

# Modelamiento cinético de plasmas producidos en arcos catódicos en vacío para aplicaciones en el procesamiento de materiales

Diego Fernando Devia Narvález

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de ingeniería, Departamento de eléctrica, electrónica y computación  
Manizales, Colombia  
2017



# Modelamiento cinético de plasmas producidos en arcos catódicos en vacío para aplicaciones en el procesamiento de materiales

**Diego Fernando Devia Narváez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Doctor en Ingeniería - Ingeniería Automática**

Directora:  
Ph.D. Elisabeth Restrepo Parra

Línea de Investigación:  
Modelamiento y Simulación de Plasmas  
Grupo de Investigación:  
Laboratorio Física del Plasma

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de ingeniería, Departamento de eléctrica, electrónica y computación  
Manizales, Colombia  
2017



A mi hija Mariana



# Agradecimientos

A Dios por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos.

A mi directora de tesis, la Doctora Elisabeth Restrepo Parra, por su positiva influencia y confianza en mí.

A mi madre Clara Esther Narváez y mis hermanos Julián y Diana, por darme apoyo en todos mis proyectos de vida.

A mi hija Mariana Devia Cabrera, por ser una gran motivación en mi vida.

A mis compañeros de PCM Computational Applications y del Laboratorio Física del Plasma por su aportación a ideas técnicas y momentos especiales.

A la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y a la Universidad Tecnológica de Pereira, por estimular el trabajo académico y contribuir a la formación personal.





## Resumen

En este trabajo se presenta un modelamiento cinético espacio temporal que describe la región interelectrónica en el proceso Deposición Física Vapor por Arco Catódico (PVD-AC), utilizando como material catódico el Cobre, Titanio y Zirconio. Se estudió el comportamiento de los parámetros presentes como son el potencial de plasma local, densidad y energía de partículas a partir de una descripción microscópica, determinada por las posiciones y las velocidades de estas. Las ecuaciones corresponden a un modelo de simetría esférica y se consideran los procesos dinámicos del plasma metálico con la presencia de un gas de fondo. Se realizó una solución numérica del modelo planteado usando los métodos de Runge Kutta y Diferencias Finitas, donde se analizó la expansión del plasma metálico con los diferentes materiales en el cátodo. Al comparar las simulaciones obtenidas, con las mediciones experimentales y reportes teóricos presentados en la literatura, se observa una buena predicción del comportamiento de los parámetros estudiados, lo que permite aplicar el modelo propuesto a los procesos de producción de películas delgadas mediante la técnica PVD-AC.

**Palabras clave:** Arco Catódico, Plasma Metálico, Solución Numérica, Teoría Cinética.

## Abstract

In this work is presented a kinetic temporal space modeling that describes the interelectronic region in the Cathodic Arc Vapor Physical Deposition (PVD-AC) process, using copper, titanium and Zirconium as the cathodic material. The behavior of the present parameters such as the local plasma potential, density and particle energy were studied from a microscopic description, determined by their positions and velocities. The equations correspond to a spherical symmetry model and the dynamic processes of the metallic plasma are considered with the presence of a background gas. A numerical solution of the model was carried out using the Runge Kutta and Finite Difference methods, where the expansion of the metallic plasma with the different materials in the cathode was analyzed. Comparing the obtained simulations, with the experimental measurements and theoretical reports presented in the literature, a good prediction of the behavior of the studied parameters is observed, which allows to apply the proposed model to the processes of production of thin films by the PVD- AC technique.

**Keywords:** Cathodic Arc, Kinetic Theory, Metal Plasma, Numerical Solution.

# Índice general

<b>Lista de figuras</b>	<b>11</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>11</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>13</b>
1.1. Objetivo general. . . . .	15
1.1.1. Objetivos Específicos . . . . .	15
<b>2. Arcos en vacío</b>	<b>17</b>
2.1. Procesos en el Cátodo . . . . .	18
2.1.1. Emisión de campo . . . . .	18
2.1.2. Emisión Termo-iónica . . . . .	20
2.1.3. Spot Catódico . . . . .	21
2.2. Plasma interelectródico . . . . .	22
2.2.1. Expansion del plasma en el vacío . . . . .	23
2.2.2. Expansión del plasma con gas de fondo . . . . .	24
<b>3. Descripción cinética del plasma</b>	<b>25</b>
3.1. Fenómenos de transporte directo . . . . .	25
3.1.1. Transporte de partículas por difusión ( $\Gamma$ ) . . . . .	25
3.1.2. Transporte de momentum ( $F'$ ) . . . . .	26
3.1.3. Transporte de energía ( $q_e$ ) . . . . .	26
3.1.4. Transporte de carga . . . . .	26
3.2. Función de distribución de velocidad . . . . .	27
3.3. Descripción de Fluido . . . . .	28
3.3.1. Fluidos multiples . . . . .	29
3.3.2. Colisiones . . . . .	30
<b>4. Modelamiento</b>	<b>31</b>
4.1. Descripción y/o Consideraciones . . . . .	32
4.2. Modelo espacial . . . . .	33
4.3. Modelo espacio-temporal . . . . .	34
<b>5. Resultados</b>	<b>36</b>
5.1. Simulaciones del modelo espacial . . . . .	37
5.2. Simulaciones del modelo espacio-temporal . . . . .	41
<b>6. Conclusiones</b>	<b>47</b>
6.1. Trabajo Futuro . . . . .	48

# Índice de figuras

1.1. Sistema PVD-CA del Laboratorio Física del Plasma. . . . .	14
2.1. Barrera de potencial en la superficie de un metal. . . . .	19
2.2. Imágenes SEM de cráteres posteriores a la formación del arco. . .	22
2.3. Modelo de la dinámica del spot catódico [33]. . . . .	22
2.4. Flujo de iones de plasma desde un cátodo, en función del ángulo con respecto a la normal de superficie [25]. . . . .	23
4.1. Descripción geométrica empleada para el desarrollo de los modelos.	32
5.1. Diagrama de bloques para la solución del modelo estacionario. .	37
5.2. (a) Comportamiento de la energía cinética iónica, (b) potencial del plasma y (c) resultados reportados en [8]. . . . .	38
5.3. (a) Densidad electrónica, (b) temperatura electrónica y (c) resul- tados reportados en [8]. . . . .	39
5.4. Evolución temporal de la densidad de iones para los materiales: (a) Cu, (b) Ti, (c) Zr y (d) comparación de los perfiles obtenidos en un tiempo $t = 3.9 \times 10^{-6}$ s. . . . .	42
5.5. Evolución temporal de la energía cinética para los materiales: (a) Cu, (b) Ti, (c) Zr y (d) comparación de los perfiles obtenidos en un tiempo $t = 7.8 \times 10^{-5}$ s. . . . .	43
5.6. Evolución temporal de la temperatura electrónica para los ma- teriales: (a) Cu, (b) Ti, (c) Zr y (d) comparación de los perfi- les obtenidos de los materiales seleccionados en un tiempo $t =$ $7.8 \times 10^{-5}$ s. . . . .	44
5.7. Evolución temporal del potencial del plasma para los materiales: (a) Cu, (b) Ti, (c) Zr y (d) comparación de los perfiles obtenidos en un tiempo $t = 7.8 \times 10^{-5}$ s. . . . .	46

# Índice de tablas

5.1. Constantes utilizadas para los materiales seleccionados. . . . .	36
5.2. Condiciones iniciales para $r = 0,5$ cm ( $r_a$ ). . . . .	37
5.3. Constantes adicionales del modelo espacio-temporal . . . . .	41

# Capítulo 1

## Introducción

El desarrollo industrial y tecnológico ha generado una demanda en tecnología de materiales, enfocados a mejorar el comportamiento de la superficie de piezas industriales y dispositivos para incrementar su vida útil, o para otorgar una propiedad especial a un elemento. Este esfuerzo ha conducido a la aplicación de recubrimientos duros sobre aceros de herramientas o materiales sinterizados utilizando, técnicas de deposición por medios físicos o químicos.

El objetivo fundamental de los recubrimientos duros o películas delgadas en general, es la modificación de las propiedades de superficie de un material, convirtiéndose en una capa útil en aplicaciones tribológicas, mecánicas, ópticas, eléctricas, etc. El límite de espesor de un recubrimiento considerado como película delgada, presenta fenómenos de superficie que predominan sobre las propiedades de volumen del material. Este límite está determinado por propiedades como conductividad, dureza, resistencia al desgaste, biocompatibilidad, etc, y puede estar en orden de centenas de nanómetros, mientras que otros pueden estar por encima de los micrómetros [1]. El continuo desarrollo de la tecnología de capas delgadas ha llevado a una especialización de diferentes métodos, originando numerosas variantes según la aplicación a la cual van destinadas dichas capas. Para el crecimiento de películas delgadas en herramientas industriales como punzones, termopozos, entre otros, la técnica de *Deposición Física Vapor por Arco Cátodico* (PVD-CA) es un proceso exitosamente utilizado para este fin, debido a su amplia zona de implantación de iones de metal, y la ausencia de residuos de reacciones químicas.

La evaporación por arco catódico es un proceso producido por una descarga de alta corriente, donde se obtienen especies de un material denominado blanco. Dichas especies se evaporan para conformar el material del recubrimiento, ionizando el gas presente en la cámara por colisiones y reacciones de impacto de los electrones, que son acelerados por un campo eléctrico hacia el sustrato. Esto hace que la formación del recubrimiento tenga lugar bajo la influencia del bombardeo de iones (Plateado Iónico). Como consecuencia, utilizando PVD-CA se producen recubrimientos muy densos, que contienen pocos defectos microscópicos y que poseen muy buena adhesión [2], [3]. Como contraparte, dado que el transporte de las especies se realiza por medios físicos, la atmósfera de la cámara debe ser controlada mediante un sistema de vacío que alcanza presiones entre

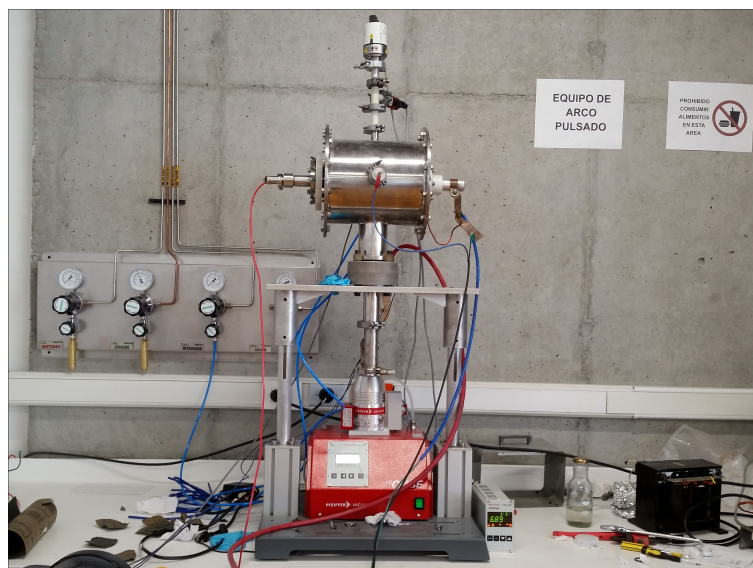


Figura 1.1: Sistema PVD-CA del Laboratorio Física del Plasma.

$10^{-8}$  y  $10^{-4}$  mbar . Este procedimiento es necesario para que el camino libre medio de las partículas gaseosas sea lo suficientemente grande en comparación con la distancia blanco - sustrato. De esta manera, los átomos evaporados experimentan esencialmente una menor cantidad de colisiones en la trayectoria de condensación hacia el sustrato.

Las especies se vaporizan en forma de *clusters* poliatómicos (aglomerados), y están acompañadas generalmente por disociación o descomposición, debido a las diferencias de las presiones de vapor de los componentes o de inestabilidad térmica. Sin embargo, si los constituyentes son igualmente volátiles, ocurre una deposición coherente [4]. Las desventajas de esta técnica son la deposición no estequiométrica de la película, debido a una disociación parcial de los compuestos, y los altos requerimientos de potencia para evaporar materiales con punto de fusión o sublimación elevados como los cerámicos.

En el Laboratorio Física del Plasma se ha implementado un modelo a escala del sistema PVD-CA (Figura 1.1), en el que se han crecido películas delgadas con aplicaciones en herramienta industrial [5][6]. Para optimizar el proceso PVD-CA y llevarlo a una escala industrial, de tal forma que se pueda dar un servicio regional con este tipo de productos, se requiere conocer el comportamiento de propiedades como potencial del plasma, energías y densidades de las partículas presentes en el proceso. Para este fin existen diversas técnicas de estudio, entre las que más se destacan están la espectroscopia óptica de emisión, que consiste en capturar la luz que emite el plasma para ser analizada, y la sonda de Langmuir, que consiste en introducir una sonda dentro del plasma y capturar corrientes iónicas y electrónicas para obtener propiedades mencionadas. Una alternativa para enfrentar este desafío, es el estudio teórico del plasma que incluye modelamiento matemático y simulación computacional. F. Minotti y sus

colaboradores presentaron modelos computacionales que ayudan a comprender las complejas relaciones entre los parámetros del reactor y del plasma producido en arcos catódicos en vacío [7][8][9].

En una serie de estudios, Gidalevich y sus colaboradores presentan una descripción física entre la interacción del jet de plasma con el gas de fondo en un sistema de arco de vacío[10][11]. J Rossignol estudió, mediante modelamiento y solución numérica, la influencia del producto entre la longitud de la zona de interacción de fricción ( $\Delta z_f$ ) y la sección transversal del intercambio de carga entre iones y átomos ( $\sigma_i n$ ), en la regulación del flujo de calor en arcos eléctricos en vacío [12].

Epperlein y Haines presentaron una solución numérica de los coeficientes de transporte  $\alpha$  (conductividad) y  $\beta$  (termoeléctrico) en un plasma completamente ionizado [13]. Dodin y Fisch [14], proponen una teoría cinética de electrones en las ondas electrostáticas, encontradas originalmente en simulaciones por Afeyan [15]. La teoría explica que un nuevo tipo de onda puede producirse a amplitudes incluso más grandes del campo de conducción que las utilizadas en las simulaciones hasta ahora.

