

## FONTE DE PLASMA TIPO "ARCJET" PARA SINTETIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE

P.R.P. BARRETO<sup>1</sup>, E. DEL BOSCO, V.J. TRAVA-AIROLDI<sup>2</sup>

Laboratório Associado de Plasma - LAP

<sup>2</sup> Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

CP 515, São José dos Campos, CEP 12221-970, SP, Brasil

<sup>1</sup> Aluno de doutorado do Depto Física ITA/CTA - FAPESP

### RESUMO

Apresentam-se o projeto e os resultados preliminares de caracterização de uma fonte de plasma gerado através de uma descarga elétrica de corrente contínua tipo arco em baixa pressão ("ARCJET"). São discutidos alguns aspectos da dinâmica dos gases neste tipo de geometria, assim como, alguns problemas relacionados com a estabilidade do jato de plasma. O jato de plasma gerado será utilizado para a sintetização de filmes de diamante com alta taxa de crescimento, pela técnica de deposição química, a partir da fase vapor.

### 1. INTRODUÇÃO

O crescimento de diamante a partir da fase metaestável é uma área de atividade crescente. Atualmente várias técnicas de deposição têm sido estudadas, onde o diamante é depositado sobre uma superfície em condições de baixa pressão ( $< 1$  atm) e temperaturas relativamente baixas (900-1300K) pela técnica de deposição química a partir da fase vapor "CVD" ("Chemical Vapor Deposition").<sup>1,2</sup>

A obtenção de diamante artificial pela técnica "CVD" caracteriza-se basicamente pela existência de uma fase gasosa, geralmente composta de hidrocarbonetos em mistura com hidrogênio molecular. Esta fase gasosa deve ser ativada, por algum processo, para que ocorram reações químicas que levem à sintetização do diamante. Dentre os diversos processos destaca-se o jato de plasma, que devido as altas temperaturas atingidas pela tocha, aumenta a velocidade de reação, obtendo-se elevadas taxas de deposição.

O uso de jato de plasma, produzido por uma descarga elétrica em arco a baixa pressão como meio ativo para síntese de diamante, foi primeiramente reportado por Kurihara et al em 1988.<sup>3</sup> A grande vantagem do jato de plasma é produzir filmes de boa qualidade com altas taxas de deposição ( $\sim 930 \mu\text{m/h}$ ).<sup>2</sup>

### 2. APARATO EXPERIMENTAL

O diagrama esquemático do equipamento de jato de plasma em desenvolvimento no LAP/INPE, é apresentado na figura 1. Basicamente, o sistema consiste de uma câmara de vácuo de aço inoxidável, onde ocorre a expansão do plasma

na forma de jato, e uma pré-câmara onde se dá a descarga elétrica tipo arco. Esta pré-câmara é composta por dois eletrodos coaxiais. O eletrodo interno é o catodo e o externo o anodo. O diâmetro do orifício do anodo é de 4,0mm (bocal) e a distância anodo-catodo é de  $\sim 0,5$ mm, sendo os eletrodos refrigerados a água. Uma fonte de corrente contínua (CC - 1500V  $\times$  20A) é conectada entre os eletrodos, juntamente com um resistor de limitação de corrente ligado em série. Os gases tem entradas independentes com válvulas de controle e fluxímetros instalados em cada linha. Os fluxos de gases são de  $\sim 4,7$ l/min para argônio e de  $\sim 5,6$ l/min para hidrogênio. Para a produção de diamantes é necessário, também, a introdução de gás metano. A pressão na câmara de vácuo é mantida constante em  $\sim 50$ mbar e a pressão de entrada de gases em  $\sim 350$ mbar. A descarga elétrica se inicia com aproximadamente 110V. O gás é ionizado entre os eletrodos e se expande através do bocal do anodo para a câmara de vácuo. A corrente de operação, nesta fase de testes preliminares, varia na faixa de 0,5 - 3,5A para tensões de 140 - 230V.

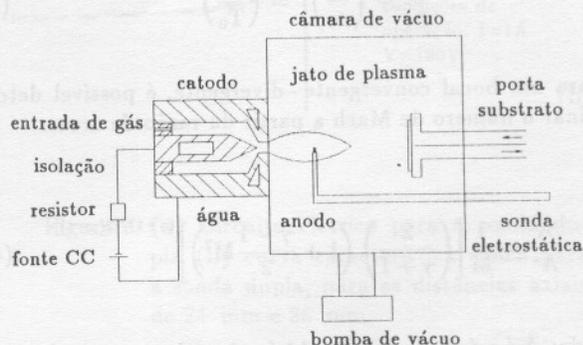


Figura 1. Diagrama esquemático do experimento de "arcjet".

