

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Gilson Ronchi

Estudos de Descargas de Plasma Contínuas

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Unicamp para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Munemasa Machida

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida pelo aluno Gilson Ronchi, e orientada pelo Prof. Dr. Munemasa Machida.



Assinatura do Orientador

Campinas
2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 — BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

R667e Ronchi, Gilson, 1985–
Estudos de descargas de plasma contínuas / Gilson
Ronchi. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Munemasa Machida.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Descargas elétricas através de gases 2. Plasma
3. Espectroscopia 4. Sonda de Langmuir. I. Machida,
Munemasa, 1950– II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: DC plasma discharge studies

Palavras-chave em inglês:

Electric discharges through gases

Plasma

Spectroscopy

Langmuir probe

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Munemasa Machida [Orientador]

David Mendez Soares

José Helder Facundo Severo

Data da defesa: 29-02-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **GILSON RONCHI – RA 061123** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29 / 02 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Munemasa Machida - Orientador do Candidato
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Helder Facundo Severo – IF/USP

Prof. Dr. David Mendez Soares – DFA/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Munemasa Machida, pela oportunidade, apoio, paciência e orientação neste trabalho, bem como pela amizade durante estes anos.

À minha mãe, minha irmã e demais familiares pelo suporte e amor que sempre me deram.

Aos meus colegas do Laboratório de Plasmas, Fellype, Bruno, Douglas e Vinícius. À Larissa, Sorriso, Toni, Douglas e todos aqueles que com o qual desenvolvi laços de amizade durante o período de graduação e pós-graduação.

Aos meus amigos de longa data, Alexandre, Dáfnie e Camilla, e do ensino-médio, Frank, Francieli e Vanessa.

À comissão julgadora pelos valiosos comentários e sugestões.

Aos professores Roberto A. Clemente (*in memoriam*), Mário A. B. de Moraes, Alex Antonelli e Richard Landers. A meus professores e colegas do IFGW, que de alguma forma me ajudaram a chegar aqui.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

*“The fundamental cause of the trouble
is that in the modern world the stupid
are cocksure while the intelligent are
full of doubt.”*

— Bertrand Russell

Resumo

O conhecimento das condições para ruptura de gases e a formação de plasma são questões importantes, não apenas de interesse fundamental, mas também para muitas aplicações, tais como em deposição de filmes finos de óxido ou polímeros, limpeza de superfície de materiais ou implantação iônica, por exemplo. A ruptura de gases descrita pela lei de Paschen com a teoria de Townsend, na qual a tensão de ruptura é uma função do produto da pressão p do gás pela distância d entre os eletrodos, proporciona uma adequada descrição em certas condições, em gases sob baixa pressão, quando a distância entre os eletrodos é muito menor que o raio R dos mesmos. A medida que a razão desses valores aumenta, as curvas de Paschen são deslocadas para regiões de tensão de ruptura mais elevadas, bem como para valores pd mais elevados. Investigamos aqui, os motivos e as consequências desse fenômeno, bem como uma proposta de lei de escalas capaz de determinar a tensão de ruptura em condições distintas de descargas. Tal lei de escalas obtida empiricamente faz uso, além da pressão e distância dos eletrodos, da razão R/d , que surge naturalmente ao se considerar o processo de difusão na descarga. Discutimos ainda sobre as principais técnicas de diagnósticos aplicáveis ao plasma, para obtenção, por exemplo, das temperaturas e densidades eletrônicas/iônicas. Em particular, revisamos as técnicas de espectroscopia e sonda de Langmuir, que são técnicas importantes amplamente utilizadas.

Palavras-chave: descargas elétricas através de gases, plasma, espectroscopia, sonda de Langmuir.

Abstract

The understanding of the gas breakdown mechanism and plasma formation are important issues not only of fundamental interests, but also for many applications such as oxide thin films or polymers deposition, surface cleaning and ion implantation, for example. The breakdown described by Paschen's law with Townsend's theory, where the breakdown voltage is a function of the product of the gas pressure p and the gap distance d , provides a very accurate description under certain conditions as in low pressure gases when the distance between the electrodes is much smaller than its radius R . As the ratio d/R increases, the Paschen curves are shifted to regions of higher breakdown voltage, as well as higher pd values. In this work we investigate the reasons and consequences of this phenomenon, as well as a scaling law capable of determining the breakdown voltage of discharges in different conditions. This scaling law, obtained empirically, uses the gas pressure, the electrodes gap distance and the ratio R/d , which arises naturally when one consider the diffusion process in the discharge. We also discuss the main diagnostic techniques applicable to plasma to obtain, for example, temperature and electronic/ionic density. In particular, we review the techniques of spectroscopy and Langmuir probe, which are important techniques widely used.

Keywords: electric discharges through gases, plasma, spectroscopy, Langmuir probe.

Lista de Tabelas

2.1	Principais efeitos associados às colisões inelásticas	12
4.1	Características do espectrômetro HR4000	42
4.2	Características das redes de difração	45
B.1	Linhas de emissão do hélio e os valores tabelados	82
B.2	Linhas de emissão do argônio e os valores tabelados	84
B.3	Linhas de emissão do nitrogênio e os valores tabelados	86
B.4	Linhas de emissão do oxigênio e os valores tabelados	87
B.5	Linhas de emissão do dióxido de carbono e os valores tabelados	88

Lista de Figuras

2.1	Diagrama esquemático da alimentação CC de um tubo de descarga com eletrodos paralelos (direita) e a curva $V \times I$ característica de um descarga	14
2.2	Formação típica das zonas luminosas e escuras em uma descarga luminescente	16
3.1	Processo de multiplicação de elétrons	17
3.2	Coefficiente de ionização reduzido (α/p) em função do campo reduzido para alguns gases	18
3.3	Corrente elétrica em função da distância dos eletrodos em descargas em ar a pressão de 200 Torr para alguns valores de campo reduzido	19
3.4	Curvas de Paschen para alguns gases	21
3.5	Curvas de Paschen sem e com a lei de escalas propostas para o nitrogênio . .	23
3.6	Diagrama esquemático da formação de <i>streamer</i>	27
3.7	Desenho mecânico com a vista lateral da máquina RFDC e o desenho esquemático do sistema de vácuo	28
3.8	Diagrama elétrico da máquina RFDC	29
3.9	Fotos da câmara de vácuo. Detalhe da câmara de vácuo com os trilhos ópticos instalados e o sistema de captação de luz com o colimador (antes da utilização da lente de colimação)	29
3.10	Detalhe da câmara de vácuo com os trilhos ópticos instalados e o sistema de captação de luz com o colimador; e uma descarga típica em nitrogênio usando o cilindro de vidro para cobrir os eletrodos	30
3.11	Esquema óptico utilizado no estudo experimental	31
3.12	Comportamento da tensão de ruptura mínima em função da razão d/R para o argônio	32
3.13	Comportamento da tensão de ruptura mínima em função da razão d/R para o nitrogênio	33
3.14	Comportamento da tensão de ruptura mínima em função da razão d/R para o oxigênio	33
3.15	Relação entre a tensão de ruptura e a razão d/R para o argônio utilizando eletrodo grande e eletrodo pequeno	34

3.16	Relação entre a tensão de ruptura e a razão d/R para o nitrogênio utilizando eletrodo grande e eletrodo pequeno	35
3.17	Relação entre a tensão de ruptura e a razão d/R para o oxigênio utilizando eletrodo grande e eletrodo pequeno	35
4.1	Diagrama de níveis de energia (ou diagrama grotriano) de um átomo de hélio, e de hidrogênio molecular	39
4.2	Calibração de comprimento de onda e intensidade do espectrômetro HR4000	43
4.3	Alargamento instrumental medido com laser He-Ne (632,85 nm) do espectrômetro da Ocean Optics	44
4.4	Detalhe da torre com as 3 redes de difração, responsável pela seleção da rede e do ângulo de incidência da luz	45
4.5	Medida de alargamento instrumental utilizando laser He-Ne (632,85 nm) no espectrômetro da Shamrock 303i da Andor	45
4.6	Intensidade das linhas de emissão do plasma de hélio em função da distância do catodo (800V, 200 mTorr, $d = 90$ mm)	46
4.7	Intensidade das linhas de emissão para o hélio (600 V, 400 mTorr, $d = 7$ cm)	47
4.8	Intensidade das linhas de emissão do nitrogênio ao longo da descarga (425V, 100 mTorr, $d = 6$ cm)	48
4.9	Variação da intensidade das linhas de emissão do nitrogênio em função da a) pressão (mantendo a tensão fixa em 472 V) e b) tensão elétrica (mantendo a pressão fixa a 0,1 Torr)	49
4.10	Comparação entre a simulação e as medidas de intensidades das linhas de emissão para o nitrogênio em uma descarga com tensão de 335 V a 400 mTorr e $d = 4$ cm	50
4.11	Intensidade das linhas de emissão para o argônio em função da distância do catodo (335 V; 0,4 Torr; $d = 9$ cm)	51
4.12	Formação da coluna positiva em descarga de argônio com o invólucro de vidro	52
4.13	Formação da coluna positiva em descarga de argônio sem o invólucro de vidro	52
4.14	Formação da coluna positiva em descarga de nitrogênio	53
5.1	Construções típica da sonda: cilíndrica, esférica, plana	55
5.2	Circuito simplificado para medição com sonda de Langmuir	56
5.3	Curva $I_s \times V_s$ característica da sonda em um plasma estacionário	56

5.4	Curva característica da sonda de Langmuir obtida num sistema de sistema Magnetron- Sputtering; e a função distribuição obtida a partir da segunda derivada da corrente	60
5.5	Esquema eletrônico do sistema de aquisição de dados automatizado para a sonda de Langmuir	61
5.6	Sistema de aquisição de dados digital NI USB-6009 da National Instruments	61
5.7	Curvas características para o plasma de argônio e nitrogênio	63
5.8	Método utilizado para estimar as correntes de saturação (iônica e eletrônica)	64
5.9	Ajuste linear do logaritmo da corrente da sonda para determinação da temperatura eletrônica no nitrogênio	64
5.10	Curva V-I da da sonda de Langmuir, obtidas com o sistema de aquisição de dados para várias posições radiais da sonda	65
5.11	Temperatura e densidade eletrônica em função da posição radial para plasma de nitrogênio usando o eletrodo maior (R=2,35 cm)	65
5.12	Temperatura e densidade eletrônica em função da posição radial para o plasma de nitrogênio, usando o eletrodo menor (R=1,25 cm)	66
5.13	Potencial elétrico ao longo da descarga	67
5.14	Comparação entre a corrente da sonda e a sua segunda derivada em relação a tensão da sonda	68
5.15	Comparação entre a corrente da sonda e a sua segunda derivada em relação a tensão da sonda	68
A.1	Configuração do campo e do potencial elétrico com nossos eletrodos	79
A.2	Configuração do potencial elétrico ao longo da descarga, para várias posições radiais	80
B.1	Espectro de emissão de hélio.	81
B.2	Espectro de emissão do argônio	83
B.3	Espectro de emissão do nitrogênio (N ₂)	85
B.4	Espectro de emissão do oxigênio (O ₂)	87
B.5	Espectro de emissão do dióxido de carbono	88
C.1	Diagrama simplificado da densidade e potencial elétrico aproximados na bainha	89

Lista de Símbolos

Símbolo	Descrição
A_{pq}	coeficiente de emissão espontânea do estado $p \rightarrow q$
d	distância entre eletrodos
D	coeficiente de difusão
D_T	coeficiente de difusão transversal
D_L	coeficiente de difusão longitudinal
e	base dos logaritmos naturais ($\approx 2,718282$)
E	módulo do vetor campo elétrico
\mathbf{E}	vetor campo elétrico
\mathcal{E}	energia
f	função distribuição (de velocidade, de energia, etc)
g_p	peso estatístico do nível p (grau de degenerescência)
k_B	constante de Boltzmann ($8,6173 \times 10^{-5}$ eV K $^{-1}$)
m	massa
n	densidade numérica
N	densidade numérica do gás
p	pressão
q	carga elementar ($1,602177 \times 10^{-19}$ coulombs)
R	raio dos eletrodos
T	temperatura
\mathbf{u}	velocidade média ou de deriva
V	tensão elétrica em volts; diferença de potencial aplicada aos eletrodos
V_{rup}	tensão de ruptura
V_p	potencial de plasma
V_f	potencial flutuante
α	primeiro coeficiente de ionização
γ	segundo coeficiente de ionização
ε_{pq}	coeficiente de emissão da transição $p \rightarrow q$

λ	comprimento de onda
λ_D	comprimento de Debey
λ_e	livre caminho médio dos elétrons
μ	coeficiente de mobilidade
ν_m	frequência de colisão de transferência de <i>momentum</i>
ν_i	frequência de colisão de ionização

Sumário

1	Introdução	1
1.1	História	2
1.2	Objetivos e motivação	4
2	Conceitos básicos em descargas	7
2.1	Função distribuição e equação de Boltzmann	7
2.2	Coeficientes de transporte	9
2.2.1	Velocidade de deriva e mobilidade	9
2.2.2	Difusão	9
2.2.3	Campo reduzido e lei de similaridade	10
2.3	Interações no gás	11
2.4	Descarga estacionária em corrente contínua	13
2.4.1	Descarga luminescente	15
3	Estudo teórico-experimental da ruptura em gases a baixa pressão	17
3.1	Teoria da ruptura em gases	17
3.1.1	Primeiro coeficiente de Townsend	17
3.1.2	Emissão secundária	19
3.1.3	Critério de ignição	20
3.1.4	Desvios da lei de Paschen	21
3.1.5	Efeito da difusão na tensão de ruptura	23
3.1.6	Limitações do mecanismo de Townsend	26
3.2	Verificação experimental	27
3.2.1	Procedimento para obtenção das curvas de Paschen	31
3.2.2	Verificação da lei de escalas	32
3.2.3	Influência da parede	34
4	Espectroscopia	37
4.1	Teoria	37
4.1.1	Instrumentação em espectroscopia	39

4.1.2	Equilíbrio térmico	40
4.1.3	Diagnóstico de temperatura	41
4.2	Análise espectroscópica da descarga luminescente	42
4.2.1	Espectrômetro Ocean Optics HR4000	42
4.2.2	Espectrômetro Andor	44
4.2.3	Resultados	46
5	Sonda de Langmuir	55
5.1	Teoria	57
5.1.1	Curva característica corrente-tensão	58
5.2	Verificação experimental	60
5.2.1	Resultados experimentais	62
6	Conclusão	71
	Referências	73
	Apêndice A – Configuração do campo elétrico	79
	Apêndice B – Identificação de espectros atômicos e moleculares	81
B.1	Espectro do hélio	81
B.2	Espectro do argônio	83
B.3	Espectro do nitrogênio	85
B.4	Espectro do oxigênio	87
B.5	Espectro do dióxido de carbono	88
	Apêndice C – Sonda de Langmuir: complemento	89
C.1	Formação da bainha	89
C.1.1	Critério de Bohm	90
C.1.2	Determinação da função distribuição	90
	Apêndice D – Aquisição de dados da sonda de Langmuir	93
D.1	savitzky_golay.py	94

1 Introdução

As descargas elétricas referem-se ao fenômeno de condução de corrente elétrica por um meio que, em condições normais, não é um condutor de eletricidade. Quando esse meio é um gás, a passagem de corrente requer que uma porção do gás esteja ionizado, por quaisquer meios disponíveis, e que haja um campo elétrico que dê velocidade às partículas carregadas, de modo a formar uma corrente elétrica [1]. A existência de eletrodos, no entanto, não é uma dessas condições obrigatórias para a descarga. Caso essas partículas ganhem energia suficiente pelo campo, elas podem gerar, por meio das colisões, novos íons e elétrons livres, em um processo de avalanche. Tal processo pode ser transiente ou autossustentável, caso encontre algum mecanismo capaz de manter a descarga [2]. A transição da condição de isolador para o estado de condução elétrica é chamada *ruptura elétrica* ou *ruptura dielétrica* do gás.

Em seus primórdios, o estudo da condução elétrica em gases se dava através do descarregamento de capacitores (garrafas de Leiden), mas com o tempo, o termo descarga de gás passou a se referir a qualquer forma de condução de corrente em gases [3]. O estudo dos fenômenos envolvidos na condução elétrica dos gases é chamado *física de descargas elétricas*, por vezes também referido como *eletrônica gasosa* devido à popularização da eletrônica valvulada ao final da Segunda Guerra Mundial [2], e que englobam um importante campo de estudo: a *física dos plasmas*.

Originalmente, os estudos das descargas tinham como objetivo compreender a eletricidade e os fenômenos com ela relacionados, o que, conseqüentemente, resultou no estudo da própria natureza da matéria. Não por acaso, laureados com o Nobel nas três primeiras décadas do século XX trabalharam com descargas de gases, dentre os quais, Ernest Rutherford, Owen Richardson, Arthur H. Compton, Irving Langmuir e Peter Debye [4]. Na seção a seguir é feito um breve resumo da história do estudo das descargas elétricas em gases. Uma abordagem mais detalhada pode ser encontrada em [4, 5, 6, 7, 8].

1.1 História

O fenômeno de descargas elétricas tem sido observado desde a antiguidade em relâmpagos, auroras ou fogos de Santelmo, quando eram geralmente associados a ação de Deuses [9, 10]. Os estudos científicos dessas descargas, e, de modo mais geral da própria eletricidade, remontam aos trabalhos de William Gilbert, como *De magnete, magneticisque corporibus, et magni magnetis tellure* (“Sobre os ímãs, os corpos magnéticos e o grande ímã terrestre” em português) publicado no ano de 1600. Gilbert descobriu que condutores eletricamente carregados perdem sua carga ao serem colocados em contato com o fogo [7]. No entanto, foi Coulomb, em 1785, o primeiro a deduzir a partir de observações que uma esfera de ferro carregada, em uma balança de torção eletrostática, perde a maior parte da sua carga pelo ar do que pela isolação imperfeita [11].

Em meados do século XVI, Otto von Guericke (1602–1686) observou centelhamentos com o primeiro gerador eletrostático rudimentar [12]. Esse tipo de máquina frictiva era composta, em seus primórdios, de uma esfera de enxofre que era esfregada contra um pano. Outra contribuição importante de von Guericke foi o desenvolvimento das primeiras técnicas para criar vácuo.

O grande advento que veio a proporcionar o avanço do estudo de descargas elétricas foi a invenção de dispositivos acumuladores de carga (capacitores). Os primeiros condensadores, conhecidos como garrafas de Leiden, foram desenvolvidos independentemente e quase ao mesmo tempo em 1745 por Ewald Georg von Kleist (1715–1759), catedrático na Pomerânia, e por Pieter van Musschenbroek (1692–1761), na Universidade de Leiden, nos Países Baixos^a [13]. Juntamente com as máquinas de fricção, eles permitiam gerar e armazenar uma grande quantidade de cargas elétricas para realizar os experimentos.

Com o passar do tempo as máquinas frictivas foram sendo substituídas por *máquinas de influência*, mais eficientes, como aquelas desenvolvidas por Giuseppe Belli (1791–1860), August Töpler (1836–1912), Wilhelm Holtz (1836–1913) e James Wimshurst (1832–1903). Mas os avanços tecnológicos que efetivamente impulsionaram o estudo da condução elétrica em gases foram o desenvolvimento da primeira bateria com a pilha voltaica de Alessandro Volta (1745–1827) em 1800 [14], do dínamo em 1821 por Michael Faraday (1791–1867), e

^aWhittaker registra que a invenção da garrafa de Leiden provavelmente foi realizada antes por von Kleist, embora o mesmo não tenha divulgado-a. Sua invenção foi descrita pela primeira vez em no trabalho *Geschichte Der Erde In Den Allerältesten Zeiten*, em 1746, por Johann Gottlob Krüger, professor de Medicina em Halle [13].

da bobina de indução em 1851 por Heinrich Ruhmkor (1803–1877). O uso da pilha voltaica permitiu, por exemplo, que Vasilii Petrov produzisse as primeiras descargas de arcos, em 1802, utilizando eletrodos de carbono [15].

Com o aprimoramento das técnicas de geração de vácuo, acompanhado dessas novas fontes de alimentação, cientistas puderam realizar estudos de descargas em ambiente controlado. As descargas em tubo de vidro, em particular, foram estudadas extensivamente por Faraday, Julius Plücker (1801–1868), e William Crookes (1823–1919), com vários gases e a diferentes pressões que resultaram num melhor entendimento do princípio de funcionamento e das propriedades das descargas em gases sob baixas pressões. Tais estudos levaram a descoberta dos *raios catódicos*^b por Plücker em 1859 [16], do *raio X* por Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923), em 1895, usando os *tubos de Crooke* em alto vácuo; os *raios canais*^c por Eugen Goldstein (1850–1930) em 1886; e do *elétron* por Joseph John Thomson (1856–1940) em 1897 [6, 17, 18].

Paralelamente, o físico alemão Friedrich Paschen (1865–1947) estudou sobre a tensão elétrica mínima necessária para gerar a ruptura dielétrica em ar, hidrogênio e dióxido de carbono, em 1889. Concluiu ele, que o potencial mínimo de ruptura é uma função do produto da distância dos eletrodos d pela pressão do gás p [19]. Assim, em sua homenagem, a relação que descreve a ruptura, bem como as curvas associadas, são hoje em dia chamadas lei de Paschen e curvas de Paschen, respectivamente. Na mesma época, A. G. Stoletov (1839–1896) reportou que a corrente nas descargas, como uma função da pressão, sempre exibe um máximo num ponto que é invariante a pd . Em 1909, John Sealy Townsend (1868–1957), que fora aluno de Thomson, propôs uma teoria capaz de prever a ruptura dos gases baseada na ionização por colisão, em um processo de avalanche, e que permitiu explicar os fenômenos observados por Paschen e Stoletov [20].

No período que abrange o final do século XIX e começo do século XX, muitos experimentos foram voltados para a investigação do estudo espectral de emissões com o auxílio de tubo de gases. Como consequência, levaram a descrição das séries de linhas espectrais por Johann Balmer, Walther Ritz, Theodore Lyman, e Friedrich Paschen, além do mapeamento das energias de excitação colisional de elétrons em átomos por James Franck e Gustav Hertz em 1914. A consequência desses estudos foi impactante na história da ciência: culminaram na formulação da teoria quântica e atômica da matéria.

^bQue posteriormente vieram a ser identificados como elétrons.

^cQue posteriormente vieram a ser identificados como íons.

A física das descargas em gases, que teve seu ápice com a teoria quântica da matéria, desenvolveu-se ao longo das três primeiras décadas do século XX, obtendo um elevado grau de sofisticação com o estudo dos vários processos de ionização em gases, tanto por radiação quanto colisão, e a compreensão dos espectros atômicos. Em 1928, Lagmuir introduziu a utilização da palavra *plasma* para designar uma parte do gás ionizado nas descargas em gases que apresentava quasineutralidade (densidade de íons positivos praticamente igual a de elétrons/íons negativos) [21].

Já no meados do século XX, as descargas em gases perderam consideravelmente importância como física fundamental, e passaram a ser consideradas como um ramo da física aplicada. Por outro lado, a física de plasmas passou a ter grande destaque, impulsionada pelo interesse na pesquisa espacial e pelas pesquisas em fusão termonuclear controlada [4].

1.2 Objetivos e motivação

As descargas em gases possuem uma grande quantidade de aplicações. Em seu estado transitório são aplicados em fototubos, válvulas, câmaras de ionização e detectores de altas energias (contadores Geiger, câmaras proporcionais multifios, etc). Já em sua forma autossustentável, particularmente quando da formação de plasma, a quantidade de aplicações cresce abruptamente: processamento de semicondutores e fotocélulas, tratamento de materiais por modificação de superfície, esterilização, fontes de luz (lâmpadas fluorescentes, de neon, de arco), produção de ozônio, de filmes finos a semicondutores e células solares, soldagem, etc. E para tanto, a ruptura do gás tem um papel extremamente importante na descarga.

Este trabalho tem como intuito estudar os mecanismos que influenciam na ruptura de gases em campos uniformes, e na formação do plasma em corrente contínua e em baixas pressões, correlacionando assim, o comportamento das descargas em função do tamanho dos eletrodos e das distâncias envolvidas, onde a lei de Paschen usual não os descrevem adequadamente. Ao plasma formado, após a ruptura, são estudadas e aplicadas algumas técnicas de diagnóstico. Mais especificamente, estudamos a emissão espectroscópica dessas descargas quando em regime estável, e obtemos os parâmetros da descarga (temperatura e densidade) utilizando sonda de Langmuir.

No capítulo 2 apresentamos os conceitos básicos relacionados a descargas elétricas. O capítulo 3 trata da ruptura elétrica em detalhes, incluindo os resultados experimentais de ruptura e de uma análise crítica da lei de escala para a lei de Paschen. Nos capítulos 4 e 5

tratamos do diagnóstico por espectroscopia e sonda de Langmuir respectivamente.

Para todas as equações e medidas utiliza-se o sistema internacional de unidades (SI), exceto quando explicitado o contrário.

2 Conceitos básicos em descargas

2.1 Função distribuição e equação de Boltzmann

Tendo em vista a grande quantidade de partículas envolvidas, não é possível descrever individualmente a cinética de todas as partículas em uma descarga elétrica. No entanto, através de uma abordagem estatística, muitas propriedades associadas ao comportamento coletivo dessas partículas podem ser descritas. Para tanto, utiliza-se a equação de Boltzmann que descreve a evolução da *função distribuição* $f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ em um espaço de fase gerado pelos espaços de posição \mathbf{r} e espaço de velocidades \mathbf{v} . Assim, $f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ denota o número de partículas do tipo alfa localizadas em um volume $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ centrado em (\mathbf{r}, \mathbf{v}) espaço de fase no tempo t .

Para o caso de forças eletromagnéticas e forças centrais, a equação de Boltzmann pode ser escrita como [22]

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_\alpha + \frac{\mathbf{F}}{m_\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_\alpha = \left(\frac{\delta f_\alpha}{\delta t} \right)_{\text{col}} \quad (2.1)$$

onde \mathbf{F} é a força ao qual são submetidas as partículas do tipo alfa, que possuem uma massa m_α . O termo $(\delta f_\alpha / \delta t)_{\text{col}}$ denota o efeito das colisões microscópicas e da radiação sobre a função densidade no espaço de fase.

Essa equação tem como origem a equação de Liouville da mecânica estatística, e assume que o ensemble de partícula considerado é suficientemente grande para que as flutuações sejam suficientemente pequenas e possam ser desconsideradas [23, 24]. A princípio, geralmente aceita-se que a equação de Boltzmann, junto com a equação de Poisson para o campo elétrico, e provido de condições de contorno adequadas, descrevem complementemente, de modo adequado, a física de muitas descargas. No entanto, na prática, a equação de Boltzmann é relativamente complicada, e não pode ser resolvida sem que se faça algumas simplificações significativas [25].

Nas descargas em gases em geral, os elétrons estão próximo ao equilíbrio térmico com temperatura T_e , enquanto os íons quase nunca se encontram em equilíbrio térmico. O gás neutro pode ou não estar em equilíbrio dependendo do processo de geração de partículas neutras. Para os elétrons em equilíbrio térmico, por exemplo, na ausência de gradientes espaciais, de acelerações, e de variação temporal da função distribuição, a equação de Boltzmann se

reduz a

$$\left(\frac{\delta f_\alpha}{\delta t}\right)_{\text{col}} = 0 \quad (2.2)$$

cuja solução, para colisões elásticas, é

$$f_e(v) = n_e \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2k_B T_e}\right) \quad (2.3)$$

onde n_e é igual ao número de elétrons livres dividido pelo volume da descarga, m_e é a massa do elétron, k_B é a constante de Boltzmann e T_e é a temperatura dos elétrons. Essa função distribuição em especial é chamada *distribuição maxwelliana*, que pode ser ainda reescrita em termo da energia \mathcal{E} :

$$f_e(\mathcal{E}) = n_e \sqrt{\frac{\mathcal{E}}{\pi k_B T_e}} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T_e}\right) \quad (2.4)$$

No entanto, em muitas situações os elétrons podem não estar em equilíbrio térmico, particularmente quando os elétrons mais energéticos (aqueles da cauda da função distribuição) têm um papel relevante na ionização do gás ou quando o plasma não absorve a maior parte da sua própria radiação (o plasma é opticamente fino). Nesses casos, para se conhecer a função distribuição é necessário resolver a equação de Boltzmann, cuja solução analítica raramente é possível.

Quando os elétrons não se encontram em equilíbrio térmico local, a distribuição maxwelliana dá lugar a outras distribuições de velocidade, como, por exemplo, a distribuição de Druyvesteyn:

$$f_e(\mathcal{E}) = \frac{1,04}{\mathcal{E}_{av}^{-3/2}} n_e \sqrt{\mathcal{E}} \exp\left(-\frac{0,55\mathcal{E}^2}{\mathcal{E}_{av}^2}\right) \quad (2.5)$$

onde $\mathcal{E}_{av} \equiv \frac{3}{2}k_B T$ denota a energia média dos elétrons.

Com a função distribuição pode-se obter importantes propriedades macroscópicas do plasma, como a densidade numérica

$$n = \int_0^\infty f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (2.6)$$

e a energia média

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \int_0^\infty \mathcal{E} f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (2.7)$$

É possível ainda determinar a temperatura efetiva para as partículas, em unidade de elétron-volt, como

$$T_{\text{ef}} = \frac{3}{2} \langle \mathcal{E} \rangle. \quad (2.8)$$

2.2 Coeficientes de transporte

2.2.1 Velocidade de deriva e mobilidade

Ao se aplicar um campo elétrico em um gás, os íons são acelerados e passam a se deslocar no sentido do campo elétrico. De modo semelhante, os elétrons livres no gás passam a se mover no sentido oposto ao campo aplicado. Essas partículas ganham energia devido ao campo, mas em algum momento perdem parte dela em virtude das colisões com moléculas ou átomos do gás. As perdas de energia decorrentes das colisões elásticas são baixas, mas seu espalhamento gera uma distribuição de velocidade aleatória [26]. Em geral, para gases fracamente ionizados, a maior parte das colisões se dá entre partículas carregadas e neutras; as colisões entre partículas carregadas (íon-íon, elétron-elétron e elétron-íon) são consideravelmente mais raras.

A velocidade média adquirida pelos elétrons e íons em um campo elétrico é chamada velocidade de deriva ou arrastamento $\mathbf{u}_{e,i}$, que naturalmente depende da intensidade do campo elétrico \mathbf{E} aplicado

$$\mathbf{u}_{e,i} = \pm \frac{q}{m_{e,i} \nu_{m_{e,i}}} \mathbf{E} \quad (2.9)$$

onde q é o valor da carga elétrica fundamental, ν_m é a frequência efetiva de colisões (resultando na transferência de momento). A frequência de colisão depende, de um modo não trivial, da energia da partícula.

