

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo global para a região de ionização da descarga *magnetron sputtering* de corrente contínua. O objetivo principal é estudar a química de um plasma de argônio gerado em sistema *magnetron* operando com alvo de titânio, em particular, os efeitos causados pela função distribuição de energia dos elétrons (FDEE). Ao todo foram consideradas dez espécies diferentes no modelo: argônio (Ar), argônio quente ( $\text{Ar}^h$ ), argônio morno ( $\text{Ar}^w$ ), argônio metaestável ( $\text{Ar}^m$ ), íon de argônio ( $\text{Ar}^+$ ), titânio (Ti), íon de titânio ( $\text{Ti}^+$ ), titânio duplamente ionizado ( $\text{Ti}^{2+}$ ), elétrons (e) e elétrons secundários ( $e^s$ ). Simulações foram realizadas para diferentes FDEEs: Maxwell-Boltzmann, bi-maxwelliana e Druyvesteyn. E curvas experimentais corrente-tensão típicas de descargas *magnetron* para diferentes pressões do gás foram reproduzidas. Dentre os parâmetros calculados, a temperatura eletrônica efetiva é a mais afetada pela variação da FDEE, sendo que os valores obtidos foram maiores do que os reportados na literatura a partir de medidas experimentais. Por outro lado, a densidade média dos elétrons está de acordo com o observado experimentalmente. As densidades médias das espécies não apresentaram variações significativas com a FDEE, exceto para o  $\text{Ar}^m$ , cuja densidade se mostrou mais sensível ao formato da FDEE.

Orientador: Julio César Sagás

Coorientador: Luis César Fontana

Joinville, 2020

ANO  
2020

JÚLIA KARNOPP | MODELO GLOBAL PARA DESCARGA MAGNETRON SPUTTERING:  
EFEITOS DA FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA DOS ELÉTRONS



UDESC

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC  
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

## MODELO GLOBAL PARA DESCARGA MAGNETRON SPUTTERING: EFEITOS DA FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA DOS ELÉTRONS

JÚLIA KARNOPP

JOINVILLE, 2020

**JÚLIA KARNOPP**

**MODELO GLOBAL PARA DESCARGA MAGNETRON SPUTTERING: EFEITOS  
DA FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA DOS ELÉTRONS**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física, do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina, para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

**Orientador:** Prof. Dr. Julio César Sagás

**Coorientador:** Porf. Dr. Luis César Fontana

**JOINVILLE**

**2020**

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da  
Biblioteca Setorial do CCT/UDESC,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Karnopp, Júlia  
MODELO GLOBAL PARA DESCARGA MAGNETRON  
SPUTTERING : EFEITOS DA FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DE  
ENERGIA DOS ELÉTRONS / Júlia Karnopp. -- 2020.  
112 p.

Orientador: Julio César Sagás  
Coorientador: Luis César Fontana  
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa  
de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2020.

1. Modelo Global. 2. Magnetron Sputtering. 3.  
Modelamento de plasma. 4. Função distribuição de energia  
dos elétrons. I. César Sagás, Julio . II. César Fontana, Luis.  
III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de  
Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em  
Física. IV. Título.

**Modelo Global para Descarga *Magnetron Sputtering*: Efeitos da Função  
Distribuição de Energia dos Elétrons**

por

**Júlia Karnopp**

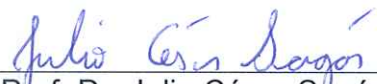
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

**MESTRA EM FÍSICA**


Área de concentração em “Física”  
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA  
DO CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA  
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

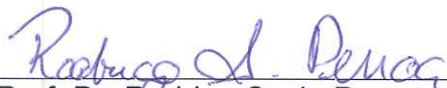
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Julio César Sagás  
CCT/UDESC  
(Orientador/Presidente)



Prof. Dr. Henrique de Souza  
Medeiros  
Católica/SC



Prof. Dr. Rodrigo Savio Pessoa  
ITA

**Joinville, SC, 20 de fevereiro de 2020.**



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por minha vida, por todo o cuidado, pelas pessoas que colocou em meu caminho, pelas experiências vividas, por ter me acompanhado até aqui.

Agradeço aos meus pais, Teno e Aldinei, a minha avó, Eliza, e ao meu irmão, Augusto, por todo apoio, incentivo, paciência e por me darem condições de realizar o mestrado.

Agradeço meu orientador, Julio César Sagás, por todos esses anos de orientação, pelos ensinamentos passados, pela confiança e por toda cooperação em meus trabalhos.

Agradeço meu coorientador, Luis César Fontana, por todo o suporte nesses anos que estou no laboratório.

Às minhas amigas mais que especiais Ana Karine Ohlweiler, Bruna T. C. Caetano, Brenda Vilela, Daiane T. P. Mafra, Beatriz Gevaerd por todo carinho e amizade.

Aos meus amigos do PPGF Daniel F. Meurer, Bruna G. Pedro, Vinicius Wiggers, Tulio M. de Oliveira, Thais M. Vieira, Laurita I. da Silva Teles, Taísa U. Barbosa por toda ajuda e cooperação durante o mestrado.

A todos os meus amigos, colegas e professores do Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies pelos conhecimentos compartilhados, pelo suporte, ajuda e pelos momentos de descontração.

Ao colega Gabriel Grime pela realização das medidas experimentais.

Aos demais amigos que a UDESC me proporcionou.

Aos professores do departamento de Física da UDESC por tudo que me ensinaram.

Ao programa de Pós-Graduação em Física da UDESC pela oportunidade e pelo suporte para a participação em eventos. Agradecimento especial ao Sidnei da Costa Otero pelo auxílio.

Às agências de fomento FAPESC e CAPES pelo suporte financeiro.



*Cada descoberta nova da ciência é uma porta nova  
pela qual encontro mais uma vez Deus, o autor dela.  
(Albert Einstein)*





## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo global para a região de ionização da descarga *magnetron sputtering* de corrente contínua. O objetivo principal é estudar a química de um plasma de argônio gerado em sistema *magnetron* operando com alvo de titânio, em particular, os efeitos causados pela função distribuição de energia dos elétrons (FDEE). Ao todo foram consideradas dez espécies diferentes no modelo: argônio ( $Ar$ ), argônio quente ( $Ar^H$ ), argônio morno ( $Ar^w$ ), argônio metaestável ( $Ar^m$ ), íon de argônio ( $Ar^+$ ), titânio ( $Ti$ ), íon de titânio ( $Ti^+$ ), titânio duplamente ionizado ( $Ti^{2+}$ ), elétrons ( $e$ ) e elétrons secundários ( $e^S$ ). Simulações foram realizadas para diferentes FDEEs: Maxwell-Boltzmann, bi-maxwelliana e Druyvesteyn. Curvas experimentais corrente-tensão típicas de descargas *magnetron* para diferentes pressões do gás foram reproduzidas nas simulações. As FDEEs diferem principalmente no tamanho da população de elétrons de alta energia, o que afeta as constantes de reação e a energia colisional perdida por par elétron-íon criado. Dentre os parâmetros calculados, a temperatura eletrônica efetiva é a mais afetada pela variação da FDEE, sendo que os valores obtidos foram maiores do que os reportados na literatura a partir de medidas experimentais. Por outro lado, a densidade média dos elétrons está de acordo com o observado experimentalmente. As densidades médias das espécies não apresentaram variações significativas com a FDEE, exceto para o  $Ar^m$ , cuja densidade se mostrou mais sensível ao formato da FDEE.

**Palavras-chave:** Modelo Global, *Magnetron Sputtering*, Modelamento de plasma, Função distribuição de energia dos elétrons.



## ABSTRACT

In this work a global model was developed for the ionization region of a DC magnetron sputtering discharge. The main goal is to understand the effects of the electron energy distribution function (EEDF) in the plasma chemistry of an argon discharge operating with titanium target. Ten different species were considered in the model: argon ( $Ar$ ), hot argon ( $Ar^H$ ), warm argon ( $Ar^w$ ), metastable argon ( $Ar^m$ ), argon ion ( $Ar^+$ ), titanium ( $Ti$ ), titanium ion ( $Ti^+$ ), doubly ionized titanium ( $Ti^{2+}$ ), electrons ( $e$ ) and secondary electrons ( $e^S$ ). Simulations were performed for different EEDFs: Maxwell-Boltzmann, bi-maxwellian and Druyvesteyn. Experimental current-voltage curves for different gas pressures were reproduced in the simulations. The EEDFs differ in the high energy electron population, which affects the rate constants and the collisional energy lost per electron-ion pair. The effective electron temperature is the most affected parameter by change in EEDF. The calculated temperatures are higher than the experimental values available in the literature. However, the average electron density is in agreement with reported measurements. The species average densities are almost unaffected by the change in EEDF, except for  $Ar^m$ , whose density is more sensitive to the shape of EEDF.

**Keywords:** Global model, Magnetron Sputtering, Plasma Modelling, Electron energy distribution function



## LISTA DE FIGURAS

2.1	Densidade e temperatura eletrônica de diferentes tipos de plasmas. . . . .	24
2.2	Seções de choque de ionização, excitação e elástica para argônio. . . . .	26
2.3	Constantes de reação de ionização, excitação e elástica para argônio. . . . .	28
2.4	Distribuição de energia de Maxwell-Boltzmann para duas temperaturas diferentes $T_1$ e $T_2$ , sendo $T_1 < T_2$ . . . . .	29
2.5	Comparação entre as distribuições de Maxwell - Boltzmann e Druyvesteyn para a mesma temperatura média. . . . .	31
2.6	Sistema <i>magnetron sputtering</i> . . . . .	32
2.7	Movimento do elétron sob a ação de um campo elétrico (a) e um campo magnético (b) e (c). . . . .	33
2.8	(a) Corrente Hall produzida devido ao movimento de deriva dos elétrons na direção $\vec{E} \times \vec{B}$ . (b) Plasma gerado no sistema <i>magnetron sputtering</i> . A região mais clara dá origem a zona de erosão do alvo . . . . .	34
2.9	Curvas corrente - tensão experimentais da descargas <i>magnetron</i> para diferentes pressões do gás de trabalho (Ar). . . . .	36
2.10	Regiões da descarga magnetron. Onde $U_{RI}$ e $U_{sh}$ são a queda de potencial na pré-bainha e na bainha, respectivamente. . . . .	37
4.1	Diagrama da geometria da região de ionização considerada no modelo. Na figura $U_{sh}$ , $U_{RI}$ e $U_d$ são as quedas de potencial na bainha, na região de ionização e o potencial da descarga, respectivamente. $z$ , $r_1$ e $r_2$ são as dimensões do semi-toróide. . . . .	44
4.2	Espécies consideradas no modelo global para a região de ionização. . . . .	45
4.3	Diagrama das regiões do plasma e da queda de potencial de cada uma. . . . .	49
4.4	Fluxograma da resolução do modelo global. . . . .	56
4.5	Curvas de corrente em função da tensão da descarga experimental e simuladas para a pressão de 0,39 Pa considerando o <i>fitting</i> adequado para cada ponto (a) e utilizando o mesmo <i>fitting</i> para todos os pontos (b). Na figura o $x$ define a função distribuição de energia dos elétrons utilizada, $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell - Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn. . . . .	58
4.6	Parâmetros de <i>fitting</i> utilizados para a simulação das curvas $I_d \times U_d$ para diferentes FDEE's para a pressão de 0,39 Pa. . . . .	59
4.7	Esquema do sistema <i>magnetron sputtering</i> utilizado para obter as curvas experimentais. . . . .	60

4.8	Densidades médias das espécies (a) e temperatura efetiva e densidade média dos elétrons (b) em função do tempo para $x = 0,5$ e pressão do gás de 0,39 Pa. . . . .	61
4.9	Função distribuição de energia dos elétrons em função da energia considerando $T_{eff} = 2,0 eV$ . $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell - Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn. . . . .	62
4.10	Energia colisional perdida por par elétron-íon criado para o Ar em função da temperatura eletrônica para diferentes FDEE, com e sem as espécies excitadas. Na figura $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell - Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn. . . . .	63
4.11	Energia colisional perdida por par elétron íon criado para o Ti em função da temperatura eletrônica considerando as espécies excitadas do Ti (a) e sem essas espécies (b). Na figura $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell - Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn. . . . .	64
4.12	Constantes de reação de ionização do Ar e $Ar^m$ (a) e de excitação do Ar e desexcitação do $Ar^m$ (b). Na figura $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell - Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn . . . . .	65
4.13	Queda de potencial na bainha catódica (a) e na região de ionização (b) em função da tensão na descarga para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuições de energia. $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell - Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn. . . . .	66
4.14	Densidade média e temperatura efetiva dos elétrons em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons. $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell - Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn. . . . .	67
4.15	Fração de corrente carregada pelos elétrons secundários (a), densidade média (b) e temperatura efetiva (c) dos elétrons secundários em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons. $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell-Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn. . . . .	69
4.16	Fração da potência dos elétrons na região de ionização (aquecimento ôhmico) (a) e na bainha (b) em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons. $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell-Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn. . . . .	70
4.17	Densidade de Ar em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons. $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell-Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn. . .	71

4.18	Densidade de $Ar^m$ (a) e $Ar^+$ (b) em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons. $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell-Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn.	72
4.19	Densidade de $Ar^w$ (a) e $Ar^H$ (b) em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons. $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell-Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn.	73
4.20	Porcentagem das taxas de criação, (a) e (c), e perda, (b) e (d), de $Ar^m$ para $x = 0,5$ e $x = 2,0$ que correspondem as FDEEs bi-maxwellianaa e de Druyvesteyn, respectivamente. Na figura, a letra S nas legendas corresponde aos processos causado pelos elétrons secundários e VS significa vento de <i>sputtering</i> .	74
4.21	Porcentagem das taxas de criação, (a) e (c), e perda, (b) e (d), de $Ar^+$ para $x = 0,5$ e $x = 2,0$ que correspondem as FDEEs bi-maxwellianaa e de Druyvesteyn, respectivamente. Na figura, a letra S nas legendas corresponde aos processos causado pelos elétrons secundários.	75
4.22	Densidade de $Ti$ em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons. $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell - Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn.	76
4.23	Densidade de $Ar^+$ (a) e $Ar^m$ (b) em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons. $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell-Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn.	77
4.24	Taxas de sputtering causado pelas espécies $Ar^+$ , $Ti^+$ e $Ti^{2+}$ para $x = 0,5$ e $x = 2,0$ que correspondem as FDEEs bi-maxwelliana e de Druyvesteyn, respectivamente.	78
4.25	Temperatura eletrônica efetiva média (a) e densidade eletrônica média (b) em função da pressão do gás para diferentes funções distribuição de energia dos elétrons. A tensão da descarga foi mantida fixa em 350 V para todas as pressões. $x = 0,5$ corresponde a FDEE bi-maxwelliana, $x = 1,0$ a de Maxwell - Boltzmann e $x = 2,0$ a de Druyvesteyn.	79





## LISTA DE TABELAS

2.1 Principais processos colisionais em uma descarga elétrica gerada em gases monoatômicos. Nesta tabela, as letras A e B correspondem a átomos neutros no estado fundamental. Os sobrescritos $*$ , $^+$ e $^-$ denotam as espécies excitadas, em níveis de energia acima do nível fundamental, íons positivos e negativos, respectivamente . . . . .	25
4.1 Metaestáveis. . . . .	46
4.2 Reações químicas consideradas no modelo entre espécies pesadas, neutros e íons, e elétrons e entre íons e neutros. As constantes de reação foram calculadas utilizando a equação 2.3. . . . .	47



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	21
1.1	Considerações iniciais	21
1.2	Objetivos deste trabalho	22
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	23
2.1	Plasma	23
2.1.1	Processos Colisionais	24
2.1.2	Função distribuição de energia	28
2.2	Descarga <i>Magnetron</i>	31
2.2.1	Regiões da descarga	35
<b>3</b>	<b>MODELAGEM DO PLASMA</b>	38
3.1	Modelo Global	38
3.2	Modelos globais na literatura	42
<b>4</b>	<b>MODELO GLOBAL PARA REGIÃO DE IONIZAÇÃO DA DESCARGA MAGNETRON</b>	44
4.1	Espécies e reações químicas	45
4.2	Difusão das espécies pesadas	48
4.3	Equações de balanço de partículas e de energia	52
4.3.1	Modificações no modelo apresentadas nesta dissertação	55
4.4	Simulações e experimentos	55
4.5	Resultados simulados	60
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	80
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	81
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	82
	<b>APÊNDICE A – Dedução de equações</b>	91
	<b>APÊNDICE B – Dados iniciais para as simulações</b>	93
	<b>APÊNDICE C – Código do modelo e dados iniciais</b>	94

**APÊNDICE D – Publicações . . . . . 114**

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAS

O processo de deposição de filmes finos por *magnetron sputtering* é amplamente utilizado tanto na indústria quanto na ciência. A deposição de filmes finos sobre um substrato permite modificar as propriedades superficiais do material afim de melhorar suas propriedades químicas e físicas, o que pode ser usado até para fins decorativos.

A descarga *magnetron* é uma variação da descarga de corrente contínua convencional (descarga *DC*). A aplicação de um campo magnético em descargas *DC* teve início na década de 20 com a publicação do primeiro trabalho nessa linha em 1921 por Hull (HULL, 1921) no qual o termo *magnetron* foi utilizado pela primeira vez (GREENE, 2017). Em 1936 foi patenteado por Penning o primeiro uso de um sistema *magnetron* no processo de deposição por *sputtering* (PENNING, 1936). Este processo tornou-se comercial na década de 70 (ANDERS, 2017) sendo aplicado em diversas áreas da indústria.

O sistema *magnetron sputtering* apresenta diversas vantagens em relação ao sistema convencional. O sistema de ímãs inserido atrás do alvo produz linhas de campo magnético que confinam os elétrons na região próxima ao alvo, aumentando a densidade de plasma nesta região e consequentemente a taxa de *sputtering*. Entretanto, surge uma região preferencial de erosão no alvo e a deposição não é uniforme. A presença do campo magnético, ao confinar os elétrons, afeta a dinâmica deles tornando-a mais complexa.

A modelagem de um plasma permite descrever o comportamento de grandezas que muitas vezes são difíceis de determinar experimentalmente. Além disso, possibilita estudar como o plasma é afetado por parâmetros da descarga como pressão, geometria e potência fornecida. O modelamento de sistemas é uma atividade fundamental dentro das pesquisas científicas pois complementa e auxilia nas análises de dados experimentais, fornece uma previsão dos comportamento e da magnitude das grandezas (ALVES et al., 2018).

Nos últimos anos, o interesse em utilizar simulações computacionais no estudo de descargas elétricas tem aumentado. Um modelo bastante utilizado devido a sua simplicidade é o modelo global. Ele tem origem na teoria dos fluidos e também é conhecido como modelo zero-dimensional, pois não considera a variação espacial das grandezas. Disto vem a facilidade de aplicá-lo ao estudo da química do plasma, mas também é uma limitação por fornecer apenas o valor médio das grandezas.

Os primeiros modelos globais foram desenvolvidos para descargas ICP (*inductively coupled plasma*) por Liebermann e colaboradores (LEE C.; GRAVES; HESS, ) na década de 90,

sendo o modelo mais simples encontrado na literatura. Ao longo dos anos, estes modelos foram aperfeiçoados e modificados para cada tipo de plasma. Nos últimos anos diversos modelos para descarga *magnetron* gerada por fonte HIPIMS (*high power impulse magnetron sputtering*) vem sendo propostos, contudo, não há na literatura nenhum modelo para a descarga *magnetron* em corrente contínua. O modelo global surge como uma boa alternativa para modelar esta descarga pois facilita seu modelamento em relação a complexidade do movimento dos elétrons.

Um dos principais parâmetros para o estudo da cinética do plasma é a função distribuição de energia dos elétrons (FDEE). As FDEE's mais observadas em plasmas são a de Maxwell-Boltzmann, a bi-maxwelliana e a de Druyvesteyn, valendo a pena também citar distribuições bi-Druyvestein. Para a descarga *magnetron*, a função bi-maxwelliana é a encontrada com mais frequência (SEO; IN; CHANG, 2006; SAGAS J. C.; PESSOA; MACIEL, 2018). Contudo, para diferentes pressões e densidades de plasma, a FDEE observada nas descargas elétricas pode variar. Já no modelamento de plasma, a função mais utilizada é a maxwelliana. Ela é a FDEE mais conhecida na Física e é largamente utilizada em estudos com modelo global disponíveis na literatura, facilitando o modelamento. Mas nem sempre esta aproximação é a melhor opção.

Este trabalho de dissertação surgiu com o intuito de modelar e estudar a química e cinética da descarga *magnetron sputtering* em corrente contínua. Para isso o modelo global foi desenvolvido para a região de ionização da descarga. As simulações foram realizadas para quatro funções distribuições de energia diferentes com o intuito de verificar o efeito causado por elas.

## 1.2 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho é modelar a região de ionização da descarga *magnetron sputtering* em corrente contínua através do desenvolvimento de um modelo global e analisar os efeitos da função distribuição de energia dos elétrons. Os objetivos específicos são:

- Desenvolver um modelo de fluidos zero-dimensional (modelo global) para simulação da região de ionização de descargas *magnetron* de argônio em corrente contínua;
- Reproduzir curvas de corrente-tensão características da descarga *magnetron*;
- Verificar os efeitos causados pela função distribuição de energia dos elétrons no plasma;
- Estudar como demais parâmetros como tensão, corrente e pressão afetam a química do plasma.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PLASMA

Plasma é um conjunto de partículas neutras e carregadas movendo-se aleatoriamente, mas exibindo um comportamento coletivo e que, macroscopicamente, é eletricamente quasineutro (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Pode ser definido também como um gás parcialmente ou totalmente ionizado (CHEN, 1984; CHAPMAN, 1980). O termo plasma foi utilizado pela primeira vez por Irving Langmuir em seu trabalho publicado em 1928 no qual estudou oscilações em gases ionizados (LANGMUIR, 1928).

A definição de plasma refere-se à sua neutralidade e ao comportamento coletivo das partículas. O comportamento coletivo denota que o movimento das partículas carregadas responde coletivamente aos efeitos de campos externos aplicados ao plasma e não depende apenas das características locais (CHEN, 1984). A neutralidade ocorre por ele possuir praticamente a mesma densidade de cargas negativas e positivas, ou seja,  $n^+ \approx n^-$  (CHEN, 1984).

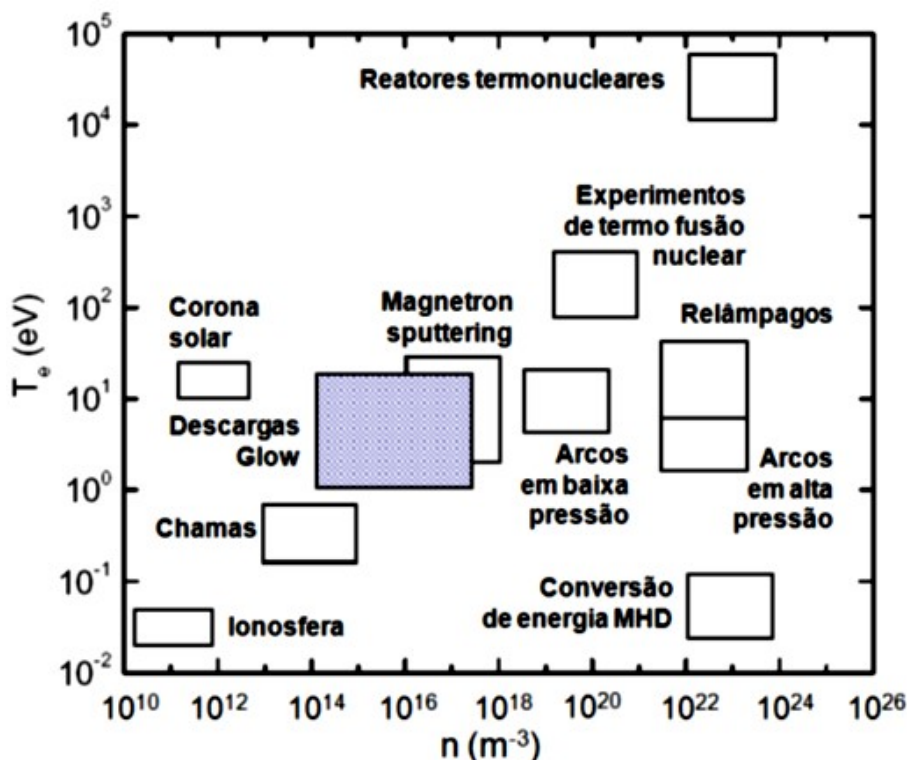
Há diversos tipos de plasmas na natureza ou gerados em laboratórios com características físicas e químicas diferentes. Eles podem ser caracterizados por dois parâmetros:  $n$  e  $T_e$  (CHEN, 1984). O primeiro refere-se a densidade do plasma que pode variar de  $10^{10} \text{ m}^{-3}$  a  $10^{26} \text{ m}^{-3}$  (fig. 2.1). Já o segundo é a temperatura eletrônica, que em física de plasmas geralmente aparece com a unidade de  $eV$  que corresponde ao produto da temperatura em  $K$  pela constante de Boltzmann,  $k_b$ , em  $eVK^{-1}$ , com  $k_b = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ . A temperatura eletrônica pode assumir valores entre  $10^{-2} \text{ eV}$  a  $10^5 \text{ eV}$  (fig. 2.1). Os plasmas gerados em sistemas *magnetron sputtering* possuem densidade entre  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  e  $10^{18} \text{ m}^{-3}$  e temperatura eletrônica em torno de alguns  $eV$ , como pode ser observado na figura 2.1.

O grau de ionização do plasma,  $\alpha$ , dá a fração de partículas ionizadas em relação ao total. Com deste parâmetro, os plasmas são classificados como frios ( $\alpha \ll 1$ ) ou quentes ( $\alpha \approx 1$ ). Os plasma frios podem ser divididos entre não-térmicos e térmicos, dependendo da relação entre a temperatura de elétrons e as temperaturas das espécies pesadas: íons, átomos e moléculas do gás. Nos plasmas não-térmicos (ou fora do equilíbrio termodinâmico), a temperatura dos elétrons é muito maior do que a das partículas pesadas ( $T_g \approx T_i \ll T_e$ ). Nos plasmas térmicos (ou em equilíbrio termodinâmico local), elétrons e partículas pesadas tem praticamente com a mesma temperatura ( $T_g \approx T_i \approx T_e$ ). A descarga *magnetron* gera um plasma frio e não-térmico.

A definição de plasma diz que ele é composto por partículas carregadas e neutras. As carregadas são elétrons e íons positivos e também negativos que aparecem apenas em plasmas eletronegativos. Já as partículas neutras vão além do que apenas átomos neutros no estado fun-



Figura 2.1 – Densidade e temperatura eletrônica de diferentes tipos de plasmas.



Fonte: Adaptado de (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

damental. Devido a processos colisionais, novas espécies podem ser geradas como átomos e/ou moléculas excitadas e em diferentes estados metaestáveis, além de radicais livres (FRIDMAN, 2008). Conhecer as espécies que compõem o plasma é um dos primeiros passos para estudá-lo quimicamente.

### 2.1.1 Processos Colisionais

Em um plasma, é através de colisões que as espécies carregadas e espécies excitadas são criadas. Os processos colisionais são os responsáveis pela criação e manutenção da descarga. Com a aplicação de um campo elétrico a um gás, as primeiras ionizações ocorrem pelas colisões de elétrons livres, previamente gerados por radiação de fundo, com os átomos/moléculas do gás (NASSER, 1971). Os novos elétrons gerados nas colisões ionizantes podem causar mais ionizações, dando origem a um processo de avalanche responsável por manter o plasma. Os elétrons adquirem energia do campo elétrico externo e são os principais responsáveis por transferir energia do campo elétrico para as demais partículas (NASSER, 1971), pois possuem uma maior mobilidade em relação as espécies pesadas. Elétrons também podem ser liberados do cátodo, principalmente através do choque de íons, sendo conhecidos como elétrons secundários. Estes

Tabela 2.1 – Principais processos colisionais em uma descarga elétrica gerada em gases monoatômicos. Nesta tabela, as letras A e B correspondem a átomos neutros no estado fundamental. Os sobrescritos \*, <sup>+</sup> e <sup>-</sup> denotam as espécies excitadas, em níveis de energia acima do nível fundamental, íons positivos e negativos, respectivamente

height n°	Colisões	Tipo de processo
1	$e^- + A \rightarrow A + e^-$	espalhamento elástico
2	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2 e^-$	ionização
3	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	excitação
4	$e^- + A^* \rightarrow e^- + A + h\nu$	desexcitação
5	$e^- + A^* \rightarrow A^+ + 2 e^-$	ionização por etapas
6	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	recombinação no volume
7	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$ (ressonante para B=A)	transferência de carga
8	$A^+ + B \rightarrow B + A^+$	espalhamento elástico
9	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^*$	excitação
10	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e^-$	ionização
11	$A^+ + B^* \rightarrow B^+ + A$	ionização Penning
12	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	recombinação no volume

Fonte: Adaptado de (BRAITHWAITE, 2000).

elétrons secundários são a principal fonte de ionizações, portanto os principais responsáveis pela manutenção do plasma, em uma descarga de corrente contínua.

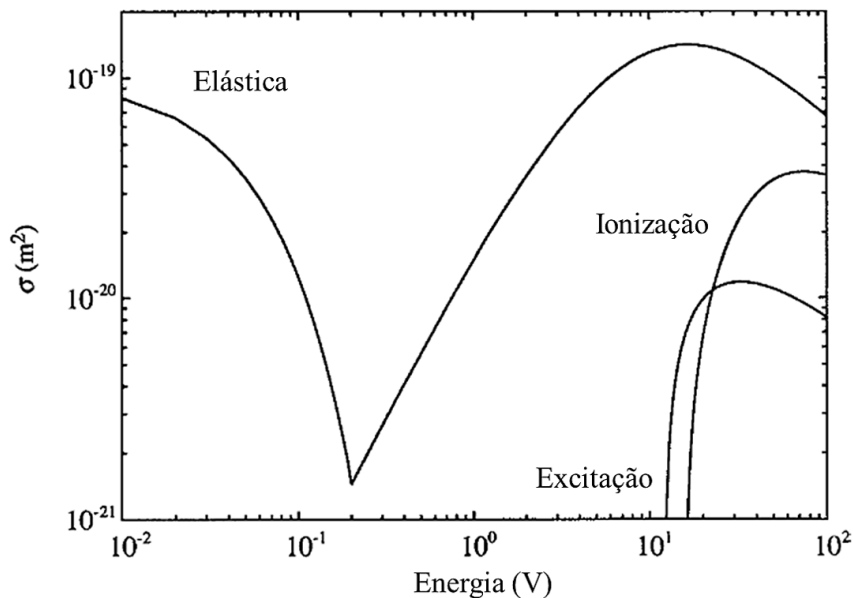
Além de ionizações, outras reações químicas podem ocorrer num plasma. Elas são divididas em elásticas e inelásticas. Nas elásticas a energia interna das partículas não varia, ocorrendo apenas troca de momento linear e energia cinética translacional, com o respectivo espalhamento das partículas. Já as inelásticas, que incluem as reações químicas, alteram a energia interna das partículas (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; FRIDMAN, 2008). As principais colisões que podem ocorrer em um plasma composto por gases monoatômicos estão listadas na tabela 2.1. As colisões 1 a 6 envolvem elétrons e espécies pesadas (íons e neutros) e de 7 a 12 são colisões entre espécies pesadas. Estes processos colisionais são responsáveis pela criação e perda de partículas das espécies, por exemplo, durante uma ionização um átomo neutro no estado fundamental é perdido e um íon positivo é criado. Também, partículas podem ser transformadas em reações que envolvem as paredes do reator após difundirem do plasma.

Cada processo que pode ocorrer na descarga possui uma probabilidade de acontecer. A seção de choque de uma colisão  $r$ ,  $\sigma_r(\epsilon)$  dada em unidade de área, é o parâmetro que fornece este dado, sendo fundamental para a descrição dos processos colisionais (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Ela é função das partículas que colidem, do tipo de colisão e da energia cinética,  $\epsilon$ , da partícula incidente. Além disso, algumas reações só ocorrem a partir de uma dada uma energia mínima,  $\epsilon_{th}$ , a partir da qual a seção de choque apresenta valor maior do que

zero (PESSOA, 2009). Logo, abaixo desta energia limiar a probabilidade de a reação acontecer é nula.

A figura 2.2 apresenta as seções de choque para as colisões elástica, de ionização e excitação do argônio a partir do choque com elétrons. É possível observar que o comportamento da seção de choque é diferente para cada tipo de colisão. As excitações e ionizações só acontecem para energias acima de 10 eV. Já a colisão elástica pode ocorrer para uma ampla faixa de energia. A seção de choque elástica para o argônio apresenta um comportamento interessante, com um mínimo em torno de 0,2 eV chamado de mínimo de Ramsauer que surge devido a efeitos quânticos de ressonância (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

Figura 2.2 – Seções de choque de ionização, excitação e elástica para argônio.



Fonte: Adaptado de (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

A seção de choque pode ser tanto calculada a partir de expressões analíticas (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005) e simulações numéricas (PITCHFORD et al., 2013; ADAMO-VICH et al., 2017) quanto obtida experimentalmente (PITCHFORD et al., 2013). Há alguns artigos e bases de dados na literatura que fornecem as seções de choque para gases mais comuns em plasma como  $Ar$ ,  $O_2$  e  $N_2$ . Para elementos menos usuais, este dado é difícil de ser encontrado e pode carregar imprecisões em seus valores. Isto pode dificultar a simulações de plasmas, contudo, aproximações em expressões analíticas podem ajudar.

Outro parâmetro utilizado para descrever os processos colisionais é o livre caminho médio. Este é definido como a distância média percorrida entre duas colisões sucessivas. É definido matematicamente como função da seção de choque total  $\sigma$  (NASSER, 1971)

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n_g}, \quad (2.1)$$

onde  $n_g$  é a densidade de partículas. A seção de choque total corresponde à soma das seções de choque de todas as colisões possíveis ( $\sigma = \sigma_{el} + \sigma_{exc} + \sigma_{ion} + \dots$ ). Os subscritos *el*, *exc* e *ion* denotam as colisões elásticas, de excitação e ionização, respectivamente. O produto  $\sigma n_g$  representa o número de colisões por unidade de comprimento (NASSER, 1971).

Portanto, para calcular a taxa com que uma reação acontece é necessário saber qual a probabilidade dela acontecer. Além disso, a taxa também depende da quantidade de partículas presentes no plasma de cada espécie reagente. Assim, a taxa de reação  $Q$  de uma colisão  $r$  na qual os reagentes são as espécies  $i$  e  $j$  é definida como

$$Q_r = k_r n_i n_j, \quad (2.2)$$

onde  $k_r$  é a constante de reação,  $n_i$  e  $n_j$  são as densidades das espécies  $i$  e  $j$ , respectivamente. A constante de reação para impacto eletrônico, por sua vez, é definida como

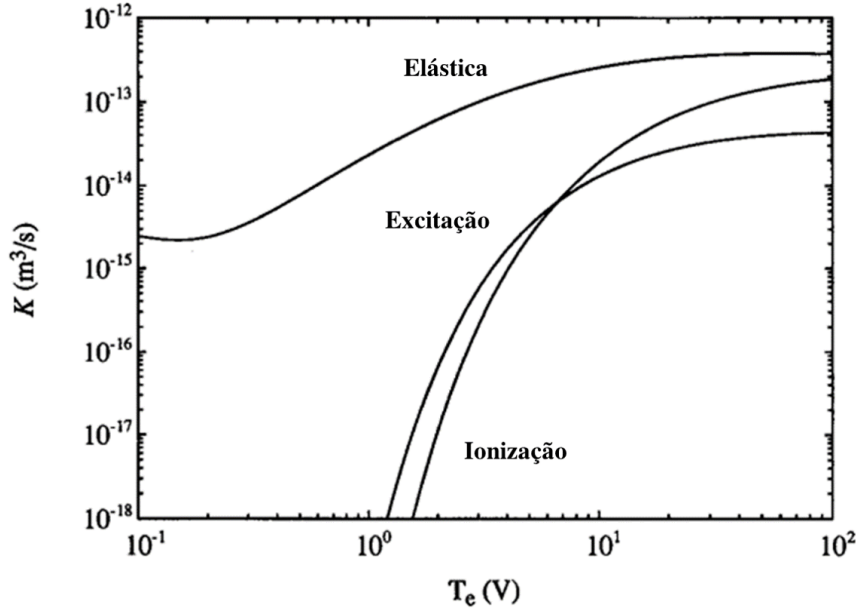
$$k_r(T_{eff}) = \left( \frac{2q}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{\epsilon_{th}}^{\infty} \sigma_r(\epsilon) f(\epsilon) \sqrt{\epsilon} d\epsilon, \quad (2.3)$$

onde  $q$  é a carga fundamental,  $\epsilon$  e  $m_e$  são a energia cinética e a massa dos elétrons, respectivamente. A expressão é função da seção de choque,  $\sigma_r(\epsilon)$ , que depende da energia como mostra a figura 2.2, e da função distribuição de energia dos elétrons (FDEE),  $f(\epsilon)$ .  $T_{eff}$ , na equação é a temperatura efetiva dos elétrons, definição utilizada para plasmas que não seguem a FDEE maxwelliana (CASAS-VÁZQUEZ; JOU, 2003).

