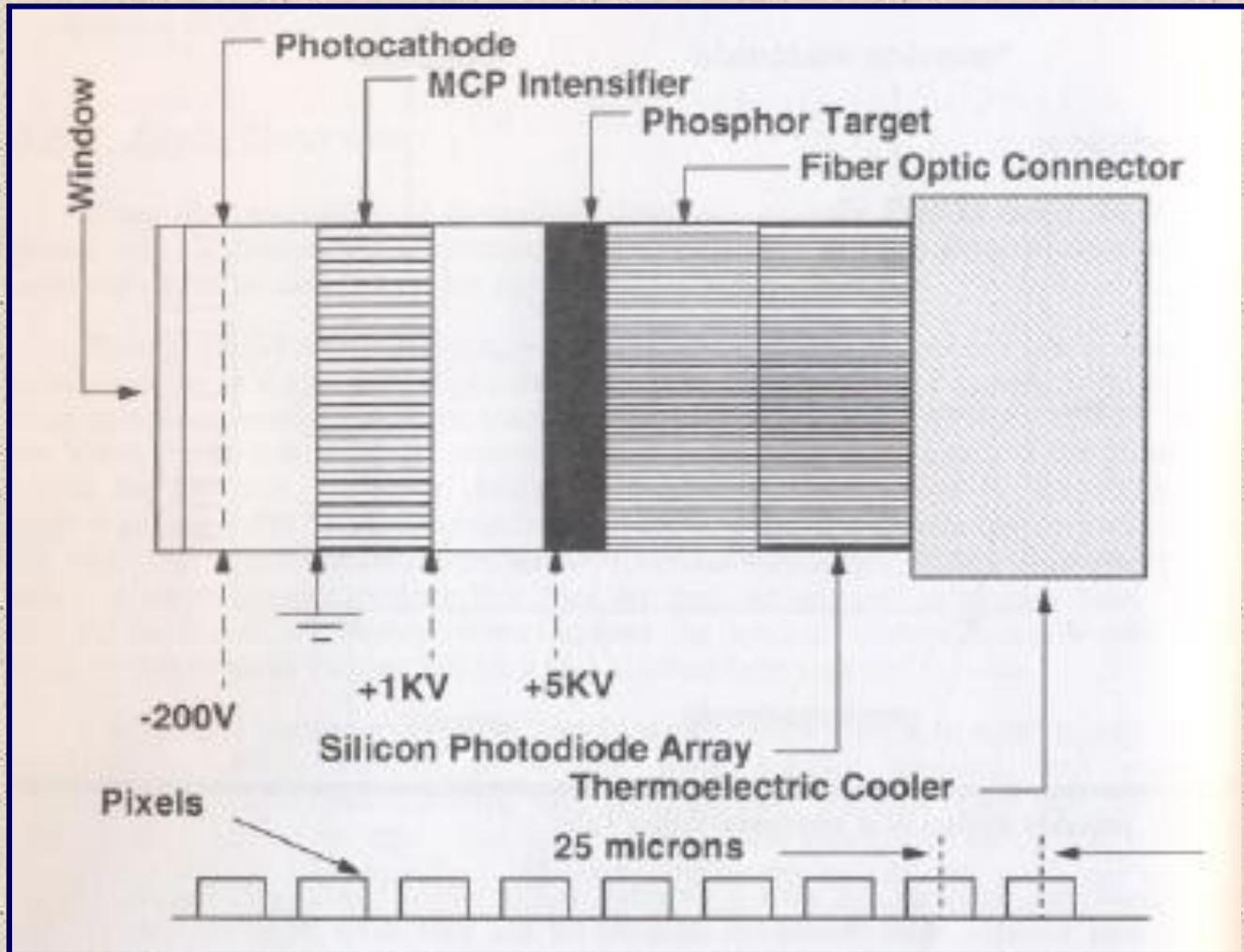
# Sistemas de detecção de luz

- Fotomultiplicadoras
- Fotodiodos

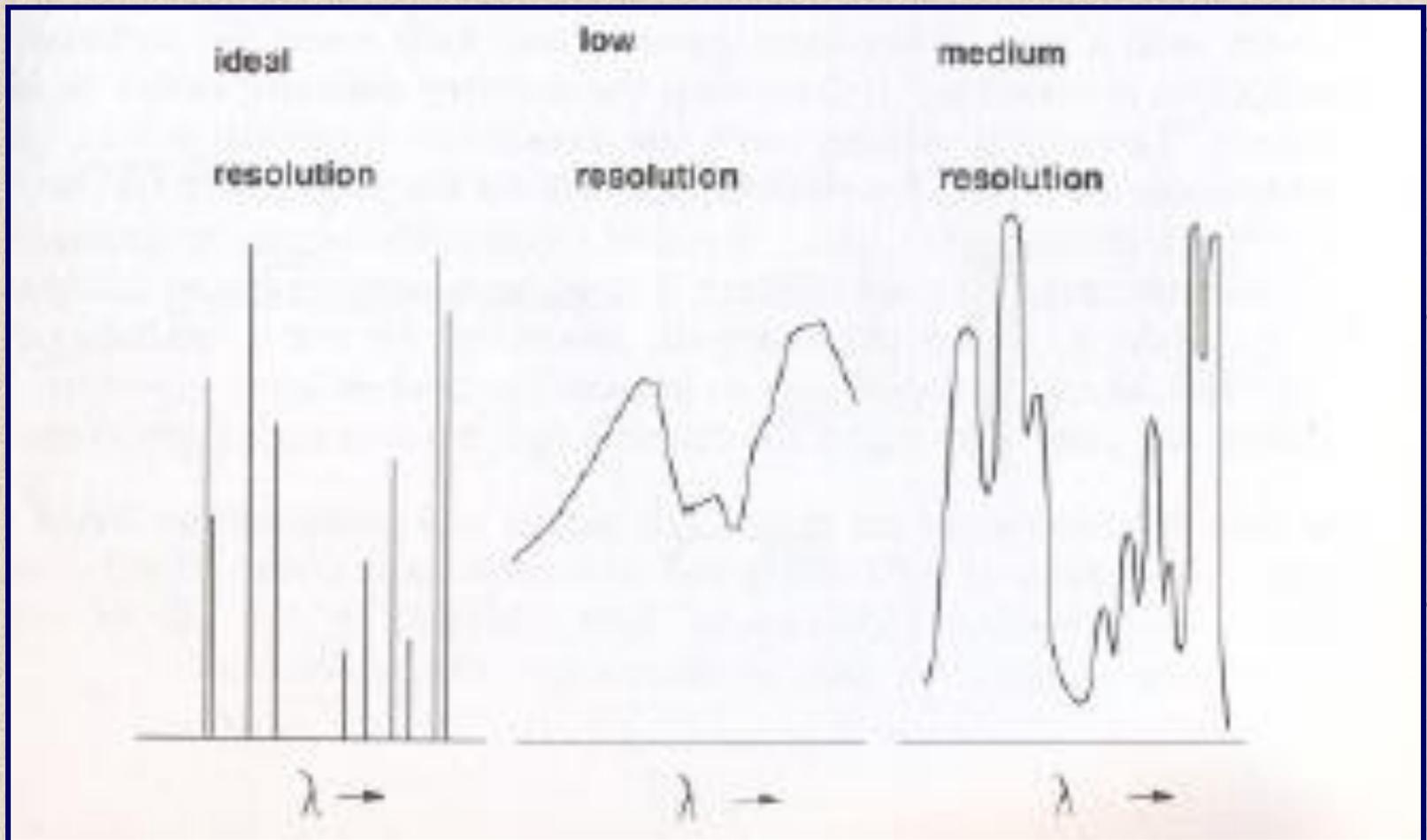