El modelo de arco en vacío propuesto en este trabajo, se enfoca en el estudio de parámetros que se relacionan con el mecanismo de crecimiento de películas. Volmer-Weber asume que, el proceso de difusión de partículas no está determinado solo por la temperatura de la superficie del sustrato, sino también por la energía de llegada de los iones a esta superficie [16]. Con base en esto, el interés de nuestro estudio se encuentra en el espacio interelectrónico, precisamente en la expansión del plasma, donde la densidad y energía de iones presentan procesos importantes que influyen en sus magnitudes.

Para este estudio iniciamos presentando en el Capítulo 1 una descripción de los procesos principales que se presentan en arcos en vacío, tanto en la formación como en la expansión del plasma generado por éste. En el Capítulo 2 se expone la teoría física con la que se analizó el comportamiento de los parámetros interelectrónicos, a partir de una descripción cinética del plasma. Posteriormente, en el Capítulo 3 se presentan los modelos estacionario y transitorio obtenidos para dicho análisis. A continuación, en el Capítulo 4 se muestran los resultados de los modelos simulados para diferentes materiales, y finalmente en el Capítulo 5, están las conclusiones de la investigación presentada en este trabajo.

## 1.1. Objetivo general.

Desarrollar modelos y simulaciones que permitan estudiar algunas propiedades físicas presentes en los arcos en vacío, utilizados en procesos de producción de materiales por técnicas asistidas por plasma.

### 1.1.1. Objetivos Específicos

- A partir de la teoría cinética clásica de gases plantear modelos que permitan obtener la dependencia espacial y temporal, de los parámetros tales como densidad y temperatura electrónicas, y la energía cinética de los iones del plasma de arcos en vacío empleados en procesamiento de materiales.

- Implementar por lo menos dos métodos numéricos, para obtener las soluciones a los modelos planteados para la obtención de los parámetros del plasma, evaluando la confiabilidad de las respuestas y la eficiencia de los métodos seleccionados.
- Aplicar los modelos y algoritmos implementados al estudio de plasma de arco en vacío generados en laboratorio, para el procesamiento de por lo menos dos tipos de materiales.
- Realizar una validación comparando los resultados obtenidos con reportes teóricos y/o experimentales para casos similares.



## Capítulo 2

# Arcos en vacío

Los arcos en vacío son descargas eléctricas de alta corriente a baja presión, y se pueden considerar como fuentes de calentamiento que suministran cantidades considerables de vapor metálico, por vía de un haz de electrones de alta densidad que choca sobre un cátodo. Estos arcos se caracterizan por la presencia de múltiples pequeños puntos brillantes, que se mueven rápidamente sobre la superficie del cátodo, los cuales se denominan spots catódicos.

La descarga eléctrica de alta corriente es generada entre dos electrodos inmersos en una cámara de vacío (o a baja presión). La corriente que se conduce por el plasma consiste en un vapor ionizado del material electrodico. Las emisiones de vapor provenientes de los spots catódicos, presentan una velocidad constante del orden de  $10^6$  cm/s [17]. Cada spot catódico puede mantener la emisión de corriente máxima dependiendo tanto del material catódico [18], como de la presión del gas en la cámara. Los spots catódicos pueden tener una densidad de corriente del orden de  $10^8 - 10^9$  A/cm<sup>2</sup>. El chorro del plasma contiene flujo de iones con energías en el rango de 20 a 100 eV, con un estado de carga media que, dependiendo del material, puede tener el 10% de la corriente del arco [19].

Existen dos tipos de sistemas de arco en vacío, el pulsado y el continuo. En el sistema pulsado, el arco es repetidamente encendido y apagado [20], la duración de la descarga eléctrica es de milisegundos y a pesar de su corta duración, puede producir un calentamiento significativo en la superficie del sustrato, generando una buena adhesión de la película, mientras que la temperatura del sustrato se mantiene constante [21]. Cuando el sustrato es conectado al ánodo del arco, el flujo de alta energía entregado a su superficie por la alta corriente del arco pulsado, puede ser empleado para producir una gran variedad de modificaciones metalúrgicas en un sólo disparo, incluyendo una rápida deposición de recubrimientos, eliminación de fases metaestables y producción de enlaces metalúrgicos entre el sustrato y el recubrimiento [22]. En cuanto al sistema continuo, aunque permite una tasa de deposición mayor que el sistema pulsado, se debe desarrollar un equipamiento extra en el equipo de producción, de tal forma que el cátodo pueda disipar el calor producido por el spot catódico, y un filtro con consideraciones más profundas a las tradicionales en la geometría del campo magnético, que sea capaz de direccionar el apreciable incremento de la

formación de macropartículas [23].

El movimiento de los electrones en los metales, en plasmas, y en la interfase entre el metal y plasma definen el tipo de descarga. Existen dos clases o *modos* principales de descargas por arco. Uno denominado *arco termo-iónico* que está asociado con la emisión termo-iónica, y el otro es el *arco catódico*, que involucra una alta temperatura y un alto campo eléctrico en la superficie del cátodo [24].

## 2.1. Procesos en el Cátodo

Los procesos en el cátodo son el corazón de la producción de los arcos en vacío [25]. La misma existencia de un arco en vacío no es evidente en sí. Antes de la ignición, no hay materia en la región interelectródica para que haya suficiente transferencia de carga. Una completa emisión electrónica no es suficiente para conducir la corriente del arco, y aparte de las limitaciones de la carga espacial, muchos materiales con bajo punto de fusión no pueden alcanzar la temperatura requerida para la emisión termo-iónica. En lugar de eso, se produce un proceso diferente, esto es, emisión de materia dentro de la región interelectródica, llevando a una compleja retroalimentación denominada emisión termo-campo. Este proceso toma lugar sobre un área superficial limitada, la cual puede manifestarse en sí misma en una variedad de formas. Su forma más común consiste de un conjunto de spots catódicos que se mueven sobre la superficie. Para entenderlos, primero se debe estudiar la naturaleza de los mecanismos para la emisión de electrones, incluyendo la emisión de campo y termo-iónica.

### 2.1.1. Emisión de campo

Por muchos años, la emisión de campo fue reconocida como el principal mecanismo por el cual se presenta la ruptura eléctrica en el vacío [26]. Los electrones pueden ser extraídos del cátodo simplemente aplicando un fuerte campo eléctrico. Los electrones libres en la banda de conducción o en el plasma, pueden llevar la corriente libremente aparte de la interacción con otros electrones y átomos de la red (en el sólido), o iones (en el plasma). Sin embargo, existe una barrera de potencial  $\phi$  en la superficie, entre el nivel de Fermi dentro del metal y el potencial en el vacío o plasma (Figura 2.1).  $\phi$  es conocida como la función de trabajo y se expresa en  $eV$  (electron - Volt).

Para que los electrones se muevan desde el nivel de Fermi en el cátodo al nivel del plasma, se requiere un mecanismo de energía para superar esta barrera. A muy alta intensidad de campo eléctrico (El símbolo  $\mathfrak{C}$  se utiliza para el campo eléctrico externo, cerca de la superficie.), la barrera de potencial  $\phi$  cambia su forma para convertirse en una colina angosta, a través de la cual los electrones pueden penetrar la barrera de potencial por el efecto túnel. El efecto túnel a través de la barrera puede ocurrir a temperaturas  $T = 0$ . La densidad de corriente de emisión  $j_e$ , se puede calcular en función la temperatura  $T$ , integrando el producto entre la función de suministro de electrones  $N(E_z, T)$  y la probabilidad del efecto túnel a través de potencial  $D(E_z, \mathfrak{C})$ , con respecto a la energía cinética de los electrones, en la dirección  $z$  perpendicular a la superficie ( $E_z = m_e v^2/2$ , donde  $m_e$  y  $v$  es la masa y velocidad de electrones). La inte-

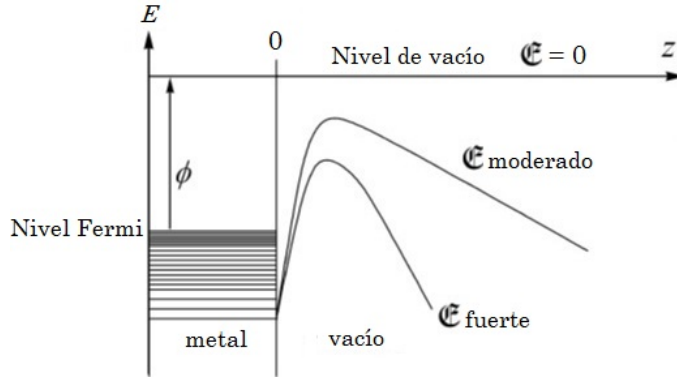


Figura 2.1: Barrera de potencial en la superficie de un metal.

gración cubre todas las energías electrónicas, comenzando desde la energía más baja de electrones en el metal ( $-eV_{min}$ ).

$$j_e = e \int_{-eV_{min}}^{\infty} N(E_z, T) D(E_z, \mathfrak{E}) dE_z \quad (2.1)$$

$N(E_z, T)$  es esencialmente la distribución Fermi  $f_F(E, T)$ , que describe la probabilidad de que un estado de energía  $E$ , se encuentre en equilibrio térmico a una temperatura  $T$ ,

$$f_F(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (2.2)$$

La energía Fermi  $E_F$ , definida en un estado de temperatura  $T = 0$  con alta energía, depende solamente de la densidad  $n$ , donde  $n$  es el número de partículas por unidad de volumen,

$$E_F = \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \right) (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (2.3)$$

$\hbar$  es la constante de Plank reducida y  $k$  es la constante de Boltzmann [25].

Dyke y sus colaboradores [27], encontraron que, para un nivel particular de densidad de corriente, el calentamiento Joule causa una rápida fusión y evaporación, y consecuente una ruptura dieléctrica del gas. Aunque este estudio fue llevado a cabo para una geometría muy especial de emisión de campo, ellos sugirieron que los resultados podrían ser aplicables para una ruptura ocurrida entre electrodos de área grande. Bolye [28] indicó que en las etapas iniciales de ruptura entre electrodos de área amplia, proviene de sitios altos localizados sobre estos (protusiones). La emisión de campo avanza como un haz al ánodo, donde se vaporiza el metal del ánodo. El vapor se ioniza, mientras que el contraflujo del haz de electrones forma una carga espacial en la región de cátodo. Esta carga espacial mejora el campo de cátodo intensificando aún más la emisión, causando finalmente la ruptura eléctrica. Alpert [29] concluyó que los datos obtenidos por Boyle y Dyke, pueden ser consistentes entre sí, asumiendo

que la ruptura ocurre en un campo crítico  $F_c$  (en lugar de una densidad de corriente crítica). Este campo crítico de ruptura está dado por la siguiente relación:

$$F_c = \frac{\beta V_b}{d} \quad (2.4)$$

Donde  $\beta$  es el factor de mejoramiento del campo por los defectos de superficie del cátodo,  $V_b$  es la tensión de ruptura y  $d$  es la distancia interelectrónica [26].

En un arco en vacío, el campo eléctrico y la alta densidad de electrones de emisión de campo, pueden ser apoyados por una cantidad relativamente grande de carga espacial positiva. Los iones a partir de esta región de carga espacial positiva bombardean la protuberancia con alta densidad de corriente, calentándola sustancialmente. Esto se considera como un enfoque general, donde se tiene en cuenta el flujo de energía a partir del plasma adyacente, que actúa como una fuente de calor de superficie, junto con el calentamiento por efecto Joule que actúa como una fuente de calor de volumen. No se producen fenómenos de explosión en el cátodo, y el plasma se genera por la ionización de átomos evaporados [30].

### 2.1.2. Emisión Termo-iónica

Los electrones en un metal no solo son buenos conductores de electricidad, también son buenos conductores de calor [31]. En un sólido, los electrones son confinados por una barrera de potencial  $\phi$ , sobre el nivel de Fermi (Figura 2.1). Al incrementar la temperatura de los electrones, estos tendrán suficiente energía para superar la barrera. La condición clásica para el escape sería simplemente.

$$E_z \geq \phi \quad (2.5)$$

La densidad de emisión de corriente es:

$$j_{\text{termoionica}} = en_e v_z \quad (2.6)$$

donde  $e$ ,  $n_e$  y  $v_z$  es la carga, densidad y velocidad de electrones respectivamente, que satisfacen la condición (2.5). Para  $T = 0$ , obviamente no hay electrones que satisfacen la condición (2.5). Para una alta temperatura se puede calcular  $n_e$  integrando la función de distribución desde  $-\infty$  hasta  $\infty$ , en las direcciones  $x$  e  $y$ , y desde  $\phi$  hasta  $\infty$  en la dirección  $z$ . A una temperatura elevada, la energía en la distribución de Fermi está dominada por el término exponencial, donde  $E - E_F > kT$  puede ser aproximada por la distribución clásica de Boltzmann:

$$f_B(E, T) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad (2.7)$$

El resultado de la integración, utilizando la distribución de Boltzmann es la ecuación de Richardson-Dushman para la emisión termoiónica:

$$j_{\text{termoionica}} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (2.8)$$

donde

$$A = \frac{4\pi e m_e k^2}{k^3} = 1,202 \times 10^6 \text{ A/m}^2\text{K}^2 \quad (2.9)$$

es la constante universal de Richardson.

En una situación real de arco catódico, están presentes tanto la alta temperatura local y como la alta intensidad de campo eléctrico. Esto conduce a una amplificación no lineal del proceso de emisión, que se llama *emisión termo-campo*. Las ecuaciones completas son extensas y en la actualidad se tienen expresiones aproximadas [25].

### 2.1.3. Spot Catódico

El spot catódico en vacío tiene dos funciones básicas: prepara el medio para la descarga por emisión de materia dentro de la región inter-electródica, y se encarga de la continuidad de corriente en el cátodo por emisión de electrones. Su tiempo de vida depende de las condiciones del arco. En la actualidad no existe una teoría unificada para la generación del spot catódico, pero generalmente se consideran dos modelos:

- *Modelo de emisión explosiva:* Este enfoque supone que la energía Joule que se disipa en una protuberancia, causada por el flujo de corriente que soporta la intensiva emisión de campo de electrones, sobrecalienta localmente el cátodo, y como resultado, el plasma se genera de forma explosiva en dicha protuberancia de la superficie del cátodo. La evidencia se basa en experimentos con protuberancias separadas en vacío, mostrando que la emisión explosiva ocurre después de unos pocos nanosegundos cuando el campo eléctrico en la superficie saliente excede un campo crítico de 100 MV / cm [32].
- *Modelo por evaporización:* En un arco en vacío, el campo eléctrico y la alta densidad de electrones por la emisión de campo pueden estar apoyados por una cantidad relativamente grande de carga espacial positiva. Los iones de esta región de carga espacial positiva bombardean la protuberancia con una alta densidad de corriente y la calientan sustancialmente. Esta consideración tiene en cuenta el flujo de energía a partir del plasma adyacente, que actúa como una fuente de calor de superficie, junto con el calentamiento por efecto Joule que actúa como una fuente de calor de volumen. En este enfoque no se producen fenómenos de explosión, y el plasma es generado por la ionización de átomos evaporados [54].