Em plasmas frios, os elétrons geralmente possuem uma energia média inferior às energias limiares de reações como ionização e excitação ( $\epsilon_{th-ion} = 15,76 \text{ eV}$  e  $\epsilon_{th-exc} = 11,56 \text{ eV}$  para o *Ar* (HUO, 2013; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Contudo, o que faz com que essas reações aconteçam é o fato de que os elétrons não possuem todos energia igual a energia média. A energia está distribuída na população eletrônica. A FDEE é o que descreve esta distribuição (será discutida em mais detalhes na seção 2.1.2).

Portanto, para obter a constante de reação é necessário conhecer a FDEE que caracteriza o plasma e a seção de choque da reação e integrar a equação 2.3 no intervalo de energia no qual a seção de choque não é nula, ou seja, a partir da energia limiar até o infinito. A figura 2.3 mostra as constantes de reação para o *Ar* calculadas utilizando as seções de choque da figura 2.2 e considerando uma FDEE maxwelliana. Para reações químicas entre elétrons e espécies pesadas comuns, como *Ar* e *O<sub>2</sub>*, é possível encontrar na literatura suas constantes de reação adquiridas através do *fitting* de curvas utilizando a função distribuição de Maxwell-Boltzmann

Figura 2.3 – Constantes de reação de ionização, excitação e elástica para argônio.



Fonte: Adaptado de (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

(LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Assim, o estudo dos processos colisionais em um plasma maxwelliano não requer obrigatoriamente o uso direto da seção de choque, tornando-se um pouco mais simples.

### 2.1.2 Função distribuição de energia

Para estudar a química do plasma é necessário conhecer como a energia está distribuída na população eletrônica. Esta informação é dada pela função distribuição de energia dos elétrons. Consequentemente a FDEE é um dos principais parâmetros que caracteriza a descarga (DRUYVESTEYN; PENNING, 1940). A FDEE pode ser obtida experimentalmente com a sonda eletrostática de Langmuir (HARRY, 2010; RICHTER et al., 2004; SAGAS J. C.; PESSOA; MACIEL, 2018). A FDEE mais conhecida na Física e também amplamente utilizada no estudo de plasmas é a de Maxwell-Boltzmann. Ela é obtida da teoria cinética considerando um *ensemble* composto por  $N$  partículas de um gás ideal se movendo aleatoriamente, colidindo entre si e em equilíbrio térmico a uma temperatura  $T$  (NUSSENZVEIG, 2014; CHABERT; BRAITHWAITE, 2011; NASSER, 1971). Contudo, é possível aplicá-la ao estudo de descargas elétricas, principalmente na descrição cinética dos elétrons. Matematicamente, a FDEE normalizada é definida como

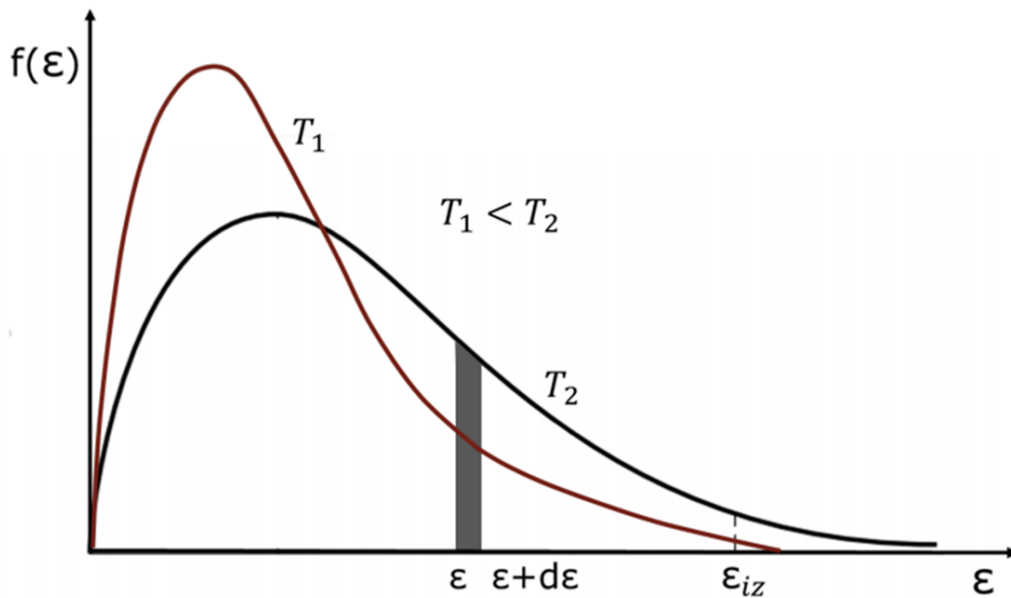
$$f(\varepsilon)_{MB} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\varepsilon^{1/2}}{T_e^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T_e}\right), \quad (2.4)$$

com a temperatura em  $eV$ . A função maxwelliana possui a forma apresentada na figura 2.4(a). Sua forma é diretamente afetada pela temperatura (fig. 2.4(a)) (NUSSENZVEIG, 2014). A grandeza  $f(\epsilon)d(\epsilon)$  é o número de partículas (ex. elétrons) com energia cinética entre  $\epsilon$  e  $\epsilon + d\epsilon$  (REIF, 2009). O aumento da temperatura de  $T_1$  para  $T_2$  alarga a distribuição. Fisicamente isso significa que a energia média é maior e que o número de elétrons com baixas energias diminuiu, aumentando a população de alta energia. A energia cinética média é função da temperatura e para elétrons (partícula com três graus de liberdade) é definida como (GUDMUNDSSON, 2001).

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}T_e, \quad (2.5)$$

novamente com a temperatura em  $eV$ .

Figura 2.4 – Distribuição de energia de Maxwell-Boltzmann para duas temperaturas diferentes  $T_1$  e  $T_2$ , sendo  $T_1 < T_2$ .



Fonte: Adaptado de (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

Em plasmas com baixas densidades, a distribuição de energia tende a diferir da distribuição de Maxwell-Boltzmann, sendo então chamada não-maxwelliana (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). A distribuição de Druyvesteyn ou uma distribuição bi-maxwelliana podem ser observadas em alta e baixa pressão, respectivamente (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). A distribuição bi-maxwelliana (fig. 2.4(b)) pode ser interpretada como a soma de duas distribuições maxwellianas com temperaturas diferentes (TONELI, 2016). O plasma possui duas populações de elétrons com temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  que correspondem a elétrons frios e quentes, respectivamente (ČADA; GUDMUNDSSON; LUNDIN, 2020). Esta distribuição pode aparecer tanto em descargas *DC magnetron* (SHERIDAN; GOECKNER; GOREE, 1991;

SIGURJONSSON; GUDMUNDSSON, 2008; SAGAS J. C.; PESSOA; MACIEL, 2018) quanto pulsadas (SEO et al., 2005).

A distribuição de Druyvesteyn começa a aparecer com o aumento da pressão em plasmas (GODYAK; PIEJAK, 1990; GUDMUNDSSON, 2001; CORR; GOMEZ; GRAHAM, 2012) e pode ser observada em descargas indutivas (GUDMUNDSSON; KIMURA; LIEBERMAN, 1999), cátodo oco (BEHLMAN, 2009), *magnetron* pulsado (GUDMUNDSSON; ALAMI; HELMERSSON, 2001) e RF (Rádio Frequência) (GODYAK; PIEJAK, 1990). Ela é obtida para uma descarga em um gás na qual os elétrons possuem uma temperatura muito maior do que as demais espécies (DRUYVESTEYN; PENNING, 1940; BEHLMAN, 2009). A distribuição de energia de Druyvesteyn normalizada é definida pela equação 2.6 (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; BEHLMAN, 2009),

$$f(\epsilon)_D = 0,5648 \frac{\epsilon^{1/2}}{T_{eff}^{3/2}} \exp \left[ -0,243 \left( \frac{\epsilon}{T_{eff}} \right)^2 \right]. \quad (2.6)$$

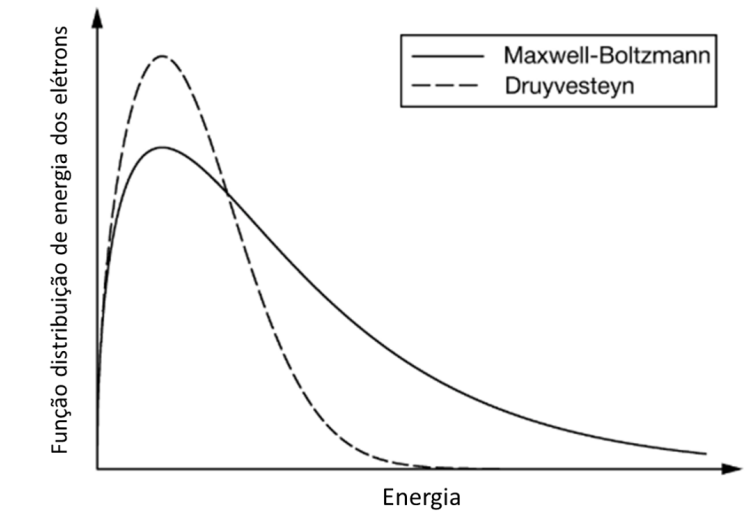
A energia cinética média é obtida pela mesma equação da distribuição de Maxwell-Boltzmann, eq. 2.5, mas usando a temperatura efetiva. Contudo, para uma mesma temperatura eletrônica as distribuições possuem formas diferentes (fig. 2.5). A população de elétrons de alta energia é menor e a de baixa energia é maior na FDEE de Druyvesteyn. Em um plasma, o aumento da pressão faz crescer o número de colisões, assim, os elétrons de altas energias capazes de causar colisões inelásticas perdem energia. Consequentemente, a população de baixa energia é maior. Por isso, que a FDEE de Druyvesteyn descreve este tipo de plasma (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Em resumo, sua população diminui em relação aos plasmas a baixa pressão que seguem a distribuição maxwelliana (fig. 2.5).

Mesmo havendo diferentes funções distribuições, quando se trata do modelamento de um plasma a FDEE acaba sendo usualmente aproximada para a função maxwelliana. Ela se torna a primeira tentativa devido a facilidade de obter dados, como as constantes de reação, e expressões matemáticas em relação às demais distribuições. É a FDEE mais comum e os principais estudos na física de plasmas foram desenvolvidos a partir dela. Contudo, esta não é a melhor aproximação para alguns tipos de descargas elétricas, não descrevendo os resultados obtidos experimentalmente. Para poder verificar os efeitos das diferentes FDEE's, utiliza-se uma função distribuição genérica (GUDMUNDSSON, 2001),

$$f(\epsilon) = c_1 \epsilon^{1/2} \exp(-c_2 \epsilon^x), \quad (2.7)$$

onde  $\epsilon$  é a energia cinética dos elétrons e o parâmetro  $x$  define a FDEE. Para  $x = 1$  a equação 2.7 descreve a FDEE de Maxwell-Boltzmann,  $x = 2$  a de Druyvesteyn e  $x = 0,5$  pode ser aproximada a uma bi-maxwelliana (TONELI, 2016). Os parâmetros  $c_1$  e  $c_2$  são definidos como

Figura 2.5 – Comparação entre as distribuições de Maxwell - Boltzmann e Druyvesteyn para a mesma temperatura média.



Fonte: Adaptado de (ROTH, 2012)

$$c_1 = \frac{x}{\langle \epsilon \rangle^{3/2}} \frac{[\Gamma(\xi_2)]^{3/2}}{[\Gamma(\xi_1)]^{5/2}} \quad (2.8)$$

e,

$$c_2 = \frac{1}{\langle \epsilon \rangle^x} \left[ \frac{\Gamma(\xi_2)}{\Gamma(\xi_1)} \right]^x, \quad (2.9)$$

com  $\xi_1 = 3/2x$ ,  $\xi_2 = 5/2x$ ,  $\Gamma(\xi)$  é a função gamma e  $\langle \epsilon \rangle$  a energia média definida pela equação 2.5.

Para  $x = 0,5$ , a função distribuição possui uma concavidade positiva podendo ser aproximada a uma bi-maxwelliana (TONELI, 2016). Além disso, é a que apresenta a maior população de elétrons com altas energias em relação às demais distribuições. Devido a isto, acaba sendo observada em plasmas a baixas pressões e com menores densidades (TONELI, 2016). Aumentando  $x$  para valores iguais ou maiores do que 1,0, a concavidade da curva muda. A população de elétrons muito energéticos decresce, mas há pouca variação na população de baixa energia para  $x \geq 1$ .

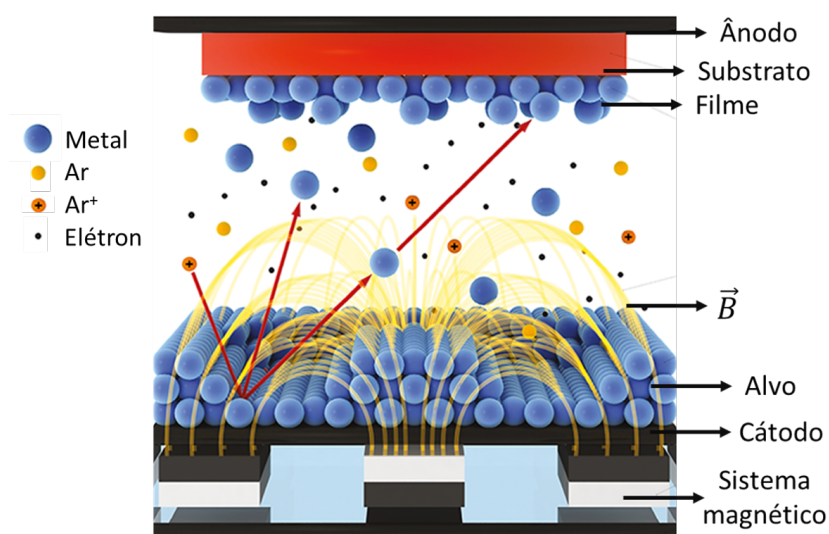
## 2.2 DESCARGA MAGNETRON

A descarga *magnetron* tem sua principal aplicação na deposição de filmes finos, sendo uma das técnicas mais utilizadas para esse fim (DEPLA, 2008). Os alvos mais comuns são os metálicos como *Al*, *Ti*, *Cu*, *W* e várias ligas (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Utilizando um gás reativo, como *O<sub>2</sub>* e *N<sub>2</sub>*, ainda é possível formar filmes compostos como óxidos



e nitretos (DEPLA, 2008). Esta técnica consiste no arrancamento de átomos de um alvo por bombardeamento iônico (GREENE, 2017). Os átomos arrancados se depositam no substrato, que pode ou não ser o ânodo do sistema, e nas paredes do reator formando um filme. A figura 2.6 mostra um esquema do processo. Os íons são produzidos em um plasma, geralmente de Ar, e acelerados na bainha catódica (veja seção 2.2.1) em direção ao alvo, que é o cátodo do sistema.

Figura 2.6 – Sistema *magnetron sputtering*.



Fonte: Adaptado de (VISUAL SCIENCE, 2008).

Quando o íon colide com o alvo ele causa um processo de colisões em cascata que pode provocar a liberação de átomos do material (THOMPSON, 2002). Além disto, diversos outros processos podem acontecer. Entre eles está a liberação de elétrons da superfície (ANDERS, 2017). Estes são chamados de elétrons secundários. Eles são ejetados do alvo e acelerados em direção ao plasma através da bainha catódica (CHABERT; BRAITHWAITE, 2011), chegando no plasma com energias elevadas. Eles causam reações químicas e são fortemente responsáveis pela manutenção da descarga, pois possuem energia suficiente para ionizar e também transferem energia para os demais elétrons do plasma (ANDERS, 2017).

Tanto os átomos ejetados quanto os íons neutralizados e refletidos no alvo causam um efeito conhecido como vento de *sputtering*. Estes átomos possuem alta energia cinética e colidem com o gás. Na colisão, transferem energia e momento, "empurrando" os átomos do gás para a região longe do cátodo. Isto resulta na rarefação do gás próximo ao alvo (ROSSNAGEL, 1988).

No *magnetron* o plasma é magneticamente confinado. O campo magnético é produzido próximo ao alvo por um conjunto de ímãs inseridos atrás dele (fig. 2.6). Este campo confina os elétrons secundários na região adjacente ao alvo, o que eleva a taxa de ionização no plasma e,

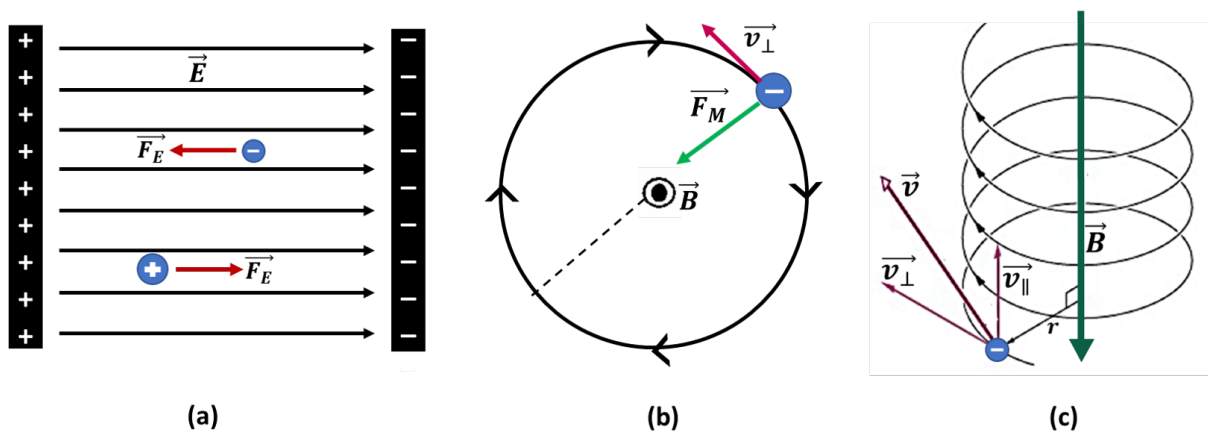
consequentemente, aumenta o número de átomos arrancados (WINDOW; SAVVIDES, 1986; MUSSCHOOT et al., 2007). Diferentes configurações magnéticas produzem diferentes confinamentos, ou seja, diferentes distribuições do plasma no espaço dentro do reator (WINDOW; SAVVIDES, 1986).

A presença do campo magnético afeta o movimento dos elétrons e torna mais complexo o estudo da dinâmica das partículas desta espécie. Os elétrons sofrem a ação de um campo elétrico externo,  $\vec{E}$ , e um magnético,  $\vec{B}$ . Considerando os dois campos atuando sobre uma carga  $q$  com velocidade  $\vec{v}$ , temos que a força resultante,  $\vec{F}$ , é a força de Lorentz (NUSSENZVEIG, 2015).

$$\vec{F} = q\vec{E} + q(\vec{v} \times \vec{B}). \quad (2.10)$$

O primeiro termo do lado direito corresponde a força elétrica,  $\vec{F}_E$ , que acelera as partículas carregadas, íons e elétrons, na direção do campo elétrico (fig. 2.7(a)). Já a força magnética,  $\vec{F}_M$ , segundo termo do lado direito, é perpendicular ao campo magnético e apenas a componente perpendicular da velocidade em relação a  $\vec{B}$  é afetada. Consequentemente, a força magnética não realiza trabalho. Assim, a energia cinética das partículas não varia sob a ação da força magnética. No entanto, as partículas carregadas sofrem um desvio no seu deslocamento realizando um movimento circular de raio  $r$  em torno da linha de campo (fig. 2.7(b)) (NUSSENZVEIG, 2015). O raio da órbita é definido como raio de Larmor (HARRY, 2010). O movimento resultante do elétron devido ao campo magnético é helicoidal (fig. 2.7(c)).

Figura 2.7 – Movimento do elétron sob a ação de um campo elétrico (a) e um campo magnético (b) e (c).

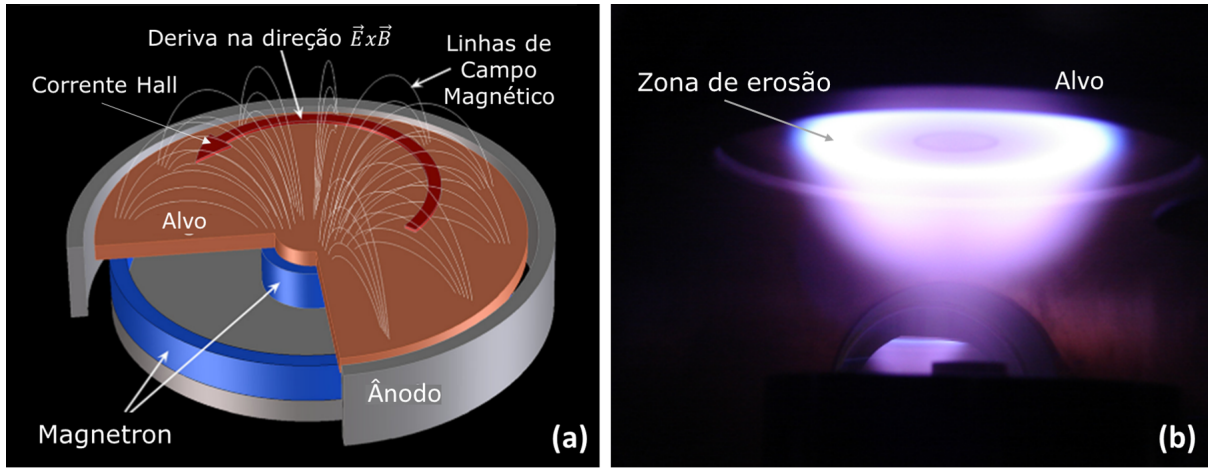


Fonte: Adaptado de (HALLIDAY, 2016).

Portanto, o elétron é acelerado no sentido contrário ao campo elétrico e realiza um movimento helicoidal em torno do campo magnético. Quando  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  são paralelos os elétrons são acelerados devido ao campo elétrico e o passo da hélice aumenta ou diminui ao longo do tempo.

Já quando os campos possuem um ângulo diferente de zero entre eles, o elétron adquire uma componente da velocidade,  $\vec{v}_d$ , na direção perpendicular a  $\vec{B}$  e  $\vec{E}$ , ou seja na direção  $\vec{E} \times \vec{B}$ . Este movimento de deriva dá origem a uma corrente elétrica no plasma, a chamada corrente Hall (THORNTON, 1978; ROSSNAGEL; KAUFMAN, 1987; GUDMUNDSSON; LUNDIN, 2020). como mostra a figura 2.8(a). Esta corrente circula em frente a zona de erosão, região na qual a taxa de *sputtering* é maior (GUDMUNDSSON; LUNDIN, 2020). A região onde circula a corrente Hall é a mais luminescente da descarga (fig. 2.8(b)).

Figura 2.8 – (a) Corrente Hall produzida devido ao movimento de deriva dos elétrons na direção  $\vec{E} \times \vec{B}$ . (b) Plasma gerado no sistema *magnetron sputtering*. A região mais clara dá origem a zona de erosão do alvo



Fonte: Adaptado de (ANDERS, 2017) e (RECCO, 2008).

O campo magnético reduz a difusão de elétrons para as paredes. Na descarga *magnetron*, os elétrons podem difundir ao longo (paralelamente) ou através (perpendicularmente) do campo magnético (CHEN, 1984). Devido ao desenho usual das linhas de campo, a difusão para longe do cátodo em direção ao ânodo e às paredes é através do campo magnético. O mecanismo esperado para a difusão perpendicular a  $\vec{B}$  são colisões com os átomos do gás. No entanto, o coeficiente de difusão observado experimentalmente excede o previsto por este mecanismo. Esta difusão através do campo magnético ficou então conhecida como difusão anômala (ou de Bohm), sendo observada pela primeira vez por Bohm em 1946. Atribuiu-se o mecanismo de difusão a efeitos de turbulência e oscilações de campo elétrico (BULTINCK et al., 2010).

O fluxo de elétrons,  $\Gamma_{e\perp}$ , perpendicular ao campo magnético pode ser escrito como (CHEN, 1984)

$$\vec{\Gamma}_{e\perp} = -\mu_{e\perp} n_e \vec{E} + D_{e\perp} \vec{\nabla} n_e, \quad (2.11)$$

onde  $n_e$  é a densidade de elétrons,  $\mu_{e\perp}$  é a mobilidade eletrônica perpendicular a  $\vec{B}$  e  $D_{e\perp}$  o coeficiente de difusão perpendicular a  $\vec{B}$ . Para a difusão anômala, o coeficiente de difusão é definido como

$$D_{e\perp} = \gamma \frac{k_b T_e}{qB}, \quad (2.12)$$

onde  $\gamma$  um coeficiente menor do que um (CHEN, 1984). Este pode ser escrito como  $\gamma = 1/\omega_{ge}\tau_c$ , onde  $\omega_{ge}$  é a frequência angular de rotação em torno de  $\vec{B}$  e  $\tau_c$  é o tempo entre duas colisões sucessivas (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Bohm obteve empiricamente o valor  $\frac{1}{16}$  para  $\gamma$ .

Para gerar a descarga, uma fonte de tensão é utilizada para fornecer energia ao sistema. A descarga *magnetron* apresenta curvas corrente-tensão características ( $I_d \times U_d$ ). Estas possuem alta razão  $dI_d/dU_d$  (ROSSNAGEL; KAUFMAN, 1988; MUSSCHOOT et al., 2007). Isto pode ser observado na figura 2.9. Com uma pequena variação na tensão ocorre uma grande variação na corrente. Thorthon propôs uma equação empírica que descreve estas curvas (THORNTON, 1978)

$$I_d = kV_d^n, \quad (2.13)$$

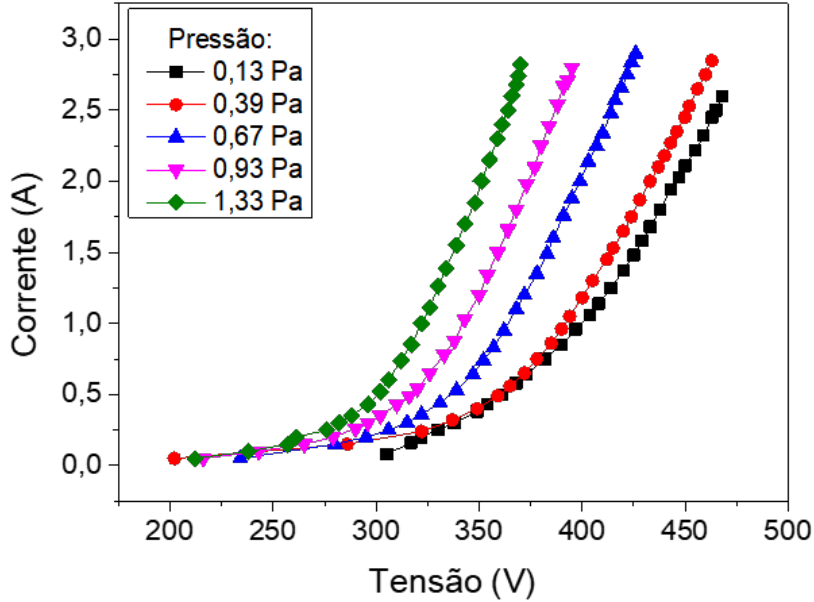
onde  $k$  e  $n$  são constantes que dependem das características do processo: gás de trabalho, pressão, material do alvo, geometria do sistema e configuração do campo magnético (SAGÁS; FONTANA; MACIEL, 2011).

### 2.2.1 Regiões da descarga

Para estudar a química da descarga *magnetron*, faz-se necessário dividi-la basicamente em três regiões com características diferentes: o volume do plasma, a bainha catódica e a região de ionização (fig. 2.10). O volume do plasma é a região quasi-neutra com campo elétrico pequeno. A bainha catódica é a interface entre o plasma e o alvo. Já a região de ionização é uma pré-bainha estendida (HUO et al., 2017; SAGAS J. C.; PESSOA; MACIEL, 2018), sendo a transição do plasma para a bainha catódica.

A descarga *magnetron* gera um plasma frio não-térmico, ou seja, os elétrons possuem uma temperatura muito maior do que os íons. Assim, quando o plasma encontra uma superfície isolada, o fluxo inicial de elétrons é maior que o de íon. Surge, então, um campo elétrico que retarda os elétrons e acelera os íons, igualando o fluxo de cargas positivas e negativas para a superfície, pois a corrente líquida precisa ser nula, uma vez que a superfície está isolada de qualquer circuito (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Consequentemente, a superfície

Figura 2.9 – Curvas corrente - tensão experimentais da descargas *magnetron* para diferentes pressões do gás de trabalho (Ar).



Fonte: Elaborado pela autora.

fica polarizada negativamente em relação ao plasma (potencial flutuante). Esta região é chamada de bainha de plasma (CHAPMAN, 1980), que neste caso, é um espaço de carga negativo.

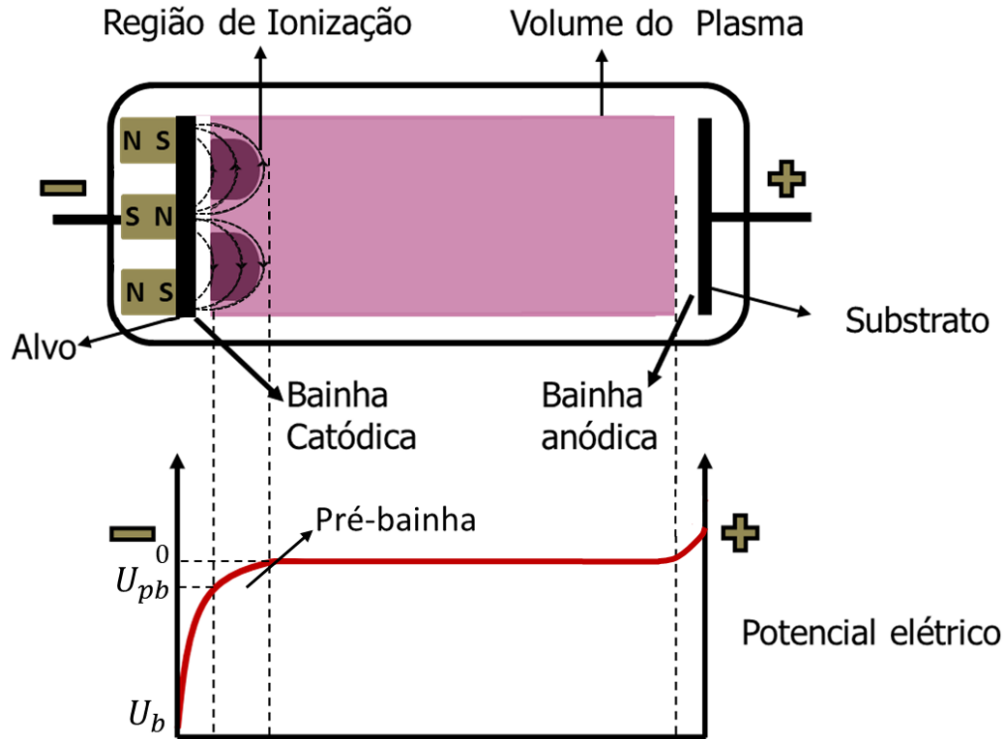
Na bainha fica a maior parte da queda de potencial do plasma. Mas uma parte do potencial se estende para a pré-bainha. Esta é a interface entre a bainha e o volume do plasma (fig. 2.10). Para que se forme o espaço de carga negativo, os íons são acelerados na pré-bainha. Esta condição é dada pelo critério de Bohm (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005), sendo a velocidade mínima que os íons precisam ter para satisfazer este critério, a chamada velocidade de Bohm,  $u_s$

$$u_s = \left( \frac{k_b T_e}{M_i} \right)^{1/2}, \quad (2.14)$$

onde  $M_i$  é a massa do íon (CHEN, 1984) e a temperatura está em K. A equação 2.14 é obtida considerando que os elétrons obedecem a função distribuição de energia de Maxwell-Boltzmann (TONELI, 2016).

A bainha próxima ao alvo é chamada de bainha catódica (fig: 2.10). Nela, o fluxo de cargas para a superfície não é nulo, pois o alvo é polarizado negativamente e possui uma corrente líquida igual a corrente da descarga. Contudo, há também uma queda de potencial na bainha com a função de blindar a perturbação gerada pelo alvo e restaurar a neutralidade no volume do plasma. A queda de potencial na bainha,  $U_{sh}$ , equivale a cerca de 80% a 90% do potencial

Figura 2.10 – Regiões da descarga magnetron. Onde  $U_{RI}$  e  $U_{sh}$  são a queda de potencial na pré-bainha e na bainha, respectivamente.



Fonte: Elaborado pela autora.

elétrico aplicado à descarga,  $U_d$ , (ANDERS, 2017). Na bainha catódica, os elétrons secundários emitidos do alvo são acelerados em direção ao volume do plasma e os íons são acelerados no sentido oposto atingindo o alvo com alta energia.

Portando, em descargas *magnetrons* cerca de 10% a 20% do potencial da descarga fica na pré-bainha,  $U_{RI}$  (BRADLEY; THOMPSON; GONZALVO, 2001; SAGAS J. C.; PESSOA; MACIEL, 2018), o que é um valor maior do que o observado para descargas sem campo magnético. Por isto, em *magnetrons* se usa o termo pré-bainha estendida. Há poucos trabalhos sobre pré-bainhas estendidas (BRADLEY; THOMPSON; GONZALVO, 2001; HUO et al., 2017; SAGAS J. C.; PESSOA; MACIEL, 2018). A região da pré-bainha estendida coincide com a região onde o plasma é mais denso (e onde circula a corrente Hall). Devida a alta taxa de ionização nesta pré-bainha ela também é chamada de região de ionização, correspondendo a região com brilho mais intenso em frente à zona de erosão do alvo na figura 2.8(b).

### 3 MODELAGEM DO PLASMA

Para estudar a química do plasma, o modelo desenvolvido precisa conter as espécies presentes na descarga e as reações que podem ocorrer entre elas. Na literatura há dois tipos principais de modelos, os vindos da teoria cinética, como o PIC, e os decorrentes da teoria de fluidos (ALVES et al., 2018). Para alguns tipos de plasmas, o modelo cinético pode ser algo complexo devido ao elevado número de espécies e reações. Como alternativa há o modelo global, um modelo simples que permite estimar os valores médios dos parâmetros do plasma.

#### 3.1 MODELO GLOBAL

Desenvolvido por Lee, Lieberman e colaboradores (LEE et al., 1994; LEE C.; LIEBERMAN, 1995), o modelo global também é conhecido como modelo zero-dimensional por não considerar a variação espacial dos parâmetros simulados. Isto torna-se uma vantagem do modelo por necessitar de pouco recurso computacional, podendo ser aplicado a descargas quimicamente complexas (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Contudo, também é uma limitação pois fornece apenas os valores médios das grandezas na região analisada, que precisa ser considerada uniforme (LEE et al., 1994).