# Fotomultiplicadora



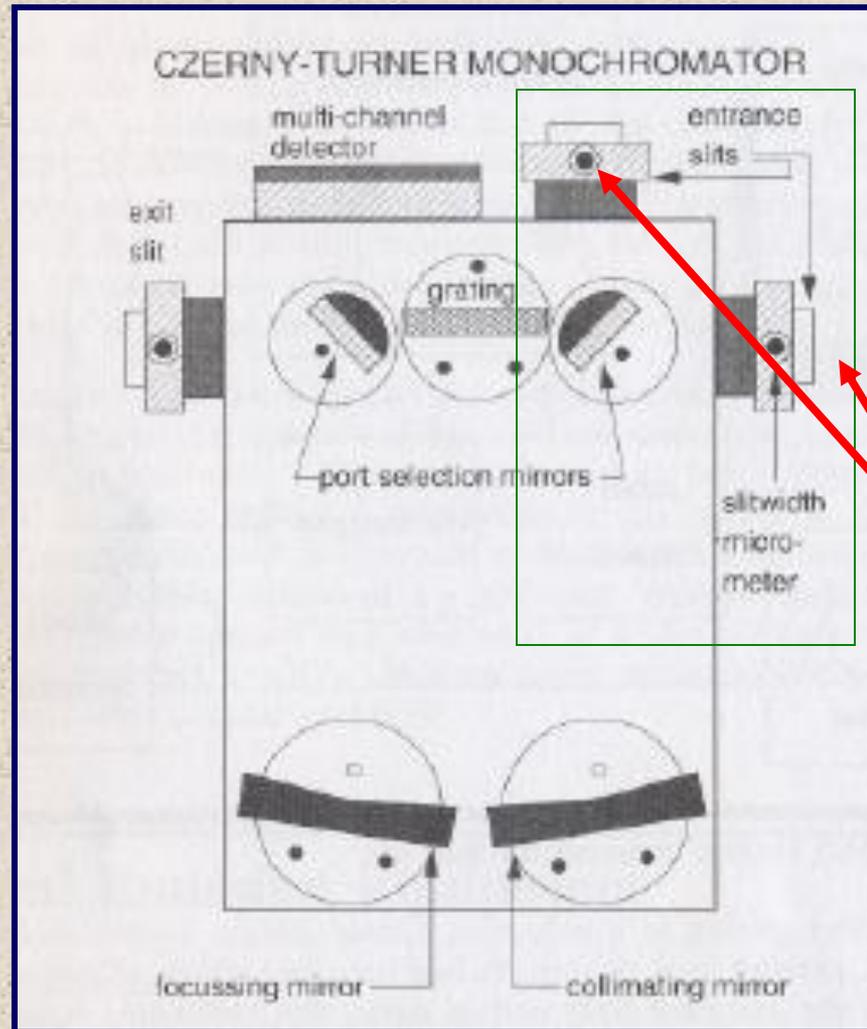
# Fotodiodos



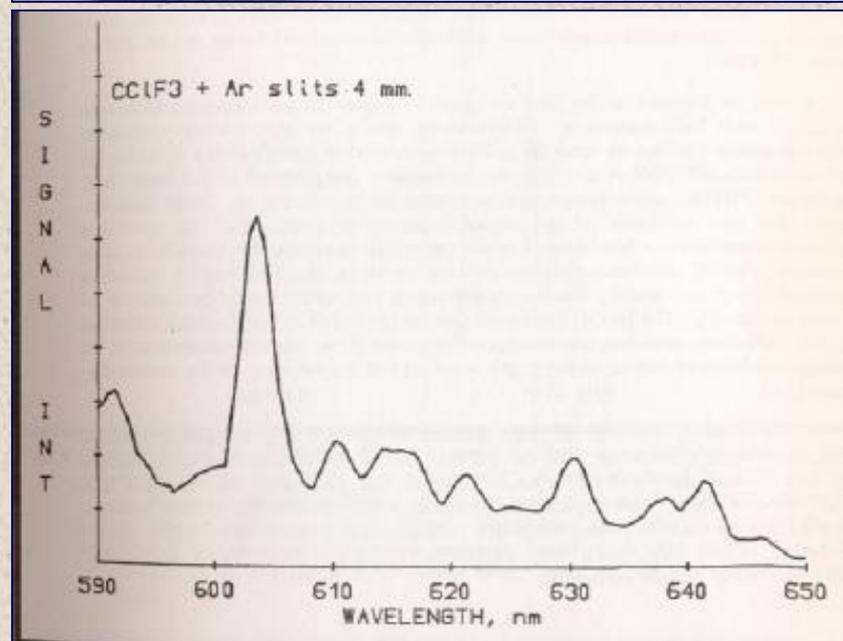