Fotografías con alta resolución espacial y observaciones de los cráteres posteriores a la formación del arco (Figura 2.2), indican que el movimiento del spot sobre cátodos macizos consistía de saltos discretos. Por otro lado, los estudios de las huellas indican que el movimiento fue continuo sobre cátodos de película delgada. Actualmente se comprende que el movimiento del spot es causado por el agotamiento del material bajo el spot; esto es, la película metálica en cátodos de película delgada, o la protuberancia en cátodos macizos. El movimiento discreto sobre cátodos macizos está, de esta forma, relacionado con el tiempo de vida del spot. Cuando un spot “muere”, un nuevo spot “nace” en un lugar adyacente y, así, el spot parece tener un movimiento de salto aleatorio (Figura 2.3).

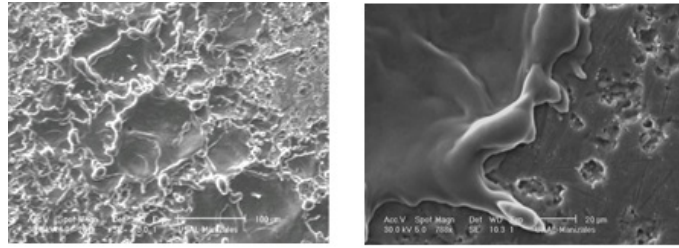


Figura 2.2: Imágenes SEM de cráteres posteriores a la formación del arco.

De acuerdo con el modelo del centro de emisión (ECM) [34], el spot muere después de la explosión de las micro protuberancias o cuando la emisión de electrones en un centro de emisión cesa. De acuerdo con el modelo de gas dinámico (GDM) [16], el tipo de pérdidas de calor del cátodo y el tipo de flujo de plasma cerca de este, determinan el tiempo de vida del spot y su mecanismo de movimiento.

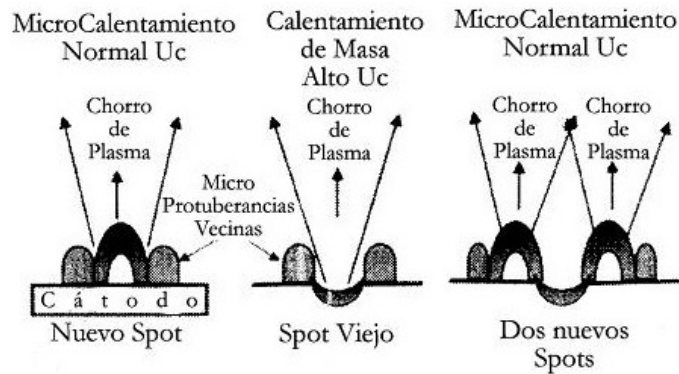


Figura 2.3: Modelo de la dinámica del spot catódico [33].

## 2.2. Plasma interelectródico

El plasma generado por arco catódico se expande desde la región del spot, hacia el vacío o una región de baja presión de gas. Propiedades tales como densidades, temperaturas, velocidades y distribución del estado de carga de los iones, son descritas por la expansión del plasma. Debido a que existe menor presión en todos los lugares alrededor del plasma, los electrones no tienen un camino de preferencia al ánodo; por lo tanto, la expansión del plasma puede presentar una simetría esférica, excepto en la direcciones afectadas por el catodo. El efecto del catodo puede ser aproximado por la función coseno:

$$n \sim \cos^{\alpha} \vartheta \quad (2.10)$$

Donde  $\vartheta$  es el ángulo con respecto a la normal de superficie del cátodo, el exponente  $\alpha$  describe la longitud de la pluma de plasma que depende del

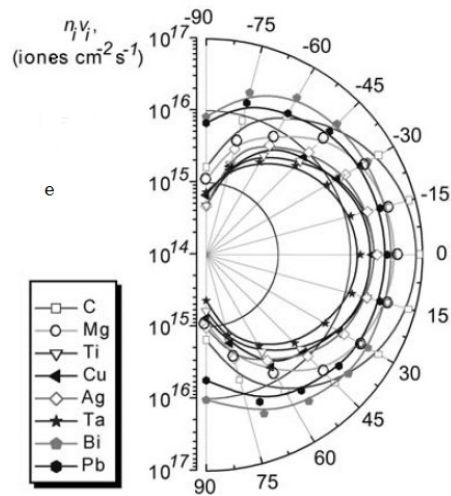


Figura 2.4: Flujo de iones de plasma desde un cátodo, en función del ángulo con respecto a la normal de superficie [25].

tipo de material. Las distribuciones de densidad y velocidad de iones ( $n_i$  y  $v_i$  respectivamente) para un ánodo simétrico se presenta en la figura 2.4 [25].

Existen dos clases de teorías que estudian la energía de los iones que salen de la region del Cátodo:

- *Potencial Hump*: Esta teoría asume que un espacio de carga positivo sobre el spot catódico, (o parte del spot catódico, dependiendo como está definida la region del spot), produce una region local donde el potencial es más grande que la caída del catódo. Los iones son creados en esta region y además acelerados electroestáticamente. Esta teoría fenomenológica, esta justificada por resultados experimentales, donde se demostró que si una nube de plasma está cerca del cátodo, acelera los iones presentes en el límite de la nube.
- *Gas Dinámico*: En esta teoría se requiere que los iones sean acelerados por gradientes de presión y procesos de flujo, que involucran colisiones ion-ion o ion-electrón. Normalmente, en la teoría de gas dinámico se considera una variación de potencial, que aumenta suavemente desde cero en el cátodo [35].

### 2.2.1. Expansion del plasma en el vacío

En este modelo se asume que el plasma inicialmente tiene una rápida aceleración muy cerca del spot catódico. Tambien se asume que la expansión se origina desde un punto fuente (spot catódico), que no está dominado por campos magnéticos y no hay interacción con el gas. Usando la ecuación de continuidad y asumiendo la velocidad constante despues de la aceleración inicial, la expansión del plasma debe presentar una caída de densidad cuadrática desde el centro del spot. Ivanov y Jüttner [36][37], confirmaron experimentalmente que la caída de la densidad del plasma se rige por la ley desde un punto de suministro

$$n = C \frac{I_{arc}}{r^2} \quad (2.11)$$

a lo largo de la normal de superficie, donde  $C$  es una constante relacionada con la tasa de erosión de iones específico para un material de cátodo,  $I_{arc}$  es la corriente de arco, y  $r$  es la distancia desde el spot. Teniendo en cuenta la dependencia angular, se puede escribir una expresión más general como

$$n = C \frac{I_{arc}}{r^2} \cos^\alpha \vartheta \quad (2.12)$$

### 2.2.2. Expansión del plasma con gas de fondo

En la deposición por arco catódico, la adición de un gas noble de fondo no es necesaria porque el plasma se puede formar exclusivamente del material del cátodo. Sin embargo, tener un fondo bajo de argón u otros gases nobles, tiene el efecto beneficioso de la estabilización de la descarga de arco. A la luz del *modelo de evaporación* para la ignición del spot, es posible interpretar que la presencia de gas aumenta la probabilidad de ignición del spot. Esto puede ser debido a un mejoramiento de bombardeo iónico, un aumento en la densidad de plasma en el cátodo, y una reducción del grosor de la capa sobre el cátodo que emite el spot. El gas introducido interactuará con el plasma metálico mientras éste se expande. Los iones producidos en los centros de emisión de cátodo interactúan con los átomos y las moléculas de gas de fondo. La ionización de gas de fondo, la reducción del estado de carga de iones metálicos y la energía cinética, dependen de la especie de iones de metal, de la presión y el tipo de gas.

La interacción entre la expansión del plasma generado por arco y el gas de fondo neutro, se ha descrito teóricamente usando diferentes enfoques. Meunier y Drouet encontraron que el plasma y el gas de fondo ocupan volúmenes muy diferentes [38], que podrían estar asociados con la formación de un frente de choque [39]. En una serie de estudios, Gidalevich y sus colaboradores [10][40][41], sugieren que la parte delantera del plasma de cátodo comprime el gas de fondo, acelerando el gas neutro, mientras se desacelera el plasma, hasta que se produce la mezcla. El proceso fue descrito como *porous snowplough*. El modelo de la onda de choque y *snowplough* no son usados ni aceptados universalmente. Grondona y Kelly [7][9][42], proponen que la reducción de las energías de los iones de metal y los estados de carga, se refieren a las colisiones elásticas y de intercambio de carga por interacción del plasma metálico con el gas de fondo, sin el supuesto de un frente de choque.



## Capítulo 3

# Descripción cinética del plasma

No es posible entender completamente los procesos físicos que se producen en las aplicaciones industriales de plasma, sin un conocimiento del comportamiento de los gases en una escala microscópica, es decir, a nivel de átomos individuales, moléculas y partículas cargadas. El comportamiento de los gases en la escala microscópica se describe por una rama de la física llamada la teoría cinética de los gases, y las implicaciones de este comportamiento en el mundo macroscópico son tratados por el tema de la mecánica estadística. La teoría cinética trata a los gases como compuestos por un número muy grande de moléculas, que se desplazan en el vacío con velocidades distribuidas aleatoriamente, cuya magnitud promedio se relaciona con la temperatura. De esta forma se pueden calcular propiedades térmicas y mecánicas de los gases (ecuación de estado, difusividad, conductividad térmica y carga) en términos de la masa, el tamaño y la velocidad de las moléculas [43].

### 3.1. Fenómenos de transporte directo

Cuatro mecanismos de transporte directo son familiares de la teoría cinética clásica y también pueden ocurrir en los arcos en vacío.

#### 3.1.1. Transporte de partículas por difusión ( $\Gamma$ )

Está definido como el recorrido aleatorio de partículas que se mueven de una región de alta concentración a una región de baja.

$$\Gamma = nv_d = -D\nabla n \quad (3.1)$$

Donde  $v_d$  es la velocidad de difusión de transporte colectivo,  $D$  es el coeficiente de difusión y se supone que es independiente de la posición dentro del gas.

### 3.1.2. Transporte de momentum ( $F'$ )

Es la fuerza de arrastre resultante en la red de transporte de la cantidad de movimiento de una región a otra por un gradiente de velocidad.

$$F' = \eta \frac{du}{dz} \quad (3.2)$$

El coeficiente de viscosidad  $\eta$  puede ser descrito por los parámetros cinéticos microscópicos.

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m\bar{v}}{\sigma} \quad (3.3)$$

Donde  $\bar{v}$  es la velocidad térmica promedio,  $\sigma$  es la sección transversal del modelo de colisión de esferas duras que ocurre en el gas.

### 3.1.3. Transporte de energía ( $q_e$ )

Es la conducción térmica o de calor, por medio de colisiones de una región a otra debido a un gradiente de temperatura. El flujo de calor se da por:

$$q_e = -k_e \frac{dT}{dz} \quad (3.4)$$

$k_e$  es el coeficiente de la conductividad térmica [43].

### 3.1.4. Transporte de carga

El comportamiento macroscópico del movimiento del ion, da lugar a una corriente iónica que es representada en la continuidad de los iones. Partiendo de la densidad de corriente:

$$j = e\Gamma = en_e v_d \quad (3.5)$$

En el plasma existen diferentes especies de iones (grado de ionización o magnitud de carga); por esto, es necesario definir un promedio de carga  $Z$ . Una característica del plasma es la cuasi-neutralidad, y representa que al realizar una suma sobre las cargas eléctricas del sistema, esta debe ser igual a cero. En otras palabras, la carga total negativa debe ser igual a la carga positiva.

$$n_e = n_i Z \quad (3.6)$$

con la condición (3.6), la ecuación (3.5) se puede escribir como

$$j = en_i v_i Z \quad (3.7)$$

La densidad de corriente bajo un modelo de simetría esférica es  $j = I_r/4\pi r^2$ , e igualando con la ecuación (3.7) se obtiene la ecuación de continuidad del ion:

$$n_i v_i r^2 = \frac{I_r}{4\pi e Z} \quad (3.8)$$

Donde  $I_r$  es la corriente iónica. Para determinar las fuerzas que actúan sobre los iones, se debe considerar el movimiento de masa del fluido iónico, la fuerza

debido al campo eléctrico  $E$  y la fuerza de fricción con los electrones  $F_{ie}$ , es decir:

$$m_i \left( \frac{\partial}{\partial t} + v_i \cdot \nabla \right) \cdot v_i = eE + F_{ie} \quad (3.9)$$

Donde  $m_i$  es la masa del ion. Teniendo en cuenta la ecuación solo para el caso estacionario  $\partial/\partial t = 0$ , resulta

$$m_i v_i \cdot \nabla v_i = -e \nabla \phi + F_{ie} \quad (3.10)$$

La expansión de iones de plasma y la aceleración inicial se rigen por los gradientes de presión y el acoplamiento electrón-ión. Estas fuerzas actúan sobre el plasma generando un movimiento hacia regiones lejanas del spot catódico. Cuando el fluido se desplaza en cierta trayectoria, al producirse una diferencia de presión, se genera una fuerza como respuesta. Una diferencia de presión a través de una superficie implica una aceleración y la fuerza resultante es siempre dirigida desde la región de alta presión hacia la región de baja presión. La ecuación que define el momento electrónico esta dada por:

$$-\frac{1}{n_e} \nabla(n_e T_e) = -e(E + v \times B) + F_{ie} \quad (3.11)$$

La alta conductividad térmica del plasma por arco, junto con la limitada profundidad de penetración en los campos electromagnéticos, hace que el desacoplamiento de la fuente y el plasma sea una aproximación razonable. Con esta simplificación y la ausencia de imanes externos y filtros de macropartículas, se pueden despreciar los campos magnéticos [44]. Entonces, el comportamiento electrónico simplemente se describe por la ecuación:

$$-\frac{1}{n_e} \nabla(n_e T_e) = -e \nabla \phi + F_{ie} \quad (3.12)$$

## 3.2. Función de distribución de velocidad

Las partículas individuales de un plasma no se mueven a una misma velocidad. La interacción de éstas permiten que se equilibren de tal forma, que sus velocidades y energías se distribuyan en un rango de valores descritos por la función de distribución *Maxwell – Boltzmann*. En coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$ , el número de partícula  $dn_x$  en un intervalo de velocidad entre  $v_x$  y  $v_x + dv_x$ , está dado por la función unidireccional *Maxwell – Boltzmann*,

$$f(v_x) = \frac{dn_x}{dv_x} = \frac{n}{\pi^{1/2}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{mv_x^2}{2kT} \right] \quad (3.13)$$