O modelo global foi desenvolvido a partir da teoria de fluidos e usa as equações de transporte obtidas dos momentos da equação de Boltzmann (HAGELAAR; PITCHFORD, 2005). A equação de Boltzmann é dada pela expressão

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c, \quad (3.1)$$

onde  $f = f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  é a função distribuição de um gás composto por partículas de massa  $m$  e que sofre a ação de uma força externa  $\vec{F}$  (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; NASSER, 1971). Esta equação mostra como a função distribuição varia no tempo e no espaço. O primeiro termo do lado esquerdo dá a variação explícita da função distribuição com o tempo. O segundo termo está ligado às variações espaciais da função, sendo relacionado a velocidade das partículas. O terceiro termo reflete o efeito da força sobre as velocidades das partículas. Já o termo do lado direito é o termo colisional, evidenciando que a função distribuição pode variar com a troca de momento e energia nas colisões, assim como com a criação e perda de espécies em colisões (NASSER, 1971). A rigor, cada espécie constitui um fluido e há uma equação de Boltzmann para os elétrons, uma para os íons e uma para o gás neutro. No entanto, como o gás possui uma distribuição maxwelliana e os íons tendem também a ter uma distribuição maxwelliana em equilíbrio com o gás, as atenções são voltadas para os elétrons.

Como dito, as equações do modelo global são obtidas a partir dos momentos da equação de Boltzmann (CHABERT; BRAITHWAITE, 2011). A partir da integração de todos os termos da equação (3.1) no espaço de velocidades (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005) é obtida a equação da continuidade que descreve a conservação de partículas e corresponde ao momento de ordem zero da equação de Boltzmann,

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (n\vec{u}) = G - L, \quad (3.2)$$

onde  $n$  é a densidade de partículas,  $\vec{u}$  a velocidade média (velocidade de deriva do fluido de elétrons). Os termos do lado esquerdo da equação correspondem à variação temporal e espacial da densidade da espécie.  $G$  e  $L$  correspondem respectivamente às taxas de criação e perda das partículas através de colisões.

O primeiro momento da equação de Boltzmann é obtida multiplicando a equação 3.1 por  $m\vec{v}$  e integrando sobre todo o espaço de velocidades (LOUREIRO; AMORIM, 2016). Com isso se obtém a equação para o momento linear do fluido dada por

$$mn \left[ \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \right] = qn\vec{E} - \nabla p - mn\nu_m \vec{u}, \quad (3.3)$$

onde  $\vec{E}$  é o campo elétrico,  $p$  é a pressão,  $m$  a massa e  $\nu_m$  a frequência de transferência de momento. Esta equação representa o equilíbrio de forças que agem sobre o fluido (CHABERT; BRAITHWAITE, 2011). O lado esquerdo representa as variações temporal e espacial do momento. Já o direito, à contribuição das forças atuando no sistema: força de Lorentz, gradiente de pressão e o momento transferido nas colisões.

A conservação de energia, o segundo momento da equação de Boltzmann, é obtida através da multiplicação da equação (3.1) pela energia cinética  $\frac{1}{2}mv^2$  e integração sobre todo o espaço de velocidades (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2}p \right) + \nabla \cdot \left( \frac{3}{2}p\vec{u} \right) + p\nabla \cdot \vec{u} + \nabla \cdot \vec{q} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2}p \right) \Big|_c, \quad (3.4)$$

onde  $\frac{3}{2}p$  é a densidade de energia térmica em  $J/m^3$ ,  $\frac{3}{2}p\vec{u}$  é o fluxo de energia macroscópico em  $W/m^2$ ,  $p\nabla \cdot \vec{u}$ , em  $W/m^2$ , fornece o aquecimento ou resfriamento do fluido devido a compressão ou expansão do seu volume e  $\vec{q}$ , em  $W/m^2$ , é o vetor fluxo de calor que descreve o fluxo de energia microscópico (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). O termo do lado direito refere-se a troca de energia durante colisões. Para a maioria das descargas em estado estacionário, o fluxo de energia macroscópico é balanceado pelas colisões (CHEN, 1984; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005), assim a equação 3.4 pode ser simplificada para a equação 3.5



$$\nabla \cdot \left( \frac{3}{2} p \vec{u} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2} p \right) \Big|_c. \quad (3.5)$$

A partir das equações de conservação de partículas e energia (eqs. 3.2 e 3.5) pode-se obter as equações do modelo global. A equação de conservação de momento não é utilizada pois nenhuma movimentação do fluido é considerada. Na equação da continuidade (eq. 3.2), o segundo termo do lado esquerdo é reescrito, tornando implícita a variação espacial da densidade de partículas. Com isso, é obtida a equação de balanço de partículas do modelo

$$\frac{\partial n_x}{\partial t} = G - L \pm D_x, \quad (3.6)$$

onde  $n_x$  é a densidade da espécie  $x$ , em  $m^{-3}$ ,  $G$  e  $L$  são as taxas de ganho e perda de partículas através de colisões e  $D_x$  é taxa líquida de ganho/perda da espécie devido ao fluxo de partículas por difusão ou outro processo. Os fluxos podem tanto contribuir para o aumento da população quando para a sua diminuição, dependendo das condições. Todos os termos da equação tem como unidade  $m^{-3}s^{-1}$ . A equação de balanço de partículas fornece a densidade das espécies em função do tempo. Podemos expressar esta equação como

$$\frac{\partial n_x}{\partial t} = \frac{Q_x}{V} - k_{bomb} n_x + \sum_i k_i n_i n_m - \sum_j k_j n_n n_x \pm \Gamma_x \frac{S}{V}, \quad (3.7)$$

onde  $Q_x$  é a taxa de entrada de partículas da espécie  $x$  em moléculas/s ( $Q_x = 4,48310^{17} Q_{scm}$ ),  $V$  é o volume da região ocupada pelo plasma em  $m^3$  e  $k_{bomb}$  é a constante de bombeamento da câmara (PESSOA, 2009) em  $m^3s^{-1}$ . O terceiro e quarto termos da equação 3.7 são as taxas de produção e destruição de partículas da espécie  $x$  através de colisões. Neles,  $k_i$  e  $k_j$  são as constantes de reação de reações de ganho e perda, respectivamente. Elas são obtidas através da equação 2.3. O último termo define a taxa de ganho/perda através de uma área  $S$ , em  $m^2$ , com  $\Gamma_x$ , em partículas/ $m^2s$ , sendo o fluxo de partículas através dela.

Na equação 3.5, que trata do balanço de energia, a pressão pode ser reescrita a partir da relação isotérmica de estado. Para os elétrons temos que  $p = n_e k_b T_{eff}$  (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005) que possui unidade de densidade de energia,  $Jm^{-3}$ . Considerando que as partículas pesadas, neutros e íons, estão termalizados com o gás e que toda a energia fornecida ao plasma é absorvida pelos elétrons, define-se a densidade de energia da descarga como (PESSOA, 2009; TONELI, 2016)

$$w_\varepsilon = \frac{3}{2} p = \frac{3}{2} n_e k_b T_{eff}, \quad (3.8)$$

A taxa de variação da densidade de energia do plasma no tempo é resultado da diferença de potência absorvida e perdida pelos elétrons. Ela pode ser transferida ao plasma pela fonte e perdida através de processos colisionais e difusão. Logo, a equação de balanço de energia fica

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2} w_\epsilon \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2} n_e k_b T_{eff} \right) = \frac{P_{abs} - P_{diss}}{V}, \quad (3.9)$$

onde  $P_{abs}$  é a potência absorvida e  $P_{diss}$  é a potência dissipada pelos elétrons, ambos em  $W$ . Nesta equação  $k_b$  está em  $J/K$  e a temperatura  $T_{eff}$  está em  $K$ . Mas, ao converter  $k_b$  para  $eV/K$  e multiplicar pela temperatura em  $K$ , aparece a temperatura em  $eV$ . É comum a temperatura aparecer com esta unidade. E multiplicando-a pela carga fundamental se obtém a densidade de energia em  $Jm^{-3}$  novamente. Portanto, a densidade de energia pode ser escrita como  $w_\epsilon = 1,5 n_e q T_{eff-eV}$ . A potência absorvida corresponde a fração da potência fornecida pela fonte de tensão que é absorvida pela região estudada. Já  $P_{diss}$  é a potência perdida pelos elétrons em processos colisionais e devido a difusão deles. Assim, a potência dissipada é

$$P_{diss} = q n_e V \sum_{i=1}^n k_{ion,i} \epsilon_{c,i} + q V \langle \epsilon \rangle D_e, \quad (3.10)$$

onde  $V$  é o volume da região,  $k_{ion}^i$  é a constante de reação de ionização da espécie neutra  $i$ ,  $\epsilon_{c,i}$  é a energia colisional por par elétron-íon criado a partir da espécie  $i$  (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005),  $D_e$  é a taxa de difusão de elétrons e  $\langle \epsilon \rangle$  é a energia média que os elétrons carregam ao difundirem. As energias estão em  $eV$ . A energia colisional fornece a energia que um elétron gasta em média para realizar uma ionização, incluindo as colisões elásticas e de excitação precedentes.  $\epsilon_{c,i}$  é definido como

$$\epsilon_{c,i} = \frac{1}{k_{ion}} \left( \epsilon_{ion} + \sum_{j=1}^{n_{ex}} k_{ex,j} \epsilon_{ex,j} + k_{el} \frac{3m_e}{M} T_e \right), \quad (3.11)$$

com  $k_{ex,j}$  e  $\epsilon_{ex,j}$  sendo, respectivamente, a constante de excitação e a energia limiar de excitação do estado  $j$ . O último termo corresponde à energia perdida em colisões elásticas com o gás,  $k_{el}$  é a constante de reação elástica. Na equação 3.11 a temperatura está em  $eV$ .

Portanto, o modelo global consiste de uma equação de balanço de partículas para cada espécie pesada  $n_x$  (eq. 3.7), e uma equação de balanço de energia para os elétrons (eq. 3.9) presentes no plasma. A densidade de elétrons é calculada a partir da quasineutralidade (eq. 4.4).

As equações diferenciais do modelo são resolvidas autoconsistentemente e são fortemente acopladas (PESSOA, 2009). O modelo fornece a variação temporal das densidades das espécies a partir do balanço de partículas que depende das taxas de difusão e de reação. Estas dependem das densidades e das constantes de reações que são funções da temperatura dos elétrons. A

temperatura dos elétrons, por sua vez, é obtida a partir do balanço de energia que depende da densidade de elétrons calculada a partir da densidade das espécies carregadas. Logo, uma variação na densidade de uma espécie afeta as taxas de reações que ela participa e consequentemente, as densidades das outras espécies e a temperatura de elétrons também variam.

### 3.2 MODELOS GLOBAIS NA LITERATURA

O primeiro modelo global para plasma foi desenvolvido em 1994 por Lee et al (LEE et al., 1994) para descargas indutivas (ICP) de  $O_2$ . Posteriormente, em 1995, Lee e Lieberman aplicaram o modelo para descargas de  $Ar$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  e  $Ar/O_2$  (LEE C.; LIEBERMAN, 1995) e juntamente com Ashida modelaram plasmas de alta densidade de  $Ar$  e de  $Cl$  (ASHIDA; LEE; LIEBERMAN, 1995; ASHIDA; LIEBERMAN, 1997). Ao longo dos anos, estes modelos foram aperfeiçoados e modificados para cada tipo de plasma. Atualmente, há na literatura diversos modelos para descargas indutivas em diferentes gases (ZORAT; VENDER, 2000; GUDMUNDSSON et al., 2000; GUDMUNDSSON; THORSTEINSSON, 2007; THORSTEINSSON; GUDMUNDSSON, 2009; TONELI, 2016; HUO et al., 2014; LIU et al., 2015; TONELI et al., 2019), alguns para descargas capacitivas (PESSOA, 2009; PARADA et al., 2012; TONELI et al., 2013; BRANDÃO et al., 2017), entre outros.

Para a descarga *magnetron*, todos os modelos na literatura são para fontes pulsadas ou HIPIMS. Diferentemente dos modelos para descarga ICP, o modelo global para a descarga *magnetron* necessita de parâmetros de *fitting*, pois não são autoconsistentes. O primeiro modelo apresentado para a região de ionização da descarga *magnetron* foi proposto por M. Raadu em 2011 (RAADU et al., 2011). Ele apresentou o modelo conhecido como IRM (*Ionization Region Model*) o qual simula a região de ionização do plasma da descarga HIPIMS. Os pontos importantes a serem destacados neste modelo é que ele considera a velocidade de Bohm para íons na entrada da bainha, a difusão de íons é isotrópica na região e usa como parâmetro de *fitting* a fração de potência que é utilizada para aquecer os elétrons,  $F_{PWR}$ . Além disso, inclui a difusão de elétrons no balanço de energia que é igualada a difusão de íons.

Posteriormente, em cada trabalho publicado mudanças foram feitas no modelo. Paralelamente, Zheng et al. e Huo et al. publicaram novos modelos para a RI. Huo et al. (HUO et al., 2012, 2013; HUO, 2013; HUO et al., 2014) propôs algumas mudanças no modelo. Passou a considerar as espécie de argônio morno e quente e separou os elétrons em duas populações, os secundários e os produzidos nas ionizações, chamados por Huo et al. de elétrons quentes e frios, respectivamente. Também, apresentou uma equação para o parâmetro  $F_{PWR}$  e incluiu  $\beta$  como mais um parâmetro de *fitting*.  $\beta$  define a fração de íons que são atraídos pelo alvo, logo a difusão deixou de ser isotrópica. Em 2016 e 2017, Huo juntamente com Gudmundsson e

demais colaboradores publicaram um trabalho com mais algumas alterações no modelo (HUO et al., 2017). A primeira delas é que deixou de considerar que os íons entram na baina com a velocidade de Bohm, esta passou a depender da queda de potencial na região de ionização. Também, reescreveu a equação de balanço de energia de modo a não depender explicitamente da difusão de elétrons e utilizou três parâmetros de *fitting*,  $\beta$ , a queda de potencial na região de ionização,  $U_{RI}$  e  $r$ , a probabilidade de recaptura de elétrons secundários pelo alvo.

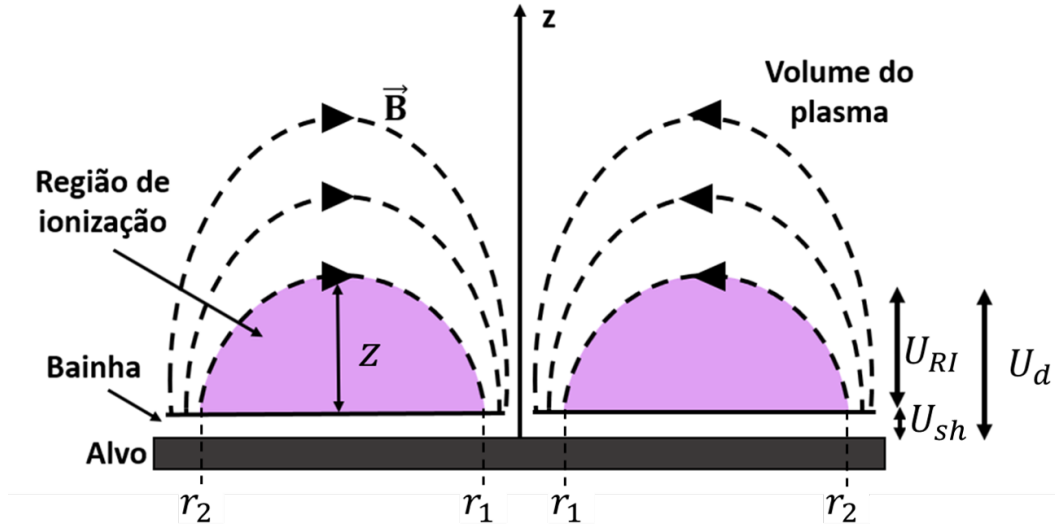
Zheng, et al. (ZHENG et al., 2015) também apresentou um modelo com várias modificações. Contudo ele faz algumas aproximações incoerentes. Ele mantém o parâmetro de *fitting*  $F_{PWR}$  e para o  $\beta$  ele apresenta uma equação em função da queda de potencial na região de ionização e da temperatura dos íons. Contudo, da maneira como ela está escrita os íons possuem uma temperatura média em torno de alguns eV, como os elétrons, o que não se observa na descarga *magnetron*. A densidade de elétrons é obtida através de uma equação de balanço de partículas na qual a difusão de elétrons é explicitada. Esta é escrita utilizando a difusão do Bohm (CHEN, 1984) na qual o fator  $\omega_{ge}\tau_c$  é o segundo *fitting* do modelo. Este fator corresponde ao valor 16 na difusão de Bohm. O fluxo de elétrons foi reescrito de modo a retirar a dependência com a variação espacial. A queda de potencial na região de ionização é calculada a partir da equação de Poisson que depende das densidade das espécies carregadas, contudo ele considera que a região de ionização é neutra e isto resultaria em  $U_{RI} \approx 0$ . Outro problema no modelo é que ele considera a energia perdida devido a difusão de íons na equação de balanço dos elétrons. Como esta equação trata apenas da energia ganha e perdida pelos elétrons, a presença deste termo é contraditória.

Entre os modelos presentes na literatura, a principal diferença entre eles está na equação de balanço de energia. Este é um campo aberto para estudos. É nesta equação que é possível explicitar o campo magnético e estudar a difusão de elétrons.

#### 4 MODELO GLOBAL PARA REGIÃO DE IONIZAÇÃO DA DESCARGA MAGNETRON

Para estudar a química do plasma gerado no processo de deposição de filmes finos por *magnetron sputtering*, um modelo global para a região de ionização foi desenvolvido. Por ser um modelo zero-dimensional, torna mais simples a modelagem deste plasma já que as variações espaciais dos campos elétrico e magnético e do movimento das partículas não são explicitamente consideradas. Porém, como esta descarga não é uniforme (veja seção 2.2.1) é necessário modelar separadamente cada região. No entanto, como o cerne da descarga é a região de ionização (uma vez que os processos de manutenção da descarga ocorrem predominantemente nesta região), os modelos se concentram nesta região (RAADU et al., 2011; HUO, 2013; ZHENG et al., 2015; GUDMUNDSSON et al., 2016; ČADA; GUDMUNDSSON; LUNDIN, 2020).

Figura 4.1 – Diagrama da geometria da região de ionização considerada no modelo. Na figura  $U_{sh}$ ,  $U_{RI}$  e  $U_d$  são as quedas de potencial na bainha, na região de ionização e o potencial da descarga, respectivamente.  $z$ ,  $r_1$  e  $r_2$  são as dimensões do semi-toróide.



Fonte: Elaborado pela autora.

A região de ionização (RI) é a pré-bainha estendida observada nesse tipo de plasma. Sua geometria é um semi-toróide de seção reta semicircular localizado próximo ao alvo em frente a zona de erosão (fig. 4.1). Este semi-toróide possui uma circunferência  $L$ ,  $z$ ,  $r_1$  e  $r_2$  são as demais dimensões (veja fig. 4.1). A área das superfícies da RI voltadas para o alvo,  $S_T$ , e para o volume do plasma,  $S_B$ , e o volume da RI,  $V_{RI}$  são dados por

$$S_T = \pi(r_2^2 - r_1^2), \quad (4.1)$$

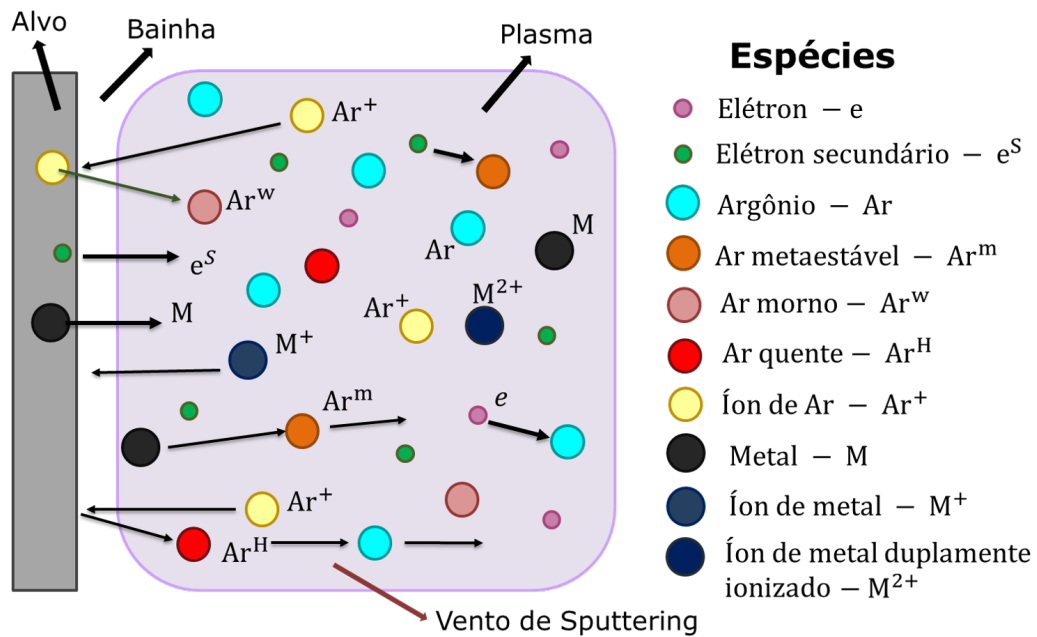
$$S_B = \pi z L, \quad (4.2)$$

$$V_{RI} = \frac{\pi z^2}{2} L. \quad (4.3)$$

#### 4.1 ESPÉCIES E REAÇÕES QUÍMICAS

O modelo foi desenvolvido para um plasma de *Ar* com alvo de *Ti*. Para o balanço de partículas, foi assumido que o plasma é composto por dez espécies (veja figura 4.2). O *Ar* neutro no estado fundamental foi dividido em diferentes espécies de acordo com sua temperatura: frios (*Ar*), mornos (*Ar<sup>w</sup>*) e quentes (*Ar<sup>H</sup>*). Além disso, o argônio pode ser ionizado produzindo *Ar<sup>+</sup>* e excitado dando origem a uma população de metaestáveis *Ar<sup>m</sup>*. O metal pode ser encontrado no estado fundamental *M* e como íons *M<sup>+</sup>* e *M<sup>2+</sup>*. Como o alvo é de titânio, logo as espécies referentes ao metal são *Ti*, *Ti<sup>+</sup>* e *Ti<sup>2+</sup>*.

Figura 4.2 – Espécies consideradas no modelo global para a região de ionização.



Fonte: Elaborado pela autora.

A população de *Ar* no estado fundamental é dividida em três devido a diferença na energia média e na origem dessas três populações (4.2). Os frios são os átomos termalizados no plasma. Já os mornos e quentes originam-se dos íons que colidiram com o alvo. Os quentes são íons neutralizados que refletiram no alvo com energias em torno de alguns elétron-volts e os mornos correspondem a íons que penetraram no alvo, foram neutralizados e difundiram para fora com energia em torno de 0,1 eV (ANDERS et al., 2011). A espécie metaestável, *Ar<sup>m</sup>*, corresponde a combinação de dois estados 4s ((*Ar*(4s[3/2]<sub>2</sub>) e *Ar*(4s'[1/2]<sub>0</sub>)). (GUDMUNDSSON et al.,

2016). Para o balanço da energia, foram utilizados 24 estados excitados, estes estão na tabela 4.1 com suas respectivas energias.

Tabela 4.1 – Metaestáveis.

Estado	Energia limiar (eV)
$Ar(4s[3/2]_2)$	11,52
$Ar(4s[3/2]_1)$	11,62
$Ar(4s'[1/2]_0)$	11,72
$Ar(4s'[1/2]_1)$	11,83
$Ar(4p[1/2]_1)$	12,91
$Ar(4p[5/2]_3)$	13,08
$Ar(4p[5/2]_2)$	13,09
$Ar(4p[3/2]_1)$	13,15
$Ar(4p[3/2]_2)$	13,17
$Ar(4p[1/2]_0)$	13,27
$Ar(4p'[3/2]_2)$	13,30
$Ar(4p'[1/2]_1)$	13,33
$Ar(4p'[1/2]_0)$	13,48
$Ar(3d[1/2]_0, 3d[1/2]_1)$	13,84
$Ar(3d[3/2]_2)$	13,98
$Ar(3d[7/2]_4)$	14,01
$Ar(3d[7/2]_3)$	14,06
$Ar(3d[5/2]_3, 5s[3/2]_1)$	14,09
$Ar(3d[3/2]_1)$	14,15
$Ar(3d'[5/2]_2)$	14,21
$Ar(3d'[5/2]_3, 3d'[3/2]_2, 5s'[1/2]_0, 5s'[1/2]_1)$	14,23
$Ar(3d'[3/2]_1)$	14,30
$Ar(4d[1/2]_1)$	14,71
$Ar(6p'[1/2]_1, 6p'[3/2]_1, 6p'[3/2]_2)$	15,21

Além das espécies atômicas, os elétrons também são divididos em duas populações, os produzidos nas ionizações, chamados apenas de elétrons nesse modelo e indicados como  $e$ , e os elétrons secundários,  $e^S$ . Assim como para o  $Ar$ , há esta divisão na população de elétrons devida a diferença de energia média entre eles que resulta em diferentes temperaturas. Os elétrons são gerados nas ionizações dos átomos presentes no plasma com temperatura em torno de alguns elétron-volts. Já os elétrons secundários são os elétrons ejetados do alvo devido ao bombardeamento iônico com temperatura média em torno de centenas de elétron-volts (HUO et al., 2017). Cabe frisar que a função distribuição para os elétrons secundários difere da distribuição dos demais elétrons, pois todos eles ganham energia ao atravessar a bainha, praticamente sem sofrer colisões.

A densidade das espécies pesadas e dos elétrons secundários são obtidas através da resolução do sistema de equações de balanço de partículas (veja seção 4.1). A densidade de elétrons, por sua vez, é obtida através da quasi-neutralidade:

$$n_e = n_{Ar^+} + n_{Ti^+} + 2n_{Ti^{2+}} - n_{eS} \quad (4.4)$$

onde  $n_{Ar^+}$ ,  $n_{Ti^+}$  e  $n_{Ti^{2+}}$  correspondem a densidade de  $Ar^+$ , de metal ionizado e duplamente ionizado,  $n_{eS}$  é a densidade de elétrons secundários.

Estas espécies presentes no plasma podem colidir entre si. Reações acontecem nas quais partículas são criadas ou destruídas. Para esta descarga elétrica, as reações consideradas estão na tabela 4.2. Elas são as mesmas utilizadas por Huo et al. em seu modelo para descarga *magnetron* pulsada (HUO et al., 2017).

Tabela 4.2 – Reações químicas consideradas no modelo entre espécies pesadas, neutros e íons, e elétrons e entre íons e neutros. As constantes de reação foram calculadas utilizando a equação 2.3.

n°	Reações	Constante de reação (elétrons) ( $m^3 s^{-1}$ )	Constante de reação (elétrons secundários) ( $m^3 s^{-1}$ )
R1	$e + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e$	$k_{iz-Ar}$	$k_{iz-Ar}^S$
R2	$e + Ar^m \rightarrow Ar^+ + 2e$	$k_{iz-Arm}$	$k_{iz-Arm}^S$
R3	$e + Ar \rightarrow Ar^m + e$	$k_{ex-m}$	$k_{ex-m}^S$
R4	$e + Ar \rightarrow Ar + e$	$k_{el-Ar}$	$k_{el-Ar}^S$
R5	$e + Ar^m \rightarrow Ar + e$	$k_{dex-Ar}$	$k_{dex-Ar}^S$
R6	$e + Ti \rightarrow Ti^+ + 2e$	$k_{iz-Ti}$	$k_{iz-Ti}^S$
R7	$e + Ti^+ \rightarrow Ti^{2+} + 2e$	$k_{iz2-Ti}$	$k_{iz2-Ti}^S$
R8	$e + Ti \rightarrow Ti + e$	$k_{el-Ti}$	$k_{el-Ti}^S$
R9	$Ar^+ + Ti \rightarrow Ar + Ti^+$	$k_{chexc} = 1 \times 10^{-15}$	
R10	$Ar^m + Ti \rightarrow Ar + Ti^+ + e$	$k_p = 3,17 \times 10^{-15}$	
R11	$e + Ar \rightarrow Ar^i + e$	$k_{ex-i}$	$k_{ex-i}^S$
R12	$e + Ti \rightarrow Ti^i + e$	$k_{ex-Mi}$	$k_{ex-Mi}^S$

Neste modelo, há três populações de argônio neutro,  $Ar$ ,  $Ar^w$  e  $Ar^H$ , com energias médias diferentes. Contudo, foi considerado que as reações R1, R2 e R4 podem ocorrer para as três e a constante de reação é a mesma. O que diferencia a taxa com que as reações acontecem é a densidade de partículas. Portanto, íons de argônio e argônio metaestável são formados a partir de três populações diferentes, mas no processo de desexcitação o  $Ar^m$  retorna para o  $Ar$ . Está é uma aproximação razoável a se fazer afim de simplificar o modelo. As reações R11 e R12 correspondem a excitação do  $Ar$  e  $Ti$ , elas foram utilizadas somente para o balanço de energia.

As constantes de reação que estão na tabela 4.2 e as de excitação para os estados metaestáveis,  $k_{ex-i}$  com  $i$  sendo o estado, na tabela 4.1 foram calculadas numericamente utilizando



a equação 2.3. Elas tem unidade de  $m^3s^{-1}$ . A função distribuição foi variada ao longo das simulações. As reações possuem duas constantes cada, elas se referem às duas populações de elétrons. A energia média (eq. 2.5) foi calculada em função da temperatura correspondente à espécie. As seções de choque de excitação, de ionização do  $Ar$  e elástica (reações R1, R3, R4 e R11) foram obtidas de uma base de dados disponível no site LxCat (HAYASHI, 2003; LXCAT, ). Para a espécie  $Ar^m$ , a seção de choque de ionização foi obtida de uma base de dados (COMSOL MULTIPHYSICS®, ), a de excitação (para formação do metaestável) foi calculada pela soma das seções de choque dos estados  $Ar(4s[3/2]_2)$  e  $Ar(4s'[1/2]_0)$ . Para a reação R5, a seção de choque de desexcitação foi obtida pelo método do balanço detalhado (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005), sendo a seção de choque de desexcitação dada por

$$\sigma_{dex} = \left(1 + \frac{\epsilon_x}{\epsilon}\right) \frac{g_x}{g_x^*} \sigma(\epsilon + \epsilon_x), \quad (4.5)$$

onde  $\epsilon_x$  é a energia limiar de excitação do estado  $x$ ,  $g_x$  e  $g_x^*$  são as degenerescências dos estados fundamental e excitado, respectivamente, e  $\sigma(\epsilon + \epsilon_x)$  é a seção de choque de excitação (TONELI, 2016).

Para o balanço de energia também foram consideradas nove estados excitados do  $Ti$ . Estes correspondem aos estados com energias de excitação de 0,81, 0,90, 1,43, 1,97, 2,09, 2,29, 2,40, 2,47 e 2,66 eV, obtidas a partir da reação R12. As seções de choque de excitação foram calculadas utilizando o método de Thompson (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). As constante de ionização do  $Ti$  e do  $Ti^+$  foram obtidas dos trabalhos de Bartlett et al. (BARTLETT; STELBOVICS, 2004) e Diserens et al. (DISERENS; SMITH; HARRISON, 1988), respectivamente. Para as reações R9 e R10 as constante de reação foram as mesmas usadas por Huo et al. (HUO et al., 2017) em seu modelo.

## 4.2 DIFUSÃO DAS ESPÉCIES PESADAS

Os íons presentes na região de ionização são acelerados em direção ao alvo devido a queda de potencial presente nela. Para garantir que o modelo condiz com um plasma real, é necessário utilizar parâmetros de *fitting*. O parâmetro de *fitting*  $\beta$  define a fração de íons que se movem em direção ao alvo (veja figura 4.3). Uma pequena fração de íons,  $(1-\beta)$ , possui energia suficiente para vencer a barreira de potencial e se movem na direção do volume do plasma.

A velocidade de Bohm fornece a velocidade mínima com que os íons entram na bainha, contudo para a modelagem da RI ela não é a melhor aproximação, devido a queda de potencial existente. Como os íons são acelerados em direção ao alvo, eles saem da região de ionização (entram na bainha) já com altas energias. Então, torna-se necessário descrever a velocidade



e difundem para o volume do plasma. Diferentemente do apresentado nos modelos presentes na literatura, o parâmetro  $\beta$  foi definido separadamente para cada população de íons já que a probabilidade de se moverem em direção ao alvo não é a mesma, devida a diferença na energia cinética. O valor de  $\beta_i$  foi mantido fixo para as espécies  $Ti^+$  e  $Ti^{2+}$ , sendo  $\beta_{Ti^+} = 0,6$  e  $\beta_{Ti^{2+}} = 0,99$ , e para o  $Ar$  foi utilizado como um parâmetro de *fitting*. Para  $Ar^+$  este valor ficou em torno de 0,9 (veja seção 4.4). Logo, os íons  $Ti^+$  são os que possuem maior probabilidade de se moverem em direção ao volume do plasma. Isso ocorre pois os átomos de  $Ti$ , que dão origem aos íons, são ejetados do alvo em direção ao volume do plasma com energias elevadas. Para  $Ti^{2+}$ , a probabilidade de retornar ao alvo é alta devida a sua carga. Portanto, torna-se mais preciso definir um  $\beta_i$  diferente para cada espécie.

Do total de íons de argônio que vai para o alvo, uma parte deles retorna como  $Ar^H$  e outra como  $Ar^w$ . A fração de íons que retorna como  $Ar^H$  é definida pelo parâmetro  $f_{w-H}$ . Logo,  $(1 - f_{w-H})$  fornece a fração que retorna como argônio morno. As equações de balanço para essas duas espécies possui estes termos de ganho,  $R_i^T f_{w-H}$  e  $R_i^T (1 - f_{w-H})$  para  $Ar^H$  e  $Ar^w$ , respectivamente.

As espécies neutras também difundem. Esta difusão existe devido a diferença de densidade das espécies dentro e fora da RI. O movimento das espécies neutras é descrito pela velocidade média em uma direção obtida da distribuição de Maxwell-Boltzmann (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005)

$$v_{ran-n} = \langle v_{z^+-n} \rangle = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_b T_n}{\pi m_n}}, \quad (4.10)$$

onde  $T_n$  e  $m_n$  são a temperatura e a massa da espécies neutra  $n$ .

Para o gás de trabalho,  $Ar$ , a rarefação do gás causado pelo vento de *sputtering* diminui a densidade desta espécie na RI, resultando em uma difusão de fora para dentro da RI (ROSS-NAGEL, 1988). A taxa de difusão é

$$R_g = v_{ran-g} \frac{(n_{g,0} - n_g) S_B}{V_{RI}}, \quad (4.11)$$

onde  $n_{g,0}$  é a densidade de gás na fronteira da região de ionização e  $g$  corresponde ao gás argônio. Para as demais espécies a difusão é um termo de perda. As espécies são criadas na RI e portanto, a densidade delas é menor no restante da descarga. A taxa de perda de partículas é

$$R_n = v_{ran-n} n_n \frac{S_B}{V_{RI}}, \quad (4.12)$$

onde  $n$  representa as espécies neutras  $Ar^m, Ar^w$ . Para as espécies neutras que retornam do alvo  $a = Ti$  e  $Ar^H$ , a difusão também é um processo de perda de partículas, contudo como elas

possuem um movimento preferencial dentro da RI em direção ao volume do plasma, a taxa de difusão fica

$$R_a = 2v_{ran-a}n_a \frac{S_B}{V_{RI}}, \quad (4.13)$$

sendo que o fator 2 resulta do fato de as partículas da espécie  $a$  se moverem somente na direção positiva de  $z$ .

Os átomos de metal que sofreram *sputtering* e os íons de  $Ar$  que retornam como  $Ar^H$  do alvo colidem com o gás empurrando-o para fora da RI. Este processo é conhecido como vento de *sputtering* e entra como um termo de perda nas equações de balanço de partículas para o  $Ar$  e  $Ar^m$ , pois diminui a densidade deles na região (ROSSNAGEL, 1988)

$$W_{v,n} = -v_{ran,w}F_{coll,w}n_w \frac{m_w}{m_n} \frac{n_n}{\sum_i n_{n_i}} \frac{S_T}{V_{RI}}, \quad (4.14)$$

onde  $v$  corresponde aos átomos vindos do alvo,  $v = Ar^H$ ,  $Ti$  e  $n$  é a espécie nos quais os átomos  $v$  colidiram,  $n = Ar$  ou  $Ar^m$ . Os modelos já presentes na literatura não consideram a contribuição do  $Ar^H$  para o vento de *sputtering*, mas como não há justificativa para excluí-lo, sua contribuição é contabilizada neste trabalho.  $F_{coll}$  (eq. 4.15) define a probabilidade de colisão dentro da região de ionização (RAADU et al., 2011).

$$F_{coll,v} = 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{v,n}}\right), \quad (4.15)$$

onde  $\lambda_{v,n}$  é o livre caminho médio para o átomo  $v$  colidindo com os átomos  $n$ . Este é calculado pela equação 2.1.