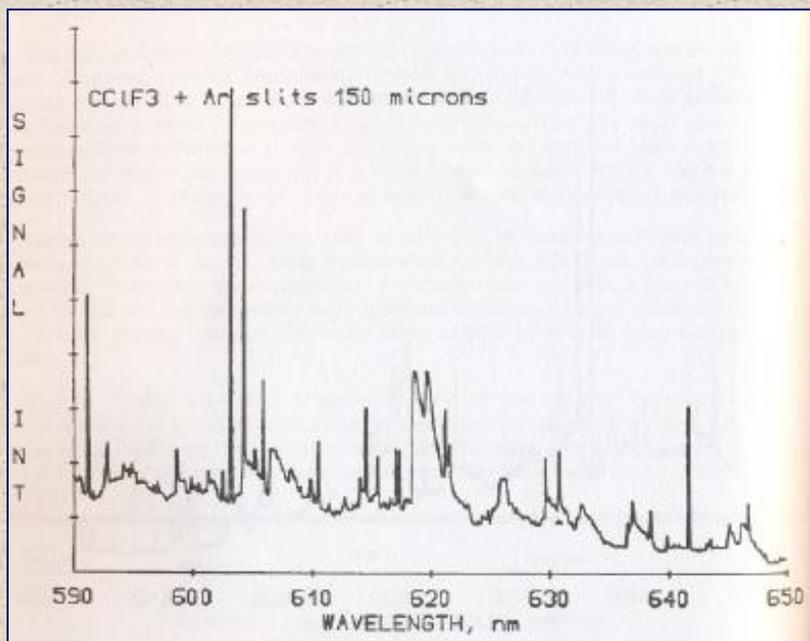
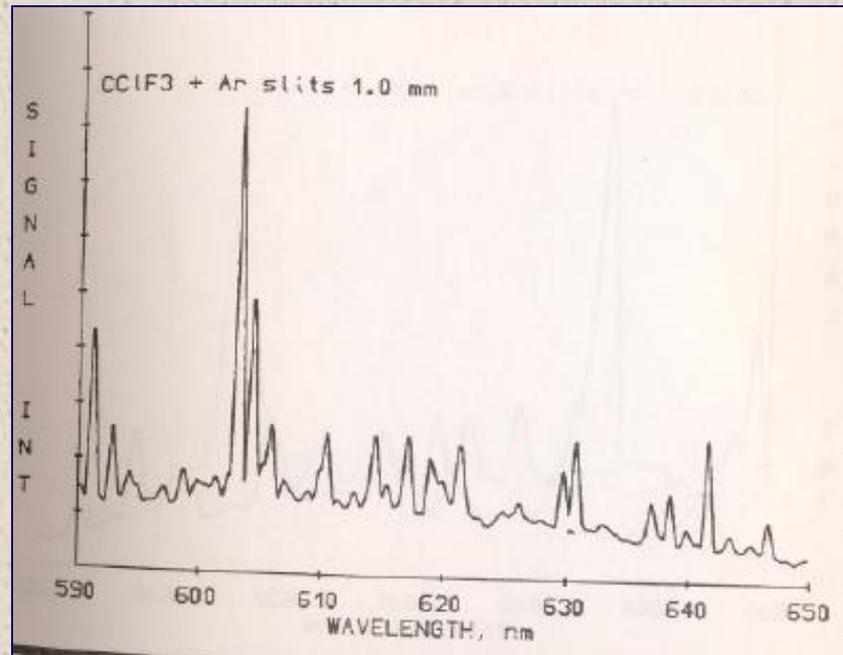
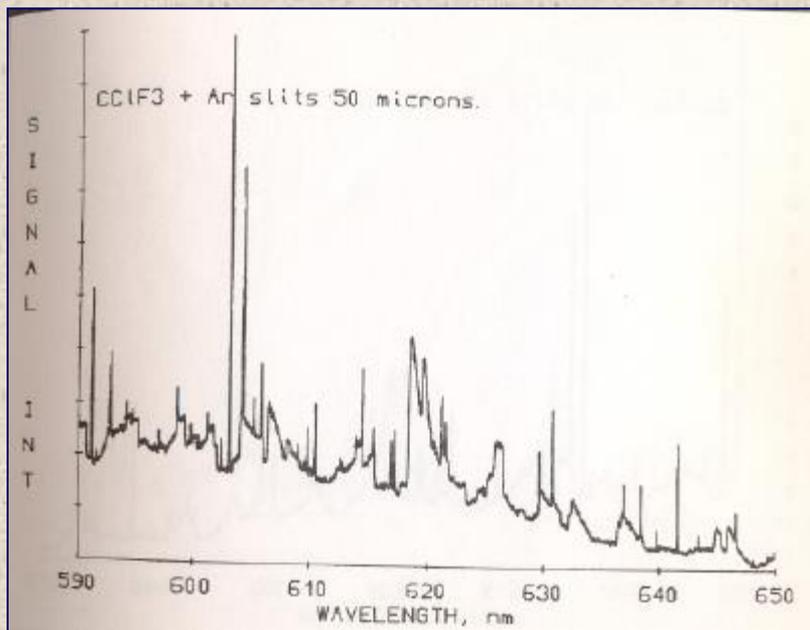
# Influência da resolução