El número de partículas en un volumen con velocidades en el espacio entre  $v_x$  y  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  y  $v_y + dv_y$ , y  $v_z$  y  $v_z + dv_z$ , es igual al producto de los tres componentes de velocidad,

$$\frac{d^3 n_{xyz}}{dv_x} = \frac{n}{\pi^{3/2}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{mv^2}{2kT} \right] \quad (3.14)$$

La relación entre los componentes de velocidad y la rapidez  $v$  está dada por

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (3.15)$$

donde  $v$  es el radio vectorial en un sistema de coordenadas esféricas en el espacio de velocidad. La distribución  $dn_v$  en función de la rapidez  $v$ , se expresa en el espacio de velocidades entre  $v$  y  $v + dv$  como,

$$f(v) = \frac{dn_v}{dv} = \frac{4n}{\pi^{1/2}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{1/2} v^2 \exp \left[ -\frac{mv^2}{2kT} \right] \quad (3.16)$$

Al integrar la ecuación (3.16) sobre todas las velocidades  $0 \leq v \leq \infty$ , se puede demostrar que esta constante es igual a la densidad gas  $n$ , en partículas por unidad de volumen

$$\int_0^\infty f(v) dv = n \quad (3.17)$$

### 3.3. Descripción de Fluido

Para entender algunas de las características de la teoría cinética, es útil describir el plasma como un fluido, en la que se consideran solamente algunos aspectos macroscópicos, como densidades y velocidades medias de las partículas, sin tener en cuenta de manera detallada la distribución de velocidades microscópicas, en términos de las funciones de distribución  $f_\alpha(v)$ , introducidas en la sección anterior, donde  $\alpha$  designa una especie genérica.

Considerando la ecuación cinética de cada especie, la conservación del número de partículas (suponiendo que no hay procesos de ionización y recombinación que cambien dicho número), expresa que, el número de partículas en un volumen  $\Delta V$ , en el entorno de un punto espacial  $x$ , con velocidades dentro de un volumen  $\Delta V_v$  en el entorno del valor  $v$ , sólo puede cambiar porque nuevas partículas con velocidad  $v$  ingresan a  $\Delta V$ , mientras que otras que estaban originalmente escapan, a la vez que partículas con una velocidad ligeramente distinta a  $v$  son aceleradas dentro de  $\Delta V_v$ , mientras otras originalmente con  $v$  son aceleradas a velocidades distintas. Esto se expresa formalmente como [45]:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial t} \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial v} + f_\alpha \frac{\partial}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} = 0 \quad (3.18)$$

La ecuación (3.18) es una ecuación general que describe la continuidad de un sistema de partículas en el espacio de fases. Hasta ahora, no contiene nada que lo realacione específicamente con los plasmas. El siguiente paso es introducir la dinámica de partículas en plasmas de forma explícita. Las fuerzas que actúan sobre cada partícula pueden descomponerse en aquellas consideradas como colisiones (interacciones con las partículas dentro de la esfera de Debye), y las debidas a las partículas externas a la esfera de Debye, cuyo efecto es colectivo, ya que individualmente son fuertemente apantalladas. Este efecto colectivo se manifiesta a través de los campos electromagnéticos que generan y que podemos determinar a través de la fuerza de Lorentz

$$\frac{dv}{dt} = \frac{q}{m_\alpha} [E(x, t) + v \times B(x, t)] \quad (3.19)$$

En la ecuación (3.18),  $dv/dt$  es una función de siete coordenadas ( $x, y, z, v_x, v_y, v_z$  y  $t$ ). Adicionalmente  $dv_x/dt, dv_y/dt$  y  $dv_z/dt$ , son independientes de  $v_x, v_y$  y  $v_z$  respectivamente. Entonces el término  $\partial/\partial v \cdot \partial v/\partial t$  es cero, dando como resultado la ecuación de continuidad en un espacio de fase para un plasma:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}(x, v, t) + v \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial x}(x, v, t) + \frac{q_\alpha}{m_\alpha} (E(x, t) + v \times B(x, t)) \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial v}(x, v, t) = 0 \quad (3.20)$$

Esta expresión es conocida como la ecuación de Vlasov, y se aplica separadamente para cada especie de partícula (electrones e iones) en el plasma [46].

### 3.3.1. Fluidos múltiples

Para la ecuación (3.20) se requiere conocer la densidad de partículas (3.17) y la velocidad media,

$$u_\alpha = \frac{1}{n_\alpha} \int v f_\alpha d^3v \quad (3.21)$$

También se debe tener en cuenta el intercambio de cantidad de movimiento entre colisiones de especies distintas, que se denota de la siguiente manera

$$\int \left( \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} \right)_{col}^\alpha + m_\alpha v d^3v \equiv m_\alpha n_\alpha - (v_\alpha - v_\beta) \nu_{\alpha\beta} \quad (3.22)$$

donde  $\nu_{\alpha\beta}$  representa la frecuencia de colisión de la especie  $\alpha$  con la  $\beta$ . Al multiplicar por  $v$  e integrar, el segundo término de (3.20) se escribe

$$\int \left( v \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial x} \right) v d^3v = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \int f_\alpha v v d^3v \quad (3.23)$$

escribiendo  $v = u_\alpha + \delta v$ , se obtiene

$$\int \left( v \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial x} \right) v d^3v = \frac{\partial}{\partial x} \cdot (n_\alpha u_\alpha u_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x} \cdot (n_\alpha \delta v \delta v) \quad (3.24)$$

Donde el promedio de velocidades se denota como

$$u_\alpha \langle \delta v \delta v \rangle_\alpha \equiv \int f_\alpha \delta v \delta v d^3v$$

En condiciones cercanas al equilibrio termodinámico, para el caso de distribución isotrópica de velocidades microscópicas tenemos

$$\langle \delta v \delta v \rangle_\alpha = \frac{T_\alpha}{m_\alpha}$$

resultando entonces

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_\alpha u_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left[ n_\alpha \left( u_\alpha u_\alpha + \frac{T_\alpha}{m_\alpha} \right) \right] - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [E(x, t) + v \times B(x, t)] = \sum_{\alpha \neq \beta} n_\alpha (u_\alpha - u_\beta) \nu_{\alpha\beta} \quad (3.25)$$

### 3.3.2. Colisiones

Las colisiones dominantes en un plasma dentro de la esfera de Debye son las de pequeña desviación. Consideramos la interacción eléctrica entre una partícula proyectil  $\alpha$  y una partícula blanco  $\beta$ , que pueden ser o no de la misma especie. La interacción de una sola partícula proyectil de igual masa, a la masa de la partícula blanco se expresa como

$$\mu_{\alpha\beta} = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \quad (3.26)$$

El parámetro de impacto  $b_0$  esta dado por

$$b_0 = \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0\mu_{\alpha\beta}v_\alpha^2}$$

donde  $q_\alpha$  y  $q_\beta$  son la carga de la partícula proyectil y la partícula blanco respectivamente. La superposición de desviaciones para parámetros de impacto entre dos valores dados  $b_{min}$  y  $b_{max}$ , se simboliza como  $\Lambda = b_{min}/b_{max}$ . En terminos de desviaciones paralela y perpendicular a la trayectoria original se obtiene

$$\frac{d}{dt}\langle\Delta v_{\alpha||}\rangle = -\frac{(q_\alpha q_\beta)^2 n_\beta \ln \Lambda}{4\pi\epsilon_0^2 m_\alpha \mu_{\alpha\beta} v_\alpha^2} \quad (3.27)$$

$$\frac{d}{dt}\langle(\Delta v_{\alpha\perp})^2\rangle = -\frac{(q_\alpha q_\beta)^2 n_\beta \ln \Lambda}{2\pi\epsilon_0^2 m_\alpha^2 v_\alpha} \quad (3.28)$$

que permite establecer tiempos característicos de frenado longitudinal de partículas  $\alpha$  por  $\beta$

$$\tau_{||\alpha\beta} \equiv \frac{v_\alpha}{\left|\frac{d}{dt}\langle\Delta v_{\alpha||}\rangle\right|} = \frac{4\pi\epsilon_0^2 m_\alpha \mu_{\alpha\beta} v_\alpha^3}{(q_\alpha q_\beta)^2 n_\beta \ln \Lambda}$$

y de deflexión perpendicular de partículas  $\alpha$  por  $\beta$

$$\tau_{\perp\alpha\beta} \equiv \frac{v_\alpha^2}{\left|\frac{d}{dt}\langle\Delta v_{\alpha\perp}\rangle\right|} = \frac{2\pi\epsilon_0^2 m_\alpha^2 v_\alpha^3}{(q_\alpha q_\beta)^2 n_\beta \ln \Lambda}$$

vemos que

$$\frac{\tau_{||\alpha\beta}}{\tau_{\perp\alpha\beta}} = \frac{2\mu_{\alpha\beta}}{m_\alpha} = \frac{2m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \quad (3.29)$$

Así, partículas livianas colisionando con partículas pesadas ( $m_\alpha \ll m_\beta$ ) son frenadas y deflectadas en tiempos muy similares; lo mismo sucede con partículas que colisionan con partículas semejantes ( $m_\alpha \approx m_\beta$ ). Partículas pesadas colisionando con livianas ( $m_\alpha \gg m_\beta$ ) son frenadas en tiempos mucho más largos que los necesarios para deflectarlas.

## Capítulo 4

# Modelamiento

Las propiedades de las películas producidas por PDV-CA dependen de los parámetros del jet de plasma [47]. Thornton [1], asume que el proceso de difusión de partículas está determinado, no solo por la temperatura de la superficie del sustrato, sino también por la energía de llegada de los iones a esta superficie: a mayor energía de llegada implica a su vez mayor longitud de difusión, y esto representa una mejor adherencia de la película en la pieza a procesar. Con base a esto, el interés de este estudio se enmarca en el espacio interelectrónico, precisamente en la expansión del plasma, donde la densidad de iones y el potencial de plasma, presentan un incremento por los fenómenos expuestos en la sección 2.2. Adicionalmente, este estudio permitiría estimar el radio de cobertura del bulk de plasma, y así, el área de recubrimiento o el tamaño de piezas, que se pueden procesar de acuerdo a la separación de electrodos, del sistema desarrollado en el Laboratorio Física del Plasma. Los resultados que se obtengan del modelo, también podrían ser utilizados para futuros diseños de sistemas PVD-AC, donde la ubicación del sustrato en el contorno de los electrodos, aproveche la mayor densidad y energía de iones que se está generando entre estos.

El plasma interelectrónico producido por sistemas PVD-AC, puede ser caracterizado por los siguientes componentes: *i*) velocidad del fluido de masa, *ii*) densidad electrónica, *iii*) temperatura electrónica, *iv*) promedio del grado de ionización y *v*) densidad de corriente eléctrica [26]. El objetivo del modelo presentado es describir de manera coherente y unificada las características más destacadas del plasma interelectrónico en sistemas PVD-AC, permitiendo el análisis cualitativo y cuantitativo de una serie de parámetros y fenómenos observados computacionalmente.

El modelo desarrollado en este trabajo está constituido por dos etapas. En la primera sección se trabajó con una descripción simplificada del sistema (*Modelo espacial*), donde se considera la expansión del plasma en vacío, teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas en la sección 2.2.1 *Expansión del plasma en vacío*. En la segunda parte, se toma en cuenta la interacción del plasma metálico con el gas de fondo (*Modelo espacio-temporal*), que se describe en la sección 2.2.2 *Expansión del plasma con gas de fondo*.

La geometría empleada en el modelo y las características principales estudiadas

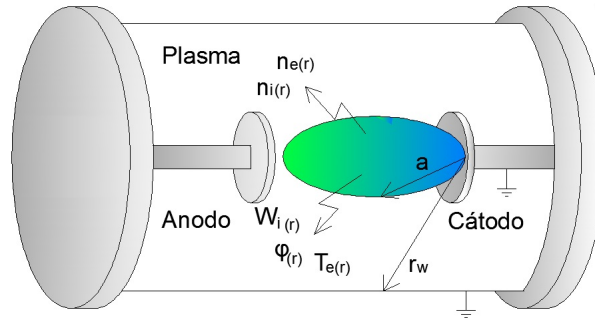


Figura 4.1: Descripción geométrica empleada para el desarrollo de los modelos.

en la estructura del plasma se describen en la figura 4.1. El sistema PVD-AC consiste en dos electrodos enfrentados y encerrados en una cámara, cuyas paredes están equipotencializadas con el cátodo de la fuente generadora de las descargas eléctricas. El canal principal de la descarga está representado por una *caja negra* esférica de radio  $a$  con un potencial  $\phi(a)$ . Este canal actúa como una fuente de iones para la región externa, que está llena de plasma neutral y partículas neutras de gas.

## 4.1. Descripción y/o Consideraciones

Para los dos modelos planteados se tienen las siguientes consideraciones:

- *Simetría esférica:*

Esta consideración está justificada por Meunier en [17], donde registró con una cámara de barrido que la expansión de la nube de plasma metálico presenta una simetría esférica. También, Anders en [25] menciona que debido a que hay menor presión en todos los lugares alrededor del plasma, los electrones no tienen un camino de preferencia al ánodo, entonces la expansión del plasma puede presentar una simetría esférica, excepto en las direcciones afectadas por el cátodo.