A relação de proporcionalidade entre a velocidade e o campo elétrico é chamado de mobilidade.

$$\mathbf{u}_{e,i} = \pm \mu_{e,i} \mathbf{E} \quad (2.10)$$

Como a energia média dos elétrons, e conseqüentemente a sua frequência de colisão dependem do campo, essa relação não é estritamente linear. Para análise teórica, muitas vezes é conveniente considerar a mobilidade constante. Em geral essa prática não interfere na validade da teoria analisada, mas algumas vezes a não linearidade pode ocasionar efeitos bem pronunciados [3].

2.2.2 Difusão

Quando da existência de uma não uniformidade na distribuição espacial das partículas, as mesmas se movem num processo *difusivo* de modo a minimizar essa não uniformidade. O

fluxo da densidade de partículas carregadas positivamente e negativamente obedecem então

$$\Gamma_{\pm} = \pm n\mu\mathbf{E} - D\nabla n \quad (2.11)$$

onde n é a densidade das partículas (íons ou elétrons), D é o coeficiente de difusão.

Assim, o coeficiente de difusão D é definido como o número de partículas passando por unidade de tempo por uma unidade de área perpendicular ao gradiente de concentração. Seu valor é dado por

$$D = \left\langle \frac{v^2}{3\nu_m} \right\rangle \quad (2.12)$$

e possui uma dependência inversamente proporcional a pressão.

Considerando a frequência de colisão constante, encontramos a seguinte razão entre os coeficiente de difusão e mobilidade para os elétrons

$$\frac{D}{\mu} = \frac{m\langle u^2 \rangle}{3q} = \frac{2}{3} \frac{\langle \mathcal{E} \rangle}{q}$$

onde $\langle \mathcal{E} \rangle$ é a energia média dos elétrons. Como $\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{3}{2}k_B T_e$, a razão entre os coeficientes de difusão e mobilidade reduz-se a

$$\frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{q} \quad (2.13)$$

que é a chamada relação de Einstein.

Caso a distribuição de velocidade dos elétrons não for Maxwelliana e a frequência de colisão não for constante, como é o caso em gases fracamente ionizados, $\frac{3}{2} \frac{D}{\mu}$ ainda caracteriza a energia média dos elétrons, mas não coincide com ela. A razão D/μ é denominada *energia característica*, e é uma função de E/p .

A razão D/μ medida na direção transversal da descarga difere sistematicamente daquela medida na direção longitudinal. Ou seja, o coeficiente de difusão, a rigor não é isotrópico. O motivo dessa diferença entre os coeficientes de difusão longitudinal D_L e transversal D_T se encontra na dependência da frequência de colisão com a energia do elétron. Do ponto de vista experimental, D_T pode ser até duas vezes maior que D_L .

2.2.3 Campo reduzido e lei de similaridade

A frequência de colisão é proporcional à densidade N do gás, ou, de modo equivalente, à sua pressão p . Assumindo que ela é constante, temos que $\mu_e \propto p^{-1}$, e $\mathbf{u} \propto E/p$. De modo semelhante, a energia média depende de E e p , não separadamente, mas sim na forma E/p .

Algumas outras propriedades nas descargas em gases, que serão apresentadas no próximo capítulo, também dependem dessa mesma relação. Essa *lei de similaridade* que se manifesta em algumas características das descargas, é de grande importância, pois reduz a quantidade de variáveis do sistema, mesmo em diferentes condições de descarga (como pressão e campo elétrico, por exemplo) [3]. Tipicamente, essa razão de campo elétrico, E/N ou E/p , são chamadas de campo elétrico reduzido.

A prática de registrar experimentalmente dados como funções da razão da intensidade do campo pela pressão foi introduzida por J. S. Townsend. Nesse contexto, a pressão tal como usada por Townsend, não pretende representar a pressão física da força por unidade de área, mas sim a medida da densidade numérica N do gás [27]. Quando da realização de experimento em temperatura ambiente, a utilização de E/p ou E/N é indiferente; todavia, em vista das faixas variadas de temperatura usada em alguns experimentos de descargas, Huxley, Crompton e Elford sugeriram a utilização apenas da razão E/N [28]. Além disso, sugeriram um nome para a unidade do campo reduzido: o townsend (símbolo Td), que valeria

$$1 \text{ townsend} = 10^{-17} \text{ volt cm}^2$$

Em temperatura ambiente ($293,15 \text{ K} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$), a relação de conversão de unidades é a seguinte^a

$$\frac{E}{N} [\text{townsend}] = 3,036 \times \frac{E}{p} [\text{volt Torr}^{-1}]$$

A utilização dessa unidade é muito frequente em experimentos do tipo “enxame” (*swarm* em inglês), geralmente utilizados para medir os coeficientes de transporte em gases. Nesse trabalho, utilizaremos geralmente a razão E/p , e faremos o paralelo com a escala E/N sempre que for adequado.

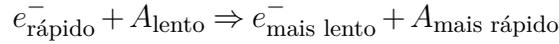
2.3 Interações no gás

Uma miríade de distintos fenômenos ocorrem a todo tempo nas descargas de gases. Dentre eles, as colisões entre pares de partículas (colisões binárias) são certamente as interações mais frequentes. Essas colisões podem ser distinguidas em três grupos:

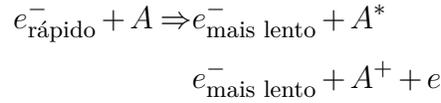
- Colisões elásticas: o momento é redistribuído entre as partículas e a energia total é

^aLembrando que $p = Nk_B T \rightarrow \frac{1}{N} = \frac{k_B T}{p}$. Além disso, é conveniente lembrar que a unidade do sistema internacional para a pressão é o pascal (símbolo Pa). Todavia, experimentalmente é comum a utilização de outras escalas para a pressão, como o torr (símbolo Torr). Como um Torr é definido como 1/760 de uma atmosfera, e 1 atm é aproximadamente 101 325 pascals, temos que 1 Torr \approx 133,322 Pa.

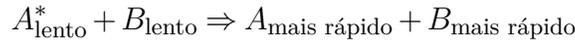
preservada. Por exemplo,



- Colisões inelásticas: o momento é redistribuído entre as partículas, mas parte da energia cinética inicial é convertida em energia interna para uma ou mais partículas, criando estados excitados ou íons, por exemplo.



- Colisões superelásticas: a energia cinética final total é maior, devido à conversão de energia interna. O momento é conservado, mas parte da energia interna de uma ou mais partículas é convertida em energia cinética.



Por outro lado, as colisões inelásticas entre o gás e o elétrons resultam geralmente na ionização ou excitação do gás.

Na tabela 2.1 estão apresentados os principais efeitos de colisões inelásticas.

Tabela 2.1: Principais efeitos associados às colisões inelásticas [2]

Processo		Descrição
$A + e$	$\rightarrow A^* + e$	Excitação por impacto eletrônico
$A + e$	$\leftarrow A^* + e$	Colisão de segundo tipo
$A + e$	$\rightarrow A^+ + e + e$	Ionização por impacto eletrônico
$A + h\nu$	$\rightarrow A^*$	Fotoexcitação (absorção de luz)
$A + h\nu$	$\leftarrow A^*$	Emissão de luz
$A + h\nu$	$\rightarrow A^+ + e$	Fotoionização
$A + h\nu$	$\leftarrow A^+ + e$	Recombinação radiativa
$A + B$	$\rightarrow A^* + B$	Excitação por impacto atômico
$A + B$	$\rightarrow A^+ + e + B$	Ionização por impacto atômico
$A^* + B$	$\rightarrow A + B^*$	Excitação por átomos excitados
$A^+ + B$	$\rightarrow A + B^+$	Troca de cargas
$A^+ + B$	$\rightarrow A^+ + B^+ + e$	Ionização por impacto de íon positivo

Uma breve descrição dos principais processos envolvidos é apresentada abaixo.

- Ionização por colisão: ocorre quando a energia cinética dos elétrons é superior à energia de ionização do gás. O número médio de ionizações por unidade de comprimento na direção do campo é chamado primeiro coeficiente de ionização de Townsend.
- Fotoionização: quando um fóton com energia suficientemente alta colide com o gás, ele pode ionizá-lo.
- Recombinação: formação de átomos/moléculas neutras a partir de íons positivos e elétrons ou íons negativos. Esse efeito pode dar-se no gás ou nos eletrodos. Esse segundo mecanismo geralmente é o mais relevante, visto que a baixa densidade eletrônica e a recombinação no gás é insignificante nas escalas de tempo consideradas.
- *Attachment e detachment*: quando elétrons se combinam ao gás neutro formando um íon negativo, ou vice-versa. É um processo relevante em gases eletronegativos.
- Emissão de elétrons secundários: elétrons são arrancados do catodo quando a energia do fóton incidente é superior à função trabalho do material, gerando elétrons primários. Elétrons secundários são aqueles emitidos principalmente pelo catodo, originados da colisão de íons positivos com a superfície do mesmo.

Outra grandeza importante associada a colisões é o livre caminho médio dos elétrons, ou distância média percorrida entre duas colisões sucessivas. Na teoria cinética clássica de gases, o livre caminho médio é dado por

$$\lambda_e = \frac{1}{\pi r^2 N} \quad (2.14)$$

onde r é o raio da molécula de gás e N é a densidade volumétrica do gás. A rigor, o livre caminho médio depende da energia do elétron incidente. Todavia, a expressão acima é relativamente válida para elétrons com energia entre 1 e 10 eV. Assim, para descargas em temperatura ambiente com $p \sim 0,1$ Torr, o livre caminho médio é tipicamente $\lambda_e \sim 3$ mm [3].

2.4 Descarga estacionária em corrente contínua

Uma descarga em corrente contínua (CC), em baixa pressão (abaixo de 10 Torr), apresenta vários estágios desde sua formação até sua manutenção. Esses estágios podem ser apresentados através de regiões da curva $V \times I$ do gás, que apresentam tipicamente a forma ilustrada na figura 2.1. Essas regiões podem ser identificadas como:

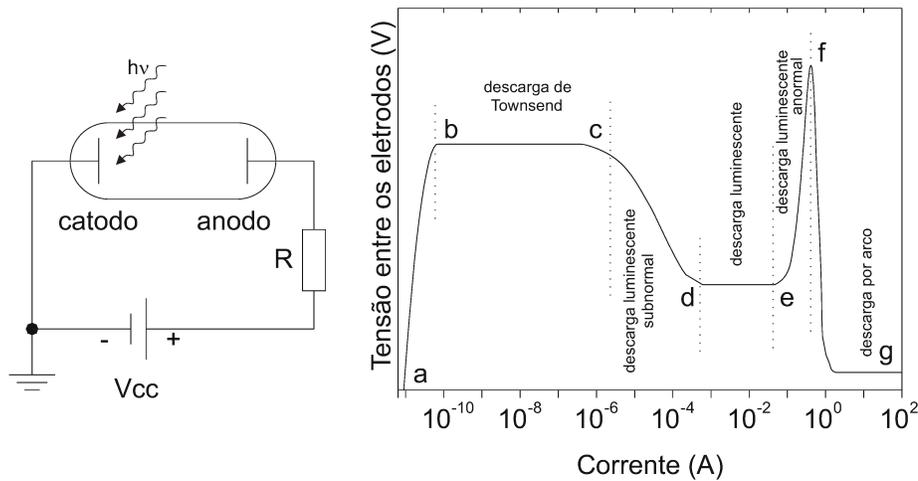


Figura 2.1: Diagrama esquemático da alimentação CC de um tubo de descarga com eletrodos paralelos (direita) e a curva $V \times I$ característica de um descarga (esquerda).

1. Descarga não-autossustentável (a-b): Enquanto a diferença de potencial aplicada sobre os eletrodos é baixa, apenas uma pequena corrente flui entre eles, principalmente devido aos elétrons removidos do catodo por fótons (elétrons primários). Nessa região, a energia dos elétrons não é capaz de ionizar muitos átomos. Ao se remover a fonte de luz sobre o catodo, a corrente cessa e a descarga se extingue.
2. Descarga de Townsend (ou escura) (b-c): Agora, a energia dos elétrons é bem mais elevada, facilmente ionizando o gás, e capaz de gerar elétrons secundários decorrentes da colisão de íons com o catodo. Apesar disso, a luz emitida pelos íons e átomos ionizados é muito baixa. Por isso, muitas vezes essa descarga é chamada *descarga escura* ou *descarga de Townsend*. Encontra-se no limiar entre a descarga sustentável e a não autossustentável; uma pequena elevação da tensão da fonte, até a chamada *tensão de ruptura*, fará com que o processo de multiplicação de elétrons se mantenha com a ajuda dos elétrons secundários, mesmo que se remova a fonte geradora de elétrons primários.
3. Descarga luminescente subnormal (c-d): Um pequeno acréscimo na tensão de alimentação leva ao surgimento de um considerável efeito de espaço de cargas na região entre os eletrodos. Forma-se então próximo ao catodo, uma região onde se concentra a maior parte da queda de tensão da descarga (chamado de *queda de catodo*). Trata-se de uma região de descarga instável, com coeficiente de resistência negativo.
4. Descarga luminescente ou luminosa (d-e): A tensão de manutenção da descarga é mí-

nima devida a formação completa da queda de catodo. A densidade de corrente do catodo permanece praticamente a mesma nessa região, alterando-se apenas a área pela qual a corrente flui, tratando-se, assim, de uma região de descarga estável e de também grande importância. Nessa região, ao contrário da descarga escura, várias regiões luminosas e escuras são visíveis ao longo do tubo. Além disso, a diferença de potencial entre os eletrodos é praticamente constante em uma vasta faixa de corrente

5. Descarga luminescente anormal (e-f): Nessa região, todo o catodo é coberto pela descarga, e qualquer aumento da corrente resultará num aumento da densidade de corrente no catodo, em comparação com seu valor normal [3].
6. Descarga por arco (f-g): Quando a corrente torna-se relativamente elevada, há a formação de um arco pelo qual é realizada a condução elétrica, acompanhada de uma queda brusca na tensão elétrica sobre os eletrodos.

2.4.1 Descarga luminescente

A descarga luminescente é caracterizada por uma forte região de carga espacial próxima ao catodo, onde se concentra a maior parte da diferença de potencial da descarga, na chamada queda de catodo. A espessura da queda de catodo é inversamente proporcional a pressão do gás. Outra característica distinta dessa fase da descarga é a presença de faixas luminosas e escuras intercaladas, que podem ser facilmente distinguidas em baixas pressões, cada qual recebe um nome específico (figura 2.2). Caso a distância entre os eletrodos seja suficientemente grande, uma região neutra de plasma é formada entre o catodo e o anodo, a chamada *coluna positiva* [3].

Algumas vezes, a coluna positiva apresenta uma estrutura periódica composta por *estrias*; em determinadas condições, dependendo também do gás, a coluna positiva pode emitir luz homoganeamente ao longo do eixo da descarga.

Se a pressão é baixa, da ordem de 10^{-2} Torr, e a distância de separação dos eletrodos for moderada, a coluna positiva não possui condições para se formar, e observa-se praticamente só a luminescência negativa, que dá nome a descarga como um todo. Em geral, é dela que vem a maior parte da luz gerada na descarga.

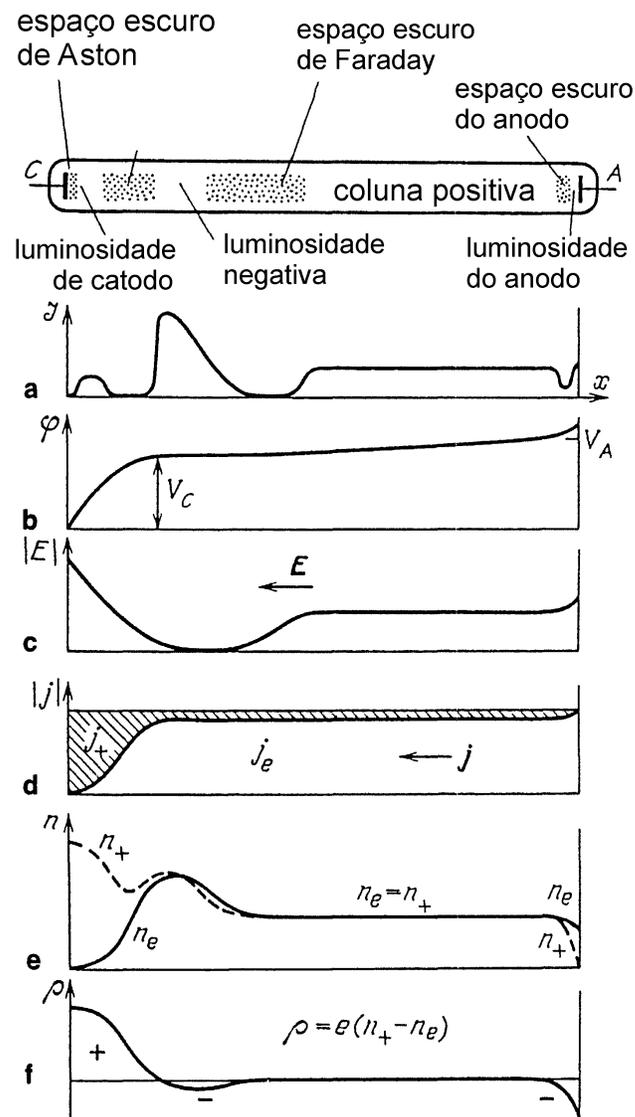


Figura 2.2: Formação típica das zonas luminosas e escuras em uma descarga luminiscente [3, 29]. Abaixo da descarga, os gráficos com valores característicos da intensidade luminosa (\mathcal{I}), potencial elétrico (φ), campo elétrico (E), densidade de corrente j , densidade volumétrica n e de carga ρ ao longo do tubo de descarga.

3 Estudo teórico-experimental da ruptura em gases a baixa pressão

3.1 Teoria da ruptura em gases

3.1.1 Primeiro coeficiente de Townsend

Ao se aplicar uma pequena diferença de potencial entre os dois eletrodos paralelos, cria-se um fluxo de corrente sobre os elétrons e íons já existentes. Esses íons e elétrons podem ter várias origens: ionização de alguns átomos do gás devido à radiação cósmica, efeito fotoelétrico nos eletrodos, fotoionização do gás por radiação ultravioleta (UV) ou raios X, etc. A densidade de corrente será, então, proporcional à intensidade E do campo elétrico aplicado, uma vez que a mobilidade dos mesmos é praticamente constante. Quando a diferença de potencial for da ordem de algumas poucas dezenas de volts, esses elétrons terão energia suficiente para ionizar o gás, gerando novos íons e elétrons. Esses novos elétrons ganharão energia do campo elétrico, e possivelmente poderão realizar novas ionizações, num processo de avalanche (vide figura 3.1) antes de serem absorvidos pelo anodo ou sofrerem recombinação.

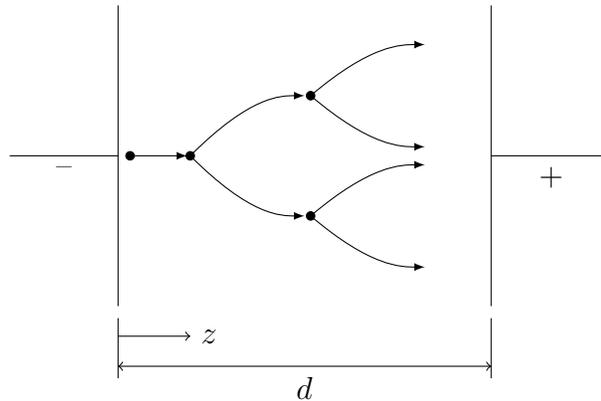


Figura 3.1: Processo de multiplicação de elétrons.

Suponhamos, por simplicidade, que n_0 elétrons sejam emitidos por segundo no cátodo ($z = 0$) resultantes do efeito fotoelétrico. Consideremos ainda n_z o número de elétrons movendo através de uma lâmina de gás dz em z na direção de \mathbf{E} , gerando através de colisão $\alpha n_z dz$ novos elétrons por segundo, de modo que

$$dn_z = \alpha n_z dz \quad (3.1)$$

Integrando eq. (3.1) do catodo ($z = 0$) até o anodo ($z = d$), obtemos que o número de elétrons que atinge o anodo é $n_0 e^{\alpha d}$, ou seja

$$i = i_0 e^{\alpha d} \quad (3.2)$$

onde i_0 é a corrente de elétrons que é dependente apenas de efeitos fotoelétricos da radiação externa. A quantidade α , dita *primeiro coeficiente de ionização de Townsend*, define o número de colisões ionizantes feitas em média por um elétron. Os elétrons emitidos que dão origem a i_0 são chamados *elétrons primários*.

A relação associando α e E sugerida por Townsend e de bom acordo com os dados experimentais é dada pela expressão [2, 3]

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-\frac{Bp}{E}\right) \quad (3.3)$$

onde A e B são constantes que dependem do gás. O valor do coeficiente de ionização para alguns gases é representado na figura 3.2

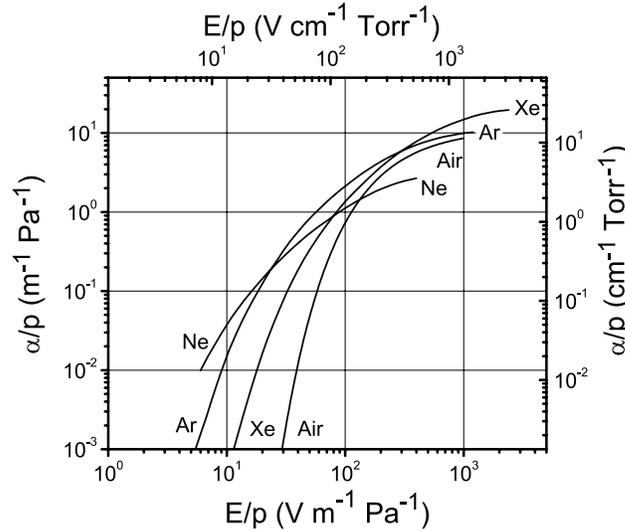


Figura 3.2: Coeficiente de ionização reduzido (α/p) em função do campo reduzido para alguns gases [26].

De acordo com a equação (3.2), um gráfico de $\ln i$ por d resultaria em uma reta com coeficiente angular α . Na prática, esse valor diverge para valores elevados de d , de modo que i torna-se muito maior do que o esperado. Esse fenômeno pode ser visto na figura 3.3, onde o logaritmo da tensão é graficada em função da distância entre os eletrodos para vários valores de E/p . O traço cheio representa os dados medidos, e as linhas pontinhas, indicam o valor previsto pela equação (3.2). O crescimento maior do que previsto pela multiplicação dos elétrons se deve a novas fontes de ionização e de elétrons que se tornam relevantes quando

possuem uma maior separação dos eletrodos e maiores potenciais elétricos, particularmente, processos relacionados com a superfície do catodo.

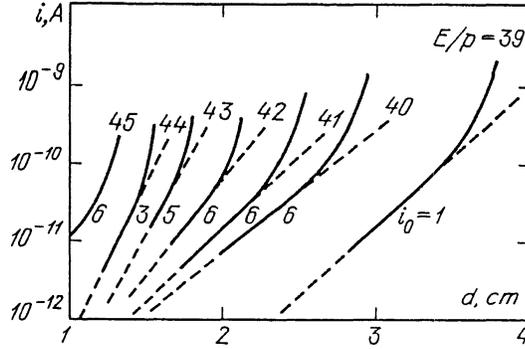


Figura 3.3: Corrente elétrica em função da distância dos eletrodos em descargas em ar a pressão de 200 Torr para alguns valores de campo reduzido. As linhas cheias representam os valores experimentais, que são marcadas com os valores de campo reduzido E/p medidos em $\text{V cm}^{-1} \text{Torr}^{-1}$, e as fotocorrentes de catodo i_0 medidas em 10^{-15} A [3].

3.1.2 Emissão secundária

Para extrair um elétron de um certo metal, é necessário uma certa energia conhecida como função trabalho, e que depende fortemente do material, da sua rugosidade e da sua eventual contaminação. Elétrons extras podem ser emitidos do catodos por emissão de campo, quando da existência de um forte campo elétrico próximo a superfície; por efeito termiônico quando da combinação do elevado campo elétrico e da alta temperatura do metal. Outro mecanismo, muito importante em descargas em baixa pressão, é a emissão de elétrons secundários devido ao impacto iônico no catodo, ou da emissão de átomos metaestáveis ao colidir com o eletrodo (emissão Auger), ou devido à fótons energéticos, gerados ao longo da descarga, que eventualmente atinjam o eletrodo.

Suponhamos n_0 elétrons emitidos pelo catodo devido à radiação externa, n_a o número de elétrons que chegam no anodo, n_+ o número de elétrons emitidos do catodo associados às emissões secundárias, e γ elétrons emitidos pelo catodo por íon incidente. Tratando-se do estado estacionário, exige-se que o número de íons que chega ao catodo seja $n_a - (n_0 + n_+)$, e que emitam

$$n_+ = \gamma[n_a - (n_0 + n_+)] \quad (3.4)$$

elétrons.

A multiplicação eletrônica ainda é expressa pela relação (3.1), portanto,

$$n_a = (n_0 + n_+)e^{\alpha d}. \quad (3.5)$$

Assim,

$$n_a = n_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (3.6)$$

e, equivalentemente,

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (3.7)$$

onde γ representa um ou vários mecanismo secundários, denominado *segundo coeficiente de ionização*.

3.1.3 Critério de ignição

A contribuição das emissões secundárias na corrente da descarga é praticamente nula para pequenos potenciais, mas cresce à medida que aumenta o valor da tensão elétrica até que

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1 \quad (3.8)$$

Nessa situação, o denominador de equação (3.7) vai a zero, e a corrente tende a um valor indefinido. De acordo com a teoria originalmente proposta por Townsend [30], essa é a condição que define a ruptura do gás. A produção de elétrons torna-se independente da radiação externa, antes essencial, e a descarga torna-se *autosustentável* [1, 3].

Assumindo V_{rup} como a tensão de ruptura, onde $V = Ed$, e substituindo a eq. (3.3) em (3.8), obtemos

$$V_{rup} = \frac{B(pd)}{C + \ln pd} \quad (3.9)$$

onde

$$C = \ln \frac{A}{\ln(1 + 1/\gamma)} \quad (3.10)$$

Conhecida como lei de Paschen [19], ela descreve a transição da descarga escura para a descarga luminescente. A dependência da tensão de ruptura como produto da pressão pela distância entre eletrodos, no caso de campo elétrico uniforme, foi verificada experimentalmente pela primeira vez por de la Rue e Muller [31] e posteriormente por Friedrich Paschen em 1889, através de estudos com ar atmosférico, dióxido de carbono e hidrogênio. Sua validade foi posteriormente confirmada por Carr [32] para diversos outros gases com valores de pd na faixa de 0,1 Torr cm a 15 Torr cm. A explicação para as curvas veio quase 20 anos

mais tarde, em 1909 quando Townsend propôs a teoria acima apresentada, que é capaz de explicar o fenômeno de ruptura e as tensões de ruptura medidas pelas curvas de Paschen.

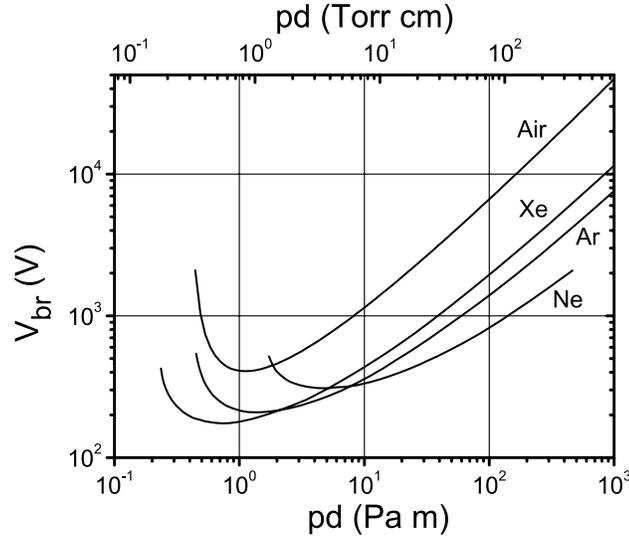


Figura 3.4: Curvas de Paschen para alguns gases [26].

É interessante analisar a menor tensão necessária para ignição do gás. Para isso, tomamos a derivada da equação (3.9) em relação a pd e igualamos a zero. Assim, chegamos a

$$V_{rup(min)} = \frac{eB}{A} \ln(1 + 1/\gamma) \quad (3.11)$$

e

$$pd_{min} = \frac{e}{A} \ln(1 + 1/\gamma) \quad (3.12)$$

onde pd_{min} denota o valor de pd quando a tensão de ruptura é mínima, e e é a base dos logaritmos naturais. Dessas duas relações, nota-se ainda que

$$\frac{V_{rup(min)}}{pd_{min}} = B \quad (3.13)$$

que é um valor constante, também conhecido como *ponto de Stoletov*, e indica onde a capacidade de ionização pelos elétrons é máxima.

3.1.4 Desvios da lei de Paschen

Em experimentos conduzidos com gás neônio por Townsend e McCallum em 1928 [33] observou-se que a tensão necessária para ruptura do gás é maior para grandes distâncias entre eletrodos do que para pequenas distâncias. Posteriormente, o mesmo efeito fora verificado

para o argônio [34], hidrogênio e ar atmosférico [35]. No entanto, nenhum desvio foi verificado para o hélio [34].

A difusão é o principal mecanismo responsável pela perda de partículas ionizadas, especialmente quando a separação entre eletrodos não é muito pequena [2, 36]. Em disjuntores, por exemplo, a extinção de arcos tem a participação da difusão como um dos principais agentes deionizantes. A justificativa para a necessidade de uma tensão elétrica mais elevada que a usual para a ruptura do gás geralmente apoia-se na perda de elétrons e íons pela difusão pelas paredes da câmara de descarga. Para o hélio, por sua vez, a ausência desse desvio se justifica pela baixa taxa de difusão [2].

Originalmente alguns pesquisadores associavam o desvio da lei de Paschen a efeitos de carga espacial. Posteriormente, verificou-se que o efeito de carga espacial pouco influencia na ruptura ou na descarga de Townsend [37, 38].

Heymann em 1950 [39] realizou a primeira abordagem matemática para estimar os desvios da lei de Pachen, considerando a influência da perda de elétrons no coeficiente de ionização por unidade de potencial elétrico. No entanto, os dados experimentais não suportam totalmente essa análise teórica [2, 39].

Ao longo das décadas seguintes, foram verificadas o desvio da lei de Paschen quando da utilização de pequenas distâncias, da ordem de micrometros. Nessa condição, as emissões de efeito de campo tornam-se relevantes. Ou seja, o mecanismo de Townsend não é mais adequado para descrever a ruptura do gás, e a lei de Paschen deve ser modificada [40, 41].