### 3. PROJETO DA FONTE DE PLASMA

Para que se tenha uma área maior de deposição no substrato é desejável que o regime de operação do jato de plasma seja supersônico (número de Mach  $> 1$ ), pois assim o jato formado é divergente. Porém, um regime su-

persônico apresenta instabilidades geradas por ondas de choque, que estão relacionadas com a dinâmica dos gases. A seguir é feita uma breve introdução à dinâmica dos gases unidimensional,<sup>1 6</sup> onde são apresentados os pontos principais para o projeto de uma fonte de jato de plasma.

A definição de número de Mach é dado por:

$$M = \frac{u}{\sqrt{\gamma RT}} \quad (1)$$

onde:  $u$  é a velocidade de escoamento,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\gamma$  é a razão de calores específicos (para o ar  $\gamma = 7/5$  e para o argônio  $\gamma = 5/3$ ).

A partir das pressões na pré-câmara (condições de estagnação), da câmara de vácuo e usando as relações isoentrópicas é possível expressar o número de Mach por:

$$M = \left\{ \frac{2}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{p_0}{p} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (2)$$

onde:  $p_0$  é a pressão de estagnação e  $p$  a pressão na câmara de vácuo.

As relações isoentrópicas entre pressão, temperatura e densidade são dadas por:

$$\frac{p}{p_0} = \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\gamma/\gamma-1} \quad (3)$$

Para um bocal convergente-divergente, é possível determinar o número de Mach a partir da razão de áreas:

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \left[ \left( \frac{2}{\gamma + 1} \right) \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right) \right]^{(\gamma+1)/[2(\gamma-1)]} \quad (4)$$

onde:  $A$  é a área de saída e  $A^*$  é a área da garganta (menor área).

A localização das ondas de choque (disco de Mach) pode ser obtida através da relação empírica:

$$\frac{X}{D} = \frac{2}{3} \left( \frac{p_0}{p} \right)^{1/2} \quad (5)$$

onde:  $X$  é a distância axial a partir do bocal e  $D$  é o diâmetro do bocal.

O número de Mach,  $M_2$ , após a formação da onda de choque é dado por:

$$M_2^2 = \frac{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_1^2}{\gamma M_1^2 - \frac{\gamma-1}{2}} = \frac{2 + (\gamma - 1) M_1^2}{2\gamma M_1^2 (\gamma - 1)} \quad (6)$$

onde:  $M_1$  é o número de Mach antes da formação do onda de choque.

A onda de choque comprime o escoamento, fazendo passar de escoamento supersônico para subsônico ( $M < 1$ ).

### 3.1. Cálculos Preliminares

Nos primeiros testes com o "arcjet" tinha-se um anodo de molibdênio, sem refrigeração, que estava montado dentro do corpo do canhão, como mostra a figura (2a). Com a fonte de plasma montada desta forma não havia a expansão dos gases (não formava o jato), ocorriam descargas elétricas dentro do corpo do canhão e fuga dos gases entre o anodo e o corpo do canhão. A partir dos conceitos da teoria de dinâmica dos gases, e levando-se em consideração estes pontos foi projetado um novo anodo, desta vez de cobre, com refrigeração e geometria mais adequada. Na figura (2b) são mostrados, esquematicamente, os detalhes do canhão com o anodo de cobre.

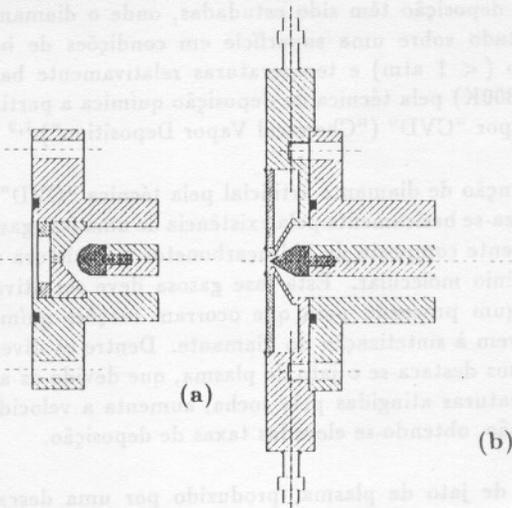


Figura 2. Detalhes esquemáticos do canhão com:  
(a) anodo antigo, de molibdênio,  
(b) anodo atual, de cobre.

Na tabela 1 são apresentados os resultados comparativos para as duas geometrias da fonte de plasma.

Após a instalação do novo anodo, observou-se uma melhora significativa do jato de plasma, principalmente, após a adição de hidrogênio, que por ter massa menor ajuda a estabilização do jato de plasma.

