

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA POR PAULO HENRIQUE  
DE GODOY E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 27/03/97

ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

# **Construção de um equipamento de plasma de arco DC para múltiplos fins**

Autor : Paulo Henrique de Godoy

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Co-Orientador: Prof. Dr. Yoshikazo Ernesto Nagai

03/97

G548c

31618/BC

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

# **Construção de um equipamento de plasma de arco DC para múltiplos fins**

Autor : Paulo Henrique de Godoy

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Co-Orientador: Prof. Dr. Yoshikazo Ernesto Nagai

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1997

S.P. - Brasil



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TIVUNICAMP
V.	G 548c
EX	
NUMERO DC/	31638
PREÇO	282,97
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	16/09/97
N.º CDU	

CM-00100426-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G548c      Godoy, Paulo Henrique de  
 Construção de um equipamento de plasma de arco DC para múltiplos fins / Paulo Henrique de Godoy.-- Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientadores: Carlos Kenichi Suzuki, Yoshikazo Ernesto Nagai.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Plasma de baixa temperatura. 2. Plasma (gases ionizados). 3. Estabilidade do plasma. 4. Diamante. 5. Filmes finos de diamante. I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Nagai, Yoshikazo Ernesto. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Dissertação de Mestrado**

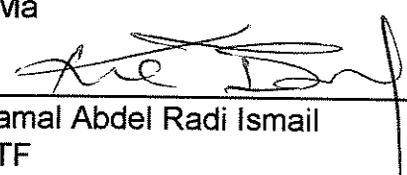
**Construção de um equipamento de  
plasma de arco DC para múltiplos fins**

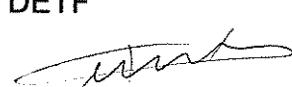
Autor : Paulo Henrique de Godoy

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Co-Orientador: Prof. Dr. Yoshikazo Ernesto Nagai

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente  
FEM - DEMa

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Kamal Abdel Radi Ismail  
FEM - DETF

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Gilberto de Matos Gualberto  
IFGW - DFA

Campinas, 27 de março de 1997

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho à meus queridos pais  
e minha noiva Viviane  
pelas palavras de incentivo e confiança.

## **Agradecimentos**

Este trabalho não poderia ter terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Aos meus pais José Antonio e Maria Regina pelo incentivo em todos os momentos da vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki pela confiança em mim depositada e conselhos técnicos, ao meu co-orientador Prof. Dr. Yoshikazo Ernesto Nagai pelas horas de discussão técnica e conselhos.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais pelo acesso aos laboratórios e facilidades necessárias à conclusão do projeto, ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa.

Ao Dr. Delson Torikai pelas discussões técnicas ao longo do trabalho, ao Dr. Armando Shinohara pelas discussões a respeito da caracterização das amostras, ao Eng<sup>o</sup> Edson Haruhiko Sekiya pelas palavras de incentivo e idéias, à química Noemia Watanabe pelo auxílio nas medidas de raio-x, às Sras Rita Jacon e Cláudia Aoki do Laboratório de Caracterização de Materiais, pelo auxílio nas micrografias eletrônicas e conselhos sobre polimento de materiais e à todos os integrantes do laboratório de quartzo e diamante pelo companheirismo e amizade demonstrados neste período.

*Mais vale um pássaro na mão que  
dois voando*

## Conteúdo

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Equipamentos geradores de plasma por descarga de arco	4
2.2 Aplicação na deposição de filmes finos	6
2.3 Aplicação na resolução dos problemas de meio ambiente	9
3 PLASMA DE ARCO	15
3.1 Introdução	15
3.2 Plasma de arco DC	15
3.2.1 A natureza elétrica do plasma	17
3.2.2 Energias de ionização envolvidas no estado de plasma	21
3.2.3 Requisitos especiais devido à alta densidade de potência	22
3.2.4 Estado termodinâmico do plasma	22

4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
4.1	Reator Experimental	24
4.1.1	Câmara de Reação	25
a.	Corpo	25
b.	Suporte do eletrodo	36
c.	Suporte do substrato	38
d.	Entrada dos Gases	41
4.1.2	Fonte de Potência	43
4.1.3	Sistema de Controle dos gases	49
4.1.4	Sistema de controle dos gases da exaustão	53
4.2	Limpeza da câmara	53
4.3	Controle da Temperatura	54
4.4	Procedimento inicial para ignição	54
4.5	Operação do reator	55
4.6	Preparação do substrato	55
4.7	Preparação da mistura de gases	56
4.7.1	Mistura controlada por pressão	56
4.7.2	Mistura controlada por fluxômetro eletrônico	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	Parâmetros experimentais do plasma	59
5.2	Experiência de deposição	69

5.2.1	Introdução	69
5.2.2	Deposição em Molibdênio	69
5.2.3	Deposição em Silício	79
6	CONCLUSÕES	82
7	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
	ANEXO 1	89
	ANEXO 2	90

## Resumo

GODOY, Paulo Henrique de, *Construção de um equipamento de plasma de arco DC para múltiplos fins*, Campinas, : Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 90 p. Dissertação (Mestrado)

O gerador de plasma é um equipamento que permite estabelecer elevadas temperaturas, da ordem de 5000 à 50000 K, sendo esta tecnologia altamente versátil para aplicações avançadas. Este equipamento possui como característica, flexibilidade no tocante à mudança de sua configuração, podendo ser empregado em uma vasta gama de aplicações práticas, dentre elas podemos citar o crescimento sustentável através da utilização para solução em problemas do meio-ambiente e a deposição de filmes finos.

Neste trabalho de dissertação, apresenta-se a construção e operação de um reator de plasma gerado por descarga elétrica DC do tipo arco, de relativa simplicidade e baixo custo da instrumentação. Parâmetros elétricos do arco foram medidos para os plasmas de hidrogênio e argônio. Dados foram analisados sobre a estabilidade elétrica do arco para aplicações que requeiram maior estabilidade da chama. A elevada brilhância e potência encontrados à medida que aumenta-se a pressão de trabalho indicam um aumento na temperatura.

Como aplicação desta tecnologia, preparou-se dois tipos de substratos, molibdênio e silício(111), para um ensaio de deposição de filmes finos de diamantes. Muito embora tenhamos encontrado dificuldades com relação às leituras de temperatura e estabilidade total do plasma, os ensaios detectaram indícios do crescimento de diamante no substrato de silício e no substrato de molibdênio apenas o crescimento de uma camada intermediária de carbeto de molibdênio.

Portanto, este reator mostrou-se de aplicação tecnicamente viável para a deposição de filmes finos e, devido à sua flexibilidade, podemos estendermos sua aplicação para outras áreas de conhecimento com pequenas alterações no projeto.

## Abstract

GODOY, Paulo Henrique, *Construction of a DC arc Plasma reactor for Multiple Purposes*, Campinas, : Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 90 p. Dissertação (Mestrado)

Plasma generator is a device that provide us get high temperatures, in the range of 5000 K to 50000 K, being extremely changing technology for advanced applications. This equipment has high flexibility because its configuration is changeable and it has many practical applications. Among these we can list ecological problems and thin films deposition.

In this thesis the construction and operation of a DC arc discharge plasma reactor with simple design and low cost have been developed. The electrical parameters were measured for argon and hydrogen plasmas. Arc stability data was obtained and analyzed for uses in application that requires more stable flame. The high brilliance and power were delivered by the plasma by the raising work pressure, pointing to an increase of the plasma temperature.

As an example of technological application we prepared two types of substrates, silicon (111) and molybdenum for diamond thin film deposition. Beside we have found some difficulties with the correct reading and control of the substrate temperature and plasma stability, these tests detected some signs of diamond growth on silicon substrate and on molybdenum only an intermediate layer of  $\text{Mo}_2\text{C}$  were found.

We have shown that this reactor is technically applicable for thin films deposition. Due its flexibility it can be extended to others applications with small changes on its configuration.

## Lista de Figuras

Fig. 1. Experiência realizada por Sir Dave	16
Fig. 2. Esquema ilustrativo dos componentes do arco elétrico	18
Fig. 3. Comportamento incomum da coluna de plasma	20
Fig. 4. Desenho esquemático do conjunto do reator montado	25
Fig. 5. Desenho esquemático em corte do corpo da câmara de reação	27
Fig. 6. Detalhe da refrigeração da lateral da câmara	28
Fig. 7. Detalhe do fundo da câmara	28
Fig. 8. Passante elétrico para o termopar	29
Fig. 9. Desenho esquemático do visor da câmara	30
Fig. 10. Fotografia da lateral da câmara	31
Fig. 11. Câmara de baixa pressão com toda a instrumentação periférica	32
Fig. 12. Esquema dos cortes esquemáticos tomados na tampa	33
Fig. 13. Corte A-A da tampa da câmara de baixa pressão	34
Fig. 14. Corte B-B da tampa da câmara de baixa pressão	34
Fig. 15. Detalhe do passante elétrico do terceiro eletrodo	35
Fig. 16. A tampa montada	36
Fig. 17. Desenho esquemático do suporte do eletrodo	37
Fig. 18. Fotografia do suporte do eletrodo	38
Fig. 19. Desenho esquemático do suporte do substrato	39
Fig. 20. Fotografia do suporte do substrato	40

Fig. 21. Desenho esquemático da entrada de gases	41
Fig. 22. Fotografia da entrada de gases	42
Fig. 23. Transformador empregado no projeto	43
Fig. 24. Projeto da fonte eletrônica de potência	45
Fig. 25. Circuito de baixa tensão com potência de 5 kW	46
Fig. 26. Circuito disparador do arco	47
Fig. 27. Resistência de estabilização do projeto	48
Fig. 28. Conjunto completo da fonte DC	49
Fig. 29. Esquema do calibrador dos rotâmetros	50
Fig. 30. Fluxômetro eletrônico de massa	51
Fig. 31. Fotografia do painel dos gases	52
Fig. 32. Fotografia do Venturi	53
Fig. 33. Equipamento para mistura de gases fora da linha direta	57
Fig. 34. Curva da estabilidade para 3 resistências diferentes	61
Fig. 35. Gráfico da estabilização da corrente para o plasma e argônio: efeito da pressão	62
Fig. 36. Gráfico da estabilização da tensão para o plasma de argônio: efeito da pressão	62
Fig. 37. Diâmetro da zona luminosa em função da pressão	64
Fig. 38. Fotografias do plasma em cada 4 pressões diferentes	65
Fig. 39. Gráfico da estabilização da tensão para o plasma de hidrogênio: efeito do fluxo	66
Fig. 40. Plasma de hidrogênio não estabilizado	68
Fig. 41. Plasma de hidrogênio parcialmente estabilizado	68
Fig. 42. Difratograma do substrato de Molibdênio	74
Fig. 43. Difratograma da deposição em Mo-1	75
Fig. 44. Difratograma da deposição em Mo-2	76
Fig. 45. Parâmetros elétricos/temperatura para deposição em Mo-1	77

Fig. 46. Micrografias da amostra Mo-01	78
Fig. 47. Micrografias da amostra Mo-02	78
Fig. 48 Difratoograma da deposição em Si-7	80
Fig. 49. Micrografias da amostra Si-07	81

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1. Gases presentes no sistema de exaustão do reator	11
Tabela 2. Resultados do tratamento de cinzas pela tecnologia de plasma	12
Tabela 3. Parâmetros de deposição para as amostra Mo-01 e Mo-02	70
Tabela 4. Resultados obtidos por difração de raios-x das amostras	70
Tabela 5. Condições de deposição da amostra Si-07	79

## Nomenclatura

### *Letras Latinas*

<b>B</b> - intensidade do campo magnético presente no arco	[T]
<b>d</b> - diâmetro interno do calibrador de rotâmetros	[m]
<b>F</b> - força de Lorentz	[N]
<b>h</b> - altura percorrida pelo marcador do calibrador de rotâmetros	[m]
<b>J</b> - densidade de corrente no arco	[A/m <sup>2</sup> ]
<b>t</b> - tempo gasto durante o deslocamento da haste entre dois pontos definidos	[s]
<b>V</b> - Vazão dos gases	[sccm]

### *Abreviações*

<b>DC</b> - Corrente contínua
<b>MSW</b> - “municipal solid waste” (efluentes sólidos municipais)
<b>SSW</b> - “sewage sludge waste”
<b>TEM</b> - microscopia eletrônica de transmissão
<b>sccm</b> - centímetros cúbicos por minuto sob condições normais de temperatura e pressão

# Capítulo 1

## Introdução

*Tecnologia de plasma* é o nome que se dá às aplicações do plasma na ciência e na indústria, sendo um dos mais poderosos e versáteis meios de se obter altas temperaturas. Os equipamentos que fazem uso da tecnologia de plasma, chegam a obter temperaturas na faixa de 5000 à 50000 K, e possuem muitos usos práticos, como por exemplo a deposição de filmes finos, produção de pós metálicos [1,2], análise de elementos químicos [3] dentre muitas outras, sendo que, atualmente, as questões ambientais tem ganho cada vez mais relevância [4].

O uso comercial da tecnologia de plasma em aparelhos de pequeno porte (como em corte de materiais, soldagem, análises químicas) e o aparecimento de grandes equipamentos geradores de plasma (auto-fornos industriais) já está bem estabelecida, sendo a indústria do aço, a maior utilizadora desta tecnologia.

A formação do plasma propriamente dito em um equipamento gerador de plasma, pode ocorrer de várias maneiras diferentes, dentre elas, rádio-frequência, microondas, sendo a mais comum, como o resultado da passagem de uma corrente elétrica através de um meio gasoso ionizado. Este meio gasoso ionizado é apropriadamente chamado de plasma, o quarto estado da matéria. Este termo foi introduzido na física de descargas gasosas por um físico chamado *Irving Langmuir* no ano de 1928 [5].

Dentre algumas das aplicações que atualmente vem dispensando grande interesse científico e tecnológico, podemos citar a deposição de filmes de diamante sintético e as aplicações ligadas à solução de problemas ambientais. O diamante é um dos poucos materiais (talvez único) que alia propriedades como elevada dureza, inércia

química, alta taxa de dissipação térmica, dentre outras, que não são nem sequer igualada pelos materiais conhecidos [6,7]. Atualmente, a deposição de filmes de diamante sintético a partir da fase vapor vem ganhando espaço nas instituições de pesquisa e em empresas de alta tecnologia [8,9], por ser uma tecnologia de menor custo operacional e maior flexibilidade, existindo a possibilidade de se depositar filmes em superfícies planas ou tridimensionais. Um dos fatores que limitam esta tecnologia é a sua baixa taxa de deposição do filme de diamante e, em alguns casos, a qualidade ruim do filme de diamante quando comparadas com o método de alta pressão e alta temperatura (HPHT). A tecnologia de plasma é aplicável neste setor principalmente devido à possibilidade de se estabelecer uma alta taxa de dissociação dos gases, por causa da elevada temperatura obtida no plasma, possibilitando um ambiente propício para o crescimento de filmes de alta qualidade sob altas taxas de deposição. Neste sentido, ao prover-se um substrato com uma atmosfera rica em radicais ( $\text{CH}_x$ , H, ...) e mante-lo à uma temperatura e uma saturação de radicais apropriada, inicia-se o processo de crescimento do filme de diamante [10-12]. É um campo relativamente recente, com início das pesquisas na década de 50 com grupos americanos e russos, tendo poucos avanços nas décadas de 60 e 70. Somente na década de 80, após a entrada de grupos japoneses, é que a área teve avanços substanciais [13-14]. A tecnologia de plasma gerado por descarga elétrica DC do tipo arco (uma descarga elétrica de corrente contínua entre dois eletrodos é usada como fonte de energia para a criação do estado de plasma) foi primeiramente aplicada em 1988 por Hirose et. al. [15], sendo bem estabelecida na forma de jato de plasma onde se obtém as maiores taxas de deposição para as técnicas que empregam baixas pressões [16].

Outra aplicação que atualmente vem ganhando importância estratégica junto à instituições de pesquisa, empresas e instituições governamentais, são as aplicações que envolvem a solução de problemas ambientais. Existe uma gama enorme de possibilidades de aplicação desta tecnologia junto ao meio ambiente, sendo que dentre estas várias possibilidades, podemos citar: tratamento de resíduos sólidos como lixo hospitalar, doméstico, industrial e militar [17]; controle da poluição atmosférica proveniente das emissões de particulados (com alta concentração de metais pesados) e gases tóxicos ( $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{NO}_x$ , CFC, ...) de certos processos industriais; na conversão de metais pesados em escória compacta quimicamente inerte para melhor remoção e armazenamento [18,19]; remoção de materiais que contenham asbesto [20] pois este material é

cancerígeno; grande importância na decomposição de compostos formados por cloro-flúor-carbono [21], principalmente depois da sua associação à destruição da camada de ozônio; na reciclagem do alumínio [22] onde a escória final, ainda muito rica em alumínio (sob a forma de óxidos e nitretos) e metais pesados, pode ser tratada no sentido de se aumentar a eficiência do processo (recuperando-se mais alumínio) e diminuir a toxicidade da escória final; separação de metais pesados em uma fração de material de menor volume e mais fácil armazenamento; resíduos radioativos [23,24]; etc.

Neste trabalho, apresentamos a construção e operação de um reator de plasma gerado por uma descarga DC do tipo arco, de relativa simplicidade e baixo custo do material empregado na construção e da instrumentação periférica (medidores de fluxo, suportes dos eletrodos e do substrato, medidores de vácuo, etc.). No decorrer de muito trabalho e obstinação, os segredos do processo, “*Know-How*”, foram gradativamente desvendados. A apresentação e discussão dos problemas, soluções, e resultados da caracterização elétrica do plasma de arco DC bem como um exemplo prático de utilização deste reator constituem o núcleo desta dissertação de mestrado.

## **Capítulo 2**

### **Revisão da Literatura**

A tecnologia de plasma, atualmente, é aplicável em uma grande variedade de situações onde altas temperaturas é pré-requisito necessário [25]. Neste capítulo, faz-se uma revisão dos equipamentos geradores de plasma encontrados na literatura e de aplicações onde esta tecnologia pode ser empregada, como exemplo, aplicação na solução de problemas ambientais e deposição de filmes finos, que atualmente tem chamado muito a atenção de instituições de pesquisa e indústrias. Para melhor divisão das informações, este capítulo compõe-se de: (i) revisão literária de equipamentos geradores de plasma; (ii) revisão da aplicação desta tecnologia de plasma na produção de filmes finos e (iii) revisão das aplicações voltadas à solução dos problemas de meio ambiente.

#### **2.1 Equipamentos geradores de plasma por arco elétrico**

Um dos grandes problemas encontrados na construção deste equipamento, foi a falta de artigos técnicos com informações importantes à respeito dos detalhes construtivos e operacionais, sendo que a maioria dos artigos é muito reticente nestes aspectos. V.Böhm et. al. [26] descreve a caracterização de um equipamento gerador de plasma por descarga elétrica DC do tipo arco. Seu equipamento consistia de um arco elétrico gerado entre dois eletrodos de grafite, ânodo com 10 mm e cátodo com 4 mm de diâmetro, usualmente separados por uma distância de 20 mm e alimentados por uma fonte de corrente contínua estabilizada de 1500 V e 7 A. Este foi o único trabalho encontra-

do que efetivamente correlaciona os parâmetros elétricos do plasma (obtidos por caracterizações óticas e elétricas) com parâmetros de processo. Algumas das correlações obtidas foram: verificar a variação da potência dissipada pelo arco em função da variação da pressão; a tensão de ignição necessária em função da pressão e da mistura com argônio; a variação da tensão disponível no arco em função da variação da distância entre os eletrodos à corrente constante; o diâmetro da zona luminosa em função da pressão e estimativa da temperatura e condutividade térmica do plasma, sendo portanto um trabalho de grande relevância para a caracterização de nosso equipamento. Dentre os resultados obtidos pelos autores podemos mostrar, por exemplo, a contribuição da condução térmica do  $H_2$  (aparecimento do “*filamento*” púrpura entre os eletrodos em plasmas de hidrogênio [27]) e a variação da potência com o aumento da pressão. Em regimes de corrente constante, os autores comprovaram que aumentando-se a pressão, aumenta-se também a temperatura do “*filamento*” gerado na descarga e, fazendo-se uma varredura na pressão, ele notou que a temperatura varia com valores que vão desde uma pobre dissociação para uma completa dissociação do hidrogênio (uma vez que a temperatura foi estimada com base na emissão dos hidrogênio atômicos da série de Balmer<sup>1</sup>). Caracterizando a temperatura e a concentração do hidrogênio fora da zona iluminada (“*filamento*”), mesmo com limitações e negligenciando perdas por radiação e por convecção, eles traçaram gráficos sobre fração molar do hidrogênio e condutividade térmica do plasma de hidrogênio, fazendo um perfil da temperatura desta região, primeiramente variando-se a distância da ponta de prova para o “*filamento*” e depois variando-se a mesma distância mais a pressão, simultaneamente. Todas as variáveis foram analisadas concluindo-se que o arco possui uma característica que, mantido à corrente constante, a tensão disponível no arco é aumentada e o diâmetro da zona luminosa é diminuído com aumento da pressão, levando à uma maior potência dissipada pelo sistema e refletindo na elevação da temperatura do plasma (ou seja com o aumento da pressão a taxa de ionização é maior). Outros artigos encontrados, procuram fazer caracterizações do plasma de hidrogênio/metano através da análise das ondas eletromagnéticas emitidas, dando maior ênfase aos constituintes do plas-

---

<sup>1</sup> Muitos pesquisadores, tendo em vista a regularidade óbvia do espectro do hidrogênio, tentaram encontrar uma fórmula empírica para descrevê-las, sendo Balmer, em 1885, o seu principal proponente [28].

ma (radicais formados) [29,30] e à temperatura e potencial espacial da descarga [31,32], não dando detalhes construtivos do reator.

## 2.2 Aplicações voltadas à deposição de filmes finos

Grandes avanços eram esperados a partir dos resultados obtidos por W. von Bolton [33] nos primeiros estudos de deposição de diamantes que datam de 1911, principalmente com relação à geração de radicais. Seus ensaios consistiam na decomposição do acetileno à 100 °C na presença de vapor de mercúrio, utilizando calor e um catalisador para gerar radicais, durando cerca de três semanas para completar o processo. Entretanto, no final do período, os resultados por ele obtidos indicam que apenas a fase amorfa do carbono foi obtida. Vários outros autores, entre eles Ruff [34], Tammann [35] também empregaram técnicas similares, mudando os gases do interior do tubo de ensaio, o que não mudou a única evidência: presença de fase amorfa e nenhum indício de fase cristalina. Portanto, nesta fase inicial das investigações científicas em baixas pressões, tendo em vista a baixa eficiência nesta forma de se obter radicais, os resultados eram vistos com ceticismo ou mesmo desacreditados.

Como a intenção dos pesquisadores era aumentar a formação de radicais durante o processo de deposição do filme de diamante, a procura por fontes de maior potência era contínua, passando por lâmpadas de xenônio, ativação dos gases por filamento de tungstênio, plasmas de microondas do tipo “*glow*” [36,37], descargas por rádio-frequência do tipo “*glow*” [38], dentre outras, até que Suzuki et. al. [39] propôs o método DC Plasma, que consiste basicamente de uma descarga elétrica do tipo arco entre um cátodo e um ânodo com o substrato posicionado no centro de um ânodo muito maior do que o substrato. A alta potência empregada em 1 kV de tensão e densidade de corrente de 4 A/cm<sup>2</sup>, aliada a um fluxo baixo da mistura de cerca de 20 sccm (*standard centimeter cubic per minute*), uma saturação de carbono da ordem de 0.3 ~ 4 % em volume de metano em hidrogênio, sob uma pressão de 200 torr, propiciaram uma taxa de deposição de cerca de 20 µm/h de diamante policristalino, atribuindo-se então ao plasma gerado entre os eletrodos maior eficiência na formação dos radicais, melhorando as variáveis da deposição. O trabalho foi muito reticente no tocante ao

equipamento e variáveis do processo (distância entre eletrodos, resistência estabilizadora), contribuindo para aumentar o nível de interesse na tecnologia de plasma.

A partir de então, começaram a surgir outros métodos que faziam uso de plasmas mais quentes (maior taxa de ionização dos gases) para melhorar ainda mais a geração de radicais. Matsumoto et. al. [40] publicaram um artigo propondo um reator baseado na geração de plasmas à pressão atmosférica por uma fonte de rádio-frequência, produzindo temperaturas de pouco mais de 4000 K para a deposição de diamantes. Plasmas à pressão atmosférica apresentam a mesma temperatura para os íons, elétrons e moléculas (átomos neutros), sendo denominados plasmas térmicos. A câmara de deposição consistia em um sanduíche feito por dois tubos concêntricos de sílica vítrea para circular água de refrigeração. O gerador de rádio-frequência utilizado oscilava em 4 MHz e possuía 60 kW de potência. Com este equipamento alcançou-se uma taxa de deposição estimada de 60  $\mu\text{m/h}$ . A procura de novas técnicas de deposição não terminava, e no final de 1987, Kurihara et. al. [41] propuseram um reator de jato de plasma para deposição de diamantes, cuja temperatura gerada superava os 5000 K, proporcionando uma alta produção de radicais hidrogênio e hidrocarbonetos. A corrente máxima empregada foi de 20 A para uma tensão entre os eletrodos de 90 V, obtendo-se uma taxa de deposição de cerca de 80  $\mu\text{m/h}$ .

Em 1988, Hirose et. al. [15] apresentaram uma fonte de energia para a dissociação dos gases baseada em uma descarga elétrica DC do tipo arco entre dois eletrodos, utilizando-se uma vazão dos gases bem menor do que a empregada no jato de plasma ou por rádio-frequência, e cujas condições típicas eram 0.5 ~ 2 l/min de hidrogênio + argônio e 1% em volume de álcool em hidrogênio. Uma das diferenças está na fonte de gases empregada, que no caso baseia-se no sistema C-H-O, aumentando em muito a taxa de deposição. Utilizou-se um substrato refrigerado de modo a manter a temperatura em torno de 1070 K, monitorado através de um termopar. Trabalhando em pressões da ordem de 200 torr, o método conseguiu a maior taxa de deposição já observada, cerca de 250  $\mu\text{m/h}$ . O filme depositado por esta técnica apresentou excelente qualidade, mesmo com a utilização de um fluxo de gases menor.

Em 1990 já era sabido que radicais como o hidrogênio atômico e metil ( $\text{CH}_3$ ) participavam ativamente no processo de deposição de diamantes, e mais ainda, de que plasmas de altas temperaturas proporcionavam as maiores taxas de deposição de dia-

mantes [16]; no entanto as características destes plasmas não eram muito bem estudadas. Zhang et. al. [29] utilizou o método de plasma gerado por uma descarga elétrica DC do tipo arco para estudar as espécies geradas no ambiente de deposição de diamantes. O filme foi depositado sobre um substrato de molibdênio em um fluxo de 2 l/min de mistura, composta por 0.5% em volume de metano em hidrogênio. A câmara operava em 180 torr de pressão e os parâmetros elétricos do arco eram de 5 A de corrente para 200 ~ 300 V de tensão nos eletrodos. Medidas por espectroscopia de emissão, iniciada logo após a detecção visual dos primeiros grãos de diamante, detectaram um alto teor de  $H_{\alpha}$  comprovando o alto grau de dissociação imposto por este método. O ponto de captação da emissão era 4 mm abaixo do arco, local do substrato. Pelas medidas obtidas, eles observaram que uma maior concentração de radicais se dá numa região entre 4 e 6 mm **acima** do arco sendo que na posição do substrato a intensidade é muito baixa. Este fato foi explicado com a hipótese de que espécies como  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$  (hidrogênios da série de Balmer),  $C_2$ , CH, etc. sofriam difusão pelo substrato, mesmo fato observado por Celii and Butler [42]. Outra observação importante foi o de que aumentando-se a razão de metano/hidrogênio, a concentração de espécies como  $C_2$  aumentam e espécies como os da série de Balmer diminuem, produzindo filmes com baixa qualidade e com certa quantidade de grafite, fato justificável pois o radical  $C_2$  contribui para a formação da ligação  $sp^2$  (grafítica), concluindo-se que para a obtenção de filmes de diamante de alta qualidade a relação entre  $C_2/H_{\alpha}$  deveria ser inferior a 30 %. Medidas de espectroscopia de emissão confirmaram que o método apresenta alto grau de dissociação, favorecendo o crescimento de diamantes de alta qualidade.

Em 1994, V. Böhm et. al. [26] fizeram um estudo das propriedades do plasma por descarga elétrica do tipo arco entre eletrodos de grafite e procurou correlacionar estes resultados com a morfologia e qualidade do filme depositado. Embora o trabalho seja muito vago no tocante à taxa e o tempo de deposição, ele acaba enfatizando a grande pureza do filme, pois elimina os problemas relativos à gradativa contaminação do filme de diamante por tungstênio proveniente da decomposição, p.ex., do filamento de tungstênio na técnica de filamento aquecido. Para a experiência ele utilizou uma câmara de alto vácuo com eletrodos de grafite separados por uma distância de 20 mm. A instrumentação periférica consistia de uma bomba de alto vácuo turbo-molecular, espectrógrafos de emissão e uma fonte de corrente que fornecia 7 A e 1500 V<sub>DC</sub> esta-

bilizada. A temperatura do substrato foi medida por um pirômetro óptico e esta temperatura era variada pela movimentação do suporte do substrato com relação ao arco. A síntese ocorreu em fluxo de Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> na faixa de pressão de 20 a 400 torr. O arco era operado em regime de corrente constante entre 4 e 6.5 A. Para fins de estabilização elétrica da descarga, foi necessário a colocação de uma resistência em série com o arco. Os dados da morfologia e concentração de impurezas no filme foram correlacionados com os dados da caracterização elétrica/térmica do plasma para se estimar a influência dos parâmetros do plasma nas características do filme crescido. A primeira análise feita é de que os filmes depositados sobre molibdênio e sobre silício possuem a mesma cristalinidade, apesar de ser conhecido o fato de que filmes crescidos sobre silício geralmente apresentam melhor cristalinidade. Nestes filmes foi detectado um certo nível de tensionamento interno, aliviados pelo aumento da pressão de trabalho e diminuição da distância do substrato/arco, ou seja, pela maior temperatura do plasma e, por ser um processo livre de impurezas metálicas, apresenta-se como um processo alternativo ao sistema de filamento quente para as investigações científicas.

### **2.3 Aplicações ligadas à solução dos problemas de meio-ambiente**

A tecnologia de plasma encontra muitas possíveis aplicações na solução de problemas ambientais, principalmente devido à alta temperatura obtida no plasma. Atualmente, o aumento populacional acaba contribuindo cada vez mais para uma aquisição desenfreada de bens de consumo, gerando como consequência direta um aumento exponencial na geração de resíduos em geral, sendo que uma das consequências mais drásticas é a diminuição da qualidade de vida da população mundial. Várias instituições no mundo vem pesquisando meios de se aplicar a tecnologia de plasma na melhoria dos serviços de reciclagem de lixo doméstico, industrial, hospitalar e militar. A recuperação de lixo radioativo é de grande importância também (eles podem demorar milhares de anos até que diminuam sua capacidade de contaminação) e está sendo desenvolvida em vários países, produzindo como produtos da recuperação, combustível reciclado e um resíduo altamente ativo que após ser tratado com óxidos minerais é aprisionado em uma matriz vítrea estável e inerte, passível de armazenamento. No âmbito municipal, devido ao crescente aumento no tamanho das cidades e consequente aumento do consumo, a quantidade de lixo nas cidades aumenta a cada ano causando

sérios problemas na conservação do meio ambiente e na economia de recursos municipais, ficando de extrema importância o desenvolvimento de novas tecnologias que solucionem os problemas ambientais economizando recursos públicos com recuperação dos estragos causados.