A primeira abordagem teórica que propõem-se a modelar a influência da difusão na tensão de ruptura foi feita em 1964 por Burch e Huxley [42]. Nesse trabalho eles resolvem a equação de continuidade em uma dimensão, e obtiveram que a difusão transversal influencia muito pouco no critério de ruptura. Em 1994, Kolobov e Fiala propuseram um modelo para a transição da descarga Townsend para a descarga normal (luminescente) [43]. Nesse modelo proposto, eles resolvem a equação de continuidade analiticamente tomando algumas simplificações e obtêm um critério de ruptura que depende dos coeficientes de transporte e das características geométricas da descarga, embora eles não tenham analisado mais detalhadamente as consequências dessa previsão.

Lisovskiy *et al.*, em 2000, fazem uma análise do critério de ignição obtido por Kolobov [44]. Nesse artigo, os autores propõe uma forma simples para obtenção da curva de ruptura, através de uma lei de escalas. Mais especificamente, Lisovskiy *et al* assumem a tensão de ruptura como função do produto da pressão do gás pela distância entre eletrodos e da razão

entre a distância entre eletrodos e raio R do eletrodo, a saber,

$$V_{rup} = V_{rup}^*(p, d) \left[1 + \left(\frac{d}{R} \right)^2 \right]^b \quad (3.14)$$

e

$$pd = pd^* \left[1 + \left(\frac{d}{R} \right)^2 \right]^b \quad (3.15)$$

onde $V_{rup}^*(p, d)$ é a tensão de ruptura no limite em que $R \rightarrow \infty$ (lei de Paschen usual), pd^* é o produto da distância dos eletrodos pela pressão na condição da lei de Paschen usual, e b é um coeficiente que dependeria do tipo de gás.

A aplicação da lei de escalas pode ser visto na figura 3.5: as curvas experimentais (a esquerda) desviam significativamente quando a razão d/R aumenta; ao utilizar a lei de escalas (figura a direita), todas as curvas praticamente se sobrepõem.

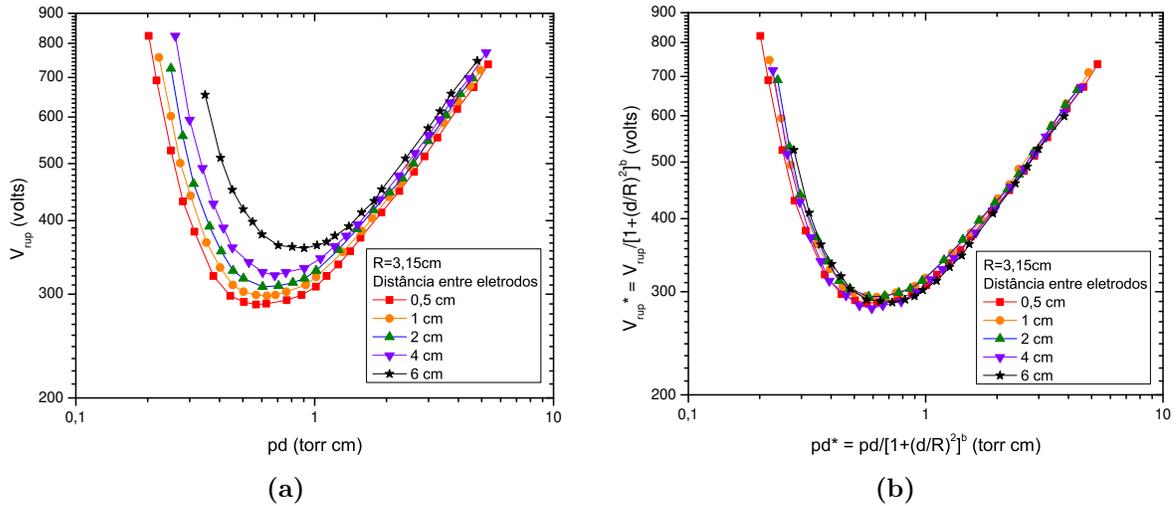


Figura 3.5: Curvas de Paschen sem e com a lei de escalas propostas para o nitrogênio ($b = 0,12$) [44].

3.1.5 Efeito da difusão na tensão de ruptura

A densidade de elétrons e íons é governada pela equação de continuidade

$$\frac{\partial n_{e,i}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_{e,i} = S \quad (3.16)$$

onde S é a taxa do volume de ionização/recombinação, e $\Gamma_{e,i}$ é o fluxo de densidade de elétrons/íons dado pela equação (2.11), que pode ser reescrito como

$$\Gamma_{e,i} = n_{e,i} \mathbf{u}_{e,i} - D \nabla n_{e,i} . \quad (3.17)$$

A taxa de ionização pode ser escrita como $\nu_i n_e = \alpha u_e n_e$ onde ν_i é a frequência de colisão para ionização e α é o primeiro coeficiente de ionização tal como descrito por Townsend [42]. Os coeficientes de difusão podem ser considerados constantes; assumindo ainda que a velocidade média das partículas não depende da posição, a equação de continuidade toma a forma

$$\frac{\partial n_{e,i}}{\partial t} - D \nabla^2 n_{e,i} + \mathbf{u}_{e,i} \cdot \nabla n_{e,i} = \alpha \mathbf{u}_e n_e \quad (3.18)$$

Para os íons, pode-se desconsiderar os termos difusivos ($D \nabla^2 n_i$). Estamos interessados em descrever a densidade, e conseqüentemente a corrente em uma descarga de simetria axial ao longo do eixo z . Lembrando que o coeficiente de difusão não é isotrópico, e tomando as considerações acima, as equações na situação estacionária ($\frac{\partial n_{i,e}}{\partial t} = 0$) passam a ser escritas como

$$D_T \left(\frac{\partial^2 n_e}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n_e}{\partial r} \right) + D_L \frac{\partial^2 n_e}{\partial z^2} - u_e \frac{\partial n_e}{\partial z} = \alpha u_e n_e \quad (3.19)$$

$$-u_i \frac{\partial n_i}{\partial z} = \alpha u_e n_e \quad (3.20)$$

Como condições de contorno, assumimos $n_i(z = d) = n_e(z = d) = 0$, $n_e(r = R) = 0$ e $n(z = 0) = n_0$. A solução, pode ser obtida por separação de variáveis. Desconsiderando a difusão axial dos elétrons, temos

$$n_{e,i} = Y_{e,i}(z) J_0(kr) \quad (3.21)$$

onde J_0 é a função de Bessel de ordem zero, $k = 2,4/R$ e as funções $Y_{e,i}(z)$ são dadas por

$$Y_i(z) = Y_i(0) \frac{\exp(\tilde{\alpha}d) - \exp(\tilde{\alpha}z)}{\exp(\tilde{\alpha}d) - 1} \quad (3.22)$$

$$Y_e(z) = Y_e(0) \exp(\tilde{\alpha}z) \quad (3.23)$$

onde $\tilde{\alpha} = \alpha - \frac{D_T}{u_e} k^2 = \alpha - \frac{D_T}{u_e} \frac{2,4^2}{R^2}$.

Naturalmente, por desconsiderar a difusão axial dos elétrons, as condições de contorno não são satisfeitas no anodo. No sentido longitudinal da descarga, a mobilidade praticamente domina em relação ao comportamento dos elétrons. Próximo a região do anodo, a uma

distância muito menor do que o espaçamento entre os eletrodos, a difusão é dominante e os elétrons são absorvidos pelo eletrodo. A outra condição assumida, $n_{e,i}(r \geq R) = 0$, que resulta na função de Bessel para a densidade radial, é verificada experimentalmente no perfil de emissão em descargas luminescentes subnormais [45], mas pode não ser válida quando as paredes de vidro são muito maiores do que o raio dos eletrodos.

Para encontrar a condição de ruptura nessa nova situação onde consideramos o efeito de difusão, fazemos um paralelo ao que foi obtido da na seção sobre emissão secundária. O número de elétrons emitidos por segundo devido a incidência de íons no catodo será proporcional a $n_i(0)$. A relação dada pela equação 3.4 continua sendo válida, pois ela garante a conservação de cargas, na condição estacionária de descarga. Todavia, o processo de multiplicação eletrônica agora é escrito como

$$n_e(r, z) = J_0(kr)Y_e(0) \exp(\tilde{\alpha}z) \propto J_0(kr)(n_0 + \gamma n_i(0)) \exp(\tilde{\alpha}z) \quad (3.24)$$

o que faz com que a corrente tome a forma

$$i = i_o \frac{\exp(\tilde{\alpha}z)}{1 - \gamma[\exp(\tilde{\alpha}z) - 1]}. \quad (3.25)$$

A condição de ruptura, nessa situação, passa a ser

$$\gamma(e^{\tilde{\alpha}d} - 1) = 1 \rightarrow \alpha - \frac{D_T}{u_e} \frac{2,4^2 d}{R^2} = \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \quad (3.26)$$

Fazendo a substituição $u_e = \mu_e E = \mu_e V/d$, reescrevemos o critério como

$$Apd \exp \left(-\frac{Bpd}{V_{rup}} \right) = \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) + \frac{D_T}{\mu_e} \frac{2,4^2}{V_{rup}} \left(\frac{d}{R} \right)^2 \quad (3.27)$$

de onde, após algumas manipulações algébricas simples, obtemos que equação para a tensão de ruptura continua sendo dada pela equação (3.9), mas com

$$C = \ln \frac{A}{\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) + \frac{D_T}{\mu_e} \frac{2,4^2}{V_{rup}} \left(\frac{d}{R} \right)^2} \quad (3.28)$$

resultando em uma equação transcendental para a tensão de ruptura.

Aqui também é conveniente encontrar a situação onde a tensão de ruptura é mínima. Derivando a lei de Paschen modificada (equação (3.9) com o fator C dado pela eq. 3.28) em

relação a pd , obtemos o valor mínimo de ruptura

$$V_{rup(min)} = \frac{Be}{A} \left\{ \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) + \frac{D_T}{\mu_e} \frac{5,76}{V_{rup(min)}} \left(\frac{d}{R} \right)^2 \right\} \quad (3.29)$$

ou seja,

$$V_{rup(min)} = \frac{1}{2} \frac{Be}{A} \ln(1 + 1/\gamma) + \sqrt{\left(\frac{1}{2} \frac{Be}{A} \ln(1 + 1/\gamma) \right)^2 + 1,44 \frac{Be D_T}{A \mu_e} \left(\frac{d}{R} \right)^2} \quad (3.30)$$

Além disso, para a tensão mínima de ruptura, temos

$$pd_{min} = \frac{e}{A} \left\{ \ln \left(\frac{1}{\gamma} + 1 \right) + \frac{D_T}{\mu_e} \frac{5,76}{V_{rup(min)}} \left(\frac{d}{R} \right)^2 \right\} \quad (3.31)$$

de onde, notavelmente recuperamos a relação

$$\frac{V_{rup(min)}}{pd_{min}} = B$$

Essa relação, $V_{rup(min)}/pd_{min} = \text{constante}$ é constatada experimentalmente independentemente da relação entre tamanho de eletrodo e distância da descarga ou do material dos eletrodos [44, 46].

3.1.6 Limitações do mecanismo de Townsend

Em algumas condições de descargas, algumas considerações assumidas na teoria de Townsend de ruptura deixam de ser válidas.

Uma das características mais marcantes, que não pode ser explicada com o mecanismo de Townsend, é o tempo necessário para a formação de uma canal de descarga autossustentável. Esse período de tempo necessário para a transição é geralmente referido como *time lag*. Esse tempo de atraso depende dos mecanismos de geração de elétrons secundários. Quando fotoionização e fotoemissão são os principais mecanismos de emissão secundária, o tempo para formação da descarga é tipicamente curto (da ordem de 10^{-8} s). E por outro lado, quando a emissão de elétrons por incidência de íons no catodo é a principal fonte de elétrons secundários, o *time lag* é consideravelmente maior.

Em algumas situações, os canais de ionização adquirem característica filamentar ou ramificada, diferindo daquela prevista pela avalanche de elétrons de Townsend [36]. Esse é o caso em algumas descargas em campos não uniformes, ou quando o processo de avalanche

cria concentrações de carga que distorcem o campo na vicinidade da cabeça da avalanche. Esse fenômeno é conhecido como *streamer*. Se a distância entre eletrodos for pequena, esse *streamer* pode preencher todo o *gap* entre os eletrodos, e gerar a ruptura do gás [47]. A figura 3.6 detalha a formação do canal de ionização a partir da avalanche de elétrons. A transição entre o mecanismo de *streamer* e o de avalanche usual não é bem definida [36]. Tipicamente, para valores de pd inferiores a 30 Torr cm, o mecanismo de Townsend é dominante [47].

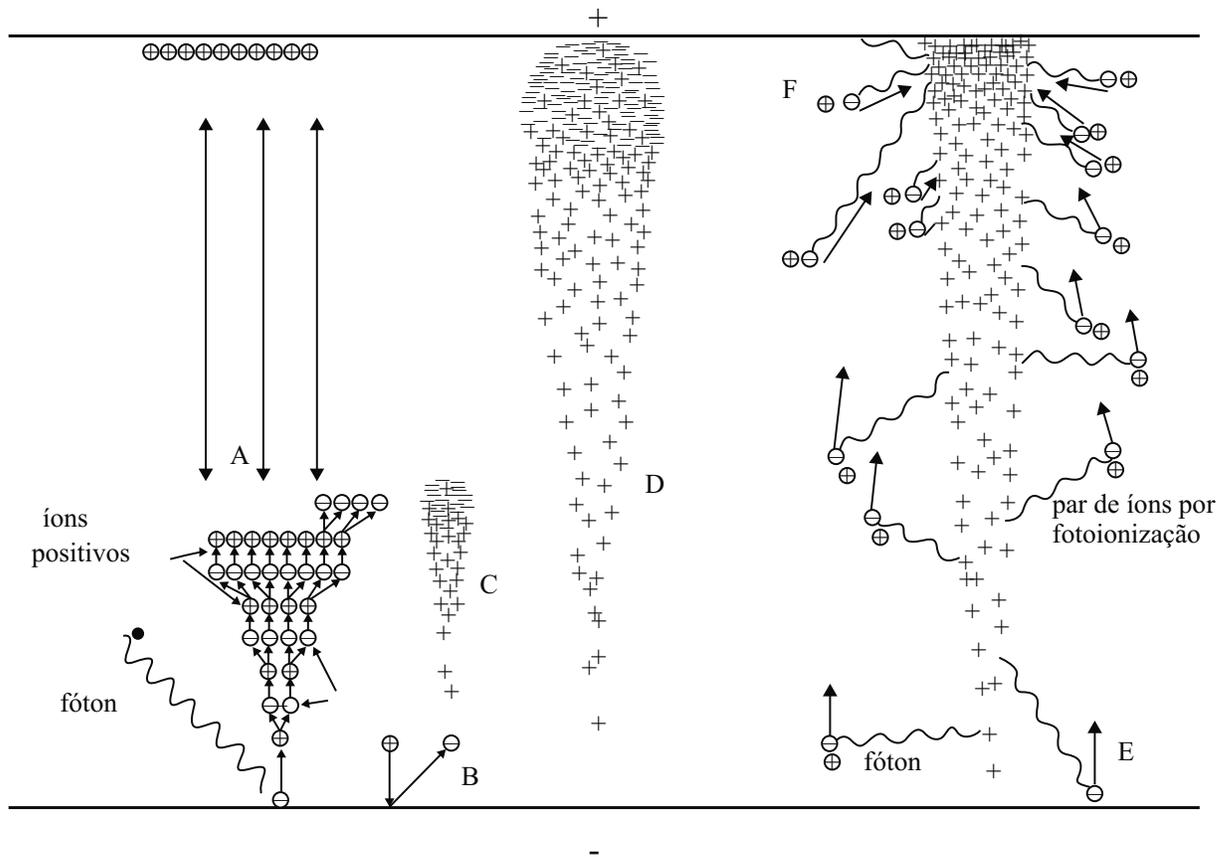


Figura 3.6: Diagrama esquemático da formação de *streamer*. A: um fóton inicia a avalanche eletrônica; B: um íon atinge o catodo e inicia uma avalanche C; D: a ponta da avalanche atinge o anodo; E: os fótons gerados pela avalanche produzem elétrons livres tanto no catodo quanto no gás; F: a região de carga especial próxima ao anodo aumenta a intensidade do campo elétrico e um *streamer* acaba de se formar. (Ilustração de [47, 48])

3.2 Verificação experimental

Os estudos de ruptura e diagnósticos foram desenvolvidos no Laboratório de Plasmas do Departamento de Eletrônica Quântica (DEQ) com a máquina denominada RFDC. A máquina RFDC, construída para o estudo de física de plasma básica, permite a criação de

plasmas em radiofrequência (RF) ou corrente contínua (DC)^a, através da seleção da fonte alimentação. A máquina é composta por uma câmara de vácuo cilíndrica conectada a uma bomba turbomolecular em série com uma bomba mecânica que proporcionam uma taxa de bombeamento de 70 litros/segundo. A pressão de base obtida é de cerca de 6×10^{-3} Torr e para a formação das descargas trabalha-se com pressões tipicamente da ordem de 10^{-2} a 1 Torr. A pressão do sistema é medida por meio de um medidor Penning e um Pirani. A figura 3.7 apresenta o desenho esquemático do sistema de vácuo e a sua disposição mecânica na máquina RFDC.

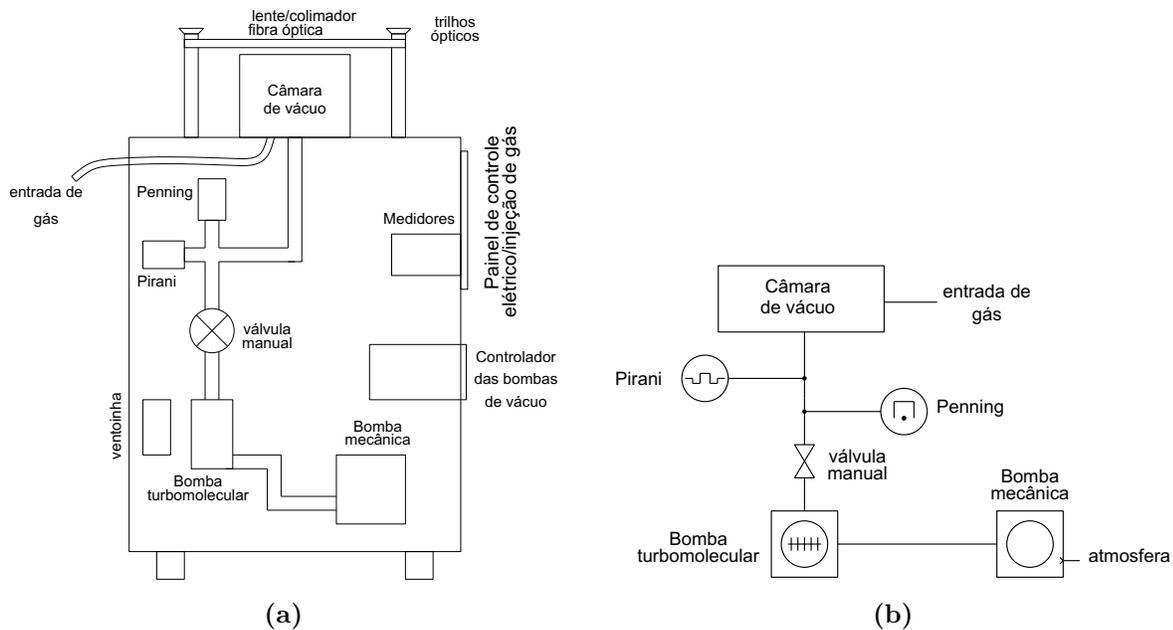


Figura 3.7: a) Desenho mecânico com a vista lateral da máquina RFDC e b) o desenho esquemático do sistema de vácuo.

A fonte de alimentação de corrente contínua, que pode ser vista detalhadamente na figura 3.8, é composta basicamente por um variac (que permite o ajuste da tensão de saída) conectado a um transformador elevador de tensão. Na saída desse transformador, a tensão é retificada por uma ponte de diodos e filtrada com capacitores. O sistema elétrico conta ainda com um relé de segurança (K1 no diagrama elétrico), que, na ausência de alimentação, permite o descarregamento dos capacitores através de um resistor de baixa resistência feito de uma solução salina (R3). A tensão elétrica é levada aos eletrodos por meio de conectores, que permitem também conectá-los à fonte de RF. A fonte de RF é um “Model II Gas Laser Exciter”, valvulado, fabricado pela Bausch & Lomb. Essa fonte é ligada diretamente a rede

^aReferente a abreviatura de *direct current*.

de alimentação em 110V, e fornece uma saída RF em 27,2 MHz.

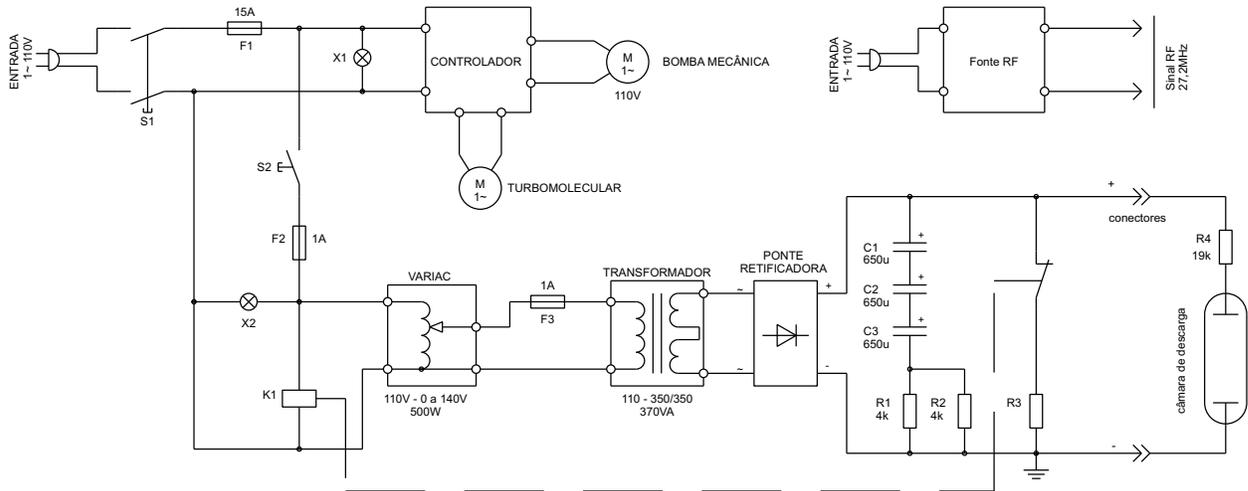


Figura 3.8: Diagrama elétrico da máquina RFDC.

A câmara de vácuo (figura 3.9) é feita de vidro e dispõe de 4 acessos para eletrodos externos, sendo 2 geralmente utilizados para os eletrodos principais, e as demais entradas podem ser utilizadas para a inserção de sondas eletrostáticas (sondas de Langmuir), ou ainda eletrodos extras, permitindo assim o estudo de descargas com campos cruzados. Ela tem um formato cilíndrico com 30 cm de diâmetro e 20 cm de altura. As partes superior e inferior da câmara são cobertas com placas de latão, isoladas eletricamente de qualquer circuito externo. Na parte superior, há uma janela de vidro que permite a observação da luz da descarga.

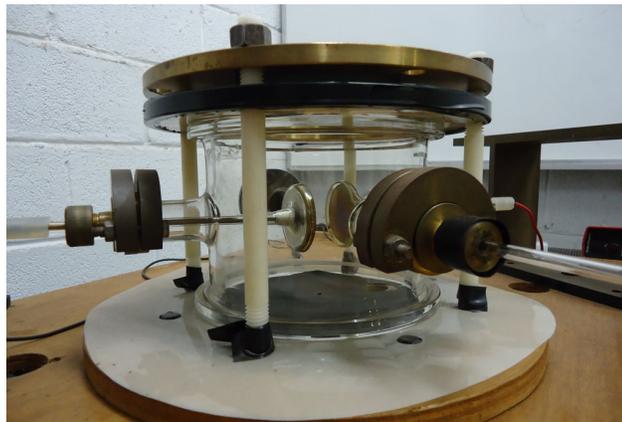


Figura 3.9: Fotos da câmara de vácuo. À esquerda, detalhe das quatro entradas disponíveis na câmara, onde duas estão ocupadas pelos eletrodos e uma pela sonda de Langmuir (que está retraída). E à direita, detalhe da câmara de vácuo com os trilhos ópticos instalados e o sistema de captação de luz com o colimador (antes da utilização da lente de colimação).

Sobre a câmara de vácuo, no sentido paralelo ao eixo da descarga, foram montadas dois trilhos ópticos ao qual foi adicionado um suporte para um colimador acoplado a uma fibra óptica, que permitem a observação óptica pela janela superior (figura 3.10). Posteriormente esse colimador foi substituído por uma lente colimadora 74-ACR da OceanOptics (5 mm de diâmetro e 10 mm de distância focal), acoplada diretamente a fibra óptica. Esse sistema óptico sobre os trilhos é ajustável de forma a permitir que seja colectado a luz da descarga em posições diferentes, para ser analisado num espectrômetro, por exemplo, com resolução espacial no sentido radial e longitudinal da descarga. Do mesmo modo, quando o outro terminal da fibra é conectado a um laser de hélio-neônio, o *spot* de luz projetado sobre os eletrodos permite ajustar a posição dos mesmos, de modo a fixar um dado valor para a distância entre os eletrodos com uma precisão da cerca de 1 mm. O desenho esquemático do sistema óptico para posicionamento e espectroscopia é apresentado na figura 3.11.

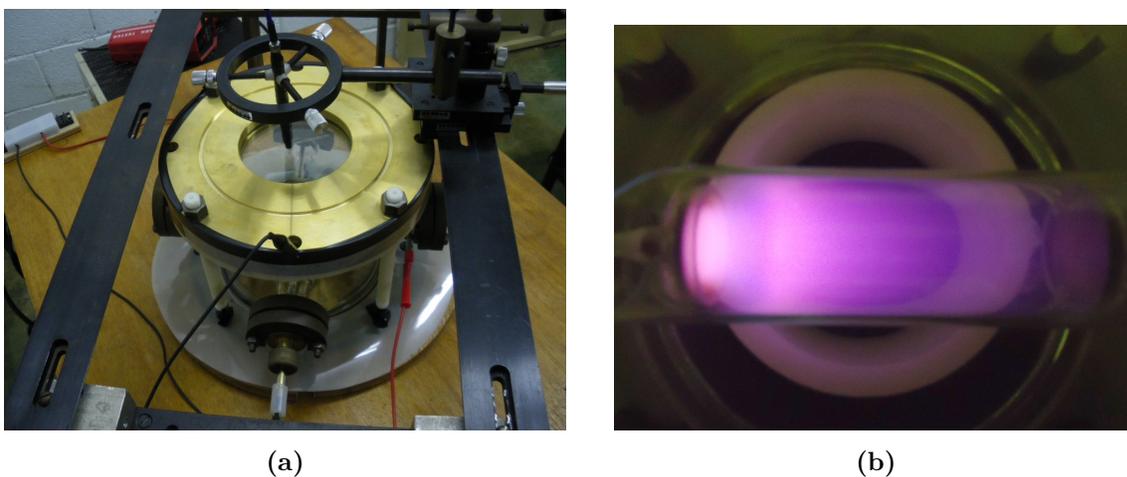


Figura 3.10: a) Detalhe da câmara de vácuo com os trilhos ópticos instalados e o sistema de captação de luz com o colimador (antes da utilização da lente de colimação). A direita, na figura b), uma descarga típica em nitrogênio usando o cilindro de vidro para cobrir os eletrodos.

Os eletrodos utilizados nos experimentos são feitos de latão, em formato de disco, com diâmetros de 25 e 47 mm. Todo o corpo dos eletrodos, incluindo as hastes, faces traseiras e laterais, são cobertas por vidro, de modo que a descarga dê-se apenas em uma das faces.

A câmara de descarga, descrita nos parágrafos anteriores, é muito maior que do que os eletrodos, o que permite estudar a descarga sem a influência das paredes. Para verificar a influência da parede, é necessário incluir um tubo cilíndrico de vidro com 120 mm de comprimento e diâmetro interno de 33,5 ou 65 mm para estudo com o eletrodo menor ou maior, respectivamente.

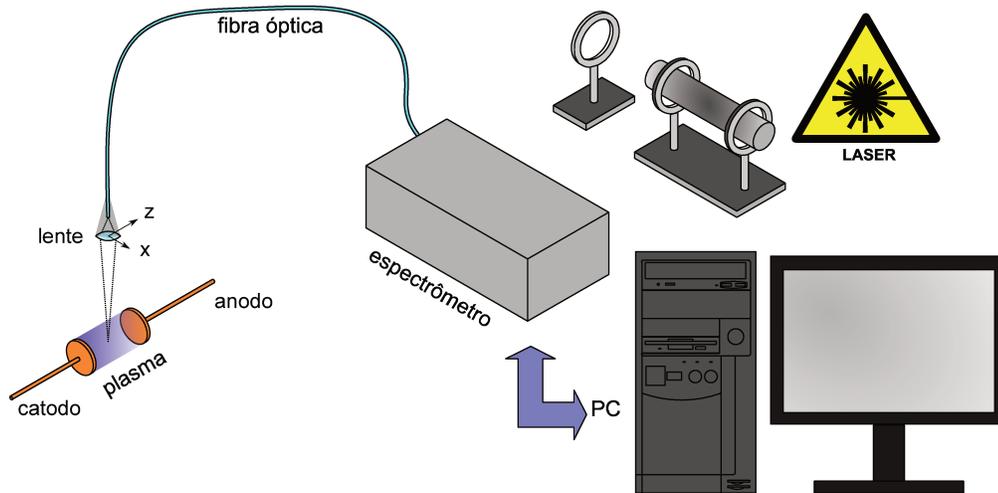


Figura 3.11: Esquema óptico utilizado no estudo experimental (a câmara de vácuo foi omitida para melhor visualização). Para o ajuste da distância dos eletrodos, a fibra óptica é desconectada do espectrômetro e é então alinhada com o laser; com o spot do laser projetado dentro da câmara é possível determinar aonde os eletrodo devem ser posicionados para que a distância entre eles tenha um determinado valor.

3.2.1 Procedimento para obtenção das curvas de Paschen

Inicialmente, os eletrodos são devidamente desgaseificados, através de uma descarga luminescente de cerca de 10 minutos sob corrente nominal de 1 mA a 10 mA, que é suficientemente baixa para não criar *spots* (pontos de corrosão do material) associados a pulverização iônica (*sputtering*) do catodo.

Fixa-se a distância entre os eletrodos, e então ajusta-se a pressão da câmara de vácuo a um determinado valor. Em seguida, liga-se a fonte de tensão e varia-se o valor do variac, elevando lentamente a tensão sobre os eletrodos, até que haja a ruptura do gás, que é evidenciada pela queda de tensão entre e os eletrodos, e pela formação da descarga luminescente. Toma-se a tensão de ruptura o máximo valor registrado no multímetro antes da queda de tensão. Em seguida, ajusta-se a pressão para um novo valor, e repete-se o processo acima.