# Correlação da resolução



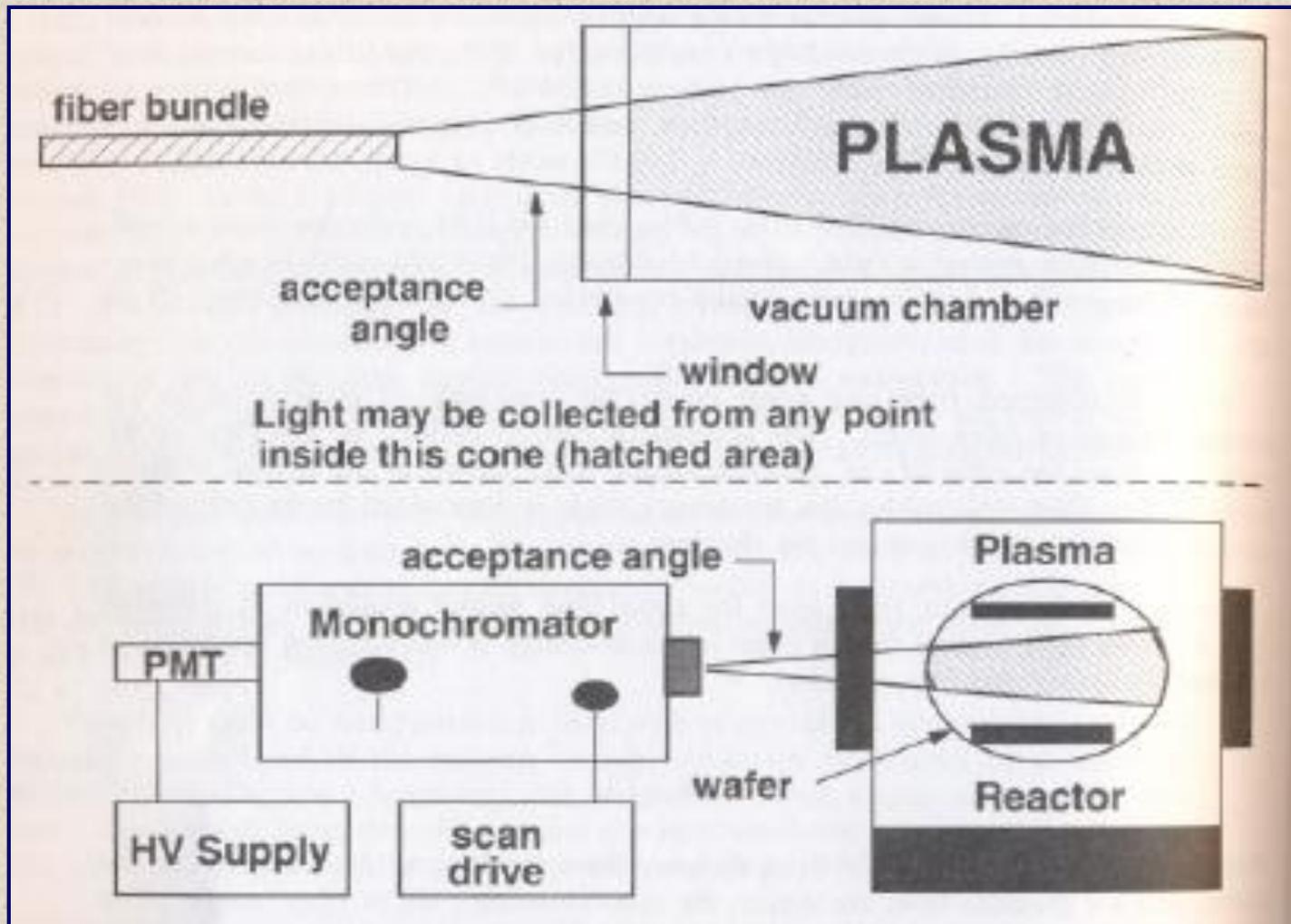
Aberturas



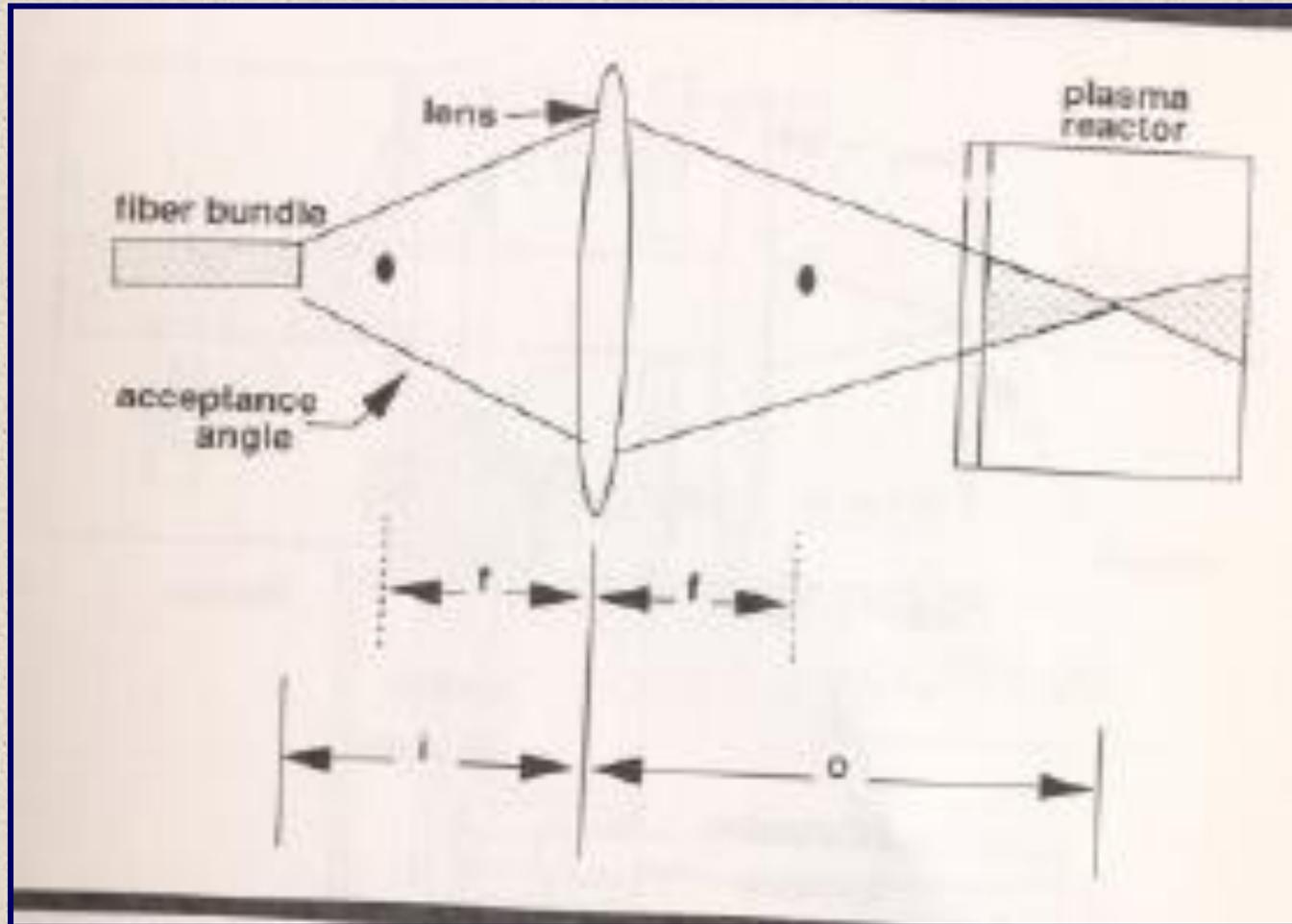
# Análise espacial em plasmas

Uma das principais vantagens dos sistemas de aquisição óptica em plasmas é a possibilidade de integrar as emissões