- *Aproximación de dos fluidos:*

Se considera en los modelos propuestos, que el bulk del plasma está constituido por dos fluidos acoplados por su carga eléctrica opuesta, los llamaremos: fluido electrónico constituido por electrones, y fluido iónico constituido por una única especie de iones positivos de carga promedio  $Z_e$ . La masa de iones  $m_i$  es prácticamente la misma (se entiende que son todos los iones son del mismo elemento y solo difieren en el grado de ionización). Esta consideración se apoya por el trabajo presentado por Zhirkov en [48], donde registró que las velocidades pico y la energía promedio de los iones, no dependen del estado de carga y ni de la masa.

- *Plasma no magnetizado:* La alta conductividad térmica del plasma por arco, junto con la limitada profundidad de penetración en los campos electromagnéticos, hace que el desacoplamiento de la fuente y el plasma



sea una aproximación razonable. Con esta simplificación y la ausencia de imanes externos y filtros de macropartículas, se pueden despreciar los campos magnéticos [44].

## 4.2. Modelo espacial

En este modelo espacial, se supone que el plasma está totalmente ionizado, es decir, que no existan cargas neutras. La aplicación del modelo de fluido requiere que la velocidad de distribución de iones sea lo suficientemente cercana a una distribución de velocidades Maxwelliana, ya que el camino libre medio de estas partículas es muy pequeño comparado con la longitud típica del sistema, y además, cuando la frecuencia de colisión es alta, comparada con cualquier otra frecuencia característica del sistema. La última condición es cumplida para los arcos de duración mayor que el tiempo de tránsito de los iones a través de la cámara de descarga, que es del orden de  $10\mu s$ . Teniendo en cuenta que nuestro objetivo es estudiar los parámetros presentes en el espacio interelectródico, principalmente la energía de los iones y la temperatura de electrones, iniciamos este modelo tomando la ecuación (3.10) que describe el momento iónico. Considerando que la expansión del plasma presenta una simetría esférica, entonces no hay dependencia angular de los iones eyectados desde el spot catódico. Por lo tanto, la ecuación (3.10) se puede expresar como

$$m_i v_i \frac{dv_i}{dr} = -Ze \frac{d\phi}{dr} + F_{ie} \quad (4.1)$$

El interés en esta ecuación está en encontrar la velocidad de los iones  $v_i$  y partir de esta variable obtener la energía de estas partículas usando  $E_i = 1/2 m_i v_i^2$ . Entonces, es necesario encontrar el potencial electrostático  $\phi$ , que se deduce de la ecuación (3.12) que describe el momento de electrones. Utilizando la consideración de simetría expuesta se obtiene

$$e \frac{d\phi}{dr} = \frac{1}{n_e} \frac{d}{dr} (n_e T_e) - F_{ei} \quad (4.2)$$

El conjunto de ecuaciones mencionadas incluye una relación de la fuerza de fricción  $F_{ie}$  que ejercen los electrones sobre los iones y viceversa, en el movimiento de estas partículas a través de la cámara. Cuando se aplica un potencial inicial  $\phi$ , el cual debe ser mucho mayor que el potencial de atracción Coulombiano del fluido electrónico e iónico, se tiene

$$F_{ie} = -ZF_{ei} = -\frac{e^2 Z^2 n_i v_i}{\sigma} + \beta \frac{dT_e}{dr} \quad (4.3)$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad del plasma y  $\beta$  es el coeficiente termoelectrónico (Notación Braginskii). Debido a que la masa de los iones es mucho mayor comparada con la del electrón, la distribución promedio de la velocidad electrón-ion es esencialmente la velocidad térmica del electrón, lo cual implica que los iones estuvieran ‘congelados’, por lo tanto, la trayectoria libre media electrón-ion es del mismo orden que la trayectoria libre media electrón-electrón. Para los valores típicos de las cantidades de plasma en el espacio entre electrodos de un sistema PVD-AC ( $T_e \sim 3,5\text{eV}$  y  $n_e \sim 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), la trayectoria libre media de colisiones elásticas electrón-electrón es aproximadamente de 1 mm, mientras que

las longitudes típicas de la cámara de descarga son de varios centímetros, lo que posibilita utilizar tasas de relajación clásicas para el intercambio de momento y energía entre iones y electrones [8] [56].

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}(r^2 q_e) = \frac{e^2 Z^2 n_i^2 v_i^2}{\sigma} \quad (4.4)$$

Las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.4) tienen cinco variables de estado ( $\phi, v_i, n_i, n_e$  y  $T_e$ ). Para obtener una solución determinada del sistema planteado, utilizamos las ecuaciones (3.6) y (3.8) para poner  $n_i$  y  $n_e$  en términos de  $v_i$ . Así, la ecuación para el momento de iones se expresa,

$$m_i v_i \frac{dv_i}{dr} + Ze \frac{d\phi}{dr} = -\frac{eZI_r}{2\pi\sigma r^2} + \beta \frac{dT_e}{dr} \quad (4.5)$$

el momento de electrones se reescribe como,

$$\frac{T_e}{v_i} \frac{dv_i}{dr} + e \frac{d\phi}{dr} = \left[ 1 + \frac{\beta}{Z} \right] \frac{dT_e}{dr} - \frac{2T_e}{r} - \frac{eI_r}{2\pi\sigma r^2} \quad (4.6)$$

y para la energía del electrón resulta

$$k_e \frac{d^2 T_e}{dr^2} + \frac{2k_e}{r} \frac{dT_e}{dr} = -\frac{I_r^2}{4\pi^2 \sigma r^4} \quad (4.7)$$

### 4.3. Modelo espacio-temporal

El propósito de este modelo espacio-temporal, es describir la interacción elástica entre el plasma metálico generado por el arco y el gas neutral o gas de fondo presente en el interior de la cámara. La rápida expansión transitoria del plasma metálico, se estudia a partir del comportamiento de la densidad y velocidad de los iones ( $n_i, v_i$ ), interactuando con las partículas de gas neutro de masa  $m_n$ , temperatura  $T_n$  y con densidad  $N_n$ . De acuerdo a las consideraciones enunciadas en la sección 4.1, la ecuación de continuidad de iones esta dada por

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(r^2 n_i v_i) = -\frac{1}{Z} \sigma_{loss} r^2 n_i v_i N_n \quad (4.8)$$

Donde  $\sigma_{loss}$  representa la sección eficaz de pérdida de iones por recombinación. La cantidad de movimiento debido a las colisiones entre distintas especies se describe en la ecuación (3.25). Para el caso de la conservación del momento de los iones debido a la colisión con partículas neutras se obtiene la siguiente relación:

$$m_i \frac{\partial v_i}{\partial t} + m_i v_i \frac{\partial v_i}{\partial r} = -\frac{1}{n_i} \frac{\partial}{\partial r}(n_i T_n) - Ze \frac{\partial \phi}{\partial r} + R_{ie} - m_i v_i^2 N_n \left( \frac{m_n}{m_i + m_n} \right) \sigma_{in} \quad (4.9)$$

Donde  $\sigma_{in}$  es la sección eficaz de dispersión elástica entre iones y partículas neutras. Para el caso de la conservación del momento del electrón se obtiene

$$-\frac{1}{n_e} \frac{d}{dr} (n_e T_e) + e \frac{d\phi}{dr} = F_{ie} + m_e v_e N_n \left( \frac{T_e}{m_e} \right)^{1/2} \sigma_{en} \quad (4.10)$$

Donde  $\sigma_{en}$  es la sección eficaz de dispersión elástica entre los electrones y partículas neutras.

La fuerza de un grupo de electrones está determinada por el gradiente de presión local y por el campo eléctrico [49], para una temperatura espacialmente uniforme la ecuación de equilibrio de energía del electrón se expresa como

$$\frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial t} (n_e T_e) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 q_e) = -\frac{1}{\sigma} e^2 Z^2 n_i^2 v_i^2 - (T_e - T_n) n_i \nu_{eq} - \frac{3}{2} n_e v_e \frac{\partial T_e}{\partial r} + T_e v_e \frac{\partial n_e}{\partial r} \quad (4.11)$$

Donde  $\nu_{eq}$  es la energía de frecuencia de equipartición entre los electrones y partículas neutras.  $\nu_{eq}$  está expresada en función de la velocidad térmica de electrones  $v_{the}$ , la transferencia de energía por colisión de electrones y partículas neutras  $\delta_{en}$  y  $\sigma_{en}$

$$\nu_{eq} = \frac{3}{2} \delta_{en} v_{the} \sigma_{en} N_n$$

Debido a la similitud de las masas entre los iones metálicos y neutrales, ambas especies se consideran en equilibrio térmico. Por otro lado, el hecho de que los iones tienen energías cinéticas mucho más altas que sus energías térmicas, y que para un tiempo relativo de la trayectoria libre media para colisiones con los neutrales, cuando la densidad de estos últimos no es lo suficientemente alta (la densidad neutra alrededor del arco principal es mucho menor que la densidad del gas inicial), no es necesario tener en cuenta la ecuación de la energía de iones.

## Capítulo 5

# Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de los modelos espacial y espacio-temporal para un sistema PVD arco-catódico que trabaja en un ambiente de argón, a una presión de descarga de 1.7 mbar. Los materiales del cátodo seleccionados para las simulaciones son Cu, Ti, y Zr, teniendo en cuenta que estos materiales han sido ampliamente utilizados en este tipo de procesos. Las constantes utilizadas y los valores iniciales para estos materiales se presentan en las tablas 5.1 y 5.2, respectivamente. Donde  $m_i$  es la masa del ion,  $\sigma$  la conductividad del plasma,  $k_e$  el coeficiente de conductividad térmica,  $Z$  el promedio de carga,  $T_e$  la temperatura electrónica,  $v_i$  la velocidad de los iones y  $\phi$  el potencial electrostático del plasma para cada material. Estos valores fueron publicados por el Profesor Anders en [25], donde presentó las propiedades físicas y químicas de los sólidos utilizados en el proceso PVD-AC, para una corriente de descarga  $I \sim 100\text{A}$ , proporcionando una corriente iónica  $I_r \sim 10\text{A}$ . La corriente de descarga esta constituida por el contraflujo electrones e iones entre los electrodos, mientras que la corriente iónica se produce por el movimiento de los iones, provenientes de las regiones del cátodo, y alcanzan las paredes de la cámara que estan equipotencializadas con este, polarizandolas negativamente en relación con el potencial del plasma adyacente. [19].

	$m_i(\text{gr})$	$\sigma$	$K_e (\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$Z$
Cu	$1.05 \times 10^{-22}$	$1.16 \times 10^{-41}$	401	2.06
Ti	$7.95 \times 10^{-23}$	$8.84 \times 10^{-42}$	22	2.03
Zr	$1.51 \times 10^{-22}$	$1.67 \times 10^{-41}$	23	2.58

Tabla 5.1: Constantes utilizadas para los materiales seleccionados.

Dado  $r_a \ll r_w$  (Figura 4.1) y que las paredes de la cámara están equipotencializadas a tierra, se produce una capa de carga positiva cerca de la pared de la cámara metálica, donde los electrones se reflejan elásticamente. En esta situación, el flujo de calor en la pared de la cámara es cero. Con esta consideración se deduce que  $T_e(r_w) = 0$  y dado el valor experimental  $T_e(r_a)$ , es posible obtener  $T_e'(r_a)$  usando una diferenciación numérica de tres puntos.

	$T_e$ (eV)	$v_i$ (cm/s)	$\phi$ (V)
Cu	3.5	$1.32 \times 10^6$	23.4
Ti	3.2	$1.54 \times 10^6$	21.3
Zr	3.7	$1.54 \times 10^6$	23.4

Tabla 5.2: Condiciones iniciales para  $r = 0,5$  cm ( $r_a$ ).

## 5.1. Simulaciones del modelo espacial

A continuación se presenta la solución para las ecuaciones (4.5), (4.6) y (4.7), planteadas en la sección 3.2. *Modelo espacial*. Para este procedimiento se implementó un diagrama de bloques en MatLab para cada material (Figura 5.1), usando los métodos de Runge Kutta cuarto orden y Dormand Prince [50]. El recuadro de color rojo de la figura 5.1, contiene las constantes utilizadas que representan las entradas del sistema. El recuadro de color azul es la función de transferencia del sistema. Se pueden observar tres puntos sumas (en forma de círculos), correspondientes a las tres ecuaciones que se están solucionando de forma simultánea. Siguiendo la dirección de los conectores, adyacente a los puntos sumas, se ubican los bloques integradores que contienen las condiciones iniciales para las variables  $v_i$ ,  $T_e$  y  $\phi$ . Finalmente, en el recuadro verde se encuentran los conversores de unidades de la solución de las variables mencionadas y los bloques de salida para graficar.

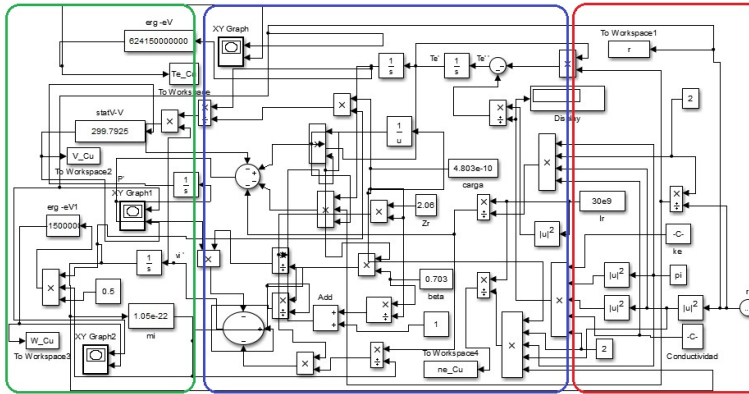


Figura 5.1: Diagrama de bloques para la solución del modelo estacionario.

En la figura 5.2.(a), se muestra la tendencia de la energía cinética iónica  $E_i$  en función del radio de la cámara. En esta figura se observa un fuerte aumento de la energía cinética entre  $0 < r < 5$  cm aproximadamente, e inicia una estabilización para valores donde  $r > 5$  cm; Esto se debe a que cerca de los spots cátodicos, existe una gran densidad de electrones (Figura 5.3.(a)), que decrece en todas las direcciones lejos de la concentración debido a los gradientes de presión, produciendo una aceleración de los iones por difusión ambipolar; es decir, dicho transporte diferencial de electrones produce un cambio en la densidad de carga, que bajo la consideración de un plasma localizado en vacío no magneti-

zado, da como resultado una divergencia de los electrones que crea un campo eléctrico, alterando el transporte y la energía cinética de los iones.