Obtivemos a curva de Paschen para o argônio, nitrogênio e oxigênio, mantendo-se a distância d constante, e variando apenas a pressão. Da reação entre $V_{rup(min)}$ e da razão d/R para as várias distâncias d , obtemos os coeficientes de ajustes da equação (3.14), a saber, $V_{rup(min)}^*$ e b , que foram confrontados com valores encontrados em literatura.

Sob baixa pressão, o livre caminho médio (eq. (2.14)) pode ser comparável ao tamanho da câmara de descarga; nessas condições os efeitos das paredes devem ser levados em consideração. O tratamento desse efeito não é simples, mas supondo-se a parede isolante e que se torna rapidamente carregada negativamente em virtude da grande mobilidade dos elétrons,

algumas conclusões podem ser tomadas [49]: a medida que atingirem a parede, os elétrons serão repelidos de modo praticamente especular; os íons, por outro lado, serão atraídos pela parede, neutralizando-a. Espera-se ainda uma deformação do campo elétrico gerado pelas placas paralelas, uma vez que a parede, feita de vidro, possui um valor dielétrico diferente do gás ou do vácuo.

3.2.2 Verificação da lei de escalas

Quando a descarga é realizada numa câmara grande, isto é, as paredes que limitam a descarga estão suficientemente afastadas dos eletrodos e da região onde o fluxo de elétrons se desenvolve, a equação empírica proposta por Lisovskiy *et al*, descreve relativamente bem os dados das tensões de ruptura mínima. Os coeficientes b obtidos foram 0,13, 0,20 e 0,10 enquanto os obtidos por Lisovskiy foram 0,16; 0,12 e 0,03 para o argônio, nitrogênio e oxigênio respectivamente. Os dados de ruptura obtidos, e os coeficientes de ajuste são apresentados nas figuras a seguir.

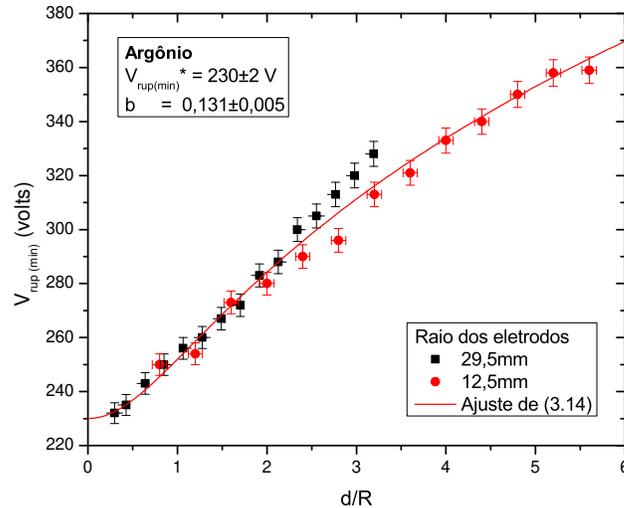


Figura 3.12: Comportamento da tensão de ruptura mínima em função da razão d/R para o argônio.

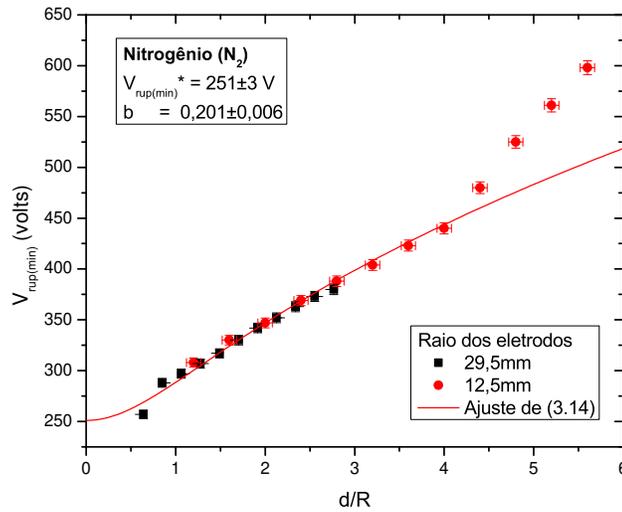


Figura 3.13: Comportamento da tensão de ruptura mínima em função da razão d/R para o nitrogênio.

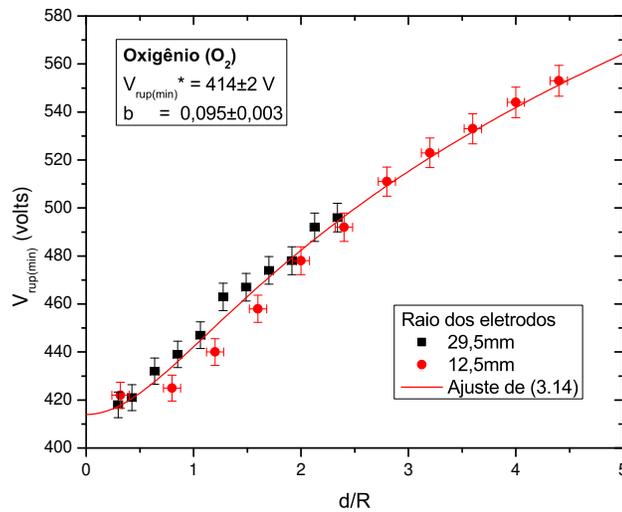


Figura 3.14: Comportamento da tensão de ruptura mínima em função da razão d/R para o oxigênio.

A maior discrepância no valor do coeficiente b foi para o oxigênio e nitrogênio, que são praticamente o triplo e o dobro, respectivamente, daqueles encontrado em literatura. Nota-se ainda que para valores d/R superiores a 4, a lei empírica não descreve bem o comportamento da tensão de ruptura para o nitrogênio.

Além disso, a equação (3.30) não está de bom acordo com os dados obtidos (e por isso não foram apresentados na ilustrações acima). Provavelmente as condições de contorno supostas na dedução dessa equação não devem ser válidas no desenvolvimento da descarga desprovida de parede.

3.2.3 Influência da parede

Os resultados obtidos, representados nas figuras 3.15, 3.16 e 3.17, indicam que a tensão de ruptura é geralmente maior quando da presença de parede externa para valores elevados de d/R . Para o oxigênio, essa diferença é visível a partir de $d/R > 3$, enquanto para o argônio e nitrogênio, esse fenômeno é visível a partir com $d/R > 6$. Essa característica provavelmente está associada ao acúmulo de cargas nas paredes e deformações no campo elétrico que podem se tornar relevantes para grandes distância entre eletrodos.

Na condição da descarga com parede, a lei empírica claramente não é adequada para descrever o comportamento de $V_{rup(min)}$ em toda faixa d/R medida. Dentro da faixa de d/R de 0 a 3, que é a mesma considerada no estudo de [44], ela ainda proporciona resultados satisfatórios. Assim, com essa restrição de valores, ajustamos a equação empírica de onde obtemos b igual a 0,097 para o argônio e 0,13 para o nitrogênio. O valor do coeficiente b para o oxigênio não varia apreciavelmente em relação aquele obtido anteriormente, considerando a mesma faixa de d/R . Verifica-se aqui uma grande redução do valor de b para nitrogênio que, agora, encontra-se na mesma faixa de valor obtida por Lisovskiy.

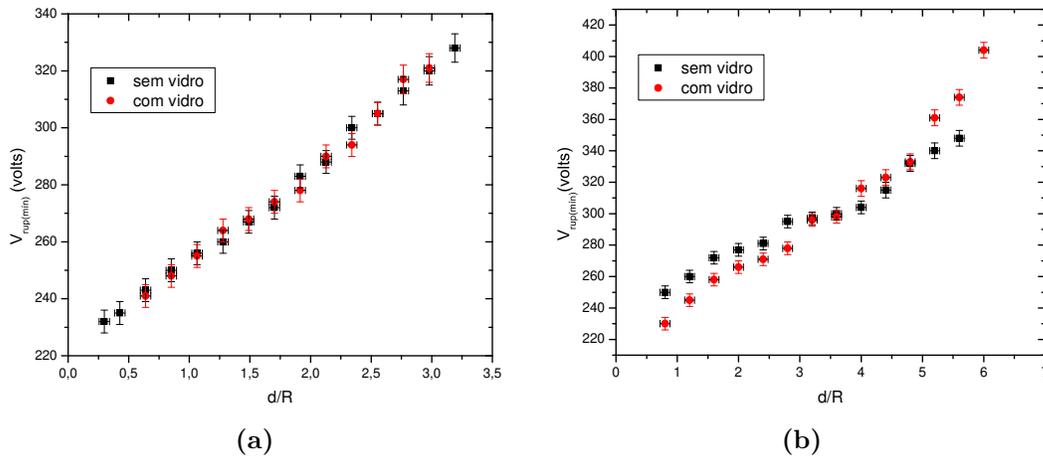


Figura 3.15: Relação entre a tensão de ruptura e a razão d/R para o argônio utilizando (a) eletrodo grande e (b) eletrodo pequeno.

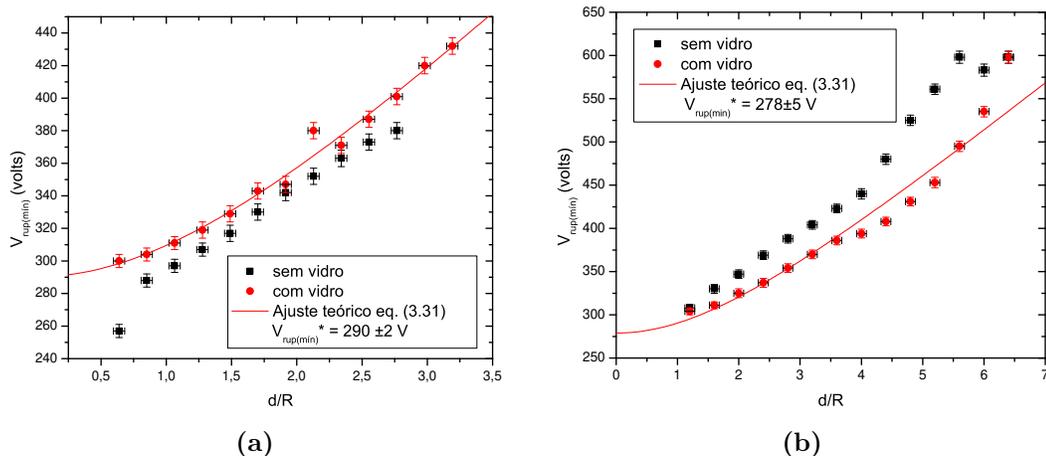


Figura 3.16: Relação entre a tensão de ruptura e a razão d/R para o nitrogênio utilizando (a) eletrodo grande e (b) eletrodo pequeno.

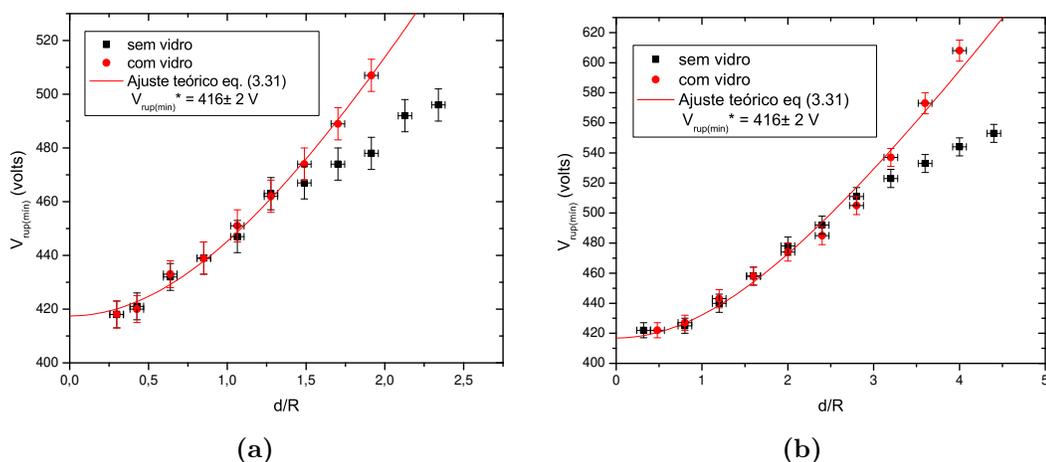


Figura 3.17: Relação entre a tensão de ruptura e a razão d/R para o oxigênio utilizando (a) eletrodo grande e (b) eletrodo pequeno.

Para o caso das descargas com parede de vidro, os valores de tensão de ruptura não se sobrepõem quando comparados os dados para eletrodos de diferentes tamanhos, ao contrário do que ocorria nas descargas sem parede. Isso se deve a influência significativa do vidro sobre a descarga, e que a razão entre diâmetro do vidro e o diâmetro do eletrodo não são exatamente equivalentes nos dois casos estudados.

Verifica-se ainda, que a equação de transporte considerada teoricamente agora é adequada para descrever a descarga no nitrogênio e oxigênio quando da utilização do tubo de vidro.

4 Espectroscopia

Em física dos plasmas, as técnicas de espectroscopia constituem uma forma não invasiva para diagnósticos e caracterização do plasma. Elas têm por fundamento o armazenamento, com resolução espectral, da radiação eletromagnética do plasma para que esta seja analisada e interpretada em termos de características do plasma (temperatura, densidade, etc), ou das características das partículas que emitiram tal radiação [50, 51].

Há diversas técnicas espectroscópicas aplicáveis a plasma, que podem ser classificadas pelo tipo de interação eletromagnética (espectroscopia de emissão, absorção, espalhamento elástico, etc.) quanto pelo comprimento de onda de interesse (visível, infravermelho, ultravioleta, raios X, etc). Neste trabalho focamos particularmente a técnica de espectroscopia óptica de emissão na região do visível. A instrumentação e montagem experimental desses tipo de medição é tipicamente robusto e simples, constituído basicamente de lentes, fendas, elementos dispersivos e detectores.

4.1 Teoria

Átomos livres podem ser excitados, através de colisões entre si ou com elétrons, como em descargas em gases de alta tensão. Ao retornarem ao estado fundamental, eles emitem radiação com comprimentos discretos, e cuja energia é sempre um múltiplo da constante de Planck h

$$\mathcal{E}_p - \mathcal{E}_q = h\nu_{pq} = h\frac{c}{\lambda_{pq}} \quad (4.1)$$

onde ν_{pq} é a frequência do fóton emitido associado à transição do estado p para o q , e \mathcal{E}_p , \mathcal{E}_q são as energias dos níveis p e q respectivamente, c é a velocidade da luz e λ_{pq} é o comprimento de onda dessa emissão.

Em moléculas o espectro de emissão ou absorção é mais complexo: a existência de mais corpos ligados (átomos), a molécula pode absorver ou emitir energias devido à sua vibração, sua rotação ou a transições eletrônicas (vide figuras 4.1). Ou seja, os níveis de energia eletrônicos da molécula são divididos em níveis vibracionais, que, por sua vez, são subdivididos em níveis rotacionais, gerando espectros ricos em linhas de emissão/absorção [51]. Devido às energias envolvidas, em geral os espectros na faixa do visível e ultravioleta são

associados às transições eletrônicas, enquanto a faixa do infravermelho próximo é associada à vibração-rotação (transições vibracionais) e o infravermelho longínquo, a rotação.

Para uma molécula diatômica, os dois átomos podem ser considerados como um rotor rígido. Segue, da mecânica quântica, que o momento angular desse rotor será quantizado. A solução da equação de Schorödinger para o rotor rígido mostra que a energia rotacional \mathcal{E}_r é quantizada em valores [52]

$$\mathcal{E}_r = \frac{h^2}{8\pi I} J(J+1) \quad (4.2)$$

onde $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$ é o momento de inércia (m são as massas dos íons e r é a distância internuclear), e $J = 0, 1, 2, \dots$ é o número quântico rotacional. A diferença entre energias consecutivas é tipicamente da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} eV.

Já o espectro vibracional (associado apenas à vibração de dipolos) em uma molécula diatômica é obtido teoricamente expandindo o potencial $V(r)$ sentido pela molécula em torno do seu ponto de equilíbrio. Tomando apenas os primeiros termos da expansão, obtém-se uma equação para um oscilador harmônico, cuja quantização de energia resulta em [52]

$$\mathcal{E}_v = \left(n_v + \frac{1}{2} \right) h f, \quad f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{2M} \left. \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \right|_{r=r_0}} \quad (4.3)$$

onde M é a massa reduzida e r_0 a distância de equilíbrio do sistema. Assim, a diferença de energia entre dois níveis consecutivos são da ordem de 10^{-2} eV. Tanto os espectros vibracionais quanto rotacionais surgem apenas em moléculas de dipolo permanente ou em moléculas que tiveram um de seus átomos ionizados de modo que haja uma distribuição não uniforme de carga.

Transições eletrônicas em moléculas também são mais complexas, pois envolvem a transição simultânea entre dois números quânticos principais e número quântico vibracional. Como cada nível eletrônico pode adquirir vários valores vibracionais, as transições apresentam a característica de bandas de emissão, onde as transições mais prováveis nessa banda são regidas pelo princípio de Franck-Condon. Como transições eletrônicas são muito mais rápidas que as rotacionais, o número quântico rotacional permanece o mesmo nessas transições, que são chamadas de *transições vibrônicas* [53]. Moléculas com mais átomos possuem espectros ainda mais complexos, visto a existência de outros graus de liberdade que dão origem a diferentes movimentos vibracionais.

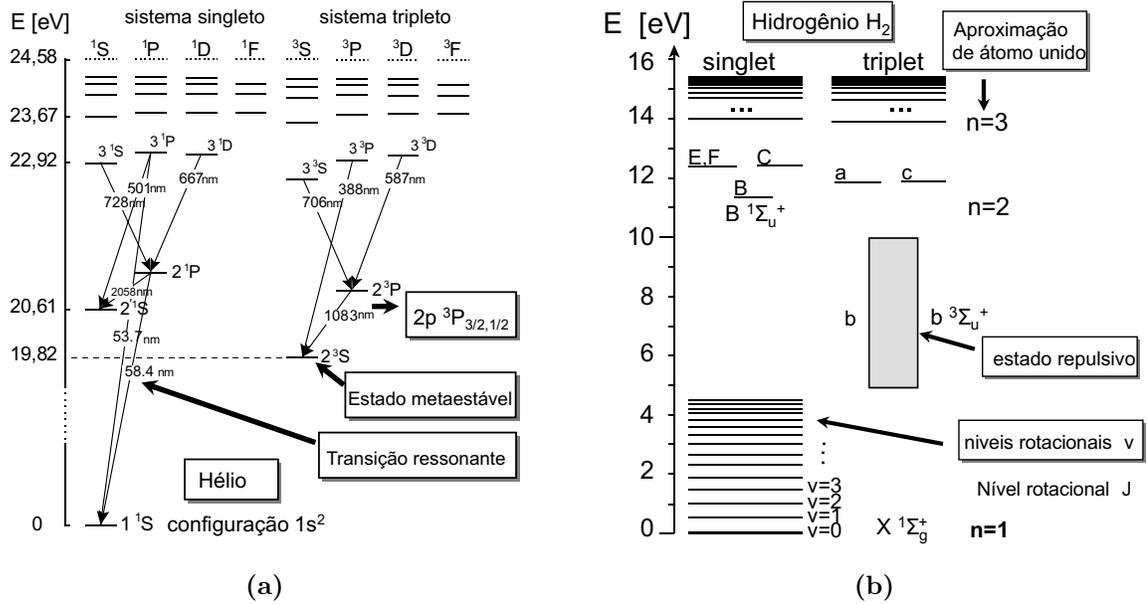


Figura 4.1: Diagrama de níveis de energia (ou diagrama grotriano) de um átomo de hélio (figura a), e de hidrogênio molecular (figura b). [50].

Para radiações isotrópicas, a intensidade da linha de emissão é dada pelo coeficiente de emissão medido (em $W\ m^{-2}\ sr^{-1}$) [50]:

$$\varepsilon_{pq} = n(p)A_{pq} \frac{hc}{4\pi\lambda_{pq}} \quad (4.4)$$

onde $n(p)$ denota a densidade de partículas no estado excitado, A_{pq} é a probabilidade de transição espontânea de $p \rightarrow q$, e o termo 4π representa o ângulo sólido.

4.1.1 Instrumentação em espectroscopia

Para medição do espectro de uma fonte de radiação pode-se utilizar dois tipos básicos de aparelhos: o espectrógrafo e o espectrômetro [54]. Ambos possuem uma fenda de entrada, e elementos colimador, dispersivo e focalizador; sendo diferenciados apenas pelo processo de detecção: o espectrógrafo geralmente grava o espectro sobre filme fotográfico, enquanto o espectrômetro utiliza-se de um material fotoelétrico (fotomultiplicadoras ou CCDs).

O filme fotográfico, atualmente menos utilizadas, tem a vantagem de gravar uma faixa contínua do espectro, enquanto fotomultiplicadoras e CCDs destacam-se por serem mais sensíveis, possuírem uma resposta muito rápida. Além disso, as fotomultiplicadoras e CCDs possuem uma resposta linear em uma faixa espectral maior.

Se o espectrômetro possuir apenas um canal de detecção, medindo apenas uma faixa no espectro, ele é também conhecido como monocromador. Por outro lado, se possui vários canais, o aparelho é conhecido como policromador. Em um monocromador, utiliza-se uma fenda de saída entre o elemento dispersivo e o detetor para limitar o tamanho da faixa espectral detectada.

Os CCDs, dispositivos de carga acoplados (em inglês *Charge-Coupled Device*) foram inventados por W. S. Boyle e G. E. Smith no Bell Laboratories em 1969 [55]. Neles, uma lente projeta o feixe de luz na região fotoativa (conjunto de capacitores), fazendo-os armazenar uma carga elétrica proporcional à intensidade de luz incidente. Essas cargas são posteriormente amplificadas e “contadas” por meio de um conversor analógico-digital.

4.1.2 Equilíbrio térmico

O plasma, quando em equilíbrio térmico (também chamado equilíbrio térmico completo), tem seu estado completamente determinado pela temperatura T de equilíbrio. Nesse caso, considerando o plasma e o campo de radiação confinados em uma caixa fictícia, eles obedecem as seguintes condições [51]:

- O campo de radiação é dado pela lei de Planck;
- A distribuição de velocidade de cada partícula obedece uma distribuição maxwelliana;
- A razão das densidades de população entre dois estados p e q , associados as energias $\mathcal{E}_z(p)$ e $\mathcal{E}_z(q)$ (com $q < p$), de um íon (átomo ou molécula) do tipo z é dado pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{n_z(p)}{n_z(q)} = \frac{g_p}{g_q} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_z(p) - \mathcal{E}_z(q)}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

onde os g denotam os pesos estatísticos (do nível p e q).

- O balanço detalhado é obedecido.

Em plasmas de laboratório, nunca se obtém equilíbrio térmico completo, embora essa condição possa existir no interior de estrelas. Como consequência da fuga de radiação do plasma, o campo de radiação no interior do plasma é menor do que o previsto pela densidade de energia radiante de Planck. Todavia, em plasmas de densidade elevada, as colisões são tão frequentes que mantém as densidades de população em estado estacionário de acordo com a

relação de Boltzman, e a distribuição dos estágios de ionização é dado pela equação de Saha

$$\frac{n_{z+1}(g)n_e}{n_z(q)} = 2 \frac{g_g}{g_q} \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\mathcal{E}_z(\infty) - \mathcal{E}_z(q)}{k_B T} \right) \quad (4.6)$$

onde $n_{z+1}(g)$ é a densidade de íons do tipo $z+1$ no estado fundamental (estado g), e $\mathcal{E}_z(\infty) - \mathcal{E}_z(q)$ é a energia de ionização do nível q . Essa condição de equilíbrio especial é chamado de *equilíbrio termodinâmico local*.

4.1.3 Diagnóstico de temperatura

Dentre as técnicas de diagnósticos por espectroscopia para obtenção da temperatura eletrônica, a razão entre duas linhas de emissão é umas das abordagens mais direta. Para tanto, é necessário que as densidades populacionais dos níveis mais elevados da transição, caso estejam em equilíbrio térmico local, possam ser correlacionadas através do fator de Boltzmann. Assim, a razão de intensidade entre duas linhas de comprimento $\lambda_{p'q'}$ e λ_{pq} é dado por [51, 56]

$$\frac{\varepsilon_z(p \rightarrow q)}{\varepsilon_z(p' \rightarrow q')} = \frac{\lambda_{p'q'} A_{pq} g_p}{\lambda_{pq} A_{p'q'} g_{p'}} \exp \left(-\frac{\mathcal{E}_z(p) - \mathcal{E}_z(p')}{k_B T_e} \right) \quad (4.7)$$

onde os g indicam o peso estatístico dos níveis superiores (p e p'), \mathcal{E}_z indicam a diferença de energia entre os níveis superiores e o estado fundamental, A_{pq} é a probabilidade de transição do nível p para o nível q .

Apesar da simplicidade, a dependência exponencial implica em grande sensibilidade para $k_B T_e < \mathcal{E}_z(p) - \mathcal{E}_z(p')$. Por isso, as linhas de emissão a serem escolhidas devem ter uma grande separação entre si. Em plasmas densos em equilíbrio térmico local, a estimativa da temperatura pode ser melhorada medindo a intensidade de uma linha ε_z e de outra linha ε_{z+1} associada ao estágio seguinte de ionização. Nesse caso, a razão das linhas é relacionada pela equação de Saha-Eggert [51]

$$\frac{\varepsilon_{z+1}(p \rightarrow q)}{\varepsilon_z(p' \rightarrow q')} = \frac{\lambda_{p'q'} A_{pq} g_p}{\lambda_{pq} A_{p'q'} g_{p'}} \frac{2}{n_e} \left(\frac{m_e k_B T_e}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} \exp \left(-\frac{-\mathcal{E}_{z+1}(p) - \mathcal{E}_z(p')}{k_B T_e} \right) \quad (4.8)$$

Nesse caso, geralmente a densidade eletrônica é obtida por outra técnica de diagnóstico, como a sonda de Langmuir, para que então se obtenha a temperatura.

4.2 Análise espectroscópica da descarga luminescente

Para análise espectroscópica do plasma utilizamos dois espectrômetros: o espectrômetro HR4000 da Ocean Optics e o espectrômetro da Andor, formado pelo espectrógrafo Shamrock 301i acoplado a câmera iCCD iStar.

4.2.1 Espectrômetro Ocean Optics HR4000

Com montagem do tipo Czerny-Turner cruzado simétrico, o HR4000 é um espectrômetro de média resolução, que utiliza um arranjo linear de CCD fabricado pela Toshiba (modelo TCD1304AP). Possui um obturador eletrônico para controle de luz e um sistema para trigger externo. Em nossas medidas, o espectrômetro faz uso da rede de difração modelo H2, para a faixa de 350 a 800 nm, e fenda de entrada de 25 μm . Os demais dados relevantes são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Características do espectrômetro HR4000.

Peso	570 gramas
Distância focal	101,6 mm
Pixels	3636
Tamanho do pixel	8 μm x 200 μm
Ranhuras da rede	600 ranhuras/mm
<i>Blaze</i>	500 nm
Dispersão	0,12 nm/pixel
Resolução (FWHM)	0,53 nm

O espectrômetro permite, internamente, a calibração do comprimento de onda através de um polinômio genérico de terceiro grau, relacionando o número do pixel e o comprimento de onda medido:

$$\lambda(\text{nm}) = A + B \times \text{pixel} + C \times \text{pixel}^2 + D \times \text{pixel}^3 \quad (4.9)$$

Para tanto, utilizamos uma lâmpada especial de mercúrio-argônio, identificamos os picos de emissões, relacionando o pixel do pico e o comprimento real da emissão. Em seguidas, realizamos o ajuste polinomial desses dados, como pode ser visto na figura 4.2 (a).

Outra calibração importante diz respeito a intensidade do sinal medido. O espectrômetro possui uma dada resposta de intensidade por comprimento de onda, ou seja, o sensor CCD

possui uma relação de eficiência na conversão de fótons em fotoelétrons no detector que depende do comprimento de onda. Além disso, alguns fótons podem ser absorvidos pelos elementos ópticos, como a fibra óptica, lente ou rede de difração. Para calibração do nosso instrumento, medimos o espectro produzido por uma lâmpada halogênica de tungstênio, modelo LS-1-CAL fabricada pela Ocean Optics, cujo espectro é conhecido e calibrado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). A aquisição desse espectro foi feita com o espectrômetro conectado a fibra óptica e a lente colimadora descrita anteriormente. Essa calibração é apresentada na figura 4.2 (b).

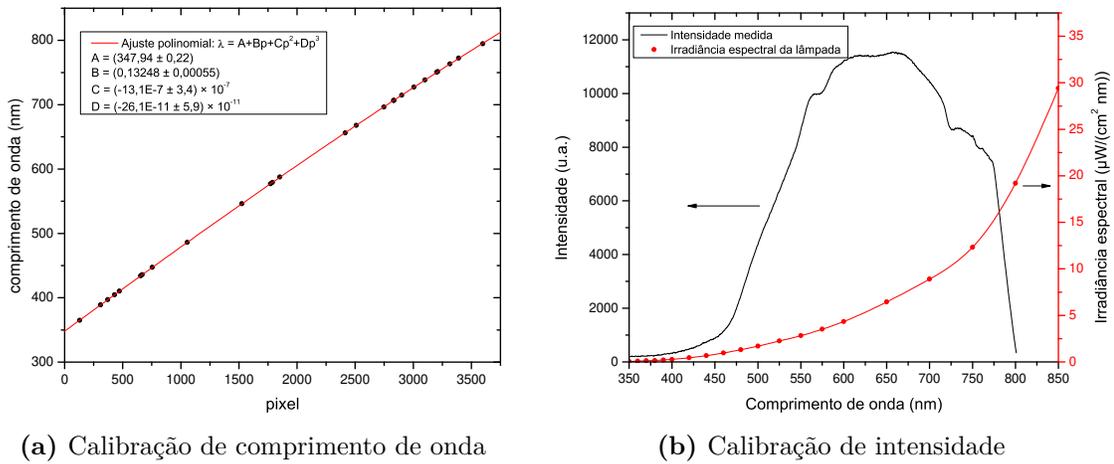


Figura 4.2: Calibração de comprimento de onda (a) e intensidade do espectrômetro HR4000 (b).

Outra característica dos espectrômetros diz respeito a sua capacidade de resolução espectral, ou seja, qual a distância mínima entre dois comprimentos de onda para que seja possível distingui-las com o instrumento. Essa quantidade é geralmente caracteriza por quanto o instrumento alarga as linhas de emissão. Esse valor de alargamento instrumental (tipicamente o seu valor de largura à meia altura - FWHM) é medido usando comprimento de onda coerente (como de um laser). Para o HR4000, a medida de alargamento é apresentada na figura 4.3.

