
ESTUDO DE DESCARGAS EM GASES: APLICAÇÃO AO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES

Antônio Rogério de Souza
Depto. de Física – UFSC
Florianópolis – SC

I. Introdução

A utilização de descargas elétricas (plasmas frios) em gases moleculares com vistas às diversas aplicações industriais tem causado um grande interesse nos últimos 20 anos. A sofisticação dos diversos ramos da tecnologia, notadamente na microeletrônica ⁽¹⁻²⁾ e no tratamento de superfícies ⁽³⁻⁹⁾, tem motivado um grande número de trabalhos, tanto aplicados quanto fundamentais ⁽¹⁰⁻¹⁸⁾. A modelação dessas descargas, embora complexa devido ao grande número de reações químicas, constitui-se num eixo de pesquisa que a cada dia ganha maior interesse. Tal fato se deve principalmente às tentativas de modelação, ainda incipientes, dos processos de tratamento ou de depósitos via plasma. Neste campo, deve-se ressaltar os trabalhos das equipes de M. Capitelli ⁽¹⁰⁻¹²⁾, C.M. Ferreira et al ⁽¹³⁻²⁰⁾ e J. Loureiro⁽²⁰⁾, no que concerne a descargas de N₂, H₂ e O₂ e mais recentemente em misturas destes gases. Dados experimentais em condições outras que aquelas normalmente utilizadas em processos são também de enorme utilidade, pois através deles pode-se determinar uma série de parâmetros fundamentais para a compreensão das diversas aplicações. Aqui podem ser destacados os trabalhos de G. Gousset et al ⁽¹⁸⁻²¹⁾ para descargas de oxigênio (em particular) no que concerne à dosagem de oxigênio atômico (fundamental em aplicações como oxidação de polímeros ⁽⁹⁾ e na oxidação de cerâmicas supercondutoras ^(22,23)). Em termos de tentativas de modelação de processos, principalmente em reatores para nitretação iônica, podemos destacar os trabalhos de G. Sultan et al ⁽²⁴⁾, M. Cacciatore et al ⁽¹⁹⁾ e R.A. Gottscho ⁽²⁵⁾, onde são mostrados resultados de estudos realizados na bainha catódica através da técnica de fluorescência laser.

Apesar do esforço de inúmeros pesquisadores, a descrição completa destas descargas, mesmo na coluna positiva onde os parâmetros podem ser melhor controlados, ainda está distante. Fenômenos de interação

plasma - superfícies são, em sua maioria, ainda obscuros, o que implica que, na maior parte das aplicações industriais, o plasma seja ainda considerado como uma “caixa preta”. De fato muitos usuários ainda o consideram com certa desconfiança e sem muita preocupação com os aspectos microscópicos dos fenômenos, muitas vezes indispensáveis para a otimização dos processos industriais.

Neste trabalho, faremos primeiramente uma breve descrição dos diversos tipos de descargas, enfatizando a importância da composição química na reatividade do plasma, bem como das técnicas utilizadas para a determinação desta composição química.

Numa segunda parte, descreveremos algumas aplicações industriais que consideramos mais importantes na atualidade e de mais fácil aplicabilidade no Brasil.

A última parte deste trabalho é dedicada a apresentação de alguns resultados de estudos realizados em Florianópolis por nossa equipe de pesquisa, particularmente sobre espectroscopia de descargas N_2/O_2 e nitretação iônica de metais.

II. Aspectos gerais sobre descargas elétricas

II.1 Composição química

A determinação da composição química de uma descarga reativa é uma das tarefas mais difíceis, devido à grande quantidade de componentes e radicais presentes. Numa descarga reativa, a energia é distribuída entre os diversos constituintes, quais sejam: nêutrons estáveis, elétrons, fragmentos moleculares (radicais), íons negativos e positivos e nêutrons excitados. Estes, por sua vez, constituem-se numa “sopa” química de grandes aplicações em vários ramos da tecnologia. Destes componentes, devem ser ressaltado o papel dos elétrons que, devido a sua maior mobilidade, são os responsáveis pela condutividade elétrica do plasma e pelos processos de formação de radicais, nêutrons excitados e íons, importantes para a reatividade do plasma. Normalmente, o grau de ionização nestas descargas é da ordem 10^{-5} e a densidade eletrônica apresenta uma distribuição de energia não maxwelliana ⁽²⁰⁾.

II.2 Técnicas de análise do plasma

A determinação das concentrações absolutas dos diversos componentes químicos de uma descarga é um dos principais objetivos a ser atingido. Porém, na maioria dos casos, a completa determinação da composição química do plasma é tarefa impraticável. Deste modo, normalmente, buscamos a determinação quantitativa ou qualitativa das espécies que consideramos mais importantes e que podem nos fornecer informações sobre sua reatividade. Para tal, várias técnicas são normalmente utilizadas. Dentre elas, podemos citar:

- Espectrometria de massa,
- espectroscopia passiva ou de emissão,
- espectroscopia ativa:
 - . absorção
 - . fluorescência Laser
 - . optogalvanoscopia
 - . actinometria.

II.3 Tipos de descargas elétricas

Uma descrição completa dos diversos tipos de descargas elétricas bem como de suas características envolve uma série de conceitos e definições que estão fora dos objetivos deste trabalho. Deste modo, restringir-nos-emos a fornecer algumas informações que são indispensáveis para a compreensão das diversas aplicações. Para tanto, vamos iniciar fazendo uma divisão segundo - a forma de corrente com a qual elas são geradas, isto é, descargas de corrente contínua RF e MICROONDAS. A aplicação de uma ou de outra depende principalmente dos fins a que se destina.

