

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, na Área de Física de Plasmas.

Luis Madson da Silva Costa

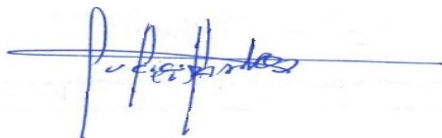
**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE MICRO JATO DE PLASMA
DE ARGÔNIO COM FREQUÊNCIA 10 kHz EM AMBIENTE
ATMOSFÉRICO**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu

Orientador



Prof.^a. Dr.^a. Lucia Vieira Santos

Co-orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Sandoval Góes
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**Divisão de Informação e Documentação**

Costa, Luis Mdson da Silva
 Caracterização óptica de micro jato de plasma com frequência 10 kHz em ambiente atmosférico / Luis

Madson da Silva Costa.

São José dos Campos, 2016.
 67 f.

Dissertação de mestrado– Curso de Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2016. Orientador: Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu

1. micro jato de plasma. 2. Espectroscopia de emissão 3. Analise do vidro. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Caracterização óptica de micro jato de plasma com frequência10kHz em ambiente atmosférico

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

COSTA, Luis Madson da Silva. **Caracterização óptica de micro jato de plasma de argônio com frequência 10 kHz em ambiente atmosférico**. 2016. 67f. Dissertação de (mestrado em Física de Plasma) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Luis Madson da Silva Costa

TÍTULO DO TRABALHO: caracterização óptica de micro jato de plasma de argônio com frequência10 kHz em ambiente atmosférico

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2016

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização do autor.

Luis Madson da Silva costa

Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica

CEP: 12228-900, São José dos Campos - SP

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE MICRO JATO DE PLASMA DE ARGÔNIO COM FREQUÊNCIA 10 kHz EM AMBIENTE ATMOSFÉRICO

Luis Madson da Silva Costa

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Gilberto Petraconi Filho	Presidente	- ITA
Prof. Dr.	Bogos Nubar Sismanoglu	Orientador	- ITA
Prof ^a . Dr ^a .	Lucia Vieira Santos	Co-orientadora	- ITA
Prof. Dr.	Gilmar Patrocinio Thim	Membro Interno	- ITA
Prof. Dr.	Mauricio Ruv Lemes	Membro Externo	- FAT

ITA

Dedico este trabalho os Professor Dr. Marcelo Pêgo Gomes.
Ao Professor Dr. Bogos Nubar Sismanoglu.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu, por ter me recebido bem, pela enorme ajuda em momentos difíceis.

A minha co-orientadora Prof.^a. Dr^a Lucia Vieira Santos.

Ao Prof. Dr. Marcelo Pêgo Gomes Por toda paciência, disposição e conselhos.

Ao Prof. Dr. Walter Miyakawa, por ter me ajudado com as imagens de microscopia.

Aos familiares, Marina Rodrigues(Mãe), Eliane Gomes(Mãe), Edmilson da Paixão, Mary Ines(Mãe), Valdir ferreira, Milena vanessa, Milene Clarice, Gleidson Silva, Aline ferreira, Ariane ferreira, por todo apoio mesmo estando longe.

Aos amigos, Felipe Boges, Larrissa nascimento Janaina Corrêa, Valdenice Moscoso, Cibele arão, Vanderli Junior, Eduardo Barbosa, Armstrong Godoy, Cristiane stegemann, Carlos Alberto, Heitor de Oliveira, Pricila Leite, que diretamente ou indiretamente contribuíram nesse trabalho principalmente nos momentos difíceis.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) por ter me proporcionado todo o suporte para a execução do presente trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À CNPq pelo apoio nas pesquisas realizadas no LOE/ITA.

"Sempre que houver alternativas, tenha cuidado. Não opte pelo conveniente, pelo confortável, pelo respeitável, pelo socialmente aceitável, pelo honroso. Opte pelo que faz o seu coração vibrar. Opte pelo que gostaria de fazer, apesar de todas as consequências".

(Rajneesh Chandra Mohan Jain)

Resumo

No presente trabalho objetiva-se apresentar o estudo e a caracterização óptica e elétrica de micro jato de plasma com frequência de 10 kHz em pressão atmosférica, produzidos em laboratório através de descargas elétricas, utilizou-se fonte de corrente alternada (CA), produzindo plasma gerado dentro de um micro tubo de descarga, resultando em plasma “frio”. Através da espectroscopia de emissão óptica, foram levantados parâmetros ópticos básicos da descarga como a temperatura do gás (T_g) e a temperatura de excitação eletrônica (T_{exc}). A temperatura de excitação eletrônica foi estimada através das linhas excitadas de Ar. Realizou-se uma aplicação do dispositivo no tratamento da superfície de uma lamínula de vidro usada em microscópio óptico, a fim de investigar propriedades desta superfície usando técnicas de microscopia (MEV e AFM) e uma técnica para analisar a molhabilidade, mostrando uma mudança no ângulo de contato da superfície, para um tratamento de 30 minutos com fluxo de gás Ar.

Abstract

The objective of this present thesis is the study of the optical and electrical characteristics of the micro plasma jet with a frequency of 10kHz at atmospheric pressure, produced in the laboratory by electrical discharge using an alternating current source (AC), producing plasma generated within a micro-discharge tube, resulting in cold-type plasma. Through the optical emission spectroscopy, basic optical parameters of the discharge were raised like the gas temperature (T_g) and electronic excitation temperature (T_{exc}). The temperature of electronic excitation was estimated by the Ar excited lines. It was performed the micro plasma application in the treatment of the surface of a glass cover slip used in optical microscope in order to investigate properties of this surface using microscopy (SEM and AFM) and a technique for analyzing the wettability, showing a change in contact angle of the surface treatment for 30 minutes with Ar gas stream.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	5
1.1 Objetivos da dissertação	5
1.2 Organização da dissertação	6
2 FUNDAMENTOS DE PLASMA	12
2.1 Histórico	12
2.2 Plasma.....	13
2.2.1 Neutralidade Macroscópica de Carga.....	14
2.2.2 Comprimento de Debye.....	14
2.2.3 Parâmetro de Plasma	15
2.2.4 Frequência de Plasma	15
2.2.5 Livre caminho médio.....	16
2.4 Descargas elétricas em gás.....	20
2.5 Ruptura elétrica do gás (<i>gas breakdown</i>).....	22
2.6 Micro plasma	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Equipamentos elétricos e ópticos	28
3.2 Caracterização do micro jato de plasma através de espectroscopia de emissão óptica.....	32
3.3 Microscopia de força atômica.....	35
3.3.1 Componentes de um AFM.....	35
3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.3 Análise da superfície do vidro tratado com micro jato de plasma de argônio	49
4.3.1 A Análise da superfície do vidro por microscopia de força atômica.....	49
4.3.2 Análise da molhabilidade da superfície do vidro	54
4.3.3 Análise da superfície do vidro por microscopia eletrônica de varredura	57
5 CONCLUSÕES.....	61
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 Introdução

1 Introdução

A maior parte encontrada da matéria no universo está na forma de plasma, sendo este então o estado mais abundante no universo (BOULOS, 1994). Apesar desta informação em termos de quantidade dessa forma de “matéria”, vivemos em um planeta onde a maior parte da matéria conhecida encontra-se nas formas sólida, líquida e gasosa, o plasma encontrado no planeta terra está visível em descargas atmosféricas, auroras boreais e etc.

O homem observa fenômenos de descargas elétricas a séculos, porém essa observação tornou-se mais fácil de ser observada com o aperfeiçoamento e melhora de tubos evacuados onde se estudava tais descargas. Em 1879 Sir William Crooks, químico e físico, observou o quarto estado da matéria e em 1929 (CHESMAN, 2004), Irving Langmuir, físico e químico de formação, usou pela primeira vez o termo plasma (NASSER, 1970). Por volta da metade do século XX, os experimentos com descargas em gases foram feitos de forma muito mais eficiente dando assim uma maior importância na proposta ao que se refere para melhorar o entendimento dessas descargas, assim desse ramo específico criou-se o a física de plasmas (CHESMAN, 2004) assim se propondo a explicar o fenômeno e aplicar tal conhecimento acerca do plasma, dando início a várias aplicações na indústria.

Hoje temos uma grande variedade de dispositivos para produção de plasma com diferentes gases (gases nobres, oxigênio, nitrogênio, entre outros) sendo estes produzidos em diferentes geometrias e usando os diversos tipos de materiais (cobre, alumínio, molibdênio, além de outros, como eletrodos e mica, alumina, nylon, entre outros, como isolante elétrico), produzindo plasmas em baixa e altas pressões, com variadas fontes de energia (corrente CC, AC, pulsada, radiofrequência, micro-ondas) (LIEBERMAN, 2007).

As pesquisas em física de plasmas estão crescendo (XIAO et al. 2014), surgindo nesse século mais um tipo de técnica na geração do plasma, que são dispositivos fundamentados em micro descarga, os quais tem menor consumo de energia, são menores e poder ser construídos como microinstrumentos.

1.1 Objetivos da dissertação

O presente trabalho tem como objetivo o estudo e a caracterização elétrica e óptica de micro plasmas com eletrodos de cobre, gerados em modo de micro jatos com frequência de 10kHz, operado em pressão atmosférica, utilizando gás Ar (argônio). Utilizou-se esse dispositivo para o tratamento de lâminas de vidro e posterior investigação de sua superfície com algumas técnicas de análise. Salientamos que a grande dificuldade deste trabalho foi relacionada com a construção do aparato de micro plasma, pois a configuração dos eletrodos
ITA– Lab. Óptica e Espectroscopia (LOE)

1 Introdução

foi fundamental para a obtenção do melhor dispositivo que propiciou a produção de jatos de plasma com comprimento e características boas para aplicações tecnológicas. No Brasil não encontramos relatos de utilização e produção de micro jatos de plasma em corrente alternada de 10 kHz, o que pode tornar possível o pedido de patente.

1.2 Organização da dissertação

A dissertação está dividida em 6 capítulos. No capítulo 1 está à introdução, no capítulo 2, estão as informações a respeito dos conceitos, definições e modelos teóricos de plasmas e de micro plasmas, necessárias para a compreensão do presente trabalho. O capítulo 3 trata da metodologia e dos materiais utilizados. Em relação ao capítulo 4, serão apresentados os resultados experimentais obtidos através do gerador de micro plasma, onde será feita uma discussão destes resultados tanto para os parâmetros elétricos e ópticos quanto da análise da superfície do material tratado com o plasma. Por fim, no capítulo 5, será apresentada a conclusão da referida pesquisa desenvolvida até o presente momento.

2 Fundamentos de Plasma

2 Fundamentos de Plasma

2.1 Histórico

Historicamente, o contato mesmo que indireto do ser humano com plasma possivelmente foi com Sol e as demais estrelas visíveis do nosso planeta e, depois, possivelmente foi a observação de relâmpagos. Para aquelas pessoas que viviam ao norte do planeta, puderam apreciar as encantadoras auroras boreais. Tratando um de maneira menos empírica, o estudo de descargas elétricas teve início em por volta 1600. (CHESMAN, 2004).

No século XVIII há registros de experimentos envolvendo eletricidade atmosférica como os feitos por Benjamin Franklin. Com o advento de pilhas (armazenadores de energia eletroquímica) mais potentes no século XIX, foi possível descobrir a descarga em arco na Rússia por V. V. Petrova em 1803 (CHESMAN, 2004).

No final do século XIX e início do século XX a física de descargas elétricas está integralmente associada ao advento da física atômica, inicialmente com os estudos sobre raios catódicos de William Crookes e a medida da razão carga-massa do elétron por J. J. Thomson (ganhador do Prêmio Nobel de Física em 1906 pela descoberta do elétron e seu trabalho sobre condução de eletricidade em gases) (NASSER, 1970). Porém, provavelmente o grande impacto tenha ocorrido com estudo do espectro de emissão óptica de descargas em hidrogênio e outros gases que seria imprescindível para a formulação do modelo atômico de Niels Bohr e o aparecimento da tão famosa física quântica (PIZA, 2003). Foi um aluno de J. J. Thomson, J. S. E. Townsend, que iniciou o que pode-se chamar de “escola de descargas elétricas”, fazendo a partir de 1900, experimentos em ambientes de baixa pressão e campos elétricos uniformes (CHESMAN, 2004). Estes estudos desvendaram os mecanismos da ionização de gases, levando à descrição da hoje chamada “descarga de Townsend” a qual será visto posteriormente com detalhes. O grupo de Townsend foi vital para a obtenção e registro de um grande número de dados de parâmetros fundamentais no estudo de descargas elétricas, como seções de choque de colisões, velocidade de deriva de elétrons e taxas de recombinação. Nos anos 1920 e 1930 começaram estudos isolados sobre o efeito da ionosfera na propagação a longa distância de ondas de rádio curtas e o uso de descargas em tubos para retificação e regulação de tensão, ou seja, as válvulas que antecederam os semicondutores.

2 Fundamentos de Plasma

Somente em 1928 o conceito de plasma foi formulado pelos cientistas Irving Langmuir (prêmio Nobel de Química em 1932 por seu trabalho sobre química de superfícies) e L. Tonks. Langmuir é um dos nomes mais famosos da física de plasmas, especialmente pela criação da técnica de sonda eletrostática, conhecida como sonda de Langmuir, uma das ferramentas mais importantes para a obtenção de parâmetros como densidade e temperatura eletrônica (LIEBERMAN, 2005). Vale ressaltar que nesta época descargas de alta voltagem começaram a ser estudadas, sendo que Nikola Tesla gerou descarga em radiofrequência em 1891, dando um grande avanço na criação de geradores de descargas elétricas (LIEBERMAN, 2005). Os mecanismos de formação de descargas elétricas seriam esclarecidos graças aos trabalhos de Thomson, Townsend e Paschen, que formulou a relação empírica conhecida como Lei de Paschen, relacionando a tensão de ruptura de um gás ao produto da pressão do gás e da separação entre os eletrodos (NASSER, 1970).

2.2 Plasma

Pode-se dar vários exemplos de plasma na natureza, como a superfície do sol, descargas atmosféricas, etc (NASSER, 1970). Uma definição simples de Plasma é um gás ionizado, logo tem cargas, íons positivos, negativos, átomos ou moléculas no estado fundamental e excitado. Os plasmas têm características de condutividade (BITTENCOURT, 2004) sendo que pode chegar a ser mais condutor que um sólido com propriedades condutoras tais como o cobre e ouro os quais apresentam a melhor condutividade elétrica conhecida entre sólidos.

O plasma consiste em agrupamento quase-neutro onde a densidade de elétrons é quase igual a densidade das partículas positivas ($n_e \approx n_+$) o que mostra um comportamento coletivo (REUSCH, 1979). O termo quase-neutro está ligado ao fato que em um plasma, de volume limitado, a diminuição de partículas carregadas por processos de difusão que pode ser muito diferente para elétrons e íons, assim sendo acarreta uma quase neutralidade de cargas.

Para (CHAIN, 1979) plasma é um estado físico da matéria logo poderíamos chamar quarto estado. Esta definição foi descrita assim por conta que nos estados conhecidos, sólido, líquido e gasoso, a transição de fase é feita por adição de energia. Logo se pensa da seguinte maneira: para ir de um estado sólido para um fluido (líquido e gasoso) deve-se adicionar energia, se partirmos dessa lógica um plasma nada mais é que um gás com maior energia (REUSCH, 1979; BITTENCOURT, 2004). Essa mudança do estado gasoso para o

ITA– Lab. Óptica e Espectroscopia (LOE)

2 Fundamentos de Plasma

plasma se deve por conta colisões entre partículas carregadas (elétrons) e partículas neutras (BITTENCOURT, 2004). Nos próximos tópicos serão apresentados os critérios adotados para a definição de plasma.

2.2.1 Neutralidade Macroscópica de Carga

Não havendo de perturbações externas um plasma é macroscopicamente neutro. Isto significa que, sob condições de equilíbrio sem adição forças geradas por campos elétricos externos presentes em um volume do plasma suficientemente grande para conter um grande número de partículas e ainda suficientemente pequeno em comparação com os comprimentos característicos para variação dos parâmetros macroscópicos tais como densidade e temperatura, a carga líquida resultante é igual à zero. No interior do plasma os campos elétricos de cargas microscópicas anulam-se mutuamente e nenhuma carga permanece dentro do espaço de uma de uma região macroscópica. Se esta neutralidade macroscópica não foi mantida, a energia potencial associada com as forças de coulomb resultantes podem ser enormes em comparação com a energia cinética das partículas térmicas.

A neutralidade macroscópica de carga pode ocorrer naturalmente somente sobre distâncias em que o equilíbrio é obtido entre a energia térmica da partícula, o que tende a perturbar a neutralidade macroscópica de carga, e a energia potencial eletrostática resultante de qualquer separação de carga, que tende a restaurá-la. Essa distância é da ordem de um parâmetro comprimento característico do plasma, chamada o comprimento de Debye (NASSER, 1970; BITTENCOURT, 2004).

2.2.2 Comprimento de Debye

As partículas carregadas se acomodam de maneira que possam blindar qualquer campo eletrostático dentro de uma distância a qual foi chamada de comprimento de debye (λ_d). Esta blindagem dos campos eletrostáticos é uma consequência dos efeitos coletivos das partículas do plasma (BITTENCOURT, 2004). A equação 2.1 relacionada com esse fenômeno de blindagem foi obtida por Debye para um eletrólito (NASSER, 1970). A seguir, será mostrado que o comprimento de Debye é diretamente proporcional a raiz quadrada da temperatura (T) e inversamente proporcional à raiz quadrada da densidade de elétrons (n_e) de acordo com a relação 2.1.

2 Fundamentos de Plasma

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

Como mencionado anteriormente, o comprimento de Debye também pode ser considerado como uma medida da distância sobre a qual a flutuação dos potenciais eléctricos aos quais podem aparecer em um plasma, correspondendo a uma conversão da cinética das partículas em energia térmica e energia potencial eletrostática. Quando uma superfície de delimitação é introduzida em um plasma, a perturbação produzida se estende apenas até uma distância da ordem de λ_D a partir da superfície. Na vizinhança de uma superfície no interior do plasma há uma camada de largura da ordem de λ_D , conhecida como a bainha de plasma, no interior do qual a condição de neutralidade macroscópica de carga não pode ser satisfeita. Além da região da bainha não há plasma, onde neutralidade macroscópica não é mantida.

2.2.3 Parâmetro de Plasma

O parâmetro de plasma (g) é uma expressão matemática que tem a seguinte forma (BITTECOURT, 2004):

$$g = \frac{1}{n_e \lambda_D^3} \quad (2.2)$$

A equação 2.2 está ligada com A quantidade de partículas carregadas do plasma no interior da esfera de Debye. O parâmetro de plasma, todavia é uma medida da razão da energia potencial média entre as partículas com a energia cinética média do plasma (BITTENCOURT, 2004). Sendo o conceito de blindagem de Debye válido, tem-se que a descrição de um plasma tem significado estatístico somente quando a quantidade de partículas no interior da esfera de Debye for grande. A condição $g \ll 1$ é denominada aproximação de plasma (ABRAHAM, 1979; BITTENCOURT, 2004).

2.2.4 Frequência de Plasma

Um dos parâmetros fundamentais da propriedade coletiva do plasma é sua movimentação (CHIAN 1979). Se o plasma for perder sua condição de equilíbrio,

2 Fundamentos de Plasma

instantaneamente aparecerá um campo elétrico resultante. Este surge devido à carga espacial dentro deste plasma que consiste no movimento coletivo das partículas carregadas de forma a restaurar à neutralidade original (BITTENCOURT, 2004). A força restauradora associada a esse campo é proporcional ao deslocamento desta carga espacial. O movimento coletivo das partículas é caracterizado por uma oscilação cuja frequência ω_{pe} , equação 2.3, é chamada de frequência de plasma (BITTENCOURT, 2004).

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

m_e é a massa do elétron.

A frequência de plasma é frequentemente usada como uma forma de medir a densidade de plasma (CHIAN; REUSCH, 1979), de acordo com a equação 2.3. A oscilação de plasma pode deixar de existir caso a densidade de partículas neutras for aumentada de forma que o tempo médio entre colisões, τ , entre a partícula carregada (elétron) e a neutra for inferior ao período de oscilação do plasma. Isto impõe a inequação 2.4:

$$\omega_p \tau > 1 \quad (2.4)$$

2.2.5 Livre caminho médio

O livre caminho médio, figura 2.1, é a distância média que uma molécula de gás percorre entre duas colisões sucessivas com outras moléculas e, pela própria definição, este parâmetro diminui com o aumento da pressão (NASSER, 1970). O livre caminho médio é definido especificamente para cada espécie presente no gás e de acordo com o tipo de colisão.

2 Fundamentos de Plasma

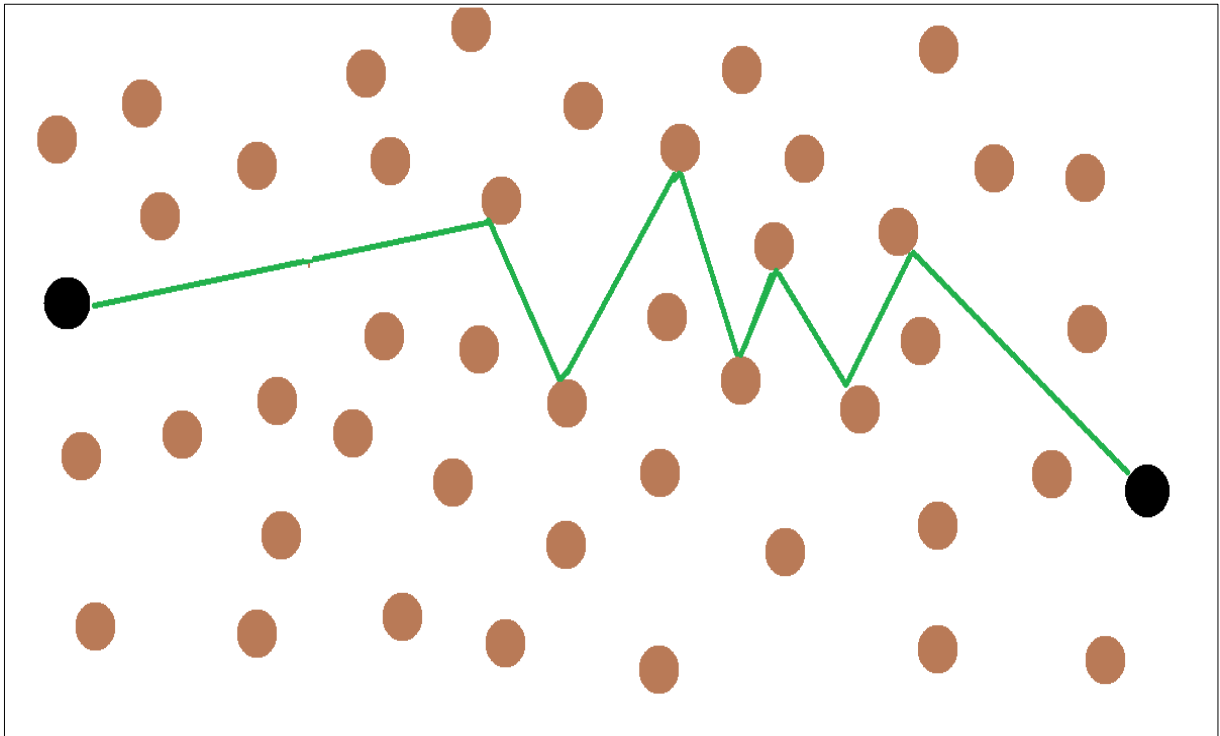


Figura 2.1: Ilustra a trajetória de uma molécula em um gás.