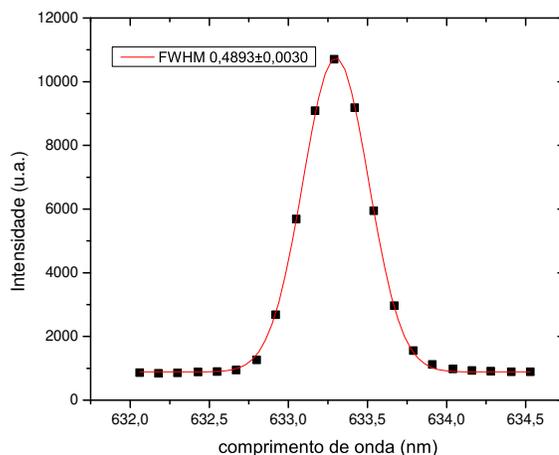


Figura 4.3: Alargamento instrumental medido com laser He-Ne (632,85 nm) do espectrômetro da Ocean Optics.

4.2.2 Espectrômetro Andor

O espectrógrafo Shamrock 303i fabricado pela Andor, também em montagem do tipo Czerny-Turner, possui um comprimento focal de 303 mm, e dispõe de três redes de difração, cada qual com 68×68 mm de dimensão, e fenda de entrada motorizada ($10 \mu\text{m}$ a 2,5 mm de abertura). O mesmo está acoplado a câmera iStar composta por uma matriz ICCD (*intensified charge-coupled device*) com 1024×256 pixels, cada qual com $25 \mu\text{m}^2$.

Ao contrário do espectrômetro HR400 da Ocean Optics, esse espectrômetro possui três redes de difração que estão dispostas em uma torre movida através de um motor elétrico (vide figura 4.4). A escolha da rede é realizada pelo programa de interface do Andor, que realiza o movimento da torre. As principais características das 3 redes de difração disponíveis são apresentadas na tabela 4.2. O software também permite que se escolha o comprimento de onda central (aquele associado ao pixel 512) a ser medido, modificando então, o ângulo de incidência do sinal luminoso sobre a rede de difração. Esses dois ajustes (rede e comprimento de ângulo central), definem a janela espectral a ser medida.

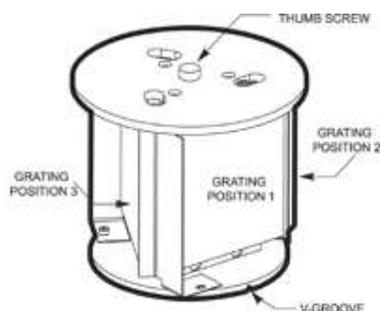


Figura 4.4: Detalhe da torre com as 3 redes de difração, responsável pela seleção da rede e do ângulo de incidência da luz.

Tabela 4.2: Características das redes de difração.

	Rede 1	Rede 2	Rede 3
Ranhuradas (linhas/mm)	150	600	1200
Blaze (nm)	500	500	500
Dispersão linear recíproca (nm/mm)	21,4	5,2	2,4

Em todas as nossas medidas trabalhamos com a rede de difração com 1200 linhas/mm, o que fornecia uma janela espectral de aproximadamente 60 nm. O alargamento instrumental, em função da abertura da fenda é apresentada na figura 4.5.

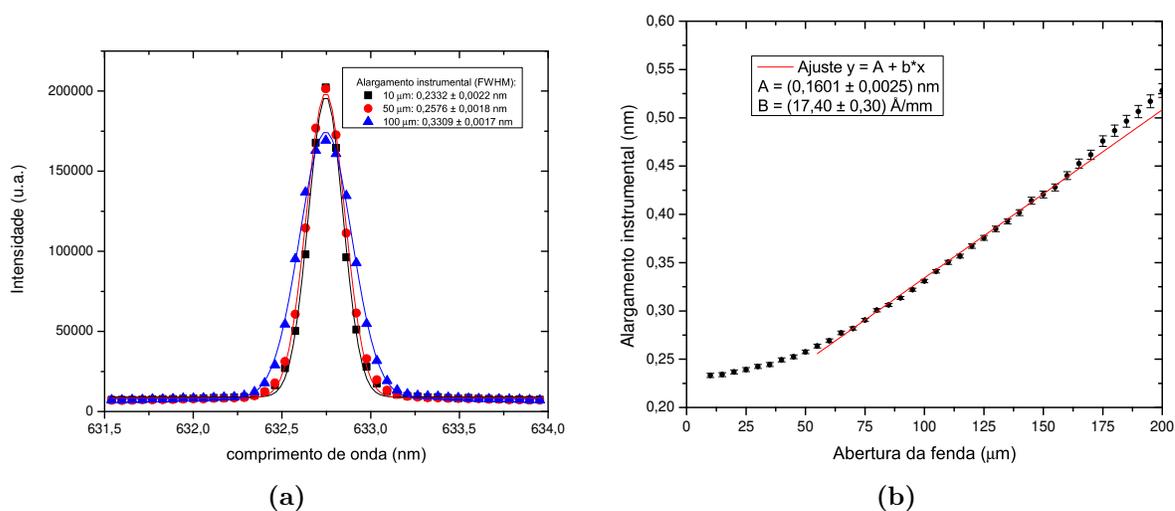


Figura 4.5: Medida de alargamento instrumental utilizando laser He-Ne (632,85 nm) no espectrômetro da Shamrock 303i da Andor.

4.2.3 Resultados

Inicialmente, após realizada as devidas calibrações no espectrômetro Ocean Optics, obtemos separadamente os espectros dos plasmas de hélio, argônio, nitrogênio e dióxido de carbono. As tensões e pressões aplicadas foram ajustadas para cada gás de modo que a intensidade das linhas fossem suficientemente altas para a sua identificação. Cada linha de emissão foi identificada e associada ao comprimento de onda típico tabelado na base de dados citados nas referências [57, 58]. Esses espectros de referência se encontram no Apêndice A.

Posteriormente realizamos uma varredura ao longo do eixo da descarga, obtendo o perfil de emissão do plasma de hélio e nitrogênio. Os espectros foram tomados a partir do catodo até o anodo, com distâncias de 5 em 5 mm no sentido da descarga, utilizando o espectrômetro da Ocean Optics. Em ambos casos, para o plasma de hélio e nitrogênio, as descargas utilizaram os eletrodos de 47 mm de diâmetro, sem o invólucro de vidro.

As linhas de emissão, já identificadas e com a intensidade corrigida, apresentadas na figura 4.6, foram obtidas de um plasma de hélio formado a 800 V e 200 mTorr com distância entre eletrodos de 9 cm. Pela figura, podemos evidenciar a variação da intensidade ao longo do eixo da descarga.

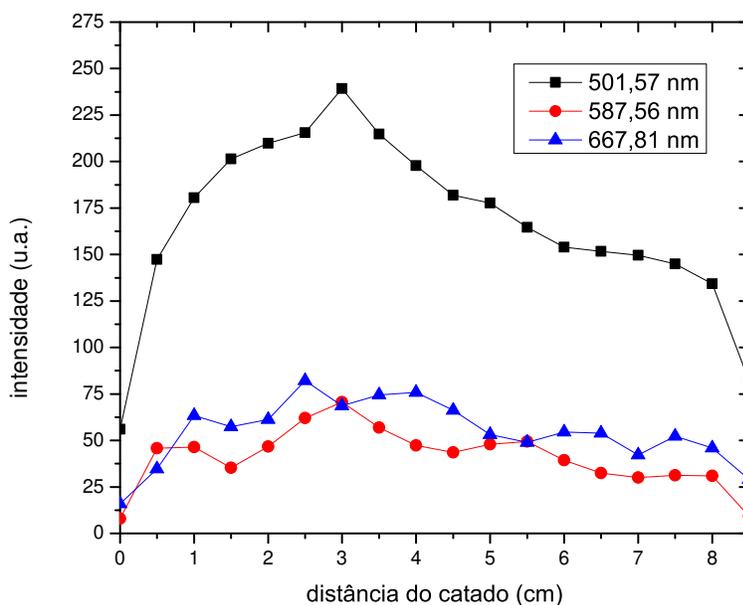


Figura 4.6: Intensidade das linhas de emissão do plasma de hélio em função da distância do catodo (800V, 200 mTorr, $d = 90$ mm).

Visualmente, nota-se apenas a formação de uma região com luminosidade mais intensas entre 1 e 4 cm (medidos a partir do catodo). As demais linhas de emissão do hélio, nessas

condições de descarga, não se distinguem em relação ao sinal de fundo, isto é, as intensidades das demais linhas são demasiadamente baixas.

Como a diferença entre as energias dos níveis superiores dessas três linhas de emissão do hélio são tipicamente da ordem da fração de elétrons-volts, não foi possível obter a temperatura eletrônica pela técnica de razão de intensidade. Além disso, a linha de emissão de $\lambda = 587,56$ nm tem sua intensidade compartilhado por outras linhas de comprimento de onda próximo a esse, ou seja, essa linha de emissão é na verdade um multipletto.

Realizamos o mesmo procedimento para outra descarga de hélio, agora com distância entre eletrodos de 7 cm ao qual foi aplicado 600V a 400 mTorr de pressão. A distribuição espacial da intensidade das linhas é apresentada na figura abaixo. Note que, a intensidade das linhas agora é mais elevada, e, como a intensidade do comprimento de onda de 501,57 nm é consideravelmente maior que as demais, separamos o perfil de emissão nas figuras (a) e (b) para melhor visualização.

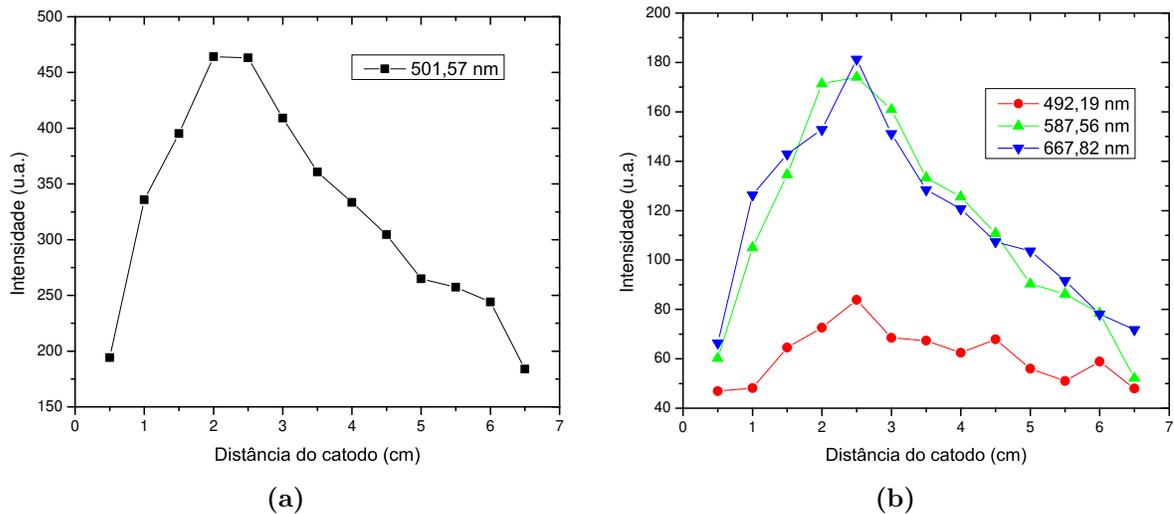


Figura 4.7: Intensidade das linhas de emissão para o hélio (600 V, 400 mTorr, $d = 7$ cm). As linhas de emissão foram separadas em dois grupos, (a) e (b), para melhor visualização.

Nesse caso também não foi observado outras linhas de emissão típicas do hélio. Note que agora, apesar da menor tensão aplicada, a proximidade dos eletrodos e a maior pressão contribuem para que a intensidade das linhas se tornasse consideravelmente maior do que na descarga anterior. Além disso, a região de maior luminosidade, agora se concentra numa região de aproximadamente 1,5 a 3 cm.

O mesmo procedimento de varredura espacial das intensidades de emissão foi realizada

para o nitrogênio, em uma descarga de 425 V a 100 mTorr e com distância entre eletrodos de 6 cm. O resultado é apresentado na figura 4.8.

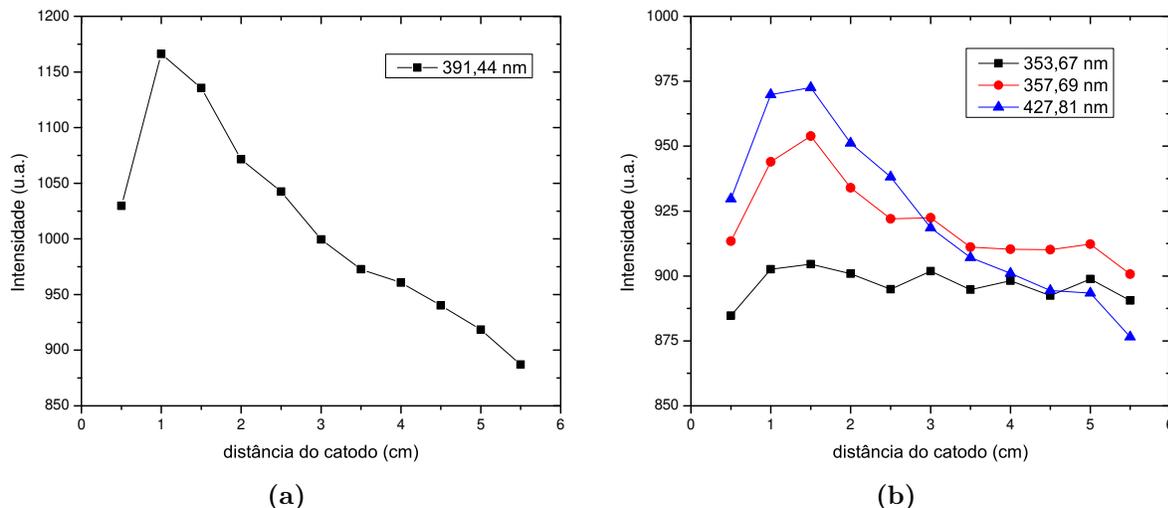


Figura 4.8: Intensidade das linhas de emissão do nitrogênio ao longo da descarga (425V, 100 mTorr, $d = 6$ cm). As linhas de emissão foram separadas em dois grupos, (a) e (b), para melhor visualização.

O comportamento é semelhante aqueles observados no hélio, onde grande parte da luminosidade se concentra próximo ao catodo.

O modo com o qual a tensão ou a pressão do gás influencia na intensidade é uma questão relevante na descarga. Essa influência, citada brevemente no plasma de hélio, foi analisado mais cuidadosamente com o nitrogênio. Para tanto realizamos as medidas em duas etapas: com o conjunto lente-fibra observando a região a 1 cm do catodo, mantemos a tensão fixa e variamos a pressão da descarga, e registramos as variações de intensidade nesse ponto (figura 4.9 a); e na segunda etapa mantemos a pressão fixa e variamos a tensão sobre os eletrodos (figura 4.9 b).

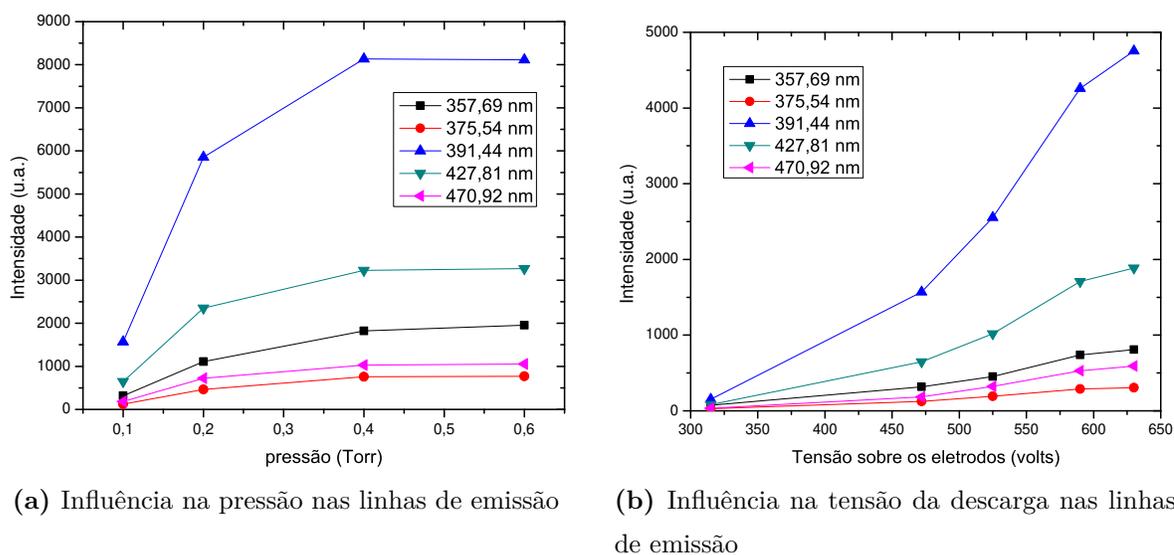


Figura 4.9: Variação da intensidade das linhas de emissão do nitrogênio em função da a) pressão (mantendo a tensão fixa em 472 V) e b) tensão elétrica (mantendo a pressão fixa a 0,1 Torr). Em ambas figuras, observando a descarga a 1 cm do catodo, e cuja distância entre eletrodos era de 5 cm.

A intensidade luminosa da descarga como um todo aumenta com o aumento da tensão e da pressão do gás. No entanto, a linha de emissão 391,44 nm do N_2^+ claramente se destaca em ambos casos, tendo sua intensidade elevada significativamente mais do que as demais emissões de N_2 .

Para obtenção das temperaturas rotacional e vibracional de moléculas, costuma-se ajustar o espectro medido com uma distribuição de Boltzmann [51], ou seja, é necessário calcular a população dos níveis vibracionais e rotacionais considerando o equilíbrio térmico, usando como entrada alguma base de dados com as transições e probabilidades. Alguns programas disponíveis são capazes de realizar esse tipo de cálculos. Citamos 2 disponíveis online pela comunidade acadêmica: Lifbase e Specair.

O Lifbase^a, realiza a simulação espectral de moléculas diatômicas. Ele foi desenvolvido com interesse em fluorescência induzida por laser (LIF em inglês). Seus principais parâmetros de entrada são temperatura eletrônica, vibracional e rotacional. Ele dispõe de algumas opções extras, como estimar o espectro considerando resolução do espectrômetro e alargamento instrumental. Todavia, em sua base de dados para o nitrogênio limita-se a banda positiva, da qual nós registramos apenas a linha de emissão de 391,44 nm, o que inviabiliza a utilização desse software.

^a<http://www.sri.com/psd/lifbase/>

O Specair^b, desenvolvido na École Centrale Paris, permite a simulação de algumas transições dos elementos C, C₂, CN, CO, N, N₂, N₂⁺, NH, NO, O, O₂ e OH. Tem como parâmetros de entrada as temperaturas eletrônicas, rotacional, translacional e vibracional; a fração molar do gás a ser simulado (ou seja, permite a simulação de misturas de gases). Esse software dispõe das principais linhas de emissão visíveis observadas no nitrogênio, que é um dos gases que trabalhamos.

O ajuste do espectro simulado com o Specair e os dados medidos com o espectrômetro HR4000, para o plasma de nitrogênio, estão representados na figura 4.10. O espectro foi dividido em duas figuras para melhor visualização.

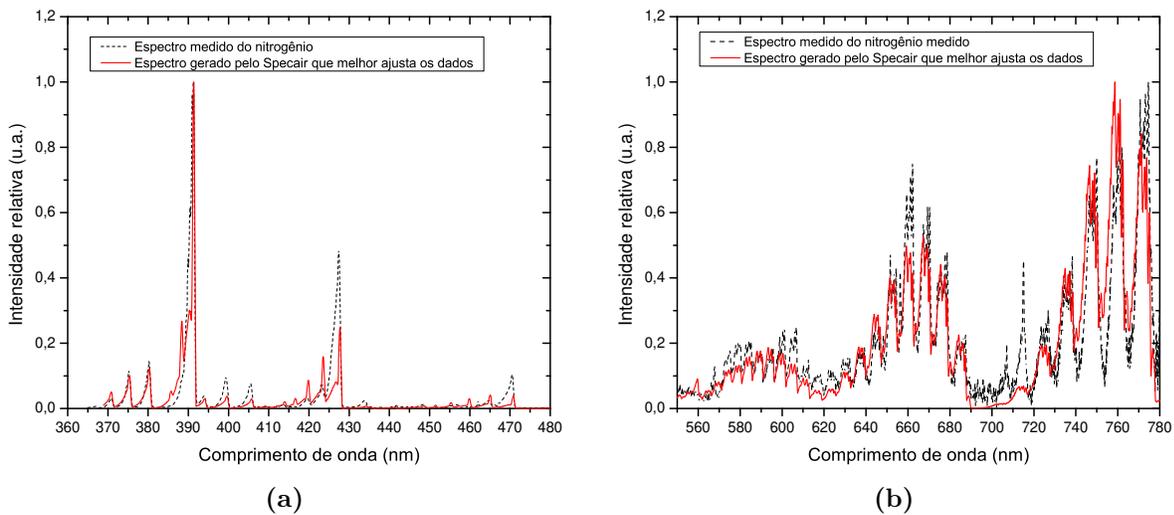


Figura 4.10: Comparação entre a simulação e as medidas de intensidades das linhas de emissão para o nitrogênio em uma descarga com tensão de 335 V a 400 mTorr e $d = 4$ cm.

Como resultado do ajuste obtivemos uma temperatura eletrônica de 11000 K (cerca de 0,95 eV); temperatura vibracional de 5000 K (0,43 eV) e temperatura rotacional não superior a 800 K (0,07 eV) aproximadamente. Da simulação, pode-se observar que a temperatura eletrônica tem um papel fundamental na intensidade das transições da banda $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$, que são as principais transições registradas entre 350 nm e 450 nm (figura 4.10 a). Já as transições da banda $B^3\Sigma_g^+ \rightarrow A^3\Sigma_u^+$, na faixa de 560 a 780 nm (figura 4.10 b), têm sua intensidade estritamente relacionadas com a temperatura vibracional. Mas essas duas relações não são distintas: para temperaturas eletrônicas mais elevadas (acima de 2 eV), novas transições na faixa de 560 a 780 nm se tornariam evidentes pela simulação; emissões

^b<http://specair-radiation.net/>

que não são observadas em nosso espectro. Esse fato auxilia ao estimar um limitante superior para a temperatura eletrônica enquanto é feito o ajuste de tais curvas.

Esse software, no entanto, não detalha todas as características do espectro de nitrogênio observado. Na figura 4.10 (a), o ajuste é muito bom para as emissões em 375,54, 380,49 e 391,44 nm (que foram usados como referências principais para o ajuste), mas o mesmo não é válido para as emissões 399,84, 405,94 e 427,81 nm. Além disso, na figura 4.10 (b) as emissões de 705,9 e 716,48 nm do primeiro sistema positivo do nitrogênio não aparecem na simulação.

Coluna positiva

Em algumas condições experimentais conseguimos produzir a região de coluna positiva nas descargas luminescentes. Em geral, elas foram possíveis com o eletrodo menor, com distância entre eletrodos da ordem de 8 cm e pressões superiores a 0,4 Torr para o argônio. Nessas condições, fizemos uma varredura espacial do espectro da descarga utilizando o espectrômetro Andor. O resultado é apresentado na figura 4.11.

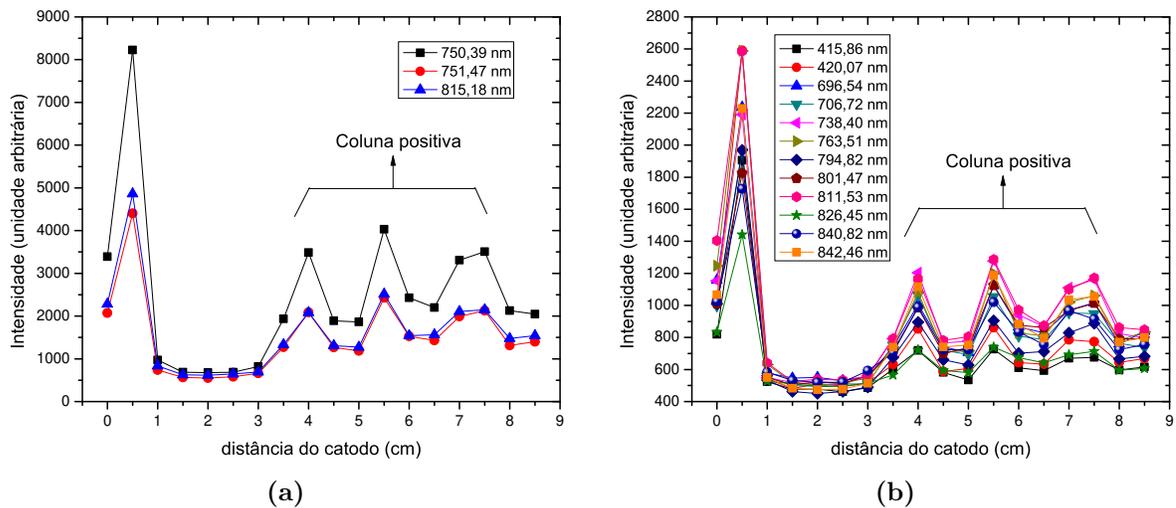


Figura 4.11: Intensidade das linhas de emissão para o argônio em função da distância do catodo (335 V; 0,4 Torr; $d = 9$ cm). As linhas de emissão foram separadas em dois grupos, (a) e (b), para melhor visualização.

Notam-se, pela fig. 4.11, próximo a região do anodo (entre 35 e 85 mm medidos a partir do catodo), três regiões de maior intensidade correspondente as três estrias que compunham a coluna positiva na descarga do argônio. Destaca-se ainda a região de coluna negativa, que devido ao elevado valor da pressão, tornou-se estreita e se limitando a uma região bem próxima ao catodo.

Uma foto típica da região de coluna positiva no argônio pode ser observada na figura 4.12.

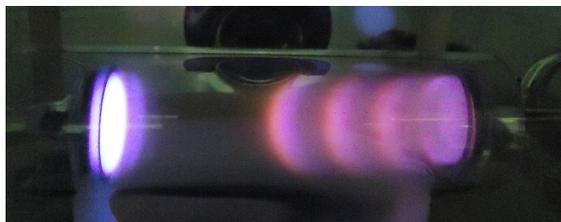


Figura 4.12: Formação da coluna positiva em descarga de argônio com o invólucro de vidro.

O número de estrias, e a posição delas, é variável com a pressão do gás e a tensão aplicada. Para pressões maiores ou tensões elétricas mais baixas, a coluna positiva se expande, ocupando um espaço maior da descarga, e mais estrias são criadas. Já para tensões mais elevadas ou pressões mais baixas, o tamanho da coluna, assim como o número de estrias, tende a diminuir. Nas mesmas condições de pressão e tensão, mas removendo o cilindro de vidro que envolve a descarga, não se verifica a formação da coluna positiva, o que evidencia o papel importante das interações plasma parede para a manutenção da coluna. Todavia, mesmo sem a parede de vidro, mas em pressões significativamente mais elevadas (acima de 2 Torr), a coluna positiva volta a ser formada, como mostra a figura 4.13. A característica dessa coluna positiva, sem o invólucro distingui-se da anterior. Os espaçamentos das estrias é bem menor, e ela se dá ocupando quase todo o espaço da descarga; a formação dessa coluna, como função da tensão ou pressão, é abrupta nesse caso.

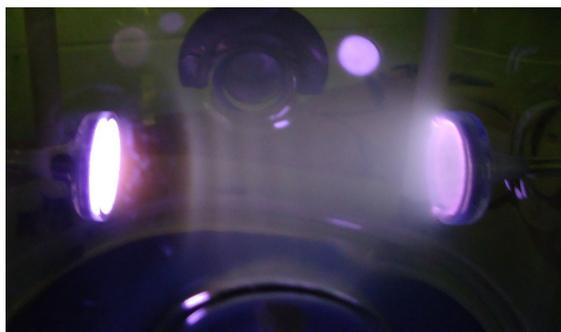


Figura 4.13: Formação da coluna positiva em descarga de argônio sem o invólucro de vidro. Nesse caso a pressão necessária é consideravelmente maior (> 2 Torr).

Para o nitrogênio, mesmo com a utilização do invólucro de vidro, a formação da coluna positiva só ocorre para pressões acima de 1 Torr (figura 4.14). A olho nú, a coluna positiva

no nitrogênio é homogênea e não é possível verificar a formação de estrias. O tamanho da coluna é consideravelmente menor do que aquelas obtidas com argônio.

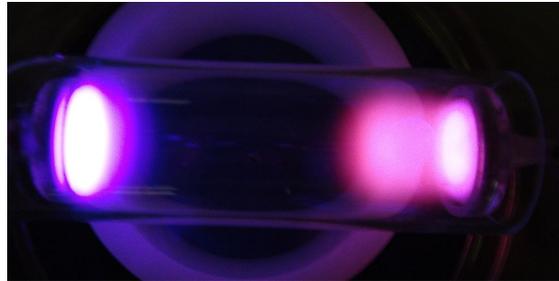


Figura 4.14: Formação da coluna positiva em descarga de nitrogênio (> 1 Torr).

5 Sonda de Langmuir

De modo a obter os parâmetros de caracterização do plasma, como densidade e temperatura eletrônica, convém a utilização de sondas elétricas. Dentre as mais usuais, está a chamada sonda de Langmuir, cuja teoria foi desenvolvida na década de 1920 por Langmuir e Mott-Smith [59, 60]. Essa sonda consiste de uma barra de metal, em formato esférico, cilíndrico ou um disco plano em contato com o plasma, como ilustrado na figura 5.1, e provido, através de uma fonte de alimentação, de uma tensão em relação a um eletrodo de referência. Em comparação com as demais técnicas de diagnósticos, a sonda é a única que permite medições diretas de características locais no plasma [3, 61].

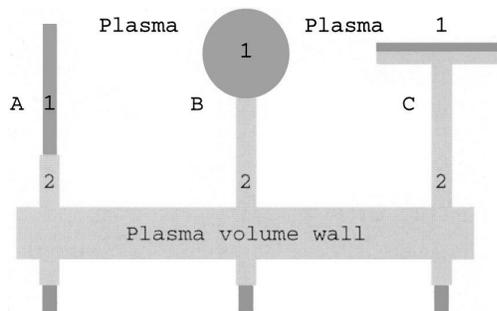


Figura 5.1: Construções típica da sonda: cilíndrica (A), esférica (B), plana (C); condutor (1) e isolador (2) (retirado de [62]).

Todavia, trata-se de uma técnica diagnóstico invasiva (o plasma é perturbado pela sonda) a interpretação dos dados nem sempre é simples, além das condições de aplicabilidade de sondas nem serem sempre satisfeitas.

Um circuito simplificado para medição com sonda de Langmuir em uma descarga luminiscente, e a curva característica da sonda, é apresentado na figura 5.2. Nela, V_1 é a fonte de alimentação da câmara de descarga, mantida fixa durante as medições, V_2 é uma fonte de tensão contínua ajustável e R é um resistor utilizado para medição da corrente I_s da sonda.