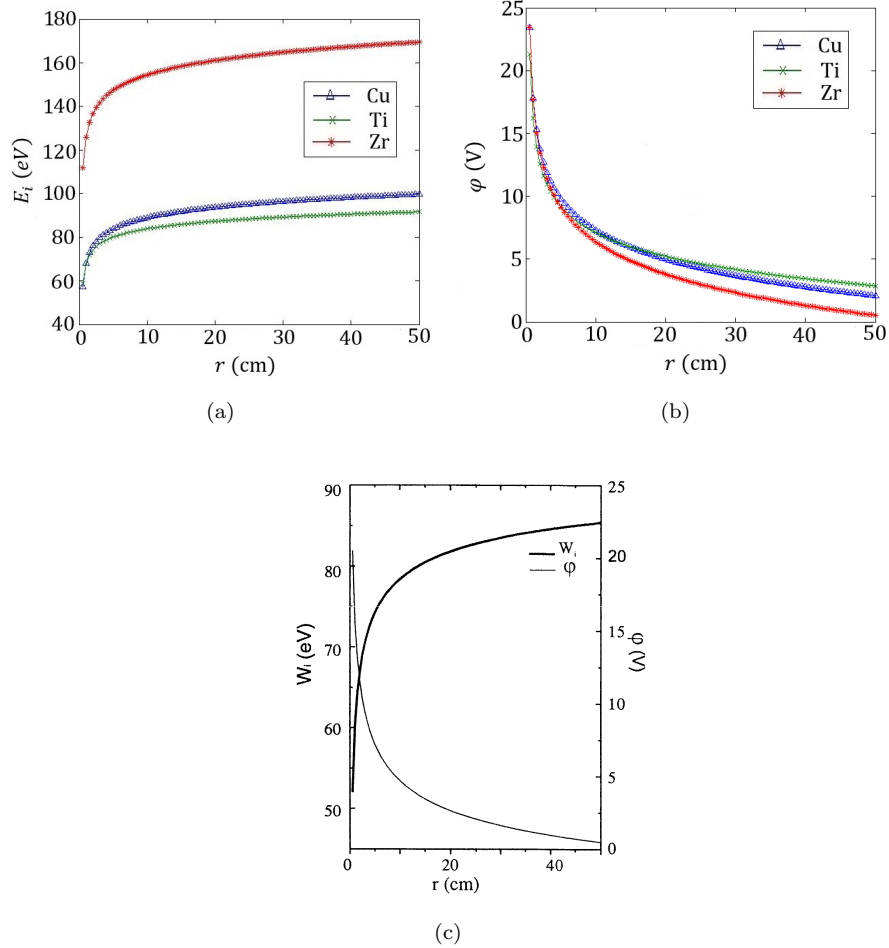


Figura 5.2: (a) Comportamiento de la energía cinética iónica, (b) potencial del plasma y (c) resultados reportados en [8].

Entre los materiales, es notable que el Zr obtiene un mayor incremento de  $E_i$  con respecto a los otros materiales simulados. Esto se debe a que, bajo las mismas condiciones experimentales del reactor, el Zr alcanza valores iniciales superiores con respecto al Ti y el Cu, en parámetros relacionados directamente con la  $E_i$  como son la temperatura electrónica y promedio de carga de acuerdo con las tablas 5.1 y 5.2. Adicionalmente, aunque el Zr y Ti tienen la misma velocidad inicial, la masa del Zr es mayor que la del Ti, evidenciando que el material con mayor masa, necesita mayor tensión de alimentación entre electrodos, para intercambiar o transformar su energía conforme aumenta el radio de la cámara. En materiales con mayor carga promedio y densidad electrónica, como es el caso

del  $Z_r$  existe un mayor aumento de la  $E_i$ . Al no considerar en este modelo el gas de fondo del reactor, no se presentan colisiones entre iones y partículas neutras que generen una pérdida de  $E_i$ . La única fuerza que se opone al incremento y a su vez estabiliza esta magnitud, es la fricción entre iones del material de cátodo y electrones ( $F_{ie}$ ).

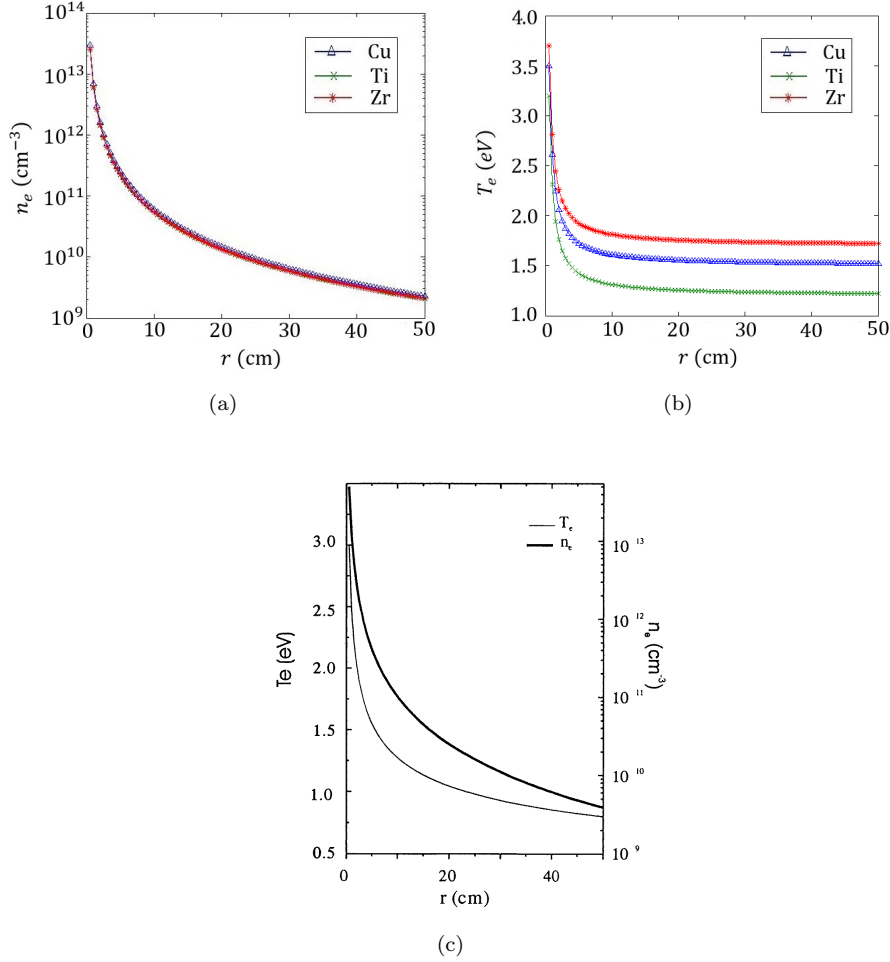


Figura 5.3: (a) Densidad electrónica, (b) temperatura electrónica y (c) resultados reportados en [8].

En la figura 5.2.(b), se presenta el perfil del comportamiento del potencial eléctrico,  $\phi$ , en función del radio. La característica del decrecimiento del perfil de este parámetro, consiste en seguir aproximadamente el comportamiento de la densidad electrónica  $n_e$  y la temperatura electrónica  $T_e$  (Figura 5.3). Este resultado es consistente con el obtenido en las gráficas de las variables mencionadas, ya que es razonable que en cierta región, al existir un mayor o menor número de cargas eléctricas, aumente o disminuya a su vez el valor del potencial desarrollado en dicha región. La ecuación (4.2) contiene dos términos que influyen

directamente en el comportamiento del potencial: el primero, hace referencia al arrastre ion-electrón ( $eZ^2n_iv_i/\sigma$ ), que disminuye rápidamente a medida que aumenta el radio de la cámara, siguiendo el comportamiento de  $n_e$ ; por lo tanto, este término no incide fuertemente en el potencial del plasma, con respecto al segundo término ( $(-1/n_e)(d(n_eT_E))/dr$ ), que se refiere al gradiente de presión debido a los electrones. Lo que concluye que la fuerza electrostática ( $ed\phi/dr$ ), se encuentra en consonancia con el gradiente de presión. Por otro lado, cuando se incrementa la energía de los iones (Figura 5.2.(a)), disminuye su densidad y por ende el potencial del plasma, como se muestra en la figura 5.2.(b).

En la figura 5.2.(c), se presentan las simulaciones reportadas por Kelly en [8], de la energía cinética de iones ( $W_i$ ) y el potencial del plasma ( $\phi$ ), usando el Cu como material en el cátodo para un modelo cinético espacial sin gas de fondo. Se observa que las tendencias, los valores iniciales y finales de estos parámetros, presentan una similitud con los obtenidos en este trabajo, validando la estructura desarrollada y las constantes y los valores iniciales consultados.

En la figura 5.3.(a), se presenta el perfil de la densidad electrónica en escala semi-logarítmica, lo que permite una mejor visualización del comportamiento de este parámetro. En general, para los materiales seleccionados, se observa que la densidad electrónica  $n_e$ , decrece con el aumento de la distancia desde el cátodo ya que los electrones han cedido gran parte de su energía (figura 5.3.(b)). Esta característica se relacionan directamente con la densidad de corriente  $J$  (ec. 2.6 y 2.8), esto es, el calentamiento Joule de los electrones (la energía ganada por los electrones en la descarga proviene del calentamiento Joule). Entonces, la energía liberada (en calor), por estas partículas corresponde a la difusión que éstas presentan cerca de los electrodos, afectando la velocidad térmica o aleatoria. En la figura 5.3.(b), se observa el comportamiento de la temperatura electrónica en función del radio de la cámara. De acuerdo con el modelo planteado, se evidencia que el flujo térmico de electrones  $K_e$ , está directamente afectado por la concentración de estas partículas.

En la figura 5.3.(c), se presentan las simulaciones reportados por Kelly en [8] de la temperatura y densidad electrónica, usando el Cu como material en el cátodo, para un modelo cinético espacial sin gas de fondo. Se observa que las tendencias, los valores iniciales y finales de estos parámetros, presentan una similitud con los obtenidos en este trabajo, validando la estructura desarrollada y las constantes y los valores iniciales consultados.



## 5.2. Simulaciones del modelo espacio-temporal

En esta sección se presenta la solución para las ecuaciones (4.8), (4.9), (4.10) y (4.11) planteadas en la sección 4.3 *Modelo espacio-temporal*. Las variables de estado estudiadas son: la densidad de iones ( $n_i$ ), el potencial del plasma ( $\phi$ ), la temperatura electrónica ( $T_e$ ) y la energía de los iones ( $E_i$ ). Los valores de los parámetros incluidos en este modelo se presentan en la tabla 5.3, y fueron publicados por Gidalevich en [11]. Para esta solución se implementó el método numérico explícito de diferencias finitas para ecuaciones parabólicas y el método de Crank-Nicolson [50]. De acuerdo a las velocidades iniciales presentadas en la tabla 5.2 y el paso radial seleccionado ( $\Delta r = 0,1$  cm), se obtuvo el paso en el tiempo  $\Delta t = 7,81 \times 10^{-8}$ s.

$m_e$	$9.1 \times 10^{-31}$ kg	masa del electron
$m_n$	$3,01 \times 10^{-26}$ kg	masa del argón (gas de fondo empleado)
$\sigma_{in}$	$1 \times 10^{-19}$ m <sup>2</sup>	sección transversal de colisión elástica ion-argón
$\sigma_{en}$	$1 \times 10^{-20}$ m <sup>2</sup>	sección transversal de colisión elástica electron-argón

Tabla 5.3: Constantes adicionales del modelo espacio-temporal

El primer objetivo consiste en encontrar la presencia de un estado estacionario en la solución. En las figuras 5.4 (a), (b) y (c) se presenta la densidad iónica  $n_i$ , en función de radio para diversos tiempos y para Cu, Ti y Zr respectivamente. El valor de densidad inicial inicial ( $r_a = 0,5$  cm), fue obtenido con los valores presentados en las tablas 5.1, 5.2, y 5.3, y la ecuación (3.7). Se puede ver en las curvas (a), (b) y (c) de la figura 5.4, que para  $t \sim 7,81 \times 10^{-5}$ s, se alcanza una convergencia en la simulación de los materiales seleccionados, ya que la solución no difiere.