Os íons que colidem no alvo transferem energia para ele causando o arrancamento de átomos. O rendimento de *sputtering*,  $Y_{i-M}$ , é definido como o número de átomos arrancado do alvo por íon incidente (GUDMUNDSSON; HECIMOVIC, 2017), com  $i$  sendo a espécie iônica e  $M$  a metálica. No modelo este rendimento foi calculado utilizando a equação empírica proposta por Yamamura and Tawara (1996) (YAMAMURA; TAWARA, 1996; DUARTE et al., 2013).

$$Y_{i-M}(E) = 0,042 \frac{Q(Z_2)\alpha^*(M_M/M_i)}{U} \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e \epsilon^{0,3}} \left(1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}}\right)^s, \quad (4.16)$$

onde  $U$  é a energia de sublimação do material do cátodo,  $M_i$  é a massa do íon  $i$  e  $M_M$  é a massa do átomo de metal,  $E$  é a energia do íon incidente,  $Z_2$  é o número atômico do alvo,  $\epsilon$  a energia reduzida,  $S_n(E)$  é o *electronic stopping cross section* e  $k_e$  é o *Lindhard electronic stopping coefficient* (YAMAMURA; TAWARA, 1996). A taxa de átomos de metal arrancados do alvo é dada por

$$S_{i-M} = R_i^T Y_{i-M}, \quad (4.17)$$

com  $R_i^T$  sendo a taxa de difusão do íon  $i$  em direção ao alvo (eq. 4.8). Lembrando, que o *sputtering* é causado pelas três espécies iônicas consideradas no modelo,  $Ar^+$ ,  $Ti^+$  e  $Ti^{2+}$ .

#### 4.3 EQUAÇÕES DE BALANÇO DE PARTÍCULAS E DE ENERGIA

O modelo global é composto por equações de balanço de partículas. Estas devem ser escritas para cada uma das espécies. Portanto, nesse modelo são necessárias nove equações, já que a densidade de elétrons é obtida pela quasi-neutralidade. Utilizando as equações apresentadas na seção anterior e considerando as reações R1 a R10 apresentadas na tabela 4.2 foram escritas as equações de balanço de partículas 4.18 - 4.26

i) Espécies Neutras:

•  $Ar$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{Ar}}{\partial t} = & R_g - W_{Ti,Ar} - W_{Ar^H,Ar} - (k_{ex-m}n_e + k_{ex-m}^S n_{eS})n_{Ar} + (k_{dex-Ar}n_e + k_{dex-Ar}^S n_{eS})n_{Ar^m} \\ & - (k_{iz-Ar}n_e + k_{iz-Ar}^S n_{eS})n_{Ar} + k_p n_{Ti} n_{Ar^m} + k_{chexc} n_{Ar^+} n_{Ti}; \end{aligned} \quad (4.18)$$

•  $Ar^m$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{Ar^m}}{\partial t} = & -R_{Ar^m} - W_{Ti,Ar^m} - W_{Ar^H,Ar^m} + (k_{ex-m}n_e + k_{ex-m}^S n_{eS})(n_{Ar} + n_{Ar^H} + n_{Ar^w}) - \\ & (k_{dex-Ar}n_e + k_{dex-Ar}^S n_{eS})n_{Ar^m} - (k_{iz-Ar^m}n_e + k_{iz-Ar^m}^S n_{eS})n_{Ar^m} - k_p n_{Ti} n_{Ar^m}; \end{aligned} \quad (4.19)$$

•  $Ar^w$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{Ar^w}}{\partial t} = & R_{Ar^+}^T (1 - f_{w-H}) - R_{Ar^w} - (k_{ex-m}n_e + k_{ex-m}^S n_{eS})n_{Ar^w} - \\ & (k_{iz-Ar}n_e + k_{iz-Ar}^S n_{eS})n_{Ar^w}; \end{aligned} \quad (4.20)$$

•  $Ar^H$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{Ar^H}}{\partial t} = & R_{Ar^+}^T f_{w-H} - R_{Ar^H} - (k_{ex-m}n_e + k_{ex-m}^S n_{eS})n_{Ar^H} - \\ & (k_{iz-Ar}n_e + k_{iz-Ar}^S n_{eS})n_{Ar^H}; \end{aligned} \quad (4.21)$$

•  $Ti$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{Ti}}{\partial t} = & S_{Ar^+-Ti} + S_{Ti^+-Ti} + S_{Ti^{2+}-Ti} - R_{Ti} - (k_{iz-Ti}n_e + k_{iz-Ti}^S n_{eS})n_{Ti} - \\ & k_{chexc} n_{Ar^+} n_{Ti} - k_p n_{Ti} n_{Ar^m}; \end{aligned} \quad (4.22)$$

ii) Espécies carregadas

- $Ar^+$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{Ar^+}}{\partial t} = & -R_{Ar^+}^B - R_{Ar^+}^T + (k_{iz-Ar}n_e + k_{izAr}^S n_{eS})(n_{Ar} + n_{Ar^H} + n_{Ar^w}) + \\ & (k_{iz-Arm}n_e + k_{izArm}^S n_{eS})n_{Arm} - k_{chexc}n_{Ar^+}n_{Ti}; \end{aligned} \quad (4.23)$$

- $Ti^+$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{Ti^+}}{\partial t} = & -R_{Ti^+}^B - R_{Ti^+}^T + (k_{iz-Ti}n_e + k_{iz-Ti}^S n_{eS})n_{Ti} + k_{chexc}n_{Ar^+}n_{Ti} + k_p n_{Ti}n_{Arm} - \\ & (k_{iz2-Ti}n_e + k_{iz2-Ti}^S n_{eS})n_{Ti^+}; \end{aligned} \quad (4.24)$$

- $Ti^{2+}$

$$\frac{\partial n_{Ti^{2+}}}{\partial t} = -R_{Ti^{2+}}^B - R_{Ti^{2+}}^T + (k_{iz2-Ti}n_e + k_{iz2-Ti}^S n_{eS})n_{Ti^+}; \quad (4.25)$$

- $n_{eS}$

$$\frac{\partial n_{eS}}{\partial t} = \frac{1}{1,5T_{eS}qV_{IR}}((1-r_S)I_{eS}U_{sh} - qE_{htc}R_{iz-S} - P_{e-eS}); \quad (4.26)$$

A densidade de elétrons secundários é obtida escrevendo uma equação de balanço de energia específica para esta população (eq. 3.9), assumindo que a temperatura  $T_{eS}$  é constante, com  $T_{eS}$  em eV. Esta temperatura foi aproximada em função da queda de potencial na baina,

$$T_{eS} = \frac{U_{sh}}{2}. \quad (4.27)$$

A dedução da equação 4.26 está no apêndice A.1. Para os elétrons secundários a difusão não é considerada pois eles termalizam antes de saírem da RI, ou seja, perdem energia e tornam-se elétrons da outra população antes do fim da região. Isto pode ser observado experimentalmente através da temperatura eletrônica em função da distância do alvo (ROSSNAGEL; KAUFMAN, 1986; SAGAS J. C.; PESSOA; MACIEL, 2018).

Na equação 4.26,  $r_S$  é a probabilidade de os elétrons secundários serem recapturados pelo alvo, logo só a fração  $(1 - r_S)$  de elétrons secundários entra na RI (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; GUDMUNDSSON et al., 2016).  $I_{eS}$  é a corrente de elétrons secundários definida pela equação 4.28. O produto  $I_{eS}U_{sh}$  fornece a potência absorvida por estes elétrons na baina.

$$I_{eS} = qV_{RI}(R_{Ar^+}^T \gamma_{Ar^+} + R_{Ti^+}^T \gamma_{Ti^+} + R_{Ti^{2+}}^T \gamma_{Ti^{2+}}), \quad (4.28)$$

onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de emissão de elétrons secundários de cada espécie iônica, sendo dado por (BARAGIOLA et al., 1979)

$$\gamma_i = 0,032(0,78\varepsilon_{iz-i} - 2\phi), \quad (4.29)$$

com  $\varepsilon_{iz-i}$  sendo a energia de ionização da espécie incidente  $i$  e  $\phi$  a função trabalho do material do alvo. Para o  $Ti^+$   $\gamma_{Ti^+} = 0$  (ANDERS, 2008).

O segundo termo do lado direito da equação 4.26 refere-se à potência que os elétrons secundários perdem nas colisões ionizantes para os elétrons "criados".  $E_{htc}$  é a energia transferida em média dos elétrons secundários para a outra população eletrônica, em eV, e  $R_{iz-S}$  é a taxa de ionização, dada em  $m^{-3}s^{-1}$ , causadas pelos  $e^H$ . Esta taxa é definida como (GUDMUNDSSON et al., 2016)

$$R_{iz-S} = \sum_x k_{iz-x} n_x n_{e^S}, \quad (4.30)$$

onde  $x$  indica a espécie que será ionizada pelos elétrons secundários, ou seja,  $Ar, Ar^m, Ar^w, Ar^H, Ti$  e  $Ti^+$ . Já no terceiro termo,  $P_{c-e^S}$  é a potência perdida nas colisões. Ela é definida pela eq. 3.10 com as constantes de reação referente as reações causadas pelos  $e^S$ . Isto inclui as reações R1, R2, R4, R6 a R8, R11 e R12 na tabela 4.2.

Para os elétrons, a equação de balanço de energia foi utilizada para a obtenção da temperatura eletrônica,  $T_{eff}$ . Isto pode ser feito porque a densidade desta espécie já foi obtida através da equação 4.4,

$$\frac{\partial T_{eff}}{\partial t} = \frac{1}{1,5qn_e} \left( \frac{I_e f_{RI} P_d}{V_{RI}} + q E_{htc} R_{iz-S} - \frac{P_{c-e}}{V_{RI}} - 1,5q T_{eff} Q_e \right). \quad (4.31)$$

A maneira como o balanço de energia é escrito simplifica muito o modelamento da descarga *magnetron* pois durante a obtenção desta expressão o termo de perda de energia devido a difusão dos elétrons é simplificado e não aparece mais explicitamente. Este procedimento pode ser observado no apêndice A.2. Esta é umas das principais vantagens em utilizar o modelo global.

Os primeiros dois termos correspondem a energia recebida pelos elétrons dentro da RI. Isto acontece de duas maneiras: através da queda de potencial na região e pela transferência de energia dos elétrons secundários através da ionização causada por estes, segundo termo dentro do parênteses. O primeiro termo dentro do parênteses, refere-se ao aquecimento ôhmico que ocorre na RI (HUO et al., 2013; GUDMUNDSSON et al., 2016).  $I_e$  é a fração média de corrente carregada pelos elétrons na região. No modelo, foi assumido  $I_e = 0,5$ .  $P_d$  é a potência total fornecida para a descarga, contudo, apenas uma parte vai para a região de ionização. O que define o quanto vai para a RI é o segunda parâmetro de *fitting*  $f_{RI}$ . Ele é definido como a fração de queda de potencial da RI em relação ao potencial da descarga,  $f_{RI} = U_{RI}/U_d$ .

Os últimos dois termos são os de perda de energia. Essa dissipação de energia ocorre durante as colisões, nas quais os elétrons transferem energia para os átomos. A potência perdida em colisões,  $P_{c-e}$ , é definida pela equação 3.10. A energia colisional  $\varepsilon_{c-i}$  foi obtida utilizando

as constantes de reação calculadas a partir das seções de choque, como discutido na seção 4.1 (figs. 4.10 e 4.11).

O último termo surge matematicamente durante a dedução desta equação, contudo ele possui um sentido físico. Nas ionizações novos elétrons são criados. Estes, ao longo do tempo, termalizam e adquirem energia atingindo em média uma energia equivalente a  $1,5qT_{eff}$ . Logo, ele fornece a quantidade de energia necessária para que os novos elétrons atinjam a temperatura média.  $Q_e$  é a taxa de produção de elétrons, dada em  $m^{-3}s^{-1}$ , e sua definição é semelhante a eq. 4.30.

$$Q_e = \sum_x k_{iz-x} n_x n_e, \quad (4.32)$$

onde  $x$  indica as espécies ionizadas. Nesta soma entram todas as reações nas quais há a produção de elétrons além das ionizações, como o efeito Penning.

#### 4.3.1 Modificações no modelo apresentadas nesta dissertação

No modelo descrito foram propostas algumas modificações em relação aos presentes na literatura (veja seção 3.2), além de ser um modelo para a descarga de corrente contínua. Seguem as alterações propostas:

- O parâmetro  $\beta_i$  foi considerado diferente para cada espécie iônica;
- Os parâmetros de *fitting* utilizados foram  $\beta_{Ar^+}$  e  $f_{RI}$ ;
- O vento de *sputtering* também pode ser causado pelos átomos de  $Ar^H$ ;
- Para o balanço de energia, foi considerada a energia ganha e perdida pelos elétrons da RI sem considerar a fração referente aos íons.

## 4.4 SIMULAÇÕES E EXPERIMENTOS

Após o desenvolvimento do modelo, foi feita a implementação do código no *software* MATLAB R2009. O código utilizado encontra-se no apêndice C. O sistema de equações diferenciais foi resolvido utilizando a função *ode15s* do próprio *software*. De todas as funções disponíveis para este fim, está é a mais estável para o modelo global simulado (PESSOA, 2009). Os dados iniciais utilizados podem ser observados no apêndice B.

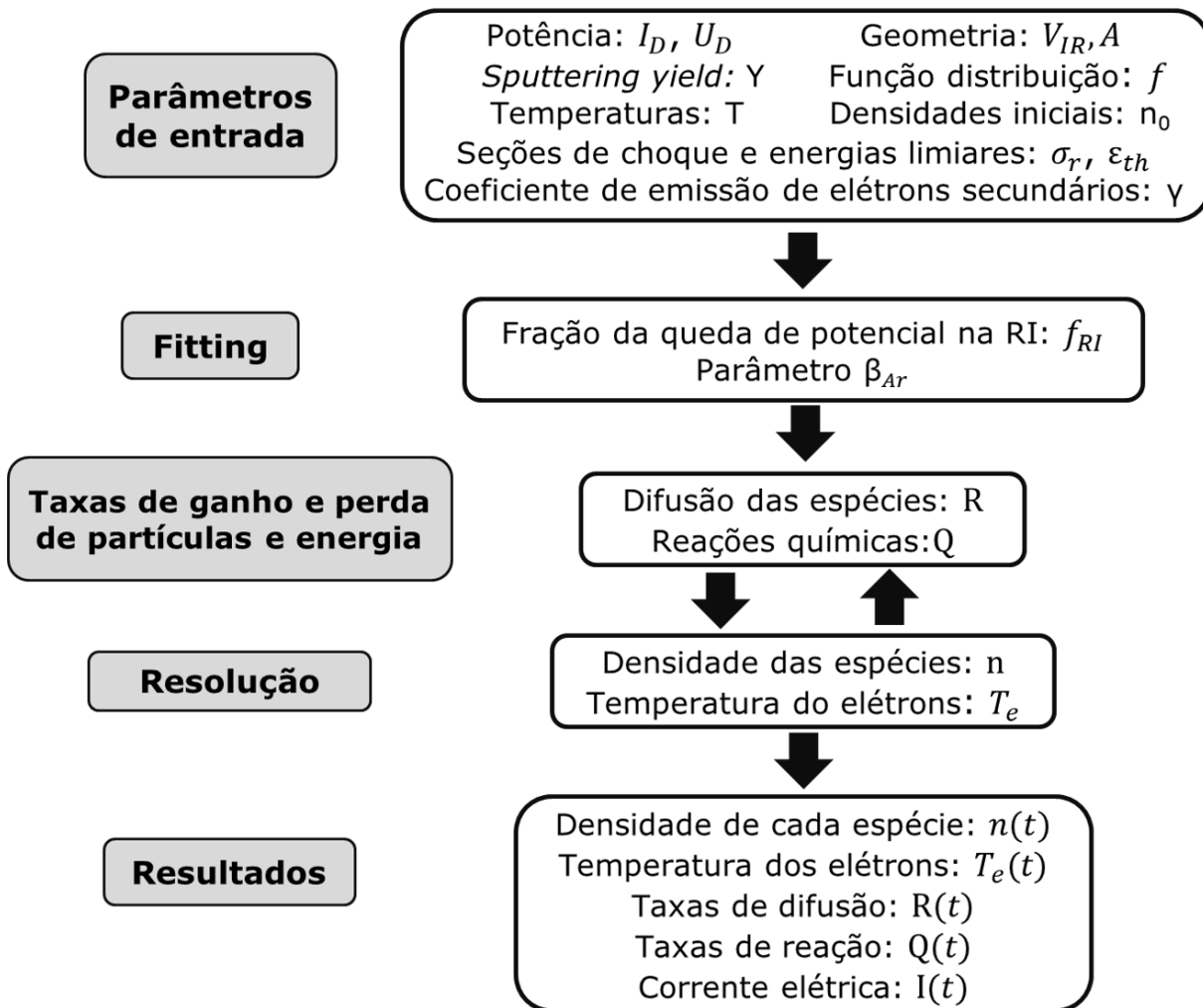
A figura 4.4 mostra um fluxograma da resolução numérica do modelo global. Inicialmente, os dados iniciais precisam ser fornecidos, como as densidades iniciais das espécies, geometria da região simulada, temperatura das espécies pesadas, rendimento de *sputtering* (*sput-*



tering yield), seções de choque das reações, função distribuição de energia dos elétrons, entre outras. Estes parâmetros de entrada incluem a potência da descarga que é calculada a partir do produto da corrente pela tensão da descarga. A corrente elétrica além de ser um parâmetro de entrada é um resultado calculado pelo modelo. A corrente simulada é obtida a partir da expressão

$$I_{sim} = qV_{IR}(R_{Ar^+}^T((1-r^S)\gamma_{Ar^+} + 1) + (R_{Ti^+}^T((1-r^S)\gamma_{Ti^+} + 1) + (R_{Ti^{2+}}^T((1-r^S)\gamma_{Ti^{2+}} + 2)). \quad (4.33)$$

Figura 4.4 – Fluxograma da resolução do modelo global.



Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo global para descarga *magnetron* necessita de parâmetros de *fitting*, que garantam que o modelo realmente está simulando o sistema desejado. Estes parâmetros são obtidos a partir da comparação entre a corrente elétrica calculada com a obtida experimentalmente. Os parâmetros de *fitting* são escolhidos de modo que façam a corrente calculada convergir para

a corrente fornecida a partir dos dados experimentais. Neste modelo, os parâmetros de *fitting* são  $\beta_{Ar^+}$  e  $f_{RI}$ , respectivamente. Estes são valores constantes para cada simulação, grandezas físicas que precisam ser estimadas. Para encontrá-los, dentro de cada simulação uma rotina foi elaborada para variá-los.  $\beta_{Ar^+}$  pode assumir valores entre 0 e 1, nas simulações a variação foi feita entre 0,85 e 1,0, por ser a faixa que apresentou menor erro em teste realizados. Já para  $f_{RI}$ , a rotina foi executada variando entre 16% e 30%, faixa que abrange os valores observados experimentalmente (BRADLEY, 1998).

Neste modelo, curvas experimentais  $I_d \times U_d$  para diferentes valores de pressão do gás Ar foram reproduzidas. Para todos os pontos das curvas da figura 2.9 foi realizada a varredura dos parâmetros de *fitting* e calculado o erro percentual entre a corrente de entrada (experimental) e a calculada pela equação 4.33 a partir da equação

$$erro = \frac{|I_d - I_{sim}|}{I_d} \quad (4.34)$$

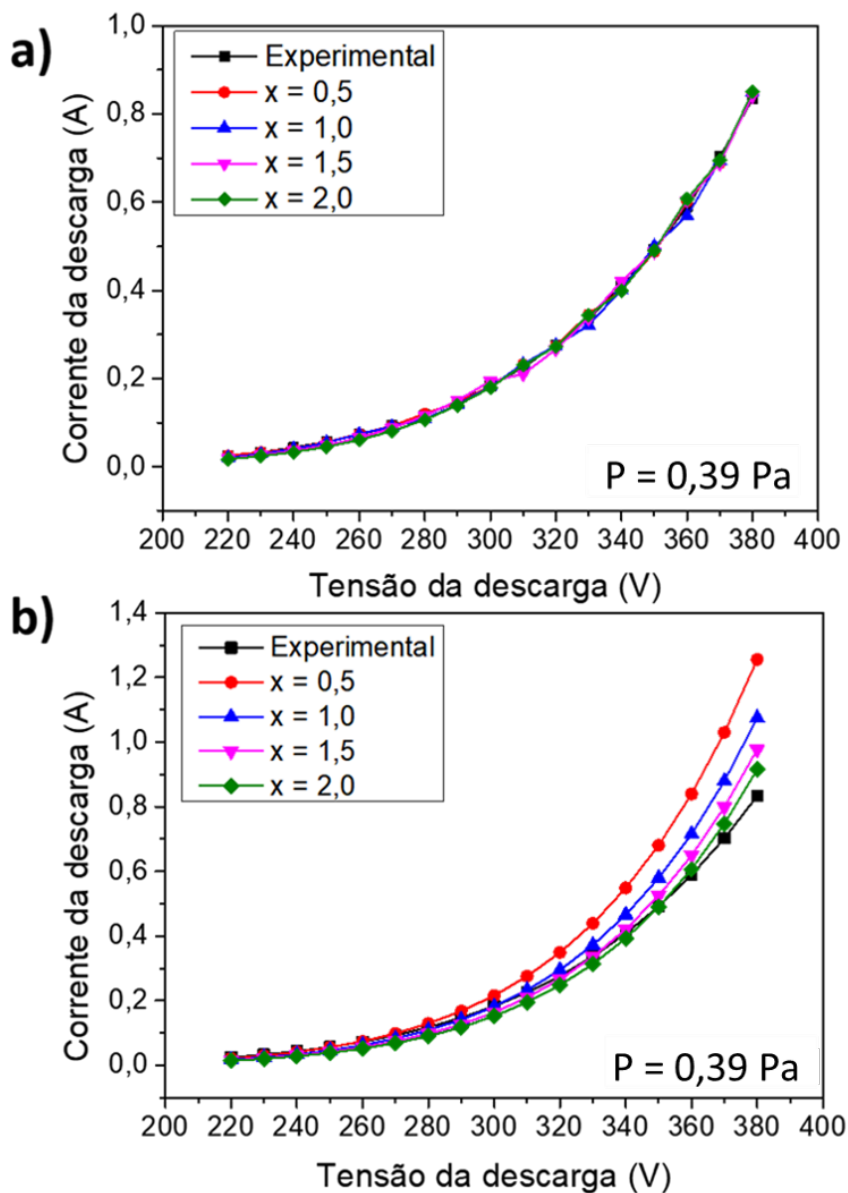
A determinação dos parâmetros de *fitting* foi feita seguindo o critério de menor erro percentual entre os valores de corrente. Na grande maioria das simulações, o erro ficou menor do que 2% mas para as tensões menores chegou em 10%. A figura 4.5(a) apresenta as curvas  $I_d \times U_d$  experimental e simuladas para as diferentes FDEE para a pressão de 0,39 Pa. Já a figura 4.5(b) mostra o que acontece quando os mesmos valores de  $\beta_{Ar^+}$  e  $f_{RI}$  são utilizados para todas as correntes, o modelo converge para uma situação diferente da experimental. Logo, torna-se necessário realizar o procedimento descrito para obtenção do *fitting*.

Para reproduzir as curvas experimentais (fig. 2.9), a equação 2.13 foi utilizada para obter os parâmetros  $k$  e  $n$  a partir dos dados experimentais. As equações com os parâmetros obtidos dos dados experimentais foram utilizadas nas simulações, variando  $U_d$  e calculando  $I_d$  para assim, reproduzir a curva experimental.

Os parâmetros  $f_{RI}$  e  $\beta_{Ar^+}$  obtidos para a pressão 0,39 Pa estão na figura 4.6. Valores muito semelhantes foram obtidos para as demais curvas. A fração de queda de potencial na região de ionização,  $f_{RI}$ , que apresenta menor erro é um pouco elevada em relação ao observado experimentalmente, em torno de 20%. Em praticamente todas as simulações, este valor fica entre 26% e 30%. Foi observado uma tendência nos dados obtidos,  $f_{RI}$  tende a diminuir um pouco com o aumento da tensão. Já para  $\beta_{Ar^+}$ , apenas para  $x = 0,5$  foram observados valores menores do que 0,9. Na maioria das simulações ele se aproxima de 1.

As curvas experimentais foram obtidas em um sistema DC *magnetron sputtering* (Fig. 4.7) do Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies da UDESC. O reator é uma câmara cilíndrica de aço inoxidável com 30 cm de diâmetro e 25 cm de comprimento. O *magnetron* foi construído no próprio laboratório com um conjunto de ímãs de *SmCo*. A configuração do

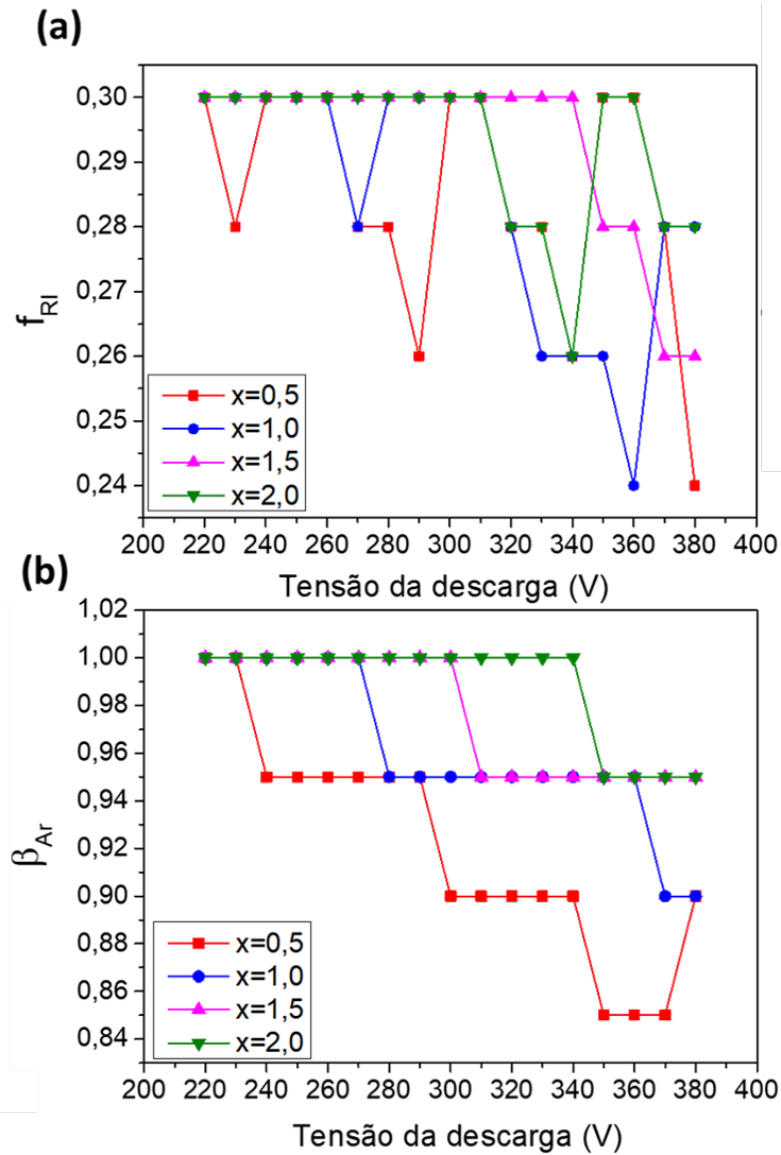
Figura 4.5 – Curvas de corrente em função da tensão da descarga experimental e simuladas para a pressão de 0,39 Pa considerando o *fitting* adequado para cada ponto (a) e utilizando o mesmo *fitting* para todos os pontos (b). Na figura o  $x$  define a função distribuição de energia dos elétrons utilizada,  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell - Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.



Fonte: Elaborada para autora.

campo magnético é desbalanceado do tipo II. O alvo utilizado é de titânio (99,5%) com 10 cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura. As medidas foram feitas em uma atmosfera de argônio (99,999%). O perfil da zona de erosão do alvo foi utilizada para estimar os valores de  $r_1$  e  $r_2$ , os raios interno e externo do semi-toróide. As curvas  $I_d \times U_d$  foram obtidas variando a pressão de gás (0,13, 0,39, 0,67, 0,93 e 1,33 Pa). As curvas obtidas encontram-se na figura 2.9.

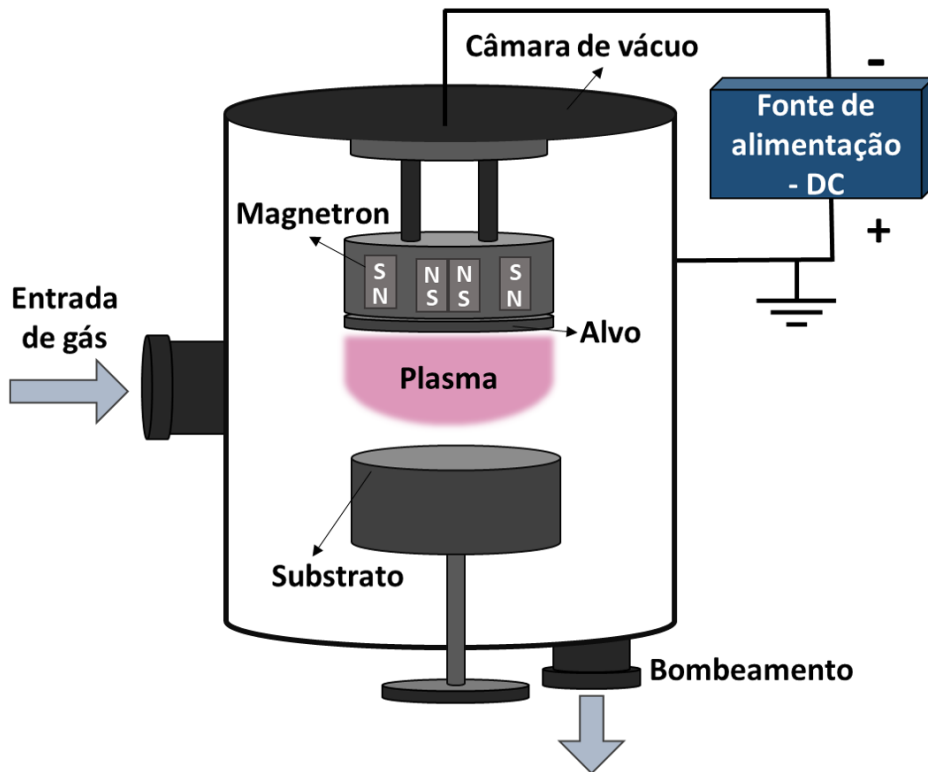
Figura 4.6 – Parâmetros de *fitting* utilizados para a simulação das curvas  $I_d \times U_d$  para diferentes FDEE's para a pressão de 0,39 Pa.



Fonte: Elaborada para autora.

Depois que os parâmetros de *fitting* são definidos, o código é executado usando eles. As taxas de criação e perda de partículas são calculadas junto com o sistema de equações diferenciais. Este calculo é feito a cada instante de tempo. Após a integração, o modelo fornece as densidades e a temperatura eletrônica em função do tempo (fig. 4.8). Para analisar os efeito causado pelas FDEE's e pelos parâmetros tensão, corrente e pressão foi utilizado o valor das grandezas no estado estacionário. É possível observar na figura 4.8 que em torno de  $10^{-4}s$  as variáveis já entram no estado estacionário. Todas as simulações foram feitas com tempo de 1s para garantir que as grandezas não estejam mais variando.

Figura 4.7 – Esquema do sistema *magnetron sputtering* utilizado para obter as curvas experimentais.



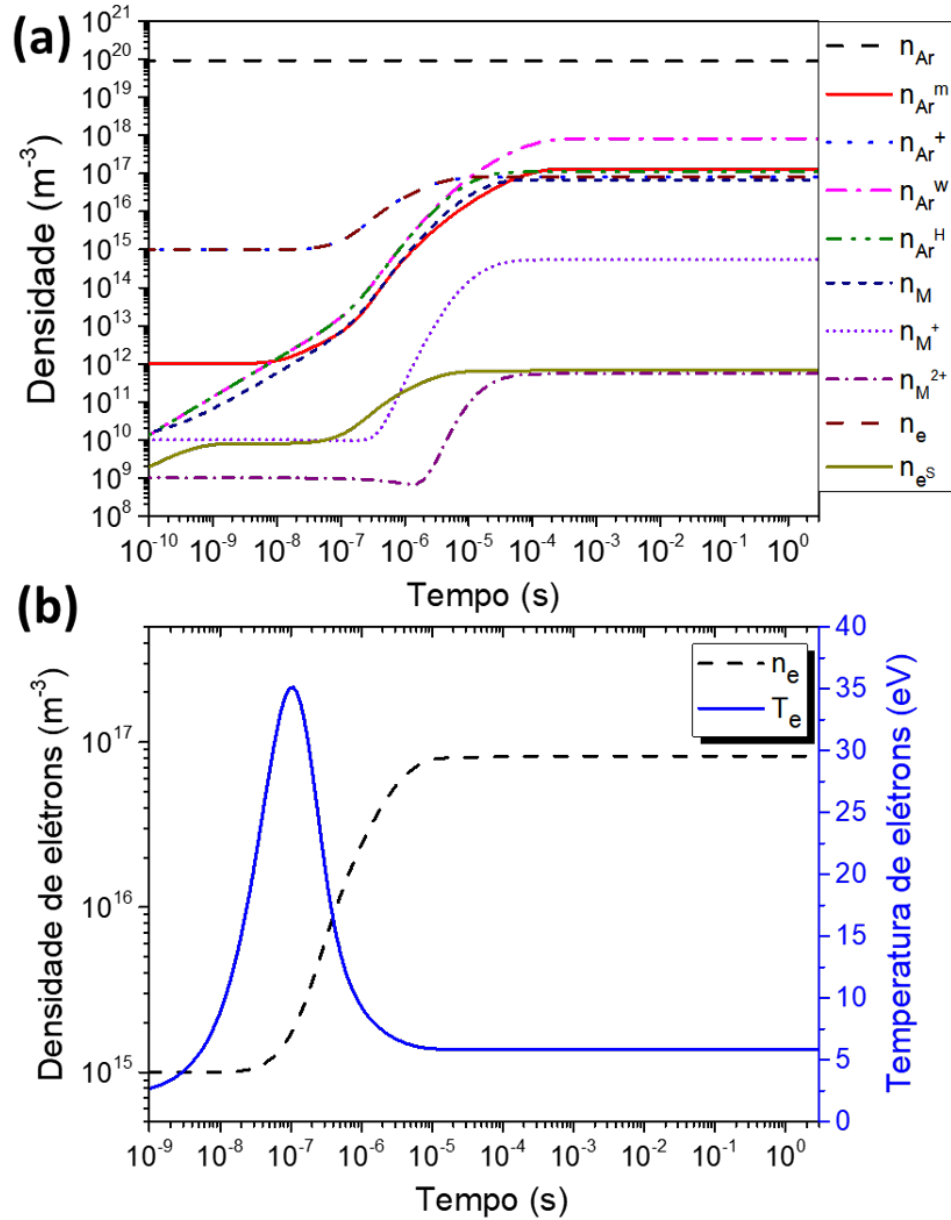
Fonte: Adaptada de (KARNOPP; SAGÁS, 2020).

#### 4.5 RESULTADOS SIMULADOS

O modelo global para a região de ionização da descarga *magnetron* foi simulado para diferentes funções distribuições de energia. O valor de  $x$  foi variado na eq. 2.7, sendo que para  $x = 1,0$  a equação descreve a FDEE de Maxwell- Boltzmann,  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn e  $x = 0,5$  uma distribuição bi-maxwelliana. A distribuição para  $x = 1,5$  também foi simulada por estar entre a maxwelliana e a de Druyvesteyn. As curvas obtidas para os diferentes valores de  $x$  na equação 2.7 podem ser observadas na figura 4.9. A figura foi produzida fixando a mesma temperatura eletrônica efetiva de 2,0 eV para todas as FDEE.