Para conseguir chegar a uma expressão básica para este parâmetro, considere uma molécula com raio r_2 em um meio gasoso com densidade de moléculas N de raio r_1 . Pode-se notar pela Figura 2.2 que uma colisão ocorrerá toda vez que a distância entre o centro de uma das moléculas for menor que a soma de seus raios ($r_1 + r_2$), nesse caso considera-se que as moléculas são esferas sólidas. Portanto, a área efetiva bloqueada por uma molécula é: $\pi(r_1 + r_2)^2$, a qual chamamos de seção de choque σ (NASSER,1970).

Admitindo um gás que tenha densidade volumétrica N e, já intuimos que o caminho livre médio deve ser inversamente proporcional tanto a N quanto a área bloqueada por uma molécula, ou seja, ao produto $N\pi(r_1 + r_2)^2$, que possui unidade m^{-1} . Logo é intuitivo que o livre caminho médio deverá ter alguma relação de proporcionalidade inversa do tipo $\lambda \propto 1/N\pi(r_1 + r_2)^2$.

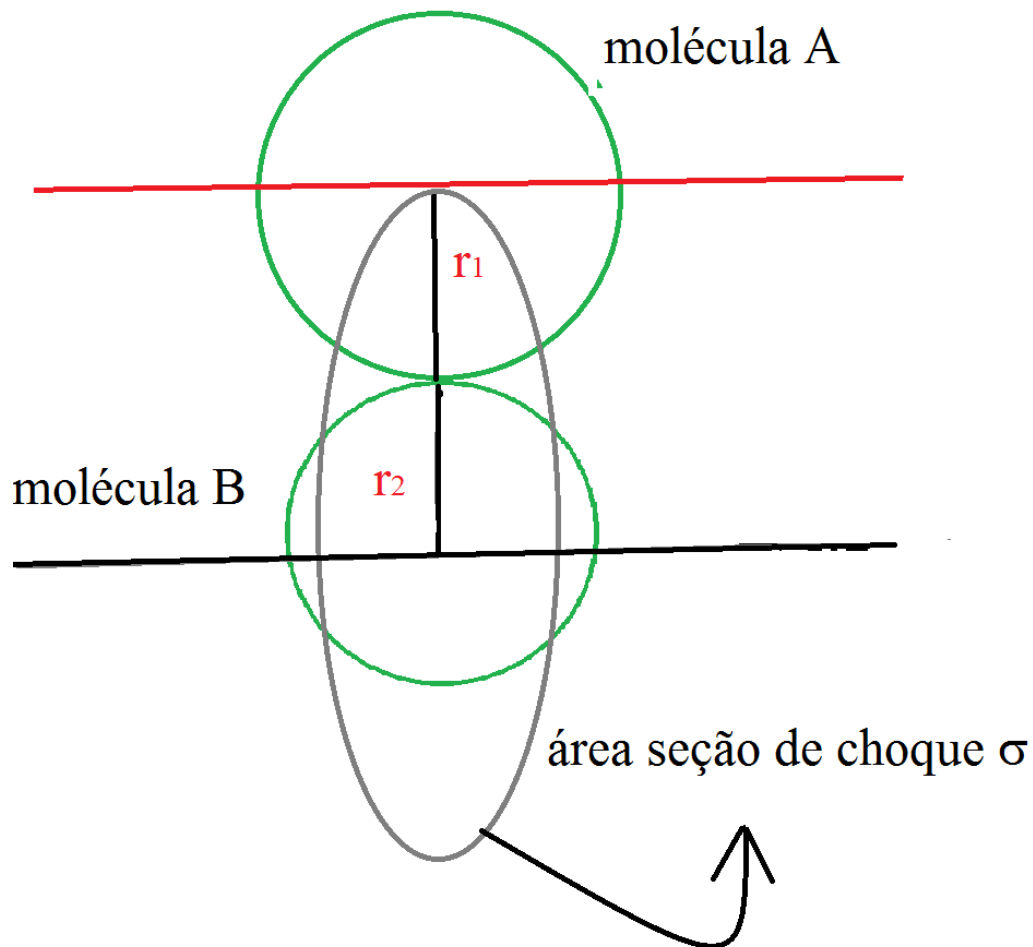


Figura 2.2: Condição para colisão entre duas moléculas.

Para obter uma expressão matemática mais sofisticada, considere um feixe de moléculas de raio r_2 em ambiente fluido de densidade N de raio r_1 . Admitindo que a velocidade dessas moléculas incidentes seja maior que as velocidades das moléculas (alvo) que formam o gás, o número de partículas espalhadas (retiradas do feixe) em uma distância dx , será proporcional à seção de choque, ao número n de partículas do feixe e à distância dx . Logo, pela equação 2.4 tem-se que (NASSER,1970):

$$dn = -nN\pi(r_1 + r_2)^2 dx \quad (2.4)$$

sendo que o sinal negativo reflete o espalhamento das partículas, ou seja, a diminuição de partículas no feixe. Integrando a relação 2.4, chega-se a:

$$n = n_0 \exp\left[-N\pi(r_1 + r_2)^2 x\right] \quad (2.5)$$

2 Fundamentos de Plasma

O produto do caminho livre médio com o número total de moléculas no feixe inicial (n_0) tem que ser igual à soma dos produtos de cada caminho livre com o número de moléculas no feixe, conforme mostra a equação 2.6 (NASSER, 1970):

$$\lambda n_0 = \int_0^{n_0} x dn \quad (2.6)$$

Através das equações 2.5 e 2.6, chega-se na seguinte relação para o livre caminho médio:

$$\lambda = -\pi(r_1 + r_2)^2 N \int_0^{\infty} x \exp[-\pi(r_1 + r_2)^2 Nx] dx \quad (2.7)$$

O resultado da integral da equação 2.9 (NASSER, 1970) tem a seguinte forma:

$$\int_0^{\infty} x \exp(-ax) dx = \frac{1}{a^2} \quad (2.9)$$

logo, a relação final para o livre caminho médio é dada por (NASSER, 1970):

$$\lambda = \frac{1}{\pi(r_1 + r_2)^2 N} \quad (2.10)$$

Nota-se que, o caminho livre médio é inversamente proporcional à área bloqueada e à densidade de moléculas do gás. Analisando a equação 2.10 pode-se ver que no caso de $r_2 \ll r_1$, como por exemplo, para um feixe de elétrons, o caminho livre médio será maior, o que também já havia sido formulado pela análise da definição de caminho livre.

Quando a velocidade das moléculas do gás não puder ser desprezada, a velocidade relativa tem que ser levada em conta. Para o caso de haver apenas um tipo de molécula, deve-se multiplicar a equação 2.10 pelo fator $1/\sqrt{2}$ e considerar $r_2 = r_1 = r$. Ou seja, o caminho livre médio das moléculas de um gás é dado por (NASSER, 1970):

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 N} \quad (2.11)$$

2 Fundamentos de Plasma

É possível também escrever o caminho livre médio em função da pressão e temperatura, usando a equação 2.10 (NASSER,1970):

$$\lambda = \frac{kT}{4\sqrt{2}\pi r^2 p} \quad (2.12)$$

o que demonstra um resultado já esperado, isto é, quanto maior a pressão menor será o caminho livre médio. Em relação à temperatura ocorrerá o inverso, pois o aumento da temperatura causa uma rarefação do gás, ou seja, diminui sua densidade.

2.4 Descargas elétricas em gás

Para ilustrar como produzir uma descarga elétrica em gás, considere um exemplo desta, descarga elétrica, obtida com uma fonte de corrente contínua (CC) conforme mostra a Figura 2.3. A partir de tal figura, vê-se um esquema de uma descarga montada com dois eletrodos metálicos presos internamente nas extremidades de um tubo evacuado, que são alimentados por uma fonte de tensão externa. Uma resistência de carga é utilizada para limitar a corrente elétrica no circuito formado pela fonte e o reator. Preenche-se o tubo com um gás a uma dada pressão. Através da fonte de tensão aplica-se uma ddp (diferença de potencial) entre os eletrodos de modo que um campo elétrico contínuo seja estabelecido entre eles. Este campo acelera os elétrons germes presentes no interior do tubo passam a realizar colisões ionizantes com as moléculas ou átomos que compõe. Após a ruptura, uma corrente (I_d) será estabelecida entre os eletrodos. O comportamento da tensão da descarga (V_d) em função da corrente (I_d) está resumido no gráfico da figura 2.4. Este gráfico, denominado de curva característica de tensão e corrente da descarga, mostra os diversos regimes de operação apresentada pela descarga (GOMES, 2011). Estas subdivisões em regiões ou modos de operações são válidas para descargas em baixa pressão ($p < 10^{-3} Pa$) e eletrodos metálicos em paralelo (FRIDMAN, 2004).

2 Fundamentos de Plasma

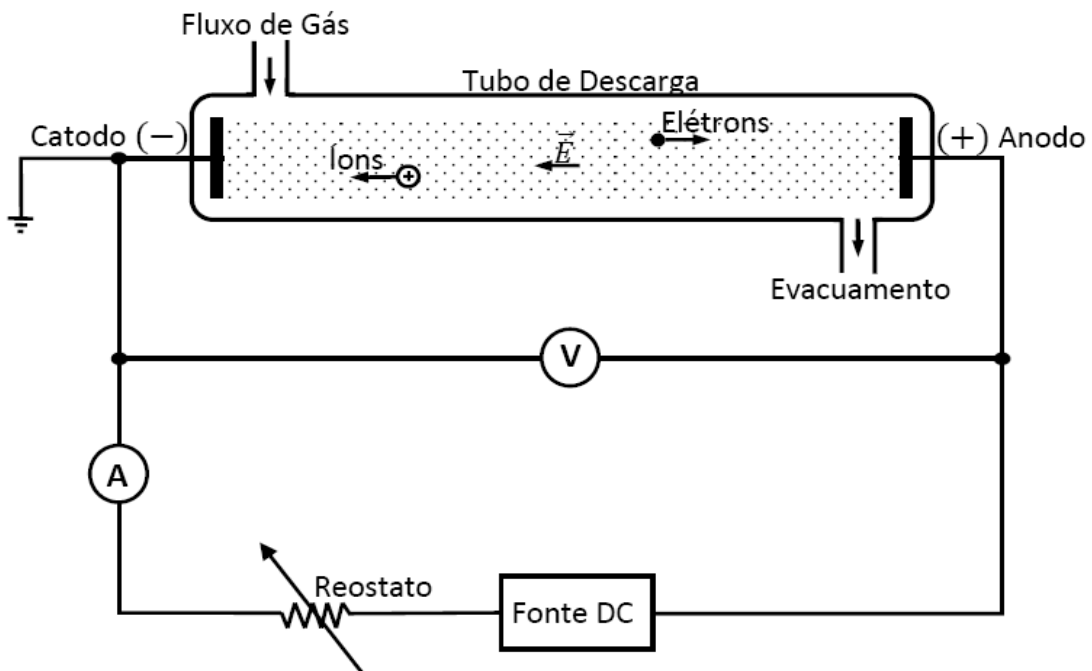


Figura 2.3: Reator de eletrodos planos para a produção de uma descarga luminiscente em corrente contínua.

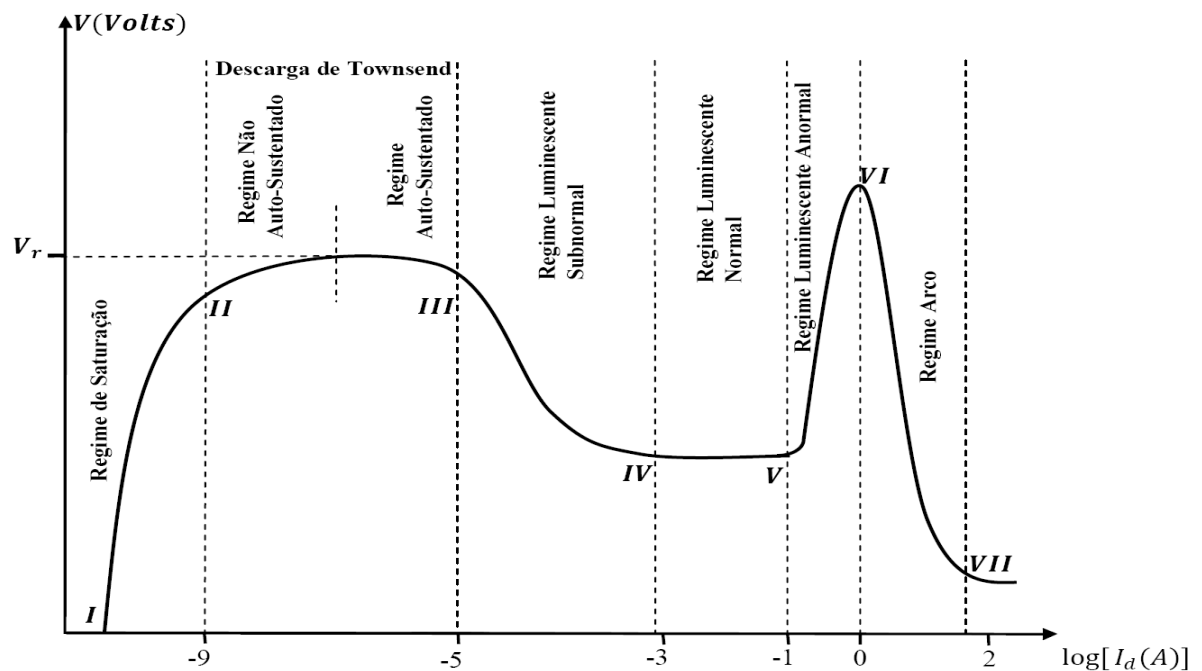


Figura 2.4: Curva característica de tensão – corrente de uma descarga em CC (GOMES, 2011).

Para mais informações sobre os modos de operações indicados no gráfico da Figura 2.4, consulte as referências que se seguem (NASSER, 1970; FRIDMAN, 2004).

2 Fundamentos de Plasma

2.5 Ruptura elétrica do gás (*gas breakdown*)

Tem-se uma descarga elétrica em um gás quando os elétrons energéticos ionizam o gás através de impactos inelásticos. Uma configuração simples empregada para produzir a ruptura de uma descarga no gás é dada através de uma geometria de eletrodos planos como os da Figura 2.3. Este fenômeno é bastante conhecido e descrito pela teoria de Townsend e a lei de Paschen.

Na teoria de Townsend para a ruptura, a produção de partículas carregadas depende de processos que envolvem o gás (descrito pelo primeiro coeficiente de ionização de Townsend α) e também a superfície do catodo (caracterizado pelo coeficiente de emissão secundária de elétrons γ) (RAIZER, 1997). Para um campo elétrico homogêneo, a condição para uma descarga autossustentada deve obedecer a equação 2.13:

$$\alpha d = \ln(\gamma^{-1} + 1) \quad (2.13)$$

onde, d é a distância entre o catodo e o anodo.

O coeficiente de ionização α nos dá o número de colisões ionizantes por unidade de comprimento do percurso de um elétron na direção do campo elétrico. Ele é função do campo elétrico reduzido $E_r = E/N$ (N é a densidade das partículas), que caracteriza o efeito de multiplicação de elétrons, devido aos processos colisionais, no tempo em que acontece a ruptura do gás. A quantidade de ionização causados por um elétron estando em uma diferença de potencial de 1V define a eficiência de ionização, η , que dada pela é relação: $\eta = \alpha/E_r$, e que depende apenas do campo elétrico reduzido E/N . O coeficiente γ descreve os processos que ocorrem entre gás-catodo e mostra a razão entre os elétrons secundários liberados por partícula incidente na superfície catódica. Ele depende do material do catodo, do gás e de E/N (RAIZER, 1997). O coeficiente efetivo, leva em conta a ação dos íons (γ_i), das partículas neutras com maior ocorrência para os átomos metaestáveis (γ_m) e dos fótons (γ_f), ou seja, o coeficiente efetivo é igual: $\gamma_{ef} = \gamma_i + \gamma_m + \gamma_f$ (PENACHE, 2002). Os átomos metaestáveis retiram elétrons do catodo por meio de impactos contra a parede catódica com energias maiores à função trabalho desta superfície. Ainda que possuam tempo de vida superior às dos estados excitados radiativos, eles não conseguem atingir o catodo com a ajuda do campo elétrico, visto que não possuem carga elétrica, como os íons. Os átomos

2 Fundamentos de Plasma

metaestáveis só conseguem atingir o catodo através da difusão térmica (NASSER,1970). Portanto, γ_{ef} está relacionado com o coeficiente de ionização através da equação 2.14:

$$\gamma_{ef} = \frac{1}{e^{\eta V_r - 1}} \quad (2.14)$$

onde, V_r é a tensão de ruptura de Townsend do gás.

Em pressões baixas a produção de elétrons secundários é principalmente causada pelos íons que colidem com a superfície catódica, enquanto que em pressões elevadas, os átomos metaestáveis e os fótons também exercem papel importante na emissão secundária (TOLEDO, 2003). Adicionalmente a isto, a carga espacial pode aumentar a multiplicação de elétrons pela distorção do campo elétrico local. Desde que α e γ dependem de E/P , a tensão de ruptura de Townsend, V_r , é dada pela equação 2.15 (TOLEDO, 2003):

$$V_r = \frac{B(p \cdot d)}{C + \ln(p \cdot d)} \quad (2.15)$$

onde B e C são constantes obtidas experimentalmente para um dado gás. Observa-se que V_r é função do produto $(P \cdot d)$, e esta dependência fornece a chamada curva de Paschen Figura 2.5. Ela tem um valor mínimo $(V_r)_{min}$, localizado na abscissa $(P \cdot d)_{min}$, vistos nas equações 2.16 e 2.17:

$$(V_r)_{min} = e \frac{B}{A} \ln(1 + \gamma^{-1}) \quad (2.16)$$

$$(P \cdot d)_{min} = (e / A) \ln(1 + \gamma^{-1}) \quad (2.17)$$

em que, e é o número de Euler e A é uma constante do gás.

À direita de $(P \cdot d)_{min}$ a tensão de ruptura aumenta quase que proporcionalmente com $P \cdot d$. Isto ocorre porque para valores relativamente altos de $P \cdot d$ (pressões elevadas e/ou distâncias maiores) a probabilidade de um elétron produzir ionização é muito baixa, pois seu

2 Fundamentos de Plasma

livre caminho médio é menor, mesmo para E/P moderados (PENACHE, 2002). A Figura 2.5 mostra a tensão de ruptura para vários gases.

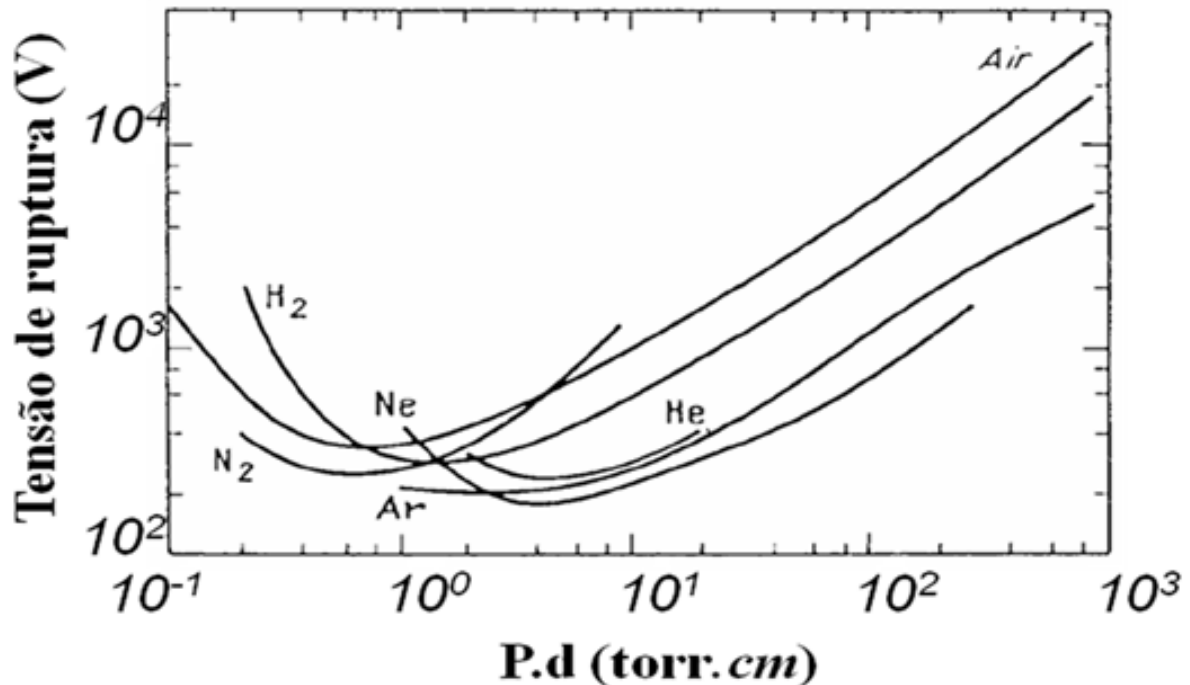


Figura 2.3: Curvas de Paschen de vários gases obtidas da ref. (RAIZER, 1997).

Por outro lado, as possibilidades de colisões são bastante limitadas para valores de $P \cdot d$ inferiores a $(P \cdot d)_{min}$. Um valor muito alto de α/P , ou seja, um campo elétrico muito alto é necessário para que ocorra a ruptura. A tensão de ruptura cresce rapidamente quando $(P \cdot d)$ diminui (PENACHE, 2002). Portanto, a condição ótima de ruptura verifica-se nas adjacências do mínimo da curva de Paschen. Deve-se enfatizar na teoria de Townsend que o efeito da temperatura do gás não é levado em conta no campo elétrico reduzido E/P . Caso tal efeito for levado em conta, a dependência de α e γ teria de ser em função de E/N (RAIZER, 1997). Podemos notar que em pressões muito altas, a ruptura poderá ser feita de dois modos bem diferentes: aplicando-se altas tensões (escolha que leva a um gasto muito grande de energia), ou com a aproximação dos eletrodos método utilizado em nosso trabalho para fazer a descarga. O uso de valores moderados de tensão oferece a vantagem com respeito ao seu potencial de aplicações.

2.5.1 Descarga em corrente alternada (CA)

2 Fundamentos de Plasma

Descargas elétricas em corrente alternada (*CA*), são geradas a partir de campos eletromagnéticos oscilatórios, por exemplo: rádio frequência (*RF*), diferentemente das descargas em corrente contínua (*CC*). Desse modo não tem como definir os eletrodos como catodo e anodo, já que, os eletrodos alternam sua polaridade.

Mesmo que o processo de ignição na produção de plasma em corrente alternada ser muito similar ao que acontece na descarga em corrente contínua, depois do processo de ruptura, a interação do plasma com campos de radiação oscilantes depende das frequências de oscilação da onda incidente, de plasma e da colisão eletrônica do plasma (SOUZA, 2009). No caso do presente trabalho foi usada uma alta frequência para geração da descarga.