Nas Fig. 1a e 1b, é apresentada a arquitetura típica de uma descarga d.c., bem como a variação espacial das principais grandezas elétricas. Vale ressaltar que, dependendo das condições geométricas e da pressão do gás, uma ou mais regiões da descarga pode não estar presente. Por exemplo, numa descarga destinada à nitretação do ferro, a coluna positiva não está presente. A variação espacial do potencial, em uma descarga deste tipo, pode ser representada conforme a Fig. 1c. Nela,

podemos observar que o plasma apresenta um potencial ligeiramente positivo.

Na Fig. 1b apresentamos a curva característica da tensão em função da corrente para uma descarga d.c.. Pode-se notar que ela apresenta várias regiões distintas. Devido a sua importância para estudos fundamentais, destacamos a coluna positiva, região onde o potencial e a corrente são independentes (potencial constante). Tal fato resulta, de uma parte, na simplificação dos modelos e, de outra, na relativa facilidade de determinação do campo elétrico e da densidade eletrônica.

A outra região destacada (descarga anormal) apresenta uma característica corrente x tensão mais ou menos semelhante ao da maioria dos resistores, isto é, tensão e corrente não são independentes. É importante salientar que, a partir de um determinado potencial, um arco é estabelecido e normalmente o eletrodo é danificado. Como estas descargas são normalmente utilizadas para nitretação do ferro, este problema deve ser evitado sob pena de danificar as peças a serem tratadas.

A descarga RF, normalmente utilizando a faixa comercial de 13,6 MHz, é bastante utilizada na microeletrônica para a realização de gravuras anisotrópicas ⁽²⁶⁻²⁸⁾, ou para depósitos de nitreto de silício ^(32,34). Ela apresenta uma série de vantagens sobre a descarga d.c.. Além de sua maior eficiência, ela pode ser utilizada em casos onde o eletrodo não é condutor. A utilização de descargas RF, principalmente em aplicações industriais, apresenta uma série de características importantes que as destacam das demais. Entre elas, podemos citar sua grande eficiência e facilidade de injeção de grandes potências.

No que diz respeito à utilização de descargas de microondas um grande interesse tem sido evidenciado nos últimos anos. Estas descargas apresentam uma grande eficiência na formação de espécies reativas, além de serem facilmente geradas utilizando um modo próprio do plasma (surfatron ⁽³³⁾). Estas novas estruturas simplificaram em muito os problemas de acoplamento, o que vem permitindo a sua utilização. Por razões comerciais, a frequência de 2450 MHz é a mais empregada em aplicações industriais. Destas podemos destacar seu uso como fonte de geração de espécies reativas destinadas ao tratamento de polímeros. Na Fig. 1d é apresentada uma estrutura típica de uma descarga tipo surfatron. É importante salientar que este tipo de descarga é não homogênea, tanto em termos de campos elétricos (axial e longitudinal), como de densidade eletrônica, o que torna bem mais difícil uma modelação. Ressalta-se, porém, como vantagem principal o fato

de se poder trabalhar numa gama de pressões muito maiores que nas descargas d.c. (0,01 torr), com densidades eletrônicas bastante superiores (10^{12} - 10^{13} cm^{-3}), devido a uma maior facilidade de injeção de potência no plasma.

III. Aplicações industriais

A utilização de plasmas frios em diversos ramos da tecnologia tem aumentado de forma acelerada nos últimos anos. Podemos dividir estas aplicações na forma que segue:

-MECÂNICA: Corte de chapa de aço, soldagem e usinagem.

-MICROELETRÔNICA: Gravuras por plasma, depósitos, oxidação de cerâmicas supercondutoras, etc..

-QUÍMICA: Síntese de Óxidos de nitrogênio, síntese de novos compostos, polimerização por plasma, etc..

-TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES: Depósito de TiN e CrN, nitretação iônica, oxidação de polímeros, etc..

Destas, faremos uma descrição um pouco mais aprofundada apenas do tratamento de superfícies, um dos principais objetivos dos estudos realizados pelo Laboratório de Descargas Elétricas (plasma frios) de Florianópolis.

Estes tratamentos podem ser realizados tanto sobre substratos orgânicos (polímeros), como sobre superfícies metálicas. Eles permitem modificar ou endurecer superfícies para diversos fins. A seguir, descreveremos algumas das aplicações mais importantes.

III.1 Tratamento de fibras têxteis

Descargas tipo corona, produzidas à pressão atmosférica, são largamente utilizadas na indústria de películas plásticas: melhoramento de sacos de embalagem, filmes fotográficos, etc.. Atualmente, a indústria têxtil inicia a sua utilização com o objetivo de modificar as propriedades de absorção de tintas na superfície das fibras de polietileno.