Muitos países adotam como solução para o tratamento de resíduos sólidos (lixo doméstico e hospitalar) a incineração por chama. Entretanto se por um lado ela traz enormes vantagens em termos de redução de volume e controle de toxicidade, por outro ela gera um produto final que é muito tóxico e perigoso. V. Beudin, et. al.[17] apresentaram como solução para o tratamento destes sub-produtos (cinzas), um processo de elevada temperatura. A incineração por chama do resíduo sólido produz dois tipos de sub-produtos: “*bottom-ash*”, mais pesada, que por conter menos quantidade de material tóxico, pode até ser considerada não tóxica (dependendo do rigor empregado nos testes de toxicidade e lixivibilidade); e “*fly-ash*”, mais leve (sai para a atmosfera pelo sistema de exaustão), que por conter uma quantidade em excesso de metais pesados como chumbo, zinco, cádmio, mercúrio, facilmente lixiviáveis e, portanto, potenciais poluentes de mananciais subterrâneos de água quando incorretamente armazenada nos aterros sanitários, é muito tóxica. Este problema acabou gerando um grande interesse em se pesquisar novas técnicas de tratamento desta cinza, “*fly-ash*”, para se tentar acabar com os aterros e eventualmente agregar um valor comercial no produto final, sendo neste contexto, que a vitrificação alcança os melhores resultados de todos os outros processamentos, pois o produto final se torna pouco reativo podendo até atingir um valor comercial. O plasma age nas cinzas da seguinte forma: o fluxo de calor gerado pela tocha de plasma funde a “*fly-ash*” no forno e os poluentes tóxicos são aprisionados em uma matriz vítrea, química e fisicamente ligada à estrutura, levando à um produto livre de toxicidade. Nesta situação, a redução de volume é significativa, ficando o produto final com menos de 20% do inicial. Os estudos realizados em planta piloto junto ao incinerador próximo à Bordeaux na França é um exemplo prático da eficiência e aplicabilidade desta nova tecnologia.

C.D.Chapman et. al.[18] propuseram um arranjo de tochas de arco DC gêmeas para o tratamento de efluentes municipais (MSW) e “*sewage sludge waste*” (SSW). Geralmente, os MSW contém uma grande quantidade de compostos orgânicos tóxicos (p.ex. dioxinas, fenóis, etc.). Após o tratamento neste reator, este conteúdo diminui, como é mostrado analiticamente, para teores menores do que ppb, fazendo considera-

ções e análises referente à uma possível aplicação desta tecnologia para a fusão das cinzas. Segundo os autores, este arranjo possui algumas vantagens com relação ao arranjo com um único eletrodo, dentre elas: um alto grau de flexibilidade, maior tensão no arco (maior potência) e maior facilidade em se iniciar o arco com o material não fundido. O material é fundido em um cadinho removível de grafite, e a matéria-prima é alimentada por um parafuso sem-fim selado e purgado com gás inerte para prevenir a entrada do ar atmosférico. Para se iniciar a operação, primeiramente se fazia a ignição do arco e se ajustava a posição e corrente e depois de passar por um ciclo controlado de aquecimento, era iniciada a alimentação do forno, inicialmente com uma baixa taxa, até atingir 50 kg/h. A distância do arco com a superfície da poça de fusão era mantida sempre constante por contínuos ajustes na altura dos eletrodos. Todos os parâmetros foram controlados incluindo os gases no sistema de exaustão (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, HF, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos). Os métodos analíticos empregados para a análise foram ICP para Cd, Cr<sup>IV</sup>, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn e Se, a matriz principal vítrea contendo SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi analisada por XRF e os ânions solúveis em água (F, Cl, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>) foram analisados por cromatografia com detecção iônica. Os níveis de carbono e enxofre foram analisados por detectores de infravermelho. O material final era homogêneo, duro e vítreo. Estudos realizados com três tipos diferentes de cinzas, MSW “fly-ash”, MSW “bottom-ash” e SSW mostraram que a primeira possui menor ponto de fusão principalmente por conter maior fração de óxidos básicos (CaO + MgO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O = 38 % peso) que diminuem a viscosidade da sílica. No material final, notou-se que sulfatos e cloretos são vaporizados e fosfatos são incorporados ao material vítreo, sendo como consequência direta a detecção em concentrações significantes os ácidos SO<sub>x</sub>, como vemos na Tabela 1 abaixo.

**Tabela 1**  
**Gases presentes no sistema de exaustão do reator**

<i>Gás</i>	<i>MSW “bottom-ash” [mg m<sup>3</sup>]</i>	<i>Cinza SSW [mg m<sup>3</sup>]</i>
H <sub>2</sub> S	< 5.0	< 0.01
NO <sub>2</sub>	ND	ND
SO <sub>2</sub>	5 ~ 35	300
HCl	< 5.0	< 5.0
HF	0.08	0.10

Todo material fundido se mostrou ambientalmente estável quando se empregou o teste de lixiviação normalizado pela DIN 38414 S4 (R3). Na Tabela 2 abaixo é mostrado o efetivo controle de espécies altamente tóxicas ao meio-ambiente, e na última coluna um resultado que está de acordo com uma diretriz proposta para a disposição do material em aterros sanitários (EC 91/C 190/01).

**Tabela 2**  
**Resultado obtido do tratamento de cinzas pela tecnologia de plasma**  
**e a comparação com uma diretriz que estabelece limites**  
**para um resíduo sólido tóxico**

<i>Espécies</i>	<i>MSW "fly-ash"</i> [mg/l]	<i>MSW Slag</i> [mg/l]	<i>Diretriz para aterramento</i>	
			<i>lixo perigoso</i> [mg/l]	<i>lixo inerte</i> [mg/l]
<i>Arsênico</i>	0.15	< 0.05	0.2 - 0.1	< 0.1
<i>Chumbo</i>	4.81	< 0.05	0.4 - 2.0	
<i>Cádmio</i>	0.15	< 0.05	0.1 - 0.5	
<i>Cromo</i>	0.64	< 0.05	0.1 - 0.5	
<i>Cobre</i>	0.11	< 0.05	2 - 10	
<i>Níquel</i>	< 0.05	< 0.05	0.4 - 2.0	
<i>Mercúrio</i>	< 0.05	< 0.05	0.02 - 0.1	
<i>Zinco</i>	0.5	< 0.05	2 - 10	
<i>Fenóis</i>	0.2	< 0.01	20 - 100	< 10

Algumas considerações à respeito da viabilidade econômica são feitas, como p.ex., que estes reatores devem ser altamente automatizados e devem ser capazes de operar continuamente por até dois anos entre paradas para manutenção.

O asbesto é um mineral na forma de fibra utilizado como isolante térmico em dutos, evaporadores, telhados, em instalações prediais, navios e fornos industriais. No entanto, esta fibra se apresenta como um fator cancerígeno para o ser humano, sendo atualmente substituídas por "*mammade fiber*", que não é perigosa ao ser humano e ao meio ambiente. Devido à este processo de substituição, milhões de toneladas de fibra de asbesto estão sendo estocadas, exigindo então o aparecimento de processos alternativos para sua neutralização. S.L.Camacho[19] apresenta dados sobre o início da operação de um reator de plasma para vitrificação de fibras de asbesto no estado de Ohio - USA. O equipamento de plasma consiste de um sistema móvel de arco transfe-

rido de modo a atingir o material à ser fundido com 500 kW de potência, possuindo muitos graus de liberdade (esquerda-direita, à frente - atrás, acima - abaixo).

Um estudo a respeito das possibilidades de emprego desta técnica e do impacto econômico da tecnologia de plasma na destruição do lixo industrial bem como usos desta tecnologia, com sucesso comprovado, em plantas piloto são descritas por E.W.Brooman et. al. [43], onde argumentam que o emprego da tecnologia de plasma de arco pode ser utilizada para a destruição de lixo gerado por qualquer atividade industrial, especialmente aplicável em materiais que não podem ser tratados por técnicas convencionais, como por exemplo, estabilização de materiais tóxicos na forma vítrea (radionucleotídeos, materiais cerâmicos poluentes, refratários e asbestos).

Como impacto econômico destas aplicações, propõe-se que a geração de um material comercial como co-produto do processamento pode melhorar a questão custo - benefício na destruição do lixo, como citados à seguir:

- destruição de líquidos perigosos enquanto se deposita diamantes sobre um substrato em uma zona de reação;
- recuperação de metais, como o ferro em sua forma fundida, zinco de gases residuais e alumínio da escoria da reciclagem de alumínio;
- geração de ácido fluorídrico a partir de processos hidrometalúrgicos

A tecnologia de arco de plasma é a única que destrói uma grande variedade de lixos perigosos, segura e economicamente (levando-se em conta certas condições) para se proteger o meio-ambiente dos perigos imediato e futuro das contaminações. São enumeradas algumas vantagens, dentre elas:

1. facilidade de iniciar e parar, o sistema pode ser inteiramente programado por computadores;
2. completas e rápidas mudanças físicas e químicas são obtidas bem como os produtos finais são quimicamente previsíveis;
3. estes reatores podem ser bem compactos e com isto facilmente colocados em unidades móveis para fácil deslocamento entre locais de armazenamento de lixos perigosos;

4. muito pouco de gás é necessário para o arco resultando em pouca quantidade de efluentes gasosos, diminuindo o tamanho e a quantidade de equipamentos de controle de poluição gasosa;
5. não é necessário o pré-tratamento dos lixos perigosos;
6. possibilidade de produção de produtos secundários com alto valor comercial;

## Capítulo 3

### Plasma de arco

#### 3.1 Introdução

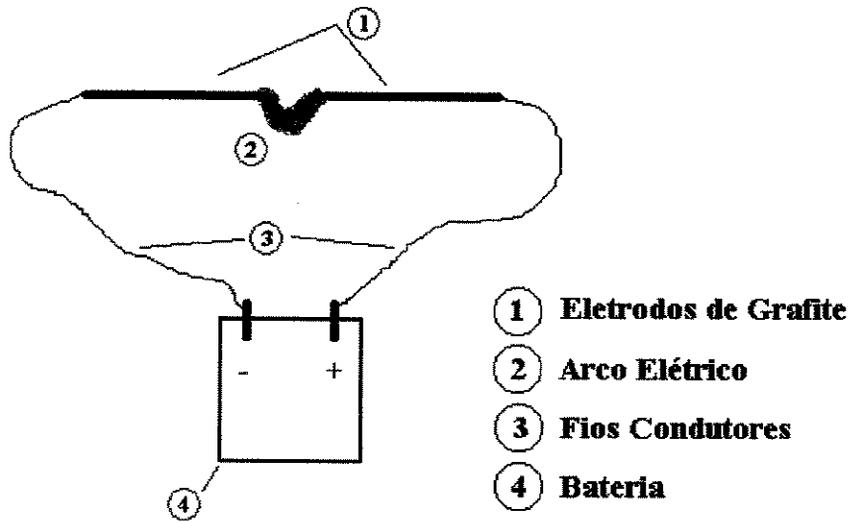
Todos os gases, à temperatura ambiente, são excelentes isolantes elétricos. De fato, para torná-los condutores é necessário produzir um significativo número de portadores de carga. O colapsamento elétrico de um gás, cria um caminho condutor entre os eletrodos e a passagem de corrente por este caminho leva ao fenômeno conhecido como descargas elétricas através de gases [44]. Estas descargas elétricas constituem-se de um plasma mais ou menos condutor, sendo composto de íons, elétrons e partículas neutras, apresentando um equacionamento muito complexo. A natureza das partículas geradas e sua distribuição ao longo da coluna de plasma é função do modo da descarga (tipo “*glow*”, arco) e alguns outros parâmetros.

O arco elétrico é o meio físico responsável pela conversão da energia elétrica em energia térmica. Esta energia térmica provém a coluna de plasma com temperaturas que podem alcançar 50.000 K, tornando possível que reações químicas ocorram, materiais sejam decompostos em suas partes mais elementares, manter materiais em estado líquido, por mais alto ponto de fusão que possuam.

#### 3.2 Plasma de arco DC

Sir Dave da Inglaterra, em 1808, usou o plasma para converter energia elétrica de uma bateria em calor e luz [5]. Logo após a descoberta da célula voltaica, Sir Dave

conectou duas varetas feitas com o grafite de lápis de escrever na célula voltaica, de forma que eles se tocassem e iniciassem a descarga elétrica do tipo arco. Depois de estabelecido o arco, ele afastou as varetas e formou uma coluna sustentável de arco, convertendo a energia elétrica de uma célula voltaica em luz e calor. Plasma, o quarto estado da matéria, foi iniciado e mantido entre duas varetas de lápis de escrever como meios condutores. Para maiores detalhes veja a *Figura 1* abaixo:



**Figura 1. Experiência realizada por Sir Dave, em 1808.**

Uma descarga pode ser tecnicamente considerada como sendo do tipo arco se a corrente total do sistema for superior à 1 A, se a queda de tensão no cátodo for pequena (o que para o arco significa um mecanismo mais eficiente de emissão de elétrons) e se a coluna de plasma apresentar uma luminosidade extremamente elevada, particularmente em pressões da ordem de  $1 \text{ kg/cm}^2$  (760 torr).

Para se projetar um sistema que faça uso da tecnologia de plasma, primeiramente é necessário se fazer sérias considerações à respeito de características elétricas, térmicas, material dos eletrodos, da dinâmica dos gases e suas respectivas influências na operação do reator [45], principalmente porque:

- estes diferentes fenômenos elétricos e térmicos que ocorrem nas superfícies de contato entre a coluna de plasma e a porção sólida do material dos eletrodos, geram incrível quantidade de calor (o arco é um “aquecedor” elétrico);

- para a conversão de um gás no estado de plasma e o estabelecimento da coluna de arco, apenas uma pequena vazão de gás é necessária, sendo a grande maioria dos gases empregada na estabilização da coluna do plasma de arco (aproximadamente 1% ou menos do fluxo total dos gases é convertido no estado de plasma);
- a dinâmica do fluxo de gases tem influência direta no contínuo movimento do ponto de conexão entre a coluna do arco e os eletrodos.

O estado de plasma possui algumas idéias básicas, entre elas: (i) natureza elétrica e magnética, (ii) energias de ionização envolvidas, (iii) requisitos especiais devido à alta densidade de potência e (iv) estado termodinâmico do plasma.

### 3.2.1 A natureza elétrica do plasma

A coluna de plasma é um gás em alta temperatura que foi feito condutor elétrico, sendo melhor condutora do que o cobre e exibindo campos elétricos e magnéticos como um fio condutor comum (cobre, alumínio). Por exemplo, o gradiente de tensão existente na coluna de plasma é muito bem definido e dependente: do tipo, da pressão, da temperatura e do arranjo molecular (número, tipo e ligação dos átomos constituintes) do gás.

Certamente, não se pode criar uma coluna de plasma sem seus pontos de acoplamento. Estes pontos são necessários porque têm-se que unir, fisicamente, o meio condutor elétrico (fios) ao plasma, permitindo então que a potência elétrica de um gerador seja empregado na coluna. Estes pontos terminais são chamados de cátodo e ânodo. Para se ter uma idéia dos constituintes básicos do arco elétrico, referir-se ao desenho esquemático da coluna de plasma com os pontos de acoplamento na *Figura 2*.

Para o caso de corrente contínua, o cátodo é o eletrodo negativo e o ânodo o eletrodo positivo e, para o caso do uso de uma fonte de potência corrente alternada, os eletrodos ficam constantemente mudando sua polaridade. O ânodo e o cátodo exibem gradientes de tensão completamente diferentes entre si e também diferentes do gradiente exibido pela coluna de plasma, como se ve na *Figura 2*, as curvas esquemáticas destes gradientes de tensão na região do cátodo, ânodo e coluna de plasma.

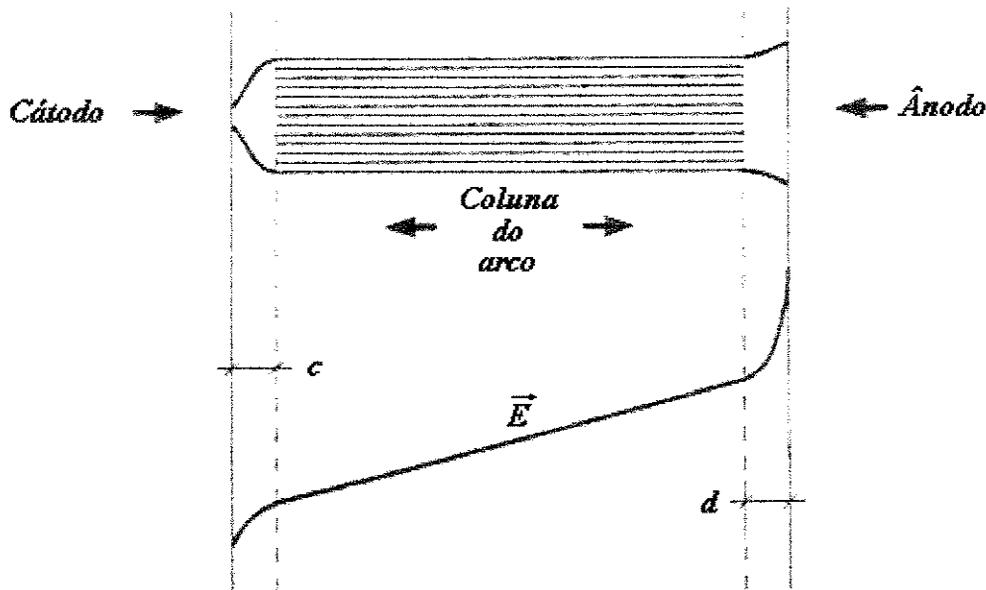


Figura 2. Esquema ilustrativo que mostra as partes componentes de um plasma de arco elétrico: cátodo (-), coluna de plasma e ânodo (+) bem como os potenciais elétricos para cada elemento [45].

Estes gradientes se devem em parte por diferentes fenômenos ocorrendo na interface sólido-gás no cátodo e gás-sólido no ânodo. Estes gradientes de tensão estão aplicados sobre pequenas distâncias nas interfaces sólido-gás e gás-sólido, com o comprimento Debye de aproximadamente  $10^{-5}$  m. Recentemente, mostra-se que o ponto de acoplamento com o ânodo é mais susceptível à mudança do que o ponto com o cátodo (movimentação aleatória).

A seguir, descreve-se sucintamente algumas das características de cada uma das três regiões constituintes do arco elétrico [44]:

- a) *coluna do arco*, que representa o corpo principal da descarga elétrica, possui pequeno ou quase nenhum gradiente de potencial elétrico. É uma região que depende basicamente de variáveis como tipo de gás, pressão do gás, temperatura do gás ou arranjo molecular do gás. O campo elétrico aplicado entre os eletrodos gera um certo fluxo elétrons e de íons que estabelecem uma corrente. A contribuição dos íons nesta corrente é irrisória principalmente porque as velocidades de deslocamento de íons e elétrons são diferentes, ocorrendo

maior recombinação dos íons do que dos elétrons. A coluna do arco responde ao resfriamento (recombinação de íons e elétrons e conseqüente ionização de partículas neutras de forma que o balanço de massa sempre esteja mantido) do plasma com um aumento na força do campo elétrico. Entretanto o aumento da força do campo elétrico (potência dissipada) não são exclusividade desta recombinação dos portadores de carga mas sim da soma de perdas por condutividade térmica, convecção e radiação. Podem existir dois modos diferentes de formação íons e elétrons (ionização) na coluna do plasma: impacto de elétrons em plasmas frios e ionização térmica em plasmas térmicos.

- b) **região dos eletrodos:** é a parte da descarga que contém a superfície dos eletrodos, uma estreita zona imediatamente à frente dos eletrodos onde à uma queda no potencial espacial e uma zona de transição através da coluna de plasma (região de alto gradiente nas propriedades do plasma), os elétrons emitidos termionicamente pelo cátodo são acelerados pelo campo elétrico na região do cátodo em direção do ânodo, realizando a ionização do gás no meio ativo. Os íons são gerados na região ânodo por impacto de elétrons, requerindo uma superfície maior para garantir uma dissipação de calor mais eficiente.

Algumas observações à respeito deste gradiente de tensão da coluna do plasma são interessantes, como a de que plasmas operados com gases monoatômicos têm menores gradientes de tensão do que aqueles operados com gases diatômicos e de que grandes distâncias entre eletrodos requerem maiores tensões para sustentação do arco. O plasma se extinguirá, por exemplo, se a fonte de tensão for insuficiente para suprir a necessidade do gradiente de tensão exigidos pelos eletrodos e pela coluna de plasma, então tensões adequadas são requeridas para se manter um campo elétrico apropriado através de todo o comprimento da coluna de plasma.

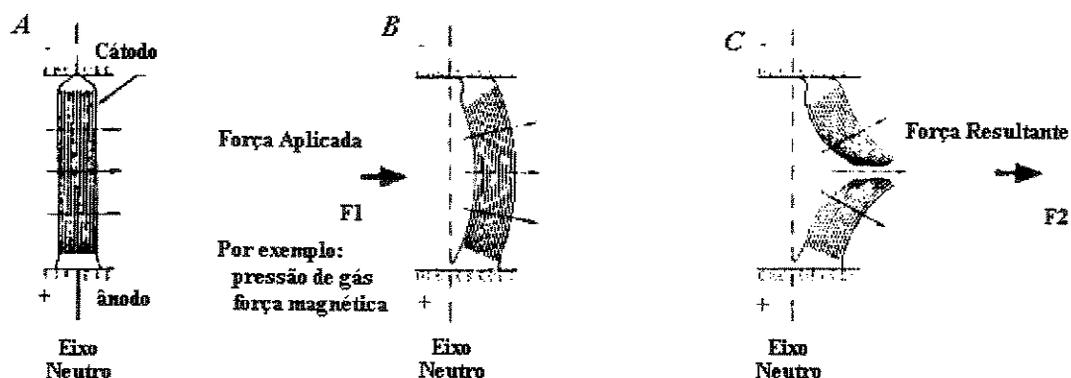
A coluna do plasma pode ser influenciada por campos magnéticos gerados pelo próprio fluxo da corrente ou por uma fonte externa ao plasma. Com uma fonte externa geradora de campo magnético, podemos por exemplo focalizar ou dispersar o plasma. A dispersão magnética pode ser direcionada com sentido fixo ou rotatório. Também o campo magnético gerado pela própria coluna de plasma pode interagir com a corrente

do plasma criando uma força que pode dobrar a coluna do plasma. A coluna de plasma responde a qualquer campo magnético de acordo com a equação de Lorentz:

$$F = J \times B,$$

que descreve a força eletromagnética que age na coluna do plasma. A natureza elétrica e magnética do plasma são aspectos dominantes no projeto de um reator de plasma, pois tem influência direta em sua operação. Um fenômeno interessante e incomum que ocorre com a coluna de plasma é o seu comportamento não convencional frente à forças de ação e reação quando exposto à um agente externo. Ao contrário do comportamento de uma mola metálica que está baseado na lei da ação e reação de Newton, ao aplicarmos uma força que leve a coluna de plasma a se deslocar do eixo neutro, a força resultante da interação da coluna de plasma com o campo magnético gerado no interior da curvatura da coluna, terão mesma direção da força aplicada, contribuindo para seu acentuamento. Em outras palavras, ao invés de ser criada uma força que tenderá a recolocar a coluna de plasma em sua posição original (reação da coluna de plasma), a força aplicada será amplificada e agirá na coluna fazendo com que ela aumente ainda mais seu comprimento até que ele seja excessivamente grande e ela se quebre, extinguindo-se por falta de tensão. Este fenômeno é a instabilidade eletromagnética, sendo um comportamento incomum do plasma. Na *Figura 3* podemos ver este fenômeno acontecendo.

*O comportamento incomum de ação e reação da coluna do arco  
(A instabilidade Kink)*



**Figura 3. Comportamento incomum da coluna de plasma frente à um agente externo desestabilizador [45].**

O que acontece é que como as linhas do campo magnético induzido pela força incidente são convergentes dentro e divergentes fora da coluna, isto gera um desequilíbrio na força dos campos magnéticos dentro e fora da torção aplicada. Uma interação de forças Lorentzianas em rede,  $F = J \times B$  é gerada entre o campo magnético criado e a coluna de plasma, sendo que a direção resultante das forças Lorentzianas é tal que ela age amplificando a torção inicial da coluna. Isto é freqüentemente conhecido como “Instabilidade Kink” do estado de plasma. O projeto correto de um reator de plasma requer que uma técnica de estabilização da coluna seja empregada anulando este efeito.

Dependendo da aplicação onde o arco será empregado, faz-se necessário que o arco seja estabilizado eletricamente, devido à problemas como a mudança contínua de forma acompanhada de variações elevadas na tensão entre os eletrodos ou como o “wander” que é o movimento contínuo do arco com relação à superfície do ânodo.

### **3.2.2 Energias de ionização envolvidas no estado de plasma**

Para se iniciar e sustentar a coluna de plasma de arco faz-se necessário a entrada de energias ionizantes no espaço entre os eletrodos que contém o gás. Altos campos elétricos devem ser mantidos através da coluna de plasma para se acelerar elétrons durante o seu livre caminho entre as colisões. Através das colisões entre elétrons e átomos no plasma, o movimento dos elétrons ou a direção do campo é aleatorizado e convertido em calor.

Se o ponto de acoplamento da coluna de plasma de arco for observado na superfície do cátodo, nós observaremos a contração da coluna para apenas um pequeno ponto. Isto pode ser explicado de forma simples, como a coluna de plasma de arco se contraindo para concentrar sua energia e calor para aquecer o cátodo para melhorar a emissão termiônica (emissão de elétrons por calor) do material do cátodo. Ou seja, a potência local (queda de potencial no cátodo pela corrente circulante no arco) gera alta entalpia sobre uma pequena área, sendo que esta energia térmica é usada para vaporizar e ionizar o material do cátodo, gerando elétrons que servirão como portadores de carga para a corrente do arco. Do lado oposto, os elétrons e os íons negativos são atraídos para o ânodo e, como eles se repelem mutuamente, o aspecto da coluna na superfície do ânodo é bem maior, expandido, como se todos estes portadores de carga quisessem entrar no ânodo ao mesmo tempo.

A condutividade elétrica do plasma aumenta com o aumento da temperatura até certo ponto quando se torna constante. Isto significa que a resistividade da coluna de plasma diminui com o aumento da temperatura ao contrário do comportamento exibido por materiais como sólidos e líquidos. Devido à este comportamento incomum, costuma-se dizer que o plasma possui características de corrente negativa, ou seja,  **aumentos na corrente do arco conduzem à diminuição da tensão do plasma**. Logo após o estabelecimento da temperatura de trabalho do plasma, ele volta a exibir um comportamento normal de corrente.

### **3.2.3 Requisitos especiais devido à alta densidade de potência**

Principalmente devido ao ponto de acoplamento do arco com os eletrodos impõem elevados níveis de potência, no projeto de um reator de plasma deve-se levar em conta que estes níveis elevados de potência resulta na fusão localizada do eletrodo. Devido à este fato, os eletrodos possuem vida útil limitada, mesmo quando se utiliza eletrodos refrigerados à água. Todo o reator deve ser refrigerado, pois a emissão de radiação é muito grande, aquecendo muito a carcaça da câmara, podendo vir a danificar qualquer componente da vedação de vácuo.

### **3.2.4 Estado termodinâmico do plasma**

i. Equilíbrio Termodinâmico Perfeito: a temperatura do plasma e a de todos os componentes do plasma é a mesma e o equilíbrio cinético e químico não são funções da temperatura. O plasma para se encontrar nestas condições deve se encontrar em uma cavidade cujas paredes estejam na mesma temperatura ou que o volume da coluna de plasma é tão grande de forma que o seu centro não sinta as influências dos limites externos. Entretanto este equilíbrio perfeito não pode ser obtido em laboratório, pois o plasma sofre perdas irreversíveis de energia por convecção, condução ou difusão perturbando este equilíbrio termodinâmico

ii. Equilíbrio Termodinâmico Local: situação termodinâmica onde processos colisionais e não radioativos governam as reações e transições no plasma havendo também uma micro-reversibilidade entre os processos colisionais. Cada espécie (elétrons,

gás neutro e íons) possui uma temperatura ligeiramente diferente. A energia que os elétrons recebem do campo elétrico é parcialmente transferida à partículas mais pesadas (íons e partículas neutras) por colisão, havendo um pequeno gradiente de temperatura entre os elétrons e as demais partículas.

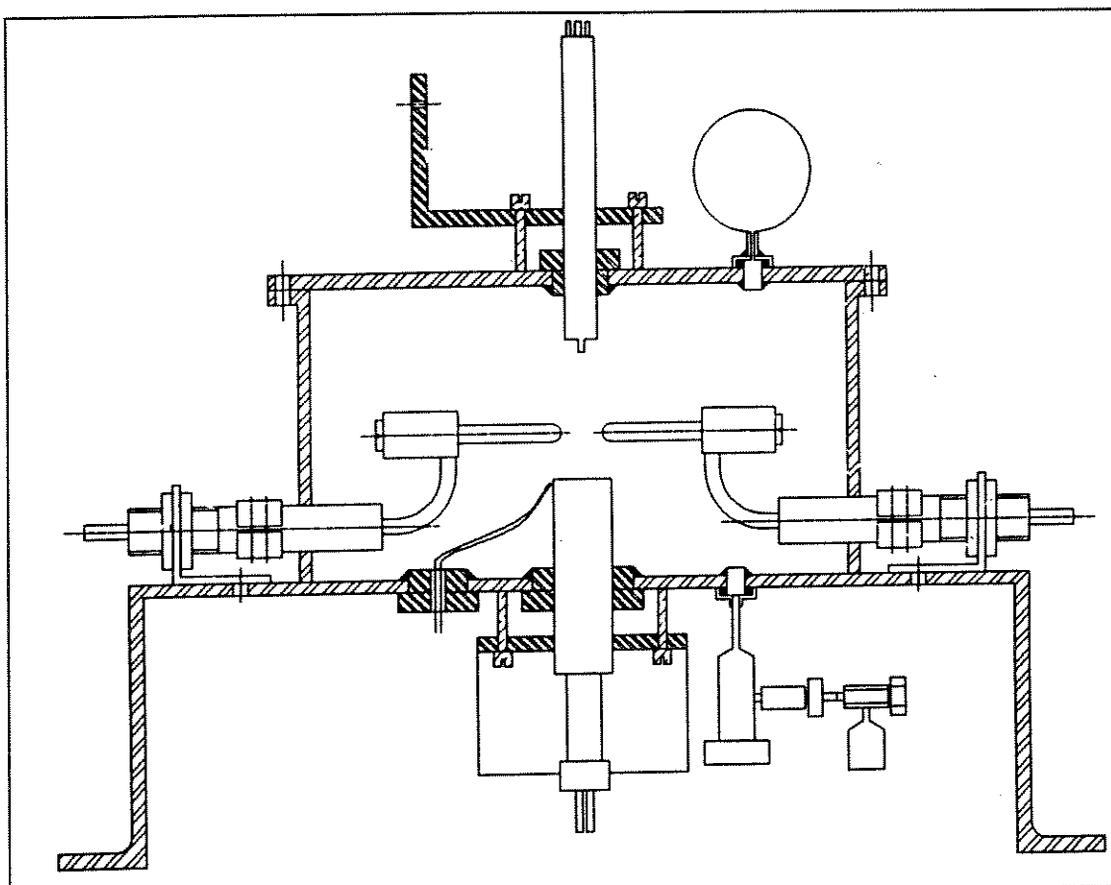
## Capítulo 4

### Procedimento Experimental

#### 4.1 Reator Experimental

O conjunto completo do reator contendo toda a instrumentação periférica é mostrado esquematicamente na *Figura 4*. O reator desenvolvido consiste basicamente de uma câmara em aço inox, que pode ser operada tanto em vácuo como à pressão atmosférica; na fonte de potência elétrica que é uma fonte de tensão contínua capaz de fornecer ao sistema corrente da ordem de 20 A, parcialmente retificada e não estabilizada, com uma potência elétrica total de 5 kW; no sistema de exaustão que consiste de válvulas agulha para regular o fluxo dos gases na saída; uma armadilha fria (“*cold trap*”) na temperatura do nitrogênio líquido, para reter possíveis vapores provenientes do óleo da bomba de vácuo (bomba mecânica da Edwards); de um manômetro de vácuo e uma válvula de alívio de pressão; e no controle dos gases que consiste de duas válvulas de agulha ligadas à rotâmetros que controlam os fluxos das linhas de hidrogênio e argônio e um controlador eletrônico de vazão para a linha do metano.