2.6 Micro plasma

No começo dos anos 50 do século XX, deu-se início a realização de experimentos com micro descargas em diversos valores de pressão (MOSELHY, 2003). Define-se como micro plasmas todo plasma cujas dimensões são inferiores a **1mm**. Schoenbach et al foram os primeiros que reportaram sobre a produção de microdescargas sob pressão atmosférica (FOEST, 2006). Os micro plasmas são produzidos em espaços que variam de 1 a 1000 μ m, em micro cavidades ou espaçamentos inter eletrodos. Eles correspondem a uma nova classe de descargas cujas propriedades são bastante parecidas com às das descargas luminescentes, podendo operar em pressões elevadas (MOSELHY, 2003).

Os micro plasmas podem ser operados em corrente contínua (*CC*), corrente alternada (*CA*). As tensões de sustentação variam de 150 a 500V, dependendo da corrente de descarga, do tipo de gás empregado e do material utilizado na construção dos eletrodos. Baixas tensões são obtidas com gases nobres, devido à eficiência maior de ionização, enquanto que, altas tensões são medidas em gases que são eficazes na captura eletrônica, como o ar atmosférico (WANG, 2006).

As reações físicas e químicas que ocorrem no plasma em altas pressões ainda não são conhecidas. As energias médias dos elétrons, íons e partículas neutras são geralmente expressas em termos da temperatura de elétrons, de íons e de partículas neutras. O uso desta nomenclatura está baseado na suposição de que elétrons, íons e partículas neutras têm distribuições de energia que podem ser descritas por uma função de Maxwell-Boltzmann, caracterizada por uma única temperatura. Este geralmente não é o caso, ao menos não para

2 Fundamentos de Plasma

o elétron num plasma parcialmente ionizado onde sua distribuição é usualmente não-maxwelliana. Assim, a noção de temperatura de elétrons (T_e) refere-se apenas a uma aproximação de sua energia média. Em micro plasmas $T_e \cong 1\text{eV}$ para diversos tipos de operação e para a maioria dos métodos empregados para a sua determinação (CHAPMAN, 1980).

A espectroscopia de emissão é uma dos métodos empregados para a determinação de T_e nos micro plasmas, visto que estes geralmente trabalham em pressões de dezenas ou centenas de torr e o emprego de sondas de langmuir é impraticável. As micro descargas em gases raros são eficientes fontes de radiação de excímeros (WANG, 2006), devido às colisões de três corpos que ocorrem em altas pressões, grandes concentrações de elétrons possuindo alta energia (superior à energia de excitação de átomos de gases raros) devem estar presentes neste plasma. Isto significa que a distribuição de energia dos elétrons deve ser fortemente não-térmica (LIEBERMAN, 2005).

As densidades de elétrons (n_e) nos micro plasmas também podem ser obtidas através de métodos espectroscópicos. O alargamento Stark das linhas de Balmer do átomo de hidrogênio e de linhas ArI estão relacionados com n_e e, portanto, a espectroscopia óptica de emissão poderá ser usada para sua determinação. Como mencionado anteriormente, os micro plasmas são fontes de geração de excímeros, pois possuem uma dinâmica de bainha catódica diferenciada, altamente colisional, nas operações em pressão atmosférica. Para gases raros, a formação de excímeros geralmente ocorre através do seguinte reação (SCHOENBACH, 2000):



onde M^* é o estado metaestável do átomo neutro do gás, M é o estado fundamental e M_2^* é o excímero. O estado metaestável M^* resulta da excitação do átomo de gás nobre de seu estado fundamental 1S_0 para um dos quatro possíveis estados P . Para o caso do argônio, o átomo deverá receber energia superior a 11,55eV para alcançar o primeiro estado metaestável (LIEBERMAN, 2005). Observa-se na reação 2.18 que a molécula de excímero é formada pela colisão de três-corpos, entre um átomo metaestável de gás raro e dois átomos no estado fundamental. Uma vez formada, a molécula de excímero não é muito estável e pode emitir um fóton ultravioleta e retornar ao estado atômico fundamental, dissociando-se:



2 Fundamentos de Plasma

Para uma geração eficiente de excímeros, deve-se ter uma grande concentração de elétrons com energias acima do limiar necessário para a formação de átomos metaestáveis de gases raros e operação da descarga em alta pressão, a fim de ter uma taxa de colisões de três corpos suficientemente alta e estas condições podem ser alcançadas em plasmas de não equilíbrio térmico, como nas micro descargas (RAYSER, 1997). Visto que a temperatura do gás T_g é inferior à temperatura de elétrons ($T_g \ll T_e$), nos micro plasmas não se estabelece, então, o equilíbrio termodinâmico, propriedade observada nas descargas em arco, corona, barreira dielétrica e jatos de plasma, todos na pressão atmosférica (YU, 2002).

3 Materiais e Métodos

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo será feita a descrição do aparato experimental utilizado para a geração e caracterização dos parâmetros elétricos do micro jato de plasma. Também fêz-se uma pequena descrição dos métodos usados para analisar a superfície da lamínula de microscópios a qual foi tratada com o dispositivo de micro plasma.

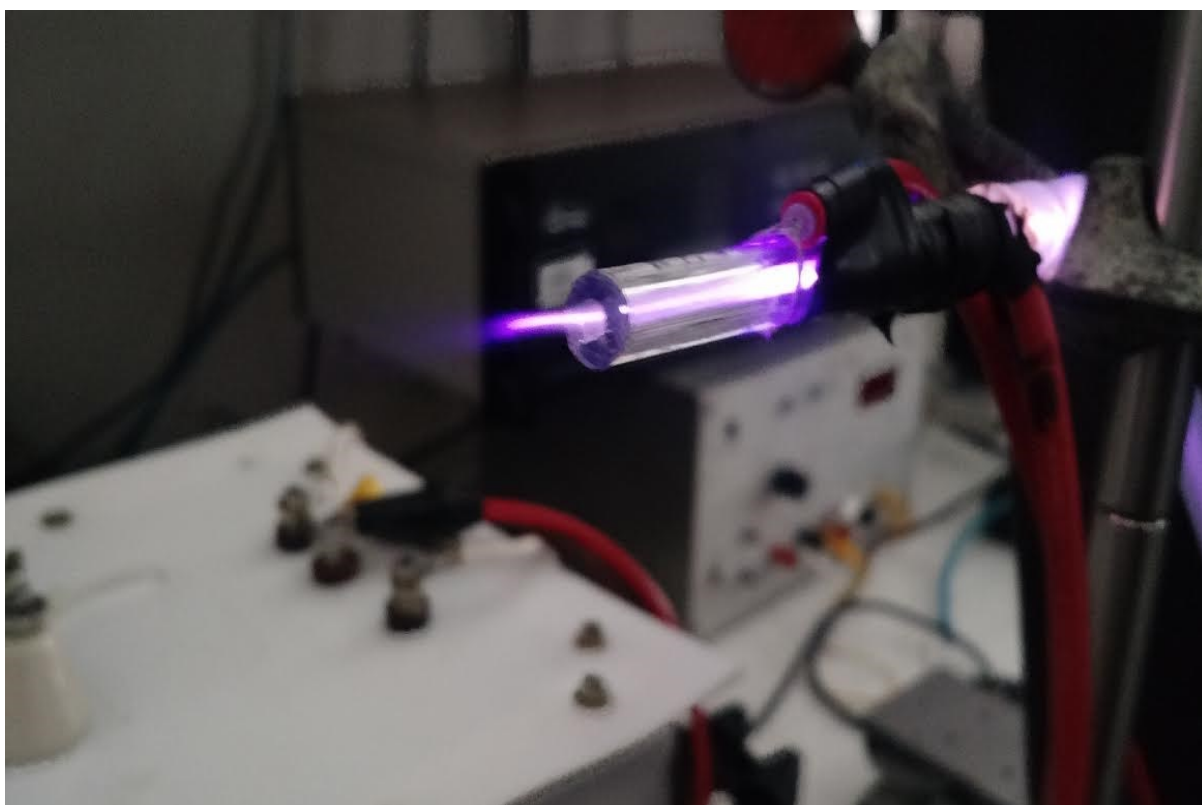


Figura 3.1: Dispositivo de micro plasma em funcionamento.

3.1 Equipamentos elétricos e ópticos

Neste trabalho, o dispositivo de micro jato de plasma foi produzido no formato de um tubo cilíndrico, para produzir plasma frio estável adequado para aplicações e pesquisas com custo módico de fabricação. Para a produção do plasma e posterior coleta e análise dos dados, foi utilizado no experimento gás Ar.

A Figura 3.2 mostra um esquema do dispositivo utilizado para produzir o micro plasma com corrente alternada (CA). Um transformador operado com frequência 10 kHz, uma fonte de corrente alternada, um monocromador e uma fibra óptica. Esta configuração experimental foi usada para se obter as medições por meio de espectroscopia de emissão

3 Materiais e Métodos

óptica (EEO) do micro jato de plasma em pressão atmosférica (771 Torr no laboratório e 46% de humidade local).

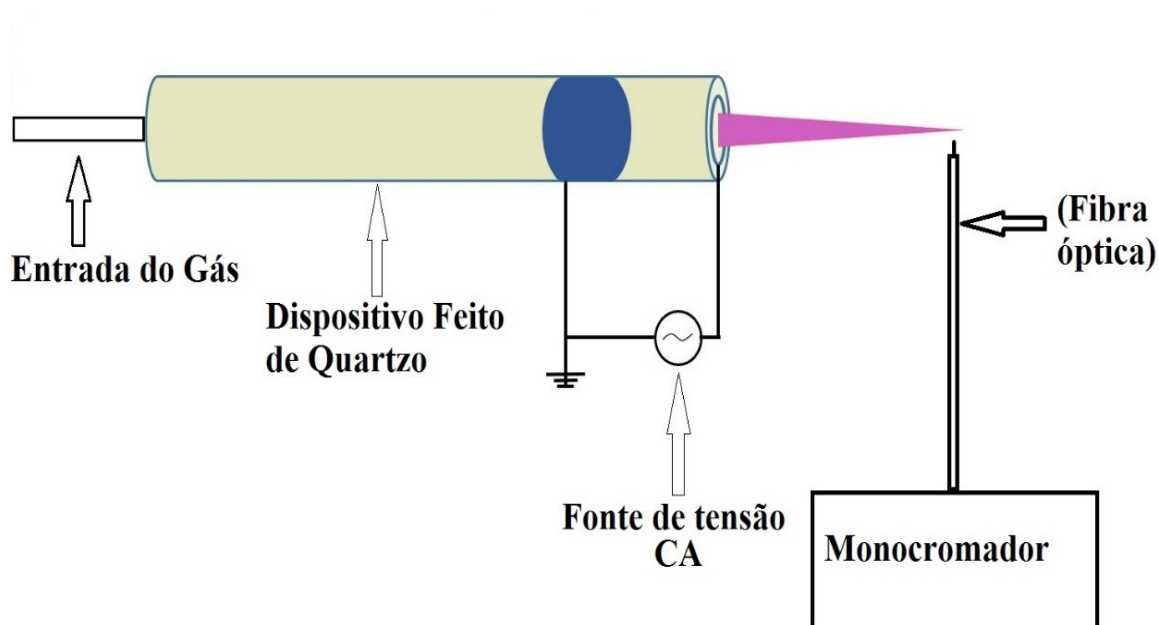


Figura 3.2: Representação esquemática do jato de micro plasma e representação e equipamentos usados no experimento.

A injeção do gás foi controlada por um fluxímetro individual, modelo MKS 247C e MKS 1159B; o osciloscópio digital empregado no experimento, DPO 7254 da Tektronix, 2.5GHz com 40GS/s (taxa de amostragem). A sonda de alta tensão utilizada é uma (Tektronix) modelo P6015A e a sonda de corrente TCP 312 com amplificador TCPA 300. O monocromador usado para capturar a luz proveniente do micro jato de plasma, modelo IHR550 da Horiba-Jobin-Yvon com rede de difração de 1800 linhas por mm centrado em 500nm e outra de 2400 linhas por mm em 300nm. A radiação eletromagnética foi capturada por uma fibra óptica e conduzida para a fenda de entrada do monocromador (com abertura fixada em 120 μ m). O alargamento instrumental – full-width at half-maximum (FWHM) – ou largura a meia altura do máximo, $\Delta\lambda = 0,1nm$, obteve-se por meio de uma lâmpada científica de Ar – Hg de baixa pressão onde se observou o alargamento da linha Hg 435,8nm. Os espectros na fenda de saída foram registrados por uma câmara CCD

3 Materiais e Métodos

Symphony com 1024 x 512 pixels e o software Synerjy usado para manusear os espectros obtidos.

O comportamento da saída do plasma foi monitorado através do índice de refração da radiação emitida. Na configuração discutida, a luz emitida pela micro lâmpada de neon é colimada e focada para um espelho esférico, atravessando a região de plasma. Deste modo, o feixe de luz é distorcido, criando uma variação espacial da intensidade da luz, que pode ser visualizada por uma câmera digital.

Como aplicação do micro jato desenvolvido no LOE, foram usadas três amostras de lâminas vidro, usadas em microscópios ópticos, para a o tratamento de sua superfície com o micro jato de plasma (Figura 3.3) de Ar. Cada amostra ficou exposta ao micro jato de plasma por certo intervalo de tempo de acordo com a tabela 3.1.

Tabela 3.1: Tempo de tratamento das amostras.

Amostras	Tempo de exposição (minutos)
1	5
2	10
3	30

Para fazer as imagens das superfícies das amostras pós-tratamento, foi utilizado um microscópio de força atômica, AFM (Atomic Force Microscope), modelo SPM9500J3 da Shimadzu (Figura 3.4). Em complemento a este, utilizou-se também o microscópio de varredura (MEV), modelo MEV MA 10 ZEISS acoplado ao detector de energia dispersiva por raios-X (EDX) com programa INC, com o intuito de analisar a composição química e comparar as imagens obtidas por AFM. Para fazer teste de molhabilidade, usou-se um Goniômetro Ramé-Hard Model 500 – Advanced Goniometer Figura 3.5 com volume da gota de $5,98 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$.

3 Materiais e Métodos

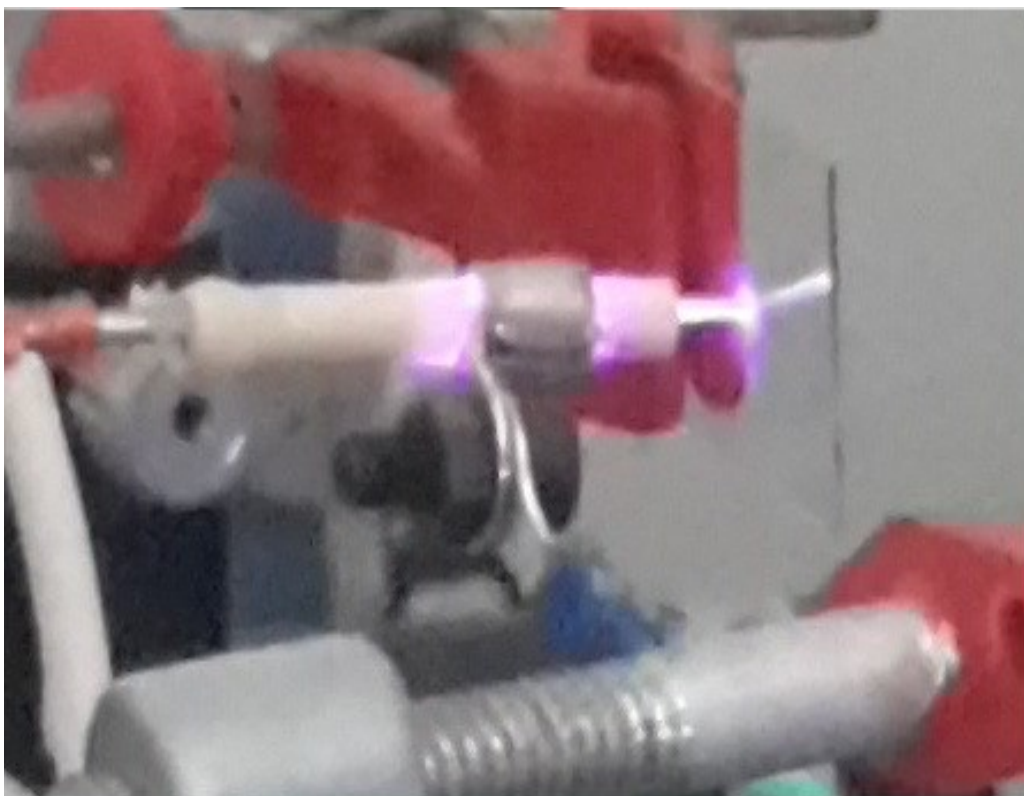


Figura 3.3: Demonstração do funcionamento do dispositivo e uma das amostras sendo tratada.

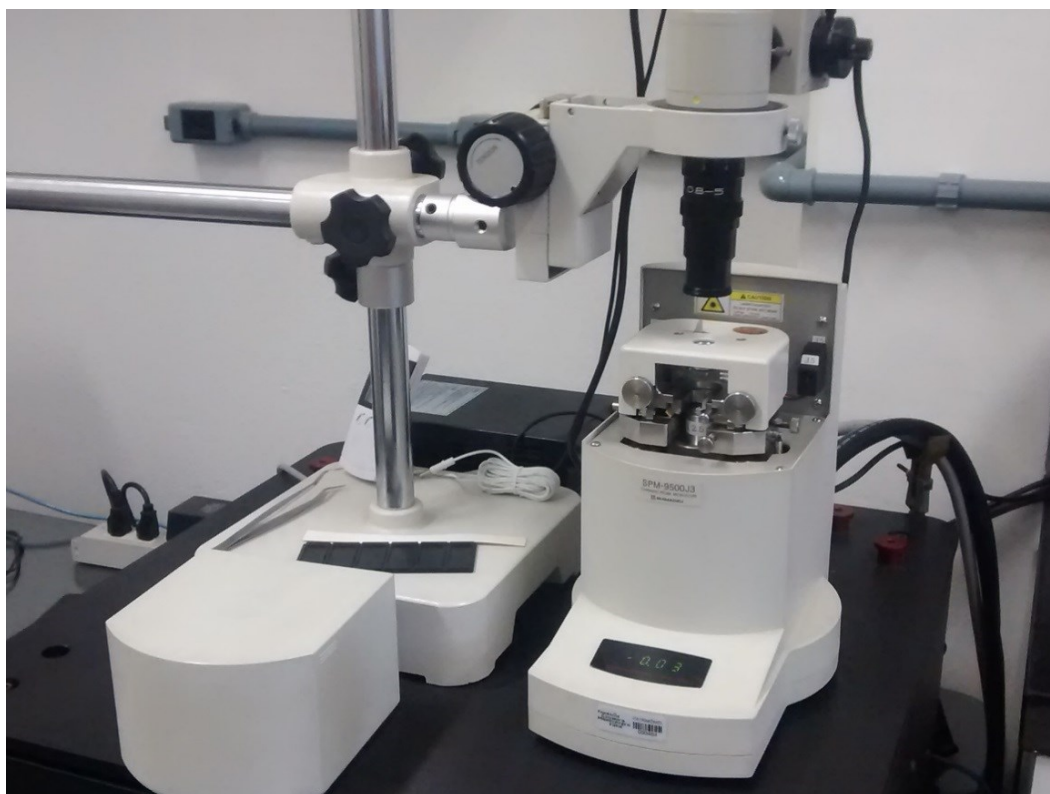


Figura 3.4: AFM da marca Shimadzu. Equipamento do ITA.

3 Materiais e Métodos



Figura 3.5: O goniômetro Ramé-Hard.

3.2 Caracterização do micro jato de plasma através de espectroscopia de emissão óptica

A espectroscopia de emissão óptica foi usada neste trabalho para obter alguns parâmetros do plasma como densidade e temperatura eletrônica por exemplos. Este método foi escolhido por não ser invasivo e por se tratar de micro plasma, outras técnicas poderiam interferir no plasma.

Já é sabido que o micro plasma não apresenta equilíbrio termodinâmico completo e, por este motivo, a temperatura da radiação (T_ν), equilíbrio de Planck, é diferente das partículas materiais, ou seja, $T_e = T_g \neq T_\nu$. Para esta condição de igualdade, é dito que o plasma apresenta o equilíbrio termodinâmico local (GOMES, 2011). Geralmente, micro descargas realizadas em pressão atmosféricas apresentam duas temperatura, isto é, $T_e \neq T_g$, mesmo nessas condições é possível utilizar a função de distribuição de Boltzmann dos estados excitados do átomo de argônio para estimar a temperatura de excitação dos elétrons T_{exc} . Tal temperatura está relacionada com a energia que um elétron pode excitar um átomo neutro a partir de seu estado fundamental (BALCON, 2007)

3 Materiais e Métodos

No ETLP(Equilíbrio termodinâmico local parcial) a população dos níveis excitados tem função distribuição sutilmente diferente da função distribuição ideal de Boltzmann. No caso de plasmas opticamente finos, os níveis de menor energia dos estados excitados tendem a ser menos populosos em relação ao estado fundamental, logo, para a utilização do método gráfico de Boltzmann, *Boltzmann plot*, é aceitável um ETLP entre os níveis superiores de cada transição eletrônica, caso os processos dominantes na descarga sejam as colisões ionizantes e as recombinações radiativas (BALCON, 2007)

Partindo destas considerações temos que a intensidade absoluta da radiação correspondente a uma transição eletrônica $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$ é dada por:

$$I_{ab} = \frac{L}{4\pi} hc \frac{A_{ab} N_a}{\lambda_{ab}} \quad (3.1)$$

em que L é a extensão do plasma ao longo do eixo de visada, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, A_{ab} (coeficiente de Einstein) é a probabilidade da transição $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$, N_a é a população do nível superior da transição e λ_{ab} é o comprimento de onda da radiação.

Para duas transições $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$ e $\mathbf{c} \rightarrow \mathbf{d}$ (Figura 3.6), a relação para a distribuição de Boltzmann é vista na equação 3.2:

$$\frac{N_a}{N_c} = \frac{g_a}{g_c} \exp[(E_c - E_a) / k_B T_{exc}] \quad (3.2)$$

onde N_c é a população do nível superior da transição $\mathbf{c} \rightarrow \mathbf{d}$, g_a e g_c são os pesos estatísticos dos níveis \mathbf{a} e \mathbf{c} e E_a e E_c são as respectivas energias dos níveis \mathbf{a} e \mathbf{c} .