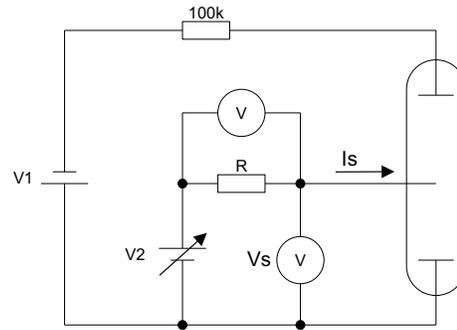


Figura 5.2: Circuito simplificado para medição com sonda de Langmuir.

Em descargas luminescentes, o anodo é geralmente utilizado como eletrodo de referência pois a diferença de potencial entre o plasma e o anodo é tipicamente menor do que entre o plasma e o catodo. Convém ainda ressaltar que a influência dos medidores deve ser levada em consideração na corrente ou tensão de plasma, conforme a disposição dos medidores no circuito.

A curva característica de tensão–corrente, obtida com a sonda de Langmuir, é ilustrada na figura abaixo.

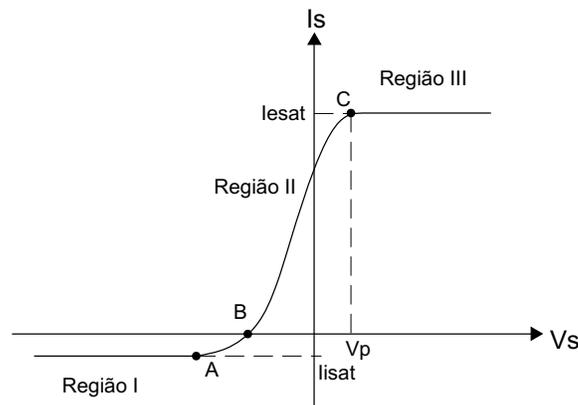


Figura 5.3: Curva $I_s \times V_s$ característica da sonda em um plasma estacionário.

A grosso modo, a curva característica V – I pode ser dividida em três regiões ($V_{A,B,C}$ representam as tensões da sonda nos pontos A, B e C, respectivamente, da curva característica):

I $V_s < V_A$, a sonda coleta principalmente íons positivos;

II $V_A \leq V_s \leq V_C$, região de transição;

III $V_s > V_C$, apenas elétrons são coletados.

Uma análise mais detalhada da curva característica será apresentada nas seções seguintes.

5.1 Teoria

A teoria é baseada no fato que o plasma blindava qualquer objeto carregado eletricamente, e, portanto, a região perturbada do plasma fica confinada próximo à vizinhança da sonda. Assim a curva característica I–V da figura 5.3 contém informação sobre o plasma não perturbado que cerca esse volume perturbado. E portanto pode-se obter os parâmetros locais do plasma não perturbado com resolução espacial definida pela região perturbada.

Do ponto de vista mais fundamental, o problema da sonda consiste de duas partes distintas. Na primeira, a densidade e a distribuição de velocidades das partículas carregadas são assumidas como conhecidas, e então obtém-se a curva I–V característica resolvendo a equação de movimento de todas as partículas que atravessam a região perturbada. Isso exige o conhecimento sobre o perfil do potencial na região perturbada. O segundo, é o problema inverso a ser resolvido, ou seja, as densidades e funções distribuições devem ser obtidas a partir da curva característica. No entanto, o problema pode ser simplificado em muitos casos através da divisão da região perturbada da sonda em uma bainha não quasineutra e uma pré-bainha quasineutra [62].

A validade da teoria de sondas pode ser especificada por três grandezas características: o comprimento de Debye λ_D , o livre caminho médio dos elétrons λ_e e o comprimento característico a da sonda. A comprimento (ou raio) de Debye é uma distância características relativa a blindagem elétrica em plasmas, e seu valor é dado por

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q^2} \right)^{1/2} \approx 7,43 \times 10^3 \left(\frac{T_e [\text{eV}]}{n_e} \right)^{1/2} \text{ m.} \quad (5.1)$$

Em descargas em gases de baixa pressão tem-se tipicamente $n_e \sim 10^{16} \text{ m}^{-3}$, e $T_e \sim 2 \text{ eV}$, de modo que $\lambda_D \sim 10^{-6} \text{ m}$ [63].

Assim, as sondas podem operar em seis tipos de regimes que podem ser divididos em dois grupos:

A $\lambda_e \gg a$: Teoria Clássica de Langmuir

1. $\lambda_e \gg a \gg \lambda_D$: Bainha fina Convencional
2. $\lambda_e \gg \lambda_D \gg a$: Movimento Orbital Limitado – OML

3. $\lambda_D \gg \lambda_e \gg a$: Bainha espessa colisional – Caso Híbrido

B $a \gg \lambda_e$: Sonda Eletrostática no *Continuum*

1. $a \gg \lambda_D \gg \lambda_e$: Bainha Fina Colisional
2. $\lambda_D \gg a \gg \lambda_e$: Bainha Espessa Colisional
3. $a \gg \lambda_e \gg \lambda_D$: Bainha Fina não-Colisional – Caso Denso

As deduções que seguem nas seções posteriores se limitam ao regime A.1, ou seja, no regime clássico da sonda de Langmuir para o caso de bainhas finas e não-colisionais.

Do ponto de vista experimental, as informações erradas obtidas da sonda surgem principalmente devido à multiplicidade de regimes de operação da sonda e os limites de validade das teorias.

5.1.1 Curva característica corrente-tensão

Suponhamos que a sonda de Langmuir seja planar, disposta ao longo do plano xy e em contato com o plasma homogêneo e isotrópico. Por simplificação, suponhamos ainda que o plasma é neutro na ausência da sonda; que as partículas que atingem a sonda não reagem com o material dela, e que a temperatura eletrônica seja muito maior do que a iônica.

Quando inicialmente nenhuma tensão elétrica é aplicada a sonda, mais elétrons do que íons do plasma colidirão com a sonda, fazendo com que a mesma acumule uma carga negativa em sua superfície. Esse acúmulo de cargas, por sua vez, repele outros elétrons e atrai os íons, que formam uma região de carga espacial positiva ao redor da sonda, que cresce até que se atinja o equilíbrio dinâmico entre as correntes eletrônicas e iônicas, de modo que nenhuma corrente flua pela sonda. Nesta situação, a sonda está com um potencial flutuante V_f , que corresponde ao ponto B na figura 5.3, e é caracterizado por

$$V_s = V_f, \quad I_e = I_i \quad \text{e} \quad I_s = 0 \quad (5.2)$$

Aplicando-se uma tensão na sonda suficientemente negativa ($-qV_s \gg k_B T_e$, q é a carga elementar), praticamente nenhum elétron atingirá a sonda, enquanto quase todos os íons passaram pela bainha em direção a ela, sendo então absorvidos. A corrente nesse caso (ponto A da figura 5.3) , é igual a corrente de saturação iônica I_{isat} , dada por

$$I_{\text{isat}} = -qn_s u_B A \quad (5.3)$$

onde,

$$u_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$$

é a velocidade de Bohm (velocidade acústica do íon) necessária para a criação de uma bainha estável; m_i é a massa do íon e A é a área da bainha, que supomos ser praticamente igual a área da sonda. Além disso, $n_s \approx 0,61n_b$, onde n_s e n_0 são as densidades na borda da bainha e no centro do plasma, respectivamente [26].

Particularmente quando a tensão da sonda V_s for igual ao potencial do plasma V_p , a corrente medida é a soma da corrente iônica (obtida acima) mais a corrente eletrônica I_{esat} devido ao movimento randômico:

$$I_{esat} = qA\Gamma_{\text{aleatório}}$$

e, portanto,

$$I_{esat} = \frac{1}{4}qAn_e \langle v_e \rangle \quad (5.4)$$

Caso os elétrons tenham uma distribuição de velocidades maxwelliana, a velocidade média será dada por

$$\langle v_e \rangle = \left(\frac{8k_B T_e}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (5.5)$$

Para um potencial retardador, $V_p - V_s > 0$, a quantidade de elétrons que atravessam a bainha e atingem a sonda por segundo é:

$$I_e = qA \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{v_{min}}^{\infty} dv_z v_z f_e(\mathbf{v}) \quad (5.6)$$

onde

$$v_{min} = \left(\frac{2q(V_p - V_s)}{m_e} \right)^{1/2}$$

é a velocidade mínima ao longo do eixo z para que um elétron na borda da bainha chegue a sonda.

Em uma distribuição maxwelliana, o resultado da integral é

$$I_e = I_{esat} \exp\left(\frac{q(V_s - V_p)}{k_B T_e} \right) \quad (5.7)$$

Para plasmas isotrópicos, Druyvesteyn estendeu a teoria de sonda de Langmuir-Mott, mostrando que a segunda derivada da corrente da sonda, com respeito ao potencial da mesma

é proporcional função de distribuição de energia dos elétrons (EEDF) [64], a saber

$$f_e(V) = \frac{2m_e}{q^2 A} \left(\frac{2qV}{m_e} \right)^{1/2} \frac{d^2 I_e}{dV^2} \quad (5.8)$$

onde $V \equiv V_p - V_s$, e m_e é a massa do elétron. Essa relação, dentro do modelo de bainha fina não colisional, é válida para sondas planares, cilíndricas, esféricas ou com qualquer outro formato convexo. A figura 5.4 apresenta um exemplo da obtenção da função distribuição a partir da curva característica da sonda, usando a relação da segunda derivada da corrente da sonda.

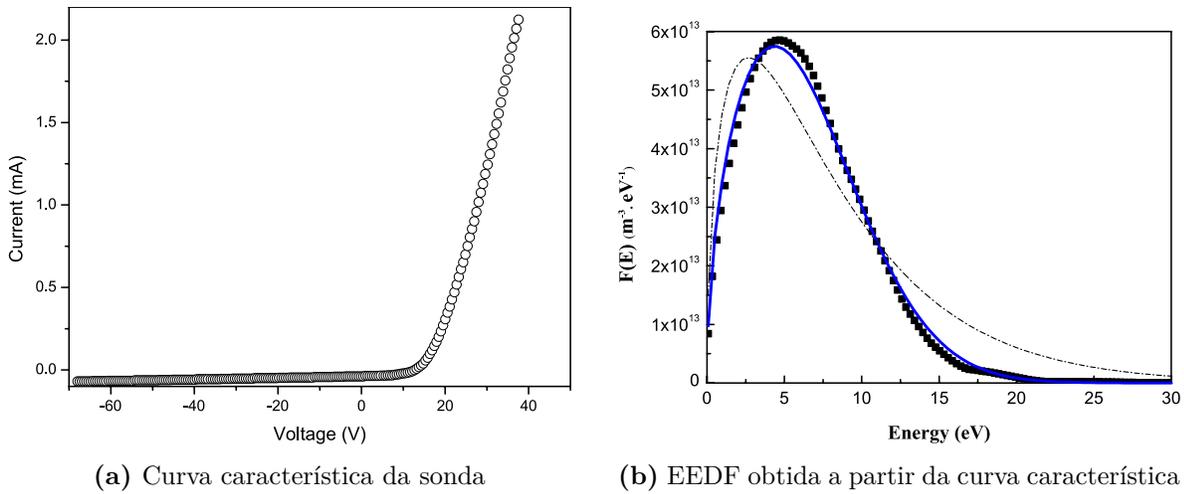


Figura 5.4: A direita a curva característica da sonda de Langmuir obtida num sistema de sistema Magnetron-Sputtering, onde o plasma é gerado por RF. A esquerda, a função distribuição obtida a partir da segunda derivada da corrente. A linha pontilhada refere-se a distribuição maxwelliana que melhor ajusta os dados, e a linha contínua é a distribuição de Druyvesteyn que ajusta melhor os dados [65].

5.2 Verificação experimental

Inicialmente os dados da sonda eram obtidos manualmente variando a tensão da sonda de uma fonte de tensão CC, e registrando os dados dos multímetros. Posteriormente, a sonda de Langmuir foi automatizada utilizando um circuito eletrônico composto de um gerador dente-de-serra, um sistema amplificador de potência e uma placa de aquisição de dados.

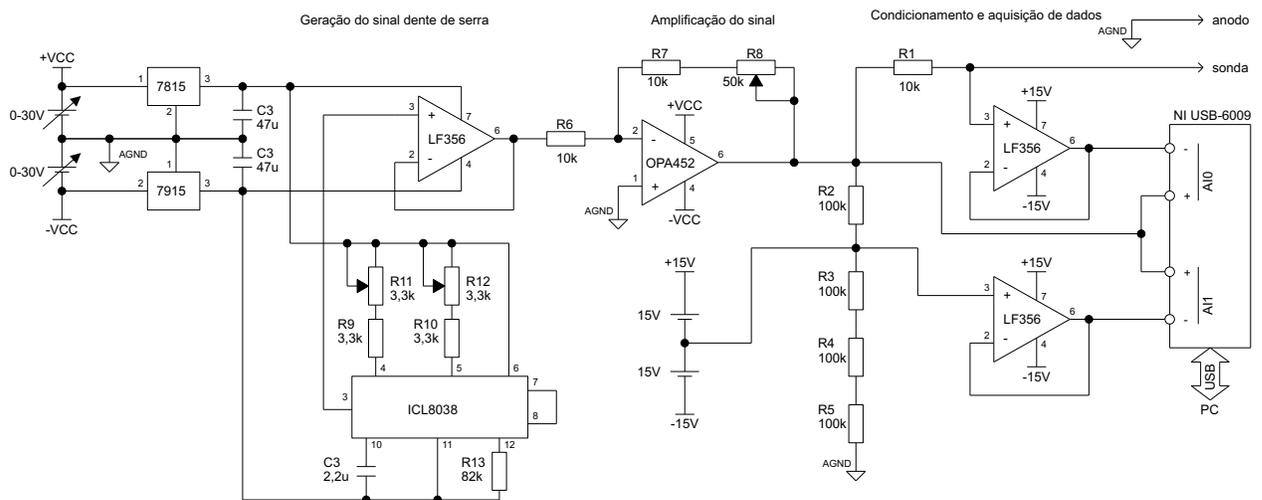


Figura 5.5: Esquema eletrônico do sistema de aquisição de dados automatizado para a sonda de Langmuir. O circuito é totalmente isolado em relação à descarga e os demais terras existentes. Os resistores R1 a R5 são de precisão (1% de tolerância no valor da resistência).

O circuito dente-de-serra foi implementado com um circuito integrado ICL 8038 (gerador de sinal), e seus potenciômetros foram ajustados para uma saída com frequência da ordem de 1 Hz. A saída do gerador dente-de-serra é enviado a um circuito amplificador com o amplificador operacional (ampop) de potência OPA 452, resultando numa saída ajustável variando de -30V a 30V. Esse sinal é enviado a sonda de Langmuir. Os sinais de tensão e corrente, após serem acondicionados por ampops de precisão, são enviados para o DAQ NI USB-6009.



Figura 5.6: Sistema de aquisição de dados digital NI USB-6009 da National Instruments.

O DAQ NI USB-6009, ilustrado na figura 5.6, é um sistema de aquisição de dados da National Instruments composto por 8 entradas analógicas (AI) de 14 bits de resolução e taxa de aquisição de 42 mil amostras por segundos (para uma única entrada). A comunicação com o computador é feita por USB.

O sistema automatizado reduziu o tempo para aquisição da curva característica de Langmuir de aproximadamente 10 minutos para 10 segundos, aumentando a densidade dos pontos em pelo menos 10 vezes.

5.2.1 Resultados experimentais

Para os dados obtidos manualmente, utilizou-se um resistor de 10 k Ω , sob o qual mediuse o valor de tensão (para obtenção indireta da corrente da sonda). Com outro multímetro, media-se o valor da fonte de alimentação da sonda, de modo que a tensão efetivamente aplicada no plasma era dada pela subtração do sinal da fonte pela queda de tensão sobre o resistor. A sonda era constituída por um fio cilíndrico de aço inox, e tinha originalmente de 9,4 mm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro, o que resultava numa área de total de $1,492 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

Posteriormente a sonda teve seu tamanho reduzido para coletar uma quantidade de corrente menor, e, conseqüentemente, perturbar menos o plasma. Assim, as medidas feitas com o sistema de aquisição de dados usaram uma sonda de mesmo material e diâmetro, mas com 5,5 mm de comprimento. A área total da sonda, nesse caso, foi de $8,794 \times 10^{-6} \text{ m}^2$.

Os dados relativos a temperatura do plasma são obtidos através da característica exponencial da corrente da sonda na região II da figura 5.3: tomando-se o logaritmo da equação (5.7), obtemos

$$\ln(I_s - I_{isat}) = \ln I_{esat} - \frac{q}{k_B T_e} V_p + \frac{q}{k_B T_e} V_s \quad (5.9)$$

de modo que a temperatura possa ser obtida pelo coeficiente angular do ajuste linear dos dados.

A baixo são apresentadas duas curvas características para sonda de Langmuir com argônio e nitrogênio.

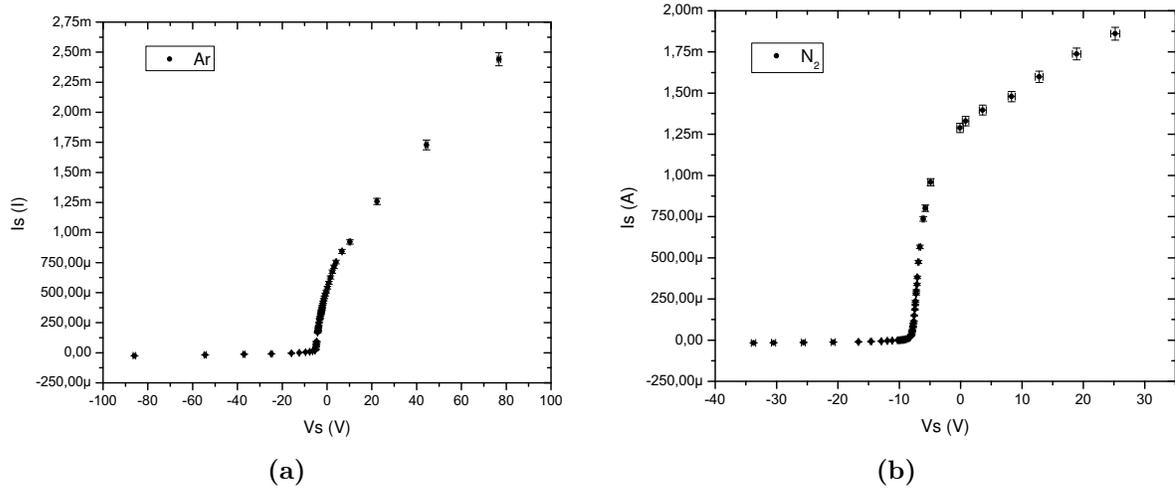


Figura 5.7: Curvas características para o plasma de argônio e nitrogênio.

Nota-se, ao contrário da curva idealizada apresentada anteriormente na figura 5.3, não há um “joelho” bem definido na transição da região II para III tal como esperado. Nessas curvas, a corrente eletrônica de saturação continua a aumentar gradualmente com a tensão aplicada. Esse efeito está relacionado ao fato de que a bainha formada ao redor da sonda expande com o aumento da tensão de alimentação da mesma [26], o que dificulta a determinação correta de I_{esat} .

Para estimar a corrente de saturação iônica, modelamos linearmente a expansão da bainha. Ajustamos linearmente os dados nas regiões I e II que possuem comportamento semelhante a seções de retas: através do ajuste na região II estimamos o valor do potencial flutuante V_f e com ele tomamos o valor da corrente quando $V_s = V_f$. Método semelhante foi utilizado para estimar a corrente de saturação eletrônica, mas desta vez utilizando as regiões II e III, e tomando o cruzamento das retas como o ponto equivalente a V_p e I_{e0} . As figuras a seguir ilustram o procedimento realizado.

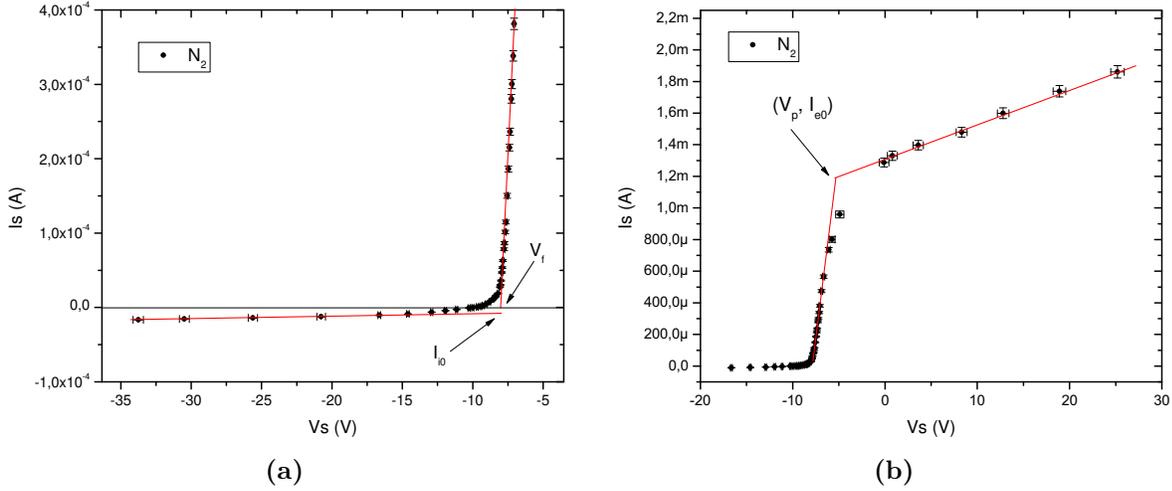


Figura 5.8: Método utilizado para estimar as correntes de saturação (iônica e eletrônica).

Desse modo, para o nitrogênio obtemos $I_{i0} = (1,42 \pm 0,19) \times 10^{-5}$ A e $I_{e0} = 1,19 \times 10^{-3}$ A. E provido desses dados, através do ajuste linear do logaritmo da corrente da sonda, apresentado na figura 5.9, chegamos a $T_e = 1,148 \pm 0,041$ eV com $n_e = 4,82 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$, que são valores usuais para descargas luminescentes.

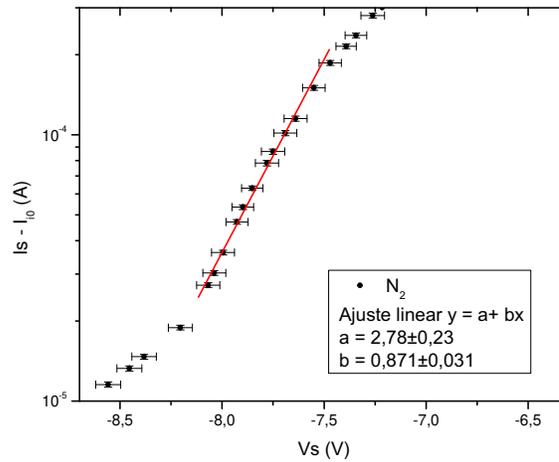


Figura 5.9: Ajuste linear do logaritmo da corrente da sonda (equação 5.9) para determinação da temperatura eletrônica no nitrogênio.

Para o argônio, por sua vez, obtemos $I_{i0} = 1,21 \times 10^{-6}$ A e $I_{e0} = 715 \times 10^{-6}$ A. E do ajuste linear do logaritmo da corrente da sonda chegamos a $T_e = 0,943 \text{ eV} \pm 0,037$ eV, com $n_e = 5,38 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$.

De modo geral, com os sistema de aquisição de dados, os valores de temperatura e densidade são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos manualmente. A curvas ca-

racterísticas da sonda de Langmuir obtida pelo sistema de aquisição de dados, para várias posições radiais no plasma de nitrogênio, é apresentado na figura 5.10.

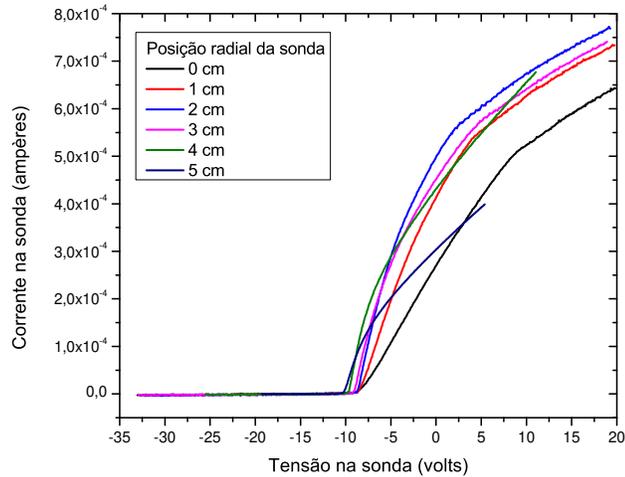


Figura 5.10: Curva V-I da da sonda de Langmuir, obtidas com o sistema de aquisição de dados para várias posições radiais da sonda.

Na figura 5.11 (a), nota-se que a temperatura cai rapidamente a medida que se afasta do centro da descarga e praticamente se estabilizada para uma região onde a posição da descarga é maior que o raio dos eletrodos. Já a densidade permanece praticamente constante enquanto a posição radial da sonda é menor que o raio do eletrodo, e então começa a diminuir abruptamente próximo a região de $r = R$, como pode ser visto na figura 5.11 (b).

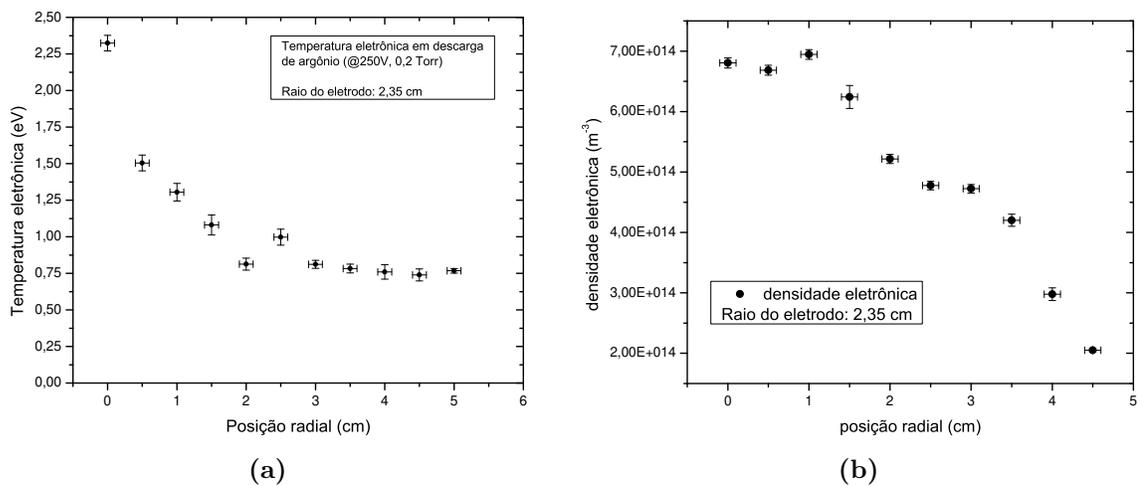


Figura 5.11: Temperatura e densidade eletrônica em função da posição radial para plasma de nitrogênio usando o eletrodo maior ($R=2,35$ cm).

Efeito semelhante é observado na descarga de argônio, quando da utilização do eletrodo

menor (figura 5.11), como podemos ver nas figuras 5.11 (a) e (b), para a temperatura e a densidade, respectivamente.

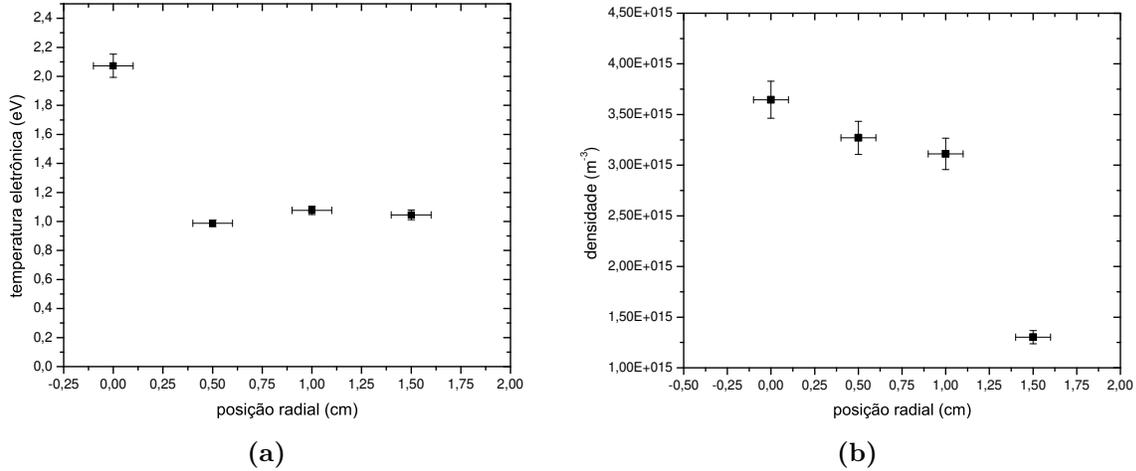


Figura 5.12: Temperatura e densidade eletrônica em função da posição radial para o plasma de nitrogênio, usando o eletrodo menor ($R=1,25$ cm).

Um fato importante a ser recordado é o regime de operação da sonda de Langmuir. Nas descargas de plasma que trabalhamos ($p \sim 10^{-1}$ Torr), tipicamente o caminho médio é da ordem de alguns poucos milímetros, mas o tamanho característico da sonda, que é o raio dela ($a = 0,25$ mm), é da mesma ordem de grandeza do comprimento de Debye para temperaturas da ordem de 1 eV e densidade eletrônicas de $\sim 10^{15}$ m⁻³. Assim, estamos trabalhando num regime de transição entre a bainha fina convencional e o movimento orbital limitado (OML).

A teoria do OML justifica o fato da corrente iônica e eletrônica não saturarem, visto que a a bainha se expande para coletar mais íons ou elétrons (dependendo da tensão aplicada). Nesse regime a corrente de saturação iônica é dado por [66]:

$$I_{i,sat} = -An_0q \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left(\frac{q(V_{s1} - V_s)}{m_i} \right)^{1/2} \quad (5.10)$$

onde m_i é a massa do íon, e V_{s1} é um potencial, obtido através do ajuste da curva. Essa equação adequa-se bem para descrever a corrente de saturação iônica em nossos dados. As densidades obtidas através desse ajuste não diferem significativamente daqueles obtidos anteriormente, através da modelagem linear da corrente de saturação. No entanto essa expressão acima possui a vantagem de ser mais flexível e rápida para obtenção da densidade eletrônica do que a modelagem linear, que foi realizada de modo manual. Para valores elevados de densidade, a teoria OML não é adequada, e densidade eletrônica deve ser obtida pela equação

(5.3) [67].