Trata-se de um reator de plasma por arco DC para múltiplos fins, de construção simples e barata. O reator completo constitui-se de quatro partes básicas: (i) câmara de reação, (ii) fonte de potência, (iii) sistema de controle dos gases de entrada e (iv) sistema de controle dos gases da exaustão. A descrição detalhada desta instrumentação periférica é dada nos itens que seguem.



**Figura 4. Desenho esquemático do conjunto montado, mostrando o reator em corte com todos os componentes posicionados.**

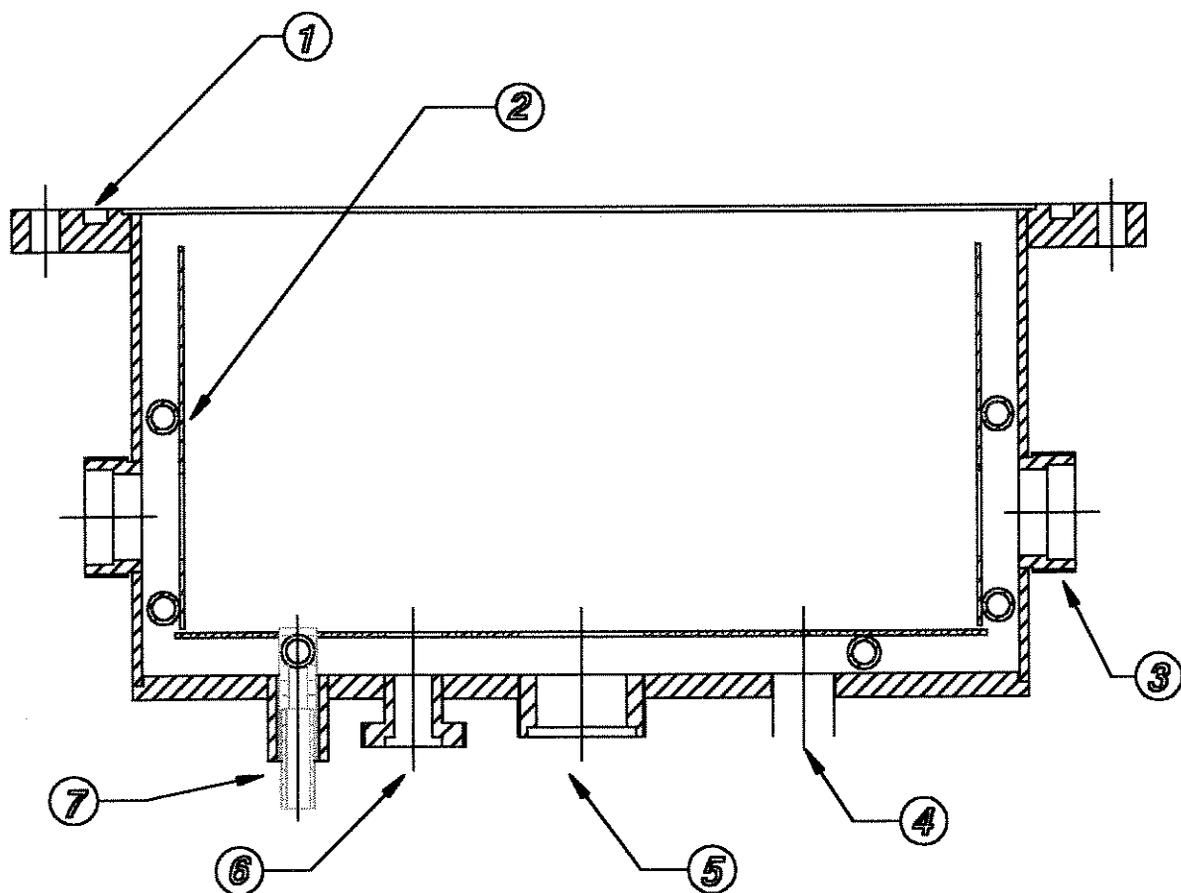
#### **4.1.1 Câmara de Reação**

A câmara de reação é o corpo principal do reator, sendo composto por quatro partes, que são: (i) corpo, (ii) suporte dos eletrodos, (iii) suporte do substrato e (iv) entrada dos gases.

*a. Corpo:* na *Figura 5* temos um desenho do corpo em corte. Neste corte esquemático, procura-se mostrar detalhes do interior do corpo do reator, dando ênfase principalmente ao posicionamento das placas de cobre na lateral e no fundo para a re-

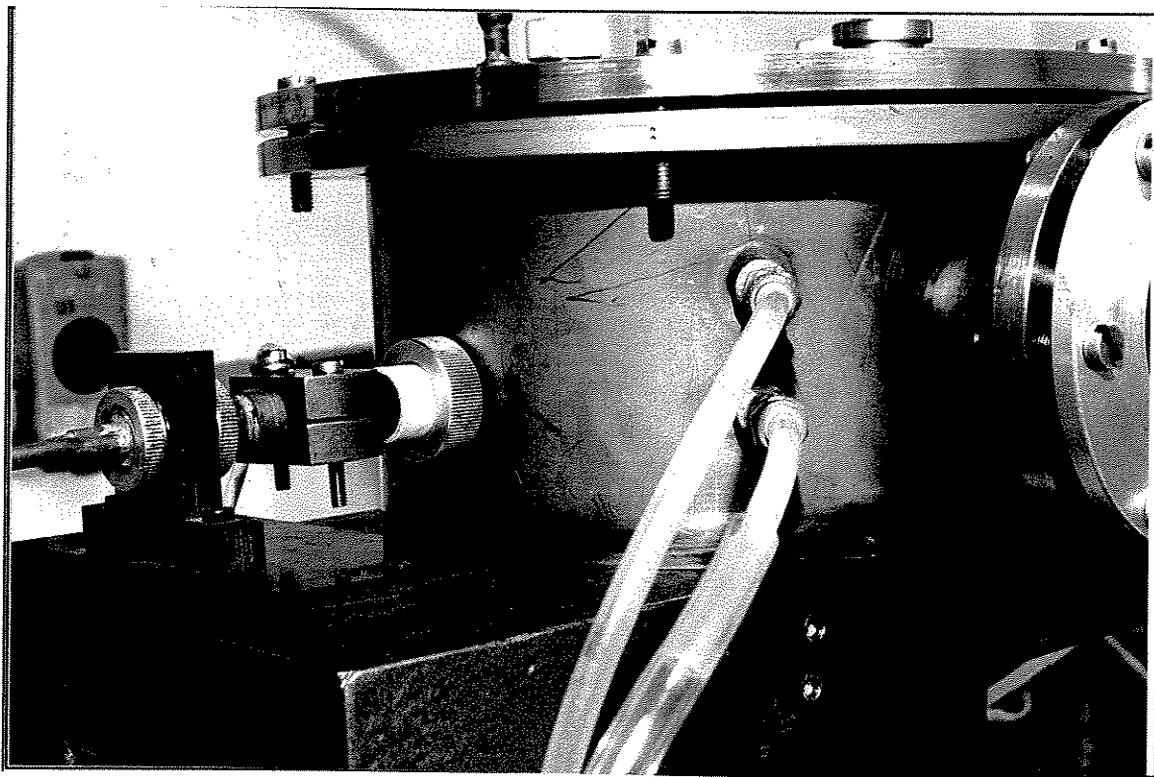
frigeração interna, aos passantes para o termopar, suporte do substrato e suporte dos eletrodos. A câmara propriamente dita é projetada para operar, dependendo da aplicação, na faixa de  $10^{-2}$  torr até a pressão atmosférica, possuindo um formato circular. Feita em chapa de aço inox não magnético para minimizar as interferências com o plasma, possui 180 mm de diâmetro por 100 mm de altura, sendo seu interior todo protegido por uma folha de cobre de 2 mm de espessura refrigerada à água contra a forte emissão de radiação do plasma. Nas faces internas das folha de cobre foram soldados por solda prata canos de cobre de  $\frac{1}{4}$  de polegada por onde circula a água de refrigeração. Unida à câmara, temos uma flange, que é o lugar onde está o alojamento do anel de vedação do corpo com a tampa e 12 furos passantes para a fixação da tampa ao corpo. Na *Figura 6* é mostrado um detalhe da lateral onde encontramos os passantes para os suportes dos eletrodos posicionados à 40 mm do fundo e também encontramos as tomadas do sistema de refrigeração da lateral do corpo. Toda a lateral é protegida por uma placa de cobre com um tubo de água para a refrigeração principalmente das regiões próximas destes passantes para proteger o anel de vedação. Um dos problemas envolvidos com esta folha de cobre é que a limpeza da câmara fica bem prejudicada. Se o processo acaba gerando algum tipo de fuligem, pós ou outro tipo de contaminante sólido, nas partes entre a parede de aço inox e a placa de cobre praticamente não se consegue limpar, aumentando a chance de contaminações nos próximos usos e até prejudicando o vácuo.

No fundo, encontramos os passantes para o suporte do substrato e para o termopar, saída para o sistema de exaustão e as tomadas do sistema de refrigeração, como são vistos em detalhe na *Figura 7*. O sistema de refrigeração é semelhante ao encontrado na lateral com tubos de cobre por onde se faz circular água principalmente nas proximidades das regiões onde se tem vedação.

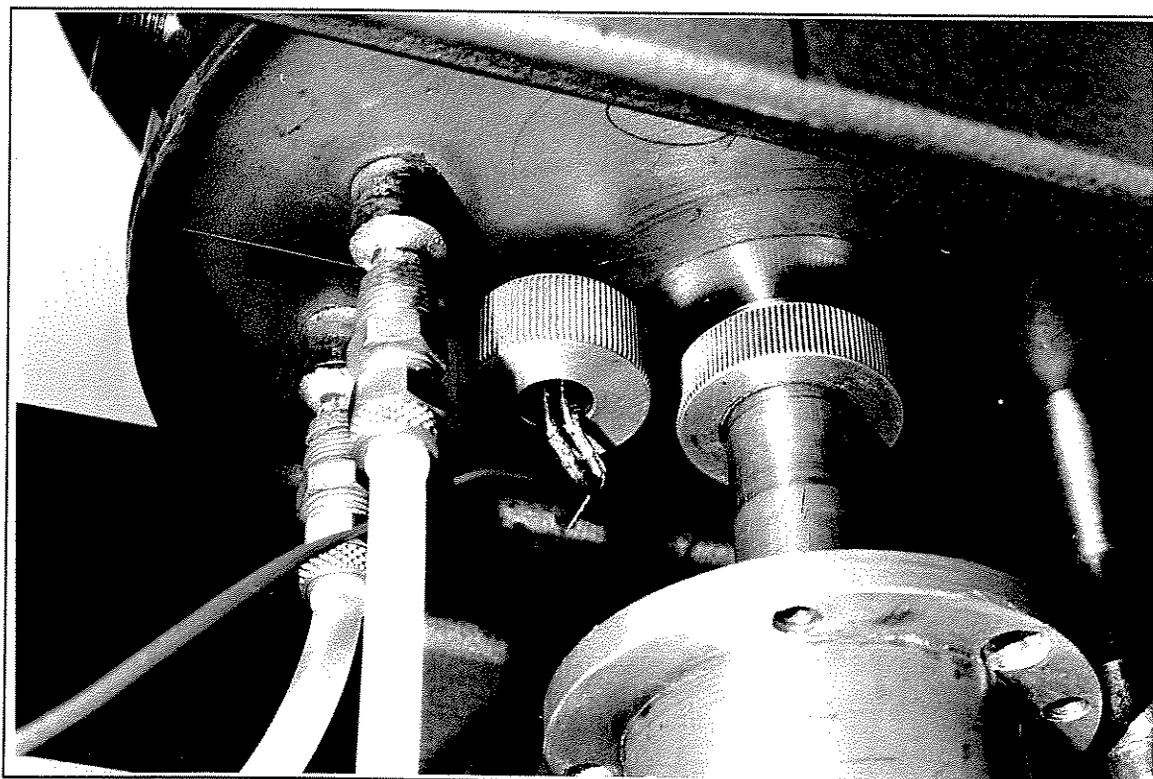


1. Flange com o assento do anel de vedação e parafusos de fixação;
2. Placa de refrigeração de cobre da lateral;
3. Passante para o suporte do eletrodo;
4. Saída para o sistema de exaustão;
5. Passante para o Suporte do Substrato;
6. Passante para o termopar;
7. Tomadas para a refrigeração da câmara.

**Figura 5. Desenho esquemático em corte do corpo da câmara de baixa pressão.**

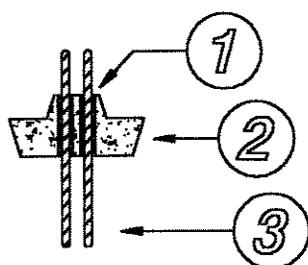


**Figura 6. Detalhe mostrando o passante para o suporte dos eletrodos e as duas tomadas para entrada e saída da água do sistema de refrigeração.**

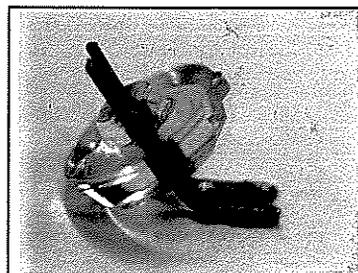


**Figura 7. Detalhe mostrando o fundo da câmara: à esquerda a entrada para o termopar, ao centro o passante para o suporte do substrato, à direita a tomada para o sistema de exaustão com a válvula de vácuo e as tomadas do sistema de refrigeração do fundo.**

O passante elétrico para o termopar é feito em vidro com duas hastes metálicas que realizam a comunicação do interior para o exterior da câmara. Podemos ver na *Figura 8a* um corte mostrando o isolamento de vácuo na união metal-vidro e na *Figura 8b* uma foto deste componente usado.



(a)



(b)

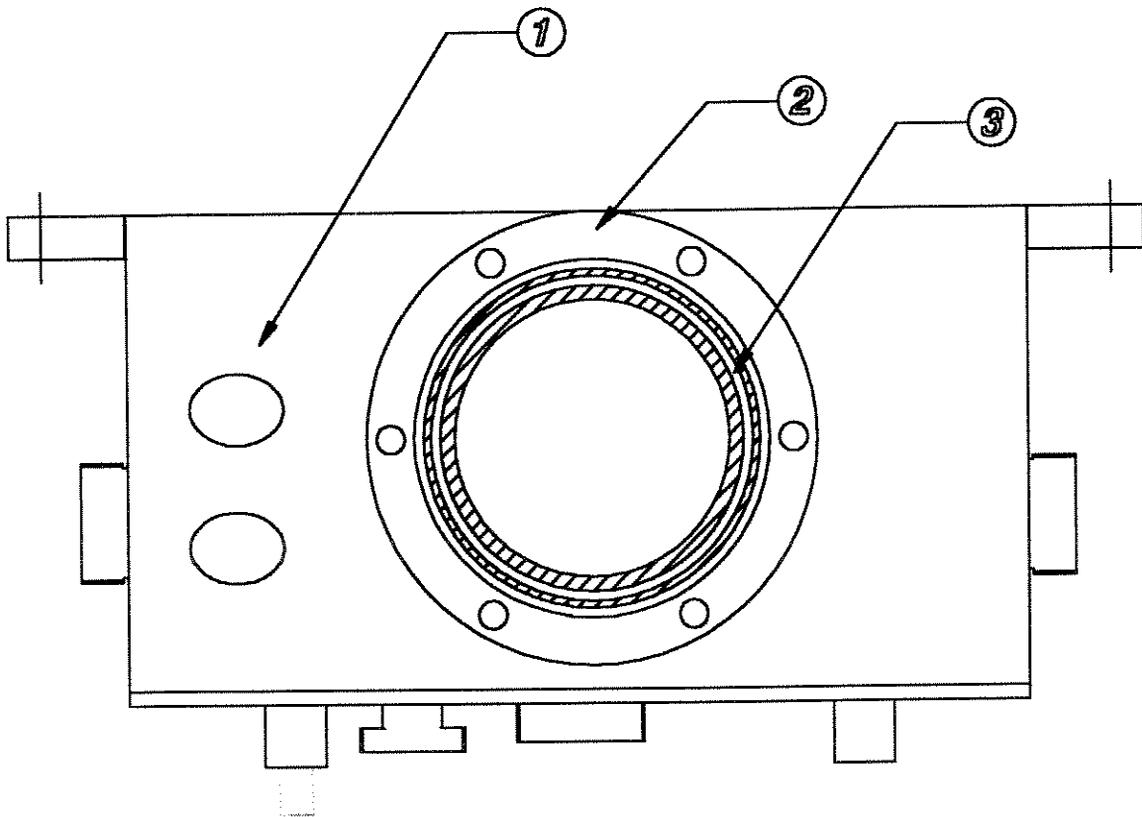
1. Isolamento de vácuo;
2. Corpo em vidro;
3. Haste metálica de comunicação.

**Figura 8. Passante elétrico para o termopar: (a) Desenho esquemático; (b) Foto.**

Os anéis utilizados são de viton, principalmente devido à alta pressão de vapor o que lhe garante boa estabilidade em baixas pressões, boa resistência ao calor e grande elasticidade garantindo excelente vedação. Toda a solda da câmara de vácuo é realizada preferencialmente pelo lado interno para se eliminar a formação de lugares de acúmulo de sujeira e gases, que são fontes de vazamentos virtuais. A propósito, a solda empregada em todo o reator foi a solda elétrica por eletrodo não consumível e em atmosfera de gás inerte - TIG (*Tungsten Inert Gas*), que é a recomendada para este fim, porque deixa poucos danos por excesso de calor na peça, além de não deixar materiais contaminantes na zona de soldagem.

Na *Figura 9* é mostrado um desenho do corpo da câmara dando ênfase à aparência externa, ou seja, ao posicionamento dos terminais para refrigeração da lateral e principalmente a janela para observação do plasma. Este sistema de observação do plasma é composto por uma janela de pirex com 60 mm de diâmetro e 6 mm de espessura fixada por seis parafusos. Externamente à janela de vidro, temos um filtro escuro

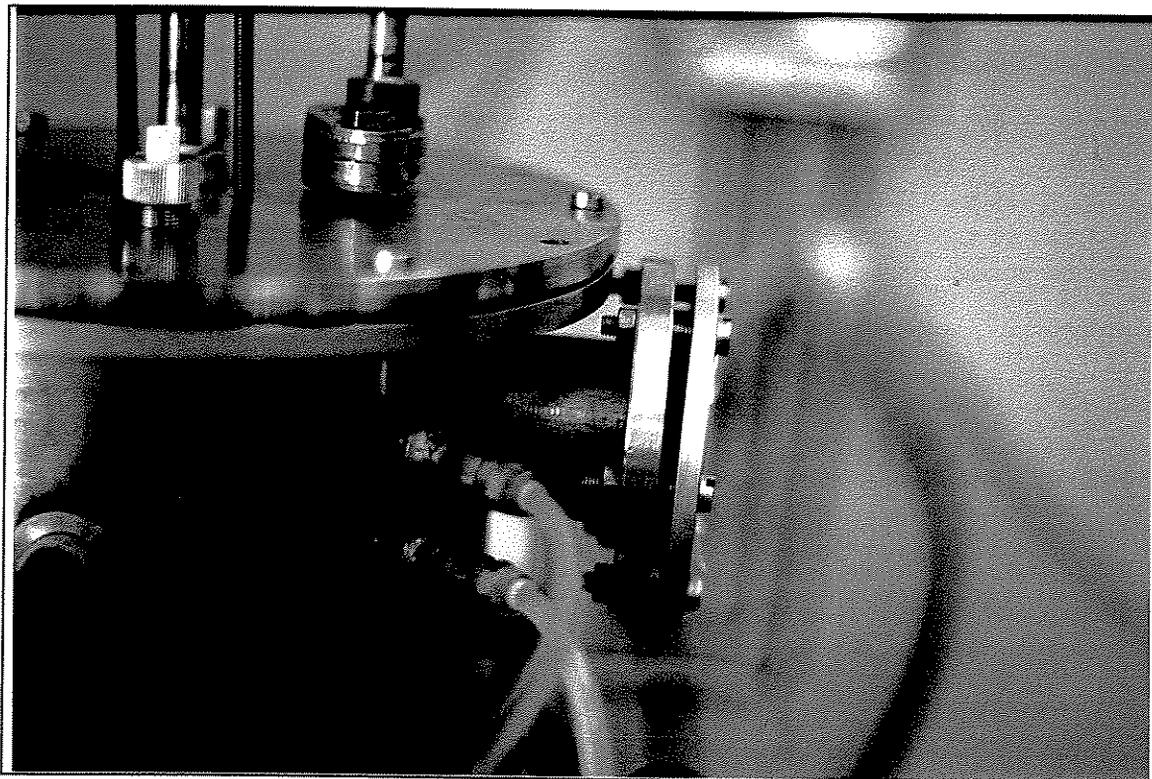
que protege o observador contra a forte radiação emitida pelo plasma, possuindo 35 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.



1. Posição das tomadas do sistema de refrigeração da lateral;
2. Flange do visor com parafusos;
3. O alojamento do anel de vedação do visor.

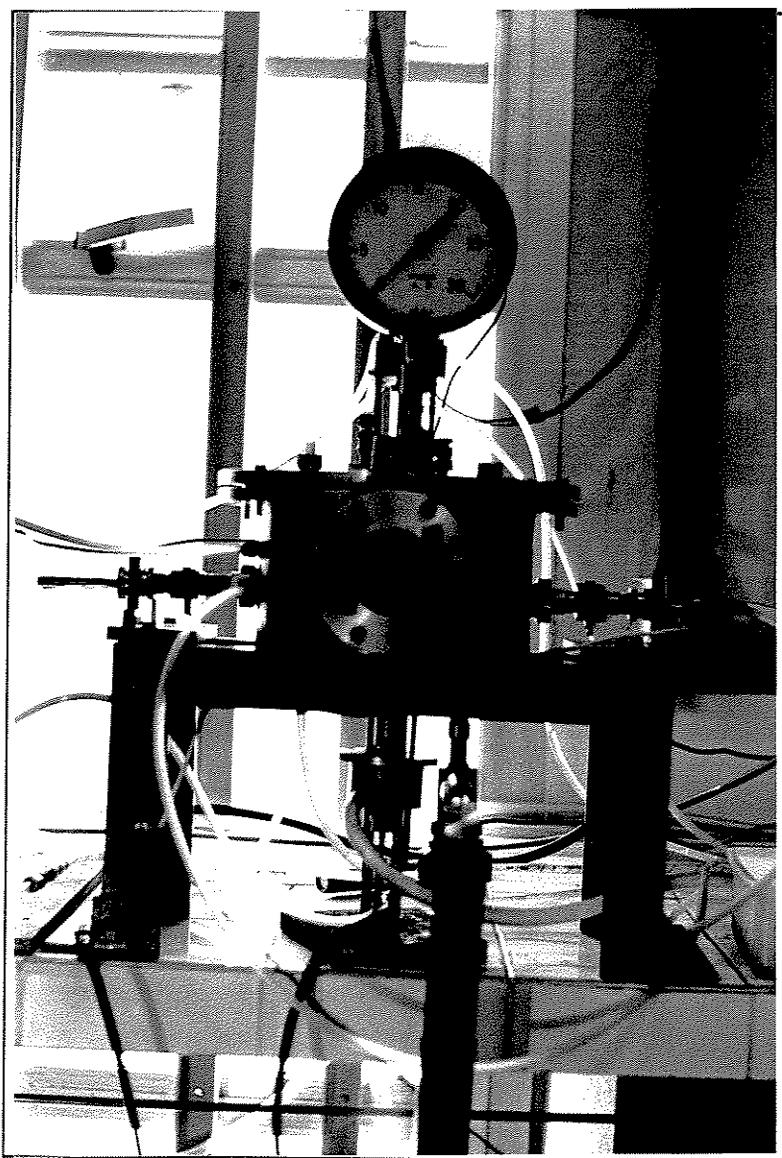
**Figura 9. Desenho esquemático, evidenciando as tomadas para refrigeração da lateral e o visor do plasma**

Na *Figura 10*, mostra-se uma fotografia da lateral do corpo do reator, mostrando as saídas para o sistema de refrigeração e o visor do plasma.



**Figura 10. Fotografia da lateral da câmara, mostrando o visor, a refrigeração da lateral e o passante do suporte dos eletrodos.**

A *Figura 11* é mostrado apenas o corpo desenvolvido no laboratório de tecnologia de quartzo e diamante, montado com o suporte do substrato e suporte dos eletrodos.

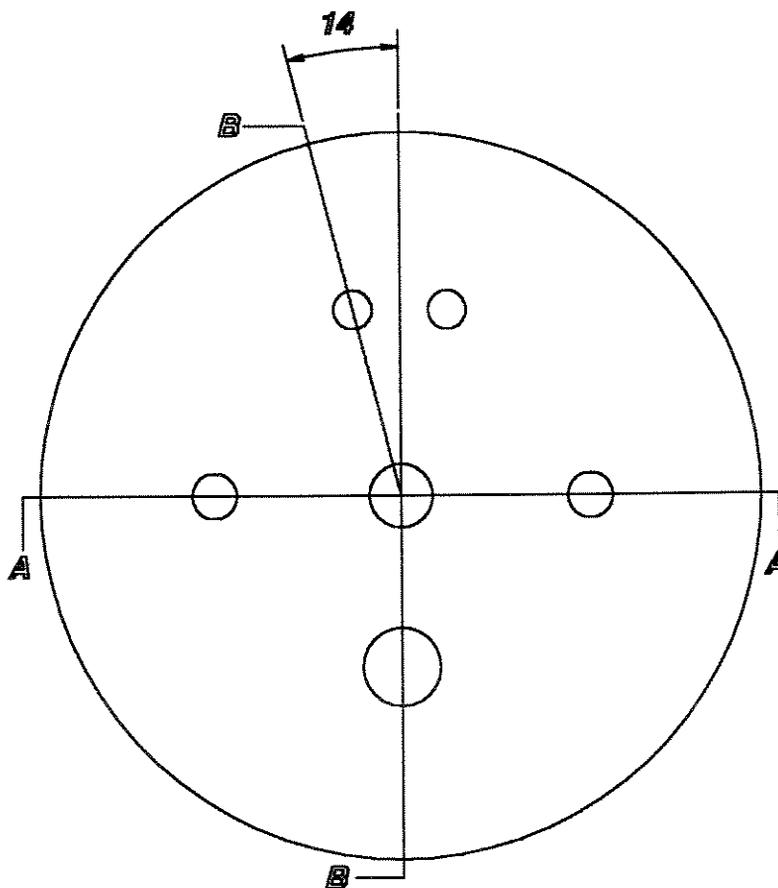


**Figura 11. Câmara de baixa pressão com a instrumentação periférica.**

Na tampa estão situados a válvula de alívio de pressão, o passante para a entrada dos gases, a tomada para o manômetro de vácuo, as tomadas para o sistema de refrigeração da tampa e um passante auxiliar, anteriormente empregado como passante para o

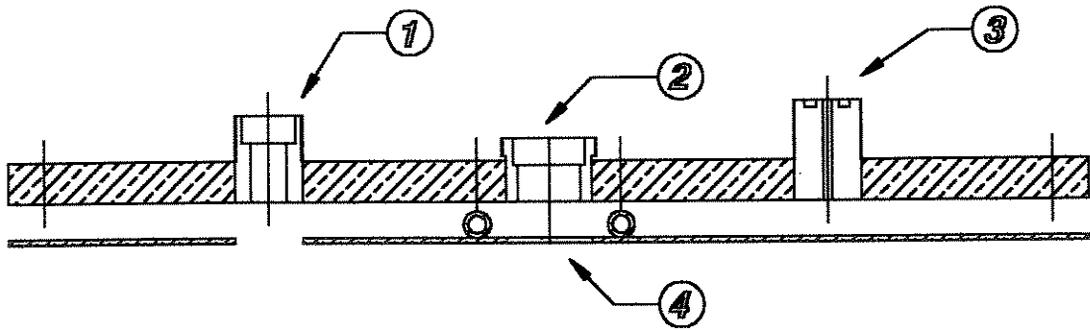
terceiro eletrodo, hoje é apenas uma saída para futuras expansões. Foram tomados certos cuidados na soldagem dos passantes, principalmente para que não ocorresse o empenamento da tampa, impossibilitando o estabelecimento do vácuo.

Na *Figura 12* abaixo, para melhor mostrar detalhes presentes na tampa, tomamos dois cortes distintos evidenciando os passantes contidos nela, bem como as posições das tomadas para o manômetro de vácuo, válvula de alívio, entrada de gases, tomadas de refrigeração e para o passante extra.



**Figura 12. Esquema dos cortes tomados na tampa para esquematização.**

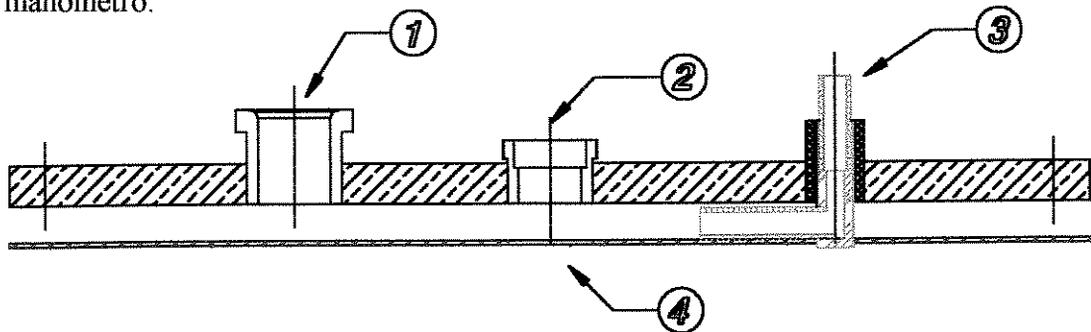
Na *Figura 13*, temos o corte A-A da tampa da câmara. Nela mostra-se à esquerda o passante que primeiramente serviu como entrada para um terceiro eletrodo, mais ao centro a tomada da entrada de gases e bem à direita a válvula de alívio de pressão. Procura-se também mostrar o posicionamento da placa de cobre para refrigeração da tampa e o posicionamento das tomadas para o sistema de refrigeração.