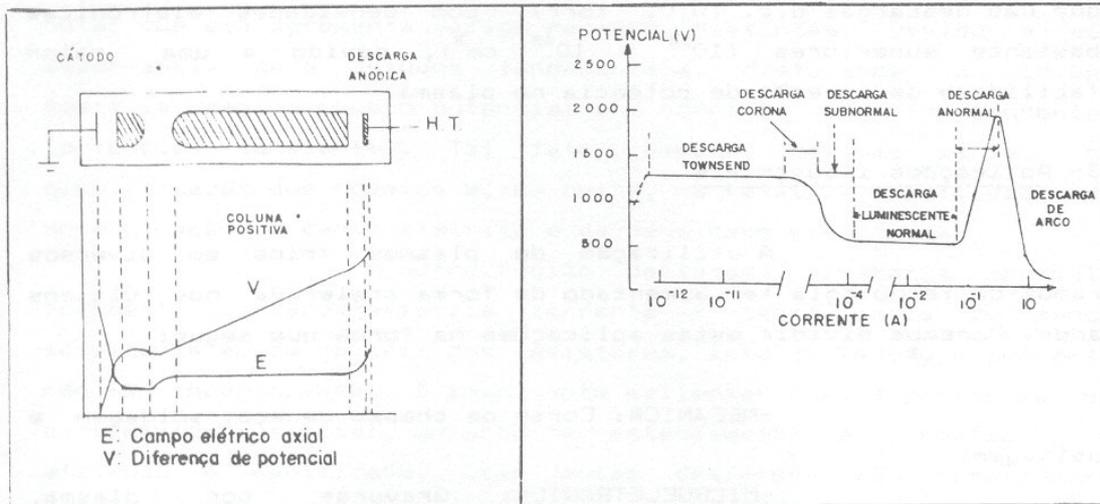


Fig. 1^a – Arquitetura de uma descarga e elétrica d.c. Em destaque, a coluna positiva.

Fig. 1^b – Evolução do potencial em função da corrente.

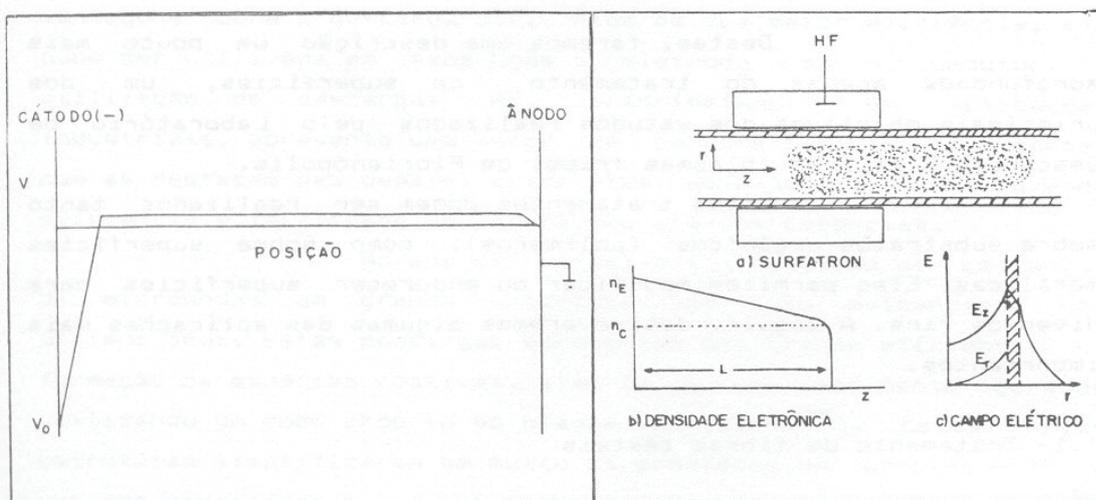


Fig. 1^c – Variação do potencial em função da posição numa descarga anormal típica para nitretação do ferro. (Forma aproximada.)

Fig. 1^d – Arquitetura de uma descarga microonda tipo surfatron. Em destaque a variação da densidade eletrônica e dos campos elétricos axial e radial.

Este tratamento, feito numa descarga de N_2/O_2 , aumenta a energia livre da superfície do tecido, conferindo uma série de vantagens no processo de tintura, além de suprimir etapas de lavagens necessárias nos processos de tratamentos químicos convencionais.

Alguns protótipos de reatores foram desenvolvidos para esse fim, sendo que o Institut Textile de France é um dos pioneiros neste processo. Na Fig. 2a é apresentado um esquema simplificado de um reator para este fim.

III.2 Depósitos por plasma

O recobrimento de materiais com vistas ao melhoramento de suas qualidades superficiais é uma das tecnologias mais utilizadas. Este recobrimento pode ser feito seja por métodos químicos, onde a galvanoplastia é o exemplo mais comum, seja por métodos físico-químicos (via plasma). Este último caracteriza-se pelas suas vantagens em relação aos convencionais devido à ausência de resíduos poluentes, à economia de energia e à possibilidade de automação do tratamento. Entre os tipos de depósitos, comumente utilizados na indústria destacamos:

-Depósitos PVD: realizados inteiramente por processos físicos. Nele, o cátodo metálico é aquecido e o produto evaporado se deposita no ânodo (Fig. 2b).

-Pulverização catódica: ela resulta do bombardeamento iônico de um alvo polarizado negativamente. Os átomos do material evaporado irão se depositar no substrato.

-Depósito por ionização (íon plating): neste processo, o alvo é aquecido ou bombardeado por um canhão de íons ou elétrons, ejetando átomos que na descarga reativa formam compostos que se depositam sobre o substrato.

III. 3 Nitretação iônica

A nitretação iônica é um processo de endurecimento superficial de ligas metálicas, provocado pela incorporação de átomos de nitrogênio. Esta incorporação de átomos de nitrogênio na rede cristalina modifica as propriedades físicas e químicas das camadas superficiais e sub-superficiais da peça. Na Fig. 2c, apresentamos um esquema típico de um reator destinado a este fim. Normalmente o cátodo (peça a ser nitretada) é submetido a uma tensão da ordem de 500 V e densidade de corrente da ordem de 2 mA/ cm²,

com pressões típicas entre 1 e 5 torr. A mistura gasosa, constituída de N₂/H₂, pode ser variada, a fim de formar, preferencialmente, as fases desejadas. A técnica de nitretação iônica apresenta uma série de vantagens sobre aquelas em banho de sais ou gasosa. De uma parte, ela não apresenta resíduos poluentes, o que em si já justifica sua utilização; por outro lado, peças tratadas através deste processo não apresentam deformações, dispensando retificações futuras. Além disso, o consumo de energia é significativamente menor e o processo pode ser completamente automatizado.