Tabela 1. Quadro comparativo dos dados de dinâmica de gases para o anodo de molibdênio e o anodo de cobre

parâmetro	condição anterior (anodo de molibdênio)	condição atual (anodo de cobre)
D [mm]	2,5	4,0
L [mm]	3,0	3,4
L/D <sup>a</sup>	1,2	0,85
A [mm <sup>2</sup> ]	4,91	12,57
d <sub>ac</sub> [mm]	3,0	0,5
A* [mm <sup>2</sup> ]	92,36	5,97
A/A*	5,2 × 10 <sup>-2</sup>	2,1
p <sub>0</sub> [mbar]	600	835 <sup>b</sup>
p [mbar]	50	50
p <sub>0</sub> /p	12	16,7 <sup>b</sup>
M	2,26	2,5 <sup>b</sup>
X/D	2,32	2,74
X[mm]	5,8	11
M <sub>2</sub>	0,57	0,55

d<sub>ac</sub> : menor distância entre anodo e catodo.

<sup>a</sup> Para que o bocal possa ser considerado como um orifício L/D < 1.

L: comprimento do bocal do anodo.

<sup>b</sup> O número de Mach foi calculado a partir da equação 4.

#### 4. MEDIDAS PRELIMINARES DE PLASMA

A determinação dos parâmetros do plasma: temperatura e densidade dos elétrons, foram feitas com uma sonda eletrotática dupla, pois a descarga usada é de baixa potência (< 1kW) e também porque a perturbação causada no plasma é menor do que para uma sonda simples, pois a corrente coletada é menor. Cada eletrodo da sonda foi feito de fio de tungstênio (diâmetro de 0,5mm e comprimento de 3,5mm).

A temperatura de elétrons, T<sub>e</sub>, é obtida da relação:<sup>7,8</sup>

$$\frac{dI}{dV}|_0 = \frac{e}{kT_e} \frac{i_{1+}i_{2+}}{i_{1+} + i_{2+}} \quad (7)$$

onde: dI/dV|<sub>0</sub> é a inclinação da reta que passa pela origem e i<sub>1+</sub>, i<sub>2+</sub> são as correntes iônicas.

Os valores de i<sub>1+</sub>, i<sub>2+</sub>, dI/dV|<sub>0</sub> são obtidos diretamente da curva característica, tensão por corrente da sonda dupla.

A densidade, n<sub>e</sub>, pode ser determinada usando-se:<sup>7,8</sup>

$$I_0 = \frac{1}{4} n_e(0) \bar{c}_e e A_s \quad (8)$$

onde: I<sub>0</sub> é a corrente de saturação,  $\bar{c}_e$  a velocidade térmica média, e a carga dos elétrons e A<sub>s</sub> a área da sonda.

A figura (3a) mostra o circuito elétrico usado para polarização e medida do sinal da sonda dupla. A figura (3b) mostra duas curvas características típicas obtidas com a sonda dupla para duas distâncias axiais diferentes a partir do bocal (x = 24mm e x = 36mm).

Os valores da temperatura de elétrons está na faixa de 0,09eV – 0,21eV e da densidade de elétrons na faixa de 10<sup>13</sup> – 10<sup>14</sup>m<sup>-3</sup>, que está de acordo com outras medidas para este tipo de plasma.<sup>9</sup>

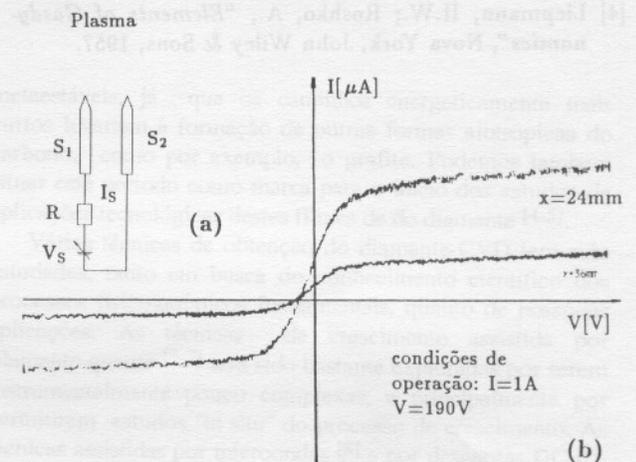


Figura 3. (a) Circuito elétrico para a sonda dupla (b) curva característica típica para a sonda dupla, para as distâncias axiais de 24 mm e 36 mm

#### 5. CONCLUSÃO

A partir do estudo de dinâmica dos gases foi possível projetar e construir uma fonte de plasma tipo "arcjet", operando no regime supersônico e também obter os parâmetros de plasma para esta fonte.