- |                                       |                                    |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| 1. Passante para o terceiro eletrodo; | 3. Válvula de alívio;              |
| 2. Passante para a entrada de gases;  | 4. Placa de refrigeração da tampa. |

**Figura 13. Corte A-A da tampa da câmara de baixa pressão.**

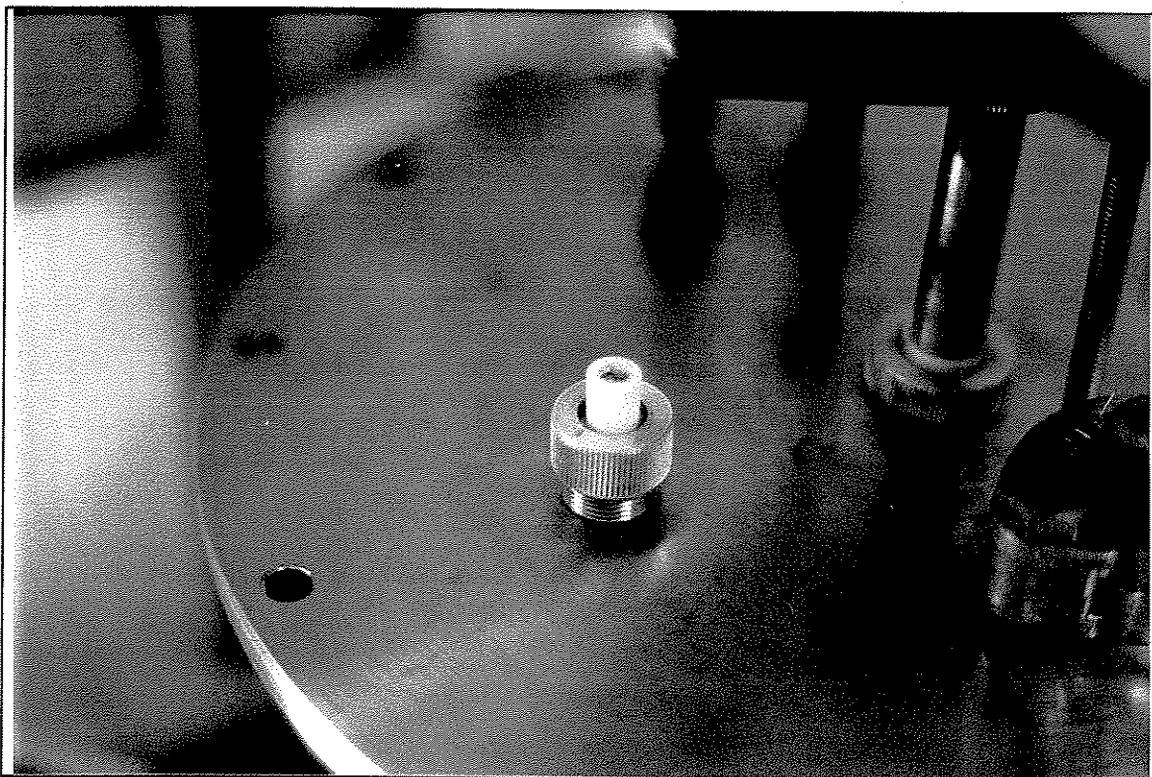
Na *Figura 14*, mostramos o corte composto B-B da tampa, indicando à esquerda a tomada para o manômetro de vácuo, ao centro a tomada para a entrada de gases e à direita o posicionamento e o formato esquemático de uma das duas tomadas para a água de refrigeração. O corte composto foi tomado à 14° com relação à linha de centro principal que é formada pelos centros da entrada de gás com o centro da tomada para o manômetro.



- |                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Entrada para o manômetro de vácuo; | 3. Tomadas de água para refrigeração; |
| 2. Passante para a entrada de gases;  | 4. Placa de refrigeração.             |

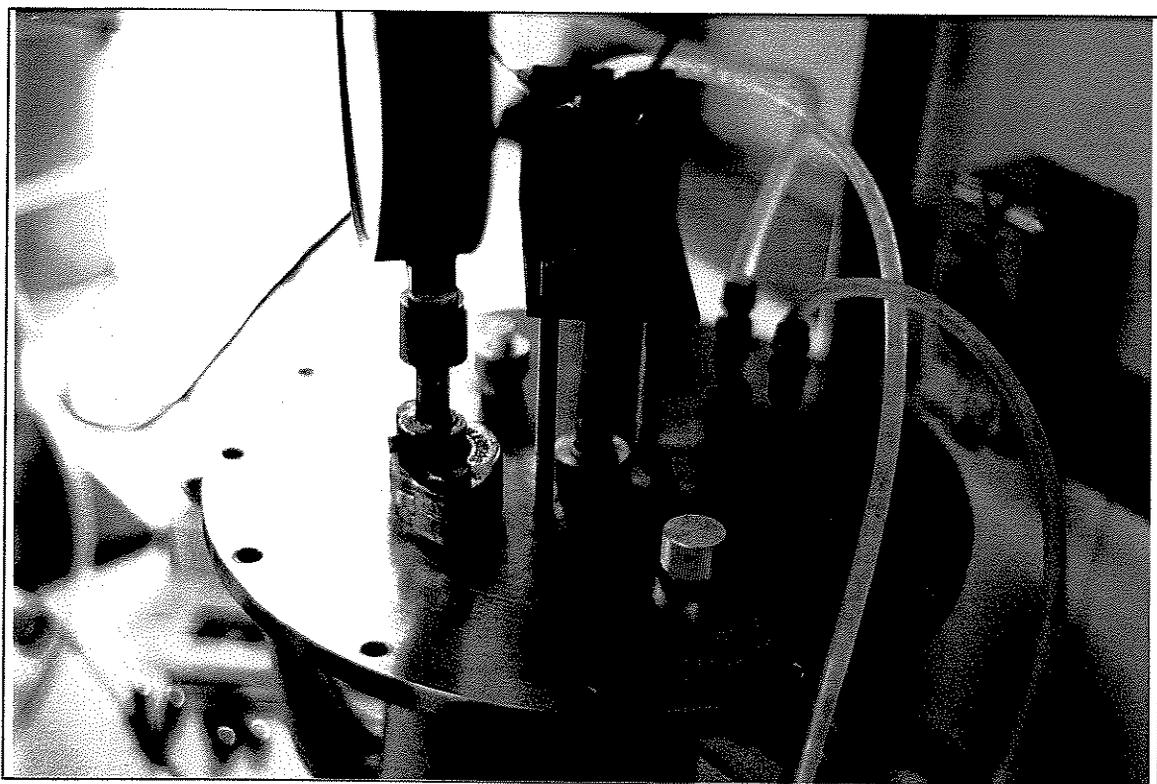
**Figura 14. Corte B-B da tampa da câmara de baixa pressão.**

Na *Figura 15*, é mostrado um detalhe do passante extra. Este passante foi anexado ao projeto com a responsabilidade de se realizar a ignição do arco por intermédio dele. Nos primeiros testes, quando íamos fazer a ignição do arco através de um gerador de pulsos acoplado em paralelo ao circuito da fonte nada acontecia, pois o trem de pulsos de alta tensão e alta frequência curto-circuitavam na fonte. Como saída improvisada, foi feita uma espécie de terceiro eletrodo por onde se disparava a seqüência de pulsos para a ignição do arco, sendo posteriormente substituído pelo circuito de ignição do arco.



**Figura 15. Detalhe do passante elétrico responsável pela inserção do terceiro eletrodo no interior da câmara.**

Na *Figura 16* vemos a tampa já pronta e montada com a entrada de gases e o manômetro de vácuo. A tampa também possui um sistema de refrigeração onde toda a radiação emitida pelo plasma é retida pela placa de cobre que por sua vez troca calor com um fluxo de água contínuo que passa por tubos de cobre devidamente soldados em sua face. Esta chapa de cobre possui 2 mm de espessura e é recortada no formato circular com dimensão 1 mm menor do que o diâmetro interno do corpo.

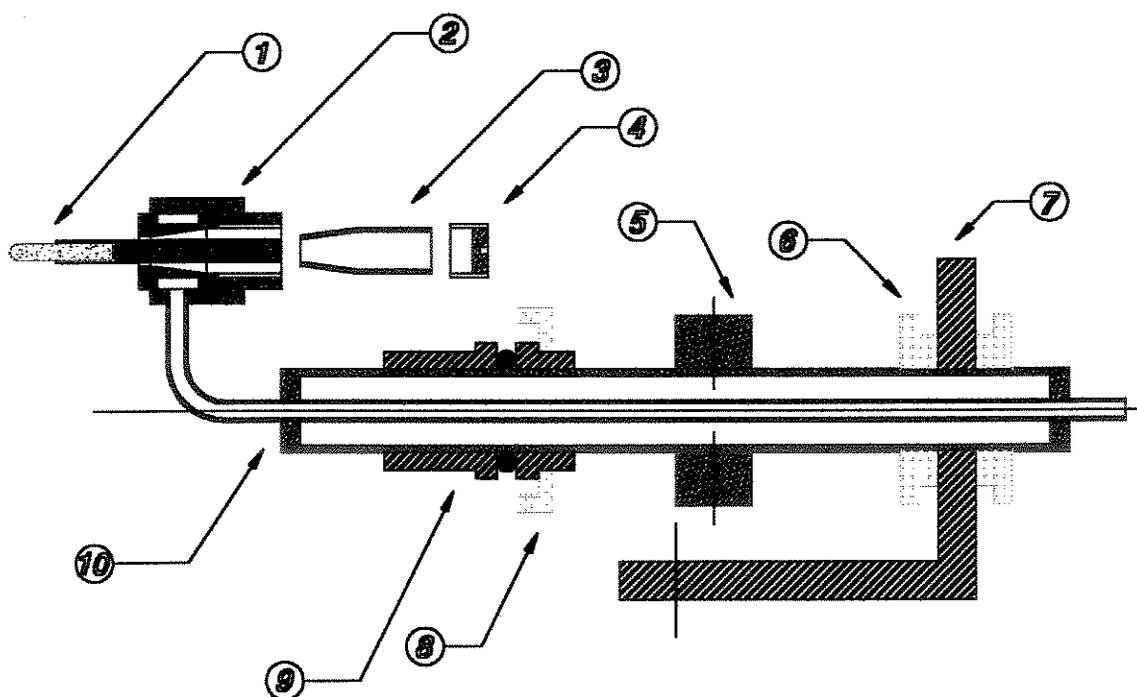


**Figura 16. A tampa depois de pronta.**

***b. Suporte do Eletrodo:*** para o reator, foram projetados dois porta-eletrodos refrigerados, conforme o desenho detalhado mostrado na *Figura 17*. Todas as uniões realizadas no suporte foram feitas com solda prata. Todo o conjunto do suporte do eletrodo é composto pelo suporte propriamente dito; por uma pinça e um parafuso em cobre, que são responsáveis pelo travamento dos eletrodos; por duas buchas de teflon que são responsáveis pelo isolamento elétrico do suporte com relação à carcaça e ao mesmo tempo como assento para o anel de teflon que faz a vedação de vácuo; por uma presilha feita em cobre presa no lado externo da câmara no suporte do eletrodo que é responsável em estabelecer a conexão elétrica entre o suporte e a fonte de potência elétrica; por duas porcas feitas em alumínio que prendem o suporte contra uma base feita em celeron. Esta base isola eletricamente o suporte com a base da câmara. Ele possui dois parafusos que o fixam em qualquer posição permitindo que o suporte seja então ajustável.

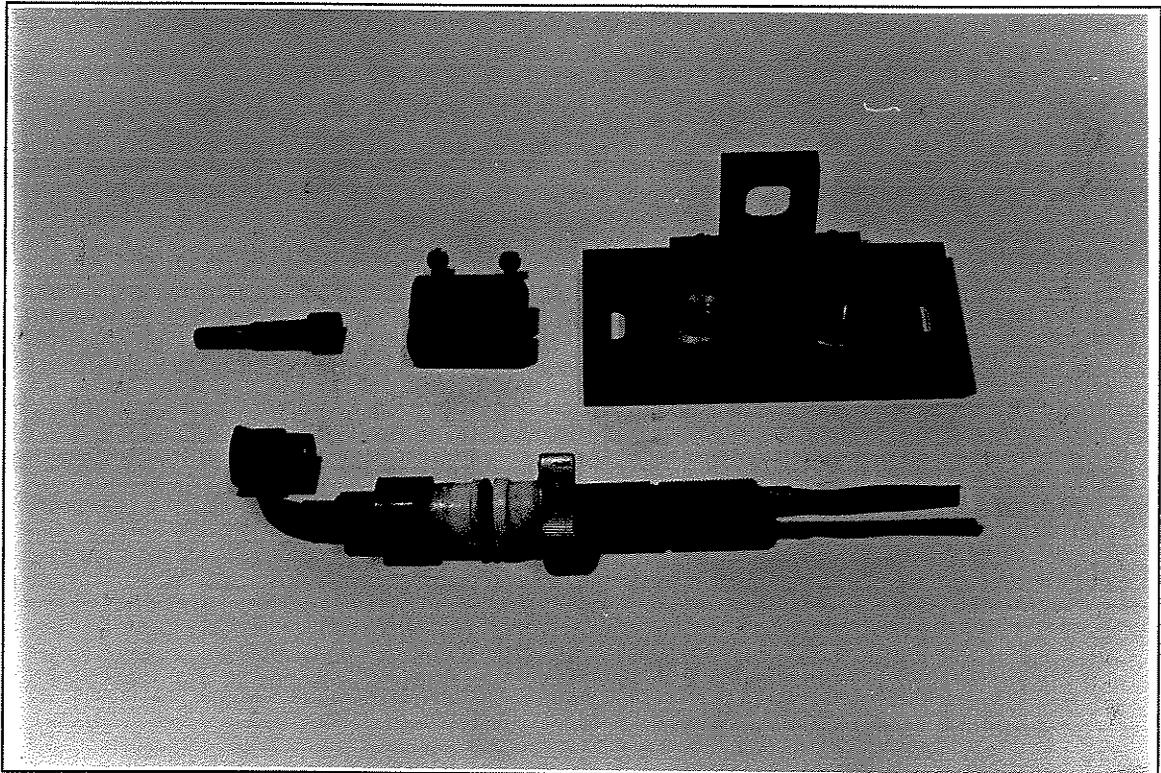
Estes suportes tem dupla função, ou seja, primeiramente eles são responsáveis pela conexão da fonte de potência, eletrodos e o plasma e depois eles precisam retirar o excesso de calor dos eletrodos para que eles mantenham sua forma pelo maior tempo

possível, a fim de que seja evitado o “*sputtering*” do material do eletrodo para dentro da câmara onde, dependendo da aplicação, o excesso de material do eletrodo pode até inviabilizar o processo que está ocorrendo no interior da câmara. Então eles são feitos em cobre devido à sua alta condutividade térmica, podendo assim manter bom nível de temperatura nos eletrodos. São móveis permitindo estabelecer qualquer distância entre os eletrodos. O ânodo é feito de tungstênio de alta pureza com 6 mm de diâmetro com geometria arredondada e o cátodo é feito em uma liga de tungstênio e tório, possui 4,5 mm de diâmetro, com geometria cônica na sua extremidade. Sua fixação nos suportes é feita por meio de uma pinça de cobre, que ao ser comprimida por um parafuso de cobre sobre um assento cônico fecha-se, travando o eletrodo no suporte. Na *Figura 18* é mostrado o aspecto final do suporte dos eletrodos com os dois eletrodos no mesmo quadro.



- |                                     |                                       |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Eletrodo de Tungstênio;          | 6. Porcas para fixação;               |
| 2. Assento da pinça;                | 7. Base em celeron;                   |
| 3. Pinça;                           | 8. Porca para fixar vedação de vácuo; |
| 4. Parafuso para prender a pinça;   | 9. Buchas de teflon e anel o'ring;    |
| 5. Terminais para conexão elétrica; | 10. Corpo do suporte do eletrodo.     |

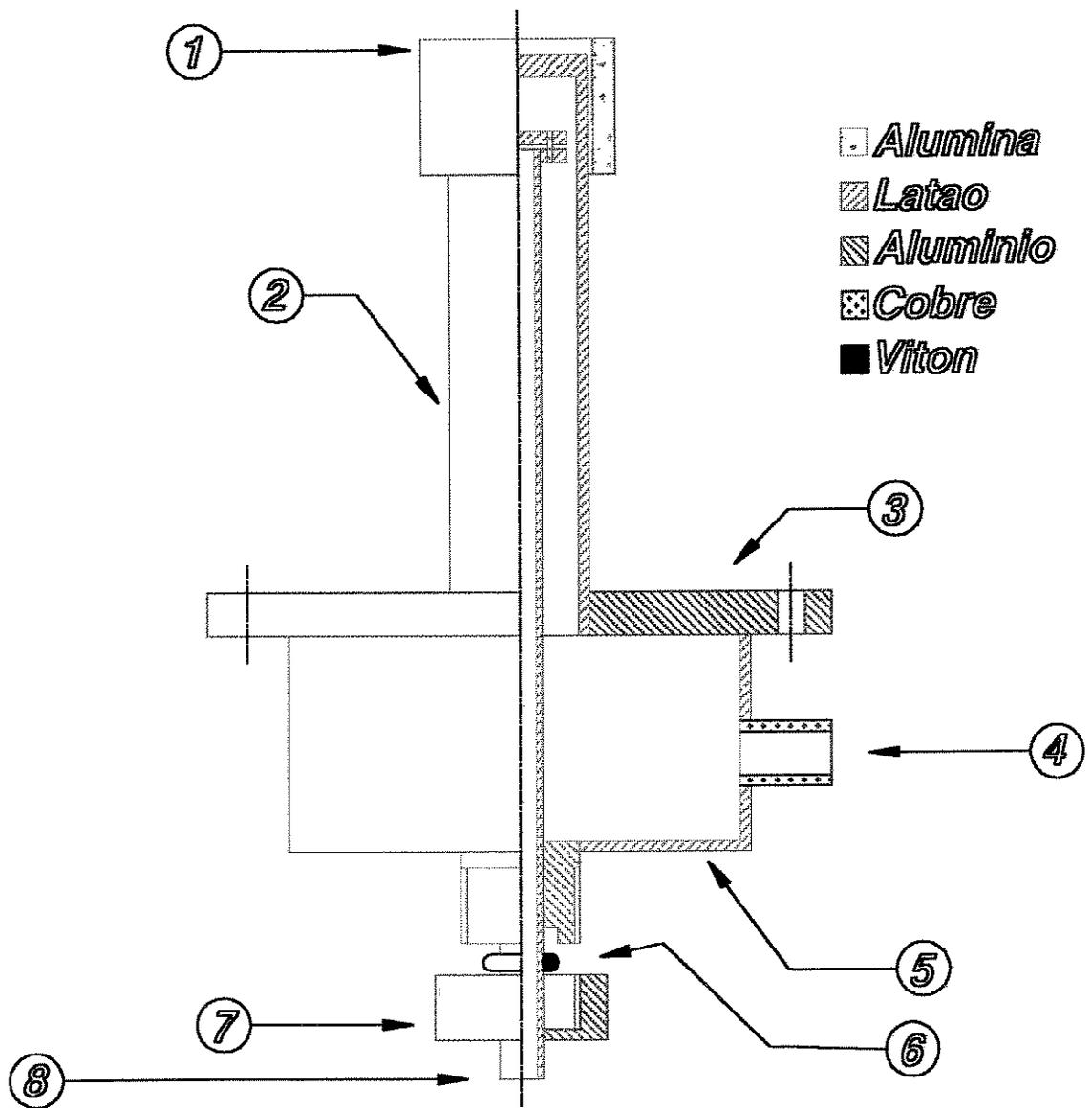
**Figura 17. Suporte do eletrodo refrigerado.**



**Figura 18. Fotografia do porta eletrodo.**

*c. Suporte do substrato:* o suporte do substrato é mostrado em meio-corte na *Figura 19* abaixo. Nesta figura podemos ver tanto detalhes exteriores como também detalhes interiores do suporte. Basicamente o que vemos é um suporte que é composto por um corpo de latão; para direcionar o fluxo de água que sai da haste de refrigeração para o exterior temos uma cuba em latão; a haste de refrigeração com a qual podemos estabelecer diversos níveis de refrigeração no corpo apenas aumentando ou diminuindo a área fora do alcance do esguicho de água imposto pela haste.

Um termopar realiza o monitoramento da temperatura no topo do suporte. O correto posicionamento dele depende do que utilizamos no suporte. Se é um substrato, procura-se colocá-lo diretamente em contato com ele. A vedação de vácuo é feita através de um anel de viton que é comprimido em um assento que também serve como guia e foi soldado no fundo do corpo. É interessante que a refrigeração do substrato esteja sempre em um nível acima desta vedação pois caso contrário, ela será danificada pelo excesso de calor, podendo vir à prejudicar o vácuo. Na *Figura 20* podemos observar como o suporte ficou depois de pronto.



1. Proteção de alumina;

2. Corpo do suporte em latão;

3. Base do controle da subida;

4. Saída da água de refrigeração;

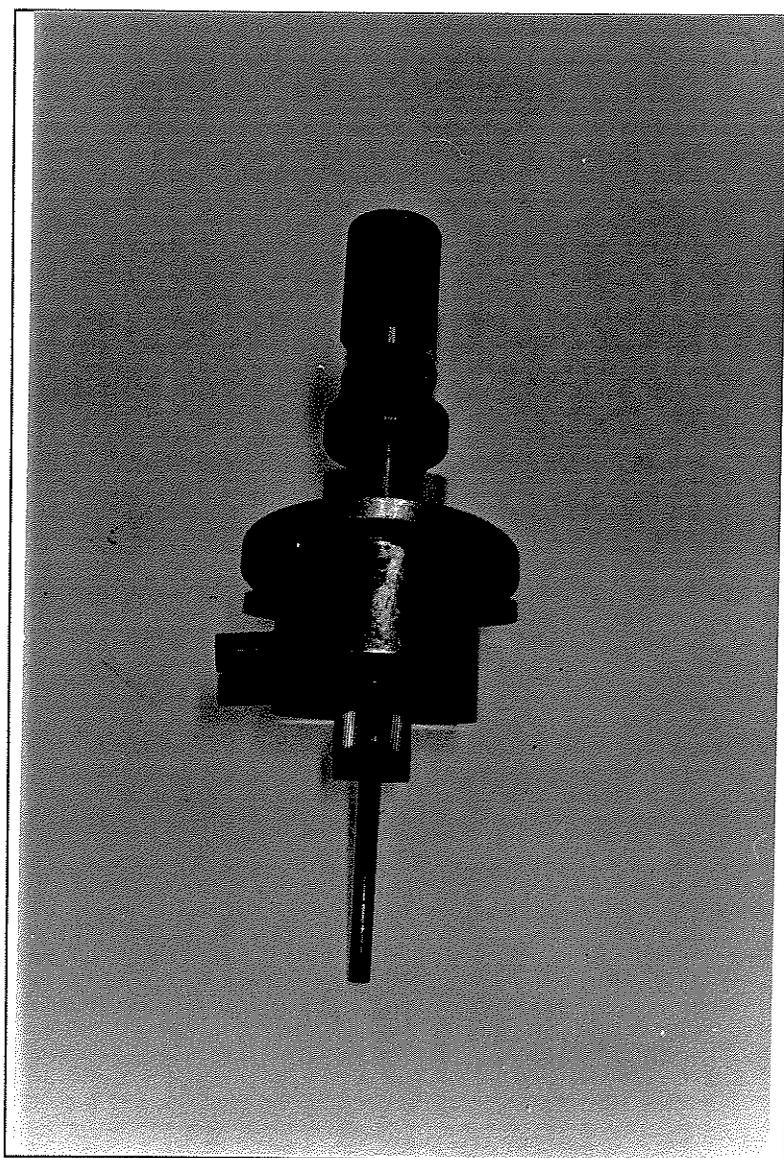
5. Cuba;

6. Anel de vedação;

7. Porca p/ vedação;

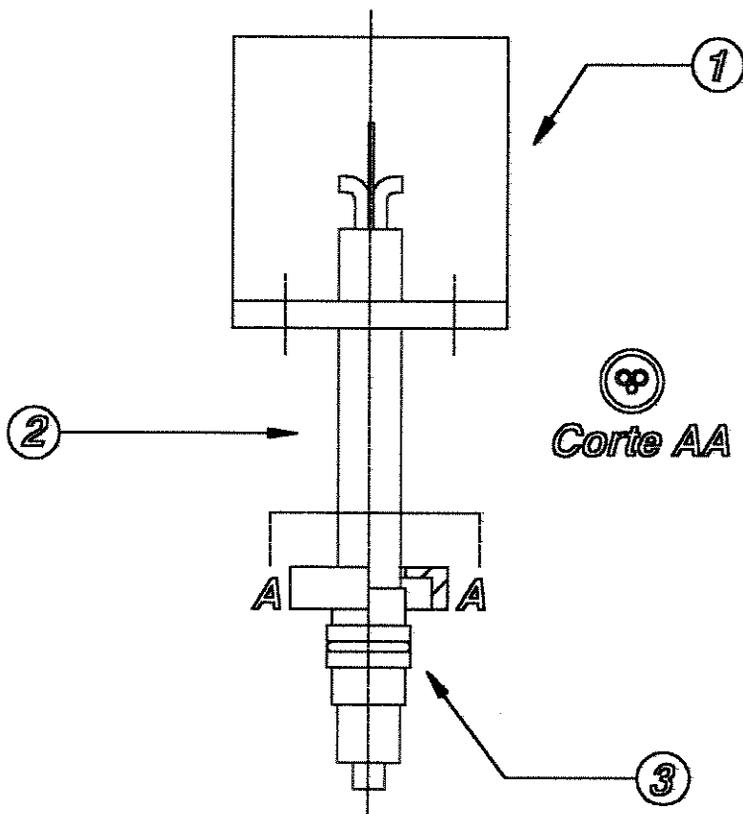
8. Haste de refrigeração.

**Figura 19. Suporte do substrato em corte.**



**Figura 20. Fotografia do suporte do Substrato.**

**d. Entrada dos gases:** a entrada de gases é mostrada esquematicamente na *Figura 21*. Este conjunto é composto por um corpo principal em cobre que possui em sua parte mais interna três capilares. Dois deles referem-se ao sistema de refrigeração e o menor é a entrada de gases propriamente dita, por onde se introduz um gás ou uma mistura de gases. Temos uma base onde encontramos dois parafusos que são responsáveis pelo posicionamento correto da entrada dos gases na altura desejada com relação ao arco elétrico. A entrada de gases é isolada eletricamente do restante da carcaça por uma bucha feita em teflon e a vedação de vácuo é feita por um anel de viton.



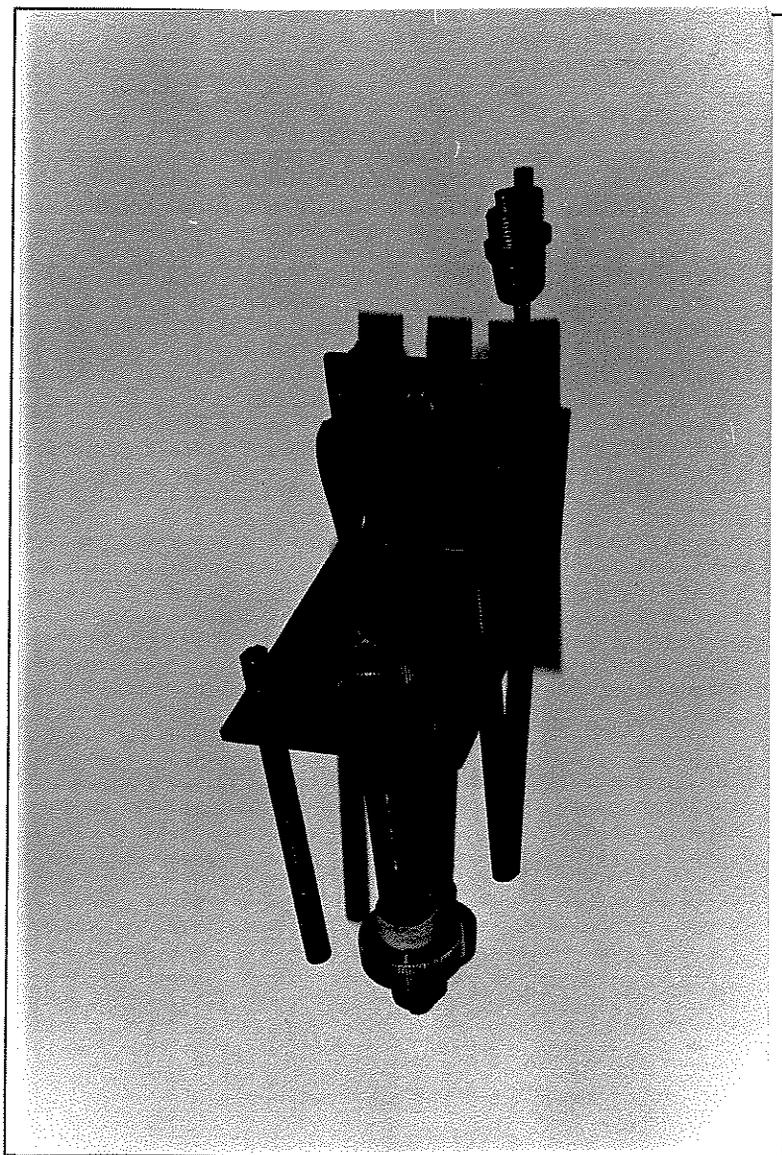
- 1. Base para ajuste de altura;
- 2. Corpo da entrada de gases;

- 3. Vedação de vácuo

**Figura 21. Esquema da entrada de gases.**

O corte indicado na figura procura mostrar o posicionamento dos capilares por onde se introduzem a mistura de gases e a água para o resfriamento da peça.

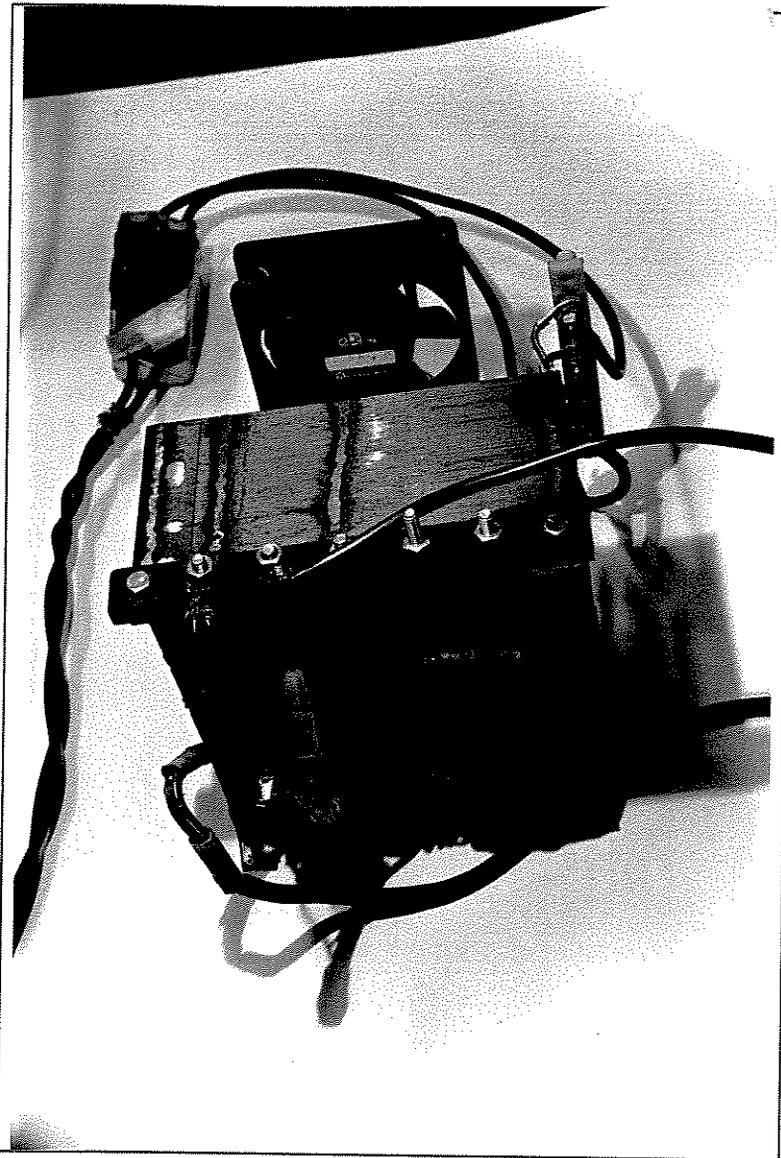
Na *Figura 22* podemos ver esta peça pronta.



**Figura 22. Fotografia da entrada de gases.**

#### 4.1.2 Fonte de Potência

Inicialmente, a fonte de potência era composta por apenas um transformador de solda elétrica que fornecia uma tensão de 54 V no seu enrolamento secundário. Esta tensão era suficiente para fornecer uma tensão contínua de 150 V após o dobramento da tensão. Na *Figura 23* é mostrado o transformador de solda empregado no projeto com o enrolamento já alterado por espiras adicionais. Nesta Figura, vê-se que na parte central situa-se um enrolamento adicional em fio de cobre que foi necessário para que a tensão resultante no enrolamento secundário fosse praticamente dobrada.