Obtemos, por questão de completeza, a distribuição do potencial ao longo do eixo da descarga na figura 5.13.

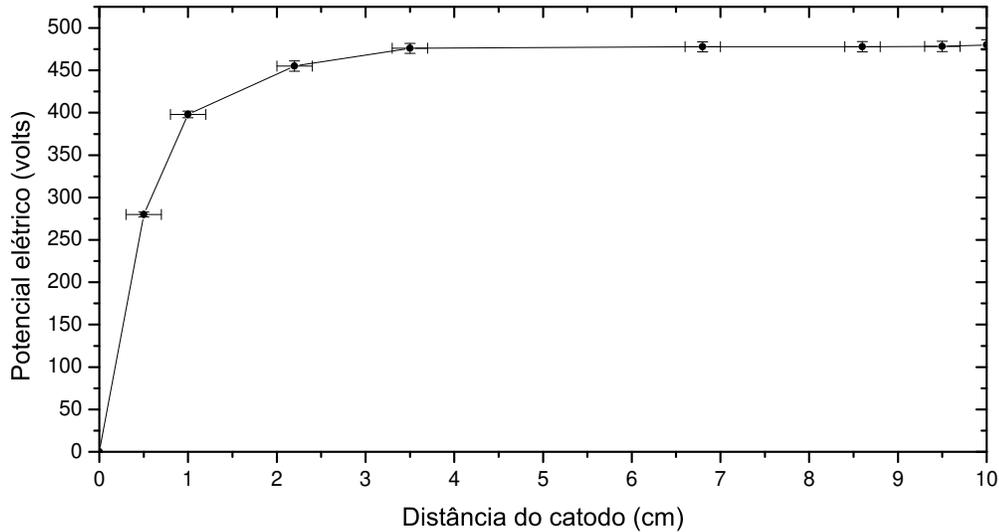


Figura 5.13: Potencial elétrico ao longo da descarga.

Por essa figura, podemos ver nitidamente a queda de potencial próximo ao catodo (queda de catodo), que se desenvolve do catodo até uma distância de 2 cm, onde se concentra a maior parte da tensão elétrica aplicada a descarga.

Para o cálculo da segunda derivada da corrente, utilizou-se o filtro de Savitzky-Golay, que realiza a regressão polinomial de ordem k (k ajustável) em vários segmentos da curva. Além dessa técnica permitir a suavização dos dados da curva-característica, ela fornece também diretamente as derivadas dessa suavização. Há diversos outros modos para realizar o cálculo da segunda derivada, que são descritos mais detalhadamente em [68, 69, 70]. A exemplo, apresentamos a figura 5.14 que mostra a curva I-V da sonda e a segunda derivada da corrente., em um plasma de nitrogênio em 0,1 Torr e 428V.

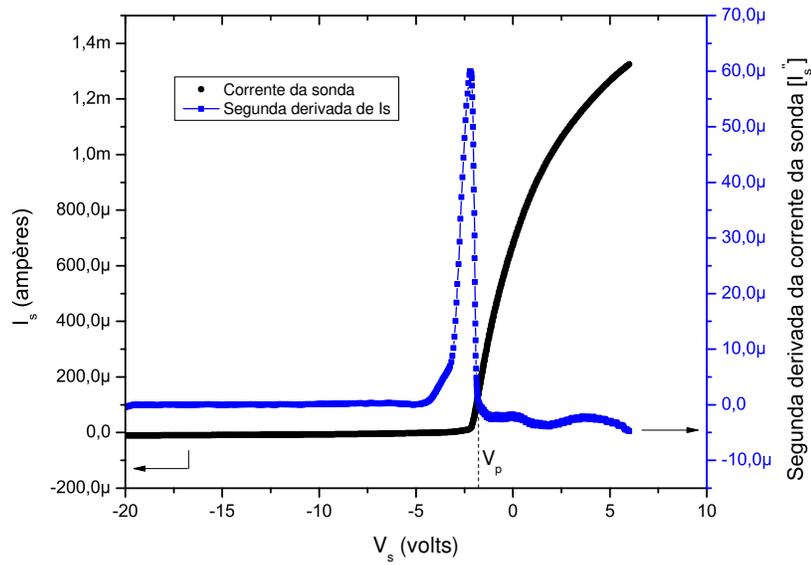


Figura 5.14: Comparação entre a corrente da sonda e a sua segunda derivada em relação a tensão da sonda.

Esperava-se uma transição mais abrupta da segunda derivada próximo quando a tensão está próxima ao potencial de plasma. Embora a transição ocorra, e a derivada segunda se anule no potencial de plasma, como esperado, ela é mais lenta do que usualmente é registrado em outros trabalhos. O resultado da função distribuição dessa curva é apresentada na figura 5.15.

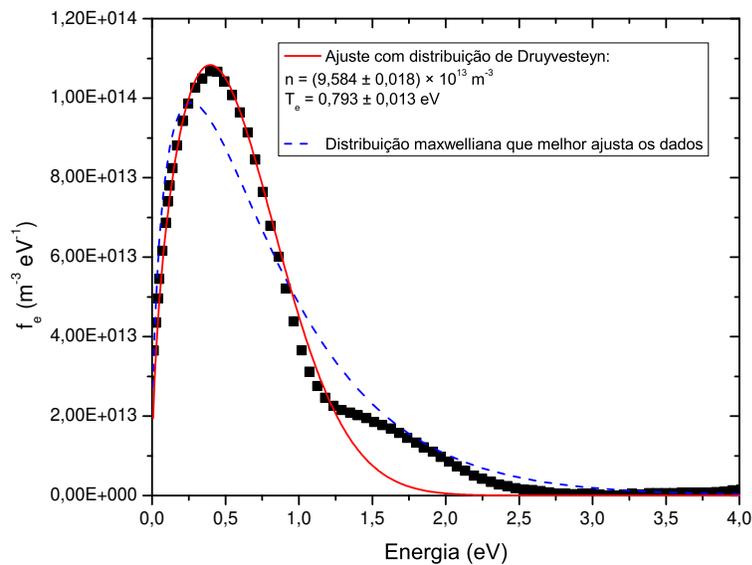


Figura 5.15: Comparação entre a corrente da sonda e a sua segunda derivada em relação a tensão da sonda.

A densidade eletrônica total, que seria a integral dessa curva, resulta em $1,05 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ semelhante ao obtido pela análise da corrente de saturação iônica.

Como vimos acima, o plasma formado na máquina RFDC apresenta densidades relativamente baixas em relação a outros tipos de descargas luminescentes. Um dos motivos para isso, que teve como consequência a dificuldade da aplicação de técnicas espectroscópicas de diagnósticos e da segunda derivada da corrente de Langmuir, é a baixa potência entregue pelo eletrodos à descarga. Em descargas de nitrogênio a 0,2 Torr e 400 V com o eletrodo maior, a corrente da descarga dificilmente ultrapassava 10 mA. Ou seja, a potência entregue ao plasma não ultrapassava os 4 W, que é uma potência baixa comparada com descargas típicas de RF.

6 Conclusão

Com o estudo desenvolvido, verificamos que a lei de escalas proposta na literatura é adequada, e descreve relativamente bem a condição de ruptura em gases, com diferentes dimensões, em uma faixa limitada da razão d/R , isto é, para $d/R < 4$ aproximadamente. Acima desse limiar, a relação deixa de ser válida, especialmente quando a descarga é restrita em um tubo de vidro pouco maior do que o diâmetro do eletrodo. Além disso, os coeficientes obtidos experimentalmente podem diferir significativamente dos valores encontrados na literatura, quando as condições das descargas não são idênticas, i.e., os coeficientes de ajuste da lei de escala são diferentes quando da presença do vidro externo próximo aos eletrodos e sem o vidro próximo.

A influência da difusão dos elétrons foi modelada e confrontada com dados experimentais, dos quais verificou-se adequada para descrever as condições de ruptura apenas em casos particulares, como na ruptura do nitrogênio e oxigênio. Quando da sua não-validade, outros fatores como acumulação de cargas sobre a parede de vidro, bem como distorção do campo elétrico, devido a efeitos de bordas, podem ter um papel importante.

Reforçamos a importância na sistematização para aquisição das curvas de Paschen, visto que a variação da pressão e da distância entre eletrodos não resultam em condições equivalentes de descargas quando a d/R for da ordem da unidade ou maior. Recomendamos que as curvas de Paschen, devido aos efeitos difusivos discutidos no trabalho, sejam sempre tomadas fixando-se a distância e variando-se a pressão do gás.

Analisamos os espectros de emissão da descarga luminescente de vários gases, identificando suas linhas de emissões, e as transições a elas associadas por meio de um espectrômetro pequeno (HR400) e outro de médio porte (Shamrock 303i da Andor). Realizamos uma varredura das linhas de emissão ao longo do eixo da descarga, onde identificamos as regiões de maiores intensidades e como a intensidade luminosa se distribui ao longo da descarga para diferentes comprimentos de onda. Para o nitrogênio em particular, verificamos que as linhas de emissões se tornam mais intensas com o aumento da tensão e da pressão da descarga, onde a linha espectral de 391,44 nm, associada a uma transição do gás nitrogênio ionizado uma vez, é fortemente favorecida nesse processo. Apesar das limitações em relação as linhas visíveis de emissão no hélio, que impossibilitaram estimar a temperatura eletrônica no hélio,

pudemos determinar com certa confiança a temperatura eletrônica e vibracional do nitrogênio com auxílio do programa de simulação Specair.

Com a sonda de Langmuir, obtivemos as curvas características I–V tanto manualmente quanto com um sistema de aquisição de dados automatizado implementado em nosso laboratório. Por ambos métodos fomos capazes de estimar a temperatura e densidade eletrônica ao longo da coluna de plasma. Tanto para o plasma de argônio quanto para o de nitrogênio, onde foram realizados as medidas com a sonda eletrostática, os valores de temperaturas eletrônicas observados foram de aproximadamente 2 eV no centro do plasma, cujo valor decai rapidamente para aproximadamente 1 eV a medida que se afasta do centro da descarga. De modo semelhante, para os dois tipos de gases, as densidades eletrônicas medidas se encontram entre 10^{14} e 10^{15} m⁻³. Esses parâmetros caracterizam o plasma formado pela máquina como sendo pouco energético, o que é justificado face a baixa potência entregue ao plasma pela descarga.

Os resultados aqui apresentados representam apenas uma pequena porção dos trabalhos que poderão ser desenvolvidos e melhorados na máquina RFDC. Dentre as possibilidades de trabalho futuro estão os avanços no estudo da região de coluna positiva utilizando a sonda de Langmuir, para melhor entendimento da formação e manutenção das estrias. Particularmente em relação a sonda de Langmuir, é necessário uma verificação mais detalhada das limitações na obtenção da segunda derivada da curva característica e na possibilidade de obtenção da função distribuição de energia. Em especial, fazer uso da sonda em um plasma mais energético, e, nesse ponto, a região de coluna positiva poderia ser uma fonte adequada.

Além disso, há a possibilidade de estudar as descargas de radiofrequência e descargas de campos cruzados, que possuem importantes aplicações industriais. É possível ainda o estudo do desenvolvimento temporal e espacial da transição da descarga de Townsend para a luminescente, bastando adequar a fonte para que ela produza tensões pulsadas, através de, por exemplo, algum amplificador de potência em combinação com um circuito eletrônico simples de controle.

Referências

- 1 HOWATSON, A. M. *An Introduction to Gas Discharge*. Oxford: Pergamon Press, 1965. 233 p.
- 2 MEEK, J. M.; CRAGGS, J. D. *Electrical Breakdown of Gases*. Oxford: Clarendon Press, 1953. 507 p.
- 3 RAIZER, Y. P. *Gas Discharge Physics*. Berlim: Springer-Verlag, 1991. 449 p.
- 4 TREUMANN, R. A.; KLOS, Z.; PARROT, M. Physics of Electric Discharges in Atmospheric Gases: An Informal Introduction. *Space Science Reviews*, Springer Netherlands, v. 137, n. 1, p. 133–148, 2008. ISSN 0038-6308. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11214-008-9355-y>>.
- 5 BROWN, S. C. A Short History of Gaseous Electronics. In: HIRSH, M. N.; OSKAM, H. J. (Ed.). *Gaseous Electronics*. Nova York: Academic Press, 1978. v. 1, p. 1–18.
- 6 THOMSON, J. J. *Conduction of electricity through gases*. 2^a. ed. Cambridge: University Press, 1906. 678 p.
- 7 ENGEL, A. von. *Ionized Gases*. 2^a. ed. Oxford: Clarendon Press, 1965. 325 p.
- 8 ANDERS, A. Tracking down the origin of arc plasma science I. Early pulsed and oscillating discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 31, n. 5, p. 1052–1059, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/TPS.2003.815476>>.
- 9 BENJAMIN, P. *A History of Electricity*. Nova Yorque: John Wiley & Sons, 1898. 611 p.
- 10 MEYER, H. W. *A History of Electricity and Magnetism*. Norwalk, Connecticut: Burndy Library, 1972. 325 p.
- 11 COULOMB, C.-A. de. Troisième mémoire sur l'électricité et le magnétisme. *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*, Paris, p. 612–638, 1785.
- 12 GUERICKE, O. von. *Experimenta nova (ut vocantur) magdeburgica de vacuo spatio*. Amsterdã: [S.n.], 1672. 244 p.
- 13 WHITTAKER, E. T. *A history of theories of ether and electricity: The classical theories*. 1st. ed. London: Thomas Nelson and Sons, 1951. 434 p.
- 14 VOLTA, A. On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 90, p. 403–431, 1800. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rstl.1800.0018>>.

- 15 ANDERS, A. Tracking down the origin of arc plasma Science-II. Early continuous discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 31, n. 5, p. 1060–1069, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/TPS.2003.815477>>.
- 16 PLÜCKER, J. Abstract of a Series of Papers and Notes Concerning the Electric Discharge through Rarefied Gases and Vapours. *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 10, p. 256–269, 1859. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rspl.1859.0051>>.
- 17 THOMSON, J. J. *The discharge of electricity through gases*. Westminster: Archibald Constantable & Co., 1898. 203 p.
- 18 BUCHWALD, J. Z.; WARWICK, A. *Histories of the Electron: The Birth of Microphysics*. Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, 2001. 514 p.
- 19 PASCHEN, F. Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. *Annalen der Physik und Chemie*, v. 273, n. 5, p. 69–96, 1889. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.18892730505>>.
- 20 TOWNSEND, J. S. *The theory of ionization of gases by collision*. Oxford: Constable & Company, 1910. 88 p.
- 21 LANGMUIR, I. Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 14, n. 8, p. 637–641, 1928. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.14.8.627>>.
- 22 BITTENCOURT, J. A. *Fundamentals of Plasma Physics*. 2^a. ed. São José dos Campos: [s.n.], 1995. 676 p.
- 23 KRALL, N. A.; TRIVELPIECE, A. W. *Principles of Plasma Physics*. Nova York: McGraw-Hill, 1973. 674 p.
- 24 KREMER, G. M. *An Introduction to the Boltzmann Equation and Transport Processes in Gases*. Berlin: Springer-Verlag, 2010. 303 p.
- 25 BROK, W. J. M. *Modelling of Transient Phenomena in Gas Discharges*. 192 f. Tese (Doutorado em Física) — Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2005.
- 26 LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. 2^a. ed. Nova York: Wiley, 2005. 757 p.
- 27 HUXLEY, L. G.; CROMPTON, R. W. *The Diffusion and Drift of Electrons in Gases*. Nova York: John Wiley & Sons, 1974. 669 p.
- 28 HUXLEY, L. G. H.; CROMPTON, R. W.; ELFORD, M. T. Use of the parameter E/N . *British Journal of Applied Physics*, v. 17, n. 9, p. 1237, 1966. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0508-3443/17/9/119>>.

- 29 FARIAS, E. E. *Estudo do Plasma produzido por descarga elétrica no limiar da transição Townsend–“glow”*. 83 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 206.
- 30 TOWNSEND, J. S. *Electricity in Gases*. Oxford: Oxford University Press, 1915. 496 p.
- 31 RUE, W. de la; MULLER, H. W. Experimental Researches on the Electric Discharge with the Chloride of Silver Battery. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 171, p. 109, 1880. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rstl.1880.0004>>.
- 32 CARR, W. R. On the Laws Governing Electric Discharges in Gases at Low Pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 201, p. 403–43, 1903. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1903.0020>>.
- 33 TOWNSEND, J. S.; MCCALLUM, S. P. Electrical properties of neon. *Philosophical Magazine Series 7*, v. 6, n. 38, p. 857–878, 1928.
- 34 MCCALLUM, S. P.; KLATZOW, D. Deviations from Paschen’s Law. *Philosophical Magazine Series 7*, v. 17, n. 111, p. 291–297, 1934.
- 35 FRICKE, H. Die Durchschlagspannung von extrem reinem und trockenem Wasserstoff und Sauerstoff bei Drucken von 1 bis 60 Tor und Abständen von 1 bis 35 mm und ihre Abweichung vom Paschenschen Gesetz. *Zeitschrift für Physik*, v. 86, p. 464–478, jul. 1933. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01341362>>.
- 36 NASSER, E. *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*. Nova York: John Wiley & Sons, 1971. 456 p.
- 37 DRUYVESTYEN, M. J.; PENNING, F. M. The Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 12, n. 2, p. 87–174, abr. 1940. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.12.87>>.
- 38 CROWE, R. W.; BRAGG, J. K.; THOMAS, V. G. Space Charge Formation and the Townsend Mechanism of Spark Breakdown in Gases. *Physical Review*, American Physical Society, v. 96, n. 1, p. 10–14, out. 1954. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.96.10>>.
- 39 HEYMANN, F. G. Breakdown in Cold-Cathode Tubes at Low Pressure. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, v. 63, n. 1, p. 25–41, 1950. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0370-1301/63/1/305>>.
- 40 TIRUMALA, R.; GO, D. B. An analytical formulation for the modified Paschen’s curve. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 97, p. 151502, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3497231>>.
- 41 GO, D. B.; POHLMAN, D. A. A mathematical model of the modified Paschen’s curve for breakdown in microscale gaps. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 107, n. 10, p. 103303–103312, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3380855>>.

- 42 BURCH, D. S.; HUXLEY, L. G. H. The Influence of Diffusion on the Townsend Discharge in a Uniform Electric Field. *Australian Journal of Physics*, v. 20, n. 6, p. 625–632, 1967. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.96.10>>.
- 43 KOLOBOV, V. I.; FIALA, A. Transition from a Townsend discharge to a normal discharge via two-dimensional modeling. *Physical Review E*, v. 50, n. 4, p. 3018–3032, Oct 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.50.3018>>.
- 44 LISOVSKIY, V. A.; YAKOVIN, S. D.; YEGORENKOV, V. D. Low-pressure gas breakdown in uniform dc electric field. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 33, p. 2722–2730, nov. 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/33/21/310>>.
- 45 PHELPS, A. V. Abnormal glow discharges in Ar: experiments and models. *Plasma Sources Science and Technology*, v. 10, n. 2, p. 329, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/10/2/323>>.
- 46 LISOVSKIY, V.; KOVAL, V.; YEGORENKOV, V. Dc breakdown of low pressure gas in long tubes. *Physics Letters A*, v. 375, n. 19, p. 1986 – 1989, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2011.03.035>>.
- 47 COORAY, V. *The Lightning Flash*. Londres: IET, 2008. 574 p.
- 48 LOEB, L. B.; MEEK, J. M. *The mechanism of the electric spark*. Stanford: Stanford University Press, 1940.
- 49 FRANKLIN, R. N. *Plasma Phenomena in Gas Discharges*. Oxford: Clarendon Press, 1976. 249 p.
- 50 FANTZ, U. Basics of plasma spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, v. 15, n. 4, p. 137–147, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/15/4/S01>>.
- 51 KUNZE, H.-J. *Introduction to Plasma Spectroscopy*. Berlim: Springer-Verlag, 2009. 242 p.
- 52 HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopy*. 4^a. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 452 p.
- 53 LEVINE, I. N. *Molecular Spectroscopy*. Nova York: John Wiley & Sons, 1975. 491 p.
- 54 ZAIDEL A. N.; SHREIDER, E. Y. *Vacuum ultraviolet spectroscopy*. Londres: Ann Arbor - Humphrey Science Publishers, 1970. 491 p.
- 55 OCHI, S. t. *Charge-Coupled Device Technology*. [S.l.]: CRC Press, 1997. 202 p.
- 56 GRIEM, H. R. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 1997 p.

- 57 RALCHENKO, Y. et al. *NIST Atomic Spectra Database*. 1980. Versão 3.1.5 [Online]. Disponível em : <<http://physics.NIST.gov/asd3>>. Acesso em: 4 de outubro 2009. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- 58 PEARSE, R. W. B.; GAYDON, A. G. *The Identification of Molecular Spectra*. Londres: Chapman and Hall, 1976.
- 59 LANGMUIR, I.; H, M.-S. Positive ion currents in the positive column of the mercury arc. *Gen. Elec. Rev.*, v. 27, 1923.
- 60 MOTT-SMITH, H. M.; LANGMUIR, I. The Theory of Collectors in Gaseous Discharges. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 28, n. 4, p. 727–763, out. 1926. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.28.727>>.
- 61 SCHOTT, L. Electrical Probes. In: LOCHTE-HOLTGREVEN, W. (Ed.). *Plasma Diagnostics*. Amsterdã: North-Holland Publishing, 1968. p. 668–731.
- 62 DEMIDOV, V. I.; RATYNSKAIA, S. V.; RYPDAL, K. Electric probes for plasmas: The link between theory and instrument. *Review of Scientific Instruments*, v. 73, n. 10, p. 3409–3439, 2002.
- 63 BOYD, T. J. M.; SANDERSON, J. J. *The Physics of Plasmas*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. 532 p.
- 64 DRUYVESTYEN, M. J. Der Niedervoltbogen. *Zeitschrift für Physik*, v. 64, p. 781–798, set. 1930. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01773007>>.
- 65 CANAL, G. P. *Desenvolvimento e Caracterização de um Dispositivo de Limpeza a Plasma para Processos em Nanotecnologia*. 231 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2009.
- 66 CHEN, F. F. Langmuir probes in RF plasma: surprising validity of OML theory. *Plasma Sources Science and Technology*, v. 18, n. 3, p. 035012, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/18/3/035012>>.
- 67 CHEN, F. F. Langmuir probe analysis for high density plasmas. *Physics of Plasmas*, AIP, v. 8, n. 6, p. 3029–3041, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1368874>>.
- 68 MAGNUS, F.; GUDMUNDSSON, J. T. Digital smoothing of the Langmuir probe I-V characteristic. *Review of Scientific Instruments*, AIP, v. 79, n. 7, p. 073503, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2956970>>.
- 69 GUTIERREZ-TAPIA, C.; FLORES-LLAMAS, H. A comparative analysis of the electron energy distribution function obtained by regularization methods and by a least-squares fitting. *Physics of Plasmas*, AIP, v. 11, n. 11, p. 5102–5107, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1802435>>.

- 70 DIAS, F. M.; POPOV, T. EEDF probe measurements: differentiation methods, noise, and error. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 63, n. 1, p. 012005, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/63/1/012005>>.
- 71 STRINGANOV, A. R.; SVENTITSKII, N. S. *Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms*. 4^a. ed. Nova York: IFI/Plenum, 1968.

Apêndice A – Configuração do campo elétrico

Utilizando o método de elementos finitos, avaliamos a distribuição do potencial elétrico e do campo elétrico em nossas descargas. O resultado do potencial elétrico e do campo elétrico típico em nossas descargas, antes da ruptura, para uma situação em que $d/R = 4$, é apresentado abaixo.

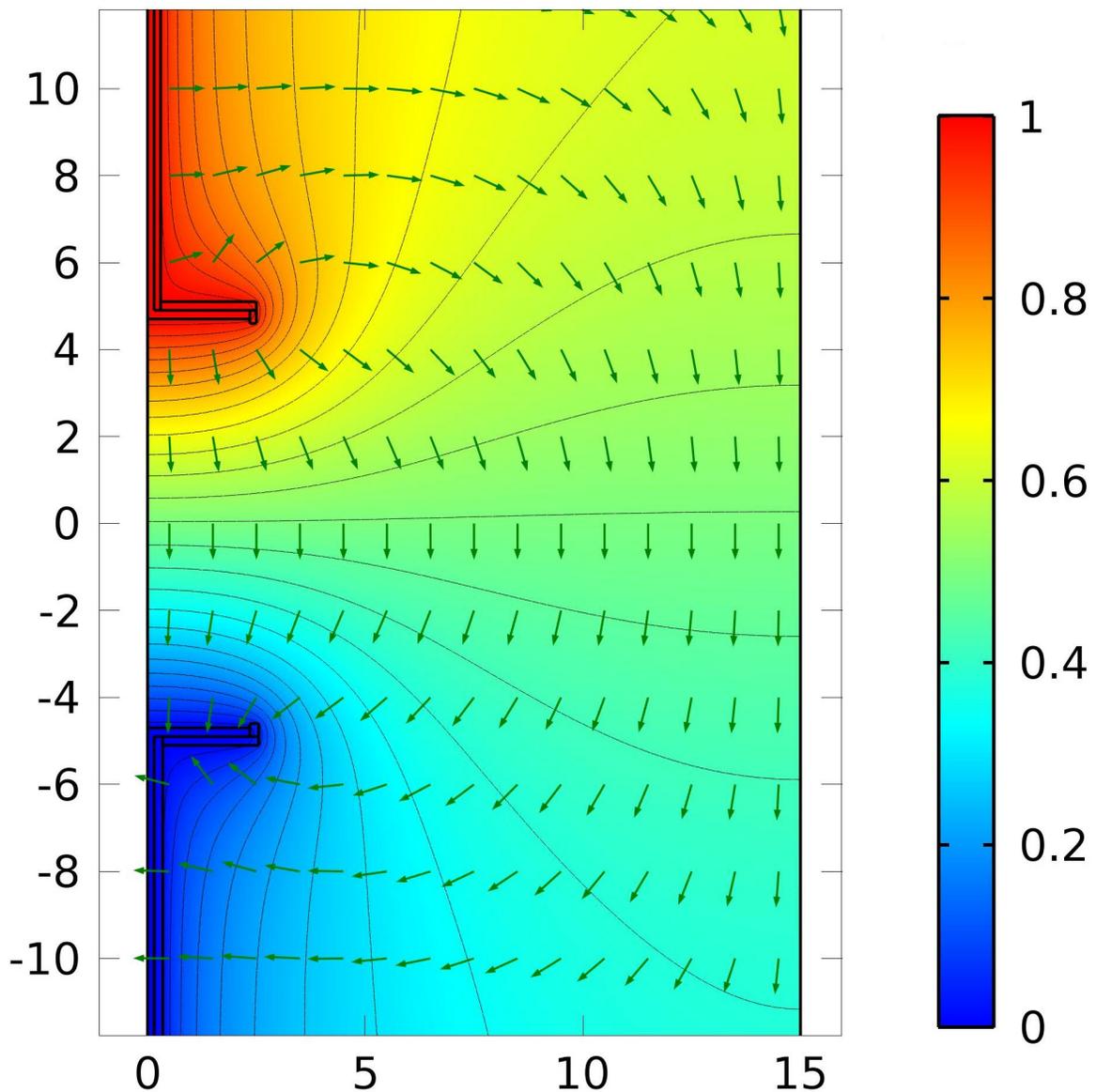


Figura A.1: Configuração do campo e do potencial elétrico com nossos eletrodos. As setas verdes indicam o campo elétrico e as linhas pretas representam as linhas equipotenciais.

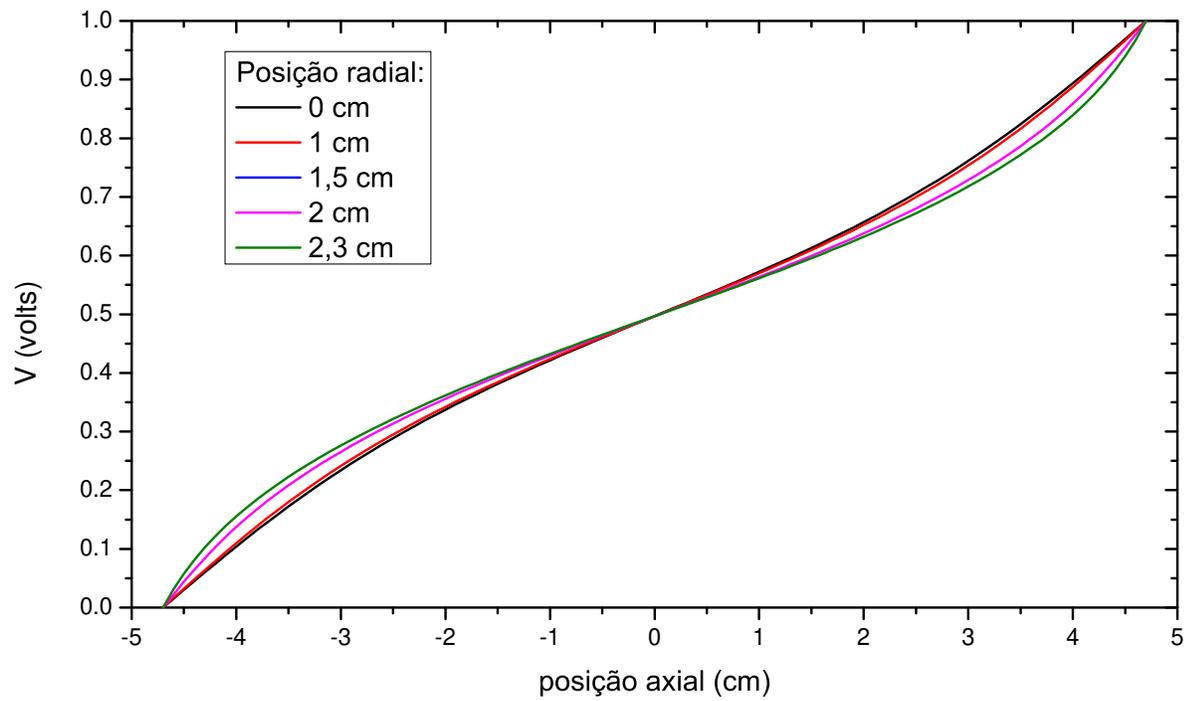


Figura A.2: Configuração do potencial elétrico ao longo da descarga, para várias posições radiais. A medida que se afasta do centro da descarga, os efeitos de bordas tornam-se mais evidentes, conforme pode ser percebido pela curvatura potencial elétrico ao longo da descarga.

Apêndice B – Identificação de espectros atômicos e moleculares

A seguir é apresentada a identificação das linhas de emissão típicas dos gases obtidas através do HR4000. A calibração do comprimento de onda do espectrômetro foi realizada com de uma lâmpada de mercúrio-argônio.