Mudar a FDEE afeta diretamente os processos colisionais no plasma, pois ela descreve como a energia está distribuída na população eletrônica. A população de alta energia sofre uma variação considerável de uma distribuição para outra. A medida que o valor de  $x$  aumenta esta população diminui, sendo que a menor corresponde à distribuição de Druyvestein (veja fig. 4.9). Mesmo que os elétrons possuam a mesma energia média, como as populações de elétrons e elétrons secundários variam, a probabilidade de cada reação acontecer muda, pois a seção de choque é função da energia (veja seção 2.1.1). A constante de reação depende da FDEE, logo

Figura 4.8 – Densidades médias das espécies (a) e temperatura efetiva e densidade média dos elétrons (b) em função do tempo para  $x = 0,5$  e pressão do gás de 0,39 Pa.

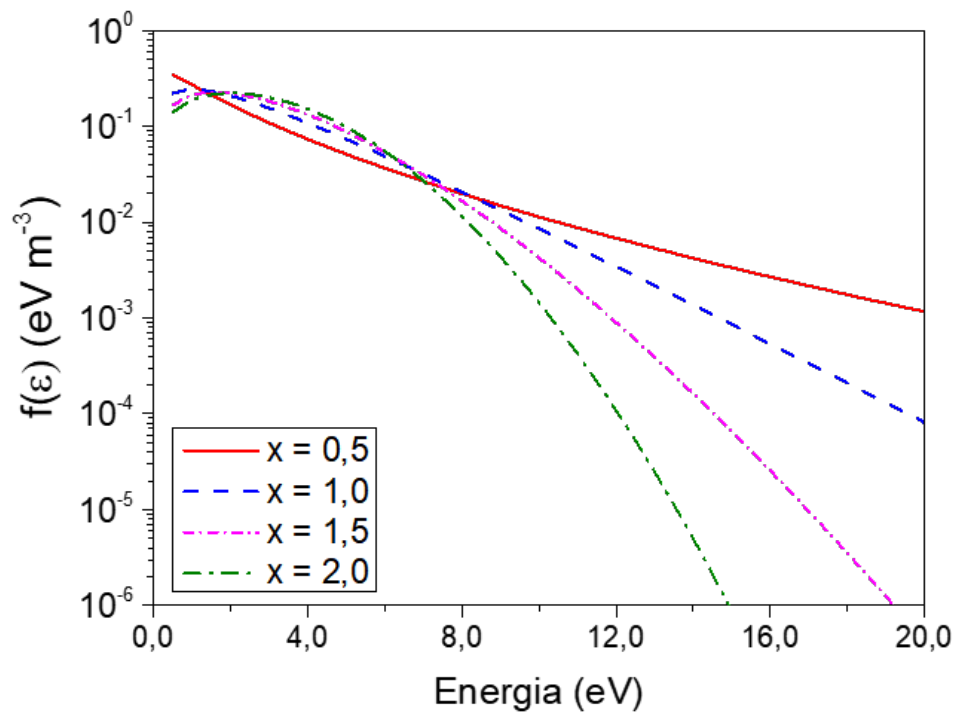


Fonte: Elaborada para autora.

ela varia assim como a taxa de reação, a energia colisional, a potência dissipada em reações, ou seja, afeta tanto o balanço de partículas quanto o de energia.

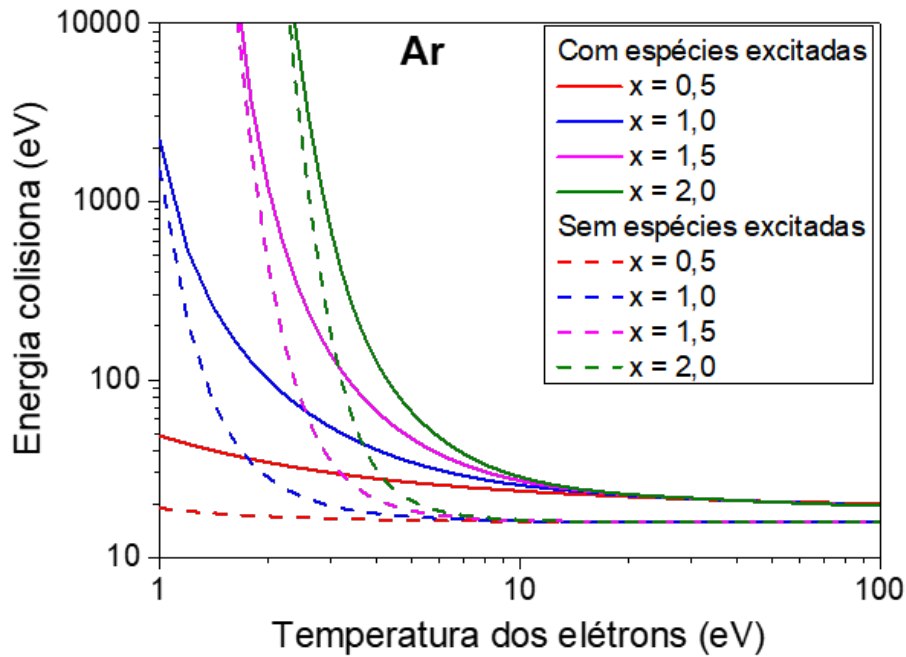
A energia colisional perdida por par elétron- íon criado para as diferentes FDEE's para o *Ar* e para o *Ti* encontram-se nas figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. Elas foram calculadas pela equação 3.11]. Essas figuras mostram o que acontece quando o modelo é desenvolvido sem considerar as espécies excitadas de *Ar* e *Ti* apresentadas na seção 4.1. Uma redução na energia colisional quando elas não são incluídas é observada para as duas espécies para qualquer

Figura 4.9 – Função distribuição de energia dos elétrons em função da energia considerando  $T_{eff} = 2,0 eV$ .  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell - Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4.10 – Energia colisional perdida por par elétron-íon criado para o Ar em função da temperatura eletrônica para diferentes FDEE, com e sem as espécies excitadas. Na figura  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell - Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.



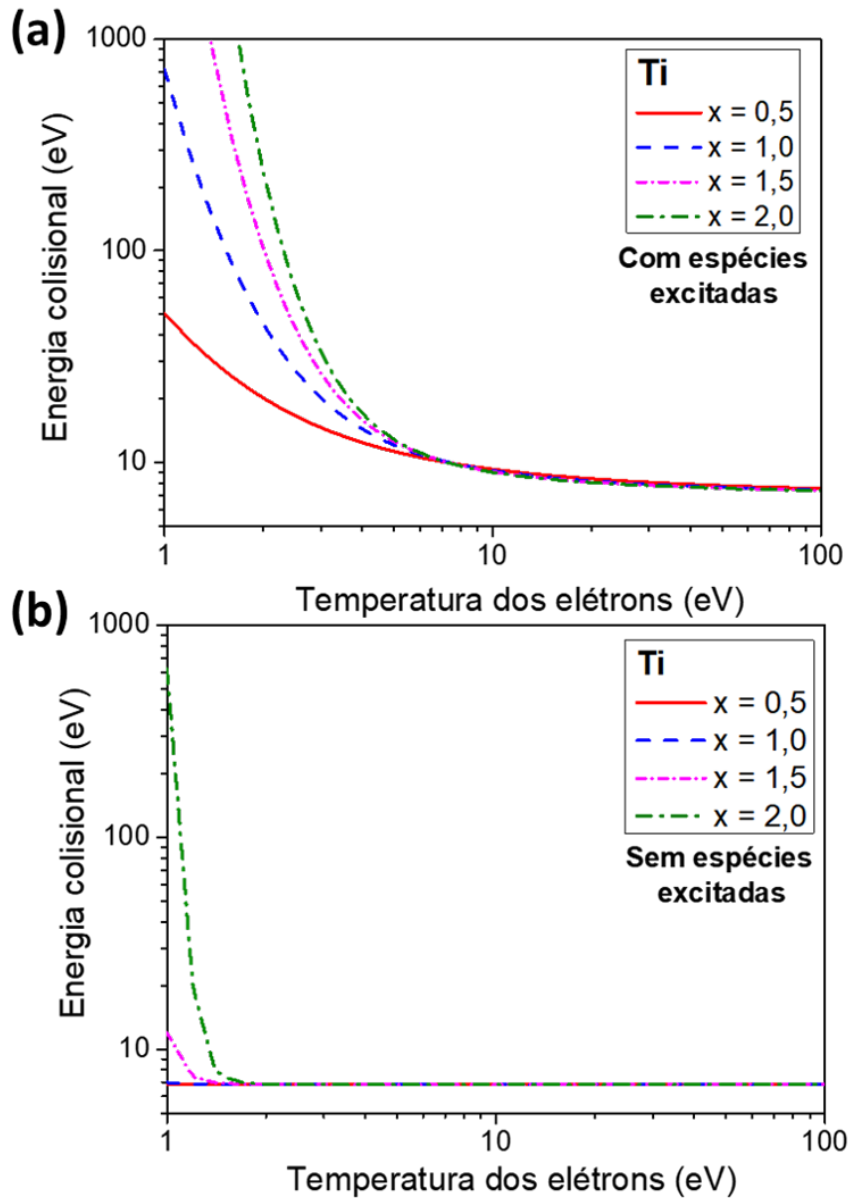
Fonte: Elaborada para autora.

FDEE utilizada. A energia colisional fornece o quanto de energia o elétron gasta em média até realizar uma ionização. Se as espécies excitadas não são consideradas, menos excitações serão realizadas e menos energia será gasta em média para a geração de um par elétron-íon. Para o Ar, mesmo desconsiderando as espécies excitadas, o elétron ainda gasta energia na produção do metaestável  $Ar^m$ , considerado no balanço de partículas, além das ionizações e colisões elásticas. Já para o Ti, a remoção das espécies excitadas implica que apenas colisões elásticas e ionizações são consideradas. Logo, a diminuição da energia colisional é muito maior para o Ti do que para o Ar, como pode ser observado na figura 4.11(b), o que mostra que os processos de excitação consomem muita energia. Portanto, não considerar as espécies excitadas reduz substancialmente a energia colisional, o que afeta profundamente o balanço de energia dos elétrons, consequentemente levando ao cálculo de valores errôneos de temperatura.

A energia colisional é função das constantes de reação, logo, é afetada pela FDEE. Para todos os casos, ela diminui com o aumento da temperatura efetiva dos elétrons. Para baixas temperaturas eletrônicas há bastante diferença na energia colisional de cada FDEE. Ela cresce consideravelmente com o aumento de  $x$  para  $T_{eff} < 10\text{eV}$ . A menor energia colisional corresponde a distribuição bi-maxwelliana. Esta possui uma grande população de elétrons com altas



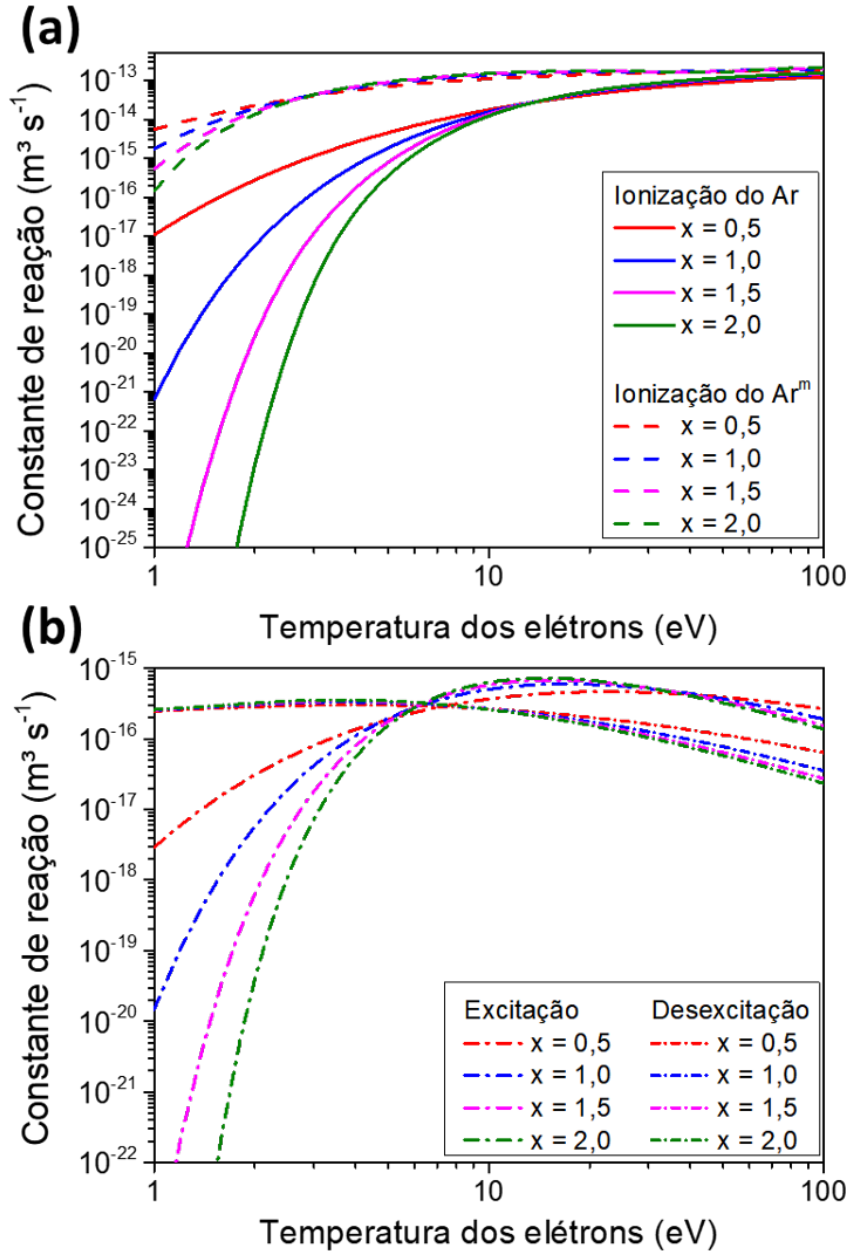
Figura 4.11 – Energia colisional perdida por par elétron íon criado para o *Ti* em função da temperatura eletrônica considerando as espécies excitadas do *Ti* (a) e sem essas espécies (b). Na figura  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell - Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druryvesteyn.



Fonte: Elaborada para autora.

energias, o que resulta em constantes de reação de ionização elevadas em relação às outras distribuições, como pode ser observado na figura 4.12. Logo, se a probabilidade de uma ionização ocorrer aumenta, menos reações de outros tipos os elétrons irão causar entre duas ionizações consecutivas. Consequentemente, a energia colisional gasta por par elétron-íon criado diminui. Este comportamento é observado tanto para o *Ar* quanto para o *Ti*. Contudo, para o *Ti*, a energia colisional é menor pois a energia de ionização do *Ti* é menor do que do *Ar*.

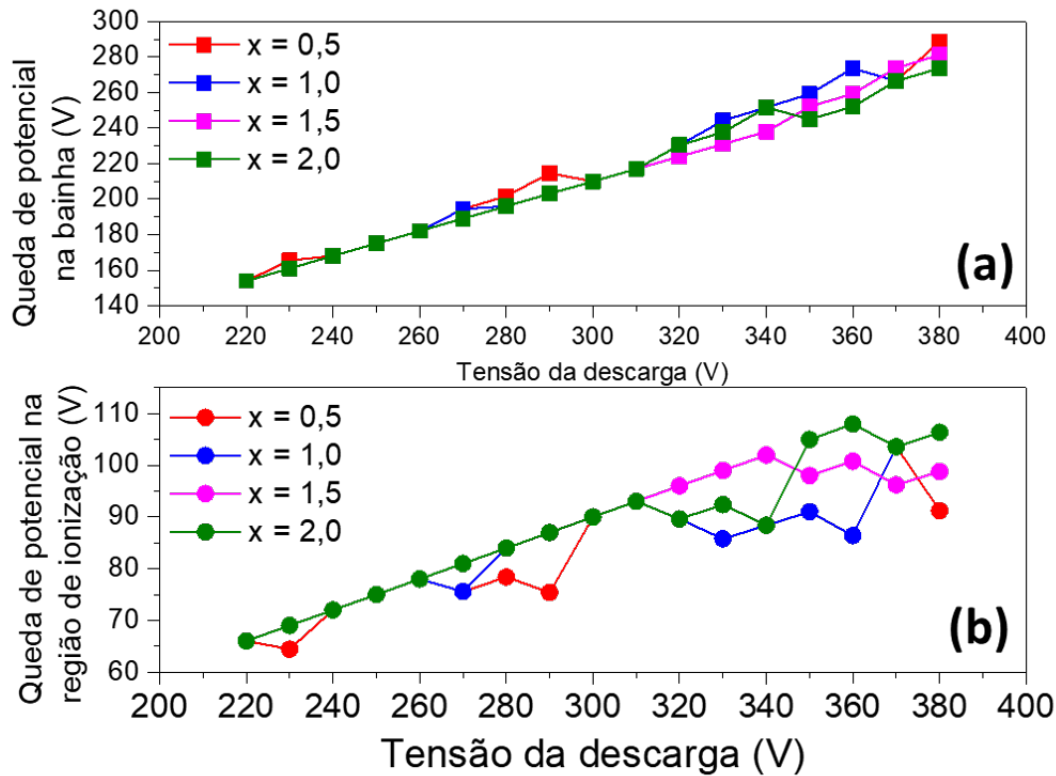
Figura 4.12 – Constantes de reação de ionização do  $Ar$  e  $Ar^m$  (a) e de excitação do  $Ar$  e de-sexcitação do  $Ar^m$  (b). Na figura  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell - Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn



Fonte: Elaborada para autora.

As simulações foram realizadas para todas as curvas  $I_d \times U_d$  presentes na figura 2.9, mas os resultados a seguir são para a curva correspondente à pressão de  $Ar$  de 0,39 Pa. Os efeitos causados pela FDEE foram semelhantes para as outras curvas. Para esta pressão, os parâmetros de *fitting* encontram-se na figura 4.6. Tendo o parâmetro  $f_{RI}$  é possível definir a queda de potencial na região de ionização e na bainha catódica 4.13.

Figura 4.13 – Queda de potencial na bainha catódica (a) e na região de ionização (b) em função da tensão na descarga para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuições de energia.  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell - Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.

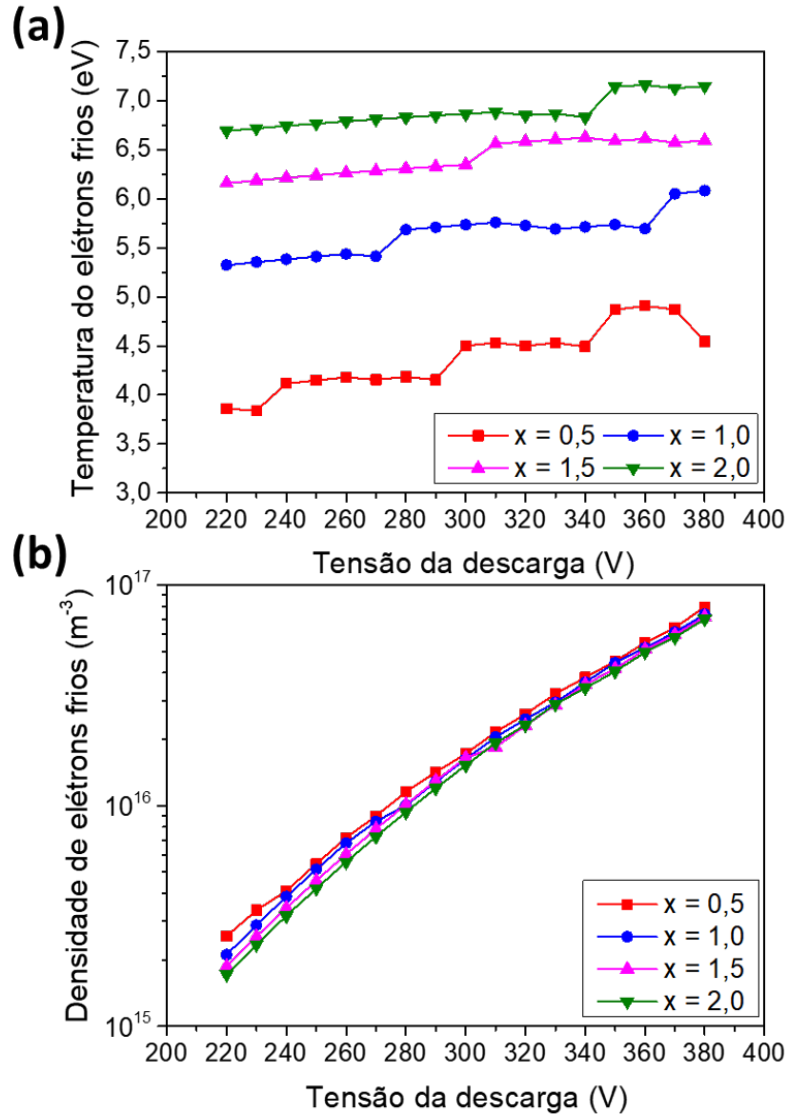


Fonte: Elaborada para autora.

A figura 4.14 apresenta a densidade média e a temperatura efetiva dos elétrons em função da tensão da descarga para as diferentes funções distribuições de energia. Nela, foi fixada a pressão do gás em 0,39 Pa. A corrente elétrica cresce rapidamente com o aumento da tensão (veja fig. 4.5), e para mantê-la, a densidade média de elétrons cresce. Isto ocorre para todas as funções distribuições simuladas. Já ao variar a FDEE, há uma leve variação na densidade dos elétrons para uma mesma tensão, corrente e pressão. Ela aumenta um pouco com o decréscimo de  $x$ , sendo que a variação é mais significativa para as tensões menores.

A temperatura efetiva sofre uma variação mais significativa com a variação da FDEE. Para a distribuição bi-maxwelliana ( $x = 0,5$ ) observa-se a menor temperatura efetiva, aumentando a medida que  $x$  cresce. Entre a função bi-maxwelliana e a de Druyvesteyn há uma diferença de cerca de 3eV para a mesma condição de pressão, corrente e tensão. A FDEE de Druyvesteyn possui a menor população de elétrons de alta energia, que resulta nas maiores energias colisionais (figs. 4.10 e 4.11). Como consequência, temperaturas maiores são necessárias para sustentar as mesmas condições de corrente e tensão.

Figura 4.14 – Densidade média e temperatura efetiva dos elétrons em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons.  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell - Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.



Fonte: Elaborada para autora.

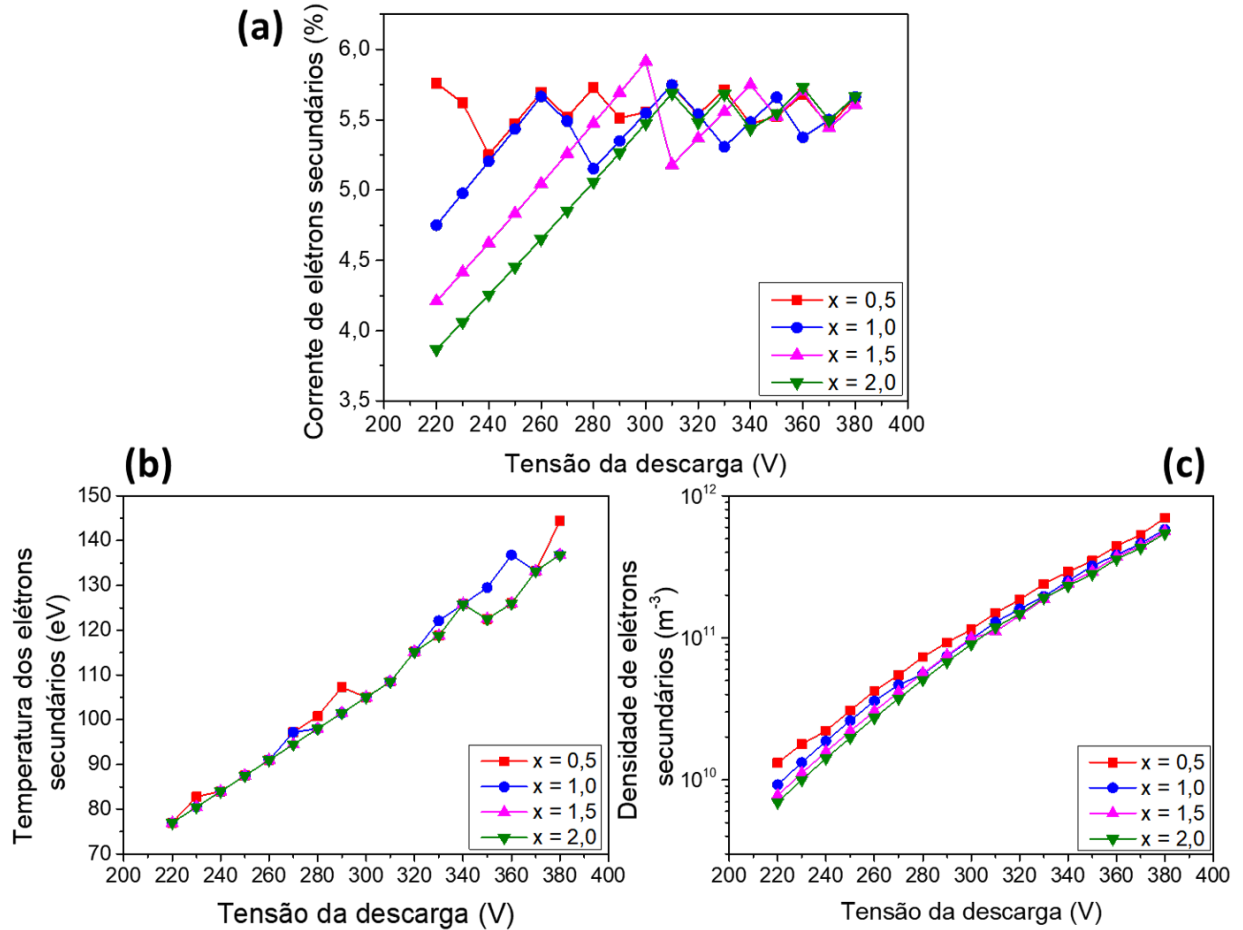
Para a faixa de tensão estudada, a temperatura está em torno de alguns eV, inferiores a 10 eV. Logo, as energias colisionais correspondentes às situações simuladas encontram-se na faixa em que assumem os maiores valores e são mais afetadas pela FDEE escolhida (figs. 4.10 e 4.11). As constantes de reação de ionização também apresentam alteração nessa faixa de temperatura com a variação da FDEE, sendo maiores para  $x = 0,5$  e decrescendo com o aumento de  $x$ , chegando a diferenças de cerca de quatro ordens de grandeza para uma mesma temperatura (fig. 4.12). Para a ionização de  $Ar^m$  e desexcitação, a constante de reação é menos afetada pela FDEE.

Para a descarga *magnetron*, a densidade de elétrons apresentada em trabalhos experimentais é em torno de  $10^{15}$  a  $10^{17}$  partículas por  $m^{-3}$  variando em função da pressão e da potência (ROSSNAGEL; KAUFMAN, 1987, 1988; PASSOTH et al., 1997; SPOLAORE et al., 1999; PALMERO et al., 2006; EVDOKIMOV et al., 2017; HONGLERTKONGSAKUL et al., 2012; GUDMUNDSSON; LUNDIN, 2020). Em todas as condições simuladas a densidade ficou dentro desta faixa. Já para a temperatura efetiva, comumente são observadas em medidas experimentais duas populações com energias médias específicas, o que corresponderia à FDEE bi-maxwelliana (ROSSNAGEL; KAUFMAN, 1987, 1988; SHERIDAN; GOECKNER; GOREE, 1991; SIGURJONSSON; GUDMUNDSSON, 2008). Mas alguns trabalhos observaram apenas uma população (SPOLAORE et al., 1999; GOPIKISHAN; BANERJEE; MAHAPATRA, 2017). Os valores obtidos para a temperatura efetiva dos elétrons estão superiores aos observados experimentalmente. A FDEE bi-maxwelliana é a que mais se aproxima, mas como há diferença nos resultados observados experimentalmente não pode-se afirmar que ela é a ideal para esse tipo de descarga. Também, há uma limitação ao utilizá-la desta maneira, pois o modelo considera apenas uma população de elétrons. Uma melhoria a ser feita é separar os elétrons em duas populações com suas respectivas temperaturas.

Além dos elétrons criados nas ionizações, há os elétrons secundários, que foram emitidos do alvo. Da corrente elétrica total (eq. 4.33), cerca de 5% corresponde a corrente de elétrons secundários (fig. 4.15(a)). A corrente é calculada a partir da taxa de partículas que passa na interface entre a região de ionização e a bainha catódica. Nessa interface há apenas a passagem de íons e dos elétrons secundários. Portanto, a maior parte da corrente é carregada pelos íons nessa região, o que condiz com o esperado (NASSER, 1971; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). A temperatura dos elétrons secundários aumenta com a tensão, o que se deve a maneira como ela foi definida (4.27), ela é proporcional à queda de potencial na bainha (fig. 4.13). A aproximação utilizada para definir  $T_{es}$  pode ser feita pois para as temperaturas que os elétrons secundários assumem, as constantes de reação praticamente não variam mais (fig. 4.12) (HUO et al., 2017).

A densidade dos elétrons secundários é cerca de cinco ordens de grandeza menor do que a dos elétrons. Isto fará com que sua contribuição em algumas reações químicas seja inferior como discutido em mais detalhes posteriormente. Contudo, devido a alta energia que recebem na bainha, eles são uma das fontes de energia para os elétrons que participam da maioria das reações. A densidade cresce com o aumento da corrente, assim como acontece com os elétrons frios. Após as colisões, eles perdem energia e passam a fazer parte da outra população eletrônica. A figura 4.16 mostra duas formas de ganho de energia dos elétrons: na bainha (pelos elétrons secundários) e na região de ionização, conhecida como aquecimento ôhmico (HUO et al., 2013). Nessas regiões, a energia é transferida da fonte externa para as duas espécies

Figura 4.15 – Fração de corrente carregada pelos elétrons secundários (a), densidade média (b) e temperatura efetiva (c) dos elétrons secundários em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons.  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell-Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.

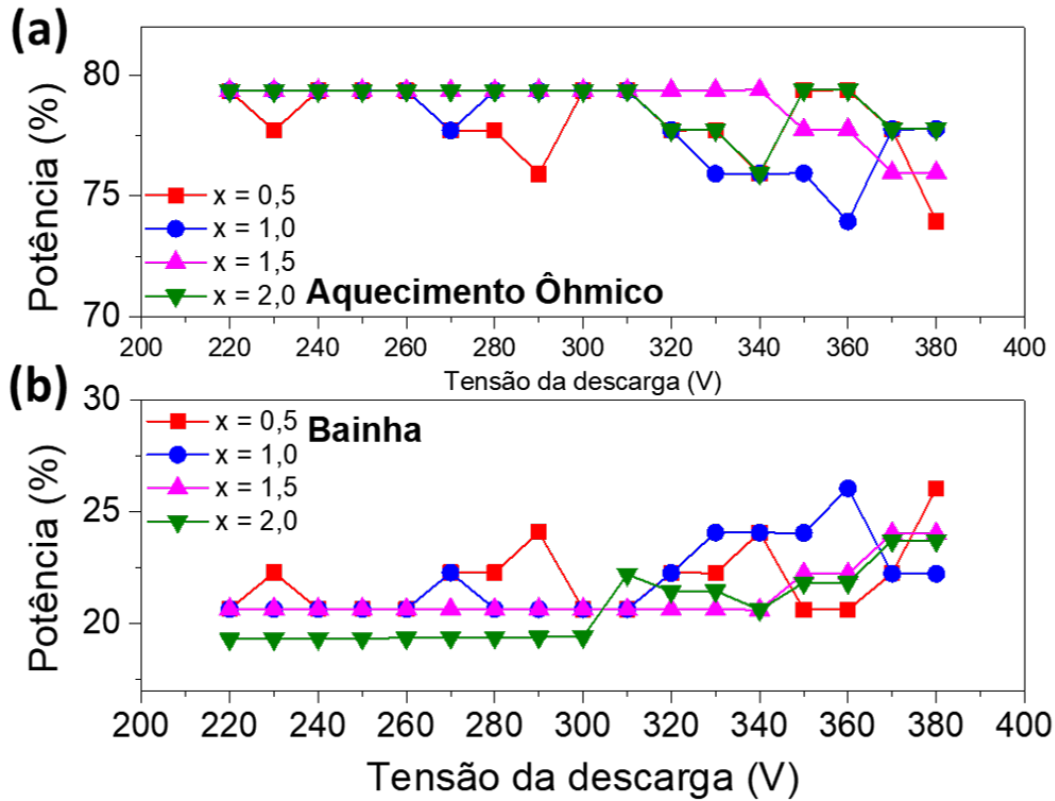


Fonte: Elaborada para autora.

eletrônicas através da queda de potencial que os acelera na direção do volume do plasma. As potências absorvidas em cada região foram calculadas pelo produto da corrente de elétrons pela queda de potencial na região. Da potência total absorvida pelos elétrons na bainha e na RI, cerca de 80% corresponde ao aquecimento ôhmico, como pode ser observada na figura 4.16. Como a energia na RI é absorvida pelos elétrons e não pelos elétrons secundários, eles serão os que mais contribuem para os processos de ionização (HUO et al., 2013), como será analisado posteriormente.

A figura 4.17 traz a densidade média do Ar em função da tensão para pressão de 0,39 Pa. Ela é a espécie que menos sofre variação, praticamente não varia com a tensão nem com a mudança da FDEE. O Ar é o gás de trabalho e mesmo havendo perda por processos colisionais há a manutenção da quantidade de Ar através da difusão do volume do plasma para a RI. Uma fração desta espécie é excitada e ionizada aumentando a população das espécies  $Ar^m$  e  $Ar^+$ ,

Figura 4.16 – Fração da potência dos elétrons na região de ionização (aquecimento ôhmico) (a) e na bainha (b) em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons.  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell-Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.

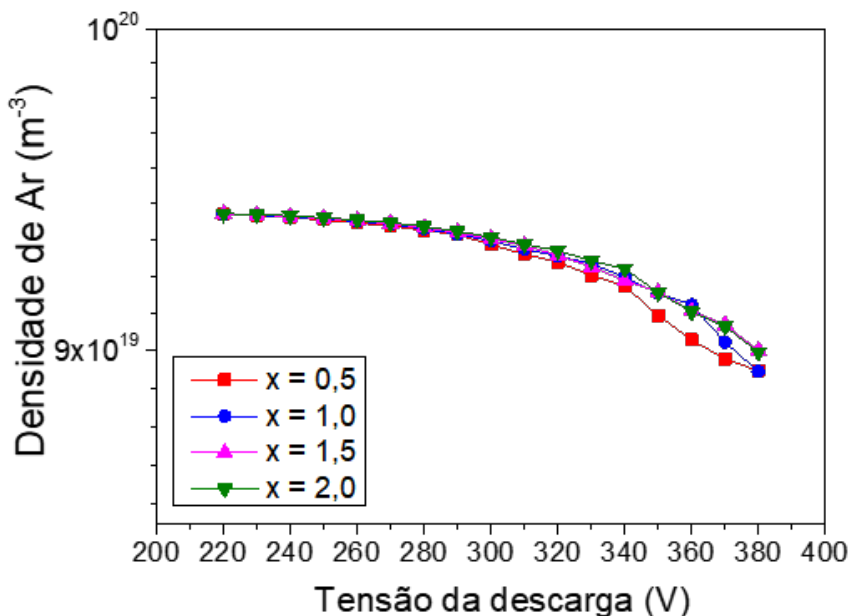


Fonte: Elaborada para autora.

respectivamente. A densidade destas espécies encontram-se na figura 4.18. Estas duas espécies também podem ser produzidas a partir da excitação e ionização de  $Ar^H$  e  $Ar^w$ , suas densidades encontram-se na figura 4.19. As densidades dessas quatro espécies crescem com o aumento da tensão. E para tensões inferiores a 280 V há um aumento com o decréscimo de  $x$  para o  $Ar^+$ ,  $Ar^H$  e  $Ar^w$ . Já para o  $Ar^m$  há uma queda na densidade com o decréscimo de  $x$  para toda a faixa de tensão analisada.