do plasma de modo a obter uma imagem real do plasma e suas variações em todo o volume do plasma simultaneamente.

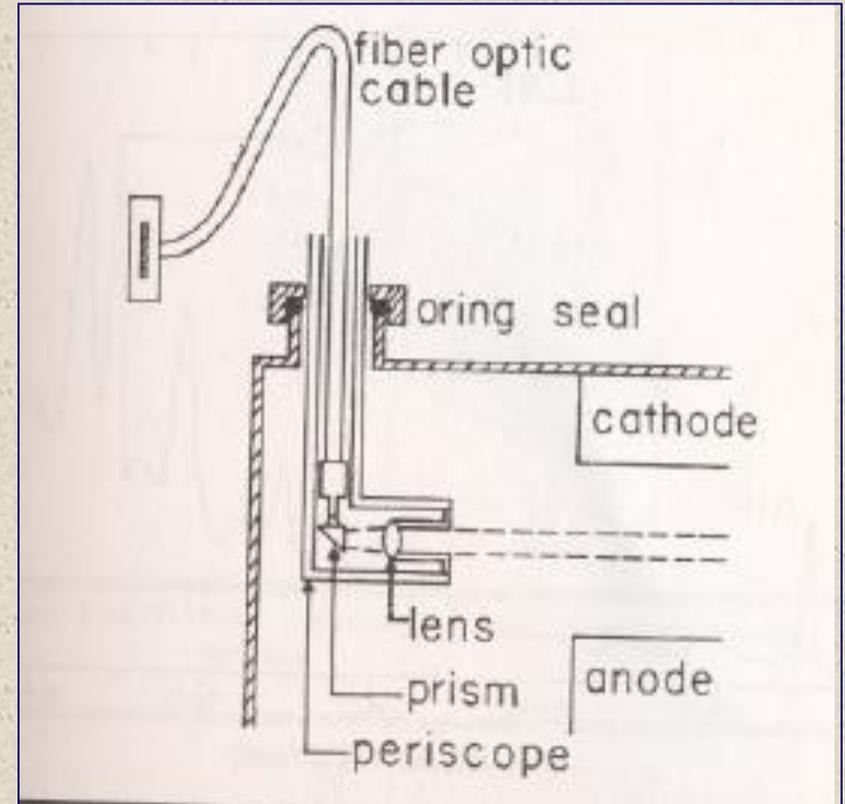
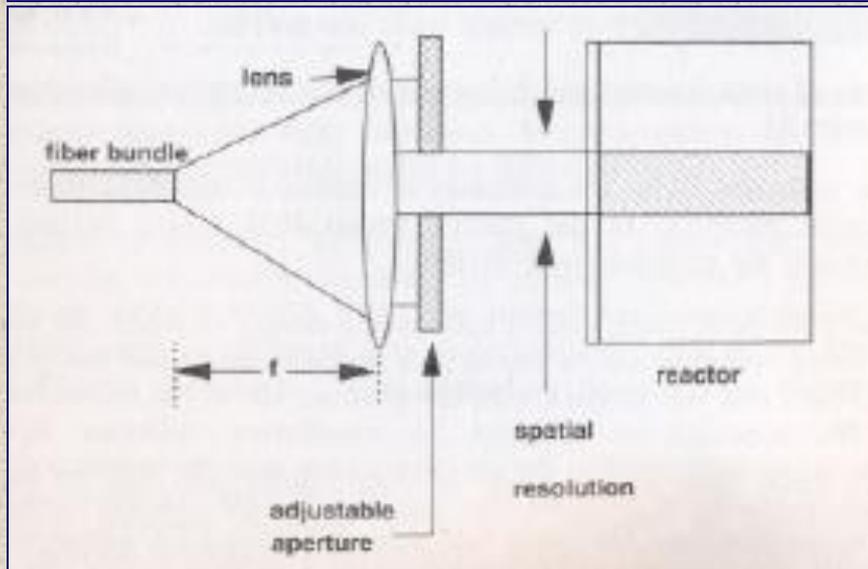
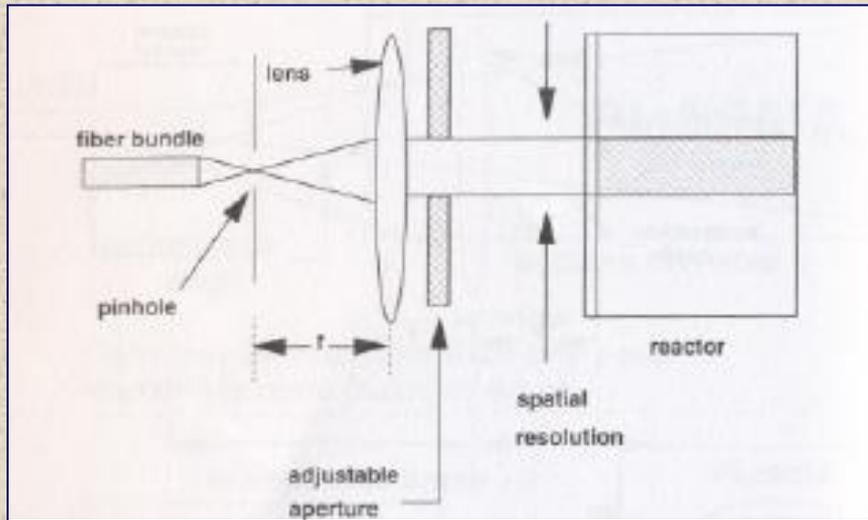
# Análise espacial em plasmas