As peças tratadas apresentam melhoras significativas em termo de endurecimento. Normalmente, após 2 horas de tratamento, obtém-se camadas da ordem de 20 micra, com aumento da dureza da ordem de 4 vezes. Na seção 4 apresentaremos alguns resultados recentes obtidos em nosso laboratório.

III.4 Uso da pós-descarga em processos de tratamento

Certos materiais, como polímeros, semi condutores, etc., são normalmente frágeis e podem ser danificados quando colocados em contacto com o plasma, devido à presença de partículas energéticas carregadas (elétrons, íons, ...). Tal fato constitui-se numa limitação dos reatores a plasma clássicos. Este problema pode ser evitado colocando-se o material a ser tratado a uma certa distância do plasma, numa descarga em fluxo. Deste modo, somente espécies reativas neutras (radicais, metaestáveis) entram em contato com o material, evitando o bombardeamento das espécies energéticas carregadas. Neste caso, a descarga serve apenas para criar as espécies quimicamente ativas que irão causar a modificação desejada na superfície do substrato. Estas pós-descargas, bem como a interação dos diversos radicais com a superfície a ser tratada têm sido objeto de vários estudos nos últimos anos ⁽³²⁻³⁴⁾. Além das vantagens já relatadas, deve-se somar a facilidade de controle de temperatura e da escolha do volume da zona de tratamento independentemente do tamanho da descarga. Apesar destas vantagens, nestes sistemas de tratamento uma atenção especial deve ser dada ao bombeamento. Ele deve permitir que a. espécies ativas atinjam velocidades tais que o tempo de transporte até o substrato seja inferior ao seus respectivos tempos de vida.

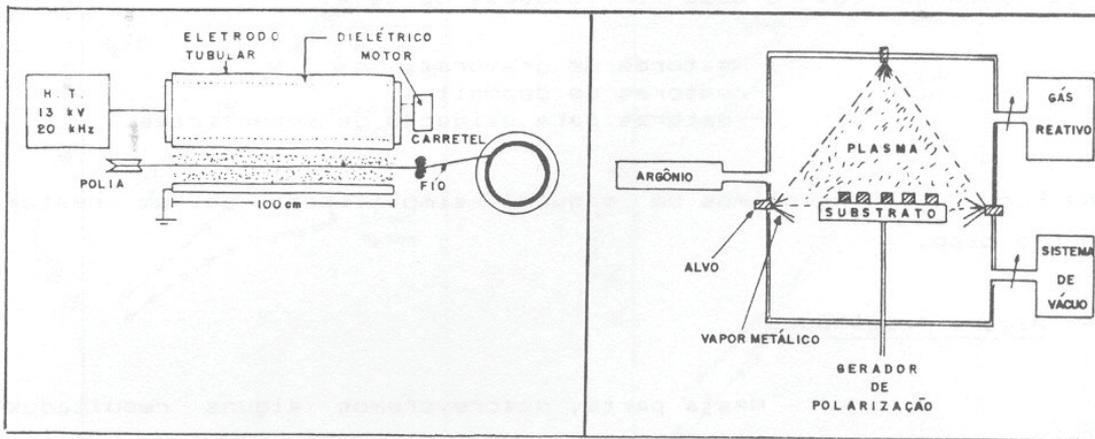


Fig. 2a- Esquema típico de um reator para tratamento de fibras têxteis por descarga tipo carona.

Fig. 2b- Esquema simplificado de um reator de depósitos via plasma.

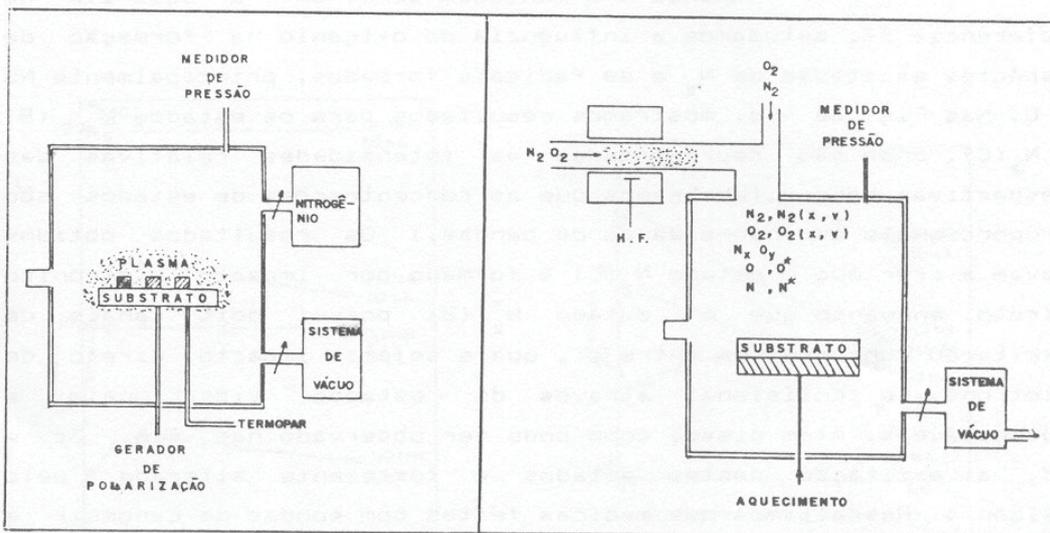


Fig. 2c- Esquema de um reator para nitretação de ferro.