A equação (3.2) pode ser escrita de modo a se obter a densidade das espécies excitadas do nível \mathbf{a} :

$$N_a = \frac{N}{Z} g_a \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T_{exc}}\right] \quad (3.3)$$

onde N é a densidade de gás e Z é a função de partição canônica. Unificando as equações 3.1 e 3.3 obtém-se (BALCON, 2007):

$$I_{ab} = \frac{L}{4\pi} hc \frac{N}{Z} \frac{A_{ab} g_a}{\lambda_{ab}} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T_{exc}}\right] \quad (3.4)$$

3 Materiais e Métodos

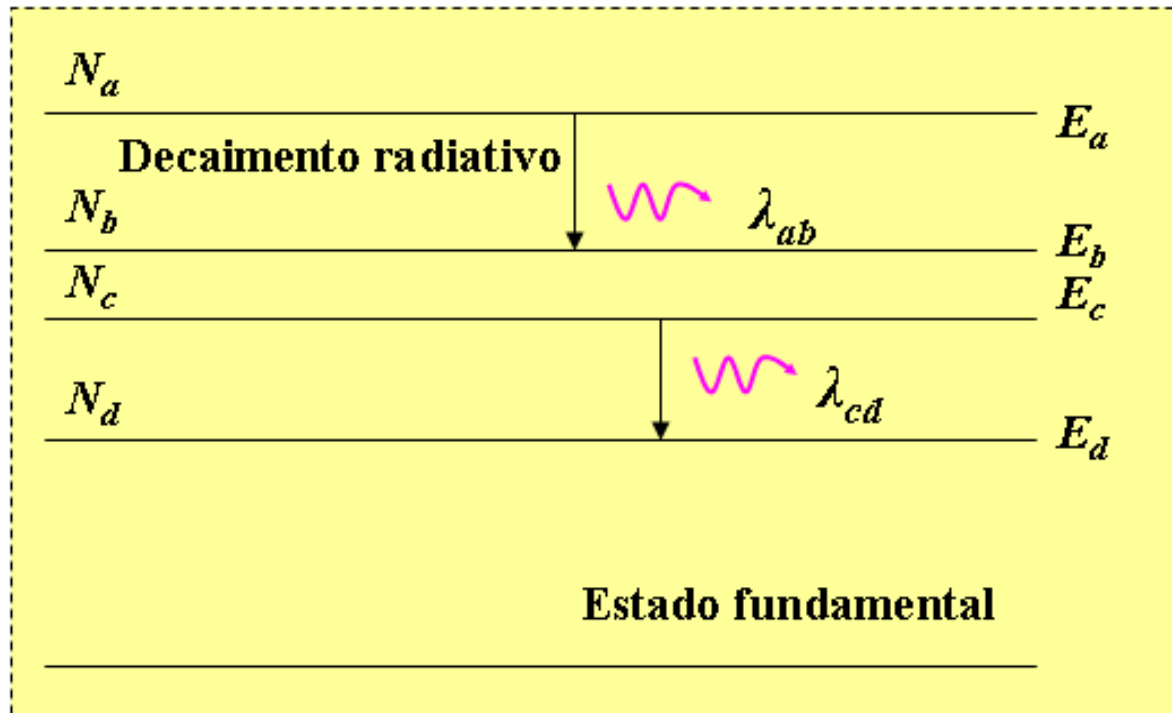


Figura 3.6: Diagrama Grotrian representativo das transições entre os níveis eletrônicos (SISMANOGLU, 2010).

O gráfico de $\ln(I\lambda/gA)$ como função de E_a para cada transição radiativa nos fornece pontos que podem ser ajustados por uma reta para o caso de um plasma em equilíbrio termodinâmico total. A inclinação desta linha é $-1/k_B T_{exc}$ e, por meio desta, pode-se determinar o valor da temperatura de excitação T_{exc} .

$$\ln\left[\frac{I_{ab}\lambda_{ab}}{g_a A_{ab}}\right] = \ln\left[\frac{LhcN}{4\pi}\right] - \frac{E_a}{k_B T_{exc}} \quad (3.5)$$

Este método, no entanto, pode não fornecer resultados satisfatórios, especialmente quando se tem a energia do nível superior E_a muito inferior em comparação com $k_B T_{exc}$, como no caso de linhas iônicas ArII, isso porque, a reta é altamente sensível à razão de $k_B T_{exc}$ com E_a .

A tabela 3.1 mostra as linhas de ArI e ArII mais intensas emitidas nas microdescargas, obtidas na pressão atmosférica.

3 Materiais e Métodos

TABELA 3.1: Linhas de ArI e ArII e suas respectivas propriedades (NIST, 2013).

Linha	$\lambda(\text{\AA})$	Est. Sup.(<i>i</i>)	Est. inf. (<i>j</i>)	$E_i(\text{eV})$	$E_j(\text{eV})$	g_i	g_j	$A_{ij}(10^8 \text{ s}^{-1})$
ArI	4158,59	5p	4s	14,56	11,55	5	5	0,0140
ArI	4164,18	5p	4s	14,53	11,55	3	5	0,00288
ArI	4181,88	5p	4s	14,69	11,72	3	1	0,00561
ArI	4190,71	5p	4s	14,51	11,55	5	5	0,00280
ArI	4198,32	5p	4s	14,58	11,62	1	3	0,0257
ArI	4200,68	5p	4s	14,50	11,55	7	5	0,00967
ArI	4259,36	5p	4s	14,74	11,83	1	3	0,0398
ArI	4272,17	5p	4s	14,52	11,62	1	1	0,00797
ArII	4277,53	4p	4s	21,35	18,45	4	6	0,800
ArII	4333,56	5p	4s	14,69	11,83	5	3	0,00568
ArII	4348,06	4p	4s	19,49	16,64	8	6	1,171
ArII	4371,33	4p	3d	19,26	16,43	4	6	0,221
ArII	4375,95	4p	4s	19,97	17,14	2	4	0,205
ArII	4379,67	4p	4s	19,64	16,81	2	2	1,004
ArII	4400,99	4p	3d	19,22	16,41	6	8	0,304
ArII	4426,00	4p	4s	19,55	16,75	6	4	0,817
ArII	4448,88	5s	4p	24,28	21,50	6	6	0,650
ArII	4474,76	4p	3d	21,43	18,66	2	4	0,290
ArI	4522,32	5p	4s	14,46	11,72	3	1	0,000898
ArI	7067,22	4p	4s	13,30	11,55	5	5	0,0380
ArI	7147,04	4p	4s	13,28	11,55	3	5	0,00625
ArI	7272,94	4p	4s	13,33	11,62	3	3	0,0183
ArI	7383,98	4p	4s	13,30	11,62	5	3	0,0847
ArI	7503,87	4p	4s	13,48	11,83	1	3	0,445
ArI	7514,65	4p	4s	13,27	11,62	1	3	0,402
ArI	7635,11	4p	4s	13,17	11,55	5	5	0,245
ArI	7948,18	4p	4s	13,28	11,72	3	1	0,186
ArI	8006,16	4p	4s	13,17	11,62	5	3	0,0490
ArI	8014,79	4p	4s	13,09	11,55	5	5	0,0928
ArI	8103,69	4p	4s	13,15	11,62	3	3	0,250
ArI	8115,31	4p	4s	13,08	11,55	7	5	0,331

3.3 Microscopia de força atômica

O AFM (Atomic Force Microscopy), ou microscópio de força atômica, é um microscópio de uma família de microscópios de varredura por sonda ou SPM (Scanning Probe Microscope) que utilizam sonda para varrer a superfície de um material, os SPM's funcionam com uma sonda censora, cerâmicas piezelétricas para posicionar a amostra e fazer a varredura e assim enviando essa informação para uma central. No caso do AFM o nos da informação sobre topologia e morfologia da superfície analisada.

3.3.1 Componentes de um AFM

Os principais componentes de um AFM estão ilustrados na Figura 3.7.

Atomic Force Microscopy (AFM)

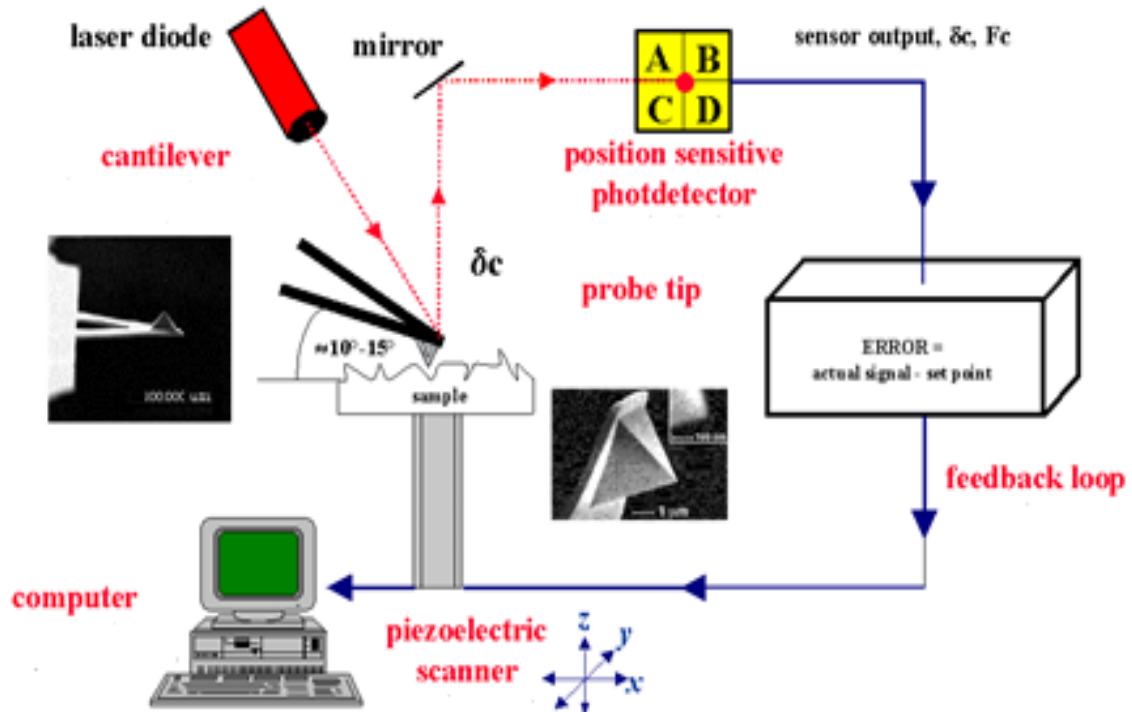


Figura 3.7: Esquema de um AFM em operação (<http://web.mit.edu/cortiz/www/afm.gif>).

- Cantilever: é uma haste que é geralmente de silício ou nitreto de silício;
- Diodo laser: é incidido sobre a ponteira onde é refletido o feixe para um espelho ao qual leva essa informação para um foto detector e por fim leva para um computador onde esse sinal é transformado em imagem;
- Piezelétrico: é o componente ao qual move a amostra.

O AFM tem diferentes modos de operação, contato, contato intermitente e não contato, para obtenção de imagens. Eles também são chamados de modos de varredura, e referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (ou ponteira) e a amostra, no momento da varredura. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer. O AFM opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra. Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido às forças atrativas existentes na

3 Materiais e Métodos

região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força atrativa torna-se nula quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar. A Figura 3.8 ilustra esta relação entre a distância e as forças eletrostáticas. A grande vantagem do AFM sobre o STM (Scanning Tunneling Microscope) é que ele possibilita estudar não apenas materiais condutores, mas também todo tipo de material isolante, já que o método não utiliza corrente de tunelamento para produção de imagens.

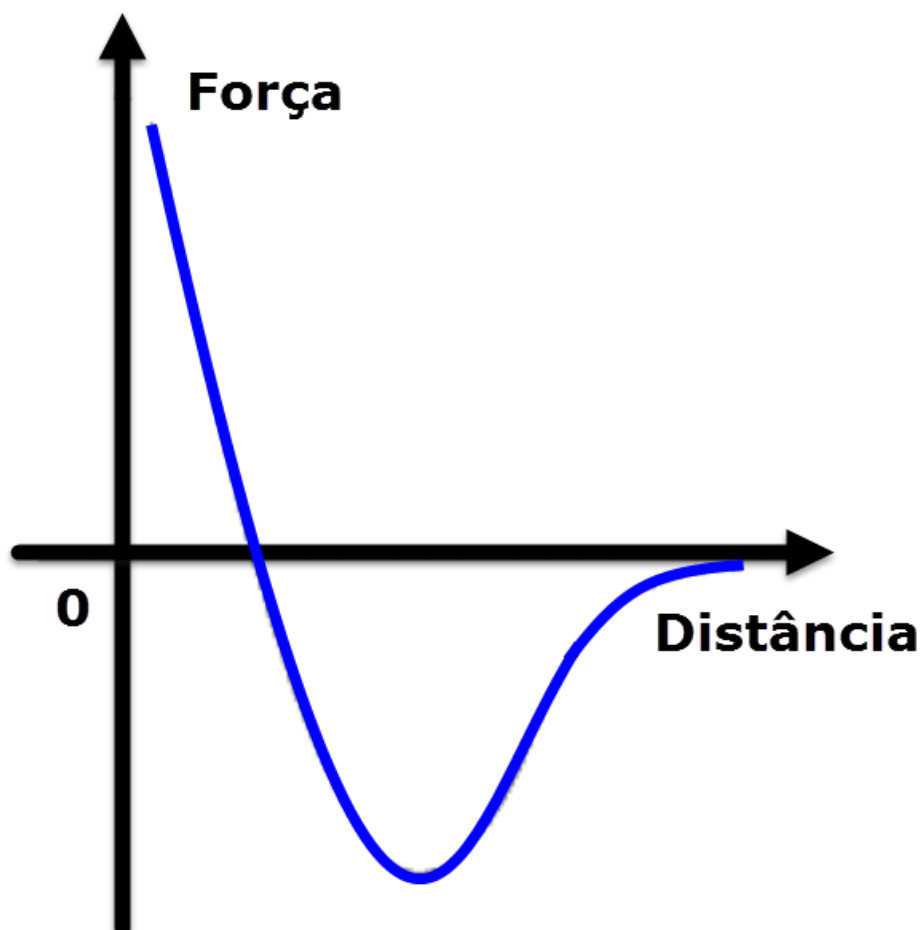


Figura 3.8: Força entre a ponteira e a amostra em função da distância (ZANETTE, 1997).

3 Materiais e Métodos

3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Diferentemente do que acontece na microscopia de força atômica, para a realização da microscopia eletrônica de varredura se faz necessária a preparação da amostra antes de ser analisada. Esse processo é denominado de metalização e consiste na deposição de um filme fino metálico, normalmente de ouro (Au). Isto é importante para que se obtenha uma boa condutividade elétrica para o sistema. Esse processo geralmente é feito por evaporação térmica ou *sputtering*.

O funcionamento do MEV consiste na interação de um feixe fino de elétrons para explorar a superfície da amostra em análise. Os registros dos sinais produzidos por essa interação amostra-elétrons contém informações a respeito da estrutura da superfície do material e através do mapeamento de um desses sinais que são produzidos à medida que o feixe de elétrons percorre a superfície da amostra é que são geradas as imagens. Os principais sinais medidos são: elétrons retroespalhados, que informam a composição e a topografia da superfície; elétrons secundários, que são elétrons emitidos pela amostra por colisão inelástica dos elétrons do feixe primário, informam morfologia e topografia com resolução melhor que a dos elétrons retroespalhados; raios-X emitidos pela amostra informam a composição e o teor relativo de cada componente, e, por último, os elétrons Auger, que são os segundos elétrons emitidos pela amostra, também permitem a análise da composição pela técnica conhecida como espectroscopia Auger (DEDAVID, 2007)

Podemos acrescentar ainda que muitos MEVs, geralmente têm acoplados um sistema de detecção de energia dispersiva de raio-X (EDX), que nos permite a determinação da composição química e do teor relativo dos componentes do material analisado pela detecção da energia do raio-X emitido pela amostra devido à colisão dos elétrons feixe incidente.

4 Resultados e Discussões

4 Resultados e Discussões

4.1 Características elétricas

O microjato de plasma foi gerado com a frequência da fonte de alimentação de corrente alternada em 10kHz e uma descarga elétrica luminosa (*glow plasma*) foi obtida para um fluxo de gás fixo em 3 lmin^{-1} (litros por minuto). Nas Figuras 4.1 e 4.2 formas de onda típicas de tensão e corrente do microjato de Ar são apresentados, na taxa de 3 lmin^{-1} . A tensão de descarga é de cerca de $V_{pp} = 18\text{ kV}$ ($V_{rms} = 6,5\text{ kV}$) para a corrente de $I_{rms} = 9,8\text{ mA}$. Uma descarga filamentar foi observada no fluxo de gás abaixo de 3 lmin^{-1} . Para este fluxo o comprimento do jato foi de aproximadamente $1,5\text{ cm}$ (figura C) e o plasma se mostrava estável e com a coloração típica de plasma brilhante frio. Para fluxos superiores a este valor, o comprimento do jato se tornava inferior e com a coloração esbranquiçada, mostrando instabilidade termal (figura D). O consumo médio de energia elétrica foi calculado pela equação $P = \frac{1}{T} \int_0^T V(t)I(t)dt$ e resultou aproximadamente 65 W (potência absorvida pelo plasma).

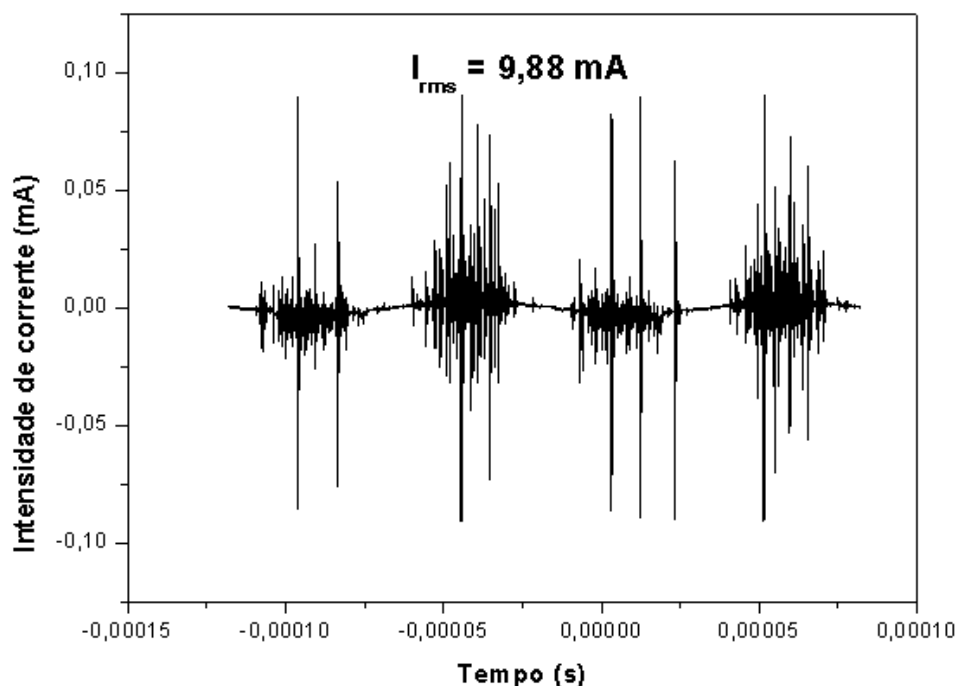


Figura 4.1: Formas de onda da corrente do jato de microplasma de Ar para $V_{rms} = 6,5\text{ kV}$ e $I_{rms} = 9,88\text{ mA}$ e vazão do fluxo 3 lmin^{-1} .

4 Resultados e Discussões

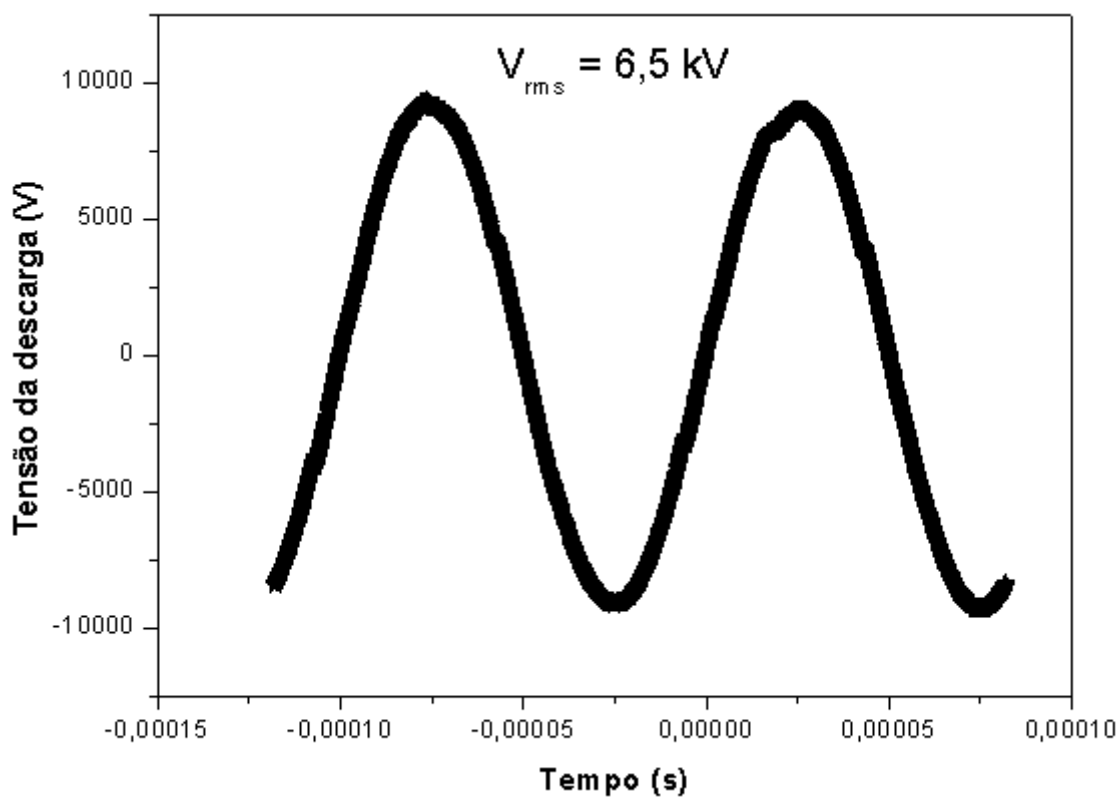
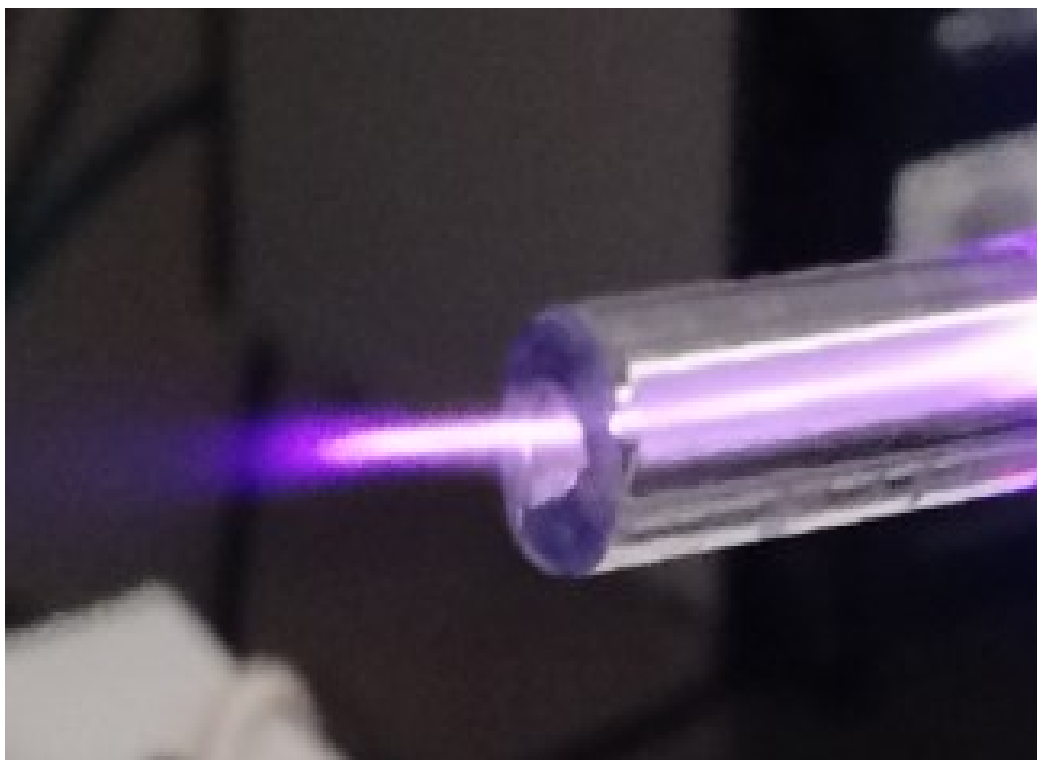


Figura 4.2: Formas de onda da tensão do jato de microplasma de Ar para $V_{rms} = 6,5 \text{ kV}$ e $I_{rms} = 9,88 \text{ mA}$ e vazão do fluxo 3 lmin^{-1} .