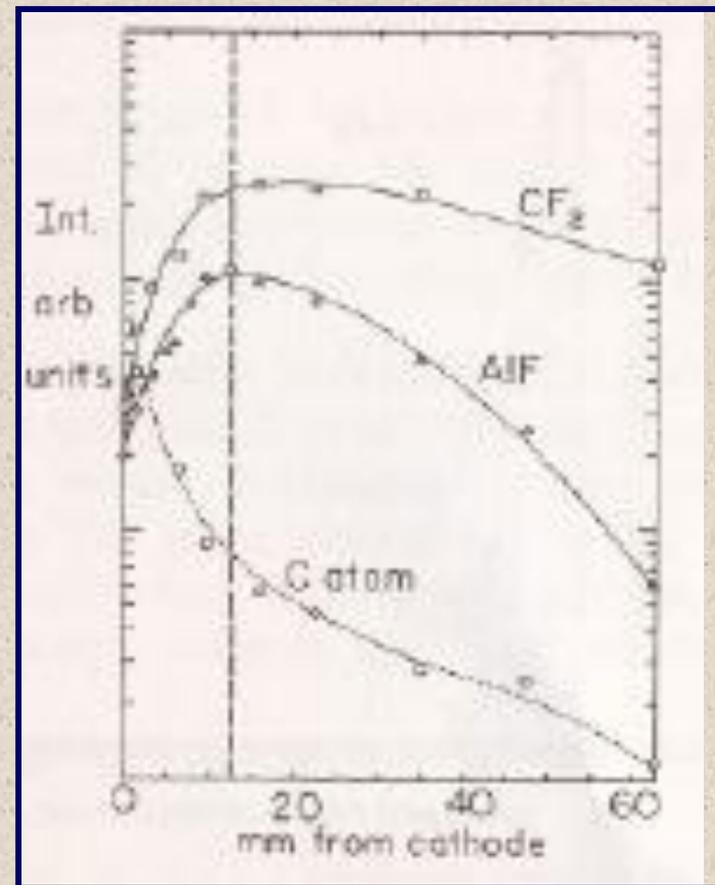
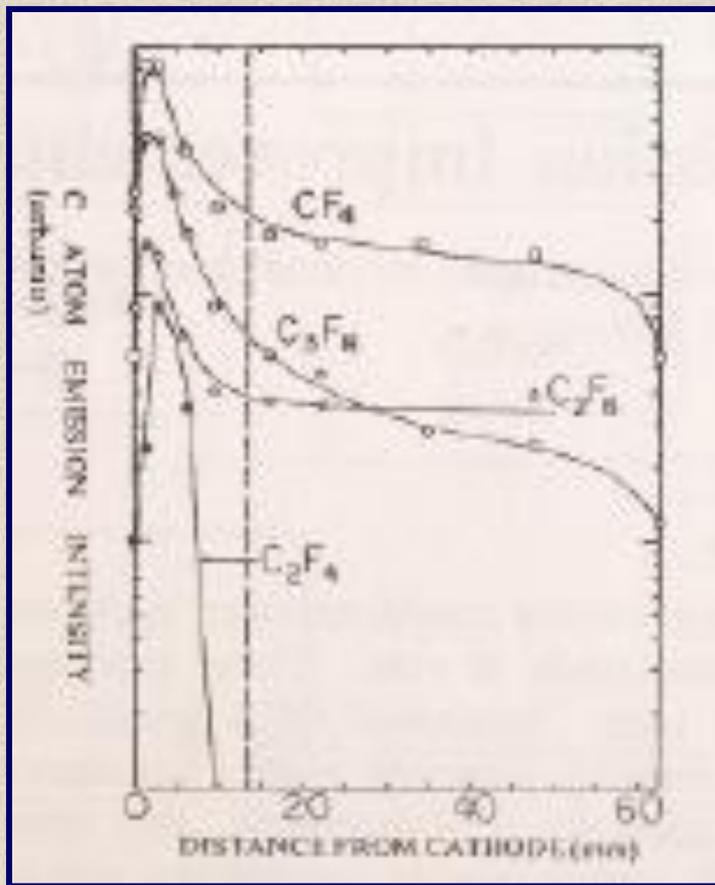
# Sistema óptico para integração da emissão do plasma