**Figura 23.** Transformador empregado no projeto.

Para o caso da fonte de potência em sua primeira configuração, ou seja, quando a tensão máxima na saída era de cerca de 150 V<sub>DC</sub>, os ensaios foram realizados apenas com argônio, pois tratava-se de testes preliminares ao emprego de outros tipos de gás. Foram estabelecidos os parâmetros para a estabilidade, tudo em função desta fonte. À medida em que iniciamos os testes com hidrogênio, esta fonte se mostrou ineficaz pois não era possível estabelecer o plasma de hidrogênio.

A princípio tentou-se fazer a ignição com um fluxo de argônio e após estabelecido o plasma, introduzir aos poucos o hidrogênio, mas o que se via era a extinção do plasma à medida que introduzíamos o hidrogênio. Pensou-se então em aumentar a tensão disponível nos terminais dos eletrodos. Aí então passamos a utilizar dois transformadores com os enrolamentos do secundário ligados em série, de forma que a tensão final da fonte fosse superior à 300 V. Depois, para se diminuir os componentes empregados na fonte e podermos acondicioná-la em um gabinete relativamente pequeno, aumentamos o enrolamento do secundário de um dos transformadores de forma que pudemos retirar um deles e a tensão final atingiu 380 V<sub>DC</sub>. Esta fonte constituiu-se de três circuitos distintos, que são: o circuito de baixa tensão e alta corrente, o circuito de alta tensão e baixa corrente (ignição) e o circuito do arco. Na Figura 24, mostramos o projeto da fonte de potência com os três circuitos que a formam.

O circuito de baixa tensão constituiu-se do transformador, dois capacitores de grande capacitância, dois diodos retificadores para grandes correntes, duas resistências ligadas em paralelo aos capacitores. Este circuito é responsável pela retificação da corrente e pelo dobramento da tensão. A retificação é completa e a diminuição do “ripple” ou a linearização da corrente é feita por meio da carga e descarga dos capacitores através dos resistores ligados em paralelo, ou em outras palavras um circuito RC. Na Figura 25 temos uma fotografia deste circuito em detalhe.

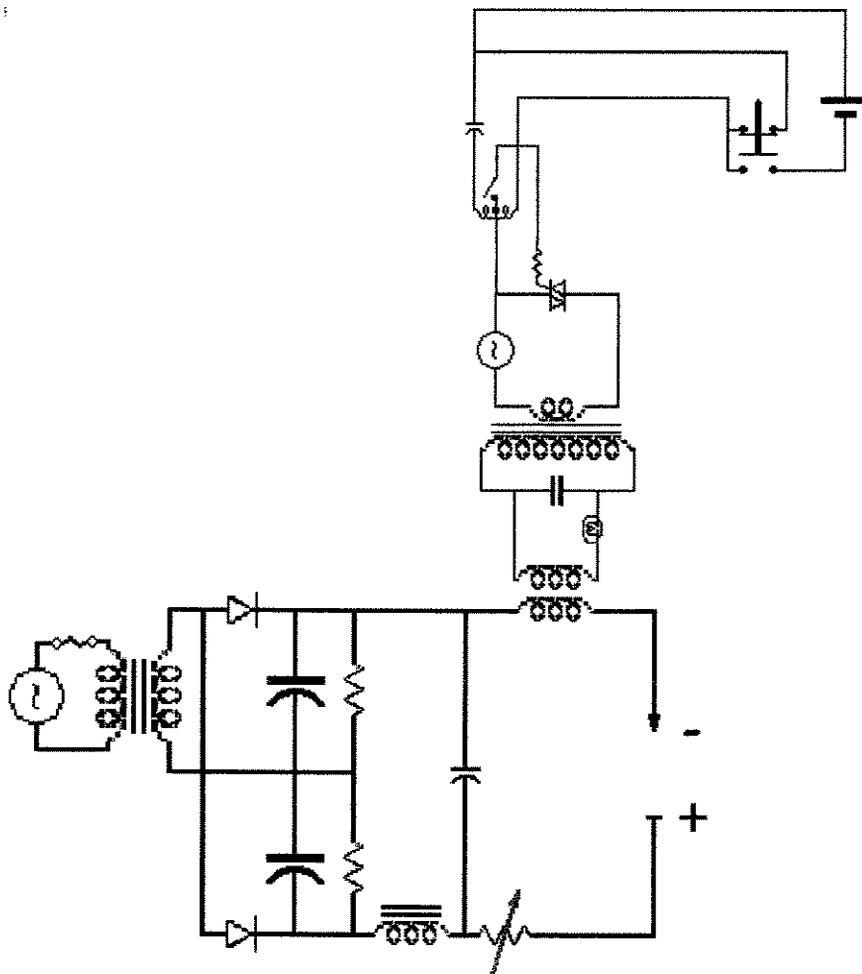
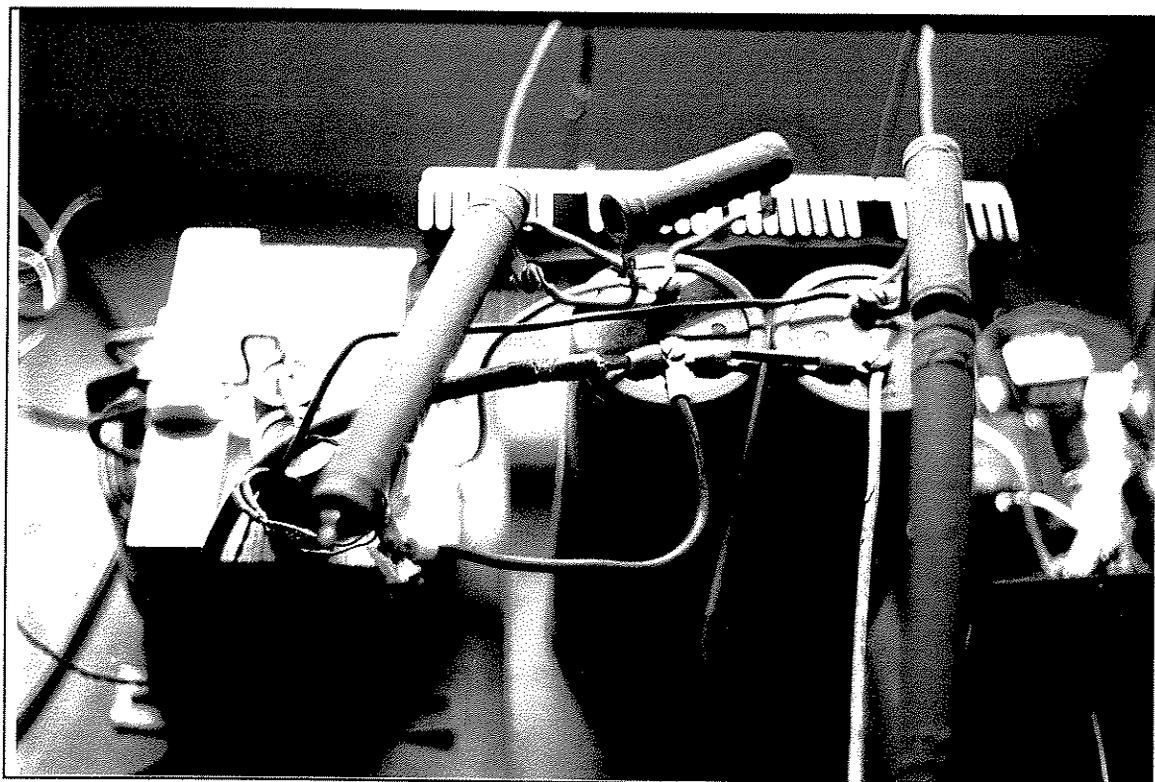


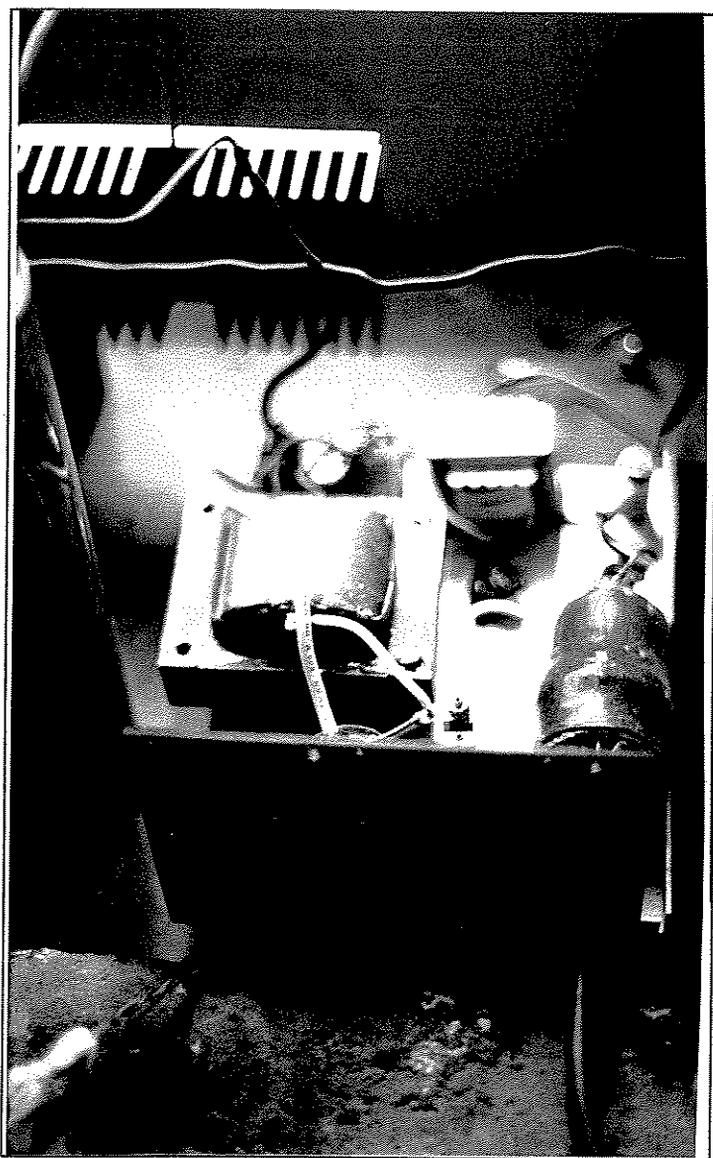
Figura 24. Projeto da fonte eletrônica de potência.



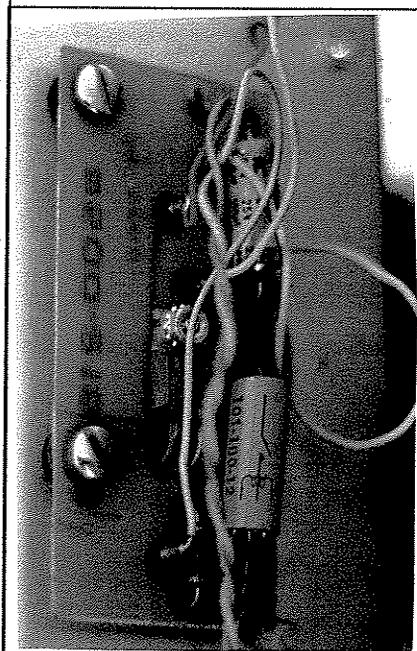
**Figura 25. Circuito de baixa tensão com potência de 5 kW.**

O circuito de alta tensão ou circuito disparador é o responsável pela ignição do arco. Este circuito passou por muitas fases até se chegar no presente estágio. No início, a ignição do arco era feito de forma mais precária, ou seja, por contato quando ligávamos os dois eletrodos com um fio fino de cobre ou através de um gerador de pulsos ligado ao circuito através de um terceiro eletrodo. Mas nestes casos, a possibilidade de perdermos muito tempo apenas com a ignição era muito grande.

Então depois de muito estudar o caso, fizemos um circuito que é composto por um transformador de alta tensão com o enrolamento secundário ligado em paralelo à um capacitor de alta tensão e um faiscador em série, tudo isto ligado à um acoplador magnético que fazia a ligação entre este circuito e o circuito de baixa tensão. No lado do enrolamento primário do transformador fizemos um circuito temporizador baseado no tempo de carga e descarga de um capacitor. Assim, conectávamos pulsos de alta tensão e alta frequência por um certo tempo e para isto bastava apertar o botão disparador. Na *Figura 26* temos uma fotografia do circuito desenvolvido que é responsável pela ignição do arco.



(a)

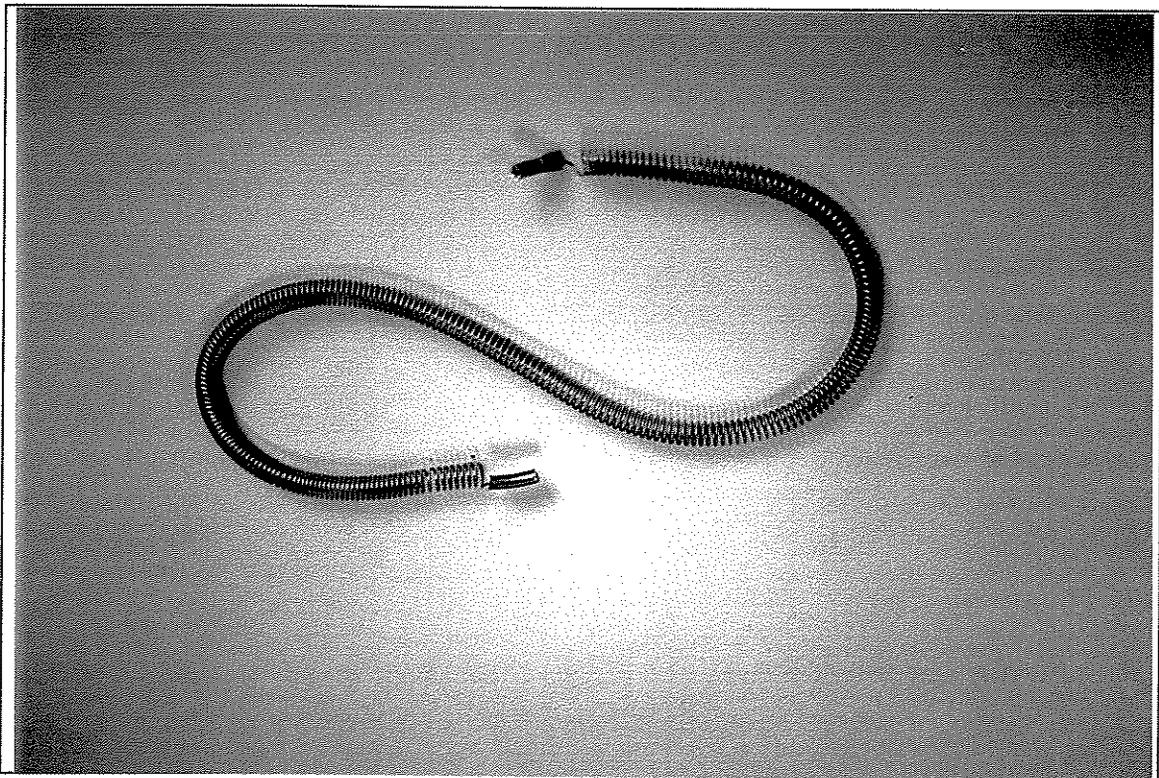


(b)

**Figura 26. Circuito disparador do arco: (a) Acoplador magnético à direita e transformador de alta tensão à esquerda e (b) circuito temporizador**

Este circuito era isolado do circuito de baixa tensão e alta corrente através de um capacitor e um indutor de potência. O capacitor oferece um caminho mais fácil para a alta tensão sem permitir que a corrente retorne para o circuito de baixa tensão e o indutor bloqueia a alta tensão permitindo que a corrente passe para o circuito do arco.

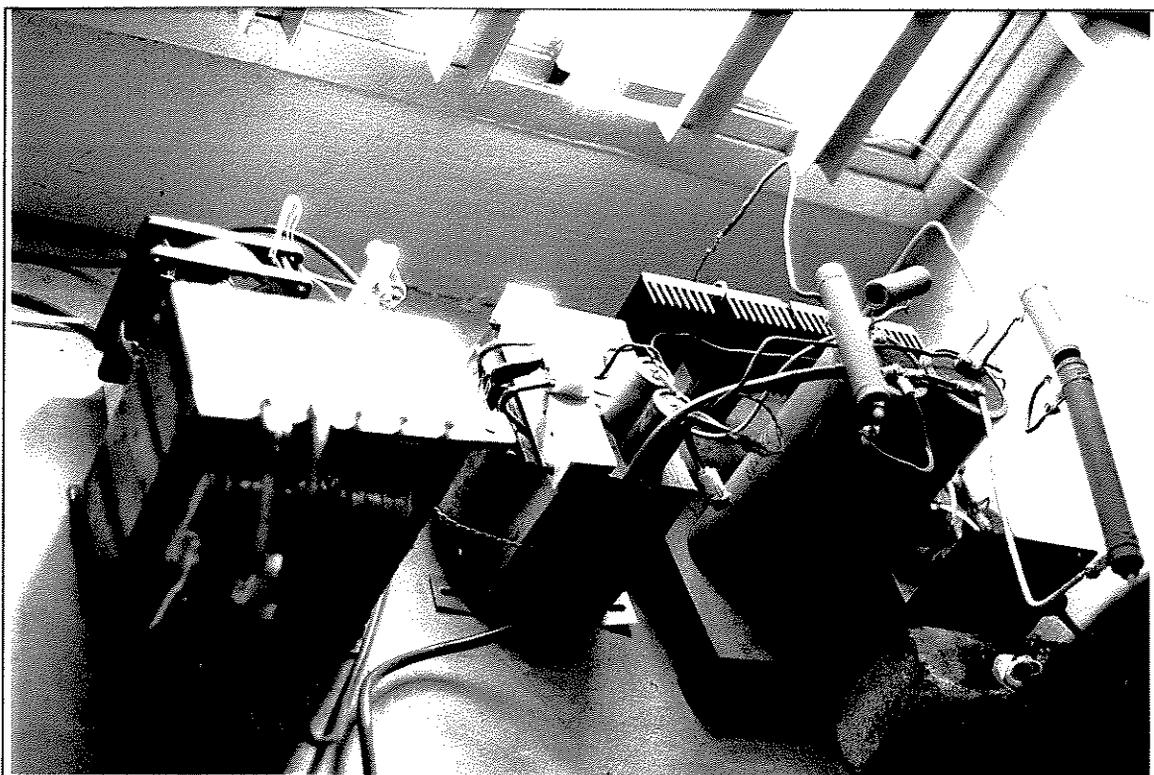
O terceiro circuito do arco é onde fazemos o acoplamento magnético entre o circuito de alta tensão e o circuito de baixa tensão bem como onde fica conectada a resistência limitadora e estabilizadora. Esta resistência é conectada em série com o arco e desempenha papel muito importante. Na *Figura 27* é mostrado a resistência estabilizadora, que dissipa a maioria da potência fornecida pela fonte, cerca de 2.4 kW, daí a necessidade de se tê-la mergulhada em banho contínuo de água.



**Figura 27. Resistência de estabilização do projeto.**

Neste trabalho, o reator foi testado e operado apenas com três gases diferentes, ou seja, empregou-se gases como argônio, hidrogênio e metano como meios ativos para o plasma. Outro detalhe é de que o metano foi empregado apenas como gás dopante, sendo apenas inserido em quantidades da ordem de 0.5 % em volume para o fluxo de hidrogênio. Esta tensão é amplamente suficiente para gerar o plasma em at-

mosfera de argônio, mas para o caso do hidrogênio está no limite inferior, sendo necessário para iniciar o arco uma certa quantidade de argônio. Uma vez aceso, o argônio pode ser removido sem causar a extinção do arco. Neste esquema, o resistor R tem a função muito importante de estabilizar o arco. A corrente de trabalho varia de 15 a 20 A, sendo também necessária uma ventilação para evitar o superaquecimento do transformador. A fotografia da *Figura 28* mostra os diversos componentes da fonte removidos do gabinete. São transformadores, indutores, capacitores e o circuito gerador de pulsos de alta tensão.

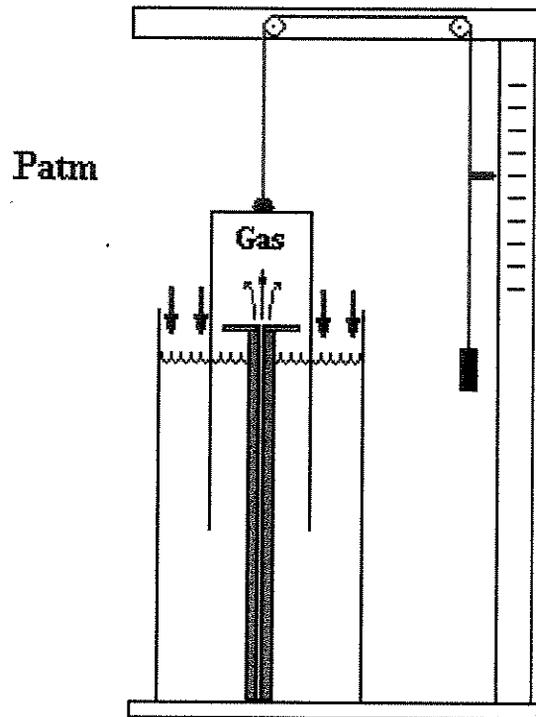


**Figura 28. Fotografia dos componentes da fonte DC.**

#### **4.1.3 Sistema de controle dos gases**

Para o controle dos gases emprega-se válvulas agulha e o fluxo é monitorado através de rotômetros previamente calibrados para o determinado gás em uso. No *anexo 1* é mostrado a curva de calibração do rotômetro para argônio e no *anexo 2* para o hidrogênio. O rotômetro indica em sua leitura a vazão volumétrica do gás e foi calibra-

do à pressão atmosférica. Esquemáticamente podemos ver na *Figura 29* o aparelho empregado na calibração.



**Figura 29.** Desenho esquemático do dispositivo empregado na calibração dos rotâmetros.

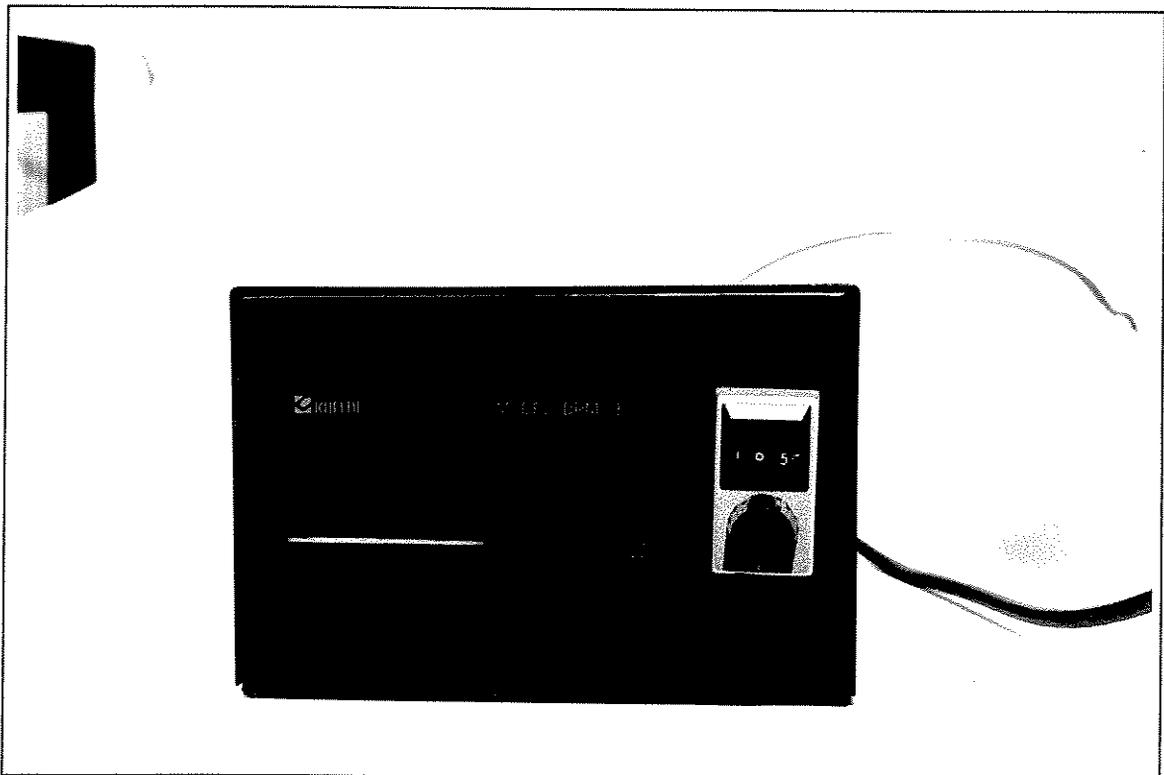
A calibração é volumétrica e seguiu os seguintes passos:

1. conecta-se a saída do rotâmetro com a entrada do equipamento;
2. abre-se a válvula de agulha posicionando a bolinha do rotâmetro na posição que se quer calibrar;
3. em seguida fecha-se a saída do aparelho e ele começa a subir;
4. quando o marcador de altura passar por uma referência marcada na haste principal do equipamento inicia-se a contagem do tempo;
5. quando o equipamento percorre uma certa distância pré-estabelecida, a contagem do tempo é parada e o tempo, juntamente com a distância percorrida é anotado;
6. toma-se três medidas em cada posição para cálculo de média e desvio padrão.

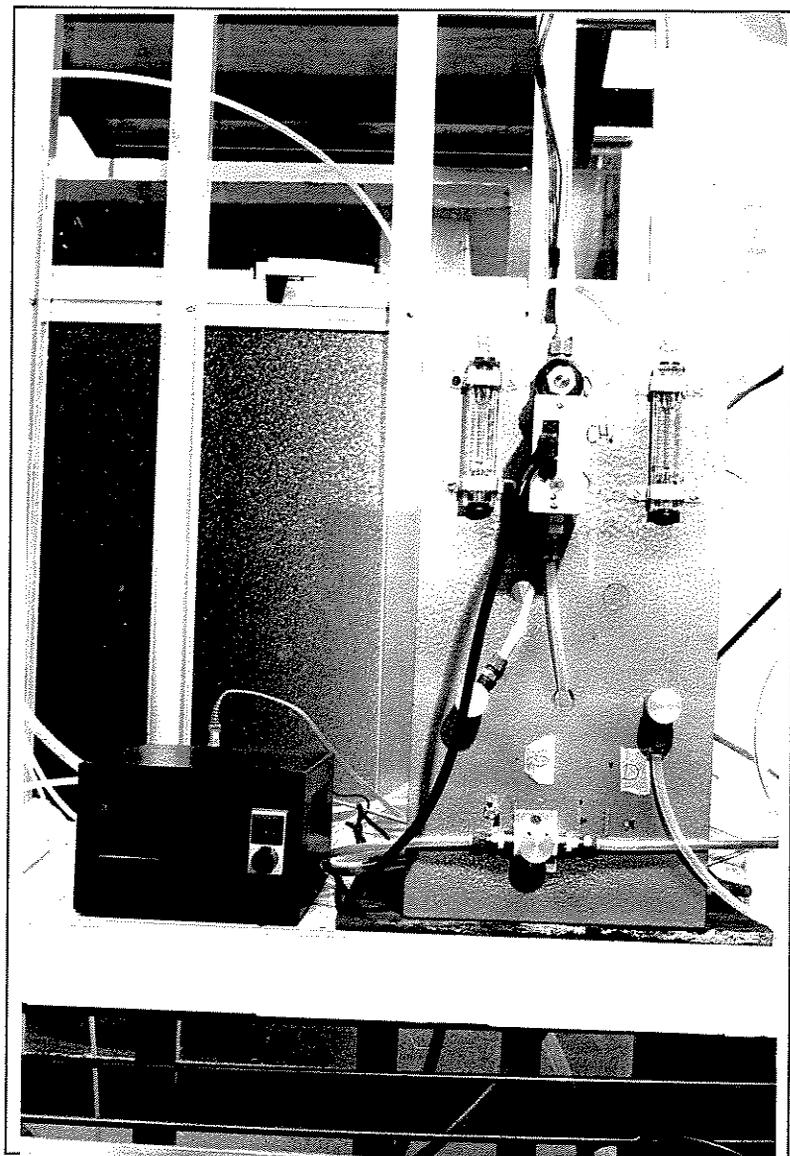
As medidas e tempos vão em anexo juntamente com os gráficos correspondentes aos gases calibrados. O cálculo é simples sendo que o fluxo dos gases é calculado pelo volume de gás deslocado dividido pelo tempo, ou seja:

$$V = \frac{\frac{\pi d^2}{4} * h}{t},$$

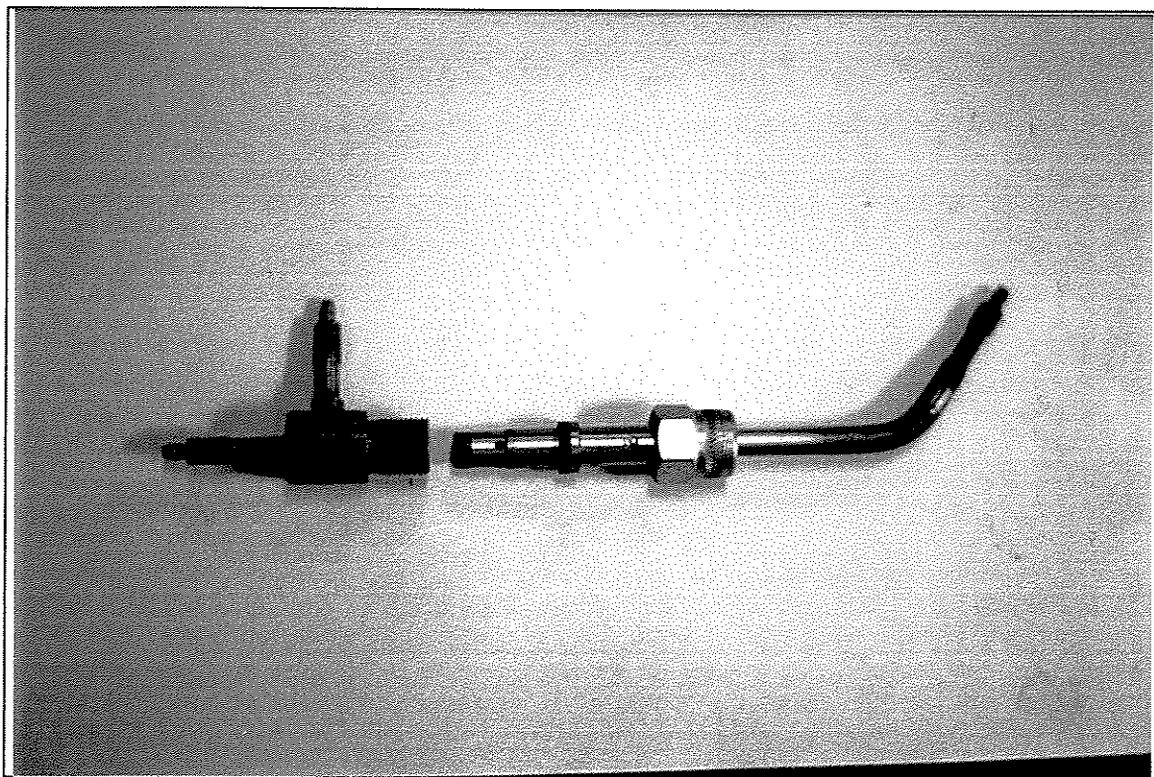
Os gases são introduzidos na câmara através de um misturador construído em latão. Para o caso de se querer introduzir um terceiro gás em pequena quantidade misturado ao/aos anterior(es) empregamos um fluxômetro de massa eletrônico (da marca Kofloc) que é utilizado para vazões de 1~10 sccm. Na *Figura 30* mostra-se uma fotografia em detalhe do controlador eletrônico empregado e na *Figura 31* uma fotografia do painel contendo os rotâmetros e o sensor eletrônico para as linhas de gases. Na *Figura 32* uma foto do misturador pronto.