A variação na densidade está relacionada com as taxas dos processos de criação e destruição de partículas da espécie. É um balanço entre elas. Se a soma de todas as taxas de criação é maior do que a de destruição, a densidade irá aumentar, pois a produção é maior do que a perda. Na situação contrária, a densidade irá diminuir. Olhando para o  $Ar^m$ , ele é criado a partir da excitação do  $Ar$ ,  $Ar^H$  e  $Ar^w$ , sendo que este processo pode ser causado pelas duas espécies eletrônicas,  $e$  e  $e^S$ . Ele é perdido ao sofrer rarefação devido ao vento de *sputtering*, causado pelas espécies  $Ti$  e  $Ar^H$ , por desexcitação e ionização ao colidir com os elétrons, efeito Penning e difusão para o volume do plasma. Todas essas taxas podem ser observadas

Figura 4.17 – Densidade de Ar em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons.  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell-Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.



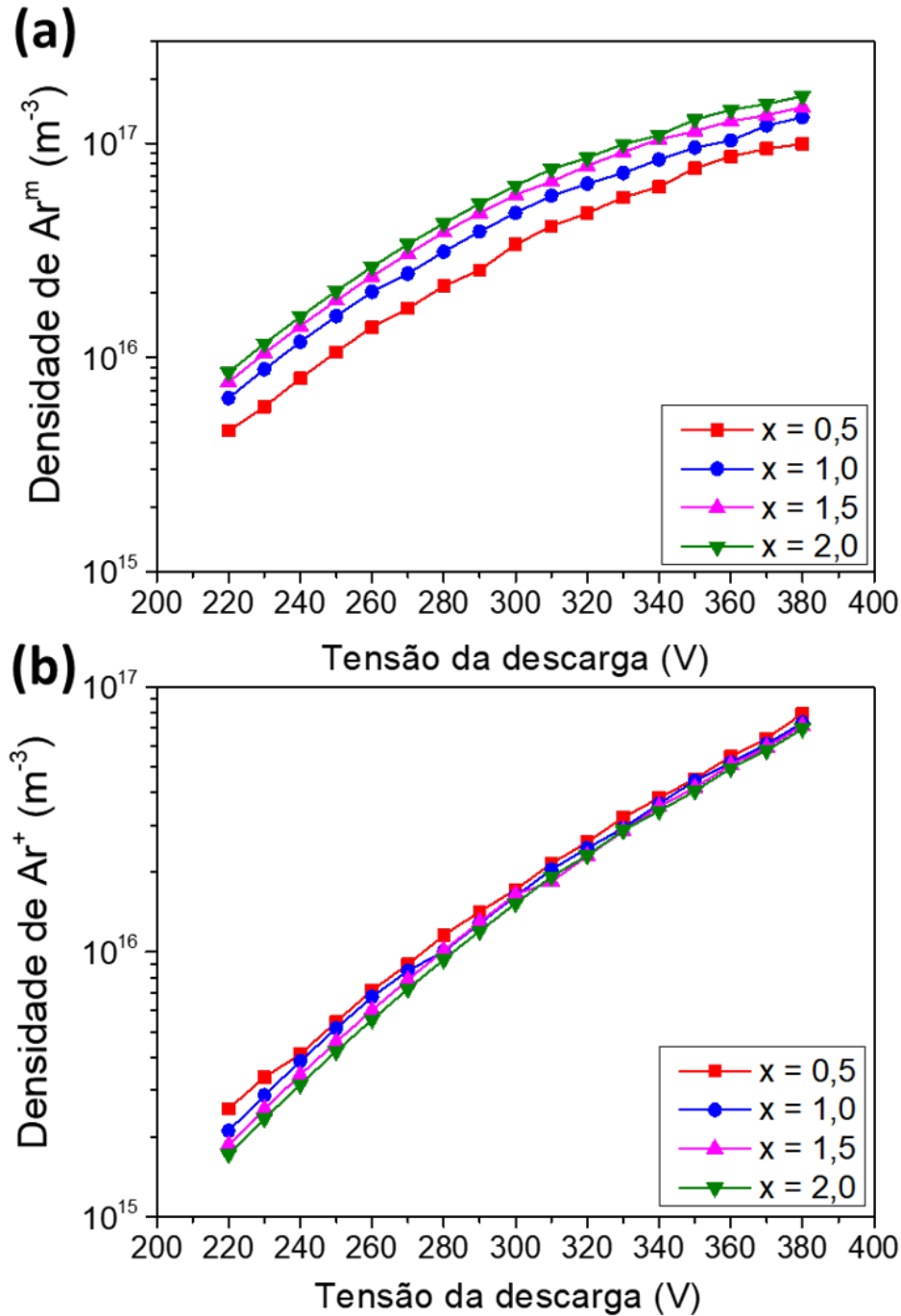
Fonte: Elaborada para autora.

na figura 4.20. Tanto para  $x = 0,5$  quanto para  $x = 2,0$  a criação de  $Ar^m$  deve 99,9% à excitação causada pelos elétrons, os elétrons secundários pouco contribuem. A constante de reação de excitação por colisões com elétrons secundários (temperaturas na figura 4.27) é superior às com elétrons em aproximadamente duas ordens de grandeza para  $x = 0,5$  e três para  $x = 2,0$ . Contudo, como a diferença entre as densidades das espécies eletrônicas é maior, cerca de cinco ordens de grandeza, é este parâmetro que define a taxa dessas reações. Logo as excitações são predominantemente causada pelos elétrons gerados na RI.

Dos processos de perda de  $Ar^m$ , a difusão é o processo predominante para toda a a faixa de tensão quando  $x = 0,5$  e em  $x = 2,0$  ela perde lugar para a ionização por elétrons em 370 V (fig. 4.20). Para  $x = 0,5$ , há ainda uma contribuição significativa da ionização por elétrons secundários. Os demais processos, efeito Penning e vento de *sputtering* contribuem muito pouco. A medida que a tensão aumenta, as densidades das duas espécies eletrônicas cresce (figs. 4.14 e 4.15), consequentemente as taxas de ionização se elevam proporcionalmente a elas. Isto reduz a população da espécie metaestável, logo a sua difusão (eq. 4.12). A mesma explicação vale para  $x = 2,0$ , mas, como a densidade de elétrons secundários é inferior para esse valor de  $x$  (fig. 4.15(c)) e a constante de reação de ionização por elétrons secundários decresce nesta faixa de temperatura, este processo de ionização é menos relevante. A densidade de  $Ar^m$  é maior para  $x = 2,0$  para todas as tensões. A constante de reação de excitação é próxima para todos os valo-



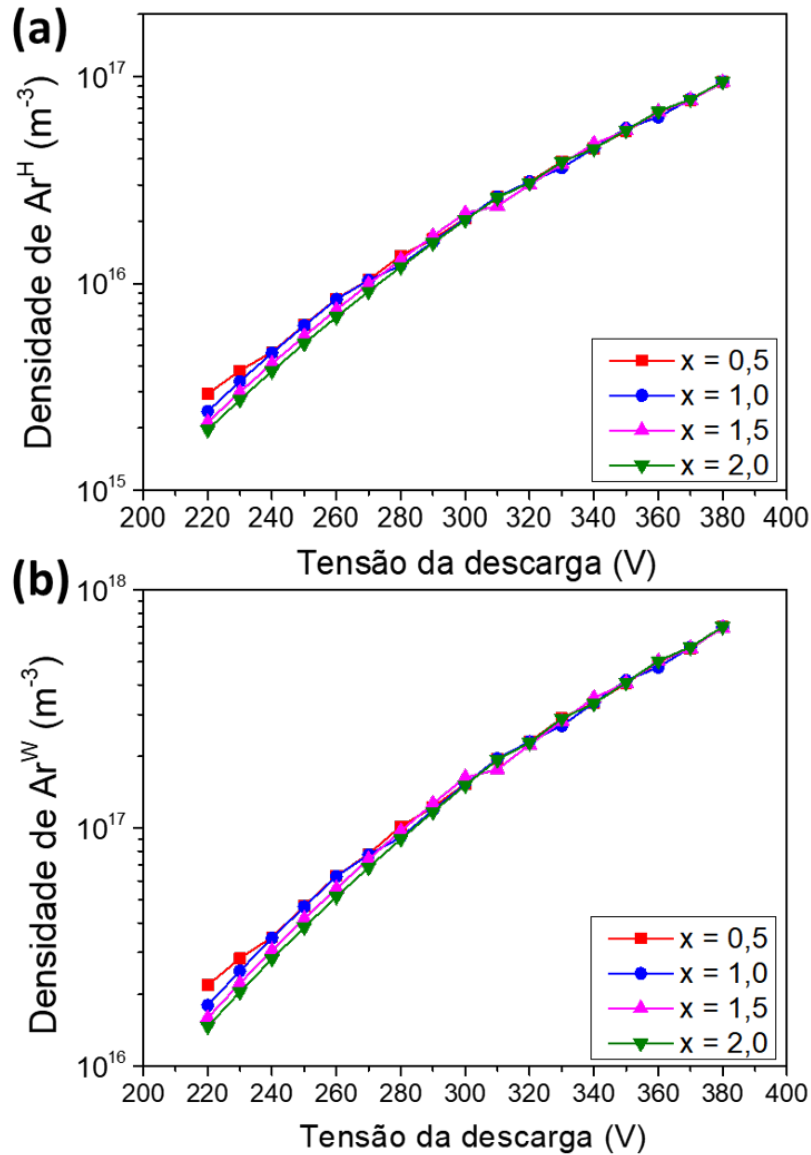
Figura 4.18 – Densidade de  $Ar^m$  (a) e  $Ar^+$  (b) em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons.  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell-Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.



Fonte: Elaborada para autora.

res de  $x$ , devido a diferença na temperatura entre eles. Como as densidades de  $Ar$ ,  $Ar^H$  e  $Ar^w$  e elétrons não varia significativamente com a FDEE, as taxas de excitação também não. As taxas de ionização do  $Ar^m$  também não são responsáveis por essa diferença na densidade em função

Figura 4.19 – Densidade de  $Ar^w$  (a) e  $Ar^H$  (b) em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons.  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell-Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.

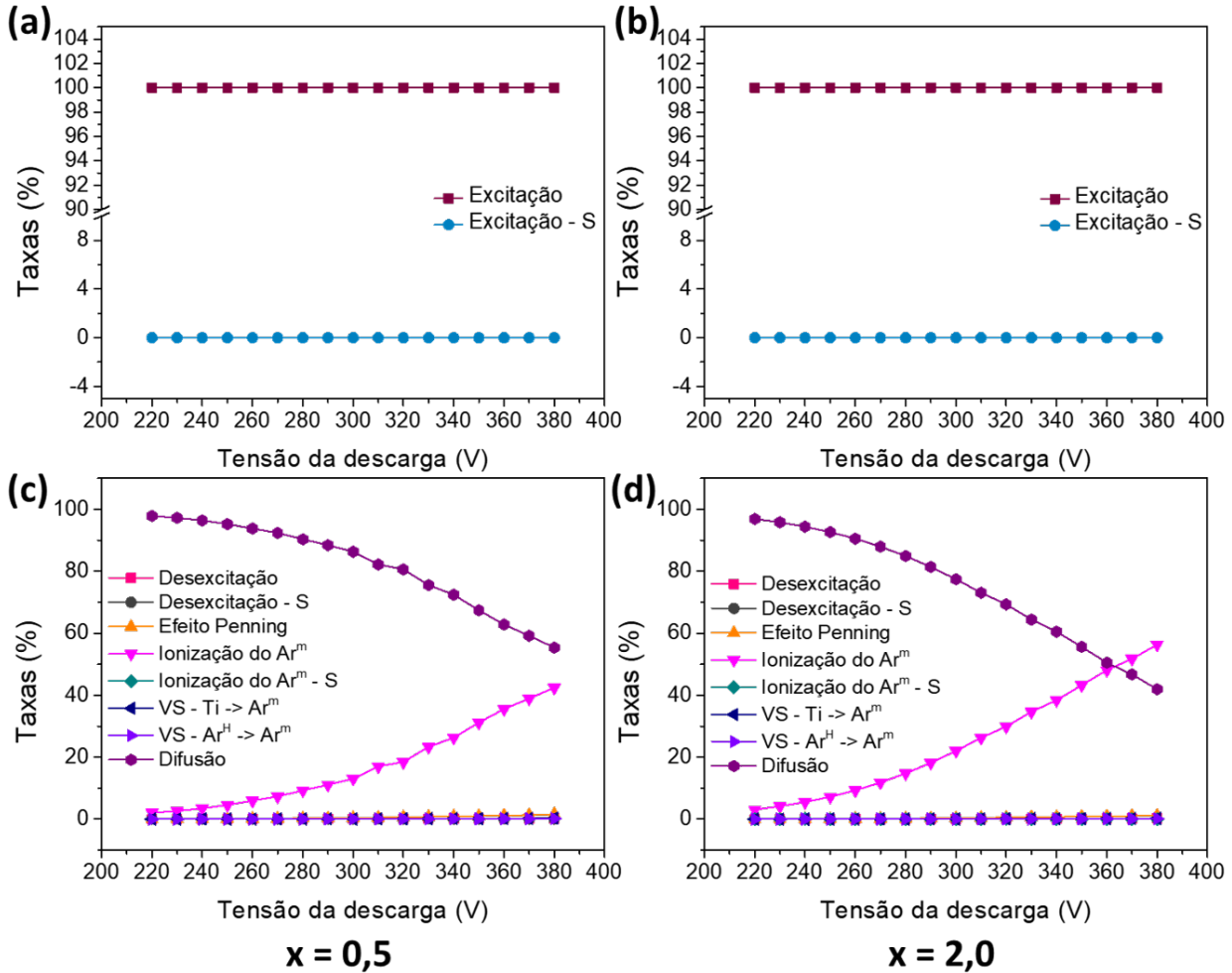


Fonte: Elaborada para autora.

de  $x$ . O que causa isto é a variação na constante de reação de desexcitação para temperaturas elevadas, que correspondem aos elétrons secundários. Como a constante de reação é maior para  $x = 0,5$  a densidade será menor para a FDEE bi-maxwelliana. Mais átomos de  $Ar^m$  são perdidos nesse processo e a densidade diminui.

Para o íon  $Ar^+$ , o principal processo de criação é a ionização de  $Ar$ ,  $Ar^w$  e  $Ar^H$  por colisão com elétrons (fig. 4.21). A constante de reação para cada temperatura eletrônica e FDEE é a mesma para as três espécies, logo a contribuição de cada uma delas na taxa final de ionização

Figura 4.20 – Porcentagem das taxas de criação, (a) e (c), e perda, (b) e (d), de  $Ar^m$  para  $x = 0,5$  e  $x = 2,0$  que correspondem as FDEEs bi-maxwelliana e de Druyvesteyn, respectivamente. Na figura, a letra S nas legendas corresponde aos processos causados pelos elétrons secundários e VS significa vento de *sputtering*.

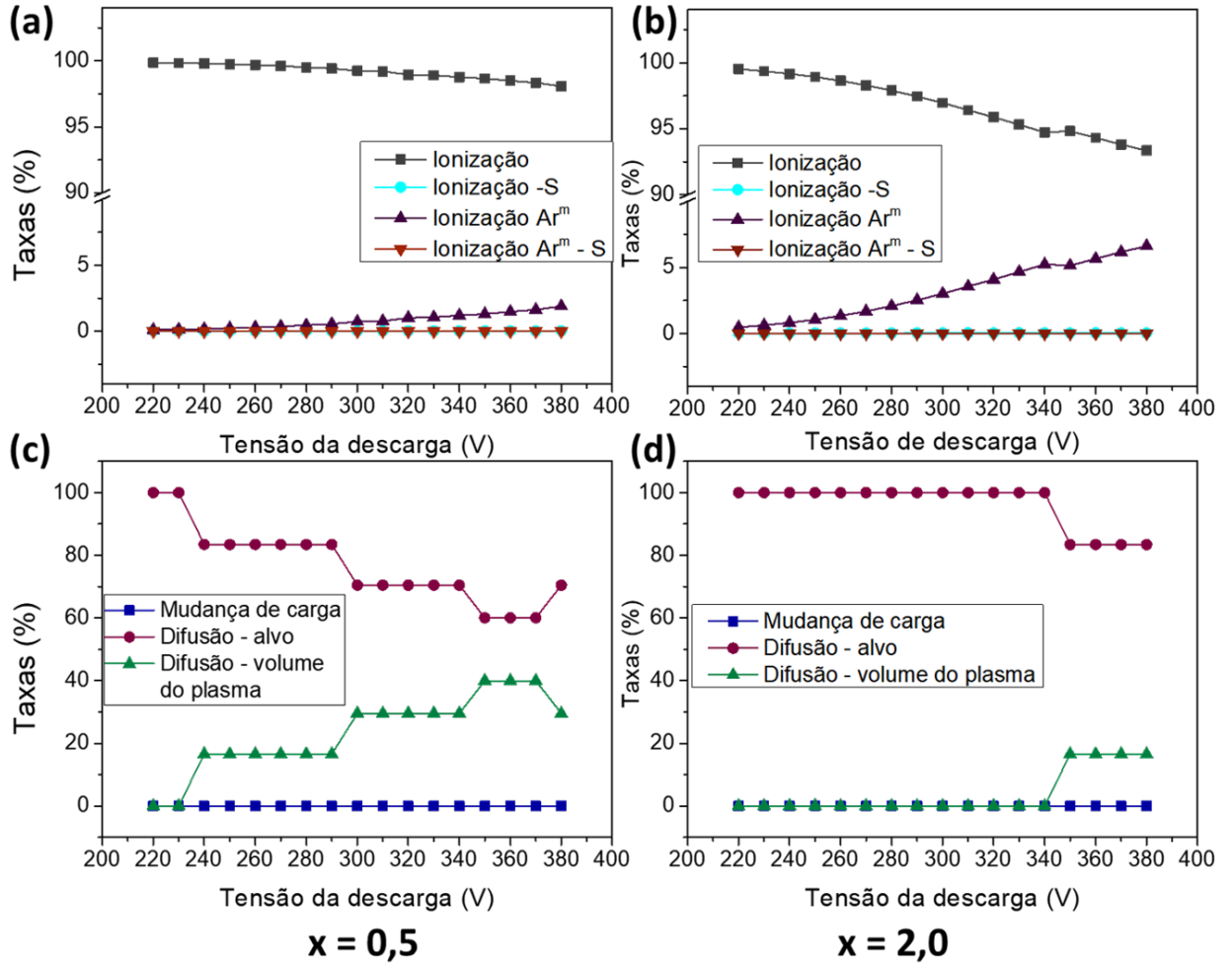


Fonte: Elaborada para autora.

é proporcional à densidade de cada uma. A ionização por etapas, que consiste na ionização do  $Ar^m$  também participa da produção de  $Ar^+$ , aumentando em função da densidade de elétrons e sendo mais relevante para  $x = 2,0$ , pois a densidade do metaestável é maior para esta FDEE.

O  $Ar^+$  sofre difusão na direção do alvo e para o volume do plasma, além de participar da reação de troca de carga. Estes são processos que diminuem sua população, sendo a difusão na direção do alvo a que mais contribui para isto. O perfil das taxas de difusão em ambas as direções é o mesmo do parâmetro de *fitting*  $\beta$  (fig. 4.6). É ele que define a fração de íons que se move em cada direção. Aumentando o valor de  $x$  houve uma diminuição na difusão para o volume do plasma para esta condição de pressão, 0,39 Pa.

Figura 4.21 – Porcentagem das taxas de criação, (a) e (c), e perda, (b) e (d), de  $Ar^+$  para  $x = 0,5$  e  $x = 2,0$  que correspondem as FDEEs bi-maxwelliana e de Druyvesteyn, respectivamente. Na figura, a letra S nas legendas corresponde aos processos causados pelos elétrons secundários.

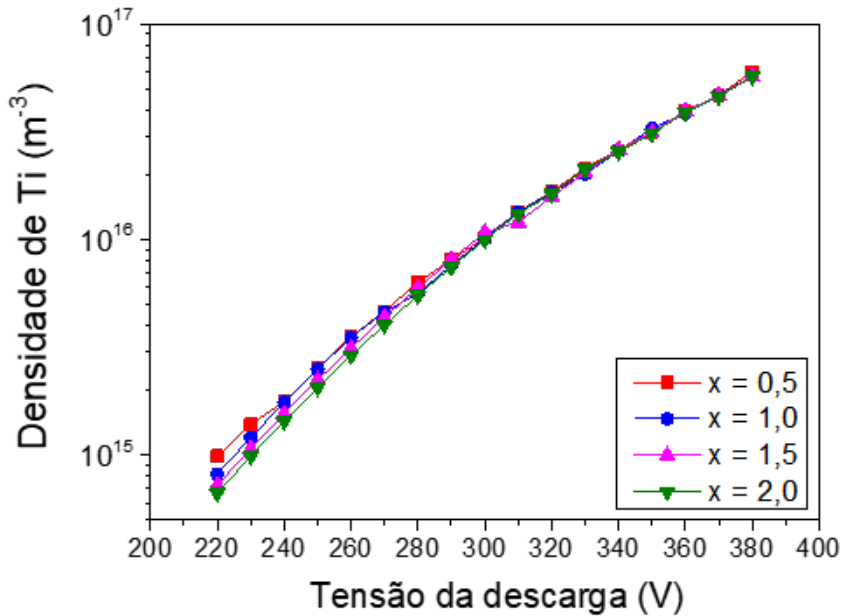


Fonte: Elaborada para autora.

Além de ser função de  $\beta$ , a densidade também afeta a taxa de difusão. Logo, como há um aumento da densidade de  $Ar^+$  com a tensão da descarga, maiores são as taxas de difusão na direção do alvo e também do volume do plasma para todas as FDEEs (eqs. 4.8 e 4.9). O aumento na difusão para o alvo resulta no crescimento das densidade de  $Ar^w$  e  $Ar^H$  (fig. 4.19), pois são as espécies geradas após o íon chegar ao alvo. Além disso, leva a maiores taxas de *sputtering* (eq. 4.17) e, por consequência, aumenta a densidade de  $Ti$ , como pode ser observada na figura 4.22.

A partir da colisão do  $Ti$  com elétrons, os íons  $Ti^+$  e  $Ti^{2+}$  são produzidos. Suas densidades encontram-se na figura 4.23. A densidade do íon duplamente ionizado é cerca de cinco ordens de grandeza menor para 220 V e três para 380 V. Sua densidade cresce cerca de cinco ordens de grandeza nesse aumento de 160 V, tornando-se mais relevante a medida que a po-

Figura 4.22 – Densidade de  $Ti$  em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons.  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell - Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.

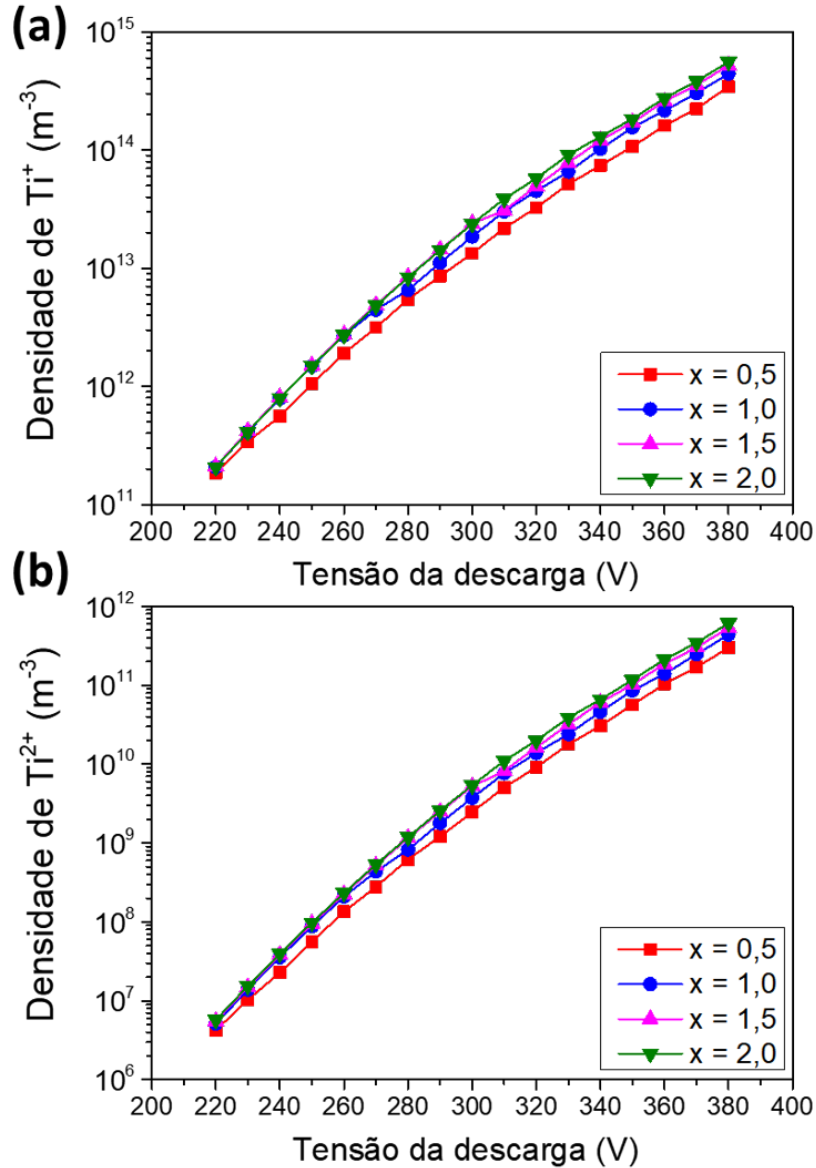


Fonte: Elaborada para autora.

tência da descarga aumenta. Experimentalmente, observa-se que essa espécie tem densidade maiores em plasmas de alta densidade, como na descarga HiPiMS (NAFARIZAL et al., 2005), na descarga DC sua densidade é inferior a dos outros íons. O  $Ti^+$  e  $Ti^{2+}$  contribuem juntamente com o  $Ar^+$  para a geração de  $Ti$  através do arrancamento de átomos do alvo. Contudo, pela figura 4.24, pode-se observar que o  $Ar^+$  é o principal responsável por esse processo para todos os valores de tensão e  $x$ . A escolha da FDEE não traz nenhum efeito sobre a taxa de *sputtering*.

Além da corrente e da tensão, observa-se que a pressão do gás  $Ar$  também pode afetar a química do plasma. A pressão afeta o comportamento da curva  $I_d \times U_d$  (fig. 2.9) e também a densidade das espécies e a temperatura eletrônica (MAZHIR et al., 2018). A figura 4.25 traz a densidade e a temperatura efetiva para os elétrons em função da pressão do gás e para diferentes valores de  $x$ . Nela a tensão foi mantida fixa em 350 V. A temperatura eletrônica diminui com o aumento da pressão devido ao aumento no número de colisões. Se mais colisões acontecem, mais elétrons são gerados em processos de ionização. Consequentemente, uma maior população de elétrons resulta no aumento das taxas de ionização, excitação e *sputtering*. Isto faz com que a temperatura caia, pois não é mais necessário constantes de reação de ionização tão altas para manter a descarga. As constantes de reação são função da temperatura e diminuem com a queda da temperatura. Mas a elevação na população de elétrons sustenta as taxas de reação.

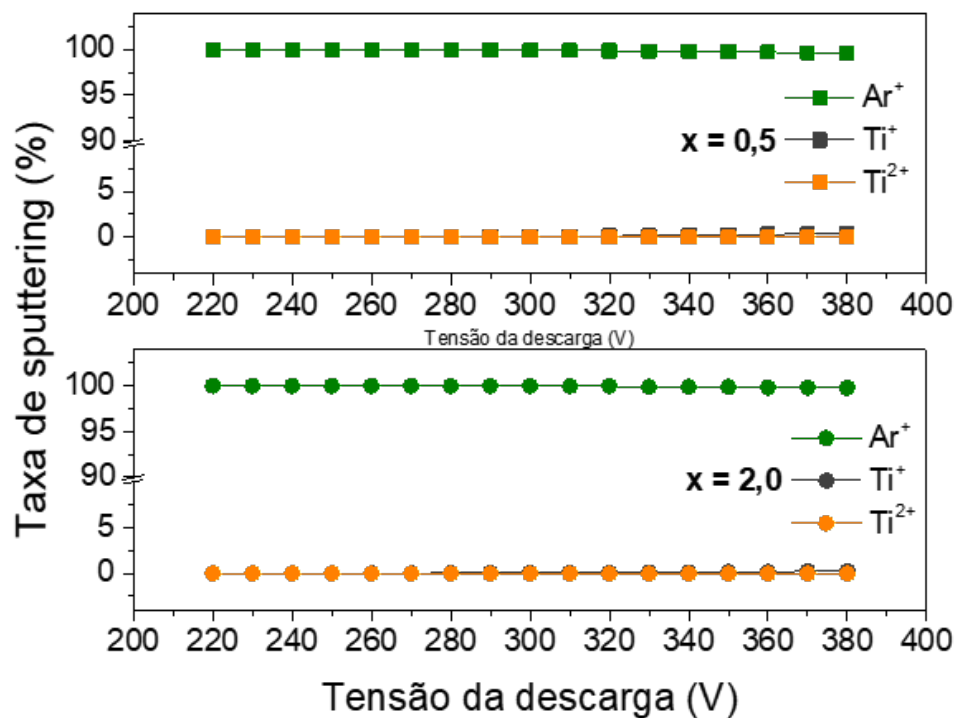
Figura 4.23 – Densidade de  $Ar^+$  (a) e  $Ar^m$  (b) em função da tensão para a pressão de 0,39 Pa e diferentes funções distribuição de energia dos elétrons.  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell-Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.



Fonte: Elaborada para autora.

Para todas as FDEE's, os efeitos causados pela pressão são os mesmos. Com o aumento da pressão, e da densidade do gás, a temperatura dos elétrons decresce enquanto as densidades crescem. E para todos os valores de pressão é possível observar os mesmos efeitos causados pela variação da FDEE na temperatura eletrônica efetiva, que cai com o aumento de  $x$ , assim como já foi discutido e observado na figura 4.14. Já para a densidade, surge uma leve diferença entre as distribuições de energia. Isso é causado pela diferença de temperatura ao variar o valor de  $x$  para uma mesma pressão, resultando na variação das constantes de reação (fig. 4.12). Para

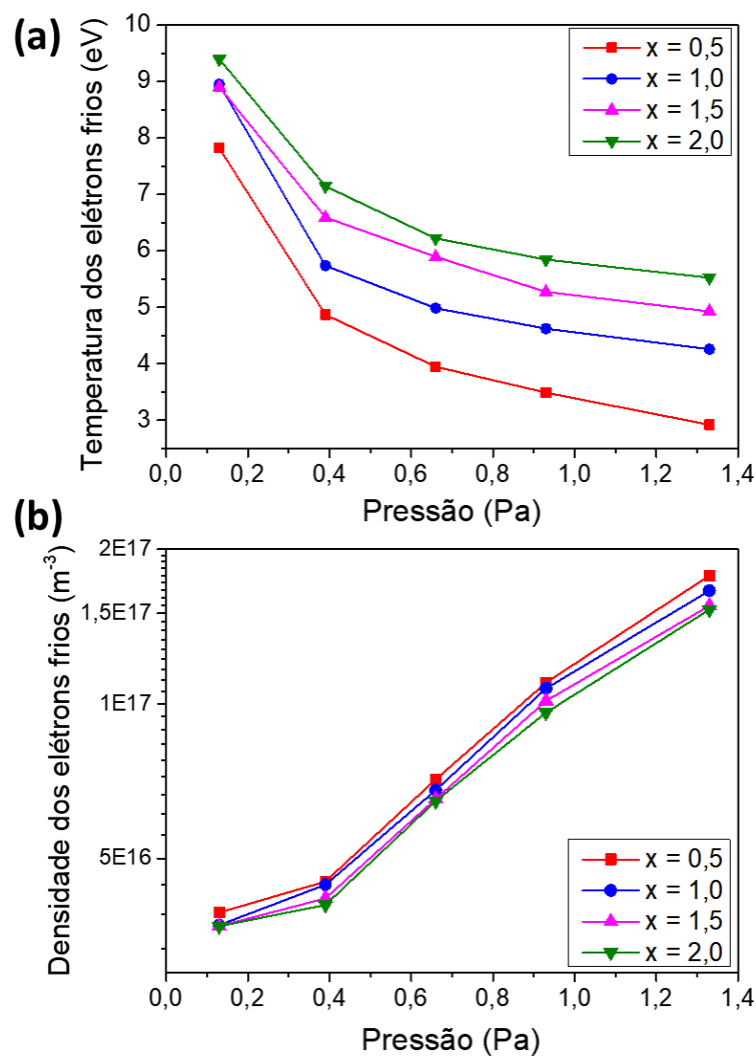
Figura 4.24 – Taxas de sputtering causado pelas espécies  $Ar^+$ ,  $Ti^+$  e  $Ti^{2+}$  para  $x = 0,5$  e  $x = 2,0$  que correspondem as FDEEs bi-maxwelliana e de Druyvesteyn, respectivamente.



Fonte: Elaborada para autora.

esta faixa de temperatura, a constante de reação de ionização varia significativamente, cerca de até duas ordens de grandeza para cada pressão, sendo superior para  $x = 0,5$ . Logo, a densidade é maior para a função bi-maxwelliana.

Figura 4.25 – Temperatura eletrônica efetiva média (a) e densidade eletrônica média (b) em função da pressão do gás para diferentes funções distribuição de energia dos elétrons. A tensão da descarga foi mantida fixa em 350 V para todas as pressões.  $x = 0,5$  corresponde a FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell - Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.



Fonte: Elaborada para autora.



## 5 CONCLUSÕES

Um modelo global para descarga *magnetron* de corrente contínua foi desenvolvido com o intuito de estudar a química deste plasma, mas principalmente para avaliar os efeitos da função distribuição de energia dos elétrons. Para tanto, a FDEE foi escrita de uma maneira geral (eq. 2.7) na qual o coeficiente  $x$  corresponde a diferentes distribuições. Para  $x = 0,5$  a equação 2.7 se aproxima de uma FDEE bi-maxwelliana,  $x = 1,0$  a de Maxwell-Boltzmann e  $x = 2,0$  a de Druyvesteyn.

Nas simulações, curvas de corrente por tensão da descarga típicas de descarga *magnetron* foram utilizadas como dados de entrada e reproduzidos a partir da escolha dos parâmetros de *fitting*. Para todas as FDEE simuladas, a densidade média dos elétrons corresponde aos valores encontrados na literatura. Já para a temperatura efetiva dos elétrons, os valores encontrados estão um pouco elevados, se aproximando mais do experimental quando utilizada a FDEE bi-maxwelliana.

O principal parâmetro que é afetado pela mudança na FDEE é a temperatura efetiva dos elétrons. Com o aumento de  $x$  a temperatura cresce, assumindo os maiores valores para a FDEE de Druyvesteyn. Isto se deve a diferença nas populações de altas energias que cada distribuição possui. Quanto maior esta população, menores são as energias colisionais perdidas por par elétron-íon criado, logo menores temperaturas são necessárias para manter a descarga nas mesmas condições. A densidade dos elétrons, das partículas pesadas (a exceção do  $Ar^m$ ) e também as taxas de difusão praticamente não variam com a FDEE.

Demais parâmetros como pressão, tensão e corrente afetam as grandezas. O aumento tanto da pressão quanto da corrente resultam em maiores densidades eletrônicas médias. Aumentado a pressão mais ionizações acontecem, logo a produção de elétrons é maior. A medida que a pressão cresce, a temperatura dos elétrons diminui, pois com a maior produção de elétrons menores constantes de reação de ionização são necessárias.