Figuras 4.3: Fluxo de 3 lmin^{-1} de Ar.

4 Resultados e Discussões

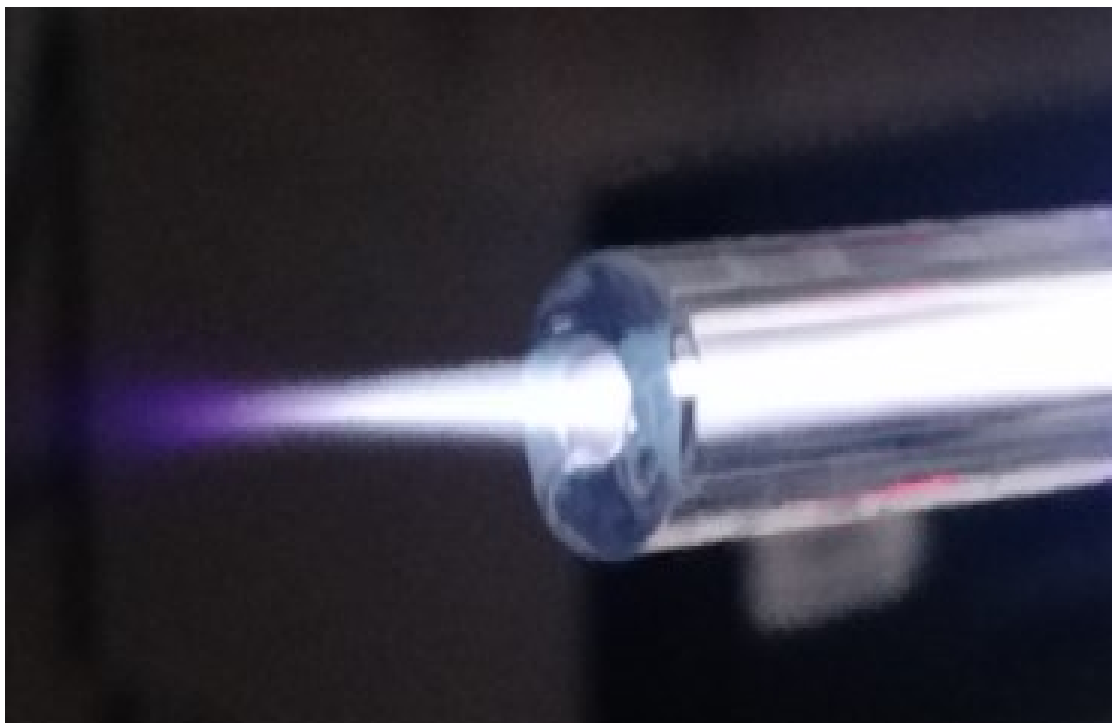


Figura 4.4: Fluxo de 5 lmin^{-1} de Ar.

4.2 Características ópticas

Admitindo-se impurezas presentes no gás e devido à entrada de gases moleculares provenientes do ar, a maior parte das linhas rotacionais do tipo N_2 , OH e H_2 são frequentemente observadas. A análise das linhas de emissão de algumas destas moléculas e átomos, tais como o N_2 , Ar e H , permite a estimativa dos parâmetros microscópicos mais importantes, tais como os valores de temperaturas ao longo do comprimento do jato de plasma. Não é objetivo desta tese fazer estas medições, pois o interesse maior é a obtenção da temperatura média do jato para a verificação da possibilidade de utilização em superfícies sensíveis ao calor intenso. Na Figura 4.5, as linhas de sódio (Na) foram observadas em microplasma similar ao nosso, devido a impurezas na superfície do material a ser tratado. A presença de linhas dubleto NaI em $588,99$ e $589,59 \text{ nm}$ indica processos colisionais entre as espécies ativas do gás e da superfície tratada. Estes processos dão uma estimativa das espécies energéticas que reagem com grande eficiência contra a estrutura química da superfície do material tratado, porque estas linhas representam a transição a partir do estado fundamental para o nível superior a $2,1 \text{ eV}$. A Figura 4.6 mostra as linhas de argônio

4 Resultados e Discussões

encontradas no micro jato operado a 10 kHz. Observam-se linhas intensas na região de 800 nm. O que possibilita a obtenção da temperatura de excitação eletrônica através do método gráfico de Boltzmann. Estas linhas correspondem às transições Ar I atômicas 4p - 4s. Já na região de 400 nm as linhas menos intensas correspondem às transições Ar II iônicas 4p - 4s e 4p - 3d.

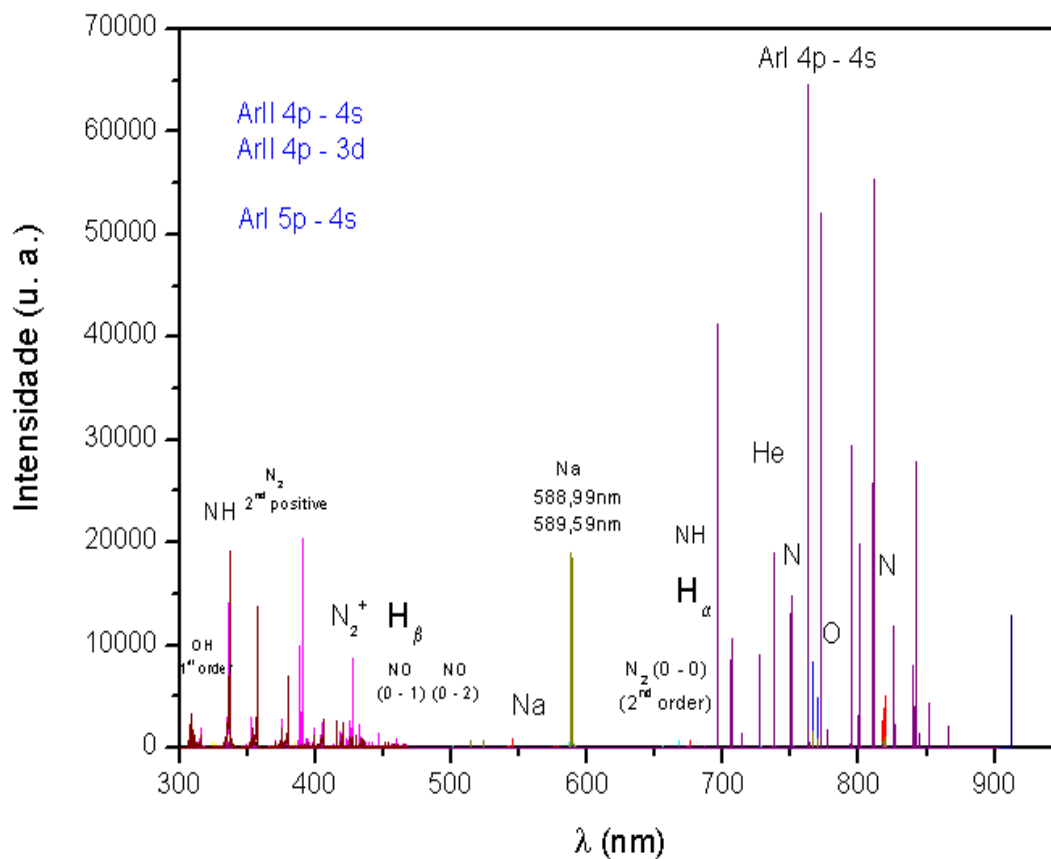


Figura 4.5: Medidas de espectro de emissão óptica do micro plasma.

4 Resultados e Discussões

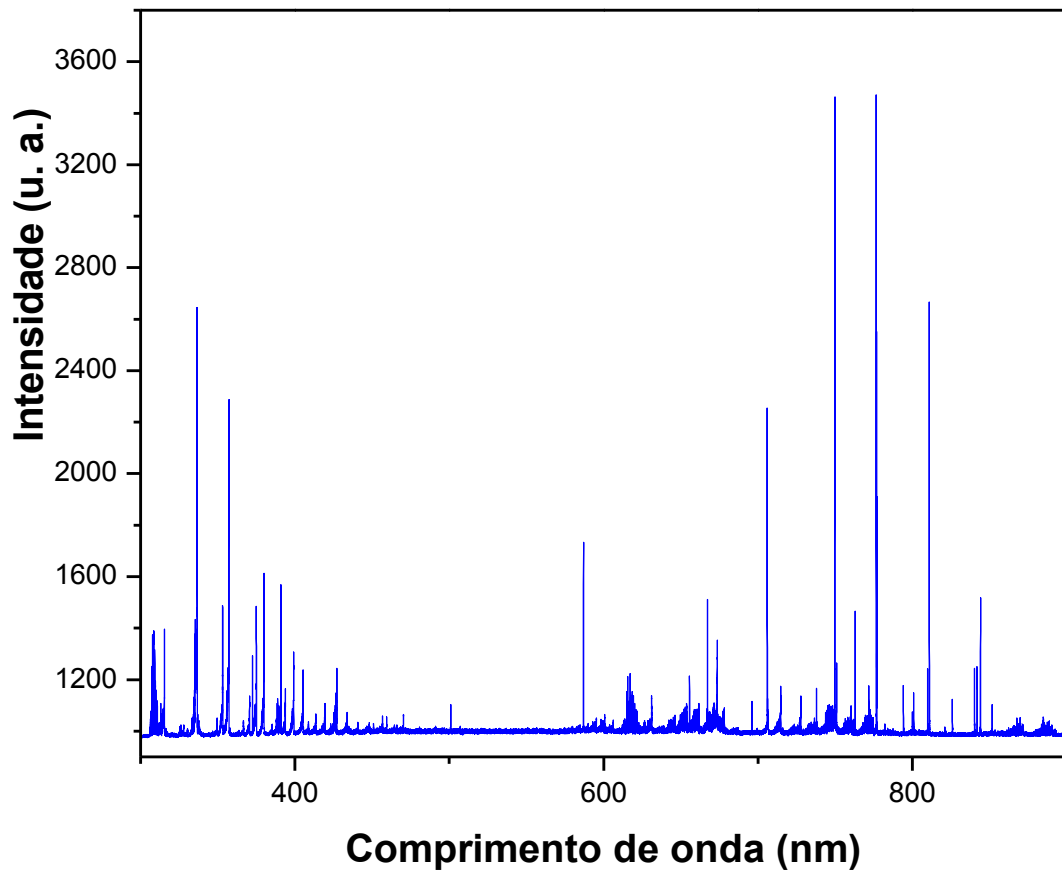
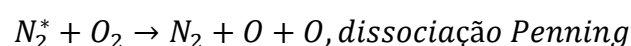
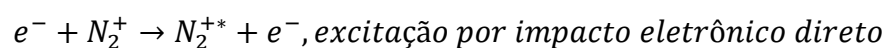
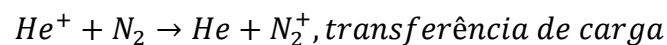
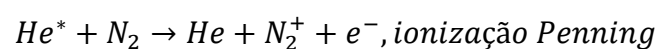


Figura 4.6: Linhas de argônio no micro jato de plasma a 10 kHz.

No micro plasma de Ar e alimentado a $4,8W$ e vazão de $1lmin^{-1}$, observamos HeI, OI e nitrogênio atômico e molecular em linhas como N (750, 825 e 875nm), N_2 ($C^3\Pi_u$, $\nu = 0 \rightarrow B^3\Pi_g$, $\nu' = 0$), N_2 ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) e N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+$, $\nu = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+$, $\nu' = 0$) em 391nm Figura 4.7.

Estas linhas aparecem devido à operação em ambiente atmosférico, onde as espécies excitadas do plasma (elétrons e metaestáveis) interagem quimicamente com as moléculas, principalmente N_2 e O_2 . N_2^+ em 391nm e linhas de oxigênio atômico podem ser resultado das seguintes reações (PARK, 2010)



4 Resultados e Discussões

Em experimento adicional, quando 2% de H₂ são adicionados ao fluxo de He, tanto a intensidade da linha H_β e a FWHM (largura a meia altura do máximo ou simplesmente largura de linha espectral) são aumentadas (OLIVEIRA, 2014).

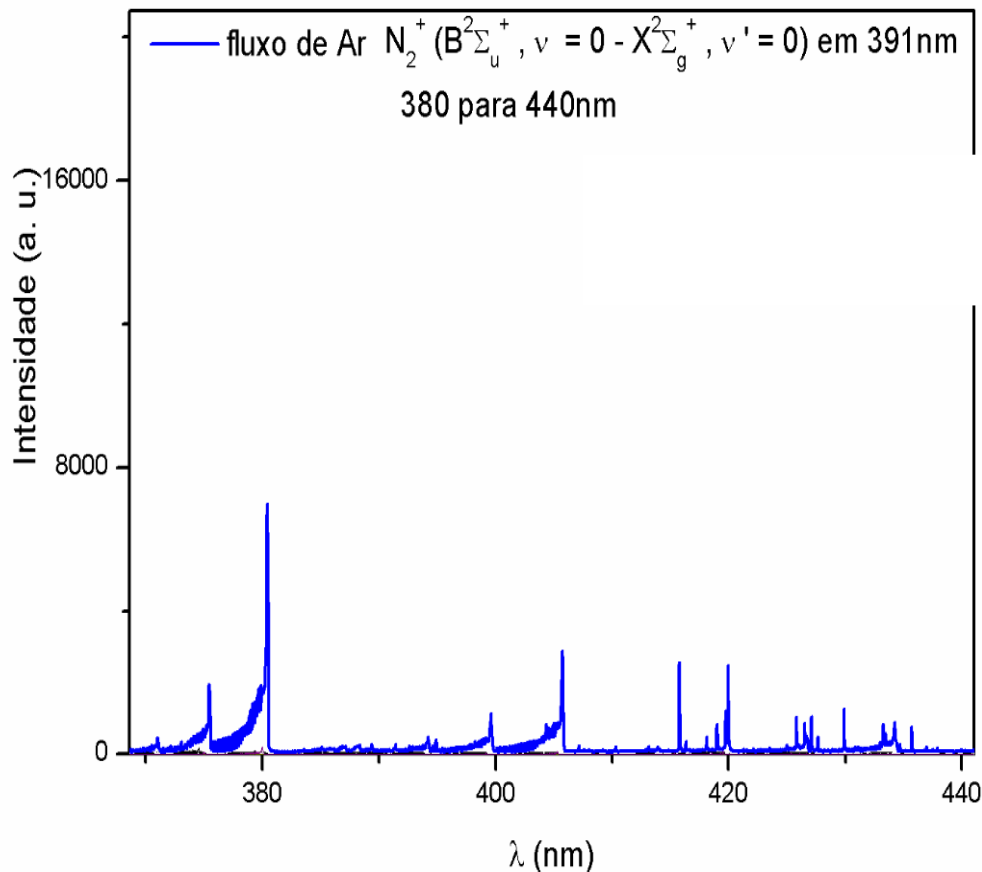
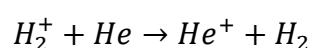
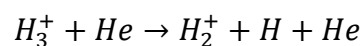
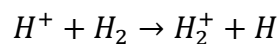
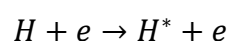


Figura 4.7: Espectro de emissão de N₂⁺ em 380,49nm para micro jato de Ar em ar aberto.

Átomos de H podem ser formados por meio de reações que envolvem íons de He e H₂. Íons de H⁺, H₂⁺ e H₃⁺ podem ser responsáveis pelo aparecimento dos átomos de Balmer observados através das seguintes reações (PHELPS, 1990):

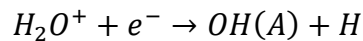
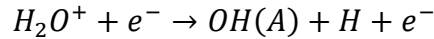


A molécula de H₂ pode ser dissociada por colisão com os elétrons e pode produzir H_β. A excitação dos átomos de H deve ser feita por impacto eletrônico, ou seja,



4 Resultados e Discussões

Os espectros da hidroxila OH foram observados devido a impurezas de vapor de água no gás e no ar atmosférico. As populações de OH excitados ($A^2\Sigma^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Pi, \nu' = 0$) em $306,4nm$, podem ser geradas por dissociação direta por excitação de elétrons da água ou por recombinação dissociativo de H_2O^+ , em que este radical é formado pelos He metaestáveis e subsequente recombinação dissociativa (BRUGGEMAN, 2010):



A temperatura do gás (T_g) foi estimada a partir da análise da banda de rotação do OH (espectro de primeira ordem, ultravioleta $A^2\Sigma^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Pi, \nu' = 0$). Utilizando uma fibra óptica, parte da radiação emitida pelo plasma foi conduzida até a fenda de entrada do monocromador. A Figura 4.8 apresenta o espectro experimental correspondente às transições rotacionais da molécula OH para a banda de $306,4$ a $312,3nm$, ramo Q_1 , obtida para micro plasma de Ar. De acordo com SISMANOGLU *et al* (2012) e OLIVEIRA *et al* (2008) a T_{rot} pode ser estimada a partir da inclinação do gráfico $\ln(I\lambda/A)$ em função do estado de energia superior, onde I é a intensidade de uma dada transição, λ é o comprimento de onda da transição e A é a probabilidade de transição. A temperatura obtida foi de (448 ± 29) K.

O micro plasma a pressão atmosférica propicia ionizações Penning e por degraus, onde os átomos de argônio metaestáveis (Ar^* , $11,5eV$) desempenham um papel importante na ionização e excitação dos gases neutros provenientes de um processo de pulverização catódica, ocorrendo principalmente na operação à pressão elevada. Além disso, estes argônios metaestáveis têm energia suficiente para a excitação de moléculas rotacionais N_2 presentes no plasma ($C^3\Pi_u, \nu = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, \nu' = 0, \varepsilon = 11,1eV$), a partir do nível fundamental para o estado excitado, de modo que não se pode considerar esta temperatura rotacional de N_2 como a temperatura do gás. Este fenômeno foi observado anteriormente e a conclusão é que a estimativa da temperatura do gás do micro plasma de argônio não pode ser feito por meio do espectro de rotação N_2 , principalmente na região próxima do catodo (OLIVEIRA, 2014).

4 Resultados e Discussões

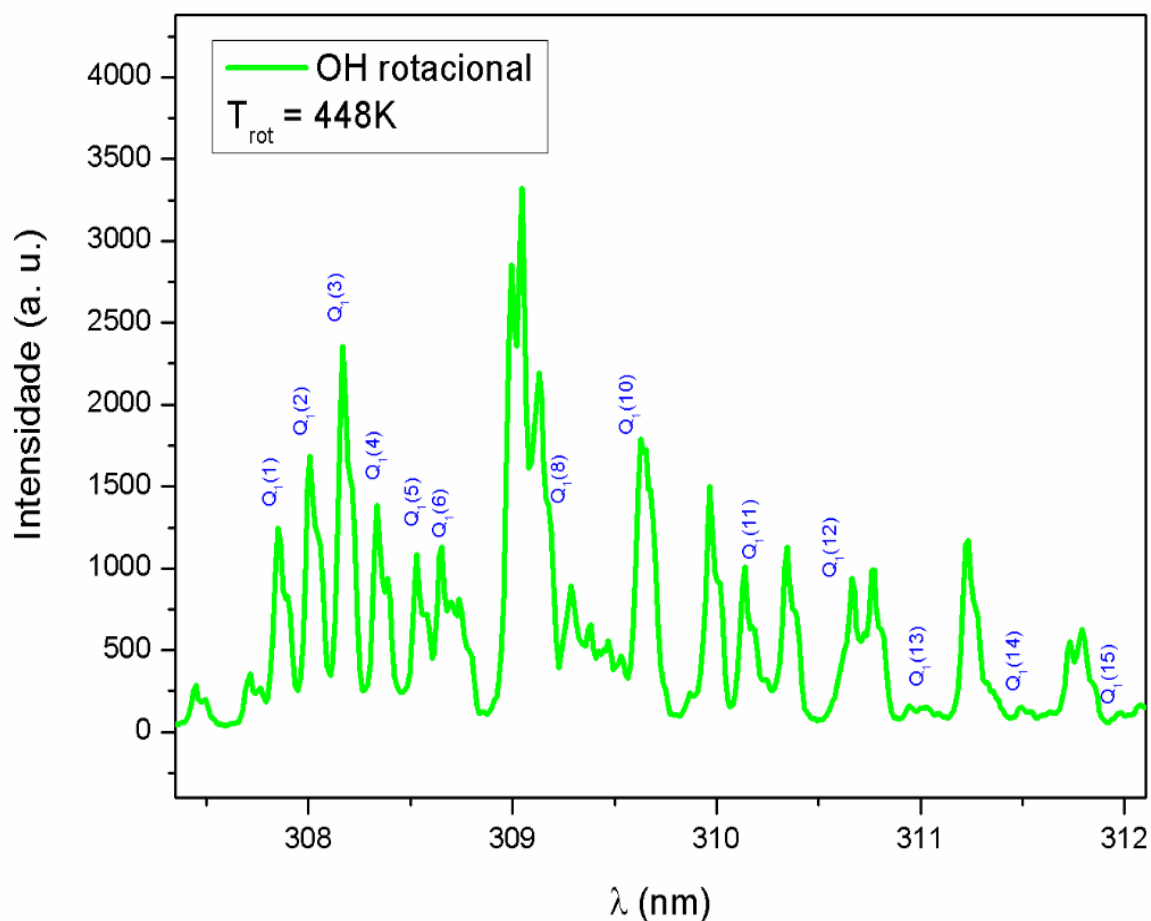


Figura 4.8: Emissão da banda de OH.

A Figura 4.9 mostra o segundo sistema positivo destas moléculas, através do qual pode-se inferir a temperatura vibracional do N₂ através do método gráfico de Boltzmann, obtido pelas intensidades das cabeças de bandas de 364 a 380 nm. Esta temperatura foi de aproximadamente (6600 ± 300) K. A incerteza na medição corresponde ao ajuste no método de Boltzmann, fornecido pelo software de gráficos. A Figura 4.10 mostra o espectro rotacional do segundo sistema positivo do N₂ (de 334 para 336nm - ramo R) aplicada para estimar a temperatura do gás no plasma, onde átomos metaestáveis de Ar e espécies excitadas estão presentes. Estas bandas de N₂ surgem devido ao ar atmosférico circundante que provoca instabilidade no plasma.