**Figura 30. Fotografia do controlador eletrônico para vazões entre 1 e 10 sccm.**



**Figura 31. Painel dos gases onde temos da esquerda para a direita: a linha do hidrogênio, ao centro o sensor eletrônico para o metano e mais à direita a linha do argônio.**



**Figura 32. Misturador construído para introduzir na linha que conduz à câmara, dois ou até três gases misturados.**

#### **4.1.4 Sistema de controle dos gases da exaustão**

O sistema de exaustão é o responsável pela sustentação da pressão interna da câmara de reação, fazendo com que os gases sejam aspirados pela bomba de vácuo sob uma vazão constante de forma que o volume dos gases que entram no reator seja igual ao volume dos gases que saem do reator. O sistema completo compõe-se de uma válvula de vácuo (empregada apenas quando se deseja deixar a câmara sob vácuo quando o reator estiver fora de operação), uma válvula agulha que controla o fluxo dos gases aspirados, da armadilha fria (temperatura do nitrogênio líquido) que evita o retorno de óleos provenientes da bomba de vácuo, e de uma bomba de vácuo mecânica.

#### **4.2 Limpeza da câmara**

A limpeza geral é feita desmontando-se totalmente o reator e verificando-se o estado geral de todas as vedações empregadas. As peças feitas em cobre e latão são mergulhadas em ácido muriático (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico ambos di-

lúidos em 90 % de água), para que a parte de óxido e outras sujeiras sejam removidas da superfície. O interior do reator, quando está totalmente vazio, é lixado com uma lixa #600 para se retirar todo o acúmulo de pó de carbono e outros possíveis contaminantes do interior da câmara. Este procedimento é realizado toda a vez que as paredes internas se encontram muito escuras ou após vários ensaios com o reator.

Para uma pequena limpeza entre os ensaios, apenas retirava-se o excesso de material contaminante (pós) aderidos à superfície das placas protetoras, suporte do substrato e suporte dos eletrodos. Isto foi feito empregando-se primeiramente uma pequena escova para o desprendimento do material aderido às superfícies, depois jogava-se ar comprimido para que este material retirado fosse expelido do interior e finalmente empregava-se um algodão embebido em álcool etílico para retirar o restante do pó que ficou no interior. Infelizmente, como as placas de cobre foram colocadas no interior da câmara, a limpeza entre as placas e as paredes da câmara não é possível, ficando neste caso como sugestão mudar o sistema de refrigeração das paredes da câmara de reação.

### **4.3 Controle da Temperatura**

O controle da temperatura do substrato foi realizado com um termopar de cromel-alúmel situado sob o substrato empregado ou na sua lateral. Para o caso do Molibdênio, fez-se um sulco na parte que ficaria em contato direto com o suporte do substrato, alojando o termopar neste sulco e o substrato fosse fixado à base por intermédio de dois parafusos. Para o caso do silício, que não podemos manipular muito devido à sua fragilidade, o termopar foi colocado em contato com a sua lateral, tomando-se a precaução de não expô-lo diretamente ao plasma. Devido ao ambiente no interior da câmara de reação ser muito agressivo (altamente redutor, temperaturas muito altas), a leitura da temperatura foi muito difícil e estas dificuldades acabaram por gerar muitas incertezas, sendo devido a este fato que todas as medidas foram encaradas como medidas relativas.

### **4.4 Procedimento inicial para ignição**

A operação do reator inicia-se com a ignição do arco em uma atmosfera estática de argônio (aproximadamente 200 torr). Faz-se a ignição e em seguida um fluxo de

hidrogênio é mantido através da câmara. Em menos de 10 minutos ocorre a exaustão do argônio inicial, fato confirmado pela emissão rosa característica do hidrogênio em contraste com o verde do argônio, através do filtro escuro. A estabilização do arco de hidrogênio, observada na prática pela imobilidade da posição do arco através do filtro escuro, é uma condição desejada para que outros parâmetros críticos permaneçam constantes, por exemplo, a temperatura na superfície do suporte do substrato.

#### **4.5 Operação do reator**

Para os primeiros ensaios com o reator, empregamos uma pressão interna na câmara de baixa pressão entre 100 e 400 torr. De modo a se obter a estabilização do arco e manter a corrente em níveis razoavelmente baixos, empregou-se uma resistência em série com o arco de aproximadamente 14  $\Omega$ . Com esta resistência, a tensão ficou estabilizada entre 90 e 130 V no arco e a corrente entre 10 e 15 A. Os gases utilizados foram uma mistura de hidrogênio, metano e argônio. A concentração de metano em hidrogênio foi de 0.5% em volume.

Foram realizados muitos testes com relação à estabilidade do arco elétrico, variando pressão e fluxo dos gases. A intenção neste caso é obter um reator estável para uso nas mais diversas aplicações.

#### **4.6 Preparação do Substrato**

A nucleação do diamante em superfícies não diamante é muito baixa e depende de alguns fatores como atmosfera ativa, tipo de substrato e condição superficial do substrato[26]. É necessário um método de preparação do substrato que aumente a taxa de nucleação no substrato [46-48].

Nos experimentos já realizados, empregamos duas técnicas de preparação do substrato: pré-polimento com pasta de diamante[47] 2~6  $\mu\text{m}$  no substrato com acabamento espelhado e tratamento com ultra-som[48], onde o substrato é mergulhado em solvente apolar e pó de diamante 0.25  $\mu\text{m}$ .

Para o pré-polimento com pasta de diamante, primeiramente deixamos a superfície de deposição do substrato com acabamento espelhado. Para tanto, passamos o

substrato por lixas ou pós abrasivos à base de carvão de silício de #180, #320, #800, #2000 e #4000 fazendo a limpeza entre as lixas com ultra-som e acetona por 10 minutos. Após tratar a superfície até o nível de acabamento espelhado, fazemos o pré-polimento com pasta de diamante 2~6  $\mu\text{m}$  em uma placa de vidro plana tornando-a totalmente fosca. Em seguida, deixamos o substrato no ultra-som com acetona por 10 minutos.

Outro tipo de preparação consistiu em preparar uma solução com 10 mg de pó de diamante 0.25  $\mu\text{m}$  em 20 ml de hexano, um solvente apolar. Colocamos este substrato nesta solução no ultra-som por 60 minutos. Após este tempo, retiramos o substrato da solução e após a secagem completa, ele foi lavado em ultra-som com um pouco de acetona.

Nos primeiros ensaios, empregando substratos de silício foi empregado o método de pré-polimento com pasta de diamante e para os ensaios com substrato de molibdênio empregou-se o método por ultra-som.

#### **4.7 Preparação da mistura de gases**

No início dos trabalhos, não dispúnhamos de um controlador eletrônico de vazão. Para fazer a mistura de metano e hidrogênio que desejávamos, era empregado uma mistura manual que acarretava em certa incerteza na concentração de metano na mistura.

##### **4.7.1 Mistura controlada por pressão**

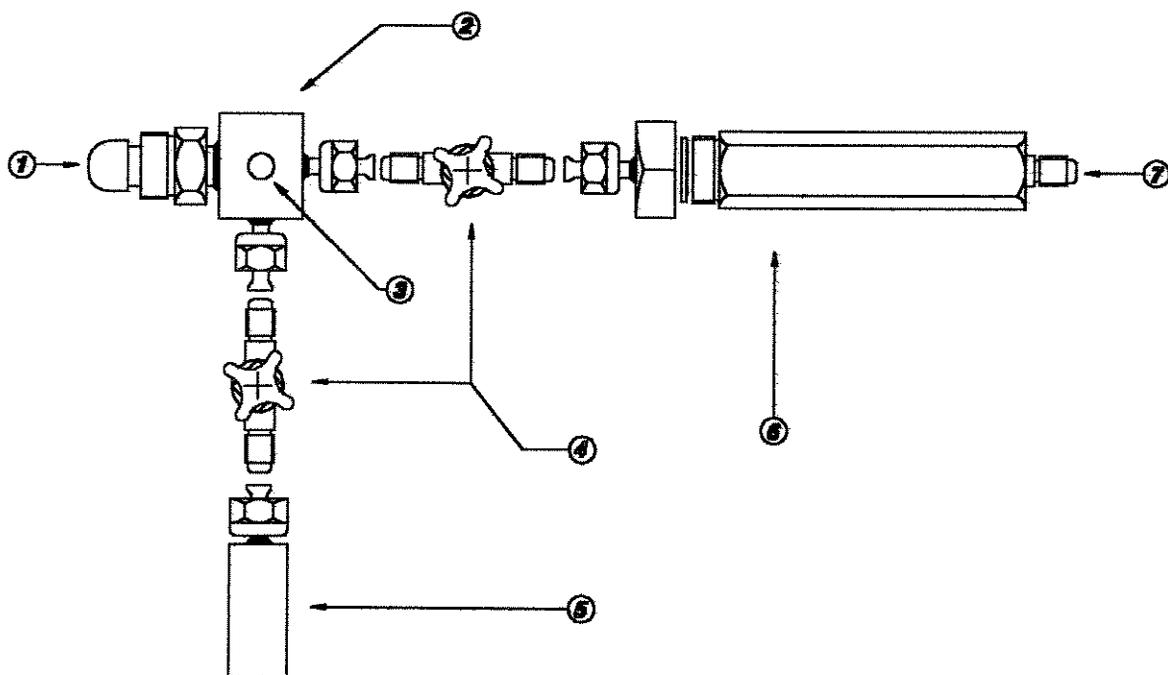
Neste caso, a mistura era feita misturando-se o metano com o hidrogênio em um terceiro cilindro com 3.6 litros de volume mas submetido à uma pressão final de 120 bar.

O procedimento era o seguinte:

1. Conectava-se este cilindro em uma bomba de vácuo mecânica para se retirar todo o conteúdo de seu interior (pelo menos até  $10^{-2}$  torr);

2. Fechava-se o seu interior procurando-se manter o nível obtido de vácuo e preenchíamos uma pré-câmara que continha 1% do volume do cilindro maior ( $36 \text{ cm}^3$ ) com  $60 \text{ kgf/cm}^2$  de metano;
3. Depois disto, era conectado o cilindro de hidrogênio após esta pré-câmara, de forma que o metano fosse empurrado pelo hidrogênio para o interior do cilindro;
4. Abriamos o cilindro para o metano ser introduzido em seu interior e ao mesmo tempo abríamos a válvula do cilindro de hidrogênio;
5. O cilindro era então preenchido com  $120 \text{ kgf/cm}^2$  de hidrogênio para que a mistura final fosse de aproximadamente 0.5 % em volume de metano em hidrogênio.

Neste caso, nenhum tipo de caracterização foi realizada no sentido de se ter um perfeito conhecimento da fração volumétrica de metano na mistura. O cilindro depois de cheio com  $120 \text{ kgf/cm}^2$ , dispunha de cerca de 430 litros de gás em uma autonomia de aproximadamente 2.5 horas. Na *Figura 33*, é mostrado um desenho esquemático deste equipamento.



- |   |  |
|---|--|
| 1. Saída p/ reservatório de 3,6 l da mistura; | 5. Saída para a exaustão (vácuo);                          |
| 2. Corpo do conjunto;                         | 6. Reservatório de 1% do volume do reservatório principal; |
| 3. Saída do manômetro;                        | 7. Saída p/ os cilindros de $\text{H}_2$ e $\text{CH}_4$ . |
| 4. Válvulas para abrir/fechar linha de gases; |  |

**Figura 33. Equipamento para mistura de gases fora da linha direta.**

#### **4.7.2 Mistura controlada por fluxômetro eletrônico**

Para o caso de se empregar pequenas vazões de gás, fizemos uso de um controlador eletrônico de fluxo, especificamente para o metano, que é a vazão mais crítica (cerca de 10 sccm). A intenção neste caso foi a de se fazer a mistura diretamente utilizando-se os gases da linha, obtendo assim maior controle na fração volumétrica do metano, maior tempo de deposição e melhor controle do valor da vazão dos gases.

O medidor é da marca Kofloc modelo 3610 com abertura e fechamento automático da entrada de gases, com o qual espera-se conseguir um fluxo constante dos gases. Diga-se de passagem que, se o fluxo de gases também não é muito constante, os parâmetros elétricos do arco não o serão e conseqüentemente a temperatura do substrato também não será.

## Capítulo 5

### Resultados e Discussões

#### 5.1 Parâmetros experimentais do Plasma

A estabilidade do plasma é muito importante, pois sem ela não podemos manter, por exemplo, a temperatura de um substrato constante, além de uma possível influência na qualidade final do filme depositado. A estabilização elétrica/espacial do arco é atingida pela escolha adequada do valor do resistor R em série com o arco. Esta resistência é necessária para que a corrente e a tensão do sistema não subam infinitamente, uma tendência do arco elétrico, e que quando corretamente escolhida faça com que a corrente e a tensão no arco girem em torno de um valor estável. A estabilidade é altamente influenciada pela: pressão de trabalho; resistência de estabilização; material, distância e geometria dos eletrodos; tipo, fluxo e pureza do gás usado como meio ativo na câmara de reação; podendo causar substanciais variações no comportamento elétrico e espacial do arco elétrico de baixa corrente [44], com o agravante de que algumas destas variáveis são de difícil reprodutibilidade.

Em vista das muitas variáveis envolvidas, fixamos algumas delas, como: tipo e fluxo dos gases; material, geometria e distância entre eletrodos e a pressão em que o sistema operaria. Para a determinação da resistência estabilizadora, utilizamos como gás ativo o hidrogênio à 1 lpm, com uma pressão de 200 torr e eletrodos de tungstênio separados por aproximadamente 8 mm.

Para estabelecermos um valor de resistência que oferecesse um arco estável fêz-se vários ensaios, realizados da seguinte forma:

1. Selecionou-se um valor elevado para a resistência:  $22 \Omega$ ;
2. Iniciou-se o procedimento de ignição do arco;
3. Se o arco não fosse iniciado, significava que a resistência estava com o valor muito elevado pois não se tinha tensão suficiente para o arco, se fazendo necessário então que este valor fosse diminuído;
4. Gradualmente repetimos os itens 2 e 3 até que conseguíssemos a ignição do arco, ainda que não completamente estável;
5. O valor encontrado para esta primeira ignição foi de  $16 \Omega$  para a resistência;
6. A partir daí, passamos a analisar a estabilidade elétrica/espacial do arco propriamente dito, observando o comportamento visual do arco (movimentação aleatória do arco sobre a superfície dos eletrodos e a curva de corrente e tensão);
7. Diminuiu-se o valor da resistência para uma situação de pequena oscilação na corrente e tensão e se possível se a corrente ficasse entre 10 e 15 A e o arco com o mínimo possível de oscilação;

Na Figura 34 vemos o gráfico da estabilidade elétrica em três situações diferentes. Não pudemos identificar a origem das enormes flutuações de tensão e corrente para os casos das resistências menores, mas podemos dizer que nestes dois casos, a estabilidade espacial era precária (frequência elevada na movimentação anódica). A estabilidade foi parcialmente adquirida, quando notamos que a corrente já se encontrava menor do que 15 A (nós estávamos querendo evitar a corrosão dos eletrodos em demasia) e as variações da posição do arco no ânodo quase não existiam. A partir destes dados, pudemos escolher, para o caso do hidrogênio, o valor final da resistência de  $14.8 \Omega$ .

Para longos períodos de utilização, o arco não permanecia na condição estável descrita anteriormente. Este fato pode ser confirmado pela tendência ascendente nas curvas traçadas. Muitos fatores podem contribuir para esta instabilidade elétrica/espacial do arco, dentre eles podemos citar: pequenas variações na pressão da câmara de reação e no fluxo dos gases, corrosão (perda de material) dos eletrodos ou até modificações na resistência estabilizadora (por oxidação ou redução de área do arame resistivo) podem ser algumas das possíveis causas para a instabilidade elétrica/espacial.

Como vínhamos descrevendo, além das flutuações de corrente e tensão encontrados no arco elétrico, o outro problema existente quando o arco não está totalmente estabilizado é a tendência de movimentação aleatória na superfície do ânodo, denominada “*wandering*”. Este fenômeno é responsável por grandes flutuações na temperatura do substrato. Infelizmente este problema não pode ser solucionado a contento, devido a grande complexidade da questão, requerindo mais tempo de análise para resolvê-lo.

### Efeito da valor da resistência na estabilidade elétrica

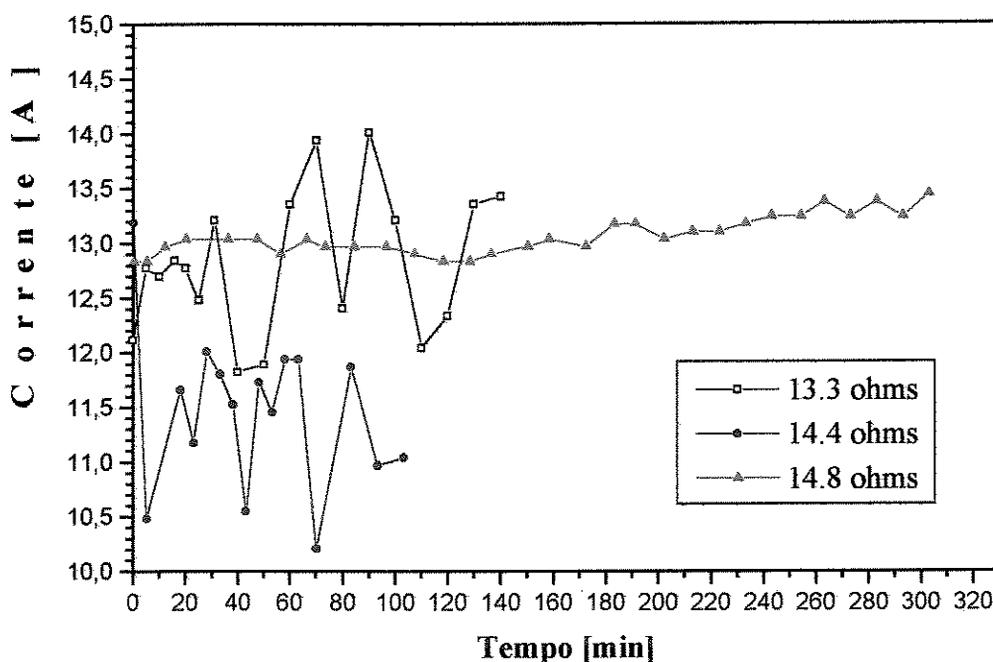


Figura 34. Curva de estabilidade para três resistências diferentes

Foram realizados alguns ensaios com a finalidade de se poder observar melhor o comportamento do sistema frente à alguns importantes parâmetros externos como fluxo dos gases e pressão de trabalho. Pelos ensaios realizados com argônio, a pressão de trabalho vem a afetar principalmente a potência do plasma. Na *Figura 35*, temos o efeito da pressão de trabalho na curva de estabilidade da corrente para o argônio. O fluxo do argônio foi de 200 sccm mantendo-se o valor da resistência constante. Esta influência também é notada quando se compara a tensão disponível no arco, como ilustra a *Figura 36*.

### Efeito da pressão na estabilização do plasma de argônio

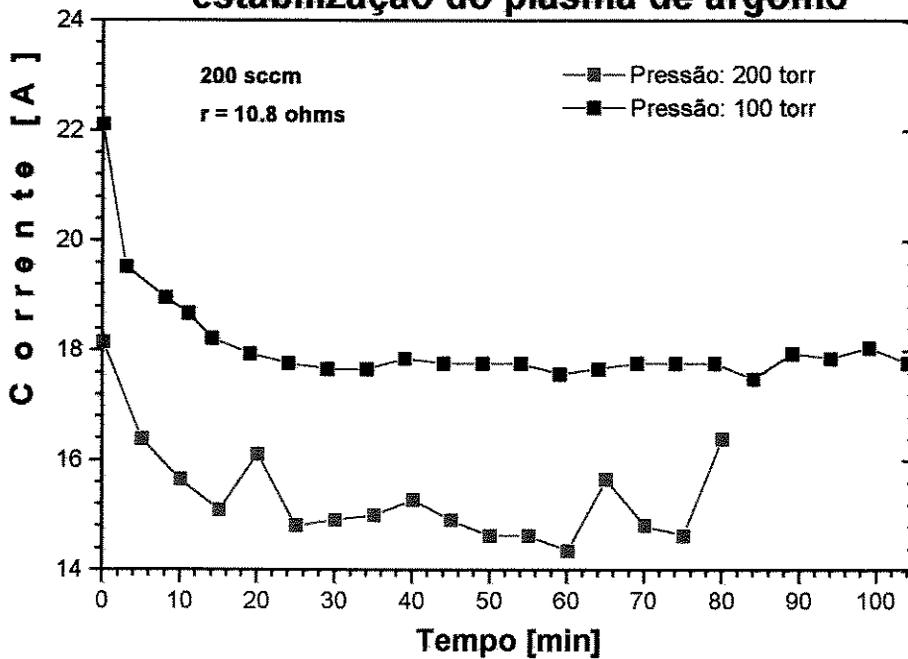


Figura 35. Efeito da pressão na corrente de estabilização para o plasma de argônio.

### Efeito da pressão na estabilização do plasma de argônio

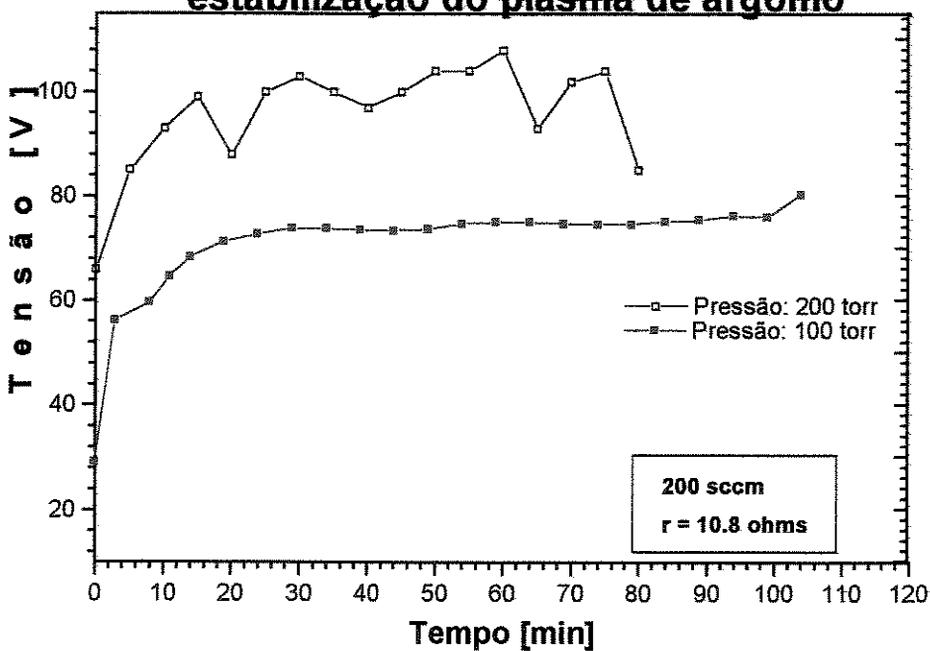


Figura 36. Efeito da pressão na tensão de estabilização para o plasma de argônio.

Nestes dois gráficos, podemos ver uma clara influência da pressão sobre a potência elétrica do sistema. Neste caso, quando se aumenta a pressão da câmara, existe uma tendência no plasma de concentração de potência (visto logo a seguir com mais detalhes). Este aumento da potência é muito mais sentido na tensão, que passa de cerca de 60 V<sub>DC</sub> médios para mais de 90 V<sub>DC</sub>.

No caso de uma fonte de tensão não estabilizada, quando se varia um dos possíveis parâmetros operacionais, observamos a mudança em mais de uma variável, como a tensão disponível e da corrente do sistema, sendo que neste caso não podendo separar qual dos fatores são mais influenciáveis, se a corrente ou se a tensão. O fato mais importante observado no entanto, é que a potência do sistema diminui bem como a intensidade da radiação luminosa, à medida que diminuimos a pressão de trabalho. Como o plasma se torna mais condutor à medida que a temperatura aumenta, pode-se concluir que quando se diminui a pressão do sistema, o plasma esfria, ficando menos condutor. Analisando da influência da pressão no comportamento da coluna de plasma, verificamos que além do reflexo na tensão/corrente do plasma, observamos que com o aumento da pressão da câmara de reação, o diâmetro da coluna de plasma (zona luminosa) diminuía, evidenciando uma possível concentração de potência. Vejamos no gráfico da Figura 37 este efeito sobre a coluna de plasma.

### Influência da Pressão no "Filamento" de Hidrogênio

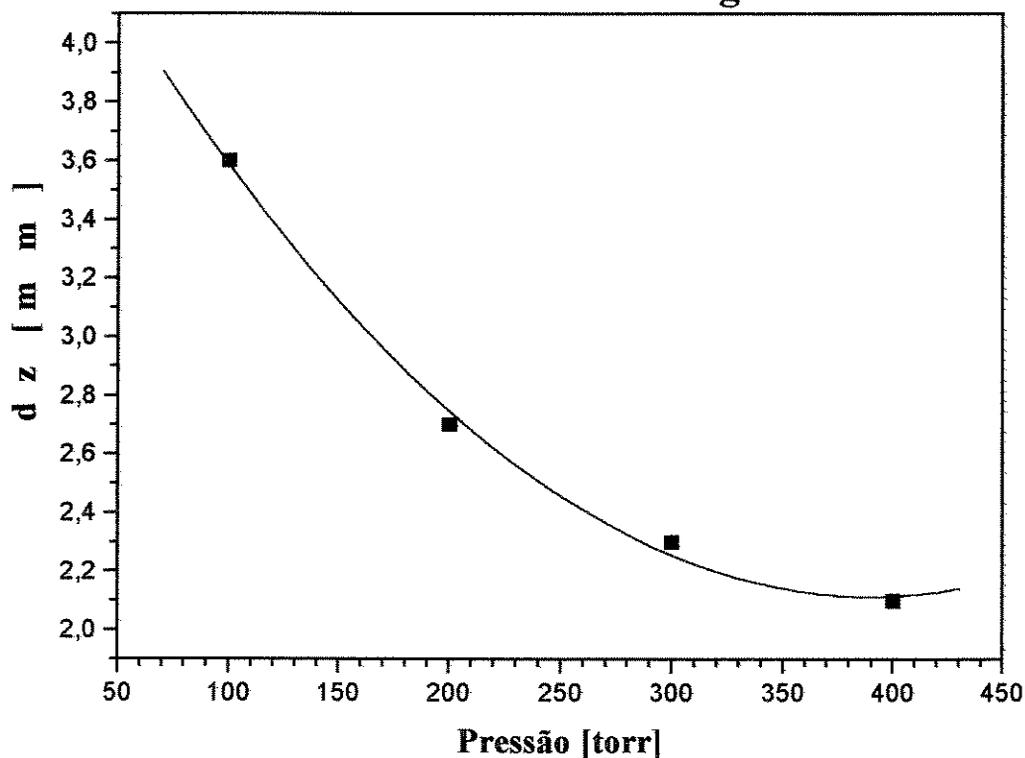
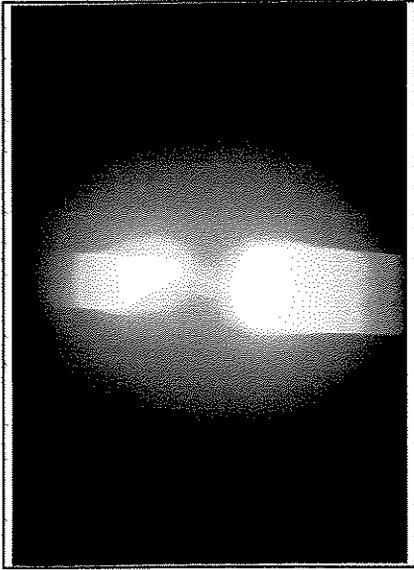
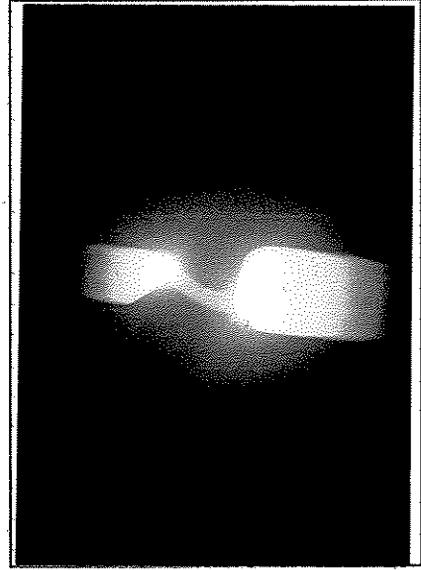


Figura 37. Diâmetro da zona luminosa da coluna de plasma em função da pressão do sistema.

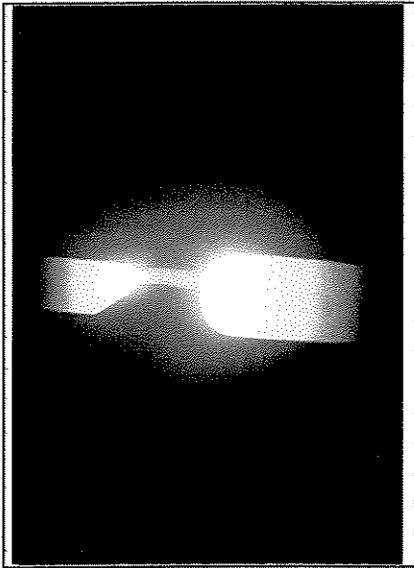
Este efeito pode ser visualmente observado na sequência de fotos tiradas do plasma de hidrogênio (*Figura 38*) para quatro pressões de trabalho diferentes: (a) 100 torr, (b) 200 torr, (c) 300 torr e (d) 400 torr, ficando claro que, à medida que aumentamos a pressão da câmara, o "filamento púrpura" (plasma) fica cada vez menor (mais concentrado).



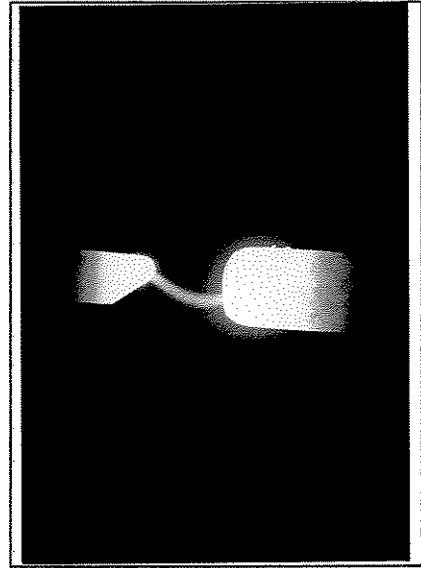
(a)



(b)



(c)

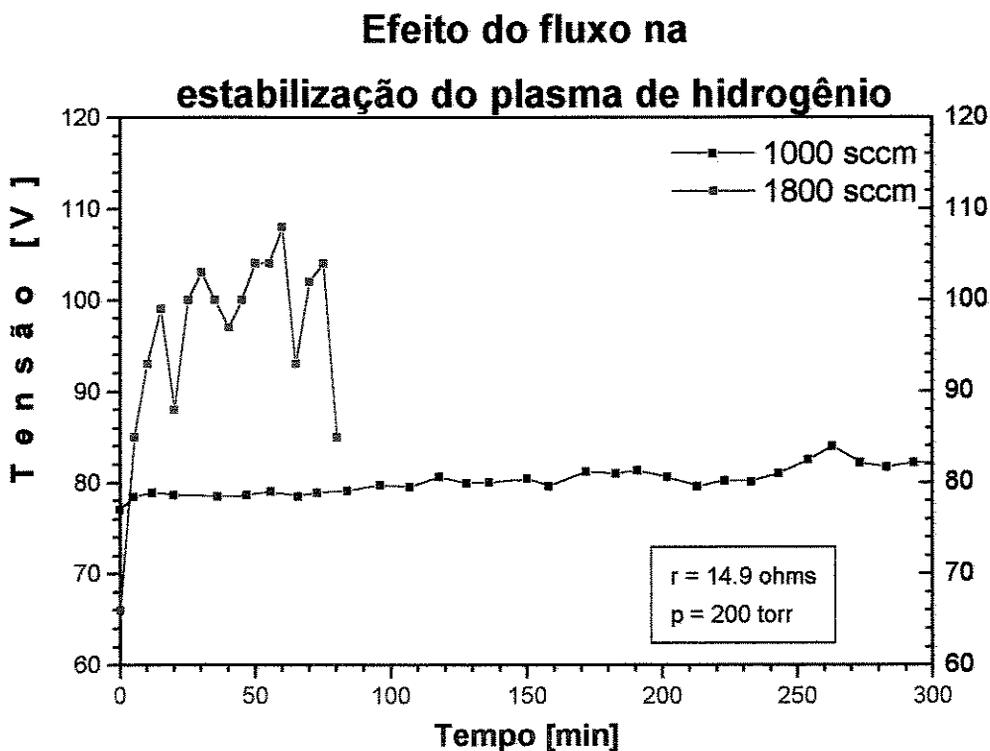


(d)

**Figura 38. Fotos da coluna de plasma em diferentes pressões, mostrando o efeito da concentração de potência da coluna de plasma: (a) 100 torr, (b) 200 torr, (c) 300 torr e (d) 400 torr.**

Estes resultados estão de acordo com o trabalho realizado por V. Böhm [26], onde pelas varreduras realizadas na pressão, observa-se também um aumento na potência dissipada pelo plasma com o aumento da pressão.