O modelo global foi adequado para o modelamento da descarga *magnetron*. Ele apresentou diversas vantagens por não considerar a variação espacial das grandezas e por não necessitar da descrição da difusão dos elétrons através do campo magnético. A distribuição bi-maxwelliana apresentou-se como a melhor FDEE para esta descarga, devido a temperatura eletrônica obtida utilizando-a. Contudo há uma limitação, a distribuição bi-maxwelliana possui duas populações de elétrons com temperaturas distintas. Neste modelo, apenas uma população é considerada.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento deste modelo global para a descarga *magnetron* abriu caminho para novos estudos. Seguem algumas ideias de trabalhos futuros a serem desenvolvidos

- Para o modelamento utilizando a FDEE bi-maxwelliana, dividir a população de elétrons em duas populações, elétrons frios e quentes;
- Estudar o balanço de energia dos elétrons na descarga magnetron DC e HiPIMS;
- Simular descargas pulsadas (unipolar) utilizando este modelo;
- Incluir um gás reativo para simular o plasma de uma deposição reativa;
- Modelo a região do volume do plasma;
- Acoplar os modelos para a região de ionização ao modelo para o volume e utilizar o modelo de Berg nas interfaces com o alvo e substrato.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMOVICH, I.; BAALRUD, S. D.; BOGAERTS, A.; BRUGGEMAN, P. J.; CAPPELLI, M.; COLOMBO, V.; CZARNETZKI, U.; EBERT, U.; EDEN, J. G.; FAVIA, P.; GRAVES, D. B.; HAMAGUCHI, S.; HIEFTJE, G.; HORI, M.; KAGANOVICH, I. D.; KORTSHAGEN, U.; KUSHNER, M. J.; MASON, N. J.; MAZOUFFRE, S.; THAGARD, S. M.; METELMANN, H.-R.; MIZUNO, A.; MOREAU, E.; MURPHY, A. B.; NIEMIRA, B. A.; OEHRLEIN, G. S.; PETROVIC, Z. L.; PITCHFORD, L. C.; PU, Y.-K.; RAUF, S.; SAKAI, O.; SAMUKAWA, S.; STARIKOVSKAIA, S.; TENNYSON, J.; TERASHIMA, K.; TURNER, M. M.; SANDEN, M. C. M. van de; VARDELLE, A. The 2017 plasma roadmap: Low temperature plasma science and technology. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2017. IOP Publishing, v. 50, n. 32, p. 323001, jul 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1361-6463%2Faa76f5>>.

ALVES, L. L.; BOGAERTS, A.; GUERRA, V.; TURNER, M. M. Foundations of modelling of nonequilibrium low-temperature plasmas. **Plasma Sources Science and Technology**, 2018. IOP Publishing, v. 27, n. 2, p. 023002, feb 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1361-6595%2Faa86d>>.

ANDERS, A. Self-sputtering runaway in high power impulse magnetron sputtering: The role of secondary electrons and multiply charged metal ions. **Applied Physics Letters**, 2008. v. 92, n. 20, p. 201501, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2936307>>.

ANDERS, A. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (r-hipims). **Journal of Applied Physics**, 2017. v. 121, n. 17, p. 171101, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4978350>>.

ANDERS, A.; ČAPEK, J.; HÁLA, M.; MARTINU, L. The ‘recycling trap’: a generalized explanation of discharge runaway in high-power impulse magnetron sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2011. IOP Publishing, v. 45, n. 1, p. 012003, dec 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F45%2F1%2F012003>>.

ASHIDA, S.; LEE, C.; LIEBERMAN, M. A. Spatially averaged (global) model of time modulated high density argon plasmas. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 1995. v. 13, n. 5, p. 2498–2507, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.579494>>.

ASHIDA, S.; LIEBERMAN, M. A. Spatially averaged (global) model of time modulated high density chlorine plasmas. **Japanese Journal of Applied Physics**, 1997. Japan Society of Applied Physics, v. 36, n. Part 1, No. 2, p. 854–861, feb 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143%2Fjjap.36.854>>.

BARAGIOLA, R.; ALONSO, E.; FERRON, J.; OLIVA-FLORIO, A. Ion-induced electron emission from clean metals. **Surface Science**, 1979. v. 90, n. 2, p. 240 – 255, 1979. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602879903418>>.

BARTLETT, P. L.; STELBOVICS, A. T. Electron-impact ionization cross sections for elements  $z=1$  to  $z=54$ . **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, 2004. v. 86, n. 2, p. 235 – 265, 2004. ISSN 0092-640X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092640X03000858>>.

BEHLMAN, N. J. **ELECTRON ENERGY DISTRIBUTION MEASUREMENTS IN THE PLUME REGION OF A LOW CURRENT HOLLOW CATHODE**. Tese (Doutorado) — WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, Massachusetts, Estados Unidos, 2009.

BRADLEY, J. W. Study of the plasma pre-sheath in magnetron discharges dominated by bohm diffusion of electrons. **Plasma Sources Science and Technology**, 1998. IOP Publishing, v. 7, n. 4, p. 572–580, nov 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F7%2F4%2F014>>.

BRADLEY, J. W.; THOMPSON, S.; GONZALVO, Y. A. Measurement of the plasma potential in a magnetron discharge and the prediction of the electron drift speeds. 2001. p. 376–, June 2001. ISSN null.

BRAITHWAITE, N. S. J. Introduction to gas discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, 2000. IOP Publishing, v. 9, n. 4, p. 517–527, oct 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F9%2F4%2F307>>.

BRANDÃO, J. S.; DORIA, A. C. O. C.; PESSOA, R. S.; MACIEL, H. S.; PETRACONI, G. Evaluation of ion flux in ar and sf6 asymmetric capacitive coupled plasmas through invasive and non-invasive methods. In: **2017 IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS)**. [S.l.: s.n.], 2017. p. 1–1. ISSN 0730-9244.

BULTINCK, E.; MAHIEU, S.; DEPLA, D.; BOGAERTS, A. 2010. IOP Publishing, v. 43, n. 29, p. 292001, jul 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F43%2F29%2F292001>>.

CASAS-VÁZQUEZ, J.; JOU, D. Temperature in non-equilibrium states: a review of open problems and current proposals. **Reports on Progress in Physics**, 2003. IOP Publishing, v. 66, n. 11, p. 1937–2023, oct 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0034-4885%2F66%2F11%2F03>>.

CHABERT, P.; BRAITHWAITE, N. **PHYSICS OF RADIO-FREQUENCY PLASMAS**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2011.

CHAPMAN, B. N. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1980.

CHEN, F. F. **INTRODUCTION TO PLASMA PHYSICS AND CONTROLLED FUSION**. [S.l.]: Plenum Press, 1984.

COMSOL MULTIPHYSICS®. **COMSOL AB**. Disponível em: <[www.comsol.com](http://www.comsol.com)>.

CORR, C. S.; GOMEZ, S.; GRAHAM, W. G. Discharge kinetics of inductively coupled oxygen plasmas: experiment and model. **Plasma Sources Science and Technology**, 2012. IOP Publishing, v. 21, n. 5, p. 055024, sep 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F21%2F5%2F055024>>.

DEPLA, S. M. D. **Reactive sputter deposition**. [S.l.]: Springer Series in Mater, 2008.

DISERENS, M. J.; SMITH, A. C. H.; HARRISON, M. F. A. Ionisation of  $ti^+$ ,  $ti2^+$  and  $ar^2$  by electron impact. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, 1988. IOP Publishing, v. 21, n. 11, p. 2129–2144, jun 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F21%2F11%2F025>>.

DRUYVESTEYN, M. J.; PENNING, F. M. The mechanism of electrical discharges in gases of low pressure. **Rev. Mod. Phys.**, 1940. American Physical Society, v. 12, p. 87–174, Apr 1940. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.12.87>>.

DUARTE, D.; SAGÁS, J.; SOBRINHO, A. da S.; MASSI, M. Modeling the reactive sputter deposition of n-doped tio2 for application in dye-sensitized solar cells: Effect of the o2 flow rate on the substitutional n concentration. **Applied Surface Science**, 2013. v. 269, p. 55 – 59, 2013. ISSN 0169-4332. SURFINT-SREN III. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212017734>>.

EVDOKIMOV, K. E.; KONISCHEV, M. E.; PICHUGIN, V. F.; SUN, Z. Study of argon ions density and electron temperature and density in magnetron plasma by optical emission spectroscopy and collisional-radiative model. **Resource-Efficient Technologies**, 2017. v. 3, n. 2, p. 187 – 193, 2017. ISSN 2405-6537. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405653716302573>>.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2008.

GODYAK, V. A.; PIEJAK, R. B. Abnormally low electron energy and heating-mode transition in a low-pressure argon rf discharge at 13.56 mhz. **Phys. Rev. Lett.**, 1990. American Physical Society, v. 65, p. 996–999, Aug 1990. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.996>>.

GOPIKISHAN, S.; BANERJEE, I.; MAHAPATRA, S. K. Influence of magnetic field on plasma parameters and thin film deposition along axial and radial distances in dc magnetron. 2017. 2017.

GREENE, J. E. Review article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 2017. v. 35, n. 5, p. 05C204, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.4998940>>.

GUDMUNDSSON, J. T. On the effect of the electron energy distribution on the plasma parameters of an argon discharge: a global (volume-averaged) model study. **Plasma Sources Science and Technology**, 2001. IOP Publishing, v. 10, n. 1, p. 76–81, jan 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F10%2F1%2F310>>.

GUDMUNDSSON, J. T.; ALAMI, J.; HELMERSSON, U. Evolution of the electron energy distribution and plasma parameters in a pulsed magnetron discharge. **Applied Physics Letters**, 2001. v. 78, n. 22, p. 3427–3429, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1376150>>.

GUDMUNDSSON, J. T.; HECIMOVIC, A. Foundations of DC plasma sources. **Plasma Sources Science and Technology**, 2017. IOP Publishing, v. 26, n. 12, p. 123001, nov 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1361-6595%2Faa940d>>.

GUDMUNDSSON, J. T.; KIMURA, T.; LIEBERMAN, M. A. Experimental studies of o2/ar plasma in a planar inductive discharge. **Plasma Sources Science and Technology**, 1999. IOP Publishing, v. 8, n. 1, p. 22–30, jan 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F8%2F1%2F003>>.

GUDMUNDSSON, J. T.; LUNDIN, D. 1 - introduction to magnetron sputtering. In: LUNDIN, D.; MINEA, T.; GUDMUNDSSON, J. T. (Ed.). **High Power Impulse Magnetron Sputtering**. Elsevier, 2020. p. 1 – 48. ISBN 978-0-12-812454-3. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128124543000061>>.

GUDMUNDSSON, J. T.; LUNDIN, D.; BRENNING, N.; RAADU, M. A.; HUO, C.; MINEA, T. M. An ionization region model of the reactive ar/o<sub>2</sub>high power impulse magnetron sputtering discharge. **Plasma Sources Science and Technology**, 2016. IOP Publishing, v. 25, n. 6, p. 065004, oct 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F25%2F6%2F065004>>.

GUDMUNDSSON, J. T.; MARAKHTANOV, A. M.; PATEL, K. K.; GOPINATH, V. P.; LIEBERMAN, M. A. On the plasma parameters of a planar inductive oxygen discharge. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2000. IOP Publishing, v. 33, n. 11, p. 1323–1331, may 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F33%2F11%2F1323>>.

GUDMUNDSSON, J. T.; THORSTEINSSON, E. G. Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes. **Plasma Sources Science and Technology**, 2007. IOP Publishing, v. 16, n. 2, p. 399–412, apr 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F16%2F2%2F0399>>.

HAGELAAR, G. J. M.; PITCHFORD, L. C. Solving the boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. **Plasma Sources Science and Technology**, 2005. IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 722–733, oct 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F14%2F4%2F0722>>.

HALLIDAY, R. R. e. J. W. D. **Fundamentos de física, volume 3 : eletromagnetismo**. [S.l.]: LTC, 2016.

HARRY, J. **Introduction to Plasma Technology: Science, Engineering and Applications**. [S.l.]: Wiley-VCH, 2010.

HAYASHI, M. Technical report nifs-data-72. 2003. 2003.

HONGLERTKONGSAKUL, K.; CHAIYAKUN, S.; WITIT-ANUN, N.; KONGSRI, W.; LIMSUWAN, P. Single langmuir probe measurements in an unbalanced magnetron sputtering system. **Procedia Engineering**, 2012. v. 32, p. 962 – 968, 2012. ISSN 1877-7058. ISEEC. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812014634>>.

HULL, A. W. The magnetron. **Journal of the American Institute of Electrical Engineers**, 1921. v. 40, n. 9, p. 715–723, Sep. 1921. ISSN 0360-6449.

HUO, C. **Modeling and Experimental Studies of High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharges**. Tese (Doutorado) — KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2013.

HUO, C.; LUNDIN, D.; GUDMUNDSSON, J. T.; RAADU, M. A.; BRADLEY, J. W.; BRENNING, N. Particle-balance models for pulsed sputtering magnetrons. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2017. IOP Publishing, v. 50, n. 35, p. 354003, aug 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1361-6463%2F50%2F35%2F354003>>.

HUO, C.; LUNDIN, D.; RAADU, M. A.; ANDERS, A.; GUDMUNDSSON, J. T.; BRENNING, N. On sheath energization and ohmic heating in sputtering magnetrons. **Plasma Sources Science and Technology**, 2013. IOP Publishing, v. 22, n. 4, p. 045005, jun 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F22%2F4%2F045005>>.

HUO, C.; LUNDIN, D.; RAADU, M. A.; ANDERS, A.; GUDMUNDSSON, J. T.; BRENNING, N. On the road to self-sputtering in high power impulse magnetron sputtering: Particle balance and discharge characteristics. **Plasma Sources Science and Technology**, 2014. v. 23, n. 2, 2014. ISSN 13616595.

HUO, C.; RAADU, M. A.; LUNDIN, D.; GUDMUNDSSON, J. T.; ANDERS, A.; BRENNING, N. Gas rarefaction and the time evolution of long high-power impulse magnetron sputtering pulses. **Plasma Sources Science and Technology**, 2012. IOP Publishing, v. 21, n. 4, p. 045004, jun 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F21%2F4%2F045004>>.

KARNOPP, J.; SAGÁS, J. C. Including substrate temperature in berg model for reactive sputtering. **Thin Solid Films**, 2020. v. 696, p. 137761, 2020. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609019307862>>.

LANGMUIR, I. Oscillations in ionized gases. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 1928. National Academy of Sciences, v. 14, n. 8, p. 627–637, 1928. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/14/8/627>>.

LEE, C.; GRAVES, D. B.; LIEBERMAN, M. A.; HESS, D. W. Global model of plasma chemistry in a high density oxygen discharge. **Journal of the Electrochemical Society**, 1994. v. 141, n. 6, p. 1546, 1994. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/content/141/6/1546>>.

LEE C.; GRAVES, D. M.; HESS, D. Global model of plasma chemistry in a high density oxygen discharge. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 141, n. 6.

LEE C.; LIEBERMAN, M. A. Global model of ar, o<sub>2</sub>, cl<sub>2</sub>, and ar/o<sub>2</sub> high-density plasma discharges. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 1995. v. 13, n. 2, p. 368–380, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.579366>>.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **PRINCIPLES OF PLASMA DISCHARGES AND MATERIALS PROCESSING**. [S.l.]: John Wiley Sons, Inc., 2005.

LIU, W.; WEN, D.-Q.; ZHAO, S.-X.; GAO, F.; WANG, Y.-N. Characterization of o<sub>2</sub>/ar inductively coupled plasma studied by using a langmuir probe and global model. **Plasma Sources Science and Technology**, 2015. IOP Publishing, v. 24, n. 2, p. 025035, apr 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F24%2F2%2F025035>>.

LOUREIRO, J.; AMORIM, J. **Kinetics and Spectroscopy of Low Temperature Plasmas**. [S.l.]: Springer, 2016.

LXCAT. **LXCat**. Disponível em: <<https://fr.lxcat.net/home/>>. Acesso em: dez 2018.

MAZHIR, S. N.; KHALAF, M. K.; TAHA, S. K.; MOHSIN, H. K. . Measurement of plasma electron temperature and density by using different applied voltages and working pressures in a magnetron sputtering system. **International Journal of Engineering Technology**, 2018. v. 7, n. 3, p. 1177–1180, 2018. ISSN 2227-524X.

MUSSCHOOT, J.; DEPLA, D.; BUYLE, G.; HAEMERS, J.; GRYSE, R. D. Investigation of the sustaining mechanisms of dc magnetron discharges and consequences for I–V characteristics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2007. IOP Publishing, v. 41, n. 1, p. 015209, dec 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F41%2F1%2F015209>>.

NAFARIZAL, N.; TAKADA, N.; SHIBAGAKI, K.; NAKAMURA, K.; SAGO, Y.; SASAKI, K. Two-dimensional distributions of  $ti$  and  $ti^+$  densities in high-pressure magnetron sputtering discharges. **Japanese Journal of Applied Physics**, 2005. Japan Society of Applied Physics, v. 44, n. No. 23, p. L737–L739, may 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143%2Fjjap.44.1737>>.

NASSER, E. **FUNDAMENTALS OF GASEOUS IONIZATION AND PLASMA ELECTRONICS**. [S.l.]: John Wiley Sons, Inc., 1971.

NUSSENZVEIG, M. **Curso de Física Básica 2: Fluidos, Oscilações e Ondas, Calor**. [S.l.]: Editora Edgard Blücher, 2014.

NUSSENZVEIG, M. **Curso de Física Básica 3: Eletromagnetismo**. [S.l.]: Editora Edgard Blücher, 2015.

PALMERO, A.; HATTUM, E. van; RUDOLPH, H.; HABRAKEN, F. Characterization of an  $ar/o_2$  magnetron sputtering plasma using a langmuir probe and an energy resolved mass spectrometer. **Thin Solid Films**, 2006. v. 494, n. 1, p. 18 – 22, 2006. ISSN 0040-6090. ICMCTF 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609005009806>>.

PARADA, S. C.; PESSOA, R. S.; ROBERTO, M.; PETRACONI, G. Study of an asymmetric capacitive discharge in oxygen with global model and langmuir probe. **ECS Transactions**, 2012. v. 49, n. 1, p. 357–366, 2012. Disponível em: <<http://ecst.ecsdl.org/content/49/1/357.abstract>>.

PASSOTH, E.; KUDRNA, P.; CSAMBAL, C.; BEHNKE, J. F.; TICHÝ, M.; HELBIG, V. An experimental study of plasma density determination by a cylindrical langmuir probe at different pressures and magnetic fields in a cylindrical magnetron discharge in heavy rare gases. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 1997. IOP Publishing, v. 30, n. 12, p. 1763–1777, jun 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F30%2F12%2F013>>.

PENNING, F. Die glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld. **Physica**, 1936. v. 3, n. 9, p. 873 – 894, 1936. ISSN 0031-8914. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031891436803139>>.

PESSOA, R. S. **ESTUDOS DE PLASMAS FLUORADOS APLICADOS EM CORROSÃO DE SILÍCIO USANDO SIMULAÇÃO DE MODELO GLOBAL E DIAGNÓSTICOS EXPERIMENTAIS**. Tese (Doutorado) — Technological Institute of Aeronautics, São José dos Campos, SP, 2009.

PITCHFORD, L. C.; ALVES, L. L.; BARTSCHAT, K.; BIAGI, S. F.; BORDAGE, M. C.; PHELPS, A. V.; FERREIRA, C. M.; HAGELAAR, G. J. M.; MORGAN, W. L.; PANCHESHNYI, S.; PUECH, V.; STAUFFER, A.; ZATSARINNY, O. Comparisons of sets of electron–neutral scattering cross sections and swarm parameters in noble gases: I. argon. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2013. IOP Publishing, v. 46, n. 33, p. 334001, aug 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F46%2F33%2F334001>>.

RAADU, M. A.; AXNÄS, I.; GUDMUNDSSON, J. T.; HUO, C.; BRENNING, N. An ionization region model for high-power impulse magnetron sputtering discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, 2011. IOP Publishing, v. 20, n. 6, p. 065007, nov 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F20%2F6%2F065007>>.



RECCO, A. A. C. **Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentais AISI H13 e D2 nitreados e não nitreados**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008.

REIF, F. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. [S.l.]: Waveland Press, 2009.

RICHTER, F.; WELZEL, T.; DUNGER, T.; KUPFER, H. Time-resolved characterisation of pulsed magnetron discharges using langmuir probes. **Surface and Coatings Technology**, 2004. v. 188-189, p. 384 – 391, 2004. ISSN 0257-8972. Proceedings of the 31st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897204006644>>.

ROSSNAGEL, S. M. Gas density reduction effects in magnetrons. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 1988. v. 6, n. 1, p. 19–24, 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.574988>>.

ROSSNAGEL, S. M.; KAUFMAN, H. R. Langmuir probe characterization of magnetron operation. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 1986. v. 4, n. 3, p. 1822–1825, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.573947>>.

ROSSNAGEL, S. M.; KAUFMAN, H. R. Induced drift currents in circular planar magnetrons. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 1987. v. 5, n. 1, p. 88–91, 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.574822>>.

ROSSNAGEL, S. M.; KAUFMAN, H. R. Current–voltage relations in magnetrons. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 1988. v. 6, n. 2, p. 223–229, 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.574985>>.

ROTH, C. **NANOSCALE PLASMA SURFACE MODIFICATION OF POWDERS**. Tese (Doutorado) — ETH ZURICH, Citizen of Erlinsbach (AG), Switzerland, 2012.

SAGAS J. C.; PESSOA, R. S.; MACIEL, H. S. Langmuir probe measurements in a grid-assisted magnetron sputtering system. **Brazilian Journal of Physics**, 2018. v. 48, n. 1, p. 61–66, Feb 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13538-017-0539-3>>.

SAGÁS, J.; FONTANA, L.; MACIEL, H. Influence of electromagnetic confinement on the characteristics of a triode magnetron sputtering system. **Vacuum**, 2011. v. 85, n. 6, p. 705 – 710, 2011. ISSN 0042-207X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X10003349>>.

SEO, S.-H.; IN, J.-H.; CHANG, H.-Y. Experimental investigation of plasma dynamics in dc and short-pulse magnetron discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, 2006. IOP Publishing, v. 15, n. 2, p. 256–265, mar 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F15%2F2%2F011>>.

SEO, S.-H.; IN, J.-H.; CHANG, H.-Y.; HAN, J.-G. Time evolution of electron energy distribution function and plasma parameters in pulsed and unbalanced magnetron argon discharge. **Journal of Applied Physics**, 2005. v. 98, n. 4, p. 043301, 2005.

SHERIDAN, T. E.; GOECKNER, M. J.; GOREE, J. Observation of two-temperature electrons in a sputtering magnetron plasma. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 1991. v. 9, n. 3, p. 688–690, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.577344>>.

SIGURJONSSON, P.; GUDMUNDSSON, J. T. Plasma parameters in a planar dc magnetron sputtering discharge of argon and krypton. **Journal of Physics: Conference Series**, 2008. IOP Publishing, v. 100, n. 6, p. 062018, mar 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1742-6596%2F100%2F6%2F062018>>.

SPOLAORE, M.; ANTONI, V.; BAGATIN, M.; BUFFA, A.; CAVAZZANA, R.; DESIDERI, D.; MARTINES, E.; POMARO, N.; SERIANNI, G.; TRAMONTIN, L. Automatic langmuir probe measurement in a magnetron sputtering system. **Surface and Coatings Technology**, 1999. v. 116-119, p. 1083 – 1088, 1999. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789729900122X>>.

THOMPSON, M. Atomic collision cascades in solids. **Vacuum**, 2002. v. 66, n. 2, p. 99 – 114, 2002. ISSN 0042-207X. International Conference on Ion-Surface Interactions. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X02001793>>.

THORNTON, J. A. Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons. **Journal of Vacuum Science and Technology**, 1978. v. 15, n. 2, p. 171–177, 1978. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.569448>>.

THORSTEINSSON, E. G.; GUDMUNDSSON, J. T. A global (volume averaged) model of a nitrogen discharge: I. steady state. **Plasma Sources Science and Technology**, 2009. IOP Publishing, v. 18, n. 4, p. 045001, jul 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F18%2F4%2F045001>>.

TONELI, D. A. **A VOLUME AVERAGED GLOBAL MODEL STUDY OF OXYGEN DISCHARGES – FORMATION AND ANNIHILATION OF THE SINGLET MOLECULAR METASTABLES AND EFFECTS OF THE ELECTRON ENERGY DISTRIBUTION FUNCTION**. Tese (Doutorado) — Technological Institute of Aeronautics, São José dos Campos, SP, 2016.

TONELI, D. A.; PESSOA, R. S.; ROBERTO, M.; PETRAÇONI, G.; MACIEL, H. S. Study of cf4 capacitive plasma chemistry through mass spectrometry technique and global model. 2013. p. 1–4, June 2013. ISSN 2158-4923.

TONELI, D. A.; PESSOA, R. S.; ROBERTO, M.; GUDMUNDSSON, J. T. A global model study of low pressure high density CF4 discharge. **Plasma Sources Science and Technology**, 2019. IOP Publishing, v. 28, n. 2, p. 025007, feb 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1361-6595%2Faaf412>>.

VISUAL SCIENCE. **Magnetron sputtering technology**. 2008. Disponível em: <<https://visual-science.com/projects/magnetron-sputtering/technical-illustration/>>. Acesso em: 15 jan. 2020.

WINDOW, B.; SAVVIDES, N. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 1986. v. 4, n. 2, p. 196–202, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.573470>>.

YAMAMURA, Y.; TAWARA, H. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, 1996. v. 62, n. 2, p. 149 – 253, 1996. ISSN 0092-640X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092640X96900054>>.

ZHENG, B. C.; MENG, D.; CHE, H. L.; LEI, M. K. On the pressure effect in energetic deposition of cu thin films by modulated pulsed power magnetron sputtering: A global plasma model and experiments. **Journal of Applied Physics**, 2015. v. 117, n. 20, p. 203302, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4921443>>.

ZORAT, R.; VENDER, D. Global model for an rf hydrogen inductive plasma discharge in the deuterium negative ion source experiment including negative ions. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2000. IOP Publishing, v. 33, n. 14, p. 1728–1735, jul 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F33%2F14%2F312>>.

ČADA, M.; GUDMUNDSSON, J. T.; LUNDIN, D. 3 - electron dynamics in high power impulse magnetron sputtering discharges. In: LUNDIN, D.; MINEA, T.; GUDMUNDSSON, J. T. (Ed.). **High Power Impulse Magnetron Sputtering**. Elsevier, 2020. p. 81 – 110. ISBN 978-0-12-812454-3. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128124543000085>>.

## APÊNDICE A – Dedução de equações

### A.1 EQUAÇÃO DE BALANÇO DE ELÉTRONS QUENTES

A equação de balanço de energia (eq. 3.9) aplicada aos elétrons secundários na região de ionização fica

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2} n_{es} q T_{es} \right) = \frac{P_{abs}^S - P_{diss}^S}{V_{IR}}. \quad (A.1)$$

Ela pode ser reescrita como

$$\frac{3}{2} q \left( \frac{\partial n_{es}}{\partial t} T_{es} + \frac{\partial T_{es}}{\partial t} n_{es} \right) = \frac{P_{abs}^S - P_{diss}^S}{V_{IR}}. \quad (A.2)$$

Considerando que  $T_{es}$  é constante, o segundo termo dentro do parênteses é nulo. Assim, é possível escrever a equação para a taxa de variação da densidade de  $e^S$  no tempo, logo, uma equação de balanço de partículas.

$$\frac{\partial n_{es}}{\partial t} = \frac{1}{1,5 T_{es} q V_{IR}} \left( \frac{P_{abs}^S - P_{diss}^S}{V_{IR}} \right). \quad (A.3)$$

Substituindo a potências absorvida e a dissipada pelos termos referentes a esta espécie, chega-se na equação 4.26.

$$\frac{\partial n_{es}}{\partial t} = \frac{1}{1,5 T_{es} q V_{IR}} ((1 - r_S) I_{es} U_{sh} - e E_{htc} v_{iz-S} - P_{c-e}^S). \quad (A.4)$$

Os termos entre parênteses foram definidos na seção 4.3.

### A.2 EQUAÇÃO DE BALANÇO DE ENERGIA

Para os elétrons frios, a equação de balanço de energia é

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2} n_e q T_{eff} \right) = \frac{P_{abs} - P_{diss}}{V_{IR}}, \quad (A.5)$$

reescrivendo a derivada

$$\frac{3}{2} q \left( \frac{\partial n_e}{\partial t} T_{eff} + \frac{\partial T_{eff}}{\partial t} n_e \right) = \frac{P_{abs} - P_{diss}}{V_{IR}}, \quad (A.6)$$

onde a variação da densidade de elétrons no tempo é uma equação de balanço de partículas. Considerando que os elétrons frios são criados nas ionizações e perdidos por difusão tem-se que

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = Q_e - D_e, \quad (A.7)$$

onde  $Q_e$  é a taxa de criação de elétrons definida pela equação 4.32 e  $D_e$  é a taxa de difusão de elétrons saindo da RI (eq. 2.12).

No lado direito da igualdade na equação A.8,  $P_{abs}$  é a potência absorvida pelos elétrons através de aquecimento ôhmico e transferida pelos elétrons quentes (veja seção 4.3). Já

a potência perdida inclui a energia transferida nas colisões e perdida com a difusão dos elétrons. Considerando que cada elétron carrega, ao difundir, energia equivalente a energia média  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}qT_{eff}$ , a energia perdida devido a difusão é  $D_e \langle \varepsilon \rangle$ . Substituindo isto e a equação A.7, tem-se que

$$\frac{3}{2}qQ_eT_{eff} - \frac{3}{2}qD_eT_{eff} + \frac{3}{2}qn_e\frac{\partial T_{eff}}{\partial t} = \frac{I_e f_{RI} P_d}{V_{RI}} + qE_{htc}v_{iz-H} - \frac{3}{2}qD_eT_{eff} - \frac{P_{c-e}}{V_{IR}}. \quad (A.8)$$

Portanto, o termo correspondente a difusão de elétrons se cancela e aparece o primeiro termo referente a energia adquirida pelos novos elétrons criados. Assim,

$$\frac{\partial T_{eff}}{\partial t} = \frac{1}{1,5qn_e} \left( \frac{I_e f_{RI} P_d}{V_{RI}} + qE_{htc}v_{iz-H} - \frac{P_{c-e}}{V_{RI}} - 1,5qT_{eff}Q_e \right). \quad (A.9)$$

## APÊNDICE B – Dados iniciais para as simulações

Dados iniciais	Parâmetro e unidade
Massas molares e raios atômicos	
$M_{Ar} = 39.948$	Massa molar do argônio (g/mol)
$M_{Ti} = 47.867$ ;	Massa molar do metal Ti(g/mol)
$m_e = 9.1093897 \cdot 10^{-31}$ ;	Massa do elétron (kg)
$r_{Ar} = 71 \cdot 10^{-12}$ ;	Raio do Ar (m)
$r_{Ti} = 176 \cdot 10^{-12}$ ;	Raio do metal Ti (m)
Temperaturas	
$T_g = 300$	Temperatura do gás Ar (K)
$T_{Ar^W} = 0.1$	Temperatura do Ar morno (eV)
$T_{Ar^H} = 2$	Temperatura do Ar quente (eV)
$T_{Ti} = T_{Ar^H}$	Temperatura do M (eV)
$T_{Ti^+} = T_{Ti}$	Temperatura do íon de metal (eV)
$T_{Ar^+} = 500$	Temperatura do íon de Ar (K)
Geometria	
$r_1 = 1 \cdot 10^{-2}$	Raio interno da zona de erosão do alvo (m)
$r_2 = 4 \cdot 10^{-2}$	Raio externo da zona de erosão do alvo (m)
$z = 30 \cdot 10^{-3}$	Raio da região de ionização (m)
Dados iniciais para as equações de balanço	
$n_{Ar-0}$ = calculada a partir da pressão	Densidade inicial ( $m^{-3}$ )
$n_{Ar^m-0} = 1 \cdot 10^{12}$	Densidade inicial ( $m^{-3}$ )
$n_{Ar^+-0} = 1 \cdot 10^{15}$	Densidade inicial ( $m^{-3}$ )
$n_{Ar^w-0} = 1 \cdot 10^8$	Densidade inicial ( $m^{-3}$ )
$n_{Ar^H-0} = 1 \cdot 10^8$	Densidade inicial ( $m^{-3}$ )
$n_{Ti-0} = 1 \cdot 10^{10}$	Densidade inicial ( $m^{-3}$ )
$n_{Ti^+-0} = 1 \cdot 10^{10}$	Densidade inicial ( $m^{-3}$ )
$T_{e-0} = 2$	Temperatura dos elétrons frio (eV)
$n_{e^H-0} = 1 \cdot 10^8$	Densidade inicial ( $m^{-3}$ )
$n_{Ti^{2+}-0} = 1 \cdot 10^9$	Densidade inicial ( $m^{-3}$ )
Constantes e frações	
$\phi_{Ti} = 4.3$	Função trabalho do Ti (eV)
$r_H = 0.5$	Probabilidade de recaptura de elétrons secundários
$e_H = 0.5$	Fração de $Ar^+$ que retornam do alvo como $Ar^H$
$\beta_M = 0.6$ ;	Fração de $Ti^+$ que retornam para o alvo
$\beta_{Ti^{2+}} = 0.99$	Fração de $Ti^{2+}$ que retornam para o alvo
$I_e = 0.5$	Fração de corrente conduzida pelos elétrons na RI

## APÊNDICE C – Código do modelo e dados iniciais

```
%Modelo Global para a Regi o de ioniza o de uma descarga magnetron
%Alvo de Ti e atmosfera de Ar.
%Esp cies: Ar, ArW, ArH, Arm, Ar+, Ti, Ti+, Ti2+, e, eH
%Par metros de fitting: f e Beta_Ar;
%Desenvolvido por J l ia Karnopp durante o mestrado em f sica na Udesc
%Joinville
%Mestrado – 03/2018 a 02/2020

function dy = modelo_global_RI_V35_DC(t,y)

%vari veis globais
global Raio ee Pd VIR SB ST YAr_i YM_i PcH ecAr_H ecAr_mH eMiz2...
    UIR nAr_B M_Ar M_M me Fcoll_M vAr vAr_i vM_i vM RwM_Ar ecM_H ...
    eMizH2 RwM_Arm RAr RAr_m RM RAri_T RAri_B beta_Ar beta_M TeH
...
    RMi_T RMi_B kdex_Ar kdexH_Ar kiz2_Ti kel_Ti kp khexc eiz eizH ...
    eexH edex emiz emizH eMiz eMizH ecAr eH ecAr_m ecM vizH Pc Ehtc...
    RArH vArH RAr_W f vM_i2 scArH scM RwH_Arm RwH_Ar gammaAr_i ...
    edexH lambda_M lambda_ArH Fcoll_H rM Ush RMi2_T RMi2_B ecM_iH ...
    Qe YM_i2 beta_M2 gammaM_i gammaM_i2 x_EEDF x kex_Ar kexH_Ar ...
    kiz_Arm kiz_ArmH kiz_Ar kiz_ArH kiz_Ti rH kiz_TiH kiz2_TiH Ie ...
    eex vArW ecM_i ne

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Defini o das equa es diferenciais %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
dy = zeros(10,1); %inicializa o
nAr = y(1); %Densidade de Ar neutro
nAr_m = y(2); %Densidade de Ar metaest vel
nAr_i = y(3); %Densidade de on de Ar
nArW = y(4); %Densidade de Ar morno
nArH = y(5); %Densidade de Ar quente
nM = y(6); %Densidade de Metal – Ti
nM_i = y(7); %Densidade de on de metal
Te = y(8); %Temperatura de el trons frios
neH = y(9); %Densidade de El trons quentes
nM_i2 = y(10); %Densidade dos ons de metal duplamente ionizados

%Densidade de el trons frios – quasi–neutralidade
ne = nAr_i + nM_i – neH + 2.*nM_i2;

%Livre caminho m dio entre metal e Ar
lambda_M = 1./((scM.*(nAr+nAr_m));
%Probabilidade de colis o de um metal com Ar
Fcoll_M = 1-exp(-Raio./lambda_M);

%Livre caminho m dio para o Ar quente
```

```

lambda_ArH = 1./(scArH.*(nAr+nAr_m));
%Probabilidade de colis o de um metal com Ar
Fcoll_H = 1-exp(-Raio./lambda_ArH);

%Vento de sputtering causado pelos tomos de metal (Taxa em 1/m s)
RwM_Ar = (vM.*nM + nM_i.*vM_i + ...
    nM_i2.*vM_i2).*Fcoll_M.*(M_M./M_Ar).*(nAr./(nAr+nAr_m))*SB./VIR;
RwM_Arm = (vM.*nM + nM_i.*vM_i + ...
    nM_i2.*vM_i2).*Fcoll_M.*(M_M./M_Ar).*(nAr_m./(nAr+nAr_m)).*SB./VIR;

%Vento de sputtering causado pelos tomos de Ar quente (em 1/m s)
RwH_Ar = vArH.*nArH.*Fcoll_H.*(nAr./(nAr+nAr_m))*SB./VIR;
RwH_Arm = vArH.*nArH.*Fcoll_H.*(nAr_m./(nAr+nAr_m)).*SB./VIR;

%Difus o de g s Ar, Ar morno e metaest vel
%na direa o do volume do plasma
%Ar retorna para a RI devida a rarefa o
RAr = vAr.*(nAr_B-nAr).*SB./VIR;
%ArW difunde para o volume do plasma
RAr_W = vArW.*nArW.*SB./VIR;
%Arm difunde para o volume do plasma
RAr_m = vAr.*nAr_m.*SB./VIR;

%Difus o de metal e ArH -
%a difus o direcionada para o volume do plasma
RM = nM.*vM.*exp(-Raio./lambda_M).*SB./VIR;
RArH = nArH.*vArH.*exp(-Raio./lambda_ArH).*SB./VIR;

%Difus o de on de Ar
RAr_i_T = nAr_i.*beta_Ar.*vAr_i.*ST./VIR;
RAr_i_B = nAr_i.*(1-beta_Ar).*vAr_i.*SB./VIR;

%Difus o de on de metal
RMi_T = nM_i.*beta_M.*vM_i.*ST./VIR;
RMi_B = nM_i.*(1-beta_M).*vM_i.*SB./VIR;
RMi2_T = nM_i2.*beta_M2.*vM_i2.*ST./VIR;
RMi2_B = nM_i2.*(1-beta_M2).*vM_i2.*SB./VIR;

%Energia m nima das rea es (eV) - metal Ti
eiz = 15.76;
eizH = 15.76;
eex = 11.56;
eexH = 11.56;
edex = 11.56;
edexH = 11.56;
emiz = 4.2;
emizH = 4.2;
eMiz = 6.828;