# Esquemas para resolução espacial do plasma

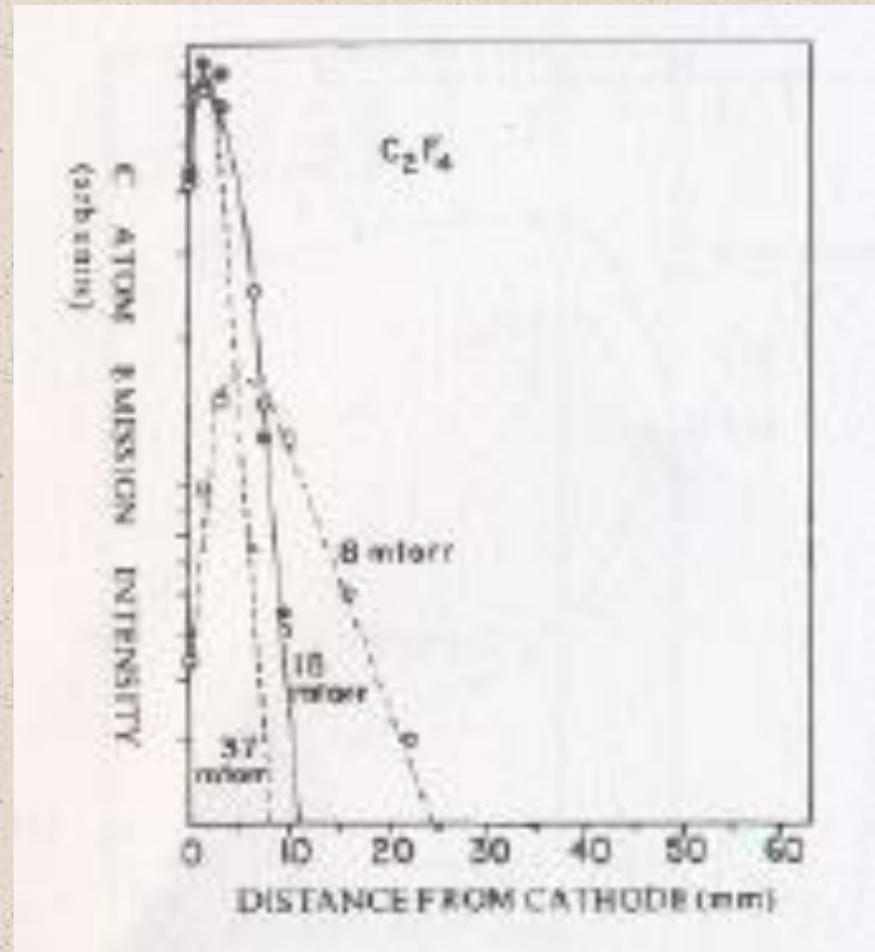


# Resultados de resolução espacial em processos de plasma



# Variações de distribuição no corpo do plasma

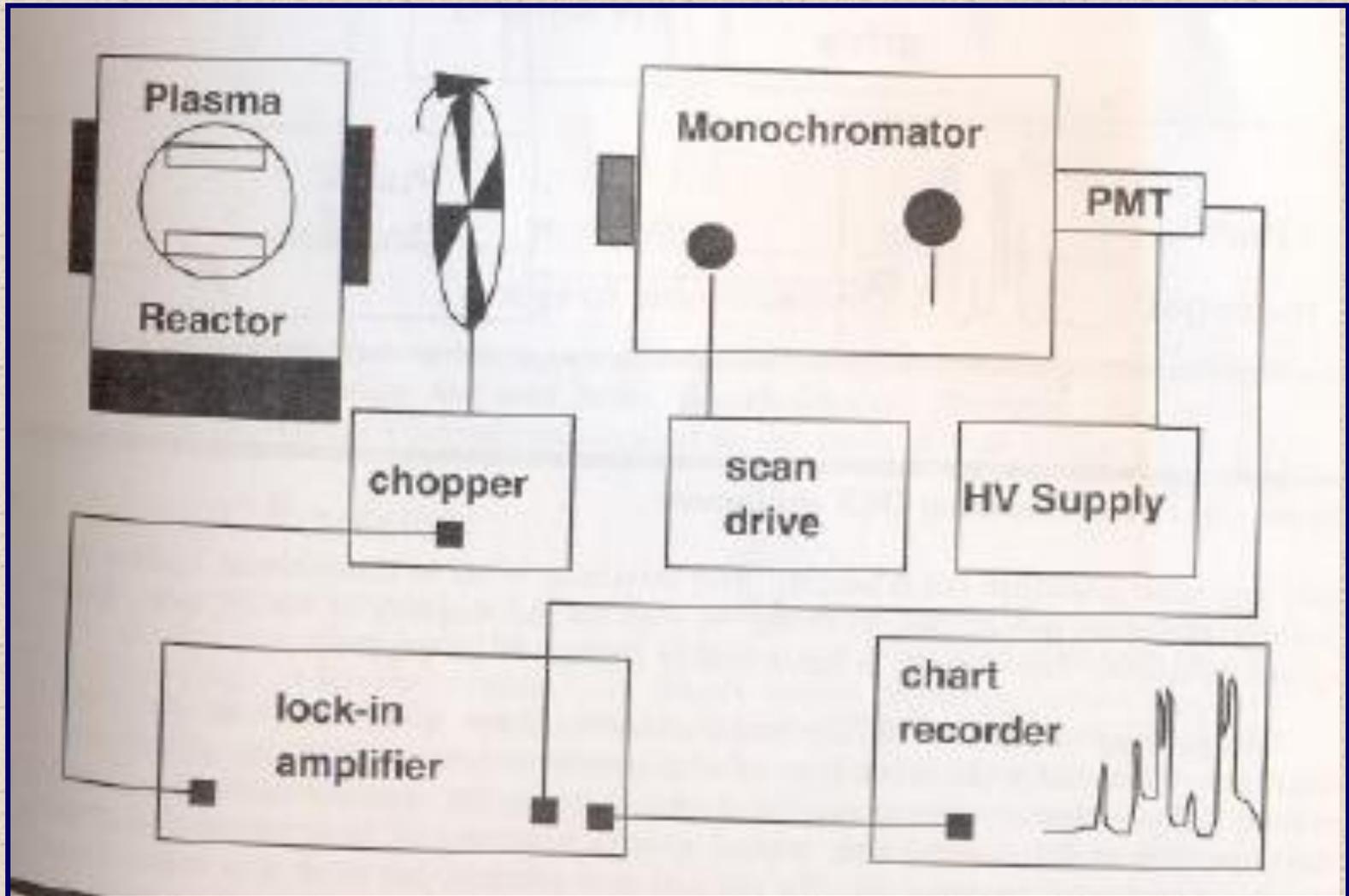
Varição da emissão do plasma em função da pressão e da distância dos eletrodos para um plasma de  $C_2F_4$ .