O outro parâmetro externo verificado foi o fluxo dos gases. Este parâmetro verificou-se posteriormente, que influenciava bastante na estabilidade elétrica/espacial do plasma. Graficamente este efeito pode ser visto na *Figura 39*. O gás empregado neste caso foi o hidrogênio mais 10 % em volume de argônio para efeito de melhorar a estabilidade.



**Figura 39.** Efeito do fluxo na tensão de estabilização para o plasma de hidrogênio.

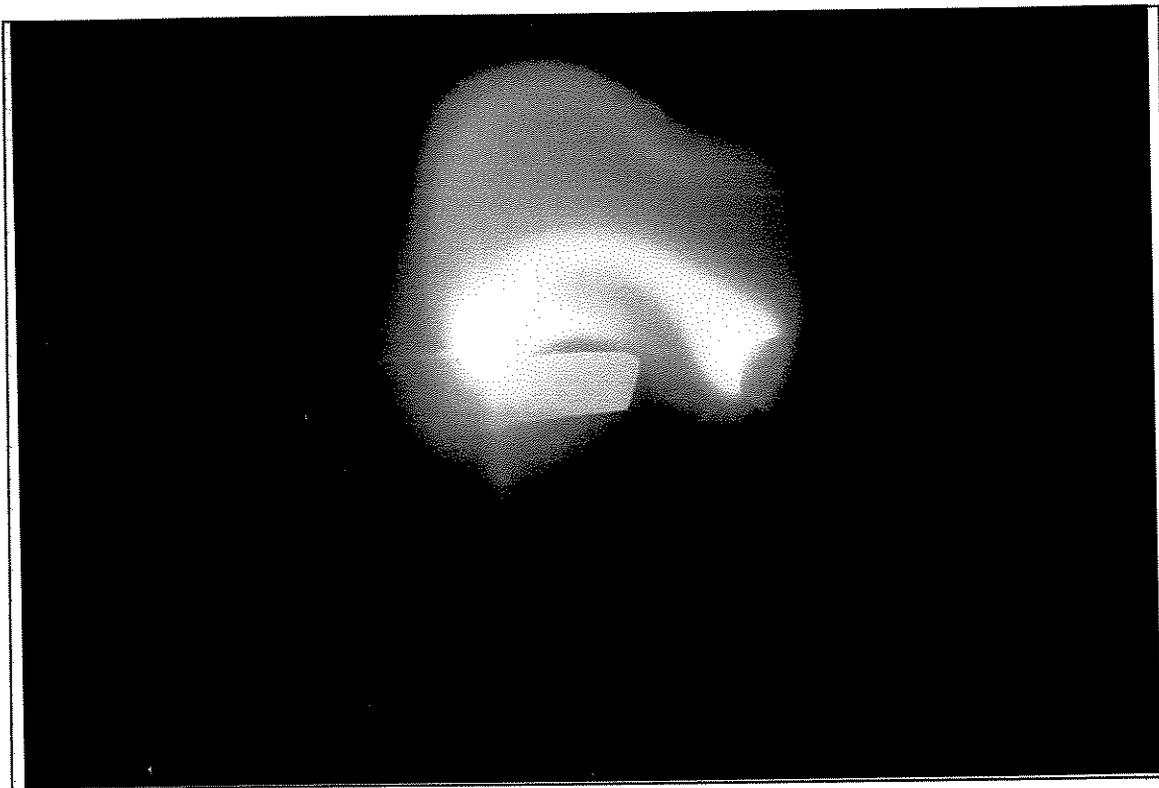
Para a situação com fluxo de 1800 sccm, nosso sistema se torna muito instável e extingue-se, requerendo portanto que para altos fluxos, outros parâmetros sejam modificados em conjunto. Neste caso, o principal fato ocorrendo no plasma é a diminuição da condutividade elétrica, o que significa que o plasma se torna cada vez menos condutor de eletricidade. Ele procura compensar esta perda na condutividade elétrica com o aumento da tensão entre os eletrodos (um modo de compensar o resfriamento da coluna de plasma) e no nosso caso, diminuindo a corrente do sistema também. À

medida que aumentamos ainda mais o fluxo, a corrente chega a um limite onde não se consegue mais sustentar o arco e ele se extingue. No decorrer dos ensaios práticos, notamos que o nosso sistema de controle dos gases, que é baseado em rotâmetros (deslocamento volumétrico dos gases) e nas válvulas agulha, não era estável o suficiente para que a vazão fosse totalmente constante, incorrendo em certas variações na vazão e, pela análise desta variável externa realizada agora, podemos atribuir com certeza ao fluxo uma contribuição para a instabilidade do plasma.

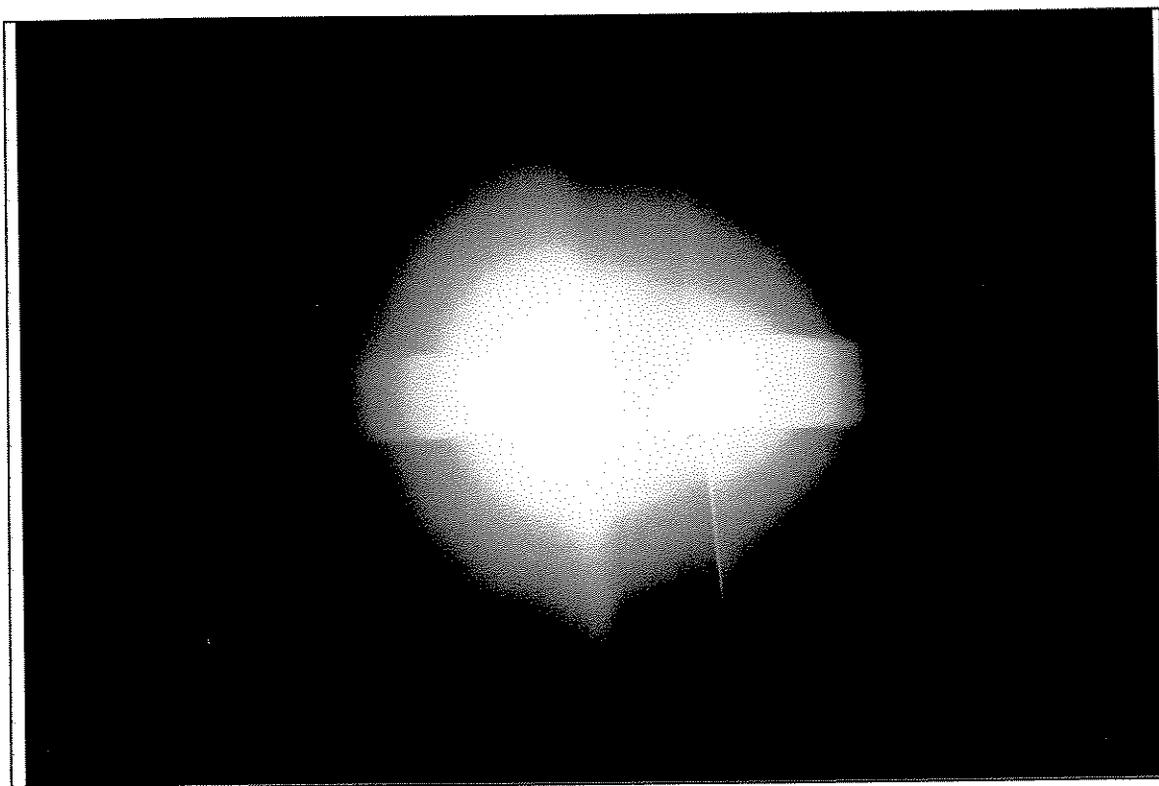
Infelizmente, os dados obtidos são de pouca reprodutibilidade pois dependem de muitas variáveis ao mesmo tempo, mas mesmo assim pudemos determinar um comportamento padrão que imaginamos será mantido, mesmo com algumas variações nos valores das variáveis.

O tipo do gás influencia basicamente na tensão de ignição do arco e na tensão mínima requerida para a sustentação do arco de plasma. No caso do argônio, que é facilmente ionizável, ele requer menor tensão para se dar a ignição e menor tensão entre os terminais dos eletrodos para sustentar o plasma. Para o hidrogênio ocorre o contrário. No início dos trabalhos, estávamos trabalhando com uma fonte de 150 V<sub>DC</sub>, que para o argônio é mais que suficiente mas, quando se tentou usar o hidrogênio nesta fonte o arco não acendeu. O hidrogênio requer maior tensão de ignição e para sustentar o arco. Então trabalhamos no sentido de se aumentar a tensão na fonte até o patamar de hoje. Ainda assim, para o hidrogênio a tensão da fonte se encontra no limite inferior, pois precisamos de uma atmosfera estática de argônio para realizar a ignição do arco elétrico. Neste caso, podemos ver que o tipo do gás também exerce influência nos parâmetros do plasma.

Na *Figura 40* é mostrado uma fotografia da região do plasma entre os eletrodos com um arco no início da ignição, quando o reator está preenchido com argônio e começamos a injetar o hidrogênio e na *Figura 41* o arco da foto anterior após a parcial estabilização do plasma.



**Figura 40. Fotografia do plasma de hidrogênio não estabilizado, ou nos momentos iniciais quando se tinha atmosfera estática de argônio e o hidrogênio começava a ser introduzido.**



**Figura 41. Plasma de hidrogênio após atingida a estabilidade parcial.**

## 5.2 Experiência de Deposição de Filmes Finos

### 5.2.1 Introdução

Uma descarga elétrica DC do tipo arco é mantida em um fluxo contínuo de hidrogênio com uma pequena quantidade (cerca de 0,5 % em volume) de metano. O plasma formado entre os eletrodos gera radicais hidrocarbonetos que, em contato com um substrato próximo e mais frio, formam um filme de diamante sob determinadas condições de pressão, temperatura do substrato e razão da mistura gasosa. Embora o processo atômico-molecular de deposição química de vapor (CVD) de diamante ainda não esteja inteiramente esclarecido, experimentalmente o processo tem sido confirmado por vários grupos de pesquisadores. Para o processo de deposição de filmes de diamante, várias variáveis são importantes, dentre elas: concentração de metano, pressão de trabalho, fluxo dos gases e a temperatura do substrato.

### 5.2.2 Deposição em Molibdênio

O molibdênio foi empregado como substrato, principalmente devido aos problemas de estabilidade espacial. Neste caso, com a provável desestabilização espacial do arco elétrico durante o processo e devido a proximidade do substrato ao arco elétrico, o substrato estaria sujeito à picos de temperatura, sendo necessário que ele mantivesse sua integridade estrutural nestas condições.

Foram tomados dois substratos de molibdênio para os ensaios de deposição. As condições de deposição estão descritas na Tabela 3, onde apresentamos as variáveis do processo e seus respectivos valores. Como estes ensaios visavam apenas uma demonstração da real possibilidade em se empregar na deposição de filmes finos, e até o próprio reator não estava totalmente otimizado para tal função, não fomos muito rigorosos com os parâmetros de deposição. Apenas procuramos fixar um valor de concentração que é o mais aceito na literatura para a deposição certa de diamante. Procuramos acertar a temperatura do substrato nos dois ensaios realizados, mas infelizmente não pudemos encontrar o valor que proporcionasse uma deposição de diamante. Na Tabela 4 mostramos os resultados obtidos a partir da análise por difração de raios-x dos substratos.

**Tabela 3**

*Parâmetros de deposição das amostras Mo-01 e Mo-02*

	<b>Amostra Mo-01</b>	<b>Amostra Mo-02</b>
<i>Fluxo de Hidrogênio</i>	1000 sccm	1000 sccm
<i>Fluxo de metano</i>	5 sccm	5 sccm
<i>Distância entre eletrodos</i>	10 mm	10 mm
<i>Altura do Substrato/Arco</i>	12 mm	08 mm
<i>Resistência Empregada</i>	14.8 ohms	14.8 ohms
<i>Tempo total da deposição</i>	3 h	3 h
<i>Pressão interna da câmara</i>	200 torr	200 torr

**Tabela 4**

*Resultados encontrados por difração de raios-x nos substratos*

Material	Plano	Posição	Mo-01	Mo-02	Material	Plano	Posição	Mo-01	Mo-02
	Cristalino	Angular	I	I		Cristalino	Angular	I	I
<i>Mo</i>	200	58,609	6	5	<i>W</i>	100	40,265	-	9
<i>Mo<sub>2</sub>C</i>	100	34,355	12	13		200	58,276	-	6
	002	37,979	9	13	<i>WC</i>	001	31,475	13	27
	101	39,393	28	46		100	35,627	55	65
	102	52,124	8	11	101	48,267	33	55	
	110	61,529	10	11	110	63,981	7	12	
	103	69,567	7	12	002	65,703	-	6	
	112	74,647	8	11	111	73,066	15	15	
	201	75,515	11	12	200	75,445	7	10	
	004	81,172	-	5					
	202	84,804	6	9					

Cada um dos substratos foi deixado por 3 horas na câmara de deposição sob variações de temperaturas que são inevitáveis, principalmente porque a resistência de estabilização e os eletrodos vão se desgastando, o que acarreta em modificações no equilíbrio elétrico do sistema. Em cada ensaio de deposição monitorou-se os parâmetros elétricos do plasma e a temperatura do substrato. Na Figura 42, mostramos o difratograma do substrato de molibdênio antes das deposições, e nas Figuras 43 e 44

mostramos respectivamente os difratogramas das amostras Mo-1 e Mo-2 crescidas em condições de temperatura diferentes. Na *Figura 45*, os parâmetros elétricos monitorados, bem como a temperatura durante a deposição da amostra Mo-1. A amostra Mo-2 ficou sem o controle da temperatura porque o termopar se rompeu bem no início da deposição.

Com as deposições, pudemos ver que houve o crescimento de uma camada intermediária à camada esperada de diamante. Esta camada, que pela análise da difração julgamos ser constituída de carbeto de molibdênio e carbeto de tungstênio, realmente deve aparecer de acordo com os trabalhos encontrados[49-54] e mais ainda, que quanto maior a temperatura mais rápido ela vai se formando, pois os picos relativos ao carbeto de molibdênio aumentaram com a temperatura e os picos do substrato diminuíram (tempos de deposição foram os mesmos). Logo após a formação e estabilização desta camada intermediária, dá-se o início do crescimento da camada de diamante, mas no nosso caso esta camada de diamante não foi detectada pela caracterização por raios-x.

Esta inesperada falta da camada de diamante nos força a formular algumas hipóteses para o seu não aparecimento. Principalmente devido ao fato de que o reator não foi otimizado para a deposição de diamantes, alguns fatores podem ter contribuído, como: tempo de deposição, tipo da mistura, temperatura incorreta de deposição, o excesso de contaminação pelo material dos eletrodos ou a exposição do substrato ao plasma de hidrogênio antes da deposição. Podemos comentar um pouco à respeito do tipo da mistura, que segundo vários autores, o sistema contendo apenas hidrogênio+metano é o sistema que propicia as menores taxas de deposição dentre todas as outras possibilidades. Neste caso, ou aumenta-se o tempo de deposição ou troca-se o sistema de gases (pode-se escolher principalmente aquelas do tipo C-H-O, misturas de gases ou vapores que contenham carbono-hidrogênio-oxigênio, que tem dado resultados excelentes na literatura[15,55]). Para se deixar mais tempo é preciso desenvolver um sistema mais estável no tocante ao desgaste dos eletrodos ou da resistência estabilizadora. A questão da temperatura é mais delicada. Neste caso, como a leitura da temperatura não pode ser realizada com um pirômetro, é preciso se ter um posicionamento correto do termopar de forma que ele não sofra influências de nenhuma outra fonte de calor ou radiação. Foram tentados várias formas de posicionamento o termopar, mas em nenhuma delas se obteve a leitura da temperatura com a certeza necessá-

ria. Principalmente devido à este fato, as temperaturas foram tomadas de forma relativa, precisando-se então melhorar o posicionamento do termopar, melhorando assim a leitura da temperatura. Um fato interessante é a exposição do substrato ao plasma de hidrogênio antes da deposição do filme. Neste caso, alguns estudos realizados acabam provando que, em deposições realizadas por filamento quente, quando o substrato era exposto ao plasma de hidrogênio antes da deposição, o processo de nucleação do diamante era inibido, chegando em alguns casos de exposição prolongada, a completa inibição da nucleação e posterior crescimento do filme. Para este aspecto, não foram tomadas providências, visto que esta influência foi encontrada muito tarde, e não pudemos realizar nenhum teste para sua comprovação. Outro fator que pode estar inibindo o crescimento do diamante é o excesso de contaminação pelo material dos eletrodos. Mesmo empregando uma corrente baixa (cerca de 13 A), não conseguimos evitar a corrosão excessiva dos eletrodos, provavelmente alguma falha no sistema de refrigeração dos eletrodos. O problema aqui é que, o diamante preferencialmente nucleia sobre sitios de alta energia (defeitos) no substrato ou sobre partículas do próprio diamante impregnadas ao substrato (sementes). Nestes casos, quando se tem uma grande contaminação estes dois fatores necessários são muito afetados pois tende-se a cobrir as regiões dos defeitos ou as sementes de diamante dificultando o processo de deposição. Realmente podemos constatar que houve uma grande contaminação de tungstênio, pois os picos referentes ao WC (tungstênio posteriormente ativado para carbetos de tungstênio) aparecem quase que na mesma proporção do que os picos do carbetos de molibdênio.

Para ilustrar a deposição realizada, na Figura 46 é mostrado a micrografia realizada na amostra Mo-01 e na Figura 47 a micrografia da amostra Mo-02. Nestes casos, não se detecta o tipo de morfologia característico do diamante (cubo-octaédrica), sendo a morfologia provavelmente composta por uma fase cristalina, mas de carbetos (molibdênio e tungstênio).

Muito provavelmente os trabalhos que empregaram esta técnica com o sistema metano/hidrogênio encontraram o mesmo problema, visto que o trabalho como o de Zhang et.al.[29] não mostram sequer o método de caracterização dos filmes depositados ou fazem menção ao tempo de deposição ou taxa de deposição. Também no caso de V.Böhm[26] que realizou caracterizações do plasma, mediu seus principais parâmetros elétricos e os correlacionou com a qualidade dos filmes encontrados. O único

trabalho que faz menção à taxa de deposição e qualidade do filme é o trabalho de Hirose et.al.[15] sendo a mistura empregada neste caso álcool e hidrogênio, entretanto a caracterização mostrada neste caso, um difratograma do material depositado mostra-se altamente limpo e o material de excelente cristalinidade. O caso é que tal gráfico ser possível, o filme deve ser auto-sustentável ou muito espesso de forma que os picos do substrato não apareçam no gráfico. No nosso caso, mesmo no substrato de molibdênio vê-se que se alguma pequena quantidade de diamante tivesse sido depositada, pela interpretação do difratograma ele poderia estar totalmente mascarado pois a quantidade de picos existentes facilmente poderiam encobri-lo.

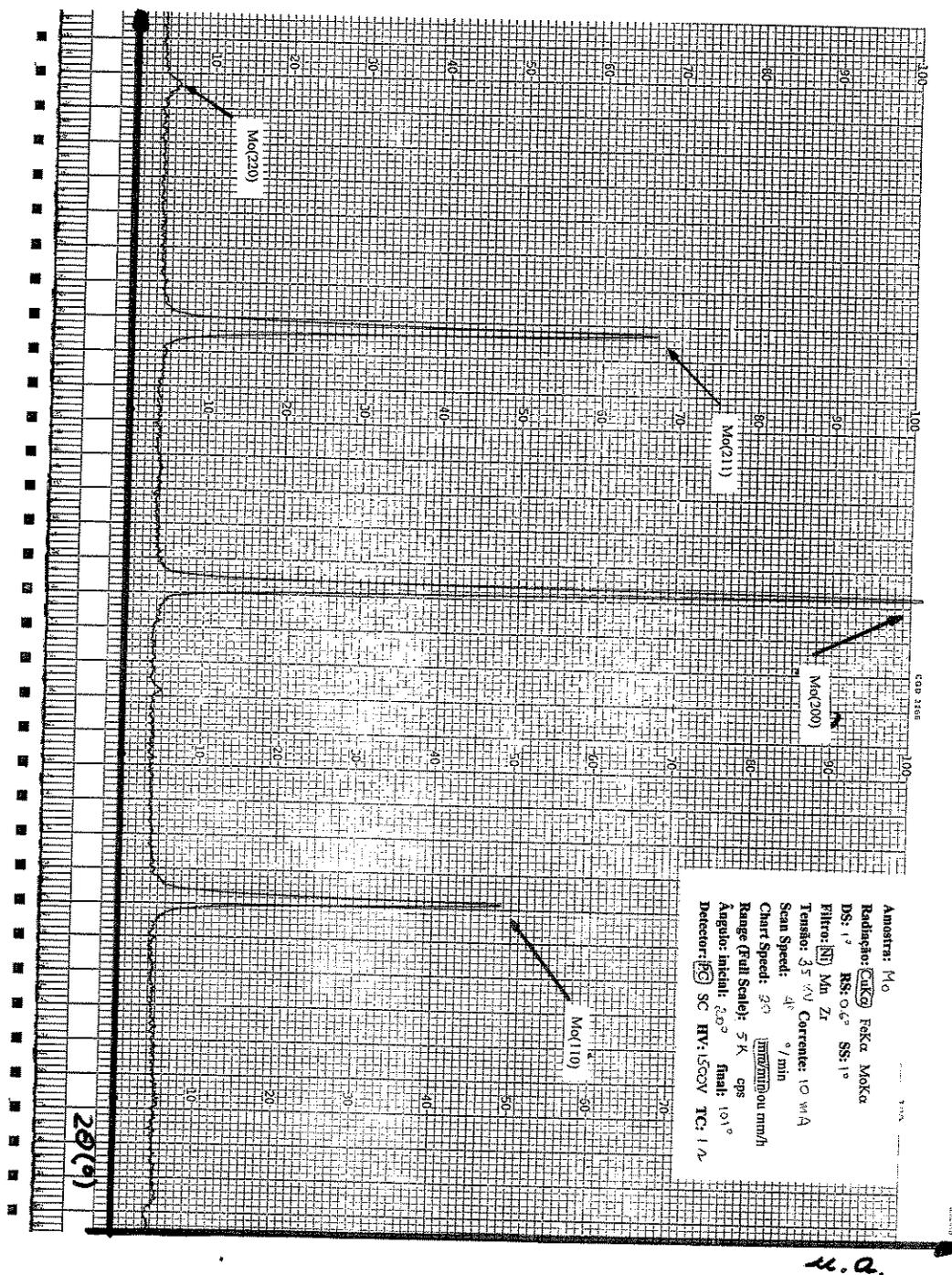


Figura 42. Difratoograma do substrato de molibdênio antes das deposições.

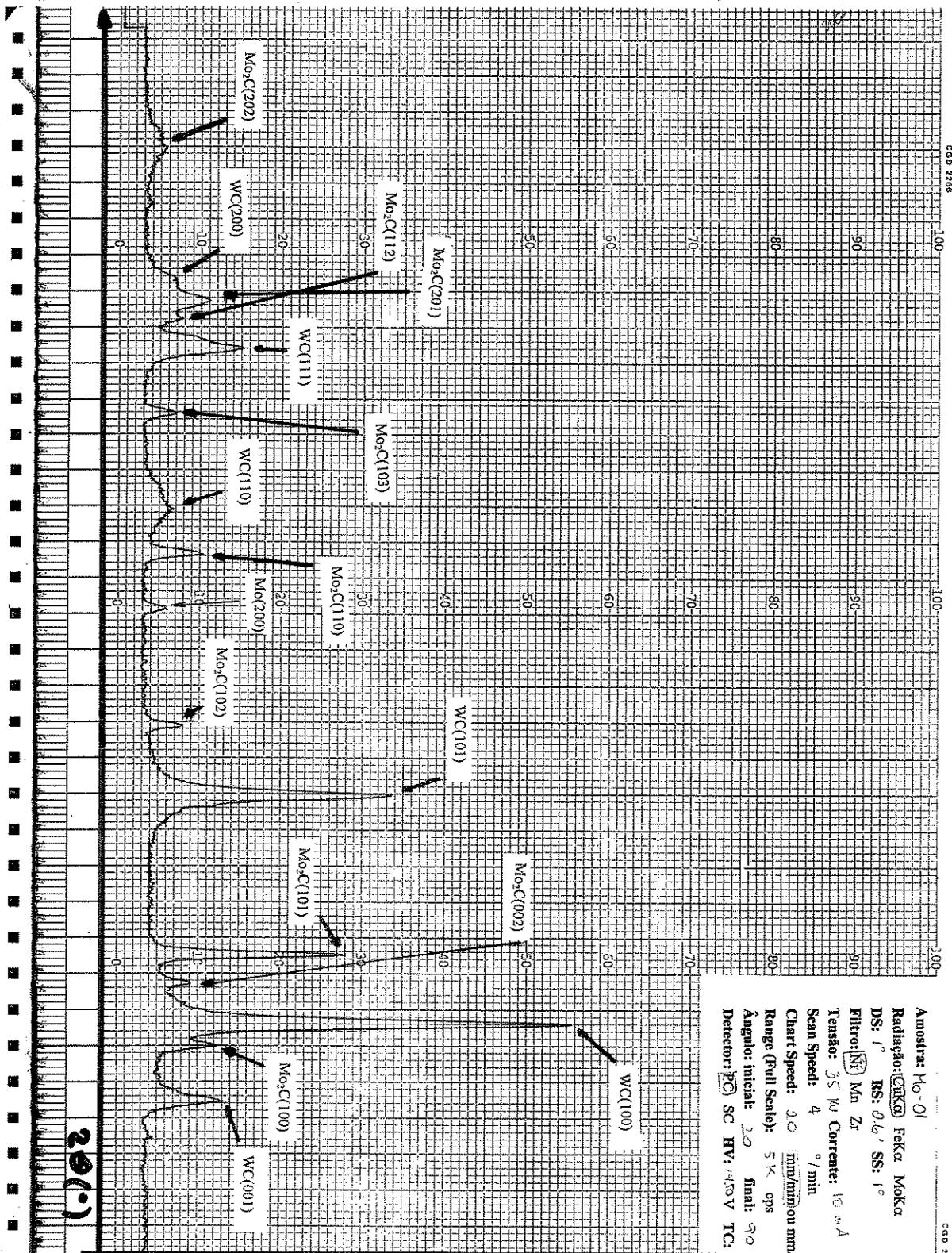
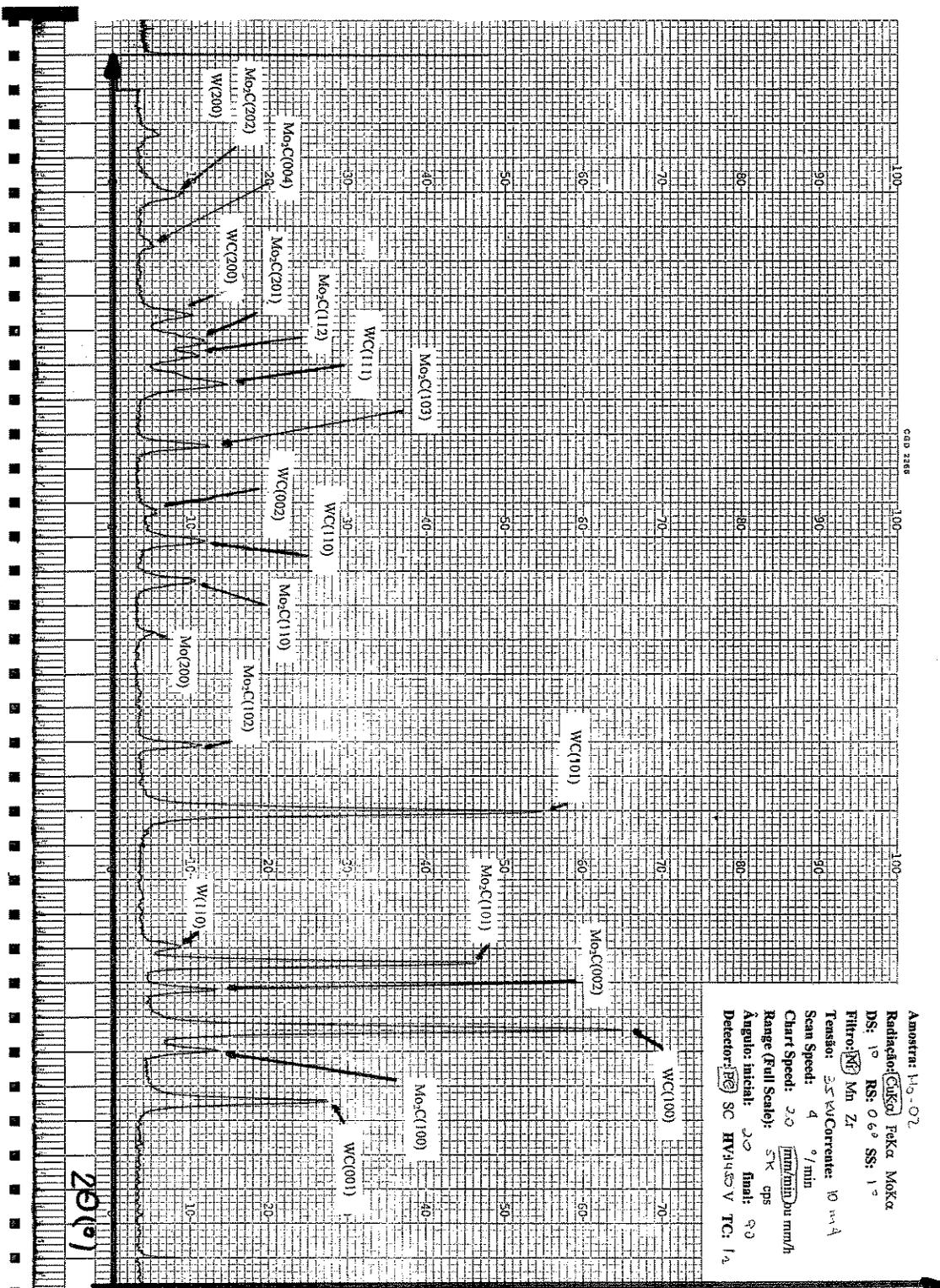


Figura 43. Difratograma da amostra Mo-1.



u.a.

Figura 44. Difratograma da amostra Mo-2.