Fig. 2d- Esquema simplificado de um reator em pós-descarga. Pode ser utilizado para tratamento de polímeros ou de ligas metálicas

Além disso, questões de homogeneidade em reatores de grande porte podem se constituir em um sério problema. Basicamente, podemos dividir os reatores de pós-descarga segundo suas finalidades, ou seja:

- Reatores de gravuras,
- reatores de depósitos,
- reatores para oxidação de superfícies.

Na Fig. 2d, apresentamos um esquema simplificado de um reator deste tipo.

IV. Alguns resultados

Nesta parte, descreveremos alguns resultados obtidos por nossa equipe de pesquisa (Laboratório de Plasmas - Depto. de Física -UFSC). Atualmente, vários estudos estão sendo realizados, particularmente em descargas de N IH em tratamento de superfícies metálicas.

IV.1 Estudo de descargas em N₂/ O₂

Usando uma montagem semelhante à descrita na referência 37, estudamos a influência do oxigênio na formação de espécies excitadas de N₂ e de radicais formados, principalmente NO e O. Nas Fig. 3a -d, mostramos resultados para os estados N₂⁺ (B) e N₂ (C), onde são representadas as intensidades relativas das respectivas bandas. (Lembramos que as concentrações de estados são proporcionais às intensidades de bandas.) Os resultados obtidos levam a crer que o estado N₂ (C) é formado por impacto eletrônico direto, enquanto que o estado N₂⁺ (B) possui dois canais de excitação concorrentes entre si, quais sejam: impacto direto de elétrons, e colisional através de estados vibracionais e metaestáveis. Além disso, como pode ser observado nas Fig. 3c e 3d, a excitação destes estados é fortemente alterada pelo oxigênio. Ressaltamos que medidas feitas com sondas de Langmuir e cavidade hiperfreqüência mostraram pouca alteração na densidade eletrônica e no campo elétrico axial.

A temperatura, medida por espectroscopia de emissão (Fig. 4c), diminui sensivelmente com a concentração de oxigênio. Tal fato pode ser atribuído à relaxação vibracional dos níveis superiores do estado N₂ (x, v), responsáveis por transferências v-T, e portanto por parte do aquecimento.

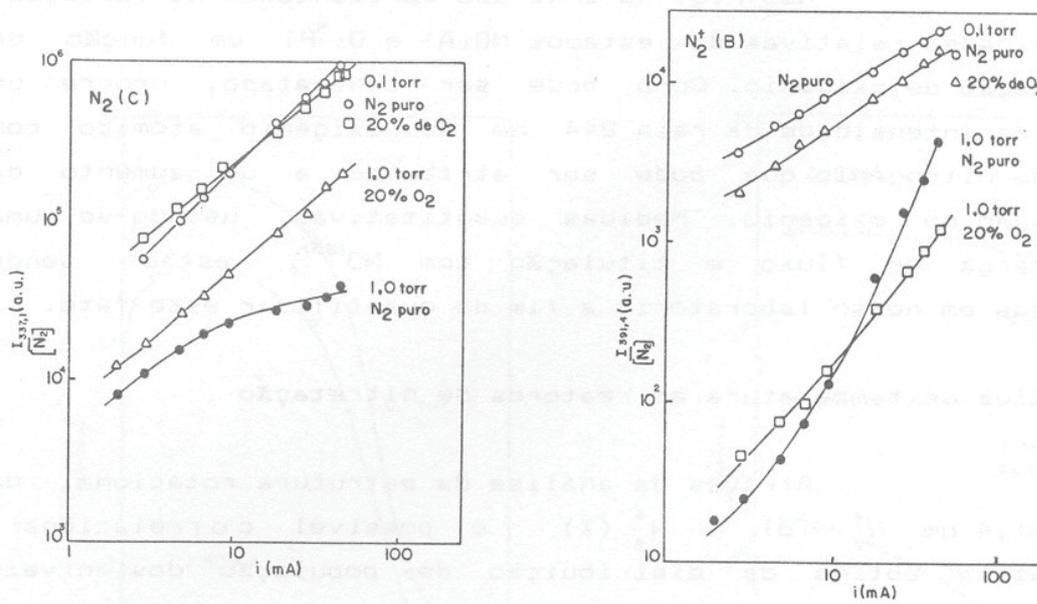


Fig. 3.a e 3.b – Variação da concentração relativa dos estados $N_2(C)$ e $N_2(B)$ em função da corrente de descarga para algumas condições experimentais.