# Observação de transições no plasma

Uma metodologia para a análise de transições pode ser desenvolvida a partir da utilização de espectrofotômetros associados a um sistema de lock-in mecânico. Atualmente os sistemas mais complexos compreendem câmeras CCD com filtros digitais para a monitoração instantânea das transições em períodos ultracurtos nos plasmas.

# Observação de transições no plasma



# **Actinometria**

# Actinometria

Neste método um gás inerte é acrescentado em pequenas quantidades (5%) ao plasma de modo a padronizar as amplitudes da emissão, com isso é possível dissociar as variações das amplitudes do espectro das variações do plasma devido a interação com o material em processo.

# Actinometria

Utilizando a técnica de actinometria é possível relacionar a intensidade da emissão com a concentração das espécies químicas em um processo reativo.

# Relações Actinométricas

$$(F^*) = k_F (F)$$

$$(Ar^*) = k (Ar)$$

Assumindo-se que a ionização do Ar é constante e a taxa de emissão ( $k$ ) é conhecida temos:

$$k_x = \int n_e(E) v_e \sigma_x dE \text{ temos}$$

$$(F^*) / (Ar^*) = Q(F) / (Ar)$$

# Limites da actinometria

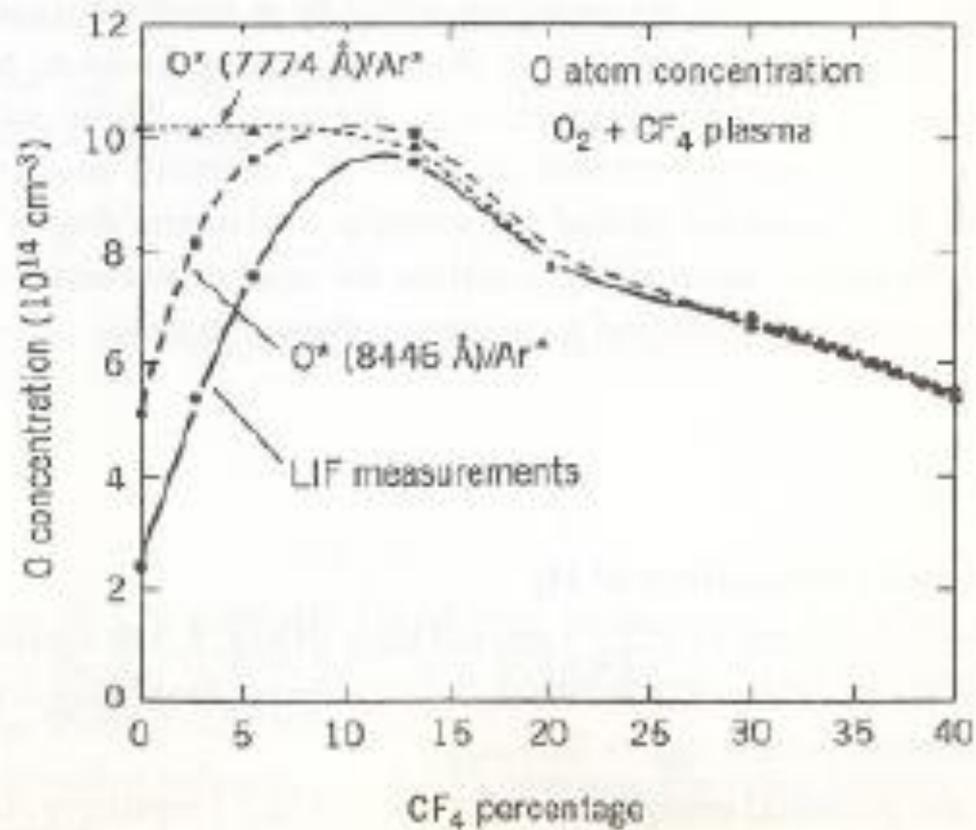
- Todas as espécies excitadas devem ser produzidas por impacto de elétrons a partir do estado fundamental.
- As espécies excitadas devem decair “unicamente” por emissão de luz.
- A seção de choque para elétrons do actinometro deve ser aproximadamente a mesma do resto das espécies do plasma.

# Limites da actinometria

Em alguns casos a actinometria não deve ser empregada, por exemplo:

- Nos casos da excitação dissociativa por impacto de elétrons. ( $O_2 + e \longrightarrow O^* + O$ )
- Quando a transferência de energia entre espécies é significativa. ( $X^* + M \longrightarrow X + M^*$ )
- Quando as seções de choque das espécies são muito diferentes.

# Actinometria



# Fluorecência induzida por laser

# Fluorecência induzida por laser

- Este método utiliza o espectrofotômetro e pode ser empregado em qualquer processo de espectrometria de materiais, mesmo quando não há a ionização. Neste método um feixe de laser de UV induz a excitação dos elementos da amostra, o decaimento destes materiais produz a luminescência capturada pelo espectrofotômetro.

# Outros métodos ópticos aplicados em processos de plasma

- Detecção de ponto final por espectrofotometria.
- Detecção de ponto final por espalhamento laser.
- Interferometria
- Determinação de tamanho de partículas por espalhamento de laser.