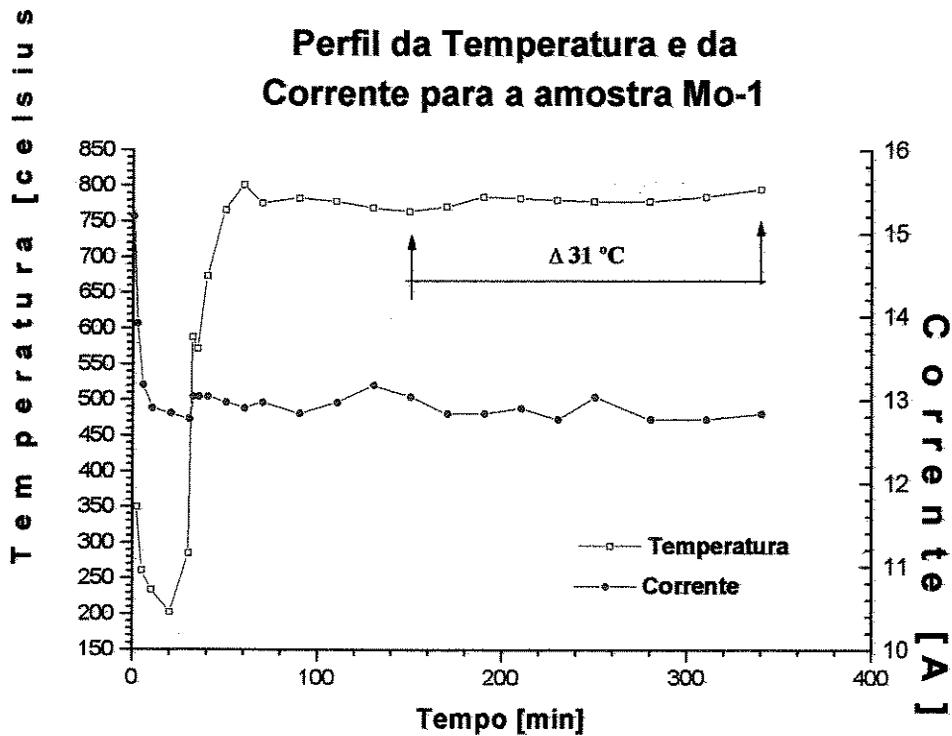
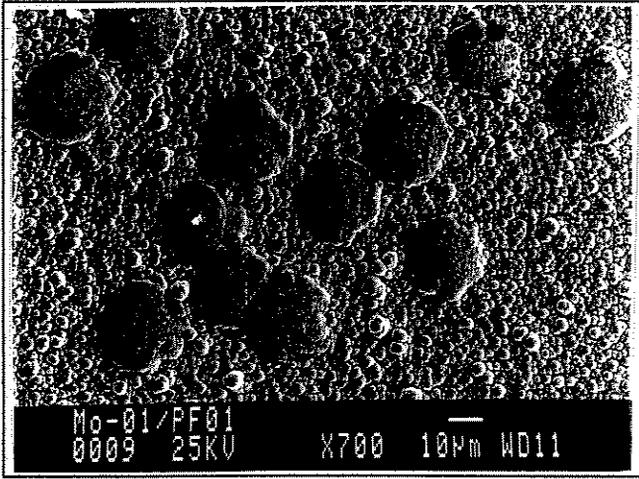
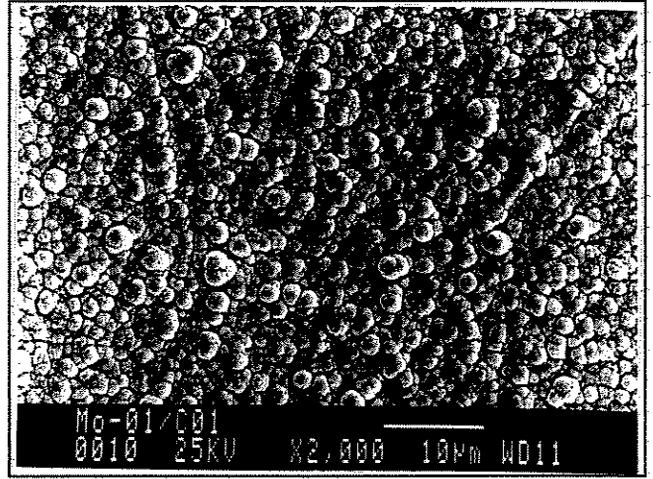


Figura 45. Parâmetros elétricos e variação da temperatura para a amostra Mo-1.

Tempo [min]	$V_R$ [V]	$i$ [A]	$V_{TP}$ [mV]	Temperatura [°C]
0	225	15,2027	--	--
2	206	13,91892	14,3	350
5	195	13,17568	10,6	261
10	191	12,90541	9,5	234
20	190	12,83784	8,2	202
30	189	12,77027	11,6	285
32	193	13,04054	24,4	588
35	193	13,04054	23,7	572
40	193	13,04054	28	673
50	192	12,97297	31,9	766
60	191	12,90541	33,4	802
70	192	12,97297	32,3	776
90	190	12,83784	32,6	783
110	192	12,97297	32,4	778
130	195	13,17568	31,9	769
150	193	13,04054	31,8	764
170	190	12,83784	32,1	771
190	190	12,83784	32,7	785
210	191	12,90541	32,6	783
230	189	12,77027	32,5	780
250	193	13,04054	32,4	778
280	189	12,77027	32,4	778
310	189	12,77027	32,7	785
340	190	12,83784	33,1	795

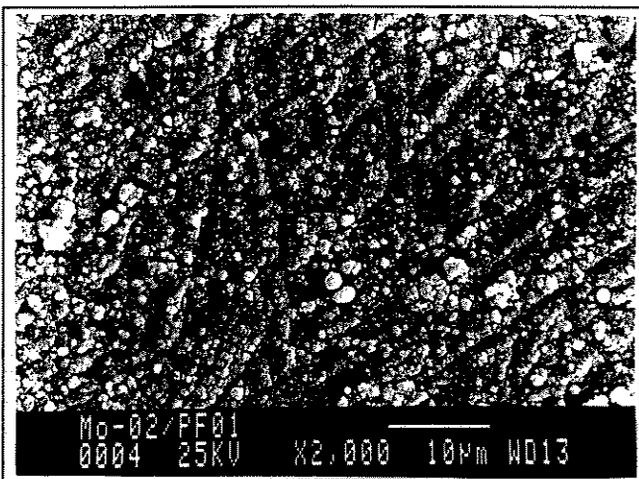


(a)

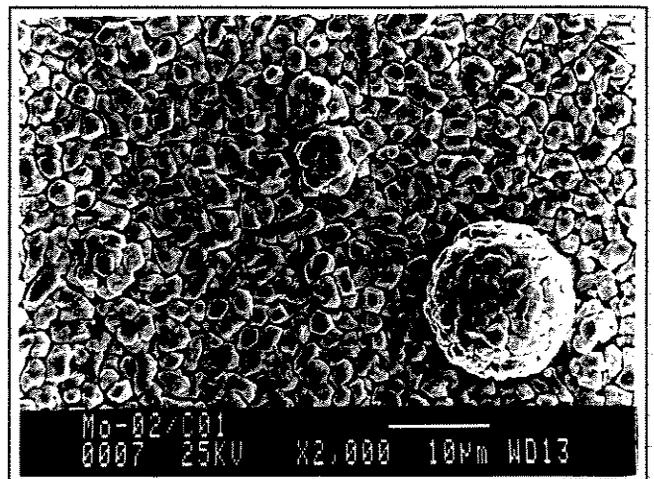


(b)

Figura 46. Micrografias da amostra Mo-01: (a) região periférica e (b) região central.



(a)



(b)

Figura 47. Micrografias da amostra Mo-02: (a) região periférica e (b) região central.

### 5.2.3 Deposição em Silício

O silício foi o primeiro tipo de substrato empregado nos ensaios de deposição de diamantes devido à sua semelhança estrutural com o diamante. O nosso trabalho foi realizado com o Si monocristalino com orientação (111).

Durante os ensaios de deposição, o plasma passava por instabilidades espaciais momentâneas que, para o caso do silício, acaba fundindo o substrato à medida que nós o aproximávamos do arco. Então, ao aproximarmos o substrato do plasma, raras foram as vezes que o substrato não fundiu devido ao excesso de temperatura. Em uma destas vezes em que o substrato não fundiu, nós obtivemos um indício da presença do diamante por difração de raios-x. Na *Figura 48* os trechos ampliados das regiões dos planos cristalográficos (111) e (220). As condições de deposição empregadas nesta deposição estão ilustradas na Tabela 5.

*Tabela 5*

<i>Amostra Si-07</i>	
	<b>Parâmetros</b>
<i>Fluxo de Hidrogênio</i>	1000 sccm
<i>Fluxo de Metano</i>	5 sccm
<i>Distância entre os eletrodos</i>	10 mm
<i>Distância entre substrato - arco</i>	15 mm
<i>Resistência de estabilização</i>	14.8 ohms
<i>Tempo de deposição</i>	1,5 horas
<i>Pressão de Trabalho</i>	200 torr

Fato curioso é que esta amostra mostrou esta evidência em tempo bem menor do que o tempo empregado no substrato de molibdênio, uma hora e meia. Isto pode ser explicado que, como o silício é um mau condutor de calor, a temperatura ideal do substrato foi alcançada em uma distância maior do plasma do que para o molibdênio, acarretando em uma contaminação menor do substrato por tungstênio. A maioria dos trabalhos pesquisados são unânimes ao afirmarem que é sobre o silício que podemos depositar filmes de boa qualidade mesmo que com alto grau de tensionamento, e o substrato de molibdênio é um substrato de pior qualidade[56]. Na *Figura 49*, mostra-se uma sequência de ampliações do filme obtido sobre o substrato de silício. A amostra

não oferecia condições para uma boa focalização do filme, acreditamos que o filme, se realmente existir, é formado por microcristais bem dispersos.

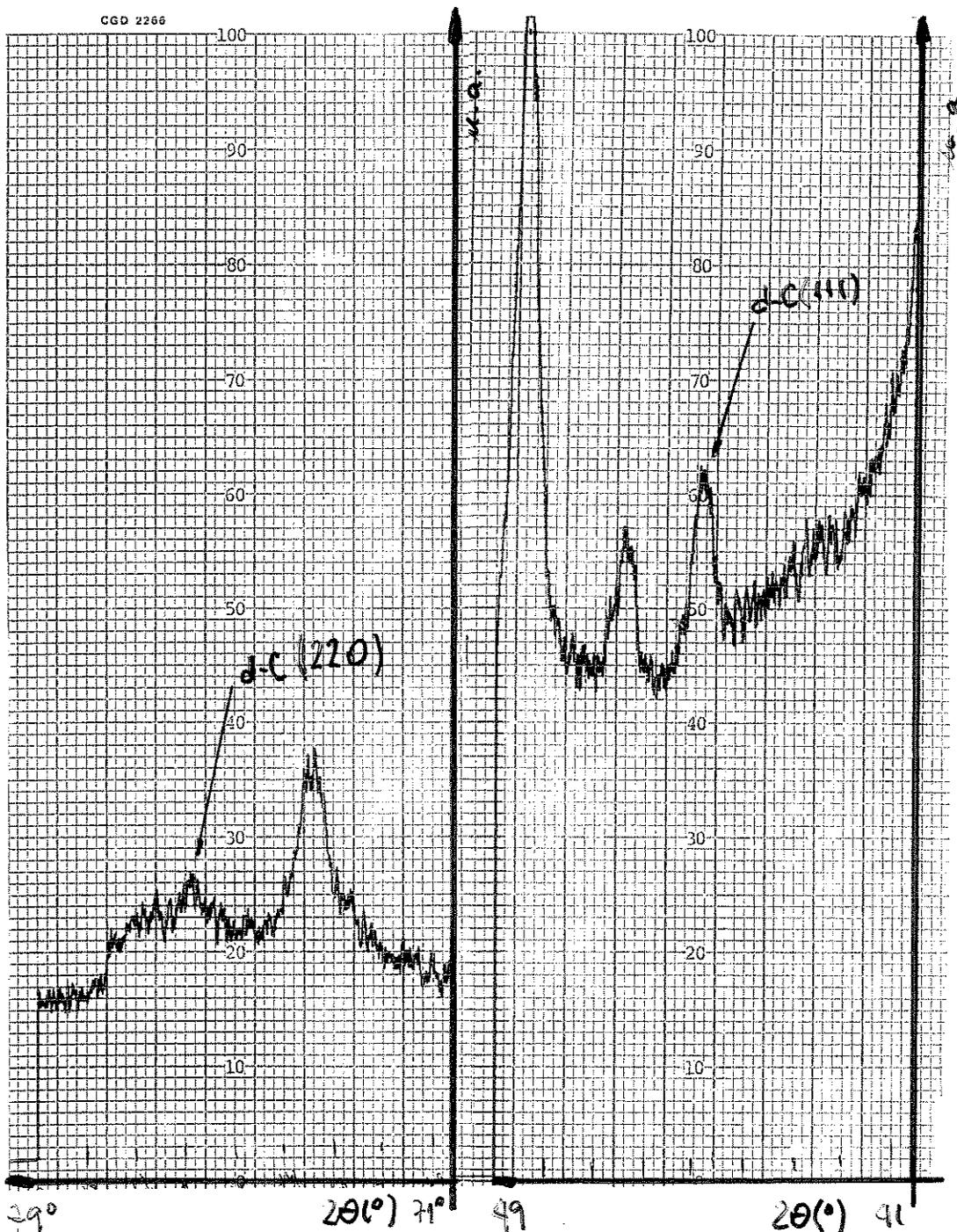
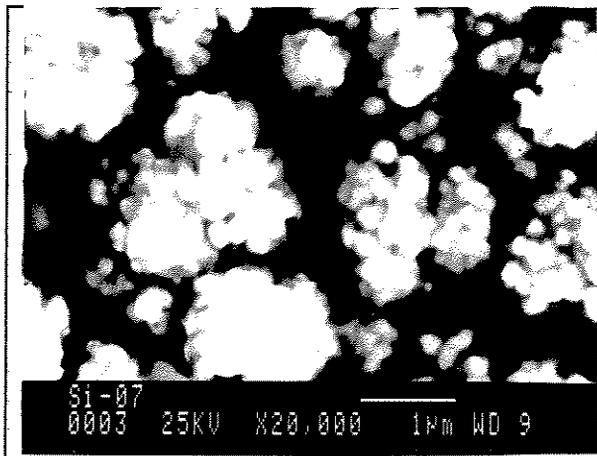
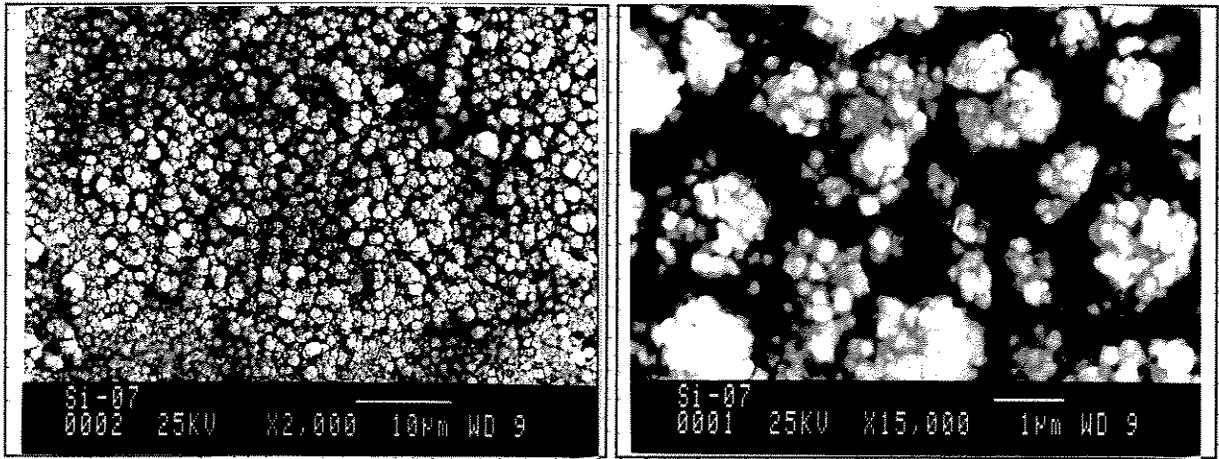


Figura 48. Difratoograma da amostra Si-7.



**Figura 49. Micrografias do substrato Si-07.**

## Capítulo 6

### Conclusões

O reator construído é capaz de gerar plasma a partir de uma descarga de arco DC em um ambiente de atmosfera controlada. A câmara e a fonte de potência foram inteiramente desenvolvidos no laboratório e são de construção relativamente simples e barata sendo capaz de potências de até 5 KW.

Foi estudado e obtido a estabilidade do arco elétrico para aplicações que exigem certo nível de controle dos parâmetros elétricos. Variáveis como tipo, pressão e fluxo dos gases são importantes para o processo de estabilização, além dos parâmetros elétricos.

Atualmente, esta tecnologia encontra na indústria grande utilidade. Neste trabalho, procuramos mostrar a aplicabilidade desta tecnologia e como exemplo escolhido foi a deposição de filmes finos de diamante. Mesmo sem a otimização do processo, foi encontrado evidência de diamante para o substrato de silício.

Uma das vantagens deste reator construído é a sua grande flexibilidade. Com ele podemos gerar plasmas por descarga entre dois eletrodos, como foi o estudado neste trabalho, como também com algumas modificações pode-se adaptá-lo para outras formas de geração de plasma, como por exemplo jato de plasma. Para tanto, o objetivo foi atingido principalmente devido à sua extrema simplicidade instrumental e projeto da câmara bem cuidado.

Esta flexibilidade nos abre caminhos muito importantes, como aqueles que dizem respeito ao meio-ambiente. A Engenharia Ambiental, é um ramo do conhecimento que

ainda se inicia no Brasil mas que no exterior está se firmando como essencial para o crescimento sustentado mundial e voltada ao equilíbrio global.

## **Capítulo 7**

### **Sugestão para próximos trabalhos**

Em vista dos problemas enfrentados e das possibilidades de múltiplos empregos do reator observados no decorrer dos trabalhos, pode-se dar algumas sugestões de trabalho. Dentre elas, podemos citar: procurar acrescentar melhorias na fonte de potência, instalando-se algum dispositivo para a estabilização da tensão e corrente; melhora no sistema de controle e monitoramento da temperatura do substrato que é o principal foco de dúvidas; para esta aplicação proposta no trabalho, procurar a utilização de outras fontes de carbono como por exemplo o álcool, que por trabalhos encontrados na literatura pode acarretar em um grande aumento da taxa de deposição do filme; também pode-se pensar em métodos que venham a auxiliar a estabilidade espacial do plasma; além de se estudar o efeito da exposição do substrato ao plasma de hidrogênio antes da exposição, realizando as modificações necessárias no reator.

## Bibliografia

- 1) DEMBOVSKY, V. , Clean Plasma Technology of metal powder production. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, , 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.2, p.271-279
- 2) VURSEL, P.B. , Plasma Technology for the Production of Metallic and Ceramic Powder. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, , 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.1, p.281-290
- 3) MOORE, G.L. , *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. Reading: Elsevier Science Publishers., 1989.
- 4) EDDY, T.L. , SOELBERG, N.R. and RAIVO, B.D. , Plasma/Arc Melter /review for Vitrification of mixed Wastes: Results. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.2, p.517-528
- 5) *Gaseous Electronics, Volume I: Electrical Discharges*. 2.ed. Reading: Academic Press Inc., 1992. BROWN, S.C. , Cap. 1: Electric Arcs and Arc Gas Heaters, p.1-22.
- 6) FUJIMORI, N. , *J. Ceramic Society of Japan*, v.99, n.10, p.1063-1068, 1991
- 7) BACHMANN, P. , *Physics World*, p.32-36, april 1991
- 8) DeVRIES, R.C. , *Ann.Rev.Mater.Sci.*, v.17, p.161-187, 1987
- 9) SPEAR, K.E. , *J.Am.Ceram.*, v.72, n.2, p.171-79, 1989
- 10) BADZIAN, A.R. and DeVRIES, R.C. , *Mat. Res. Bull.*, v.23, p.385-400, 1988
- 11) BADZIAN, A.R. , BADZIAN, T. , ROY, R. , MESSIER, R. and SPEAR, K.E. , *Mat. Res. Bull.*, v.23, p.531-548, 1988

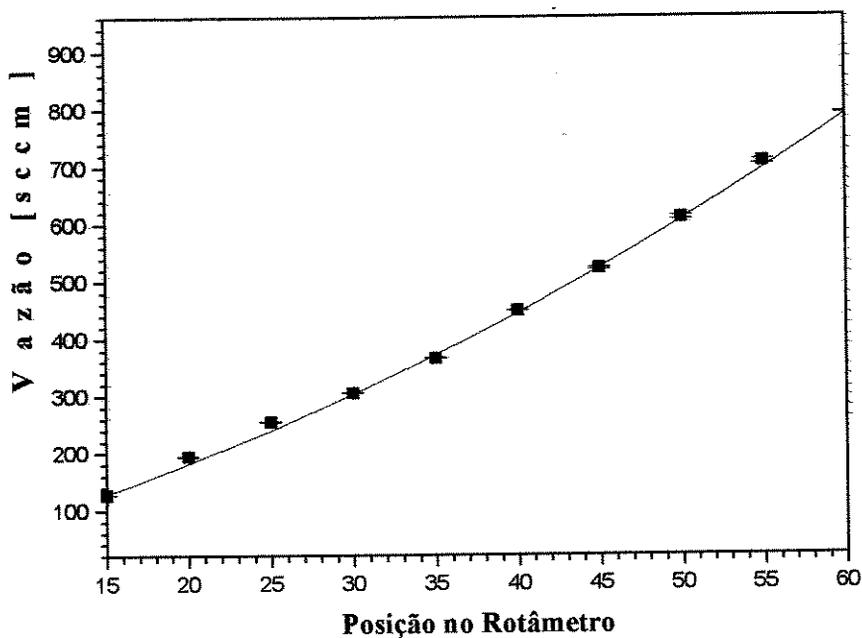
- 12) ANGUS, J.C. , WANG, Y. and SUNKARA, M. , *Ann.Ver.Mater.Sci.*, v.21, p.221-48, 1991
- 13) ANGUS, J.C. and HAYMAN, C.C. , *Science*, v.421, p.913-921, 1988
- 14) KAMO, M. and SATO, Y. , *Prog. Crystal Growth and Charact.*, v.23, p.1-22, 1991
- 15) AKATSUKA, F. , HIROSE, Y. and KOMAKI, K. *Jpn.J.Appl.Phys.*, v.27, n.9, p.1600-02, september 1988
- 16) OHTAKE, N. and YOSHIKAWA, M. , *J.Electrochem. Soc.*, v.137, n.2, p.717-722, 1990
- 17) MESCAVEGE, G. and FILIUS, K., Plasma Arc Technology Development for Application to demilitarization of Pyrothecnic Ordnance. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.2, p.597-608
- 18) BELDIN, V. , GUIHARD, B. , PINEAU, D. , LABROT, M. , SOLER, G. , FAVIER, J.M. and BOUDEAU, A Plasma Vitrification of fly Ash. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.1, p.125-128
- 19) CHAPMAN, C.D. , WILLIAMS, J.K. , HEANLEY, C.P. , FORDE, A J. , RISDOM, G. , Development of a plasma reactor for the treatment of incinerator ashes. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, , 11, 1995, Georgia, *Proceedings...*v.1, p. 129-140
- 20) CAMACHO, S.L. , Plasma Vitrification of asbestos fibers. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, , 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.1, p.157-160
- 21) TAKEUCHI, A. , ITOH, M. , TAKEDA, K. , MIZUNO, K. and ASAKURA, T., *Plasma Sources Sci. Technol.*, v.2, p.63-66, 1993
- 22) DROUET, M.G. , MEUNIER, J. , LAFLAMME, C.B. , HANDFILED, M.D. , BISCARO, A and LEMIRE, C., A Rotary Arc Furnace for Aluminum Dross Processing. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, , 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.2, p.539-548
- 23) MEUNIER, R. and PASQUINI, P. , Electric Arc For Toxic Refiom Treatment. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.2, p.421-427
- 24) SCHUMACHER, R. F. , KIELPINSKI, A L. , BICKFORD, D.F. and CICERO, C.A , High Temperature Vitrification of Low-Level Radioactive and Hazardous Wastes. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.2, p.461-470
- 25) DRESVIN, S.V. , DONSKOI, A V. , GOLDFARB, V.M. , KLUBNIKIN, V.S. , *Physics and Technology of Low-Temperature Plasmas*. English Edition: CHERON, T. , ECKERT, H.V. , 2<sup>a</sup> ed. , Reading: The Iowa State University Press., 1977.
- 26) BÖHM, V. , BUCK, B. , LIESENFELD, M. , NAUBERT, T. and ZENG, J. , *Diam.Relat.Mat.*, v.4, p.33-42, june 1994

- 27) BORNEMANN, T. , KORNAS, V. , GATHEN, V. SCHULZ-VON DER , DÖBELE, H.F. , *Appl. Phys. B*, v.51, p.307, 1990
- 28) *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. 8.ed. Editora Campus, 1992.  
EISBERG, R., and RESNICK, R.. Cap. 4: O modelo de Bohr para o átomo, p.129-164.
- 29) ZHANG, F. , ZHANG, Y. , YANG, Y. and CHEN, G. , *Appl.Phys.Lett.*, v.57, n.1, p.1467-1469, july 1990
- 30) STALDER, K. R. and SHARPLESS, R. L. , *J. Appl. Phys.*, v.68, n.12, p.6187-6190, 1990
- 31) SUZUKI, K. , SAWABE, A and INUZUKA, T. , *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.29, n.1, p.153-157, 1990
- 32) MATSUMOTO, S. , HOSOYA, I. and CHOUNAN, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.29, n.10, p.2082-2086, 1990
- 33) von BOLTON, W. , *Z.Elektrochem.*, v.17, p.971, 1911
- 34) RUFF, O. , *Anorg.Allg.Chem.*, v.99, p.73-104, 1917
- 35) TAMMANN, G. , *Anorg.Allg.Chem.*, v.115, p.145-58, 1924
- 36) KAMO, M. , SATO, Y. , MATSUMOTO, S. and SETAKA, N. , *J. Crystal Growth*, v.62, p.642-644, 1983
- 37) CHEN, C. , CHEN, S. , HONG, T. , KO, H. and SHEU, S. E. , *Thin Solid Films*, v.236, p.120-124, 1993
- 38) MATSUMOTO, S. , *J. Mat. Science Lett.*, v.4, p.600-602, 1985
- 39) SUZUKI, K. , SAWABE, A. , YASUDA, H. and INUZUKA, T. , *Appl.Phys.Lett.*, v.50, n.12, p.728-729, march 1987
- 40) MATSUMOTO, S. , HINO, M. and KOBAYASHI, T. , *Appl.Phys.Lett.*, v.51, n.10, p.737-739, september 1987
- 41) KURIHARA, K. , SASAKI, K. , KAWARADA, M. and KOSHINO, N. , *Appl.Phys.Lett.*, v.52, n.6, p.437-438, february 1988
- 42) CEILII, F.G. and BUTLER, J.E. , *Appl.Phys.Lett.*, v.54, p.1031-1035, 1989
- 43) BROOMAN, E.W. , PATUN, R.J. , QAZI, M.A , KANARAS, L. , Destruction of Hazardous Material Using Plasma arc Technology. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.1, p.205-217
- 44) *Gaseous Electronics, Volume I: Electrical Discharges*. 2.ed. Reading: Academic Press Inc., 1992.  
PFENDER, E.. Cap. 5: Electric Arcs and Arc Gas Heaters, p.291-399.
- 45) CAMACHO, S. L. , The Plasma Arc Torch : Its Electrical and Thermal Characteristics. In: International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications, , 11, 1995, Georgia, *Proceedings...* v.1, p.45-66
- 46) YARBROUGH, W.A and MESSIER, R. , *Science*, v.247, p.688-696, 1988
- 47) SHU-CHENG, Y. , HON-SHO, C. and FON-SHU, G. , *J. Crystal Growth*, 199:1196-1200, 1990
- 48) CHAKK, Y. , BRENER, R. and HOFFMAN, A , *Appl. Phys. Lett.*, v.66, n.21, p.2819-2821, 1995
- 49) JOFFREAU, P.O. , HAUBNER, R. and LUX, B. , *J.Ref.Hard Mater.*, v.7, p.186, 1988
- 50) BELTON, D.N. , HARRIS, S.J. , SCHMIEG, S.J. , WEINER, A.M. and PERRY, T.A., *Appl.Phys.Lett.*, v.54, p.416, 1989

- 51) MEILUNAS, R. , WONG, M.S. , SHENG, K.C. , CHANG, R.P.H. and DUYNE, R.P.VAN,  
*Appl.Phys.Lett.*, v.54, p.2204, 1989
- 52) PICKRELL, D.J. , ZHU, W. , BADZIAN, A.R. , NEWNHAM, R.E. and MESSIER, R. ,  
*J.Mater.Res.*, v.6, p.1264, 1991
- 53) GOTO, Y. , KURIHARA, K. , SAWAMOTO, Y. and KITAKOHJI, T. , *Appl.Phys.Lett.*, v.60,  
p.172, 1992
- 54) KIM, Dong-Gook, LEE, Hwan-Chul and LEE, Jai-Young, *J.Mat.Sci.*, v.28, p.6704-08, 1993
- 55) MURANAKA, Y. , YAMASHITA, H. and MIYADERA, H. , *Thin Solid Films*, v.195, p.257-  
272, 1991
- 56) LEE, Y.H. , BACHMANN, K.J. , GLASS, J.T. , Le GRICE, Y.M. and NEMANICH, R.J. , *Appl.*  
*Phys. Lett.*, v.57, p.1916, 1990

## Anexo 1

### Calibração do Rotômetro de Argônio

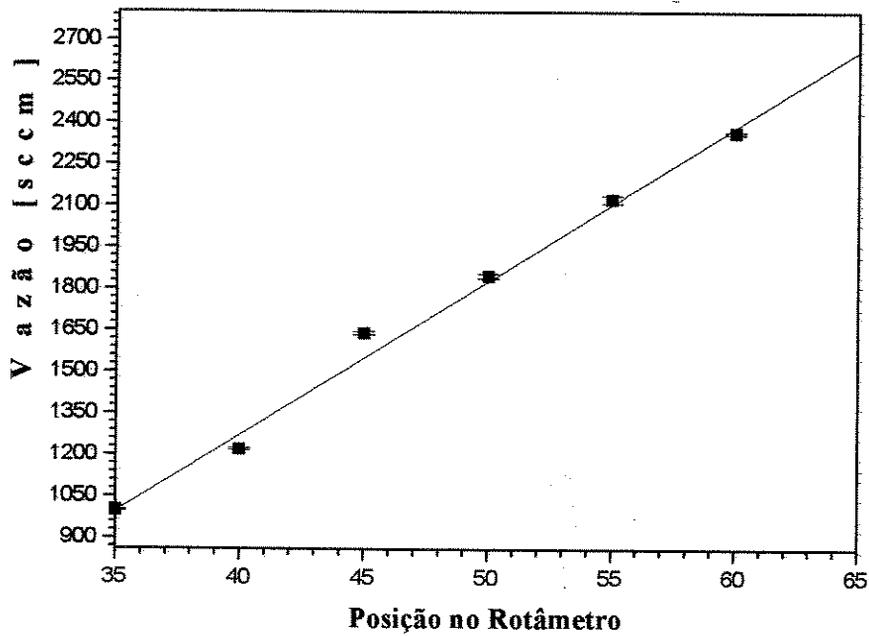


#### *Dados sobre a calibração do rotômetro de argônio*

Posição	Vazão Média [sccm]	Desvio Padrão
60	789,89	1,3650
55	705,92	3,7528
50	609,24	3,5422
45	521,41	1,8123
40	448,13	0,6678
35	365,34	0,5800
30	304,88	0,6165
25	254,52	1,2984
20	193,80	1,4016
15	127,73	0,4718

## Anexo 2

### Calibração do Rotâmetro de Hidrogênio



#### *Dados sobre a calibração do rotâmetro de hidrogênio*

Posição	Vazão Média [sccm]	Desvio Padrão
35	999,68	2,9237
40	1219,62	4,1838
45	1639,99	4,8734
50	1847,76	7,0705
55	2123,58	13,1100
60	2364,18	4,6259