Os processos de ionização dependem fortemente do campo elétrico reduzido E/N ; portanto, a densidade de elétrons e espécies excitadas atinge o seu valor máximo no orifício de saída diminuindo ao longo da sua posição axial. Por conseguinte, os níveis de rotação J' que variam entre 14 e 28 do ramo R do segundo sistema positivo de nitrogênio apresentam uma boa alternativa para a estimativa da temperatura do gás. Estas linhas são bem isoladas

4 Resultados e Discussões

de outras linhas e estas transições rotacionais mostram a presença de apenas uma temperatura. A Figura 4.11 a temperatura de rotação de N_2 obtido a partir do método de Boltzmann nas mesmas condições da Figura 4.10, que mostra resultado mais elevado para T_{rot} comparado com o método das linhas OH. Esta elevação da temperatura é devida à presença de metaestáveis, que colidem com os átomos de argônio presentes no plasma.

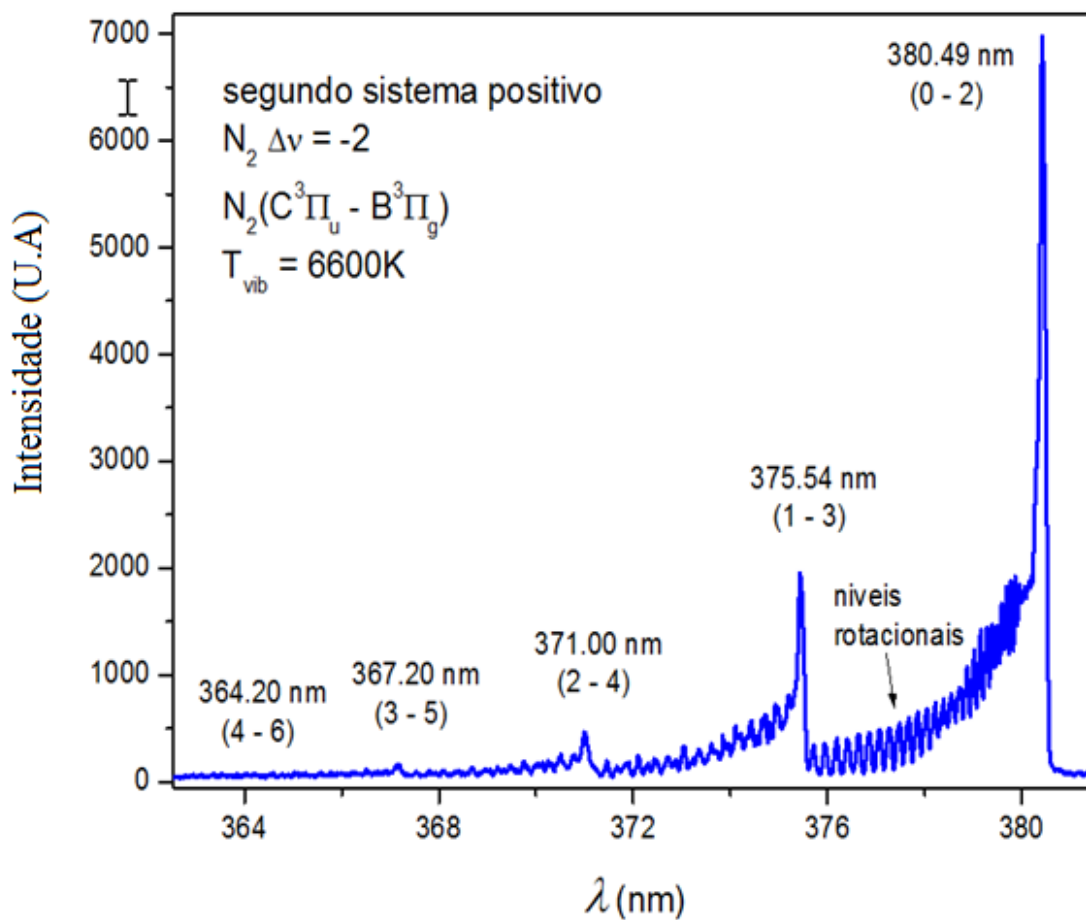


Figura 4.9: Segundo sistema positivo N_2 de 360 para 380nm.

4 Resultados e Discussões

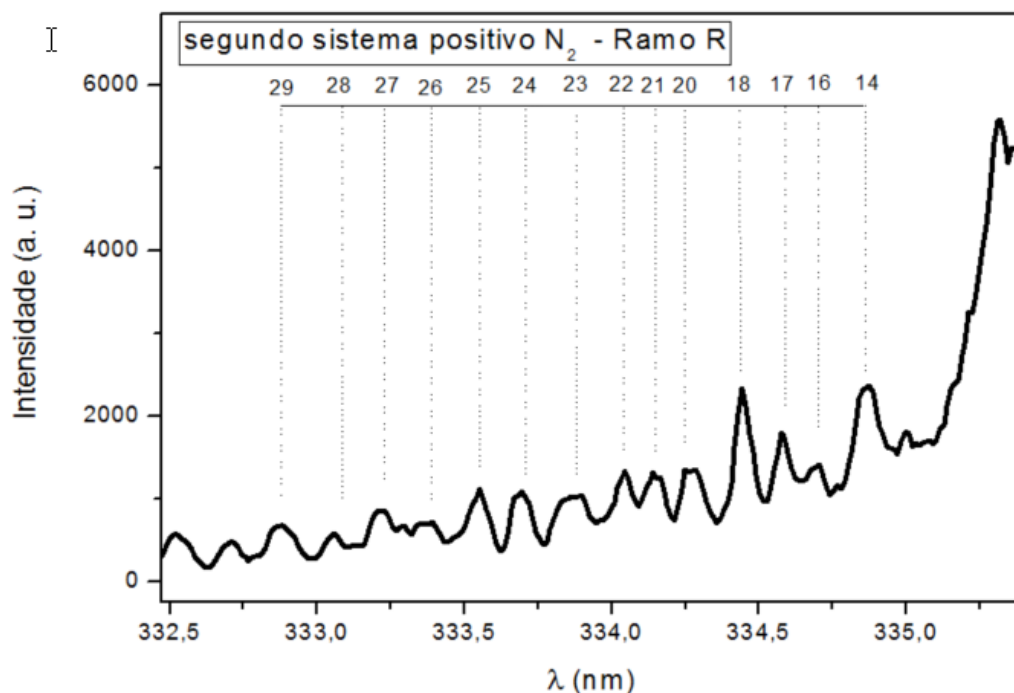


Figura 4.10: Espectro rotacional de N_2 ($C^3\Pi_u$, $\nu = 0 \rightarrow B^3\Pi_g$, $\nu' = 0$) transição (ramo R).

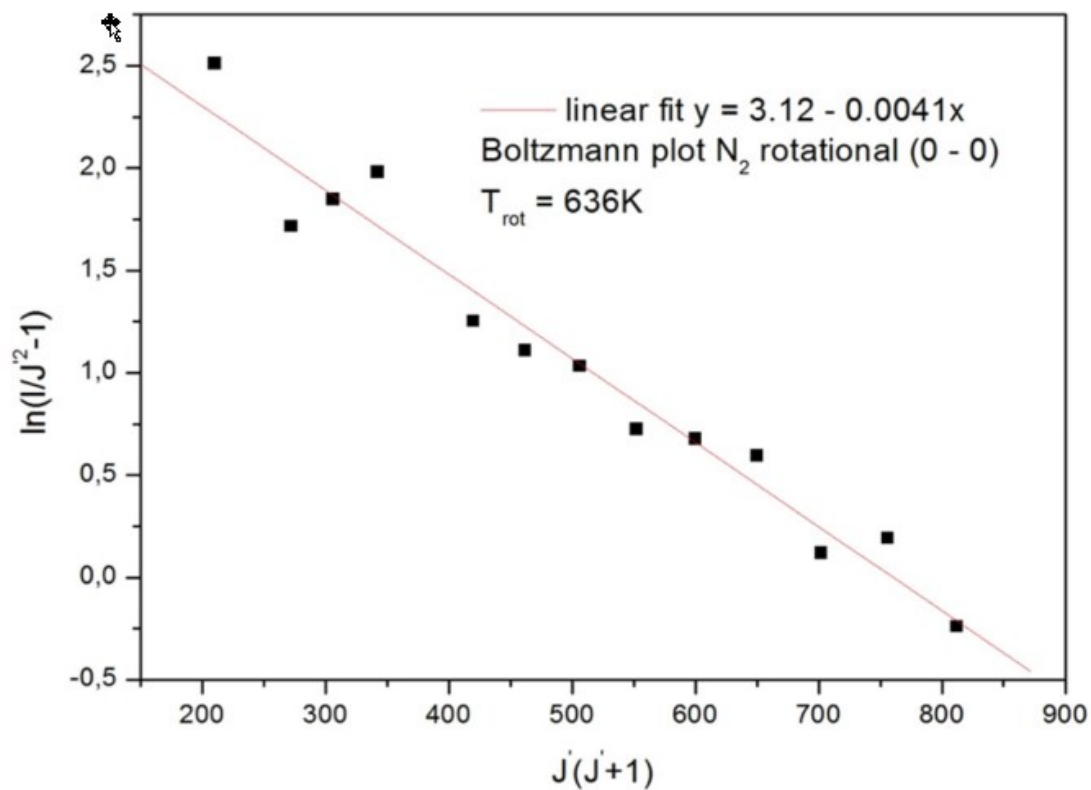


Figura 4.11: Boltzmann Plot de N_2 (0-0) ($C^3\Pi_u$, $\nu = 0 \rightarrow B^3\Pi_g$, $\nu' = 0$) (ramo R) transição rotacional.

4 Resultados e Discussões

4.3 Análise da superfície do vidro tratado com micro jato de plasma de argônio

O uso de micro plasmas para tratamento de superfície é uma técnica muito difundida atualmente (HOYER, 2015), nesta seção serão apresentados alguns resultados obtidos neste trabalho. Após o tratamento da superfície de vidro com micro jato de plasma. O gás utilizado no dispositivo de micro jato de plasma foi o Ar e utilizamos três amostras de vidro e cada uma com um tempo de exposição diferente a primeira com exposição de 5 minutos a segunda com 10 minutos e a última com 30 minutos. Lâminas de vidro de borossilicato da marca Corning® 7740 nas dimensões 12 mm x 40 mm e espessura 0,2 mm foram empregadas como substrato. Sua densidade é de 2,23 g/cm³ e seu índice de refração é 1,52. É resistente ao calor e seu coeficiente de expansão térmica é da ordem de $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ at 20 °C. A manipulação destas lâminas foi feita sem o contato direto das mãos para evitar a contaminação da superfície a ser tratada pelos micro plasmas.

4.3.1 A Análise da superfície do vidro por microscopia de força atômica

Na superfície do vidro, com o intuito de observar se houve alguma modificação estrutural em sua superfície devido ao tratamento realizado com o micro plasma. Como já mencionado anteriormente, algumas técnicas foram utilizadas de modo complementar para melhor análise.

Na Figura 4.12 é apresentada a imagem referente à superfície do vidro não tratado utilizando o microscópio de força atômica. Podemos notar que a superfície do vidro não é totalmente homogênea, mas devemos ter em mente que a escala na qual a superfície foi analisada é de μm e que as estruturas presentes possuem alturas nanométricas, porém, não podemos considerar que todos esses picos, principalmente os mais altos de fato fazem parte dela, pois também podem ser contaminantes provenientes do ambiente que fixaram na superfície durante a manipulação da amostra no ambiente de trabalho.

4 Resultados e Discussões

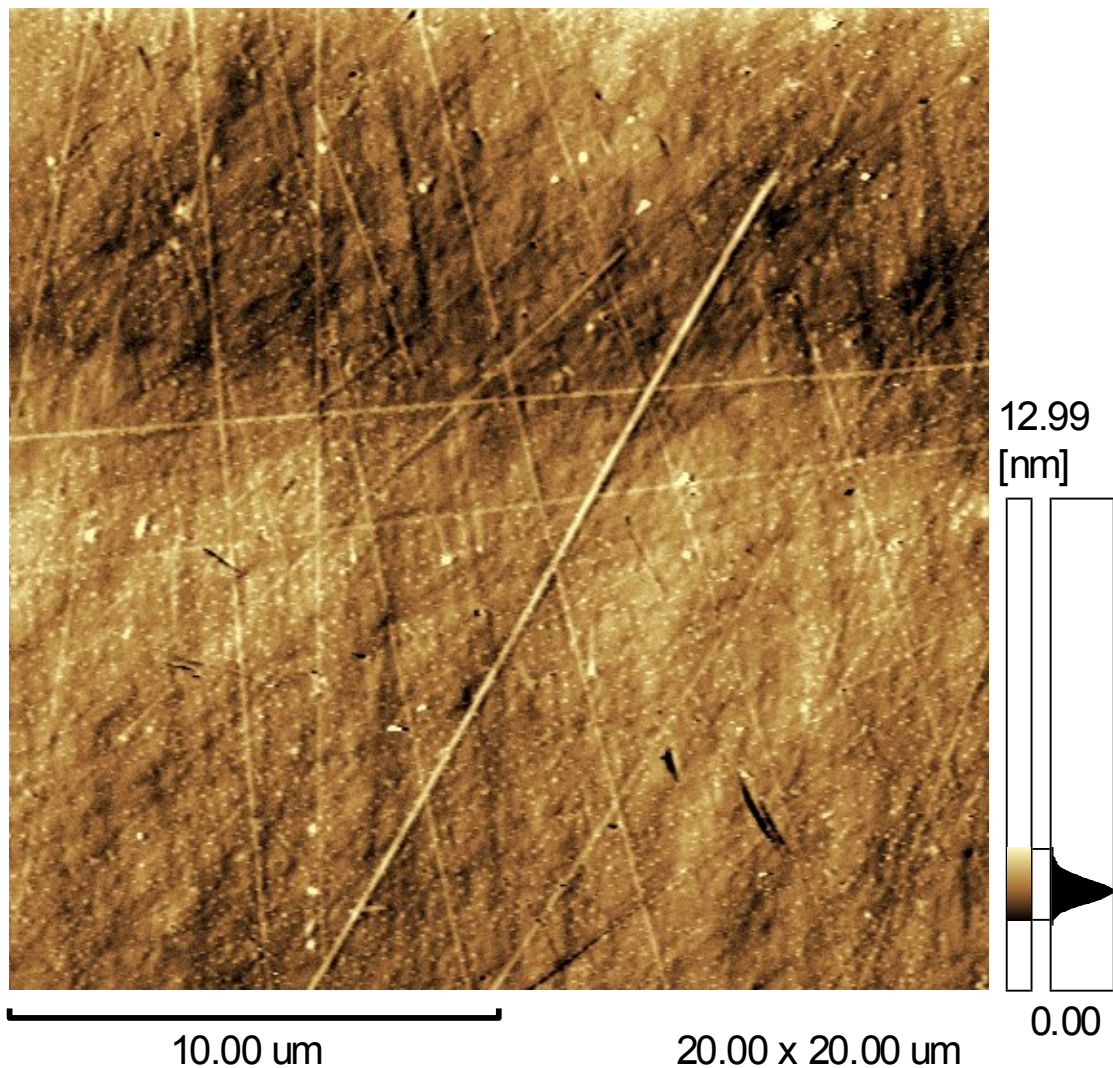


Figura 4.12: Superfície do vidro sem tratamento, observada através do Microscópio de Força Atômica.

Como já mencionado anteriormente, as imagens revelam a existência de algumas estruturas mais elevadas que outras, isto pode ser concluído devido ao fato de que o microscópio de força atômica mostra estruturas mais altas como sendo mais claras. Porém isso não significa que as faixas mais escuras que aparecem são declives na superfície da amostra, isto ocorre quando existem grandes diferenças de níveis entre as estruturas e superfície na qual ela está sobreposta.

Para a lâmina de vidro tratada com micro plasma durante 5 minutos de exposição foram obtidas as imagens da superfície por meio do microscópio de força atômica. Na Figura 4.13 vê-se que houve uma grande mudança na superfície do material em relação às imagens mostradas anteriormente, quando o vidro ainda não havia sido tratado. A imagem da Figura

ITA– Lab. Óptica e Espectroscopia (LOE)

4 Resultados e Discussões

4.12, assim como a imagem da Figura 4.13, tem dimensões $20 \times 20 \mu\text{m}$. No entanto, nota-se que agora a maioria das estruturas presentes apresenta altura de 10nm , ou seja, bem maiores que as observadas anteriormente na superfície do vidro não tratado com micro plasma. Essas alturas tão diferentes entre as estruturas e a quantidade elevada destas, presentes na amostra, ocasionaram a produção desta faixa mais clara na imagem. Nas Figuras 4.14 a 4.17, com a elevação do tempo de exposição da superfície de vidro com o micro plasma, observou-se um aumento nas dimensões das estruturas presentes nesta superfície, tanto em largura, como em altura.

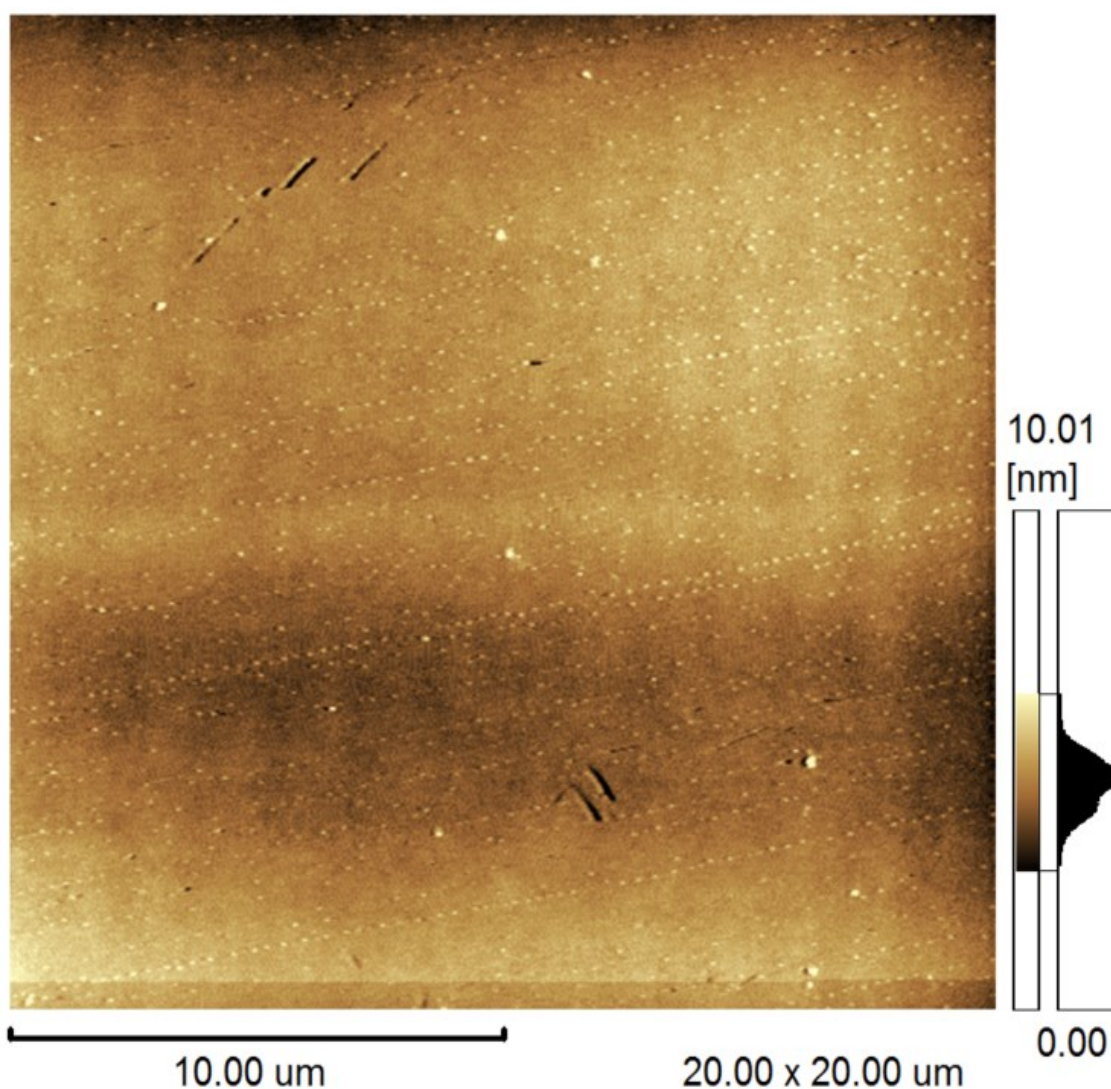


Figura 4.13: Imagem da superfície de vidro após ser submetida ao micro plasma por 5 minutos.

4 Resultados e Discussões

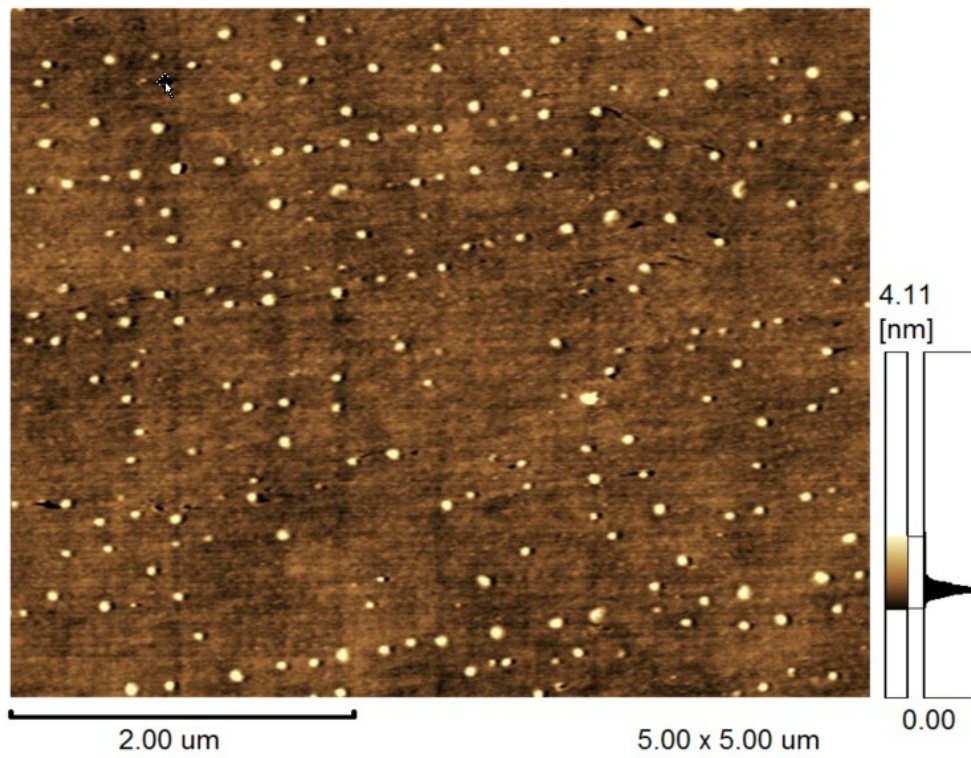


Figura 4.14: Imagem da superfície de vidro após ser submetida ao micro plasma por 5 minutos.