En la figura 5.4 (d) se plantean cuatro intervalos para describir el comportamiento de  $n_i$ :

- *Intervalo 1* ( $0.5 \leq r < 0.7$  cm): Se observa en aproximadamente  $r = 0,7$  cm, una carga espacial que no se encuentra en equilibrio cinético (Capa Knudsen) [30], ya que en este intervalo, la densidad esta compuesta por dos flujos. El primer flujo lo conforman las partículas que se evaporan desde el electrodo. El segundo se compone de átomos e iones, que fluyen desde el plasma hacia la superficie del cátodo. La diferencia en estos flujos es la variación en la energía cinética  $E_i$  (Figura 5.5). Los átomos se ionizan por los electrones que fueron emitidos por el cátodo, así como por los electrones de plasma con temperatura  $T_e$  (Figura 5.6). Por eso desde  $r = 0.7$  cm se observa un incremento en el flujo de iones hacia la superficie del cátodo.
- *Intervalo 2* ( $0.7 \leq r < 1.6$  cm): En la región comprendida de este segmento, los gradientes de presión aceleran los iones envolviéndolos en procesos dinámicos del gas, como son colisiones ion-ion o ion-electrón contemplados en las ecuaciones (4.8), (4.9), (4.10) y (4.11). Esto incrementa la densi-

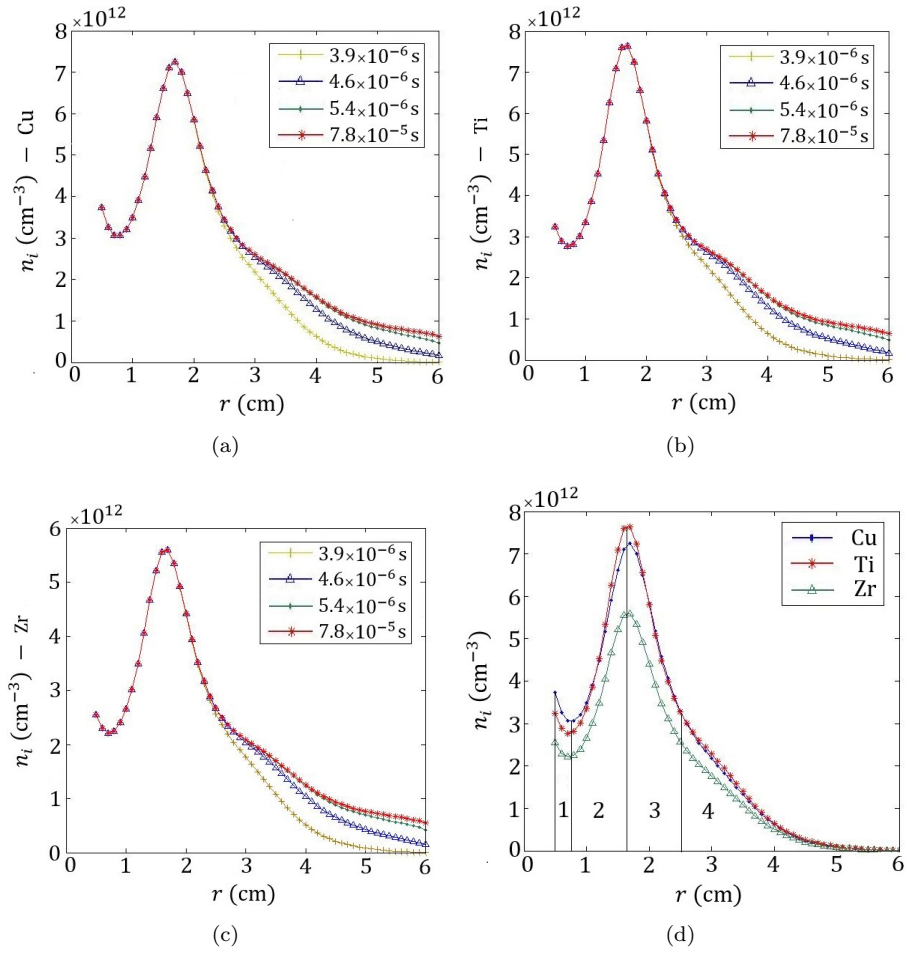


Figura 5.4: Evolución temporal de la densidad de iones para los materiales: (a) Cu, (b) Ti, (c) Zr y (d) comparación de los perfiles obtenidos en un tiempo  $t = 3.9 \times 10^{-6}$  s.

dad de iones alcanzando un valor máximo a una longitud de 1.6 cm con respecto al cátodo.

- *Intervalo 3* ( $1.6 \leq r < 2.5$  cm): En este segmento los iones empiezan a disminuir su densidad debido a los procesos de recombinación y a que los electrones han cedido gran parte de su energía. Inicialmente los electrones tienen una velocidad media mucho más alta que los iones, y por lo tanto, tienden a fluir fuera de la región de producción mucho más rápido que los iones [51], atenuando su temperatura a una longitud  $r \sim 3$  cm, mayor a la longitud de atenuación de la energía cinética de los iones  $r \sim 1.4$  cm (Figura 5.6 y 5.4 respectivamente).
- *Intervalo 4* ( $2.5 \leq r < 6$  cm): Finalmente, las tendencias de las densidades de los tres materiales convergen a cero, cumpliéndose lo reportado experimentalmente por Miyano en [52], donde indica que hay poca dependencia

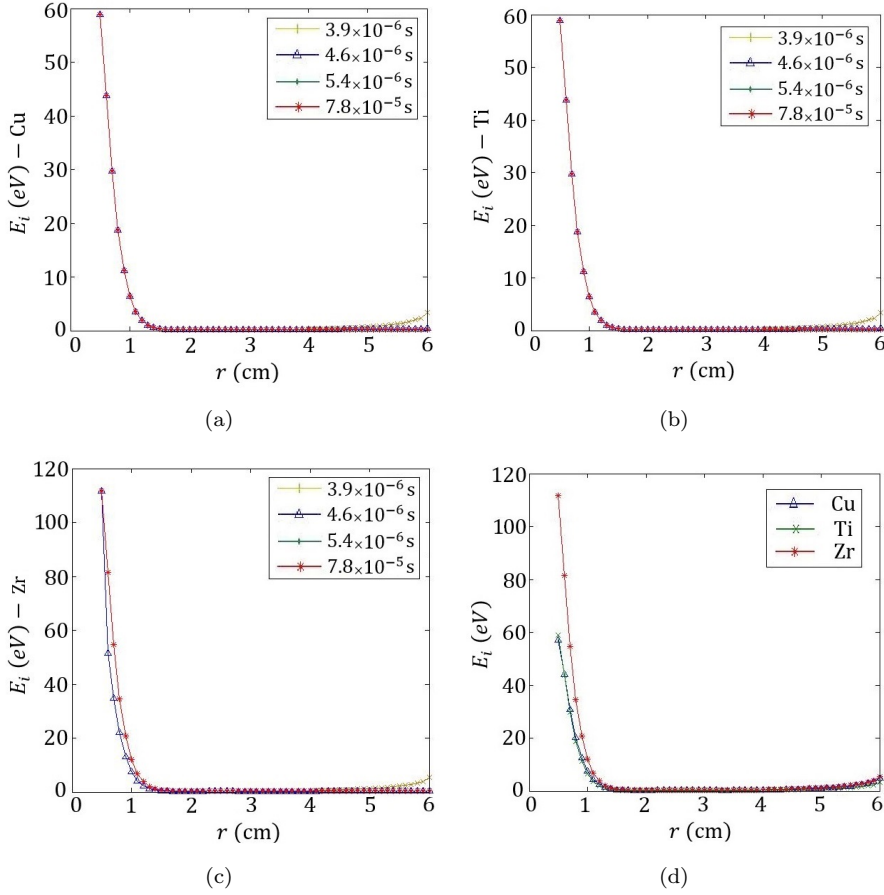


Figura 5.5: Evolución temporal de la energía cinética para los materiales: (a) Cu, (b) Ti, (c) Zr y (d) comparación de los perfiles obtenidos en un tiempo  $t = 7.8 \times 10^{-5}$  s.

del tipo de material del cátodo en el bulk del plasma.

Las figura 5.5 (a), (b) y (c) muestran la variación de la energía cinética en función del radio a diferentes tiempos para los materiales seleccionados. Se observa un fuerte desaceleramiento de los iones en el intervalo  $0,5 \leq r \leq 1,5$  cm, debido al frente de choque que se produce entre el plasma metálico y el gas neutro, reduciendo abruptamente la energía de los iones, mediante colisiones elásticas y de intercambio de carga, hasta producir la mezcla de estos volúmenes. Por otra parte la figura 5.5 (d) muestra la variación de la energía cinética en función del radio para los diferentes materiales a un  $t = 7.8 \times 10^{-5}$  s. Se observa una diferencia de este parámetro en el punto de partida ( $r_a$ ), debido a la energía cohesiva de cada material del cátodo, esto es, la energía de unión media del átomo en el sólido.

Las figuras 5.6 (a), (b) y (c) presentan la evolución de la temperatura

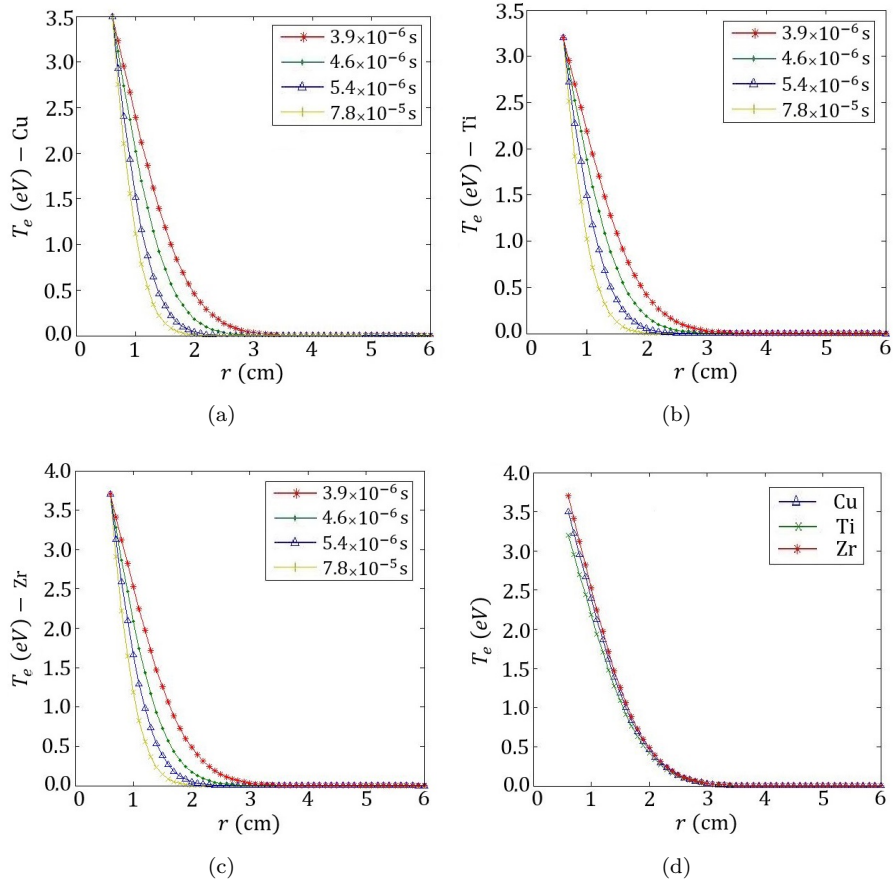


Figura 5.6: Evolución temporal de la temperatura electrónica para los materiales: (a) Cu, (b) Ti, (c) Zr y (d) comparación de los perfiles obtenidos de los materiales seleccionados en un tiempo  $t = 7.8 \times 10^{-5}$  s.

electrónica con el radio a diferentes tiempos para Cu, Ti y Zr respectivamente. Para valores de radio menores a 3 cm, se observa una influencia del tiempo en todos los casos. Esto se debe a que al resolver simultáneamente el sistema de ecuaciones, en cada iteración de avance en el tiempo, se actualiza el cálculo de la posición del electron, hasta encontrar la convergencia no uniforme para un tiempo  $t = 7.8 \times 10^{-5}$  s.

Por otro lado la figura 5.6 (d), muestra la curva de la temperatura electrónica,  $T_e$ , dependiendo del radio para los diferentes materiales, a un tiempo  $t = 7.8 \times 10^{-5}$  s; no se observa una influencia apreciable del material del cátodo en la tendencia de esta variable, debido a que la magnitud de las condiciones iniciales no presentan una variación significativa como en el caso de la energía cinética.

En las figuras 5.7 (a), (b) y (c) se presenta el potencial del plasma  $\phi$ , en función de radio para diversos tiempos y para Cu, Ti y Zr respectivamente. La tendencia de esta variable es similar a la de  $n_i$  (Figura 5.4). Al formarse un

gran pico de concentración de carga en  $r = 1,7$  cm, se produce un valor máximo en  $\phi$  a esta longitud. Como se planteó en la sección 2.2 *Plasma Interelectrónico*, en el contorno del cátodo se produce una región donde el potencial es más grande que el potencial ánodo- cátodo (*Teoría Hump*). En la figura 5.7 (d) se plantean tres intervalos para describir el comportamiento de  $\phi$ . En el intervalo 1 ( $0,5 < r < 0,9$  cm), la separación de electrones e iones producida por la inercia, conduce a una capa no estacionaria crítica en la formación del potencial *Hump*, debido a que no está asociada con la producción de iones frente al cátodo. A medida que este denso plasma metálico se expande en el intervalo 2 ( $0,9 < r < 2,5$  cm), la protuberancia del potencial viaja con el frente de iones y se descompone a medida que la densidad de estas partículas se reduce con el aumento de la distancia desde el cátodo, de acuerdo a las curvas presentadas en la figura 5.4. El arrastre ion-electrón y la transferencia de momento electrón-neutrón, son mucho más pequeños que la presión electrónica y la fuerza electrostática, lo que proporciona la fuerza adecuada a los iones para superar el frente de choque del gas de fondo, permitiendo alcanzar la pared de la cámara, como se observa en el intervalo 3 ( $2,5 < r < 6$  cm).

En un plasma parcialmente ionizado, varios procesos importantes elásticos e inelásticos pueden tener lugar simultáneamente y ser responsables de redistribuir la densidad, el momento y la energía de las partículas. Las colisiones elásticas consideradas en la ecuación (4.9), con el término  $-m_i v_i^2 N_n [m_n / (m_i + m_n)] \sigma_{in}$ , implican sólo un intercambio de momentum y energía entre partículas, mientras que los procesos inelásticos incluidas en la ecuación (4.8) con el término  $(\sigma_{loss} r^2 n_i v_i N_n) / Z$ , producen los procesos de recombinación e intercambio de carga, la cual depende de  $v_i$ , y a su vez, del cambio de su energía cinética impulsados por el gradiente de presión extremo. Tanto los iones como los electrones se aceleran lejos de la superficie del cátodo, llevando la energía invertida en ellos (Figuras 5.5 y 5.6 respectivamente). Por otro lado, el gas de fondo influye en la desaceleración de partículas. Se observa en la figura 5.4, que la densidad de iones disminuyó al principio ( $5 < r < 7$  cm), debido a la expansión radial, pero luego aumentó rápidamente antes de que se alcanzara el punto máximo, debido a la desaceleración de partículas.

En los resultados del modelo estacionario y transitorio, se observa que, la diferencia en las tendencias entre materiales esta prácticamente dada por las condiciones iniciales y parámetros plásmicos, y estos a su vez por la energía promedio disipada en el arco. Esta energía es aproximadamente proporcional a la energía cohesiva del material del cátodo, que representa la energía de unión media del átomo en el sólido (expresada en  $eV/atomo$ )[25]. Los materiales con gran energía cohesiva requieren más energía para la transición de la fase sólida a la fase vapor. Puede verse fácilmente que la densidad de iones es menor para elementos con un voltaje de arco más alto, siendo consistente con lo estudiado experimentalmente por Miyano en [52]. Sin embargo, las distribuciones de las variables de estado en estos materiales, son similares, como lo reportaron experimentalmente Davis y Miller en [53].