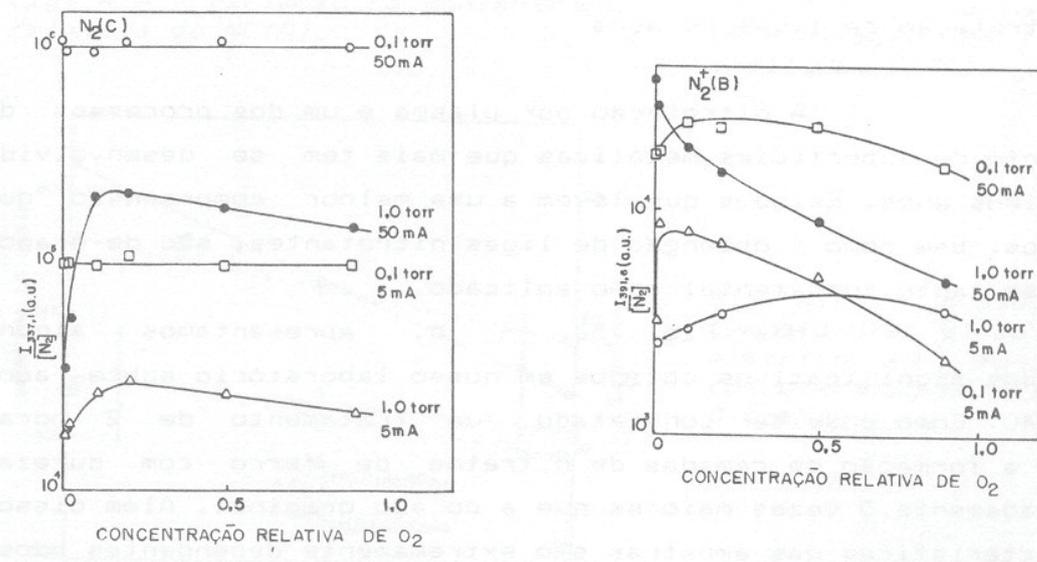


Fig. 3.c e 3.d. – Influência da concentração relativa de Oxigênio nas concentrações relativas dos estados $N_2(C)$ e $N_2(B)$

Nas Fig. 4 e 4b são apresentadas as variações das densidades relativas dos estados NO (A) e O (³P) em função da concentração de oxigênio. Como pode ser constatado, ocorre um aumento da intensidade da raia 844 nm do oxigênio atômico com traços de nitrogênio que pode ser atribuído a um aumento da dissociação do oxigênio. Medidas quantitativas, usando-se uma pós-descarga em fluxo e titulação com NO ⁽³⁵⁾, estão sendo realizadas em nosso laboratório a fim de quantificar este fato.

IV.2 Medida de temperatura em reatores de nitretação

Através da análise da estrutura rotacional da banda 391,4 nm N_2^+ (B) - N_2^+ (B) é possível correlacionar a “temperatura” obtida da distribuição de população dos níveis rotacionais com a temperatura do plasma e da amostra. Em artigo recente publicado por nossa equipe ⁽³⁶⁾, apresentamos os limites de utilização desta técnica. Foi mostrado, por exemplo, que a validade das hipóteses depende da mistura de gás e da pressão utilizada. Porém, nas condições de nitretação de ferro, a temperatura rotacional e a da amostra apresentam uma excelente correlação.

IV.3 Nitretação de ligas de aços

A nitretação por plasma é um dos processos de tratamento de superfícies metálicas que mais tem se desenvolvido nos últimos anos. Estudos que levem a uma melhor compreensão dos processos, bem como à obtenção de ligas nitretantes, são de grande interesse tanto fundamental como aplicado.

Nas Fig. 5a -d, apresentamos alguns resultados significativos obtidos em nosso laboratório sobre aços ABNT 4340. Como pode ser constatado, um tratamento de 2 horas permite a formação de camadas de nitretos de ferro com durezas aproximadamente 5 vezes maiores que a do aço original. Além disso, as características das amostras são extremamente dependentes dos parâmetros do plasma.

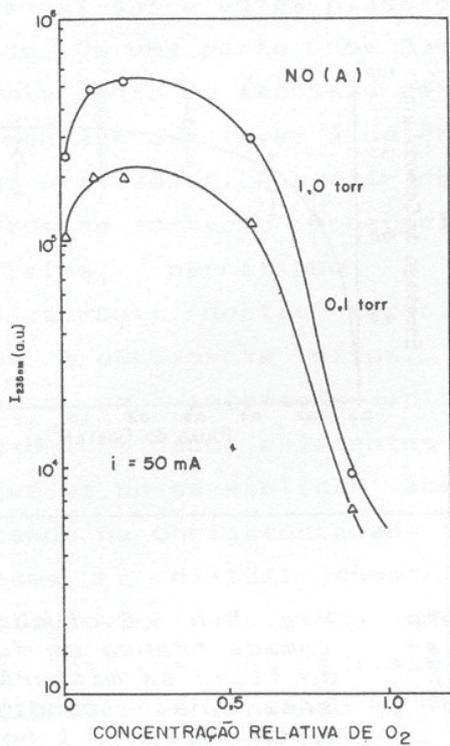


Fig. 4.a - Variação da concentração relativa de NO(A).

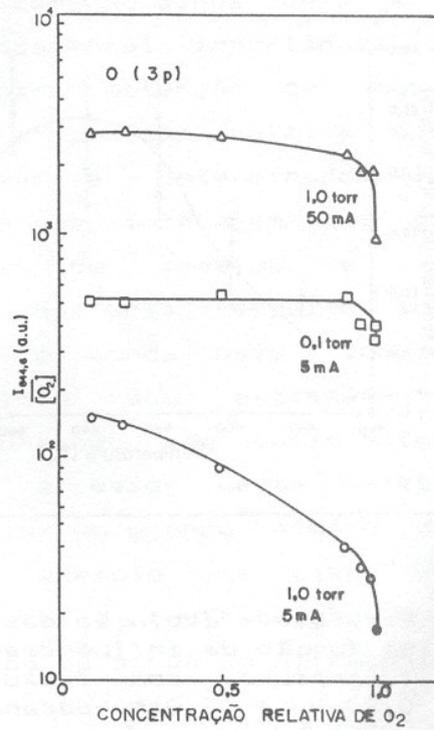


Fig. 4.b - Variação da concentração de átomos excitados O(3P).