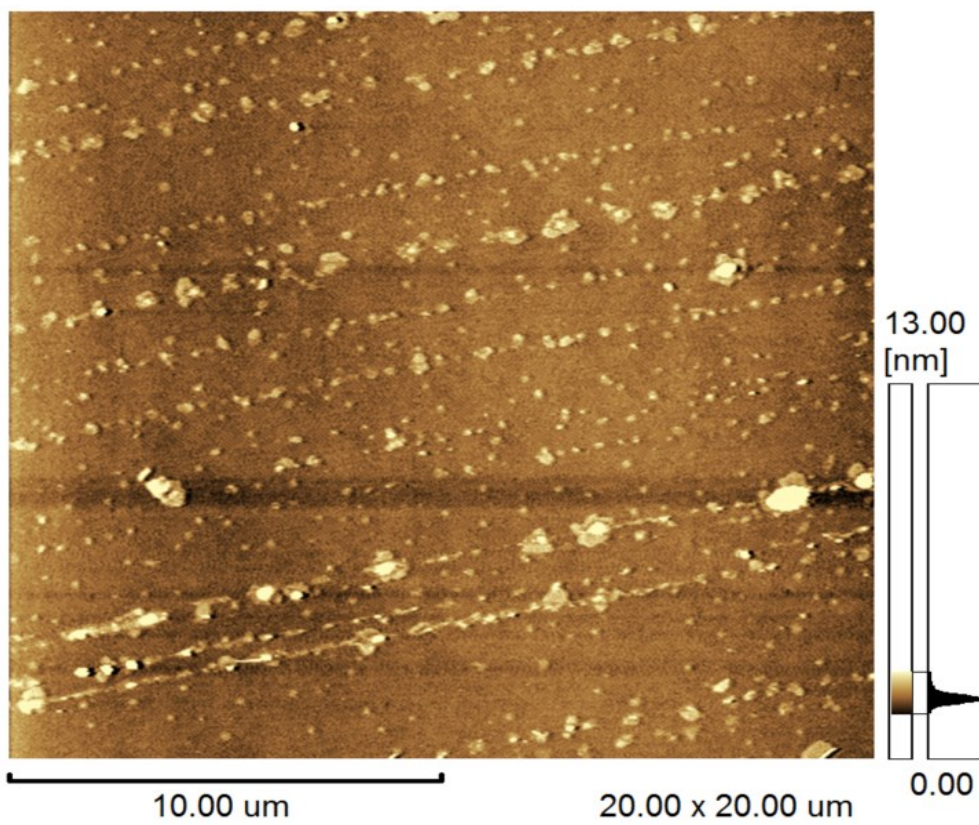


Figura 4.15: Imagem da superfície de vidro após ser submetida ao micro plasma por 10 minutos.

4 Resultados e Discussões

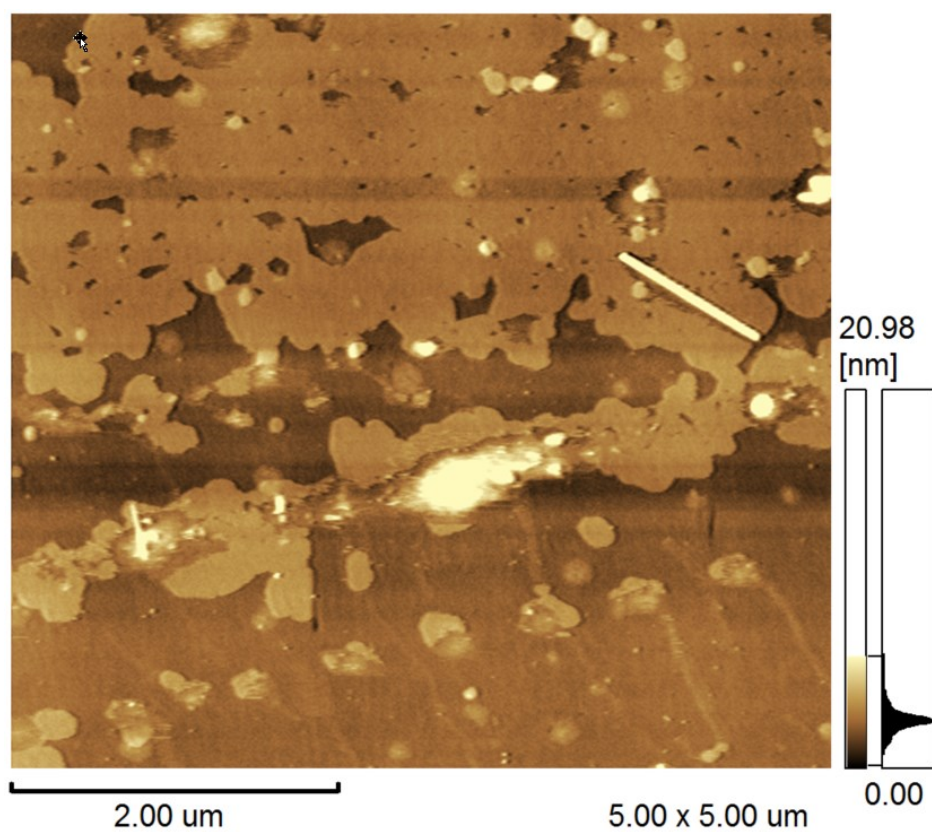


Figura 4.16: Imagem da superfície de vidro após ser submetida ao micro plasma por 30 minutos.

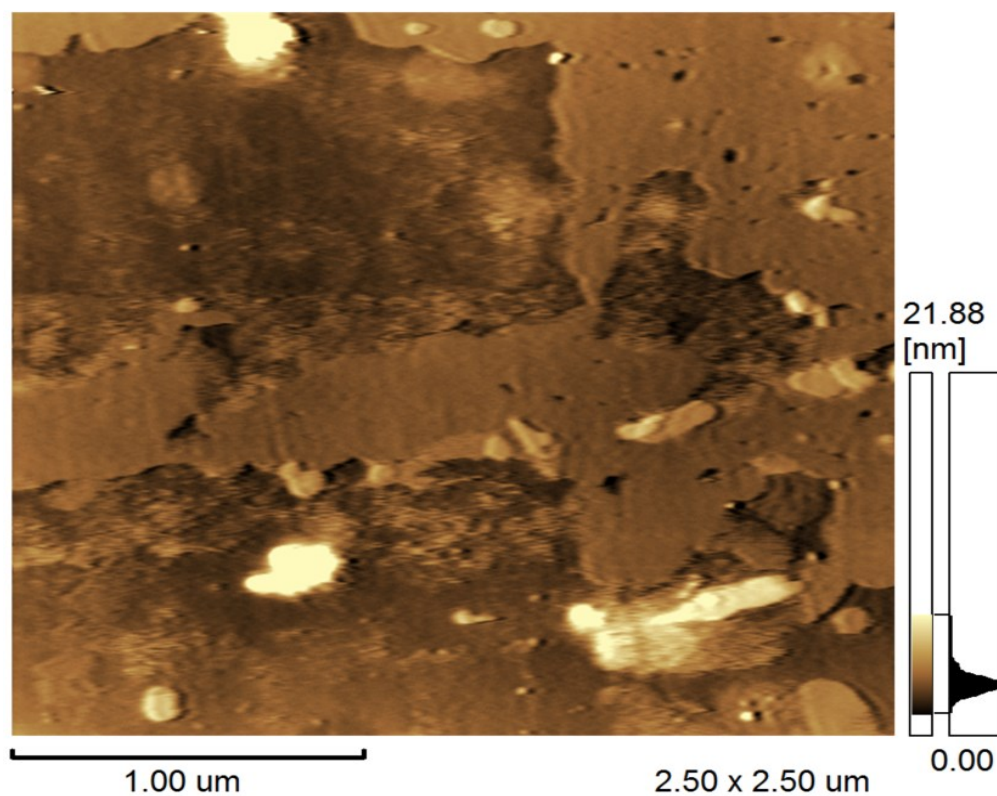


Figura 4.17: Imagem da superfície de vidro após ser submetida ao micro plasma por 30 minutos.

4 Resultados e Discussões

4.3.2 Análise da molhabilidade da superfície do vidro

Já sabemos que superfícies do vidro apresentam baixa molhabilidade e são apolares, ou seja, incompatíveis com tintas e adesivos, que são polares. Quando se aplica-se uma tinta líquida sobre um vidro sem tratamento, ocorre a formação de gotículas, isso se deve a tensão superficial da tinta é superior às forças adesivas entre o vidro e a tinta (TECNOLOGIA GRÁFICA, 2014). Necessitando assim de maneira de fazer o tratamento superficial nos vidros para modificar suas superfícies e melhorar suas características de adesão.

O meio de se obter informações sobre a molhabilidade de uma superfície é através da medição do ângulo de contato da mesma. O ângulo de contato é estabelecido como o ângulo gerado entre a interface sólido/líquido, de uma gotícula de água DI (água deionizada) e uma superfície lisa e plana. Valores pequenos desse ângulo indicam que o líquido espalha, ou molha, assim como, valores elevados indicam pouca molhabilidade. Para ângulos iguais a 0, a superfície é altamente hidrofílica; para menores que 90°, a superfície é hidrofílica; já para maior ou igual a 90°, a superfície é hidrofóbica e, por fim, se o ângulo for maior 160°, a superfície é superhidrofóbica.

É possível observar na Figura 4.18 o comportamento da gota de água DI na superfície do vidro não tratado a plasma. Foram feitas três medidas na amostra não tratada para confirmação do ângulo de contato, e obteve-se uma média do ângulo de 23,6°. Como é possível notar, a gota d'água não se espalha completamente pela superfície.

4 Resultados e Discussões



Figura 4.18: Teste da molhabilidade para vidro não tratado.

Na Figura 4.19 é exibido o teste de molhabilidade realizado na superfície após o tratamento de 5 minutos com o micro plasma foi feito apenas um teste por conta das dimensões da amostra ser muito pequeno e a gota ter-se esparramado demasiadamente, não permitindo a realização do teste em outras áreas da amostra. Deste modo, o aparelho possibilitou fazer a medição do ângulo, sendo este de 29° . A Figura 4.20 mostra o resultado para o teste da molhabilidade para a lâmina de vidro com um tratamento por 10 minutos. Para este caso, o ângulo passou 29° para 37° . Para a lâmina exposta ao micro jato por 30 minutos, o valor obtido para o ângulo de contato, Figura 4.21, foi de 57° .

4 Resultados e Discussões

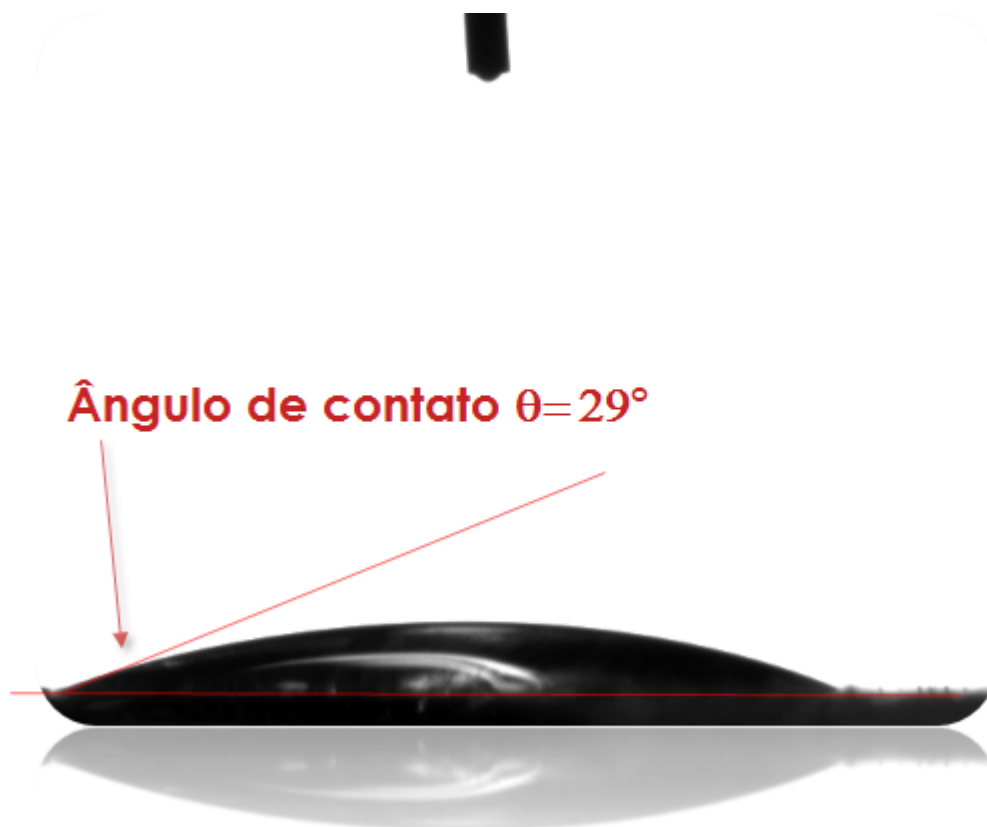


Figura 4.19: Vidro tratado por 5 minutos.



Figura 4.20: Vidro tratado por 10 minutos.

4 Resultados e Discussões



Figura 4.21: Vidro tratado por 30 minutos.

A superfície da lamínula ficou menos molhável após os resultados dos testes. Devemos lembrar que esta técnica é indireta, pois deve-se levar em conta o operador que está realizando as medidas e as impurezas do ambiente nas medições.

4.3.3 Análise da superfície do vidro por microscopia eletrônica de varredura

Neste tópico será apresentada a imagem da superfície de vidro tratada com, micro plasma, utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV). Também Serão mostrados também os espectros obtidos por meio de um sistema de detecção de energia dispersiva de raio-X (EDX) a composição química do material em análise. A Figura 4.22 contém uma imagem da superfície da lamínula com dimensões $15 \times 15 \mu\text{m}$, por conta da dificuldade do aparelho em realizar uma imagem com menor dimensão. As estruturas vistas na Figura 4.22 são grandes quando comparadas com as imagens obtidas com o AFM. As dimensões variam de $10 \times 10 \mu\text{m}$ a $2,25 \times 2,25 \mu\text{m}$. Como citado anteriormente, por conta de não termos uma boa resolução espacial, obtêve-se a composição química através do EDX, Figuras 4.23 a 4.26. Os espectros de composição são ligeiramente diferentes em algumas concentrações. Isto faz inferir que os eletrodos do dispositivo de micro jato foram pouco corroídos durante o tratamento da superfície da lamínula.

4 Resultados e Discussões

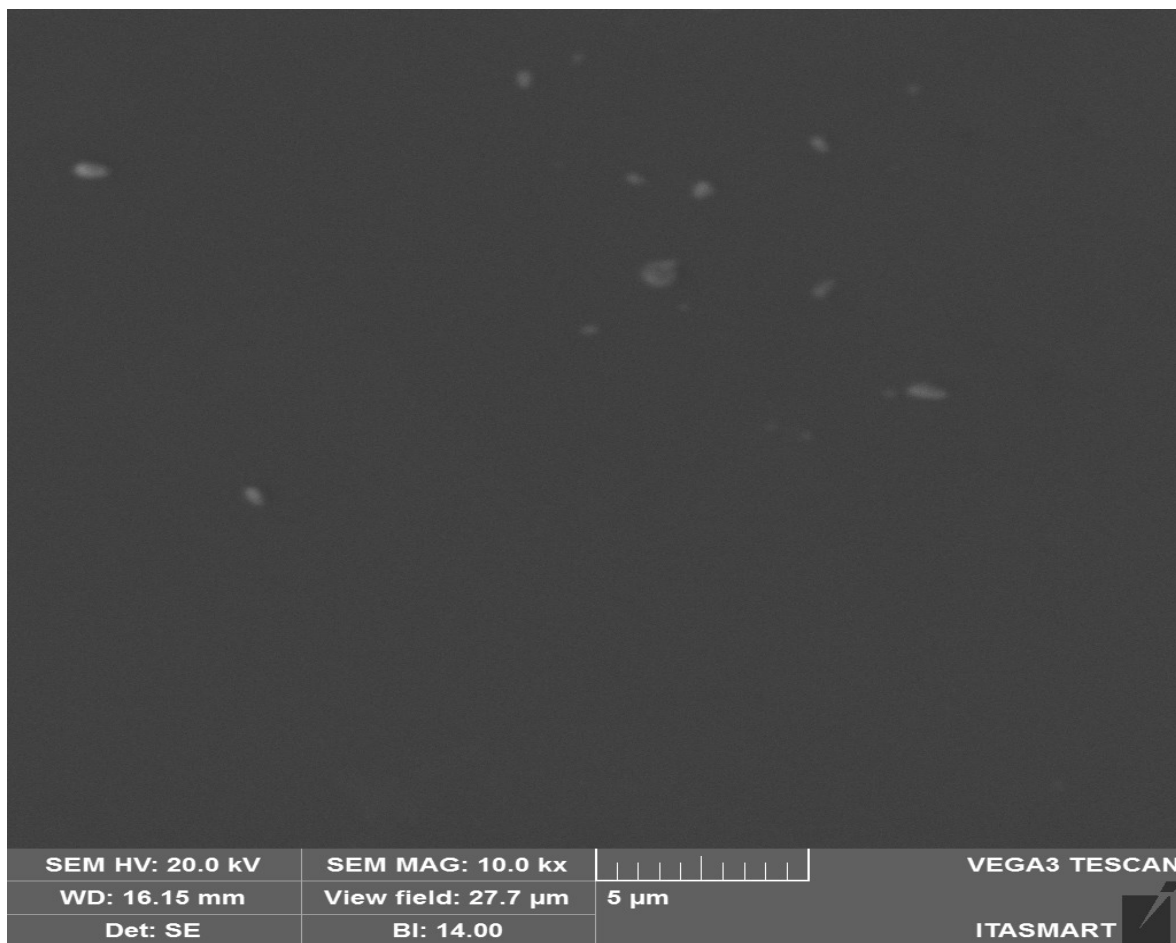


Figura 4.22: imagem da superfície do lamina de vidro obtida com MEV.

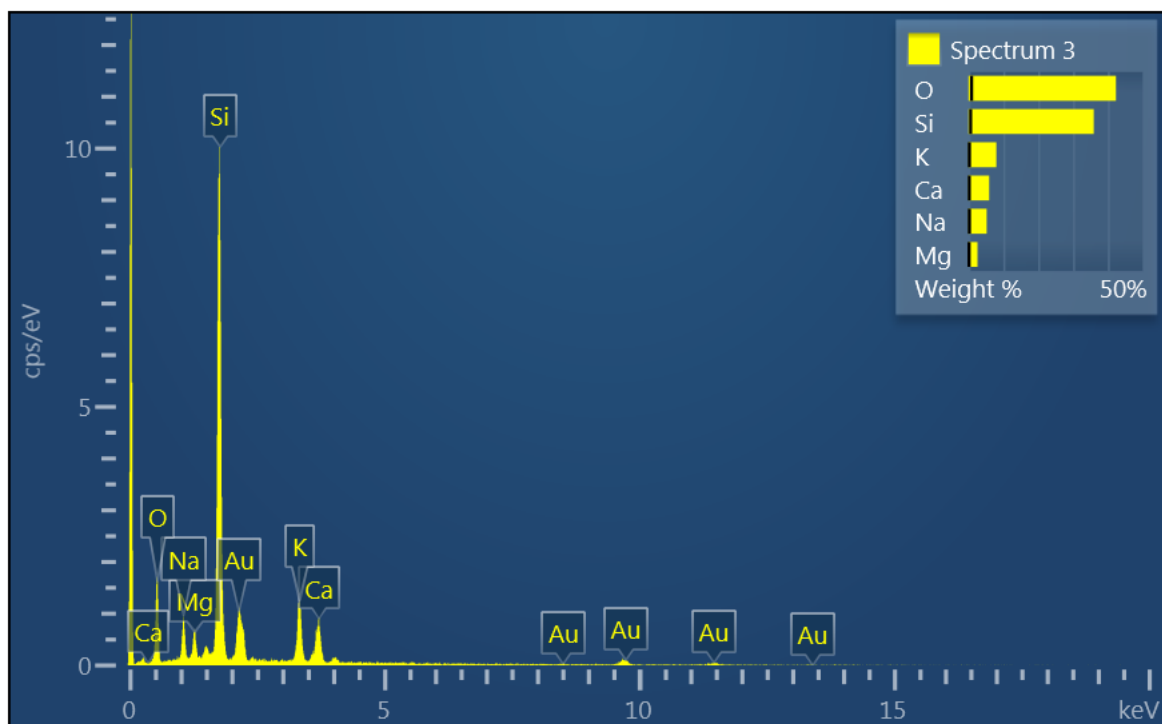


Figura 4.23: Gráfico de distribuição de elementos encontrado na amostra sem tratamento.

4 Resultados e Discussões

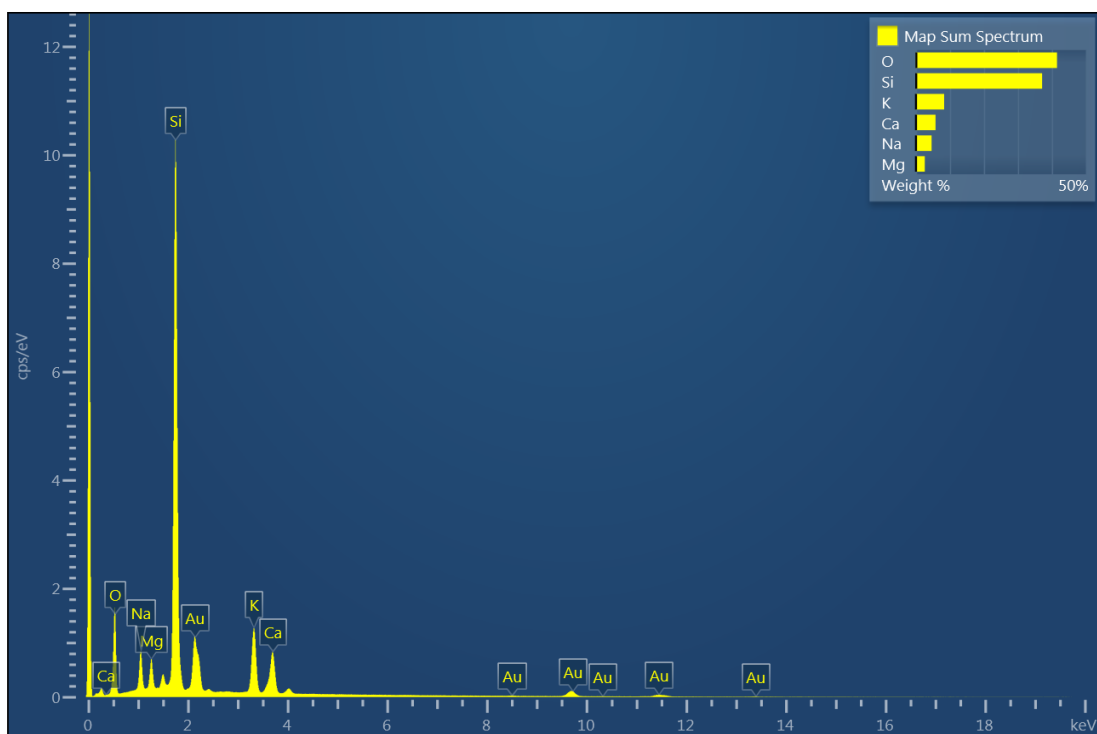


Figura 4.24: Gráfico de distribuição de elementos encontrado na amostra tratada por 30 minutos.