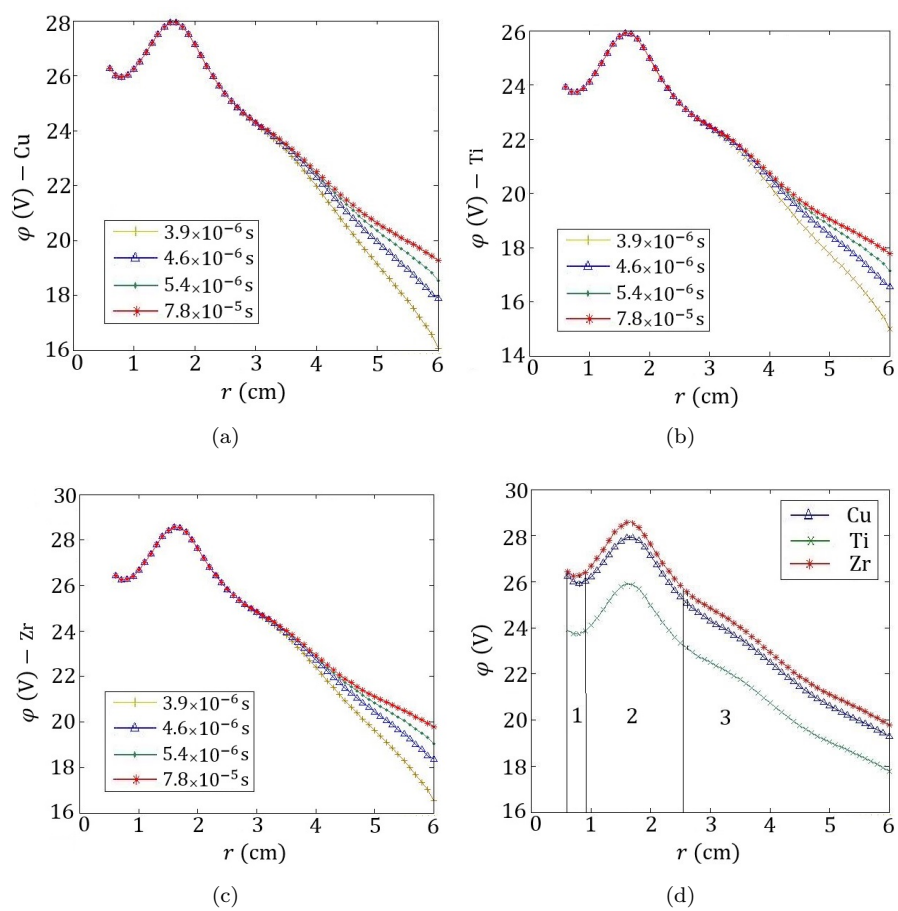


Figura 5.7: Evolución temporal del potencial del plasma para los materiales: (a) Cu, (b) Ti, (c) Zr y (d) comparación de los perfiles obtenidos en un tiempo  $t = 7.8 \times 10^{-5}$  s.

## Capítulo 6

# Conclusiones

Se describió de manera coherente y unificada a partir de la teoría cinética de gases, las características más destacadas del plasma interelectródico en sistemas PVD-AC, permitiendo realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de las características macroscópicas (mensurables) del plasma, como son temperatura, densidades y potenciales, a partir del estudio microscópico de las partículas determinado por las posiciones y las velocidades de estas.

Se implementaron los métodos de Runge Kutta cuarto orden y Dormand Prince, para la solución de ecuaciones cinéticas planteadas sobre redes estructuradas en bloques para el modelo espacial, y para el modelo espacio-temporal, se implementó el método numérico explícito de diferencias finitas para ecuaciones parabólicas. El algoritmo presentado en este método asume redes fijas, sin embargo, nada en el algoritmo impide cambios adaptativos a la estructura de la cuadrícula. De hecho, el código utilizado para obtener los resultados presentados puede adaptarse de acuerdo con los criterios especificados por el usuario. Se ha demostrado la precisión y eficiencia de los algoritmos desarrollados, para analizar el comportamiento de los parámetros más relevantes en el proceso PVD-AC.

Aunque las distribuciones de densidades y energía electrónica entre los materiales seleccionados son similares, tanto para el modelo espacial como para el espacio temporal, las distribuciones del potencial del plasma y energía de iones muestran tendencias diferentes entre los dos modelos propuestos. Esto debido a que en la descripción inicial no se tomó en cuenta el gas de fondo, ni tampoco los procesos dinámicos del gas, lo que no permite describir el mecanismo de producción de iones cerca del cátodo, con potenciales mayores que el potencial del ánodo que muestra el modelo espacio-temporal.

Una comparación de nuestros resultados con la medición experimental obtenida por Meunier [17] y Miyano [52]; y el modelo teórico presentado por Kelly [7][8], Gidalevich [11] y Beilis [30] [54], mostró que nuestras simulaciones exhiben una buena predicción del comportamiento de los parámetros estudiados, lo que permite aplicar el modelo propuesto a los procesos de producción de películas delgadas mediante la técnica PVD-AC, tanto para determinar el radio de cobertura del bulk de plasma y así estimar el área de recubrimiento, o el tamaño de piezas que se pueden recubrir de acuerdo a la separación de los electrodos del

sistema desarrollado en el Laboratorio Física del Plasma, como también utilizarse para futuros diseños de sistemas PVD-AC, donde la ubicación del sustrato en el contorno de los electrodos, aproveche la mayor densidad y energía de iones que se está generando entre estos, ya que el canal principal del arco limita la velocidad de los iones.

## 6.1. Trabajo Futuro

- Desarrollar un modelo que contemple la variación de los coeficientes de transporte del plasma.
- Realizar simulaciones con diferentes tipos de gas de fondo y a diferentes presiones.
- Ajustar el modelo desarrollado para una simetría cilíndrica y solucionar bajo otro método numérico como es el de Elementos Finitos.



# Bibliografía

- [1] Albella J.M., *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2013.
- [2] Rickerby D.S., BullS.J., *Surf. Coat. Technol*, 1989.
- [3] Knotek O., Löffler F., Krämer G., *Coat. Technol. Surf.* No 59, 1993.
- [4] Chopra K. L., Kaur I., *Thin Film Device Applications*, Plenum Press, 1983.
- [5] Devia D.F, Restrepo E., *Cálculo del Torque de un Rotor para un Reactor Industrial Utilizado en la Producción de Recubrimientos por Medio de Arco Pulsado*, Revista de la Sociedad Colombiana de Física, Volumen 38, No. 4, 2006.
- [6] Devia D.F, Devia D.M, Duque H., *Properties of the films of TiN / TiC Grown by Pulsed Arc Technique*, Scientia et Technica Año XVIII, Vol. 18, No 1, 2013.
- [7] Kelly H., Márquez A., and Minotti F.O., *A simplified fluid model of the metallic plasma and neutral gas interaction in a multicathode spot vacuum arc*, IEEE Trans. Plasma Sci. 26, 1998.
- [8] Kelly H., Marquez A., Minotti F. and Fontan C. F., *The plasma state in the surroundings of a multi-cathode-spot vacuum arc*, Phys. D: Appl. Phys. 31, 1998.
- [9] Grondona, D., Kelly, H., and Minotti, F.O., *Hydrodynamic model for a vacuum arc operated with background gas: Theory and experimental validation*, J. Appl. Phys. 99, 2006.
- [10] Gidalevich, E., Goldsmith, S., and Boxman, R.L., *Modeling of nonstationary vacuum arc plasma jet interaction with a neutral background gas*, J. Appl. Phys. 90, 2001.
- [11] Gidalevich E., *Vacuum arc plasma jet influence on the device neutral atmosphere*, Plasma Sources Sci. Technol. 10, 2001.
- [12] J Rossignol, S Clain y M Abbaoui *The modelling of the cathode sheath of an electrical arc in vacuum*, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, 2003.
- [13] Epperlein E. M. and Haines M. G. *Phys. Fluids* 29, 1985.
- [14] I. Y. Dodin and N. J. Fisch, *On the nature of kinetic electrostatic electron nonlinear (KEEN) waves* Physics of Plasmas 21, 2014.

- [15] B. Afeyan, K. Won, V. Savchenko, T. Johnston, A. Ghizzo, and P. Bertrand, "Kinetic electrostatic electron nonlinear (KEEN) waves and their interactions driven by the ponderomotive force of crossing laser beams," in Proc. IFSA, 2003.
- [16] Beilis I., *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, (R. L. Boxman, D. M. Sanders, P. J. Martin, editores), Noyes Publications, Park Ridge, N.J, 1995.
- [17] Meunier J.L., Drouet M.G., *Experimental Study of the Effect of Gas Pressure on Arc Cathode Erosion and Redeposition in He, Ar, and SF6 from Vacuum to Atmospheric Pressure*, IEEE Transactions on Plasma Science. Vol. PS-15, No. 5, 1987.
- [18] Harris L. P. *Vacuum Arcs* ed. J. M. Lafferty (New York: Wiley), 1980.
- [19] Kimblin C. W., J. Appl. Phys. 45, 5235, 1974.
- [20] Gilmour A. S. Jr., Lockwood, D. L., Proc. IEEE, 60, No. 8, 1972.
- [21] Boxman R L, Goldsmith S, Shalev S, Yaloz H and Brosh N, *Thin Solid Films*, 1986.
- [22] Devia D.F, Escobar F.J, Duque H., *Synthesis of TiN y TiC by pulsed arc PAPVD technique*, Scientia et Technica Año XVII, No 52, 2012.
- [23] Y.C. Arango, *Implementación de una fuente de arcos pulsados para la producción de recubrimientos duros de TiN*, Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, 2004
- [24] Anders A, *Cathodics Arcs From Fractal Spots to Energetic Condensation*, Springer, 2008.
- [25] Anders A, *Cathodics Arcs From Fractal Spots to Energetic Condensation*, Springer, 2008.
- [26] Boxman R., Sanders D., Martin F., *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, Noyes Publications, 1995,
- [27] Dyke W.P, Trolan J.K, Martin E.E. y Barbour P, *Phys. Rev.*, 1953.
- [28] Bolye W.S, Kisliuk P. y Germen L.H, *J. Appl Phys*, 1955.
- [29] Alpert D, Lee D.A, Lyman E.M y Tomaschke H, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1964.
- [30] Beilis I., *Transient Cathode Spot Operation at a Microprotrusion in a Vacuum Arc*, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 35, No. 4, 2007.
- [31] Mcelroy K., *Notes on the Drude Model*.
- [32] Mesyats G. A., *Cathode Phenomena in Vacuum Discharge*. Moscow, Russia: Nauka, 2000.
- [33] IEEE Trasnacciones en la ciencia del plasma, Vol 29, No 5, 2001.

- [34] Beilis I, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 29, No 5. 2001.
- [35] Miller H. C., *Constraints imposed upon theories of the vacuum arc cathode region by specific ion energy measurements*, Journal of Applied Physics 52, 1981.
- [36] Ivanov, V.A., Jüttner, B., and Pursch, H., *Time-resolved measurements of the parameters of arc cathode plasmas in vacuum*, IEEE Trans. Plasma Sci. 13, 1985.
- [37] Jüttner, B., *Characterization of the cathode spot*, IEEE Trans. Plasma Sci. PS-15, 1987.
- [38] Meunier, J.L. and Drouet, M.G., *Experimental study of the effect of gas pressure on arc cathode erosion and redeposition in He, Ar, and SF6 from vacuum to atmospheric pressure*, IEEE Trans. Plasma Sci. 15, 1987.
- [39] Meunier, J.L., *Pressure limits for the vacuum arc deposition technique*, IEEE Trans. Plasma Sci. 18, 1990.
- [40] Gidalevich, E., Goldsmith, S., and Boxman, R.L., Phys. D: Appl. Phys. 33, 2000.
- [41] Gidalevich, E., Goldsmith, S., and Boxman, R.L., Plasma Sources Sci. Technol. 10, 2001.
- [42] Grondona D., Kelly H., Márquez A., Minotti F., and Zebrowski O.J., *Experimental investigation of ion parameters in a cathodic arc plasma operated with nitrogen gas*, IEEE Trans. Plasma Sci. 28, 2000.
- [43] Roth J. R., *Industrial Plasma Engineering*, Vol 1: Principal, 1995.
- [44] Colella P, Dorr M. R, y Wakey D. D, *A Conservative Finite Difference Method for the Numerical Solution of Plasma Fluid Equations*, Journal of Computational Physics 149, 1999.
- [45] Minotti F., *Apuntes del física de plasma*, 2005.
- [46] Dendy R.O., *Plasma Dynamics*, Clarendon Press, Oxford 2002.
- [47] Gorbunov S.P., Krasov V.P., Krinberg I.A. and Paperny V.L. *The vacuum spark as a source of metal ions with variable velocity*, Plasma Sources Sci. Technol. 12, 2003.
- [48] Zhirkov I., Eriksson A. O. and Rosen J., *Ion velocities in direct current arc plasma generated from compound cathodes*, Journal of Applied Physics 114, 2013.
- [49] Dendy R.O., *Plasma Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 2002.
- [50] Chapra S.C., Canale R.P. *Métodos numéricos para ingenieros*, Mc Grawm Hill, 2013.
- [51] Anders A, *Ion energies in vacuum arcs: A critical review of data and theories leading to traveling potential humps*, Proceedings - International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, 2014.

- [52] R. Miyano, T. Saito, K. Kimura, M. Ikeda, H. Takikawa and T. Sakakibara *Anode mode in cathodic arc deposition apparatus with various cathodes and ambient gases*, Thin Solid Films 390, 2001.
- [53] William D. Davis and H. Craig Miller *Analysis of the Electrode Products Emitted by dc Arcs in a Vacuum Ambient*, J. Appl. Phys. 40, 1969.
- [54] Beilis I., *The vacuum arc cathode spot and plasma jet: Physical model and mathematical description*, Contrib. Plasma Phys. 43, 2003.
- [55] Thornton J.A., Greene J.E., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 2010.
- [56] Kutzner J., Miller H. C., *Ion flux from the cathode region of a vacuum arc*, IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 17, no. 5, 1989.