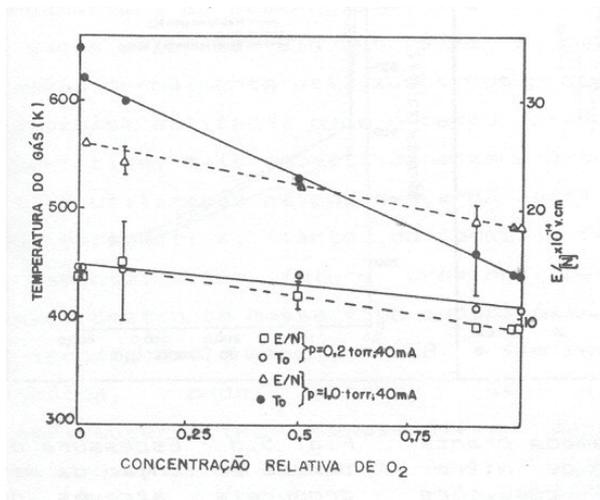


Fig. 4.c - Evolução da temperatura e do campo elétrico em função da concentração de Oxigênio.

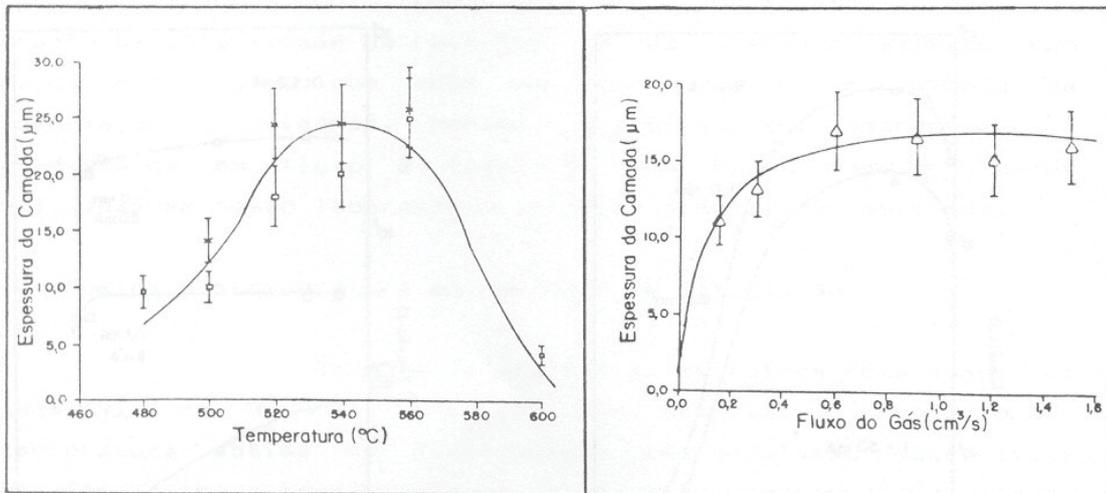


Fig. 5.a – Evolução da camada branca em função da influência da temperatura, com fluxo $0,6 \text{ cm}^2/\text{s}$, $0,90 \text{ N}_2 + 0,10 \text{ H}_2$ durante 2 horas.

Fig. 5.b – Evolução da camada branca em função do fluxo da mistura gasosa nas condições: $0,90 \text{ N}_2 + 0,10 \text{ H}_2$, 1 hora a 520°C .

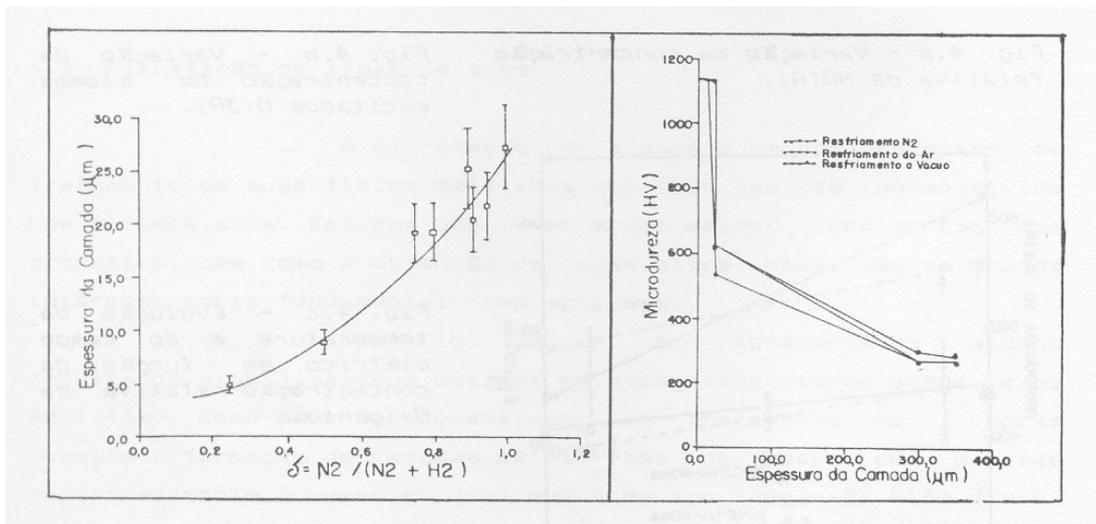


Fig. 5.c – Evolução da camada branca em função da concentração de Nitrogênio na mistura. Nas condições $T = 520^{\circ}\text{C}$. 2 horas e $0,6 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Fig. 5.d – Espessura da camada em função da microdureza através de diversos resfriamentos.