Desta forma, esses resultados preliminares fornecem suporte para explorar os parâmetros de crescimento de diamante CVD, onde taxas de crescimento, dimensões e qualidades dos filmes de diamante serão otimizados.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. E.J. Corat (LAS/INPE) pelas discussões e ao Msc. R.S. Dallaqua (LAP/INPE) pelas sugestões na montagem da sonda eletrostática e a FAPESP pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

[1] Angus, J.C.; Hayman, C.C., *Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases*, Science, 241, 913, 1988.

[2] Bachmann, P.K.; van Enckervort, W., *"Diamond Deposition Technology"*, Diamond and Related Materials., Elsevier Science Publishers B.V., 1021, 1992.

[3] Kurihara, K.; Sasaki, K.; Kawarada, M.; Koshino, N., *"High Rate Synthesis of Diamond by DC Plasma Jet Chemical Vapor Deposition"*, Appl. Phys. Lett., 52(6), 437, 1988.

[4] Liepmann, H.W.; Roshko, A., *"Elements of Gasdynamics"*, Nova York, John Wiley & Sons, 1957.

[5] Serbetci, I.; Nagamatsu, H.T., *"Nature of Convection-Stabilized dc Arcs in Dual-Flow Nozzle Geometry. Part I: The Cold Flow Field and dc Arc Characteristics"*, IEEE Trans. Plasma Sci., 18(1), 91, 1990.

[6] Barreto, P.R.P.; Del Bosco, E., *"Sintetização de Filmes de Diamantes Assistido por Jato de Plasma Gerado por uma Descarga Elétrica Tipo Arco em Baixa Pressão - Parte II"*, INPE, 1993, INPE-5527-PRP/178.

[7] Johnson, E.O.; Malter, L., *"A Floating Double Probe Method for Measurements in Gas Discharge"*, Physical Review, 80(1), 58, 1950.

[8] Chen, F.F., *"Plasma Diagnostic Techniques"*, Richard H.Huddleston and Stanley L. Leonard Eds., Academic Press, cap. 4, New York, 1965.

[9] Stalder, K.R.; Sharpless, R.L., *"Plasma Properties of a Hydrocarbon ARCJET Used in the Plasma Deposition of Diamond Thin Films"*, J. Appl. Phys., 68(12), 6187, 1990.

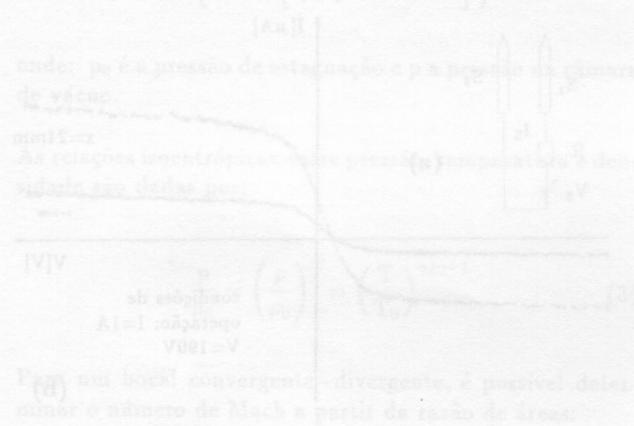


Figura 2: (a) Curvas de densidade de elétrons e (b) curvas de temperatura de elétrons em função da distância axial para uma sonda dupla, para as distâncias axiais de 24 mm e 36 mm.

8. CONCLUSÃO

A partir do estudo de dinâmica dos gases foi possível estabelecer uma teoria de plasma tipo arco, operando no regime supersônico e também obter os parâmetros de plasma para este tipo.

Desta forma, estas tentativas preliminares forneceram suporte para explorar os parâmetros de crescimento de filmes de diamante em jatos de plasma de alta velocidade.

4. MEDIDAS PRELIMINARES DE PLASMA

A determinação dos parâmetros do plasma: temperatura e densidade dos elétrons, foram feitas com uma sonda eletrostática dupla, pois a descarga usada é de baixa potência (< 1kW) e também porque a perturbação causada no plasma é menor do que para uma sonda simples, pois a corrente coletada é menor. Cada sonda do tipo de sonda foi feita de fio de tungstênio (diâmetro de 0,5mm e comprimento de 0,5mm).

A temperatura de elétrons,  $T_e$ , e obtida da relação:

$$T_e = \frac{m_e v_{th}^2}{2k_B}$$

onde:  $m_e$  é a massa do elétron,  $v_{th}$  é a velocidade térmica dos elétrons e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Os valores de  $T_e$  e  $n_e$  são obtidos diretamente das curvas características, também por corrente de sonda dupla.

Os valores de  $T_e$  e  $n_e$  são obtidos diretamente das curvas características, também por corrente de sonda dupla.