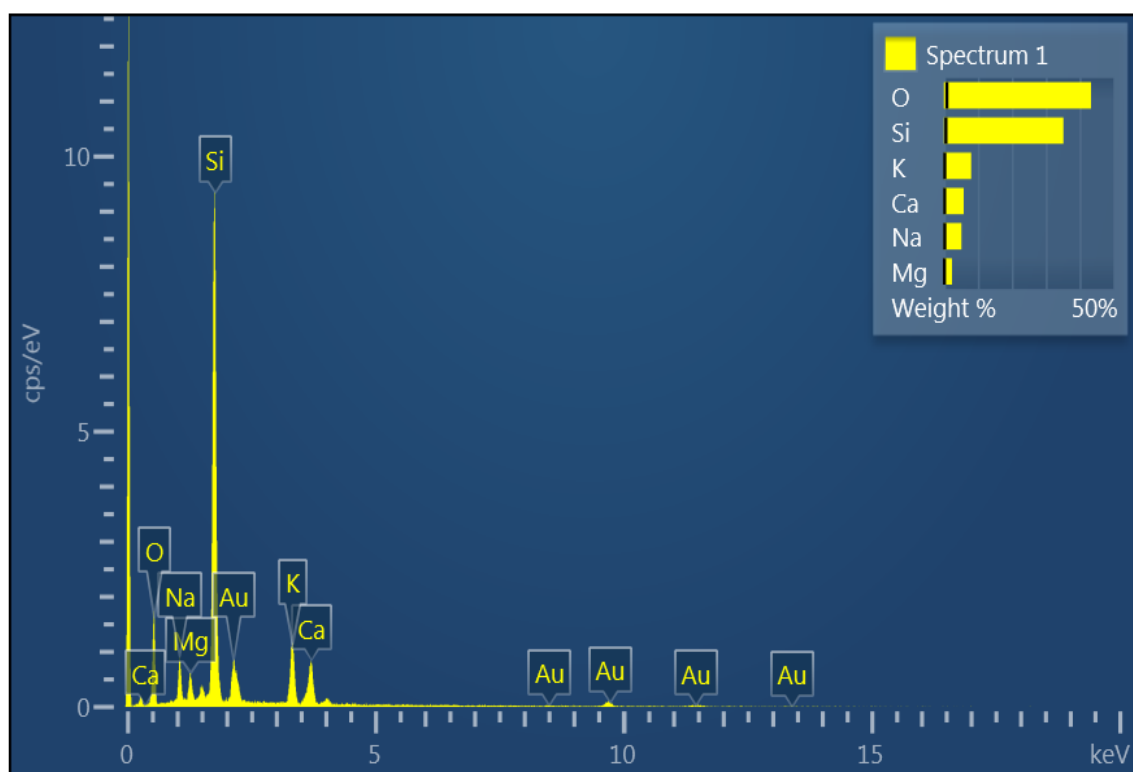


Figura 4.25: Gráfico de distribuição de elementos encontrado na amostra tratada por 10 minutos.

4 Resultados e Discussões

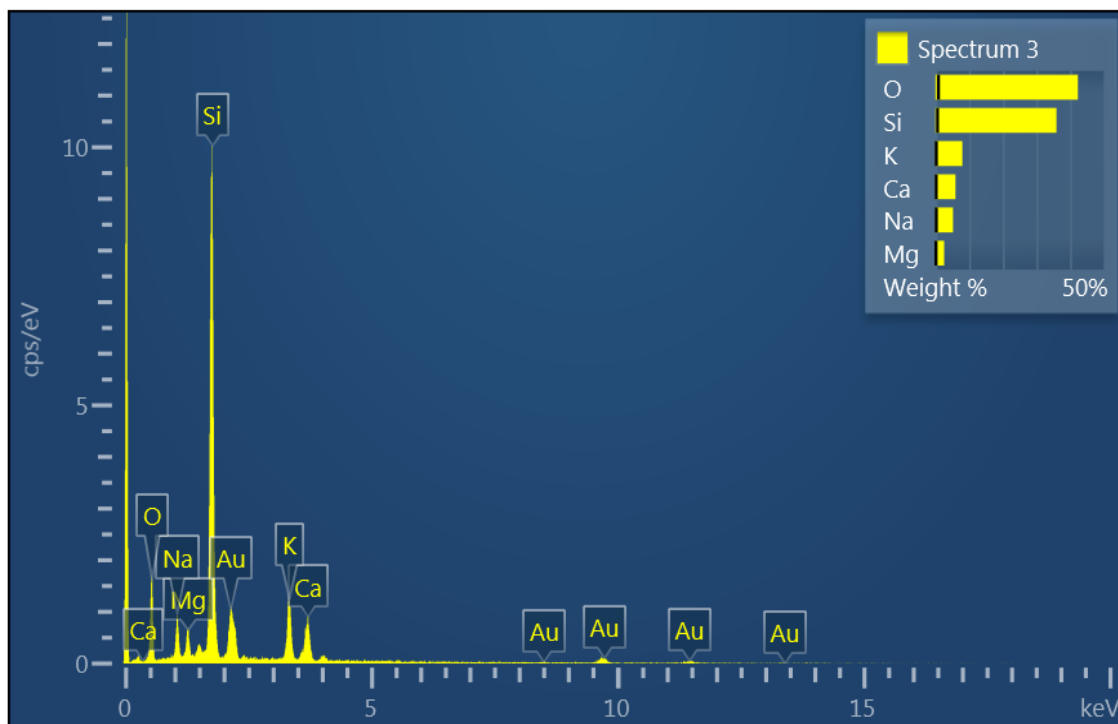


Figura 4.26: Gráfico de distribuição de elementos encontrado na amostra tratada por 5 minutos.

Através da análise dos espectros obtidos após o tratamento da lamínula com micro plasma, conclue-se que não é possível obter respostas conclusivas acerca da alteração química da superfície do vidro, sem recorrer a outros tipos de análises, como XPS, Raman, etc.

5 Conclusões

5 Conclusões

Neste trabalho objetivou-se o estudo e a caracterização elétrica e óptica de micro jatos de plasma operados em pressão atmosférica, em corrente alternada (CA) de alta frequência (10kHz). O micro plasma foi construído no formato de cilindro para ser facilmente manuseado, objetivando futuras aplicações no tratamento de superfícies, em processos de deposição e corrosão. No interior do cilindro atravessa um considerável fluxo de gás (Ar) que irá alimentar a descarga elétrica brilhante, acesa entre dois eletrodos de formato circular. Outra modalidade corresponde àquela em que um dos eletrodos circunda o tubo de quartzo e o outro eletrodo em formato de fio permanece no interior do tubo. O fluxo de gás espalha o plasma gerado no interior do tubo para a saída, formando um alongamento para fora do dispositivo. Observou-se que para o fluxo de 3 lmin^{-1} o jato de plasma apresentou seu maior comprimento e a melhor estabilidade. Porém, há uma limitação para o diâmetro do tubo e para o comprimento do jato, em função de vários parâmetros da descarga, como o tipo de gás usado, a frequência de operação, o metal usado nos eletrodos, entre outros.

A partir da caracterização elétrica e óptica do sistema foi possível encontrar os resultados relatados a seguir. Com a caracterização elétrica foram obtidas as medições de corrente e tensão na taxa de fluxo de 3 lmin^{-1} , que mostraram formas de onda senoidal para os fluxos de gás Ar. Para este fluxo, obteve-se a intensidade de corrente elétrica $I_{\text{rms}} = 9,8 \text{ mA}$, tensão da descarga $V_{\text{rms}} = 6,5 \text{ kV}$ e potência $P = 65 \text{ W}$. Já as medições ópticas mostraram a emissão de linhas importantes para aplicações na área biomédica e de superfície, como O, N_2 , O_3 , N_2^+ , N e OH. Estas linhas originam-se no corpo do plasma devido à exposição da descarga elétrica em ar atmosférico. A temperatura média no corpo do micro jato foi de 448 K, obtida através das linhas rotacionais OH. Através das linhas rotacionais N_2 obtêve-se a temperatura vibracional, $T_v = 6600 \text{ K}$ e a temperatura rotacional, $T_{\text{rot}} = 636 \text{ K}$, superior àquela encontrada com as linhas OH, pois a presença de átomos metaestáveis no plasma ocasionam choques colisionais adicionais às moléculas de N_2 .

Com relação à aplicação proposta no trabalho usando o micro jato de plasma operado com gás Ar para o tratamento de superfícies de vidro, observou-se que o ângulo medido entre a gota e a superfície variou de $23,6^\circ$ para 57° depois de ser submetido ao micro jato durante 30 min. Este resultado mostra que a superfície tratada tornou-se menos molhável. No entanto, através das análises por imagens, notou-se que houve pouca deposição do material, oriundos dos eletrodos e depositados na superfície da lamínula.

5 Conclusões

Notou-se que a capacidade de funcionamento do dispositivo gerador de micro plasma com gases moleculares e atômicos (gases nobres), incluindo o Ar, é importante para diversas aplicações tecnológicas. A novidade deste dispositivo é a ampliação da pluma de plasma no eletrodo externo, com um diâmetro de $2,5\text{mm}$, e comprimento do jato de aproximadamente 10 mm. Futuramente, pretende-se patentear o dispositivo estudado, pois a estabilidade do micro jato observado durante o tratamento da superfície de vidro torna possível a operação em paralelo, ou seja, a utilização de uma matriz de micro jatos acesos na mesma fonte de energia.

6 Referências Bibliográficas

6 Referências Bibliográficas

BELOSTOTSKYI, S. G.; DONNELLY, V. M.; ECONOMOU, D.J. **Influence of gas heating on high pressure dc microdischarge I-V characteristics**, *Plasma Sources Science and Technology*, v. 17, p. 045018 1-6, sep. 2008.

BECKER, K. H.; SCHOENBACH, K. H.; EDEN, J.G. **Microplasmas and applications**, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39,p. R55 – R70.BITTENCOURT, J. A. *Fundamentals of plasmas physics*. 3. ed. Nova York: Springer-Verlag. 2004. 678p.

BOULOS, M.I; FAUCHAIS, P.; PFENDER, E.**Thermal Plasmas**, v. 1 , 1994, p 452.

BRUGGEMAN, P.; IZA, F.; GUNS, P.; LAUWERS, D.; KONG, M. G.; GONZALVO, Y. A.; LEYS, C.; SCHRAM, D. C. **Electronic quenching of OH (A) by water in atmospheric pressure plasmas and its influence on the gas temperature determination by OH(A-X) emission**. *Plasma Sources Science and Technology*, v. 19, n. 1, p. 1-7 ,2010.

CAETANO, R. ; HOYER, Y. D. ; BARBOSA, I. M. ; GRIGOROV, K. G. ; SISMANOGLU, B. N., **RADIAL measurements of gas discharge parameters of atmospheric pressure microplasma**. *International Journal of Modern Physics B* , v. 14, p. 1350089, 2013

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. John Wiley & Sons, New York, 1980. 406 pag.

CHESMAN C, A. MACEDO, C. ANDRE; **Física Moderna Experimental e Aplicada**, Editora Livraria da Física, 2004, p 291.

CHIAN, A.; REUSCH, M. F. **Física de plasma**. Niterói: UFF, 1979, v.1, p. A1-A17.

CHU, P. K. **Characteristics of atmospheric - pressure non - thermal N₂ and N₂/O₂ gas mixture plasma jet**. *Journal of Applied Physics*, 115, p. 033303 - 033303-10, 2014.

DIEKE, H.; CROSSWHITE, H. M. **The ultraviolet bands of OH**. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 2, n. 2, p. 97-199, Dec. 1961.
FARIAS, E. E.; **Estudo do Plasma produzido por descarga elétrica no limiar da transição Townsend - “glow”**. 2006. 72f. Dissertação (mestrado em Plasma em Ciências Físicas) –Universidade Federal Fluminense, Niterói.

FOEST, R.; SCHMIDT, M.; BECKER, K. **Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology**, *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 248, p. 87-102, feb 2006.

FRIDMAN, A. *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, England, 2008, 978p.

FRIDMAN, A.; KENNEY, L. A. **Plasma physics and engineering**. Nova York: Taylor & Francis Publ., 2004. 852p.

6 Referências Bibliográficas

GOMES, M. P. **Microplasmas em equilíbrio de Excitação**. 2011. 214f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

GOMES, M. P.; SISMANOGLU, B. N.; AMORIM, J. **Characterization of microhollow cathode discharges**. *Brazilian Journal of Physics*, v. 39, n. 1, p. 25-30, March 2009.

Zanette Susana I. **Funcionamento de um microscópio de força atômica DCP/Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/MCTI**, 1997.

GOZZO, F.V. **Caracterização Morfológica de tecidos oculares por Microscopia de Força Atômica (MFA)**. 2009. 107f. Dissertação (mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo. HONG, C.H.; UHM, H.S. **Microplasma jet at atmospheric pressure**. *Applied Physics Letters*, 89, p 221504 – 221504-3, 2006.

HONG, Y.; YOO, S.; LEE, B. **An atmospheric - pressure nitrogen - plasma jet produced from microdischarges in a porous dielectric**. *J. of Electrostat*, 69, p. 92-96, abril 2011.

HOPWOOD, J.; IZA, F.; COY, S.; FENNER, D.B. **Amicrofabricated atmospheric – pressure microplasma source operating in air**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, p. 1698 -1703, 2005.

HOYER, Y.D.; GOMES, M. P.; COSTA, L. M. S.; V.W. RIBAS; NASCIMENTO, J. C. ; MARTIN, I. M.; B. N. Sismanoglu . **Enhancing Wettability of High Density Polyethylenes (HDPE) Through Microplasma Jets**. *Revista IEEE América Latina*, v. 13, p. 2879 - 2886, 2015.

HOYER, Y. O.; SISMANOGLU, B. N.; GRIGOROV, K.G. **Measurements of spatially resolved electron number densities and modes temperatures using optical emission spectroscopy of atmospheric pressure microplasma jet**. *The European Physical Journal. D, Atomic, Molecular and Optical Physics (Print)*, v. 66, p. 171-180, 2012.

IZA, F.; KIM, G.J.; LEE, S.M.; LEE, J.K.; WALSH, J.L.; ZANG, Y.T.; KONG, M.G. **Microplasmas: Sources, Particles Kinetics and Biomedical Applications**. *Plasma Processes and Polymers*, 5, p. 322 - 344, 2008.

JAHNKE, T.; NIEMAX, K.; SCHMIDT-BOECKING, H. **Characterization of a high-pressure microdischarge using diode laser atomic absorption spectroscopy**. *Plasma Sources Science and Technology*, v. 11, p. 476-483, sep. 2002.

JUNG, H.; GWEON, B.; KIM, D. B.; CHOE, W. **A Simple Approach to Surface Modification Using Polytetrafluoroethylene (PTFE) with Laminar and Turbulent Flows of Micro Plasma Jets at Atmospheric Pressure**. *Plasma Processes and Polymers*, 8, p. 535 – 541, 2011.

KIM, K.; KIM, G.; HONG, Y.C.; YANG, S.S.; **A cold micro plasma jet device suitable for biomedical applications**. *Microelectronic Engineering, Microelectronic*, 87, 1177–1180, 2010.

6 Referências Bibliográficas

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma Discharges and Materials Processing**, Second Edition, 2005.

LIEBERMAN, M. A, **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**, 2005

NASCIMENTO, Janaína Corrêa do. **Caracterização elétrica e óptica de microjatos de plasma em pressão atmosférica**. 2015. 79f. Dissertação (mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campo.

NASSER, E. **Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics**, John Willey and Sons, 1970, 456p.

OLIVEIRA, C.; SOUZA CORRÊA, J. A.; GOMES, M. P.; SISMANOGLU, B. N.; AMORIM, J. **Hyperthermal hydrogen atoms in argon-hydrogen atmospheric pressure microplasma jet**. Applied Physics Letters, v. 93, p. 041503 1-3, jul. 2008.

PARK, H. S.; KIM, S. J.; JOH, H. M.; CHUNG, T. H.; BAE, S. H., LEEM, S. H. **Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet with a capillary electrode**. Physics of Plasmas, 17, p. 033502 -033502-10, 2010.

PELLERIN, S.; CORMIER, J. M.; RICHARD, F.; MUSIOL, K.; CHAPELLE, J. A **Spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum**, Journal of Physics D: Applied Physics, v. 29, p. 726-739, sep. 1995.

PENACHE, C.; MICLEA, M.; braeuning-DEMIAN, A.; HOHN, O.; SCHOESSLER, S.;

PENACHE, C. **Study of high-pressure glow discharges generated by microstructured electrode (MSE) arrays**. 2002. 137f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de Frankfurt, Frankfurt am Main, RDA.

PHELPS, A. V. **Cross section and swarm coefficients for H^+ , H_2^+ , H_3^+ , H, H^2 , and H- in H_2 for energies from 0.1eV to 10keV**. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 19, n. 3, p. 653-690, jan. 1990.

RAIZER, Y. P. **Gas Discharge Physics**. Berlim: Springer-Verlag, 1991. 449 p.

RAIZER, Yu. P. **Gas Discharge Physics**, Springer-Verlag, N. Y., E.U.A., 1997.

RAMALHO, H. R. G.; **Estudo de micro-plasmas criados por micro-ondas a pressão atmosférica**, São JOSÉ 2010.

ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D. **Handbook of Plasma Processing Technology – fundamentals, etching, deposition and surface Interactions**, New Jersey, 1989.

RICCARDI, C.; BARNI, R.; SINDONI, E.; FONTANESI, M.; TOSI, P. **Gaseous precursors of diamond-like carbon films: chemical composition of CH_4/Ar plasmas** ; Università degli Studi di Trento and INFM; Povo, Italy; 2001.

6 Referências Bibliográficas

RONCHI, G. **Estudos de Descargas de Plasma Contínuas**. 2012.95f. Dissertação (mestrado em física) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Campinas.

SANKARAN, R. M.; GIAPSI, K. P. **Hollow cathode sustained plasma microjets: characterization and application to diamond deposition**, *Journal of Applied Physics*, v. 92, n.5, p. 2406-2411, sep. 2002.

SCHOENBACH, K. H.; VERHAPPEN, R.; TESSNOW, T.; PETERKIN, P. F.; BYSZEWSKI, W. **Microhollow cathode discharges**, *Applied Physics Letters*, v. 68, n. 1, p. 13-15, jan. 1996.

SISMANOGLU, Bogos Nubar. **Caracterização de microplasmas anulares e tubulares. Aplicação em microjatos de plasma**. 2005. 163f. Tese de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

SISMANOGLU, B. N. **Estudo e caracterização de microplasmas luminescentes através da espectroscopia óptica de emissão**, tese de doutorado, São José dos Campos, 2010. 200f.

SISMANOGLU, B. N.; AMORIM, J.; CORREA, J. A. S.; OLIVEIRA, C.; GOMES, M. P. **Optical emission spectroscopy diagnostics of an atmospheric pressure direct current microplasma jet**, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 64, p. 1287-1293, nov. 2009.

SISMANOGLU, B. N.; Grigorov, K.G.; CAETANO, R.; REZENDE, M. V. O.; HOYER, Y. O. **Spectroscopic measurements and electrical diagnostics of microhollow cathode discharges in argon flow at atmospheric pressure**. *The European Physical Journal. D, Atomic, Molecular and Optical Physics (Print)*, v. 60, p. 505-516, 2010.

SÖDERSTRÖM, D.; BARÁNKOVÁ, H.; BÁRDOŠ, L. **On dimensions of atmospheric-pressure hollow cathodes**, *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 35, n. 3, p. 522 - 526, jun. 2007.

SOUZA CORRÊA, J.A. **Construção e caracterização de microtochas de plasma em rádio-frequência para misturas de argônio-hidrogênio**. 2009. 189f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

TOLEDO PIZA, A. F. R. **Mecânica Quântica**. EDUSP, S. P., 2003, 632p.

VOSSSEN, J. L.; KERN, W. **Thin film Processes II**. New York: Academic Press, 1991. 857p.

WANG, K. **Plasma Diagnostics and Modeling of Direct Current Microplasma Discharges at Atmospheric Pressure**. 2006. 160f. Tese (**Doutorado em engenharia física**) - **Department of Chemical and Biomolecular Engineering**, University of Houston, USA. SCHOENBACH, K. H.; EL-HABACHI, A.; MOSELHY, M. M.; SHI, W.; STARK, R. H. **Physics of Plasmas**, v. 7, p. 2186, 2000

6 Referências Bibliográficas

WAGENAARS, E. **Plasma Breakdown of Low-Pressure Gas Discharges**. 2006.

WRIGHT, S. A. **Microdischarge-based pressure controlling devices and their applications to chemical sensing in harsh environment**. 2009. 212f. Dissertation (Doctor of Philosophy (Electrical Engineering)) University of Michigan.

XIAO, D.; CHENG, C. ; SHEN, J.; LAN, Y.; HONGBING, X.; SHU, X.; MENG, Y.; LI, J.;

YOKOYAMA, T.; HAMADA, S.; IBUKA, S. **Atmospheric dc discharges with miniature gas flow as microplasma generation method**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, p. 1684 - 1689, 2005.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 29 de fevereiro de 2016	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-004/2016	4. N° DE PÁGINAS 67
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Caracterização óptica de micro jato de plasma com frequência 10 kHz em ambiente atmosférico.			
6. AUTOR(ES): Luis Madson da Silva Costa			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA.			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Micro jato de plasma. 2. Espectroscopia de emissão 3. Análise do vidro.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Microplasmas; Jatos de plasma; Espectroscopia óptica; Espectros de emissão; Plasmas (Física); Física.			
10. APRESENTAÇÃO: ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu. Defesa em 26/02/2016. Publicada em 2016.			
11. RESUMO: No presente trabalho objetiva-se apresentar o estudo e a caracterização óptica e elétrica de micro jato de plasma com frequência de 10kHz em pressão atmosférica, produzidos em laboratório através de descargas elétricas, usando fonte de corrente alternada (CA), produzindo plasma gerado dentro de um micro tubo de descarga, resultando em plasma “frio”. Através da espectroscopia de emissão óptica, foram levantados parâmetros ópticos básicos da descarga como a temperatura do gás (T_g) e a temperatura de excitação eletrônica (T_{exc}). A temperatura de excitação eletrônica foi estimada através das linhas excitadas de Ar. Realizou-se uma aplicação do dispositivo no tratamento da superfície de uma lamínula de vidro usada em microscópio óptico, a fim de investigar propriedades desta superfície usando técnicas de microscopia (MEV e AFM) e uma técnica para analisar a molhabilidade, mostrando uma mudança no ângulo de contato da superfície, para um tratamento de 30 minutos com fluxo de gás Ar.			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO			