

Experimento 6

INVESTIGAÇÕES EM UM PLASMA DE DESCARGA LUMINESCENTE POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISSÃO

1. Objetivos

Pela análise das linhas de emissão óptica de um plasma de descarga luminescente gerado entre dois eletrodos numa câmara de vácuo, (i) identificar a composição elementar de uma amostra de um metal, (ii) investigar a dependência da intensidade das linhas na tensão aplicada aos eletrodos e no fluxo de gás (argônio) de formação do plasma; (iii) estudar a dependência entre essa tensão e a corrente no plasma.

2. Fundamentos

Quando em um gás em baixa pressão é aplicado um campo elétrico acima de um determinado valor, o gás irá se ionizar (íons e elétrons livres serão formados) e emitir luz. Tem-se então o que chamamos de *plasma*. Para um mesmo gás, existem várias categorias de plasma, dependendo da energia média de seus elétrons e de seus íons. Neste experimento, trataremos de *plasmas de descargas luminescentes* – também chamados de *plasmas frios* – que, tipicamente, são formados por gases em pressões na faixa $10^{-3} - 10^{-1}$ Torr, e por campos elétricos moderados (da ordem de centenas de volt por centímetro).

Uma breve explicação sobre a emissão de luz por um plasma é dada com o auxílio da Fig. 1 que ilustra o processo de excitação-radiação das espécies gasosas (átomos ou moléculas neutras ou ionizadas). O impacto dos elétrons acelerados pelo campo com uma espécie gasosa pode produzir o *bombeamento*, de seus níveis eletrônicos, isto é, a excitação de um nível para outro de maior energia (nível 0 para o nível 2 na figura). A espécie assim excitada, após um intervalo de tempo relativamente curto, se de-excita emitindo um fóton (transição do nível 2 para o 1). Tanto o processo de excitação como o de de-excitação ocorrem entre os diversos níveis eletrônicos de uma molécula. O resultado é a emissão de fótons com diferentes energias que são características de cada espécie e assim sua identificação é possível. Para isso emprega-se um *espectrômetro monocromador óptico* que analisa a luz emitida pela descarga fornecendo um espectro de intensidade em função de comprimento de onda cujos picos correspondem às emissões das espécies na descarga. Essa técnica de análise chama-se de *espectroscopia óptica de emissão* (EOE).

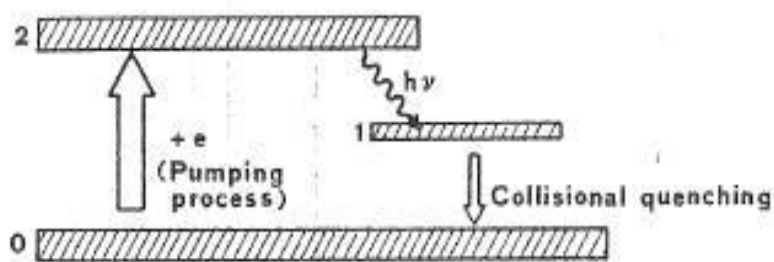


Fig. 1. Processo de excitação-radiação.

3. Sistema Experimental

Emprega-se um sistema de *sputtering* representado esquematicamente na Figura 2. O plasma é gerado entre o canhão (catodo) e o eletrodo aterrado (anodo) por meio de uma fonte de corrente contínua cuja tensão, V_c , negativa (entre 0 e -700 V) e corrente podem ser lidas na própria fonte. Alternativamente, como é o caso neste experimento, a medida da corrente é feita indiretamente pela queda de tensão através do resistor R (ver figura). Na placa inferior do canhão (alvo) pode ser presa uma amostra do metal que se quer identificar; ou então, o metal a identificar constitui o próprio alvo. O gás de formação do plasma, argônio (Ar), é admitido na câmara através de um fluxômetro de massa eletrônico de precisão. A luz do plasma é analisada pelo espectrômetro monocromador controlado pelo programa Ocean Optics SpectraSuite.

Ao se usar Ar na câmara, acompanha a formação do plasma o efeito de *sputtering* do alvo e da amostra de metal (ver figura). Consequentemente, tem-se um plasma de uma mistura de Ar e do vapor dos materiais do alvo e da amostra de metal.

Neste experimento, o metal a identificar é o próprio alvo.

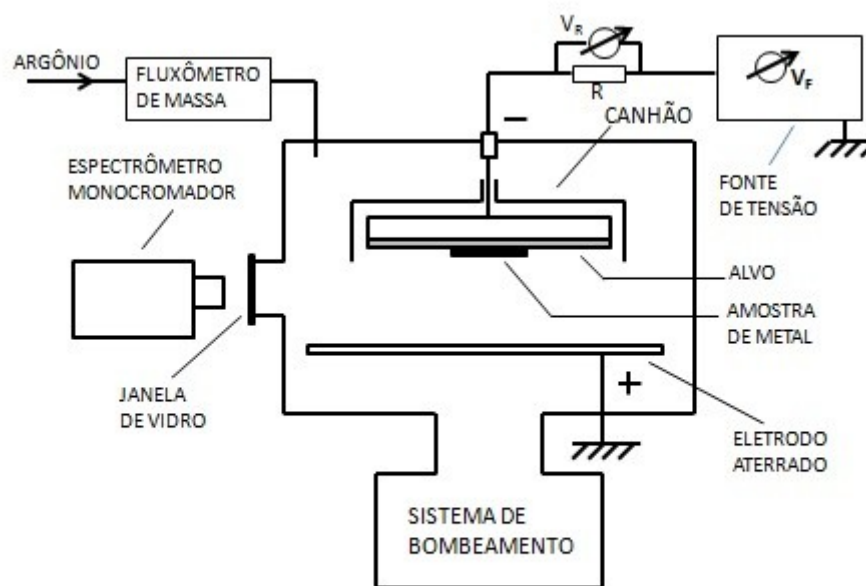


Figura 2. Sistema para análise de plasmas de descarga luminescente.
 V_F – voltímetro da fonte de tensão; V_R – voltímetro para medir a queda de tensão no resistor R .

4. Aquisição de dados

Inicialmente, abra uma pasta para armazenar seus dados (espectros, tabelas) no computador de controle do espectrômetro. A seguir, ligue o espectrômetro e ajuste as escalas dos eixos na tela do computador.

Admita um fluxo de argônio, $F_{Ar} = 30$ sccm na câmara. Mantendo esse fluxo, e partindo da menor tensão para a qual ainda existe plasma, V_C^m , tire vários espectros no intervalo de V_C entre V_C^m e 400 V. Para cada espectro, anote as leituras de V_C e de V_R . Como o valor da resistência do resistor R lhe será dada, a corrente no plasma, I_P , poderá ser determinada.

Ajuste um outro fluxo de Ar na câmara (um pouco maior ou menor que o anterior) e repita o procedimento acima.

5. Processamento dos dados

Inicialmente identifique, pela análise dos espectros, o metal do alvo.

De acordo com o que é explicado em detalhe no Apêndice, a simples variação da intensidade, I_M , de uma das linhas de emissão do metal, não é suficiente para se saber como varia sua concentração, n_M , na descarga ao se variar a tensão aplicada. Para se determinar como varia n_M em função de V_C , empregase a equação (ver Apêndice)

$$n_M = K (I_M/I_{Ar})$$

onde I_{Ar} é a intensidade de uma linha de Ar, e K uma constante de proporcionalidade. Como K é desconhecida, os gráficos de $n_M \times V_C$ representam as *variações relativas* de n_M com V_C .

Escolha então um pico intenso do metal e outro de Ar, determine suas intensidades nos espectros, aplique a equação acima, lance os resultados em tabelas e construa os gráficos. (Sugere-se fazer $K = 1$ ou qualquer outro valor, pois estamos tratando de *variações relativas* de concentração).

Coloque também em tabelas as correntes I_P em função de V_C e construa os gráficos.

6. Para o relatório

Apresente todos os seus espectros neles indicando, tanto para o metal como para o Ar, os picos mais intensos e seus comprimentos de onda (uns cinco picos para o Ar e mais alguns para o metal). Indique também, para cada espectro, a tensão V_C e o fluxo de Ar em que foi tirado.

Apresente os gráficos $n_M \times V_C$ e $I_P \times V_C$, bem como as respectivas tabelas.

Num resistor ôhmico, a corrente é linear na tensão aplicada. Nos seus gráficos da corrente no plasma em função de V_C isso não acontece. Você deve ter encontrado um comportamento *súper-linear*. Explique a causa desse comportamento.

Seu relatório não estará completo sem uma explicação sucinta da razão pela qual a medida da variação de intensidade de uma linha do metal quando se varia a tensão nos eletrodos, nada informa sobre a variação da concentração do metal no plasma.

APÊNDICE

A intensidade, I_X , de uma particular linha de emissão, depende da densidade (número por unidade de volume) da espécie gasosa X no estado fundamental, n_X , e de um fator que chamaremos de *eficiência de excitação*, A_X :

$$I_X = \alpha n_X A_X \quad (1)$$

onde α é uma constante. O fator A_X representa a *eficiência de excitação* de X por elétrons a partir de seu estado fundamental para o estado responsável pela emissão. A_X pode ser escrito como

$$A_X = N_e (2e/m)^{1/2} \int \beta_X(E) E f(E) dE = N_e K_X \quad (2)$$

onde e e m representam a carga e a massa do elétron, N_e é a densidade de elétrons na descarga, E é a energia do elétrons, $\beta_X(E)$ é a seção de choque para excitação, $f(E)$ é a *função distribuição de elétrons* e K_X é o *coeficiente de excitação*. (A integração se estende de 0 ao infinito).

Se quisermos saber como varia n_X no plasma, ao se modificar a tensão, não basta medir a variação de I para a espécie X, porque, com a variação da tensão, A_X também é modificada e o resultado é inconclusivo (ver Equação. 1).

No desenvolvimento a seguir, veremos como esse problema poderá ser contornado.

Num processo de sputtering de um metal em que argônio é empregado, tem-se que considerar que, além de argônio, participa do plasma vapor do metal que sofreu sputtering. Chamemos de n_M e de n_{Ar} as densidade no plasma das espécies gasosas proveniente do metal e de Ar, respectivamente. Aplicando a Equação 1 para essas duas espécies, teremos

$$I_M = b n_M A_M \quad (3)$$

$$I_{Ar} = c n_{Ar} A_{Ar} \quad (4)$$

onde I_M e I_{Ar} são as intensidades das linhas de emissão *escolhidas* para o metal e para Ar; A_M e A_{Ar} são as correspondentes eficiências de excitação para o metal e Ar, respectivamente; b e c são constantes.

Fazendo uma aproximação em que as eficiências de excitação são iguais ou proporcionais, e dividindo as duas últimas equações, podemos escrever

$$I_M/I_{Ar} = C(n_M/n_{Ar}) \quad (5)$$

onde C é uma nova constante. Essa equação permite conhecer a variação da densidade de vapor do metal na descarga quando varia a tensão aplicada aos eletrodos e a pressão de Ar for mantida constante (fluxo de Ar constante).

Sobre a aproximação acima, envolvendo as funções excitação, é importante lembrar que, para cada par de valores (I_M , I_{Ar}) medidos, o plasma é o mesmo, portanto N_e , m e $F(E)$ são iguais nas duas funções. Entretanto, as seções de choque de excitação para o metal e para Ar não são necessariamente iguais. Entretanto, como pode ser verificado no experimento, as linhas de emissão escolhidas, tanto do metal como do Ar, aumentam monotonamente com tensão entre os eletrodos. Isso justifica o emprego da Equação 5 quando procuramos uma determinação semiquantitativa da variação de n_M com essa tensão.

BIBLIOGRAFIA

Ricardo D'Agostino, *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, (Academic Press, 1992), pp. 109 – 122.

B. N. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, (John Wiley, 1980).

A.N. Zaidel, V.K Prokof'ev, S.M. Raiskii, V.A. Slavnyi and E.Ya. Shreider, *Tables of Spectral Lines*, (Plenum, N.Y., 1970).

A.R. Striganov and N.S. Sventitskii, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, (IFI-Plenum, 1968).