V. Conclusão

Este trabalho mostra, de uma forma genérica, o grande potencial de aplicações industriais de descargas em gases. Por outro lado, é importante salientar que, a nível de pesquisa fundamental sobre estes plasmas, um longo caminho ainda deve ser trilhado. De uma parte, nos parece de fundamental importância o desenvolvimento de técnicas de medidas para obtenção de dados experimentais que levem à determinação da composição química dos plasmas utilizados. A partir deles, poderiam ser determinados os processos de formação de espécies químicas que interagem com as superfícies, permitindo a elaboração de modelos e o aperfeiçoamento destas tecnologias. No que diz respeito aos modelos propriamente ditos, o caminho é ainda mais longo. Problemas de interação plasma-superfície são extremamente complexos. Os dados existentes na literatura não são suficientes para que se possa explicar adequadamente a maior parte deles, implicando na obrigatoriedade de se formular um grande número de hipóteses de difícil comprovação. Por exemplo, no caso da “nitretação iônica”, ainda não está clara a contribuição dos átomos, dos íons, dos radicais hidrogenados ou ainda do nitrogênio vibracionalmente excitado na formação dos nitretos.

Quanto à equipe de plasmas frios do Depto. de Física/LABMAT (Laboratório de Materiais da UFSC de Florianópolis) as perspectivas de pesquisas atuais e futuras, neste campo, podem ser divididas em dois eixos: o primeiro consiste em estudos fundamentais de descargas d.c. e microondas com vistas à obtenção de dados experimentais que levem à compreensão da química dos plasmas normalmente utilizados nos processos. O segundo é dirigido à pesquisa aplicada, onde o campo principal é o tratamento de superfícies, mais especificamente a nitretação de metais (Fe e Al). A utilização da pós-descarga apresenta-se no momento como uma boa perspectiva, tanto do ponto de vista aplicado como fundamental. Num futuro próximo, pensamos em adquirir um espectrômetro de massa tipo quadripolar (encontra-se em processo de importação) e um DYE-LASER, a fim de realizar estudos na bainha catódica, onde ocorrem os fenômenos de interação plasma-superfície, fundamentais para a compreensão da físico-química da descarga.

VI. Referências

1. HENRV, D. et al. Réactivité dans les plasmas. Ed. De Physique, 1984. p.533-563.
2. MARTINET, F. Interactions plasmas froids-matériaux. Ed. De Physique, 1988. p.343-356.
3. HOCHAMAN, R.F. Ion nitriding. Cleaveland, 1985. p. 23. Conference proceedings.
4. CHAMBERS, D.L., WAN, C.T., EKIZER, D. Ion nitriding. Cleaveland, 1985. p.143. Conference proceedings.
5. KWON, S.C., LEE, G.H., YUO, M.C. Ion nitriding. Cleaveland, 1985. p.77. Conference proceedings.
6. JINDAL, P.C. J. Vac. Sci. Technol., v. 15, p.313, 1978.
7. SPALVINS, T. J. Vac. Sci. Technol., v. 6, 1985.
8. ROBINO, C.V., INAL, L.O. Mat. Sci. and Eng., v. 59, 1983.
9. TAKAHASHI, Y., FUKUTA, K., TANEKO SAE, T. Technical paper series, nº 850320. Int. Congress and Exposition. Detroit, USA, 1985.
10. CAPITELLI, M., DILONARDO, M. Chem. Phys., v. 30, p. 95, 1978.
11. CACCEATORE, M. et al. Chem. Phys., v. 66, p. 142, 1982.
12. CAPITELLI, M. et al. J. Phys. Lett., v. 43, p. 417, 1982.
13. FERREIRA, C.M. et al. J. Phys. B, v. 17, p. 4439, 1984.
14. LAVROV, B.P. et al. Sov. Phys. Tech. Phys., v. 25, p. 1208, 1980.
15. CAMPELL, D.H., MUNITZ, E.P. J. Chem. Phys., p. 1487, 1980.
16. CERNOGORA, G. et al. J. Phys. B, v. 17, p. 4429, 1984.
17. PLAN, A. et al. J. Phys. 8, v. 18, p. 843. 1985.
18. GOUSSET, G. et al. Plasma Chem. and Plasma Proc., v. 9, p. 189, 1989.
19. CACCIATORE, M.A., BILLING, G.D. ESCAMPIG, 9, 1988, Lisboa. Conto Proc., p. 3.
20. LOUREIRO, J. Tese de doutorado. UTL, Lisboa, 1987.

21. GOUSSET, G. et al. Plasma Chem. and Plasma Proc., v. 7, p. 293, 1987.
22. TOUZEAU, M. et al. MRS Boston Conf., Nov. 1989.
23. KWO, J. et al. Appl. Phys. Lett., v. 53, p. 26, 1988.
24. SULTAN, G. et al. ESCAMPIG, 9, 1988, Lisboa. p. 291.
25. GOTSCHO, R.A. ESCAMPIG, 9, 1988, Lisboa. Invited Lectures. p. 7.
26. SAMUKAWA, S. Jap. Journal of Appl. Phys., v. 28, p. 11467, 1989.
27. HARTNEY, M.A. et al. J. Vac. Sci. Technol., v. 7, p. 1, 1988.
28. VUKANOVIC, V. et al. J. Vac. Sci. Technol., v. 1, p. 16, 1989.
29. BARDOS, L. Vacuun, v. 38, p. 8, 1988.
30. TSU, D.V., LUCOVSKY, G. J. Vac. Sci. Technol., v. 4, p. 480, 1986.
31. MOISAN, M. et al. IEEE Trans. Plasma Sci., PS-3, p. 55, 1975.
32. RICARD, A. et al. French Patent Appl., 87 N 10638, 1987.
33. RICARD, A. et al. Revue Phys. Appl., v. 24, p. 251, 1989.
34. DE SOUZA, A.R. et al. J. Phys. B, v. 18, p. 661, 1985.
35. DE SOUZA, A.R. Tese de doutorado. Universidade Paris Sud, Orsay, 1985.
36. BRAND, A., MUZART, J. L., DE SOUZA, A. R. J. Phys. D, v. 23, 1990.