B.1 Espectro do hélio

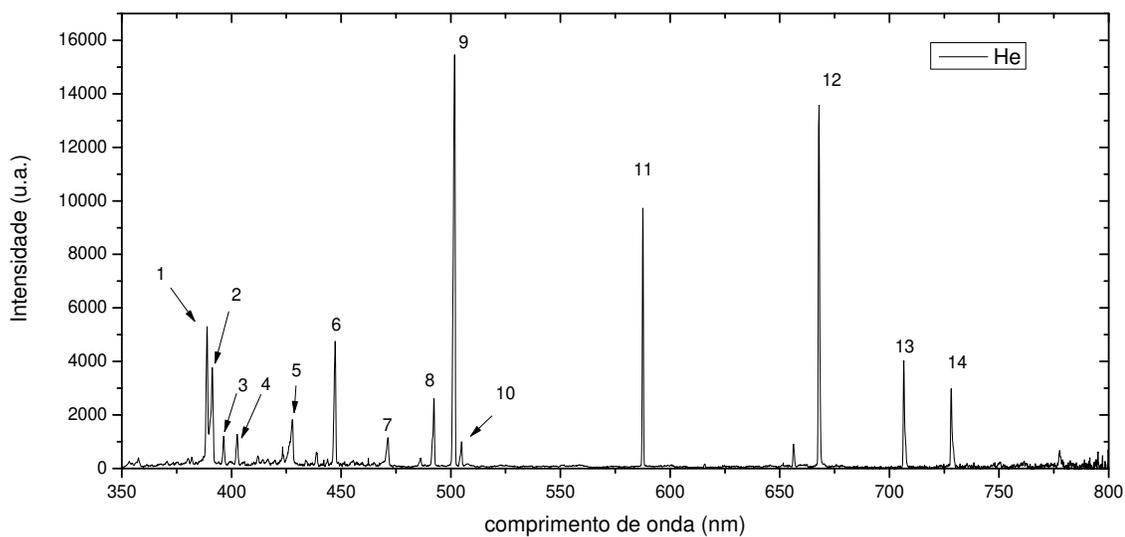


Figura B.1: Espectro de emissão de hélio.

Tabela B.1: Linhas de emissão do hélio e os valores tabelados[57, 71].

Pico	Intensidade (u.a.)	λ_{medido} (nm)	$\lambda_{\text{tabelado}}$ (nm)	Transição
1	5304	388,87	388,865 He I	$1s2s - 1s3p$
2	3771	391,26	391,44 N ₂	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$
3	1198	396,42	396,473 He I	$1s2s - 1s4p$
4	1275	402,63	402,619 He I	$1s2p - 1s5d$
5	1826	427,5	427,81 N ₂	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$
6	4748	447,24	447,148 He I	$1s2p - 1s4d$
7	1154	471,39	471,315 He I	$1s2p - 1s4s$
8	2616	492,28	492,193 He I	$1s2p - 1s4d$
9	15461	501,77	501,568 He I	$1s2s - 1s3p$
10	998	504,85	504,774 He I	$1s2p - 1s4s$
11	9726	587,57	587,562 He I	$1s2p - 1s3d$
12	13579	667,88	667,815 He I	$1s2p - 1s3d$
13	4020	706,56	706,519 He I	$1s2p - 1s3s$
14	4020	728,17	728,135 He I	$1s2p - 1s3s$

A notação espectroscópica apresenta o nome do elemento seguido de um numeral romano: para o átomo neutro, o numeral é I, para o átomo ionizado uma vez, II, e assim por diante. A distinção é relevante pois a distribuição dos níveis de energia em átomos multieletrônicos depende da quantidade de elétrons presente, e portanto, influenciando a diferença entre níveis energéticos do átomo.

B.2 Espectro do argônio

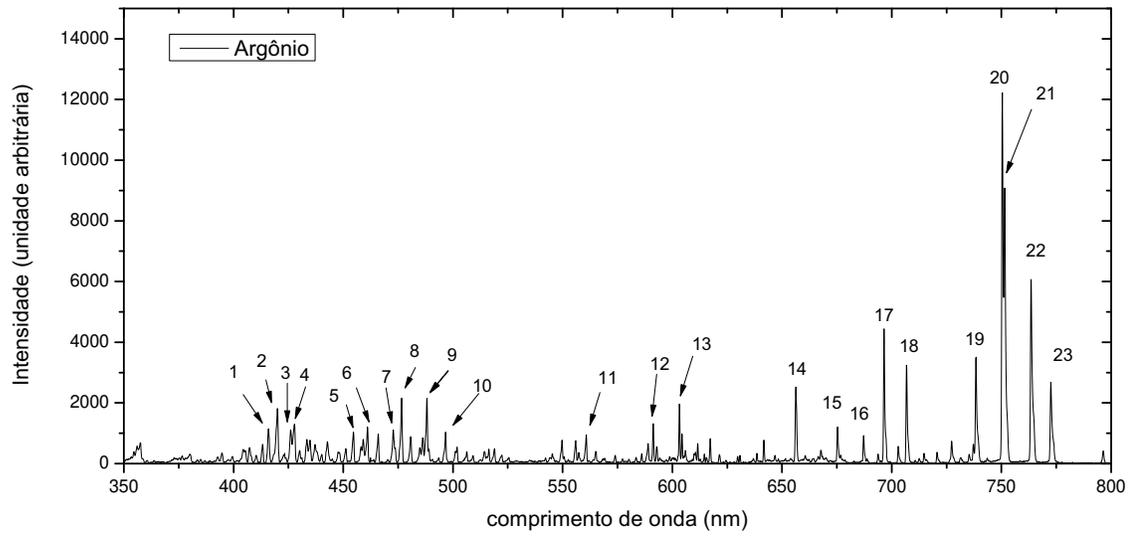


Figura B.2: Espectro de emissão do argônio.

Tabela B.2: Linhas de emissão do argônio e os valores tabelados [57, 71].

Pico	Intensidade (u.a.)	λ_{medido} (nm)	$\lambda_{\text{tabelado}}$ (nm)	Transição
1	1147	415,94	415,859 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5p$
2	1815	420,02	420,067 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5p$
3	1112	426,06	425,936 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})5p$
4	1297	427,76	427,753 Ar II	$3s^23p^4(^1D)4s - 3s^23p^4(^1D)4p$
5	1035	454,66	454,505 Ar II	$3s^23p^4(^3P)4s - 3s^23p^4(^3P)4p$
6	1203	461,02	460,957 Ar II	$3s^23p^4(^1D)4s - 3s^23p^4(^1D)4p$
7	1111	472,81	472,687 Ar II	$3s^23p^4(^3P)4s - 3s^23p^4(^3P)4p$
8	2157	476,69	476,487 Ar II	$3s^23p^4(^3P)4s - 3s^23p^4(^3P)4p$
9	2147	488,16	487,986 Ar II	$3s^23p^4(^3P)4s - 3s^23p^4(^3P)4p$
10	1038	496,64	496,508 Ar II	$3s^23p^4(^3P)4s - 3s^23p^4(^3P)4p$
11	946	560,79	560,673 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5d$
12	1318	591,31	591,209 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4d$
13	1957	603,22	603,213 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5d$
14	2518	656,36	?	-
15	1204	675,37	675,283 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4d$
16	928	687,17	687,129 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4d$
17	4439	696,53	696,543 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$
18	3240	706,68	706,722 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$
19	3503	738,44	738,398 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$
20	12222	750,42	750,387 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$
21	9080	751,48	751,465 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$
22	6065	763,51	763,511 Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$
23	2673	772,47	772,376 Ar I	$2s^22p^2(^3P)4p - 2s^22p^2(^1D)3d$

B.3 Espectro do nitrogênio

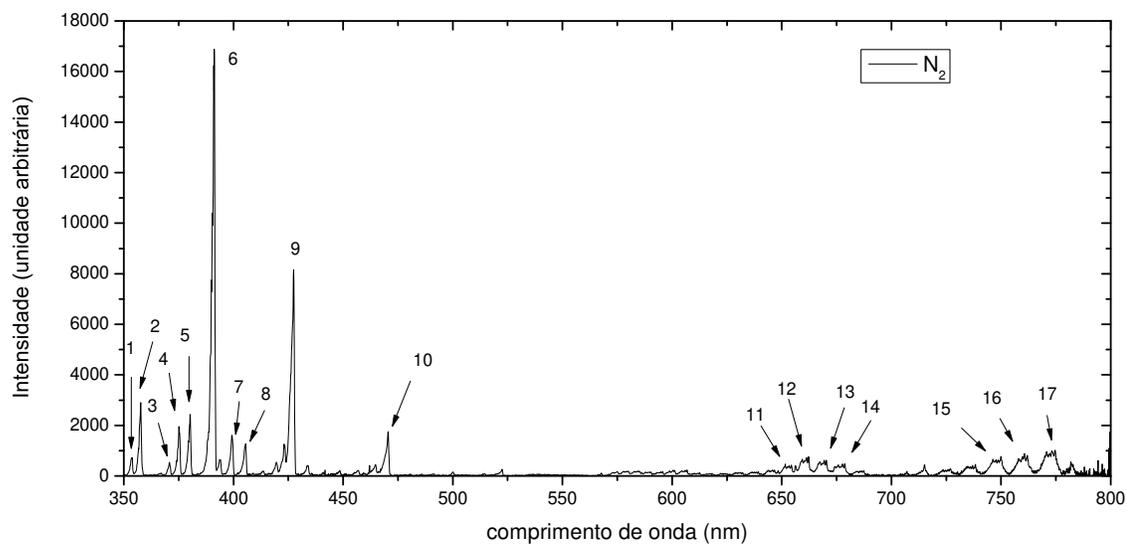


Figura B.3: Espectro de emissão do nitrogênio (N_2).

Tabela B.3: Linhas de emissão do nitrogênio e os valores tabelados [57, 58].

Pico	Intensidade (ua)	λ_{medido} (nm)	$\lambda_{\text{tabelado}}$ (nm)	Sistema/Transição	Banda
1	678	353,63	353,67 N ₂	$C^3\Pi_u, \nu_C \rightarrow B^3\Pi_g, \nu_B$	1-2
2	2904	357,6	357,69 N ₂	$C^3\Pi_u, \nu_C \rightarrow B^3\Pi_g, \nu_B$	0-1
3	543	370,82	371,05 N ₂	$C^3\Pi_u, \nu_C \rightarrow B^3\Pi_g, \nu_B$	2-4
4	1953	375,17	375,54 N ₂	$C^3\Pi_u, \nu_C \rightarrow B^3\Pi_g, \nu_B$	1-3
5	2430	380,32	380,49 N ₂	$C^3\Pi_u, \nu_C \rightarrow B^3\Pi_g, \nu_B$	0-2
6	16878	391,24	391,44 N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+, \nu_{Bi} \rightarrow X^2\Sigma_g^+, \nu_{Xi}$	0-0
7	1605	399,39	399,84 N ₂	$C^3\Pi_u, \nu_C \rightarrow B^3\Pi_g, \nu_B$	1-2
8	1246	405,67	405,94 N ₂	$C^3\Pi_u, \nu_C \rightarrow B^3\Pi_g, \nu_B$	0-3
9	8162	427,76	427,81 N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+, \nu_{Bi} \rightarrow X^2\Sigma_g^+, \nu_{Xi}$	0-1
10	1754	471,00	470,92 N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+, \nu_{Bi} \rightarrow X^2\Sigma_g^+, \nu_{Xi}$	0-2
11	366	654,29	654,48 N ₂	$B^3\Sigma_g^+, \nu_B \rightarrow A^3\Sigma_u^+, \nu_A$	7-4
12	718	662,19	662,36 N ₂	$B^3\Sigma_g^+, \nu_B \rightarrow A^3\Sigma_u^+, \nu_A$	6-3
13	620	670,42	670,48 N ₂	$B^3\Sigma_g^+, \nu_B \rightarrow A^3\Sigma_u^+, \nu_A$	5-2
14	583	678,75	670,86 N ₂	$B^3\Sigma_g^+, \nu_B \rightarrow A^3\Sigma_u^+, \nu_A$	6-3
15	190	750,19	750,39 N ₂	$B^3\Sigma_g^+, \nu_B \rightarrow A^3\Sigma_u^+, \nu_A$	4-2
16	888	760,42	762,62 N ₂	$B^3\Sigma_g^+, \nu_B \rightarrow A^3\Sigma_u^+, \nu_A$	3-1
17	983	775,25	775,32 N ₂	$B^3\Sigma_g^+, \nu_B \rightarrow A^3\Sigma_u^+, \nu_A$	2-0

B.4 Espectro do oxigênio

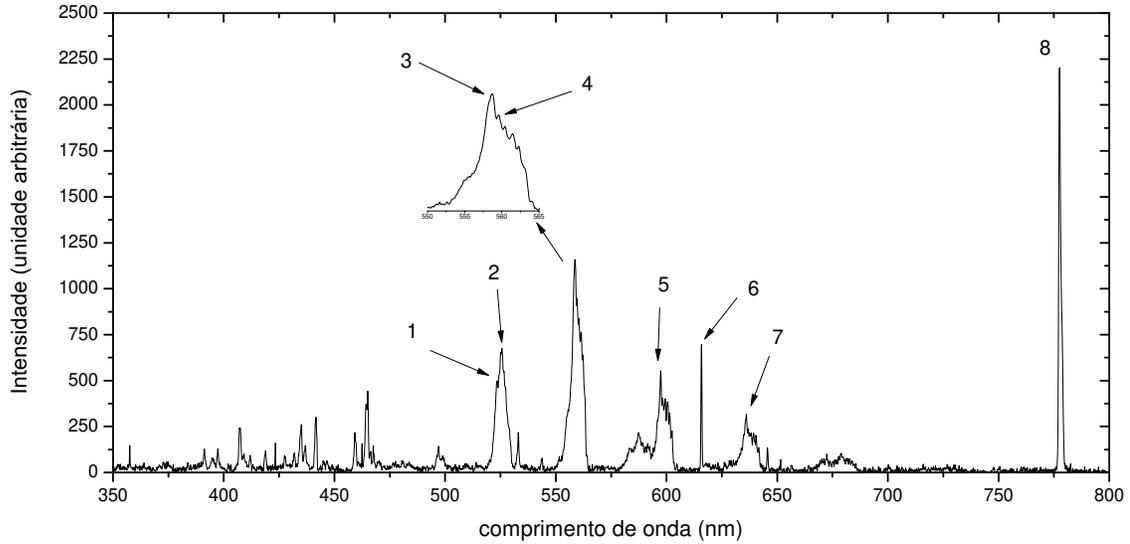


Figura B.4: Espectro de emissão do oxigênio (O_2).

Tabela B.4: Linhas de emissão do oxigênio e os valores tabelados [57, 58].

Pico	Intensidade (ua)	λ_{medido} (nm)	$\lambda_{\text{tabelado}}$ (nm)	Sistema/Transição	Banda
1	500	523,61	523,4 O_2^+	$b^4\Sigma_g^+ - a^4\Pi_u$	7-5
2	675	525,64	525,9 O_2^+	$b^4\Sigma_g^+ - a^4\Pi_u$	4-2
3	1159	558,66	557,734 O I	$2s^22p^4 - 2s^22p^4$	-
4	950	559,66	559,75 O_2^+	$b^4\Sigma_g^+ - a^4\Pi_u$	2-1
5	525	597,39	597,34 O_2^+	$b^4\Sigma_g^+ - a^4\Pi_u$	1-1
6	696	615,83	615,818 O I	$2s^22p^3(^4S^\circ)3p - 2s^22p^3(^4S^\circ)4d$	-
7	317	636.11	636.634 O I	$2s^22p^3(^4S^\circ)3p - 2s^22p^3(^4S^\circ)4d$	-
8	2202	777,57	777,539 O I	$2s^22p3(^4S^\circ)3s - 2s^22p^3(^4S^\circ)3p$	-

B.5 Espectro do dióxido de carbono

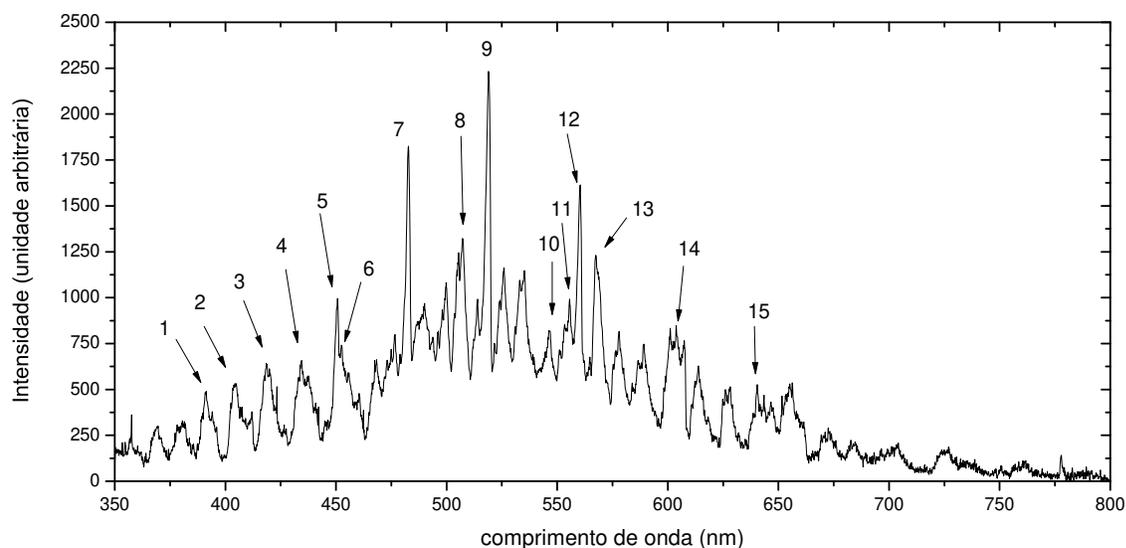


Figura B.5: Espectro de emissão do dióxido de carbono.

Tabela B.5: Linhas de emissão do dióxido de carbono e os valores tabelados [57, 58].

Pico	Intensidade (ua)	λ_{medido} (nm)	$\lambda_{\text{tabelado}}$ (nm)	Sistema/Transição	Banda
1	489	391,3	391,2 CO ₂	$^1B_2 - X^1\Sigma^+$?
2	532	404,25	404,5 CO ₂	$^1B_2 - X^1\Sigma^+$?
3	642	418,46	418,84 CO	$d^3\Delta - a^3\Pi$	10-1
4	654	434,32	434,4 CO ₂	$^1B_2 - X^1\Sigma^+$?
5	950	450,75	450,55 CO	$d^3\Delta - a^3\Pi$	10-2
6	741	452,44	452,4 CO	$d^3\Delta - a^3\Pi$?
7	1824	482,73	482,35 CO	$d^3\Delta - a^3\Pi$?
8	1322	507,25	507,21 CO ⁺	$d^3\Delta - a^3\Pi$	1-1
9	2232	519,12	519,82 CO ₂	$^1B_2 - X^1\Sigma^+$?
10	821	546,27	546,14 CO ⁺	$A^2\Pi - X^2\Sigma$?
11	992	555,6	555,41 CO	$d^3\Delta - a^3\Pi$?
12	1614	560,39	560,373 C I	$2s^22p^3p - 2s^22p^8s$	-
13	1230	567,42	507,09 CO	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$?
14	848	603,83	603,7 CO	$d^3\Delta - a^3\Pi$?
15	526	640,4	640,5 CO ⁺	$d^3\Delta - a^3\Pi$?

Apêndice C – Sonda de Langmuir: complemento

C.1 Formação da bainha

Consideremos uma bainha unidimensional, não-colisional, com uma distribuição maxwelliana de elétrons com temperatura T_e , íons frios ($T_i = 0$), e $n_e(x=0) = n_i(x=0)$ na região de interface plasma-bainha, onde definimos nesse ponto como potencial nulo. Nessa região de interface, definimos que os íons tenham a velocidade u_s .

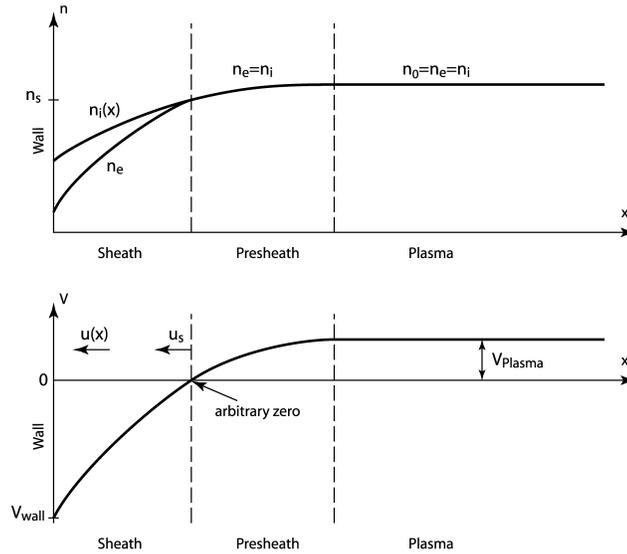


Figura C.1: Diagrama simplificado da densidade e potencial elétrico aproximados na bainha.

Da conservação de energia do íons, temos

$$\frac{1}{2}m_i u^2(x) = \frac{1}{2}m_i u_s^2 + qV(x) \quad (\text{C.1})$$

Além disso, da continuidade do fluxo de íons, como não há ionização na bainha,

$$n_i(x)u(x) = n_{is}u_s \quad (\text{C.2})$$

onde n_{is} é a densidade de íons na borda da bainha. Resolvendo para u_i em (C.2) e substituindo em (C.1), obtemos

$$n_i = n_{is} \left(1 - \frac{2qV}{Mu_s^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{C.3})$$

Como os elétrons tem uma distribuição maxwelliana, a densidade eletrônica será dada pela relação de Boltzmann:

$$n_e = n_{es} \exp(qV(x)/k_B T_e)$$

Tomando $n_{es} = n_{is} \equiv n_s$ na borda da bainha, e substituindo na equação de Poisson

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0} (n_e - n_i) = \frac{q n_s}{\epsilon_0} \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T_e}\right) - \left(1 - \frac{2qV}{m_i u_s^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{C.4})$$

C.1.1 Critério de Bohm

Expandindo a última equação em primeira ordem de $\frac{qV}{k_B T_e}$ e de $\frac{2qV}{m_i u_s^2} \ll 1$, onde

$$\left(1 - \frac{2qV}{m_i u_s^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{qV(x)}{m_i u_s^2},$$

obtemos

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{q^2 n_s}{\epsilon_0} \left[\frac{1}{k_B T_e} - \frac{1}{m_i u_s^2} \right] V(x) \quad (\text{C.5})$$

E que para que (C.5) não tenha soluções oscilatórias, é necessário que $\frac{1}{k_B T_e} - \frac{1}{m_i u_s^2} > 0$, ou seja

$$u_i \geq \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \equiv u_B$$

que é a chamada velocidade de Bohm.

C.1.2 Determinação da função distribuição

Para os elétrons com uma função distribuição genérica em um plasma isotrópico, a função distribuição pode ser escrita da seguinte forma

$$f_e(\mathbf{v}) d^3 v = f_e(v) v^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

Escrevendo $v_z = v \cos\theta$, podemos reescrever a corrente eletrônica coletada pela sonda (equação 5.6) como

$$I_e = qA \int_{v_{min}}^{\infty} dv \int_0^{\theta_{min}} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi v \cos(\theta) f_e(v) v^2 \sin(\theta)$$

onde $\theta_{min} = \arccos\left(\frac{v_{min}}{v}\right)$ é o ângulo mínimo para que uma partícula com velocidade mínima atinja a sonda. Integrando essa expressão, obtemos

$$I_e = \pi q A \int_{v_{min}}^{\infty} v^3 \left(1 - \frac{v_{min}^2}{v^2}\right) f_e(v) dv$$

Com a mudança de variável

$$\mathcal{E} = \frac{\frac{1}{2} m_e v^2}{q}$$

obtemos

$$I_e = \frac{2\pi q^3}{m_e^2} A \int_{V_p - V_s}^{\infty} \left\{ \left(1 - \frac{V_p - V_s}{\mathcal{E}}\right) f_e[v(\mathcal{E})] \right\} \mathcal{E} d\mathcal{E}.$$

Definindo $V \equiv V_p - V_s$, e lembrando que, se $G = \int_{x_1}^{x_2} g(x_1, x) dx$ então $\frac{\partial G}{\partial x_1} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial g}{\partial x_1} dx - g(x_1, x_1)$, temos que a derivada de I_e em relação a V será:

$$\frac{dI_e}{dV} = -\frac{2\pi q^3}{m_e^2} A \int_V^{\infty} f_e[v(\mathcal{E})] d\mathcal{E}$$

Derivando novamente em relação a V :

$$\frac{d^2 I_e}{dV^2} = \frac{2\pi q^3}{m_e^2} A f_e[v(\mathcal{E})]$$

A função distribuição em termos da energia $f_e(\mathcal{E})$ se relacionada com a função distribuição original por

$$f_e(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 4\pi f_e(v) dv$$

e usando $v(\mathcal{E}) = \sqrt{2e\mathcal{E}/m_e}$, chegamos a

$$f_e(\mathcal{E}) = 2\pi \left(\frac{2q}{m_e}\right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}} f_e[v(\mathcal{E})]$$

Finalmente, substituindo a equação da segunda derivada nesse último resultado obtemos

$$f_e(V) = \frac{2m_e}{q^2 A} \left(\frac{2qV}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{d^2 I_e}{dV^2}$$

Apêndice D – Aquisição de dados da sonda de Langmuir

O programa para aquisição de dados foi escrito em linguagem Python usando as bibliotecas `pylibnidaqmx`^a e o `PyLab`^b. O código pode ser convertido facilmente em linguagem C. Optou-se pelo Python pela maior flexibilidade no que diz respeito a análise e visualização dos dados. Segue abaixo o algoritmo utilizado.

```

1  # -*- coding: utf-8 -*-
2  # do simultaneous analog input and output
3  from pylab import *
4  import nidaqmx
5
6  #Definições do circuito
7  R1 = 10e3
8  std_R1 = R1*0.001
9  Vf = -18.1
10 pressao="0.2"
11 posicao= "5.0"
12 i="1"
13
14 #Configurações
15 analog_input = r'Dev1/ai0,Dev1/ai1' # connect analog input to this terminal customize as you wish
16 samplerate = 2e3 # maior taxa de amostragem permitida pelo NI USB 6009
17 nsamples = 8000
18 samplemode = 'finite' # or 'continuous'
19
20 #Inicio do programa
21 itask = nidaqmx.AnalogInputTask()
22 itask.create_voltage_channel(analog_input, min_val=-10,max_val=10,terminal='diff')
23 itask.configure_timing_sample_clock(rate=samplerate, sample_mode=samplemode, samples_per_channel=nsamples)
24 itask.start()
25 itask.wait_until_done(1.2*nsamples/2e3)
26 rawdata = itask.read()
27 itask.stop()
28 del itask
29
30 V_sonda = ones(nsamples)*Vf+ 4*rawdata[:,0] + rawdata[:,1]
31 I_sonda = rawdata[:,1]/R1
32 data=empty_like(rawdata)
33
34 data[:,0]=V_sonda
35 data[:,1]=I_sonda
36 data=swapaxes(data,0,1)
37
38 np.savetxt(pressao+ "_" + posicao + "_" + i + "_rawdata.txt", rawdata)
39 np.savetxt(pressao+ "_" + posicao + "_" + i + "_data.txt", data)
40 time = arange(0,nsamples/samplerate,1/samplerate)
41 plot(time, rawdata[:,0])
42 plot(time, rawdata[:,1])
43 show()
44 plot(V_sonda, I_sonda)
45 show()

```

^aPara realizar a comunicação, via python, com o driver NI-DAQmx. A biblioteca pode ser encontrada em <http://code.google.com/p/pylibnidaqmx/>.

^b<http://www.scipy.org/PyLab>

D.1 savitzky_golay.py

Algoritmo de Savitzky-Golay usada para o cálculo da segunda derivada. Código-fonte disponível em <http://www.scipy.org/Cookbook/SavitzkyGolay>.

```

1  # -*- coding: utf-8 -*-
2  from pylab import *
3
4  def savitzky_golay(y, window_size, order, deriv=0):
5      r"""Smooth (and optionally differentiate) data with a Savitzky-Golay filter.
6      The Savitzky-Golay filter removes high frequency noise from data.
7      It has the advantage of preserving the original shape and
8      features of the signal better than other types of filtering
9      approaches, such as moving averages techniques.
10     Parameters
11     -----
12     y : array_like, shape (N,)
13         the values of the time history of the signal.
14     window_size : int
15         the length of the window. Must be an odd integer number.
16     order : int
17         the order of the polynomial used in the filtering.
18         Must be less then 'window_size' - 1.
19     deriv: int
20         the order of the derivative to compute (default = 0 means only smoothing)
21     Returns
22     -----
23     ys : ndarray, shape (N)
24         the smoothed signal (or it's n-th derivative).
25     Notes
26     -----
27     The Savitzky-Golay is a type of low-pass filter, particularly
28     suited for smoothing noisy data. The main idea behind this
29     approach is to make for each point a least-square fit with a
30     polynomial of high order over a odd-sized window centered at
31     the point.
32     Examples
33     -----
34     t = linspace(-4, 4, 500)
35     y = exp( -t**2 ) + random.normal(0, 0.05, t.shape)
36     ysg = savitzky_golay(y, window_size=31, order=4)
37     import matplotlib.pyplot as plt
38     plt.plot(t, y, label='Noisy signal')
39     plt.plot(t, exp(-t**2), 'k', lw=1.5, label='Original signal')
40     plt.plot(t, ysg, 'r', label='Filtered signal')
41     plt.legend()
42     plt.show()
43     References
44     -----
45     .. [1] A. Savitzky, M. J. E. Golay, Smoothing and Differentiation of
46         Data by Simplified Least Squares Procedures. Analytical
47         Chemistry, 1964, 36 (8), pp 1627-1639.
48     .. [2] Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing
49         W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery
50         Cambridge University Press ISBN-13: 9780521880688
51     """
52     try:
53         window_size = abs(int(window_size))
54         order = abs(int(order))
55     except ValueError, msg:
56         raise ValueError("window_size and order have to be of type int")
57     if window_size % 2 != 1 or window_size < 1:
58         raise TypeError("window_size size must be a positive odd number")
59     if window_size < order + 2:
60         raise TypeError("window_size is too small for the polynomials order")
61     order_range = range(order+1)
62     half_window = (window_size -1) // 2

```

```
63     # precompute coefficients
64     b = mat([[k**i for i in order_range] for k in range(-half_window, half_window+1)])
65     m = linalg.pinv(b).A[deriv]
66     # pad the signal at the extremes with
67     # values taken from the signal itself
68     firstvals = y[0] - abs(y[1:half_window+1][::-1] - y[0] )
69     lastvals = y[-1] + abs(y[-half_window-1:-1][::-1] - y[-1])
70     y = concatenate((firstvals, y, lastvals))
71     return convolve( m, y, mode='valid')
```