```



```

eMizH = 6.828;
eMiz2 = 13.58;
eMizH2 = 13.58;

%Constantes de reacao (m/s) (Gudmundsson, 2017)
kp = 3.17e-15;           %Arm + Ti -> Ar + Ti+ + e
kchexc = 1e-15;          %Ar+ + Ti -> Ar + Ti+

%Calculculo das constantes de reacao para balanço de energia
E_med = 1.5.*Te;
E_medH = 1.5.*TeH;
eta1 = 3./(2.*x_EEDF);
eta2 = 5./(2.*x_EEDF);
gam1 = gamma(eta1);
gam2 = gamma(eta2);
c1 = (x_EEDF./(E_med.^1.5)).*((gam2.^1.5)./(gam1.^2.5));
c2 = (1./(E_med.^x_EEDF)).*((gam2./gam1).^x_EEDF);
c1H = (x_EEDF./(E_medH.^1.5)).*((gam2.^1.5)./(gam1.^2.5));
c2H = (1./(E_medH.^x_EEDF)).*((gam2./gam1).^x_EEDF);

%Argônio
load Elast_Ar.txt -ASCII;
energy_elast = Elast_Ar(:,1);
sig = Elast_Ar(:,2);
energy = energy_elast;
kel_Ar = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kel_ArH = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

load Ioniz_Ar.txt -ASCII;
energy_iz = Ioniz_Ar(:,1);
sig = Ioniz_Ar(:,2);
energy = energy_iz;
kiz_Ar = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kiz_ArH = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

load Ioniz_Arm.txt -ASCII;
energy_iz = Ioniz_Arm(:,1);
sig = Ioniz_Arm(:,2);
energy = energy_iz;
kiz_Arm = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kiz_ArmH = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

load Ar_4s_ex.txt -ASCII;
energy_ex = Ar_4s_ex(:,1);
sig = Ar_4s_ex(:,2);
energy = energy_ex;
kex_Ar = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kexH_Ar = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

```

```

load Ar_4s_dex.txt -ASCII;
energy_dex = Ar_4s_dex(:,1);
sig = Ar_4s_dex(:,2);
energy = energy_dex;
kdex_Ar = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kdexH_Ar = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

load CS_11_55.txt -ASCII;
energy_11_55 = CS_11_55(:,1);
sig = CS_11_55(:,2);
energy = energy_11_55;
kex_11_55 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_11_55H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

load CS_11_62.txt -ASCII;
energy_11_62 = CS_11_62(:,1);
sig = CS_11_62(:,2);
energy = energy_11_62;
kex_11_62 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_11_62H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

load CS_11_72.txt -ASCII;
energy_11_72 = CS_11_72(:,1);
sig = CS_11_72(:,2);
energy = energy_11_72;
kex_11_72 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_11_72H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

load CS_11_83.txt -ASCII;
energy_11_83 = CS_11_83(:,1);
sig = CS_11_83(:,2);
energy = energy_11_83;
kex_11_83 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_11_83H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

load CS_12_91.txt -ASCII;
energy_12_91 = CS_12_91(:,1);
sig = CS_12_91(:,2);
energy = energy_12_91;
kex_12_91 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_12_91H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

load CS_13_08.txt -ASCII;
energy_13_08 = CS_13_08(:,1);
sig = CS_13_08(:,2);
energy = energy_13_08;
kex_13_08 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);

```

```
kex_13_08H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H, c2H);
```

```
load CS_13_09.txt -ASCII;
energy_13_09 = CS_13_09(:,1);
sig = CS_13_09(:,2);
energy = energy_13_09;
kex_13_09 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_13_09H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H, c2H);
```

```
load CS_13_15.txt -ASCII;
energy_13_15 = CS_13_15(:,1);
sig = CS_13_15(:,2);
energy = energy_13_15;
kex_13_15 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_13_15H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H, c2H);
```

```
load CS_13_17.txt -ASCII;
energy_13_17 = CS_13_17(:,1);
sig = CS_13_17(:,2);
energy = energy_13_17;
kex_13_17 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_13_17H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H, c2H);
```

```
load CS_13_27.txt -ASCII;
energy_13_27 = CS_13_27(:,1);
sig = CS_13_27(:,2);
energy = energy_13_27;
kex_13_27 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_13_27H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H, c2H);
```

```
load CS_13_30.txt -ASCII;
energy_13_30 = CS_13_30(:,1);
sig = CS_13_30(:,2);
energy = energy_13_30;
kex_13_30 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_13_30H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H, c2H);
```

```
load CS_13_33.txt -ASCII;
energy_13_33 = CS_13_33(:,1);
sig = CS_13_33(:,2);
energy = energy_13_33;
kex_13_33 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_13_33H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H, c2H);
```

```
load CS_13_48.txt -ASCII;
energy_13_48 = CS_13_48(:,1);
sig = CS_13_48(:,2);
energy = energy_13_48;
```

```
kex_13_48 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_13_48H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H , c2H);
```

```
load CS_13_84.txt -ASCII;
energy_13_84 = CS_13_84(:,1);
sig = CS_13_84(:,2);
energy = energy_13_84;
kex_13_84 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_13_84H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H , c2H);
```

```
load CS_13_90.txt -ASCII;
energy_13_90 = CS_13_90(:,1);
sig = CS_13_90(:,2);
energy = energy_13_90;
kex_13_90 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_13_90H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H , c2H);
```

```
load CS_13_98.txt -ASCII;
energy_13_98 = CS_13_98(:,1);
sig = CS_13_98(:,2);
energy = energy_13_98;
kex_13_98 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_13_98H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H , c2H);
```

```
load CS_14_01.txt -ASCII;
energy_14_01 = CS_14_01(:,1);
sig = CS_14_01(:,2);
energy = energy_14_01;
kex_14_01 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_14_01H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H , c2H);
```

```
load CS_14_06.txt -ASCII;
energy_14_06 = CS_14_06(:,1);
sig = CS_14_06(:,2);
energy = energy_14_06;
kex_14_06 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_14_06H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H , c2H);
```

```
load CS_14_09.txt -ASCII;
energy_14_09 = CS_14_09(:,1);
sig = CS_14_09(:,2);
energy = energy_14_09;
kex_14_09 = rateconstant_v2(energy , sig , c1 , c2);
kex_14_09H = rateconstant_v2H(energy , sig , c1H , c2H);
```

```
load CS_14_15.txt -ASCII;
energy_14_15 = CS_14_15(:,1);
sig = CS_14_15(:,2);
```

```

energy = energy_14_15;
kex_14_15 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_14_15H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

```

```

load CS_14_21.txt -ASCII;
energy_14_21 = CS_14_21(:, 1);
sig = CS_14_21(:, 2);
energy = energy_14_21;
kex_14_21 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_14_21H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

```

```

load CS_14_23.txt -ASCII;
energy_14_23 = CS_14_23(:, 1);
sig = CS_14_23(:, 2);
energy = energy_14_23;
kex_14_23 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_14_23H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

```

```

load CS_14_30.txt -ASCII;
energy_14_30 = CS_14_30(:, 1);
sig = CS_14_30(:, 2);
energy = energy_14_30;
kex_14_30 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_14_30H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

```

```

load CS_14_71.txt -ASCII;
energy_14_71 = CS_14_71(:, 1);
sig = CS_14_71(:, 2);
energy = energy_14_71;
kex_14_71 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_14_71H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

```

```

load CS_15_20.txt -ASCII;
energy_15_20 = CS_15_20(:, 1);
sig = CS_15_20(:, 2);
energy = energy_15_20;
kex_15_20 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_15_20H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

```

```
%Tit nio
```

```

load CS_Ti_0_81.txt -ASCII;
energy_Ti_0_81 = CS_Ti_0_81(:, 1);
M = max(CS_Ti_0_81(:, 2));
sig = (6.18e-20/(5*M)).* CS_Ti_0_81(:, 2);
energy = energy_Ti_0_81;
kex_Ti_0_81 = rateconstant_v2(energy, sig, c1, c2);
kex_Ti_0_81H = rateconstant_v2H(energy, sig, c1H, c2H);

```

```

load CS_Ti_0_90.txt -ASCII;
energy_Ti_0_90 = CS_Ti_0_90(:,1);
M = max(CS_Ti_0_90(:,2));
sig = (6.18e-20/(5*M)).*CS_Ti_0_90(:,2);
energy = energy_Ti_0_90;
kex_Ti_0_90 = rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2);
kex_Ti_0_90H = rateconstant_v2H(energy,sig,c1H,c2H);

```

```

load CS_Ti_1_43.txt -ASCII;
energy_Ti_1_43 = CS_Ti_1_43(:,1);
M = max(CS_Ti_1_43(:,2));
sig = (6.18e-20/(5*M)).*CS_Ti_1_43(:,2);
energy = energy_Ti_1_43;
kex_Ti_1_43 = rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2);
kex_Ti_1_43H = rateconstant_v2H(energy,sig,c1H,c2H);

```

```

load CS_Ti_1_97.txt -ASCII;
energy_Ti_1_97 = CS_Ti_1_97(:,1);
M = max(CS_Ti_1_97(:,2));
sig = (6.18e-20/(5*M)).*CS_Ti_1_97(:,2);
energy = energy_Ti_1_97;
kex_Ti_1_97 = rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2);
kex_Ti_1_97H = rateconstant_v2H(energy,sig,c1H,c2H);

```

```

load CS_Ti_2_09.txt -ASCII;
energy_Ti_2_09 = CS_Ti_2_09(:,1);
M = max(CS_Ti_2_09(:,2));
sig = (6.18e-20/(5*M)).*CS_Ti_2_09(:,2);
energy = energy_Ti_2_09;
kex_Ti_2_09 = rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2);
kex_Ti_2_09H = rateconstant_v2H(energy,sig,c1H,c2H);

```

```

load CS_Ti_2_29.txt -ASCII;
energy_Ti_2_29 = CS_Ti_2_29(:,1);
M = max(CS_Ti_2_29(:,2));
sig = (6.18e-20/(5*M)).*CS_Ti_2_29(:,2);
energy = energy_Ti_2_29;
kex_Ti_2_29 = rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2);
kex_Ti_2_29H = rateconstant_v2H(energy,sig,c1H,c2H);

```

```

load CS_Ti_2_40.txt -ASCII;
energy_Ti_2_40 = CS_Ti_2_40(:,1);
M = max(CS_Ti_2_40(:,2));
sig = (6.18e-20/(5*M)).*CS_Ti_2_40(:,2);
energy = energy_Ti_2_40;
kex_Ti_2_40 = rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2);
kex_Ti_2_40H = rateconstant_v2H(energy,sig,c1H,c2H);

```

```

load CS_Ti_2_47.txt -ASCII;
energy_Ti_2_47 = CS_Ti_2_47(:,1);
M = max(CS_Ti_2_47(:,2));
sig = (6.18e-20/(5*M)).*CS_Ti_2_47(:,2);
energy = energy_Ti_2_47;
kex_Ti_2_47 = rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2);
kex_Ti_2_47H = rateconstant_v2H(energy,sig,c1H,c2H);

load CS_Ti_2_66.txt -ASCII;
energy_Ti_2_66 = CS_Ti_2_66(:,1);
M = max(CS_Ti_2_66(:,2));
sig = (6.18e-20/(5*M)).*CS_Ti_2_66(:,2);
energy = energy_Ti_2_66;
kex_Ti_2_66 = rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2);
kex_Ti_2_66H = rateconstant_v2H(energy,sig,c1H,c2H);

load Iz_Ti.txt -ASCII;
energy_iz_Ti = Iz_Ti(:,1);
sig = Iz_Ti(:,2);
energy = energy_iz_Ti;
kiz_Ti = rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2);
kiz_TiH = rateconstant_v2H(energy,sig,c1H,c2H);

load Iz_Ti2.txt -ASCII;
energy_iz_Ti = Iz_Ti2(:,1);
sig = Iz_Ti2(:,2);
energy = energy_iz_Ti;
kiz2_Ti = rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2);
kiz2_TiH = rateconstant_v2H(energy,sig,c1H,c2H);

rM= 176e-12;                                %Raio do metal Ti (m)
a0 = 52.3e-12;
alphaP = rM.^3;
alphaR = alphaP./(a0.^3);
kel_Ti = 3.85e-14.*sqrt(alphaR);

%Energias colisionais (eV) - el trons frios
ecAr = eiz + (kel_Ar.*3.*me.*Te./M_Ar + ...
    kex_11_55.*11.55 + kex_11_62.*11.62 + kex_11_72.*11.72 + ...
    kex_11_83.*11.83 + kex_12_91.*12.91 + kex_13_08.*13.08 + ...
    kex_13_09.*13.09 + kex_13_15.*13.15 + kex_13_17.*13.17 + ...
    kex_13_27.*13.27 + kex_13_30.*13.30 + kex_13_33.*13.33 + ...
    kex_13_48.*13.48 + kex_13_84.*13.84 + kex_13_90.*13.90 + ...
    kex_13_98.*13.98 + kex_14_01.*14.01 + kex_14_06.*14.06 + ...
    kex_14_09.*14.09 + kex_14_15.*14.15 + kex_14_21.*14.21 + ...
    kex_14_23.*14.23 + kex_14_30.*14.30 + kex_14_71.*14.71 + ...
    kex_15_20.*15.20)./kiz_Ar;
ecAr_m = emiz;

```

```

ecM = eMiz + ((kel_Ti.*3.*me.*Te./M_M) + kex_Ti_0_81.*0.81 + ...
    kex_Ti_0_90.*0.90 + kex_Ti_1_43.*1.43 + kex_Ti_1_97.*1.97 + ...
    kex_Ti_2_09.*2.09 + kex_Ti_2_29.*2.29 + kex_Ti_2_40.*2.40 + ...
    kex_Ti_2_47.*2.47 + kex_Ti_2_66.*2.66)./kiz_Ti;
ecM_i = eMiz2;

```

%Potência perdida pelos elétrons frios nas colisões (W)

```

Pc = ee.*VIR.*(ne.*kiz_Ar.*ecAr.*(nAr + nArH + nArW)+ ...
    ne.*kiz_Ar_m.*nAr_m.*ecAr_m + ne.*kiz_Ti.*nM.*ecM +...
    ne.*kiz2_Ti.*nM_i.*ecM_i - (edex-eMiz).*kp.*nM.*nAr_m - ...
    ne.*kdex_Ar.*nAr_m.*edex);

```

%Energias colisionais (eV) – elétrons quentes

```

ecAr_H = eizH + (kel_ArH.*3.*me.*TeH./M_Ar + ...
    kex_11_55H.*11.55 + kex_11_62H.*11.62 + kex_11_72H.*11.72 + ...
    kex_11_83H.*11.83 + kex_12_91H.*12.91 + kex_13_08H.*13.08 + ...
    kex_13_09H.*13.09 + kex_13_15H.*13.15 + kex_13_17H.*13.17 + ...
    kex_13_27H.*13.27 + kex_13_30H.*13.30 + kex_13_33H.*13.33 + ...
    kex_13_48H.*13.48 + kex_13_84H.*13.84 + kex_13_90H.*13.90 + ...
    kex_13_98H.*13.98 + kex_14_01H.*14.01 + kex_14_06H.*14.06 + ...
    kex_14_09H.*14.09 + kex_14_15H.*14.15 + kex_14_21H.*14.21 + ...
    kex_14_23H.*14.23 + kex_14_30H.*14.30 + kex_14_71H.*14.71 + ...
    kex_15_20H.*15.20)./kiz_ArH;

```

```

ecAr_mH = emizH;

```

```

ecM_H = eMizH + ((kel_Ti.*3.*me.*TeH./M_M) + kex_Ti_0_81H.*0.81 + ...
    kex_Ti_0_90H.*0.90 + kex_Ti_1_43H.*1.43 + kex_Ti_1_97H.*1.97 + ...
    kex_Ti_2_09H.*2.09 + kex_Ti_2_29H.*2.29 + kex_Ti_2_40H.*2.40 + ...
    kex_Ti_2_47H.*2.47 + kex_Ti_2_66H.*2.66)./kiz_TiH;

```

```

ecM_iH = eMizH2;

```

%Potência perdida pelos elétrons quentes nas colisões (W)

```

PcH = ee.*VIR.*(neH.*kiz_ArH.*ecAr_H.*(nAr + nArH + nArW) + ...
    neH.*kiz_Ar_mH.*nAr_m.*ecAr_mH+ neH.*kiz_TiH.*nM.*ecM_H + ...
    neH.*kiz2_Ti.*nM_i.*ecM_iH - neH.*kdexH_Ar.*nAr_m.*edexH);

```

%Frequência de ionização causadas pelos elétrons quentes (1/sm)

```

vizH = neH.*(kiz_ArH.*(nAr + nArH + nArW) + kiz_Ar_mH.*nAr_m + ...
    kiz_TiH.*nM + kiz2_Ti.*nM_i);

```

%Energia transferida dos elétrons quentes para os frios (eV)

```

Ehtc = 10;

```

%Densidade de potência fornecida pelos elétrons quentes (J/sm)

```

PeH = Ehtc.*vizH.*ee;

```

%Produção de elétrons por colisão

```

Qe = (kiz_Ar.*ne + kiz_ArH.*neH).*(nAr + nArW + nArH) + ...
    (kiz_Ar_m.*ne + kiz_Ar_mH.*neH).*nAr_m + kp.*nM.*nAr_m +...
    (kiz_Ti.*ne + kiz_TiH.*neH).*nM + ...
    (kiz2_Ti.*ne + kiz2_TiH.*neH).*nM_i;

```



%Corrente de el trons secund rios emitidos no alvo sem considerar  
%recapturados

Ies = ee.\*VIR.\*(RAri\_T.\*gammaAr\_i + RMi\_T.\*gammaM\_i + ...  
RMi2\_T.\*gammaM\_i2);

%% Sistema de equaes diferenciais %%%

%Ar

dy(1) = RAr - (kex\_Ar.\*ne + kexH\_Ar.\*neH).\*nAr + ...  
(kdex\_Ar.\*ne + kdexH\_Ar.\*neH).\*nAr\_m ...  
-(kiz\_Ar.\*ne + kiz\_ArH.\*neH).\*nAr + kp.\*nM.\*nAr\_m + ...  
kchexc.\*nAr\_i.\*nM - RwM\_Ar - RwH\_Ar;

%Ar\_m

dy(2) = (kex\_Ar.\*ne + kexH\_Ar.\*neH).\*(nAr + nArH + nArW)...  
-(kdex\_Ar.\*ne + kdexH\_Ar.\*neH).\*nAr\_m - RwH\_Ar\_m - ...  
RwM\_Ar\_m -(kiz\_Ar\_m.\*ne + kiz\_Ar\_mH.\*neH).\*nAr\_m ...  
- kp.\*nAr\_m.\*nM - RAr\_m;

%Ar\_i

dy(3) = - RAri\_B - RAri\_T - kchexc.\*nAr\_i.\*nM ...  
+(kiz\_Ar.\*ne + kiz\_ArH.\*neH).\*(nAr + nArH + nArW) + ...  
(kiz\_Ar\_m.\*ne + kiz\_Ar\_mH.\*neH).\*nAr\_m;

%ArW

dy(4) = RAri\_T.\*(1-eH) - RAr\_W -(kex\_Ar.\*ne + ...  
kexH\_Ar.\*neH).\*nArW -(kiz\_Ar.\*ne + kiz\_ArH.\*neH).\*nArW;

%ArH

dy(5) = RAri\_T.\*eH -(kiz\_Ar.\*ne + kiz\_ArH.\*neH).\*nArH - ...  
(kex\_Ar.\*ne + kexH\_Ar.\*neH).\*nArH - RArH;

%M

dy(6) = RAri\_T.\*YAr\_i + RMi\_T.\*YM\_i + RMi2\_T.\*YM\_i2 -...  
RM -(kiz\_Ti.\*ne + kiz\_TiH.\*neH).\*nM - ...  
kchexc.\*nAr\_i.\*nM - kp.\*nAr\_m.\*nM;

%M\_i

dy(7) = - RMi\_B - RMi\_T + (kiz\_Ti.\*ne + kiz\_TiH.\*neH).\*nM +...  
kp.\*nAr\_m.\*nM + kchexc.\*nAr\_i.\*nM - ...  
(kiz2\_Ti.\*ne + kiz2\_TiH.\*neH).\*nM\_i;

%Te - Gudmundsson

dy(8) = (Ie.\*f.\*Pd./VIR + PeH - Pc./VIR - ...  
1.5.\*ee.\*Te.\*Qe)./(1.5.\*ee.\*ne);

```

%neH
dy(9) = ((1-rH).*Ies.*Ush - Ehtc.*vizH.*ee - ...
    PcH)./(1.5.*TeH.*ee.*VIR);

%M_i++
dy(10) = - Rmi2_B - Rmi2_T + (kiz2_Ti.*ne + kiz2_TiH.*neH).*nM_i ;

%C digo para resolu o das equa es diferenciais do arquivo
%modelo_global_RI_V35_DC.m
clear all % Limpa todas as vari veis
clc % Limpa a tela
disp('PROGRAMA INICIALIZADO')

global kb Tg Raio ee pPa Pd VIR SB ST rAr rM gammaM_i e0 r1 r2 ...
    UIR MAr MM me vAr_i vM_i beta_Ar beta_M TeH eH Na rH...
    gammaAr_i YM_i YAr_i M_M M_Ar TArW TArW_K TArH TArH_K ...
    TM_eV TM Ush Id TM_i TAr_i f Ud YM_i2 vM_i2 eMiz2 ...
    gammaM_i2 eiz ft_Ti beta_M2 vM scM scArH vAr ...
    vArH vArW x_EEDF nAr_B x L Ie taxas file_name3

tic %In cio da contagem do tempo

%% Par metros de entrada %%
%Constante de Boltzmann (J/K)
kb = 1.38e-23;
%Carga fundamental (C)
ee = 1.6022e-19;
%N mero de Avogadro (mol c./mol)
Na = 6.023e23;
%Constante de permissividade do v cuo (C^2/N*m^2)
e0 = 8.854e-12;

%Massas molares e raios at micos
MAr = 39.948; %Massa molar do arg nio (g/mol)
MM = 47.867; %Massa molar do metal Ti(g/mol)
M_Ar = MAr.*1e-3./Na; %Massa do tomo de rgonio (kg)
M_M = MM.*1e-3./Na; %Massa do tomo de metal Ti (kg)
me = 9.1093897e-31; %massa do el tron (kg)
rAr = 71e-12; %Raio do Ar (m)
rM = 176e-12; %Raio do metal Ti (m)

%Se o de choque
scM = pi.*(rAr+rM).^2;
scArH = pi.*(2.*rAr)^2;

%Coeficiente de emiss o de el trons secund rios
%[A. Anders doi %10.1063/1.2936307]
ft_Ti = 4.3; %Fun o trabalho (eV)

```

```

eiz = 15.76;
eMiz2 = 13.58;
gammaAr_i = 0.032.*(0.78.*eiz - 2.*ft_Ti);      %Para Ar+
gammaM_i = 0;                                     %Para Ti+
gammaM_i2 = 0.032.*(0.78.*eMiz2 - 2.*ft_Ti);    %Para Ti++

%Temperaturas g s e metal
Tg = 300;                                         %Temperatura do g s Ar(K)
TArW = 0.1;                                     %Temperatura do Ar morno (eV)
TArW_K = TArW.*11605;                          %Temperatura do Ar morno (K)
TArH = 2;                                       %Temperatura do Ar quente (eV)
TArH_K = TArH.*11605;                         %Temperatura do Ar quente (K)
TM_eV = TArH;                                  %Temperatura do M (eV)
TM = TArH_K;                                  %Temperatura do M (K)
TM_i = TM;                                     %Temperatura do on de metal (K)
TAr_i = 500;                                   %Temperatura do on de Ar (K)

%%%%%%%%%%%% Resolu o do sistema %%%%%%%%%%%%%
tf = 1;                                         %Tempo final da contagem

for x_EEDF = 0.5:0.5:2.0
for Ud = 320:10:450

%Corrente e tens o da descarga
Id = 2.35017E-17.*(Ud.^6.41524);

Pd = Ud.*Id;                                  %Pot ncia da descarga (W)

%Geometria da regi o de ioniza o
r1 = 1e-2;                                     %Raio interno da zona de eros o do alvo (m)
r2 = 4e-2;                                     %Raio externo da zona de eros o do alvo (m)
Raio = 30e-3;                                 %Raio da regi o de ioniza o (m)
L = 2.*pi.*(r2-r1);                          %Circunfer ncia da RI (m)
ST = pi.*((r2)^2-(r1)^2);                    % rea voltada para o alvo (m )
SB = pi.*Raio.*L;                             % rea voltada para o plasma (m )
VIR = pi.*Raio^2.*L./2;                      %Volume da regi o de ioniza o (m )

%Probabilidade de recaptura de el trons secund rios
rH = 0.5;
%Fra o de ons de Ar que retornam do alvo como
%el trons quentes para a RI
eH = 0.5;

%Press o do g s
pPa = 0.39;

file_name1 = sprintf('inicial_MG_RI_%.2fPa_DC_Ud=%.0f_Id=%.3f_
x_EEDF=%.2f.txt',pPa,Ud,Id,x_EEDF);

```

```

file_name2 = sprintf('MG_RI_%.2fPa_DC_Ud=%.0f_Id=%.3f_
xEEDF=%.2f.txt', pPa, Ud, Id, x_EEDF);
file_name3 = sprintf('Taxas_MG_RI_%.2fPa_DC_Ud=%.0f_Id=%.3f_
xEEDF=%.2f.txt', pPa, Ud, Id, x_EEDF);
file_name4 = sprintf('Fitting_MG_RI_%.2fPa_DC_Ud=%.0f_Id=%.3f_
xEEDF=%.2f.txt', pPa, Ud, Id, x_EEDF);
dados_iniciais = fopen(file_name1, 'wt');
global_model = fopen(file_name2, 'wt');
taxas = fopen(file_name3, 'wt');
fitting = fopen(file_name4, 'wt');

fprintf(dados_iniciais, 'f beta_Ar beta_M pPa nAr0 nAr_m0 nAr_i0
nAr_W0 nArH0 nM0 nM_i0 Te0 neH0 nM_i02 Tg r1 r2 Raio Ud Id r eH Ie\n');

fprintf(global_model, 'f beta_Ar nAr nAr_m nAr_i nArW nArH nM nM_i
nM_i2 ne Te we neH weH Icalc Ies Psh Pohm\n');

fprintf(taxas, 'f beta_Ar RAri_T RAri_B RMi_T RMi_B RMi2_T RMi2_B RwM_Ar

fprintf(fitting, 'f beta_Ar Icalc erro\n');

%f=UIR/Ud - fração da queda de potencial da descarga
for f = 0.10:0.02:0.30
    for beta_Ar = 0.75:0.05:1

%Densidade do gás de Ar no volume do plasma ( $m^{-3}$ )
nAr_B = pPa./(kb.*Tg);

%Densidades iniciais ( $1/m^3$ )
nAr0 = nAr_B;
nAr_m0 = 1e12;
nAr_i0 = 1e15;
nAr_W0 = 1e8;
nArH0 = 1e8;
nM0 = 1e10;
nM_i0 = 1e10;
Te0 = 2;
neH0 = 1e8;
nM_i02 = 1e9;
No = [nAr0 nAr_m0 nAr_i0 nAr_W0 nArH0 nM0 nM_i0 Te0 neH0 nM_i02];

beta_M = 0.6; %Fração de Ti+ que retornam para o alvo
beta_M2 = 0.99; %Fração de Ti2+ que retornam para o alvo
UIR = f.*Ud; %Queda de potencial na região de ionização (V)
Ush = Ud-UIR; %Queda de potencial na bainha (V)
TeH = Ush./2; %Temperature dos elétrons quentes (eV)
x = 0.5;
Ie = 0.5; %Corrente conduzida pelos elétrons - Ie/Id

```

```

inicial = [f,beta_Ar,beta_M,pPa,nAr0,nAr_m0,nAr_i0,nAr_W0,nArH0,
           nM0,nM_i0,Te0,neH0,nM_i02,Tg,r1,r2,Raio,Ud,Id,rH,eH,Ie];
save(file_name1,'inicial','-ASCII','-append');

% Sputtering yield
% Tens o da baixa em frente ao alvo – 80% de (Ush+UIR/2)
E = 0.80.*(Ush + UIR.*x); % Energia em eV
% Equa o de Yamamura (Baseada no modelo de Sigmund)
z_Ar = 18; % N mero at mico do arg nio (amu)
z_Ti = 22; % N mero at mico do tit nio (amu)
s_Ti = 2.5;
U_s_Ti = 4.89; % Energia de sublima o do Ti sobre Ti
W_Ti = 2.57;
Q_Ti = 0.54;

% on de Ar
GAM_Ar = W_Ti./(1+(MAr/7).^3);
% Condi o para m_Ti > m_Ar
alpha_Ar = 0.249.*((MM./MAr)^0.56)+0.0035.*((MM./MAr).^1.5);
% Fator de transfer ncia de energia numa colis o el stica
gamm_Ar = (4.*(MAr).*(MM))./((MAr+MM).^2);
% Threshold energy
E_th_Ar = U_s_Ti.*((1+5.7.*(MAr./MM))./gamm_Ar);
% Coeficiente 1
k_e_Ar = 0.079.*(((MAr+MM).^(3/2)).*((z_Ar).^(2/3)).*((z_Ti).^(1/2)))...
        ./(((MAr).^(3/2)).*((MM).^(1/2)))...
        .*((z_Ar).^(2/3)+(z_Ti).^(2/3)).^(3/4));
% Coeficiente 2
epsilon_Ar = (0.03255./((z_Ar).*(z_Ti).*((z_Ar).^(2/3)+...
        (z_Ti).^(2/3)).^(1/2))).*(MM./((MAr)+(MM))).*E;
% Stopping power reduzido
s_TF_Ar = (3.441.*sqrt(epsilon_Ar).*log(epsilon_Ar+2.718))./(1+...
        6.355.*sqrt(epsilon_Ar)+...
        epsilon_Ar.*(6.882.*sqrt(epsilon_Ar)-1.708));
% Stopping power
S_n_Ar = (84.78.*((z_Ar).*(z_Ti))./(((z_Ar).^(2/3)+...
        (z_Ti).^(2/3)).^(1/2))).*(MAr)/(MAr+MM)).*s_TF_Ar;
% Equa o de Yamamura para a colis o Ar+ -> Ti
YAr_i = ((0.042.*Q_Ti.*alpha_Ar.*S_n_Ar)./((U_s_Ti).*(1+...
        GAM_Ar.*(k_e_Ar).*((epsilon_Ar).^(0.3)))).*(((1 - ...
        sqrt(E_th_Ar./E)).^(s_Ti))));

% on de Ti
U_s_Ti = 4.89; % Energia de sublima o do Ti sobre Ti
GAM_Ti = W_Ti./(1+(MM./7).^3);
% Condi o para m_Ti > m_Ar
alpha_Ti = 0.249.*((MM./MM).^0.56)+0.0035.*((MM./MM).^1.5);

```

```

% Fator de transferência de energia numa colisão elástica
gamm_Ti = (4.*(MM).*(MM))./( (MM+MM).^2);
% Threshold energy
E_th_Ti = U_s_Ti.*((1+5.7.*(MM/MM))./ gamm_Ti);
% Coeficiente 1
k_e_Ti = 0.079.*((MM+MM).^(3/2)).*((z_Ti).^(2/3)).*((z_Ti).^(1/2))...
        ./( (MM).^(3/2)).*(MM).^(1/2))...
        .*((z_Ti).^(2/3)+(z_Ti).^(2/3)).^(3/4));
% Coeficiente 2
epsilon_Ti = (0.03255./((z_Ti).*(z_Ti).*((z_Ti)^(2/3)+...
        (z_Ti)^(2/3))^1/2))).*(MM./((MM)+(MM))).*E;
% Stopping power reduzido
s_TF_Ti = (3.441.*sqrt(epsilon_Ti).*log(epsilon_Ti+2.718))./(1+...
        6.355.*sqrt(epsilon_Ti)+...
        epsilon_Ti.*(6.882.*sqrt(epsilon_Ti)-1.708));
% Stopping power
S_n_Ti = (84.78.*((z_Ti).*(z_Ti))./(((z_Ti)^(2/3)+...
        (z_Ti)^(2/3))^1/2))).*(MM)/(MM+MM)).*s_TF_Ti;
% Equação de Yamamura para a colisão Ar+ -> Ti
YM_i = ((0.042.*Q_Ti.*alpha_Ti.*S_n_Ti)./( (U_s_Ti).*(1+...
        GAM_Ti.*(k_e_Ti).*((epsilon_Ti).^(0.3)))).*(((1 - ...
        sqrt(E_th_Ti./E)).^(s_Ti))));

% on de Ti++
% Tensão da baixa em frente ao alvo - 80% de (Ush+UIR/2)
E2 = 2.*0.80.*(Ush + UIR.*x); % Energia em eV
% Coeficiente 2
epsilon_Ti2 = (0.03255./((z_Ti).*(z_Ti).*((z_Ti)^(2/3)+...
        (z_Ti)^(2/3))^1/2))).*(MM./((MM)+(MM))).*E2;
% Stopping power reduzido
s_TF_Ti2 = (3.441.*sqrt(epsilon_Ti2).*log(epsilon_Ti2+...
        2.718))./(1+ 6.355.*sqrt(epsilon_Ti2)+...
        epsilon_Ti2.*(6.882.*sqrt(epsilon_Ti2)-1.708));
% Stopping power
S_n_Ti2 = (84.78.*((z_Ti).*(z_Ti))./(((z_Ti)^(2/3)+...
        (z_Ti)^(2/3))^1/2))).*(MM)/(MM+MM)).*s_TF_Ti2;
% Equação de Yamamura para a colisão M++ -> Ti
YM_i2 = ((0.042.*Q_Ti.*alpha_Ti.*S_n_Ti2)./( (U_s_Ti).*(1+...
        GAM_Ti.*(k_e_Ti).*((epsilon_Ti2).^(0.3)))).*(((1 - ...
        sqrt(E_th_Ti./E2)).^(s_Ti))));

% Taxas de difusão %
% Velocidade dos íons de Ar e metal [m/s]
vAr_i = sqrt(ee.*UIR./M_Ar);
vM_i = sqrt(ee.*UIR./M_M);
vM_i2 = sqrt(2.*ee.*UIR./M_M);

% Velocidade térmica média das espécies [m/s]

```

```

vAr = 0.25.*sqrt((8.*kb.*Tg)./(pi.*M_Ar));           %Ar e Arm
vM = 0.5.*sqrt((8.*kb.*TM)./(pi.*M_M));              %Metal
vArH = 0.5.*sqrt((8.*kb.*TArH_K)./(pi.*M_Ar));       %Ar quente
vArW = 0.25.*sqrt((8.*kb.*TArW_K)./(pi.*M_Ar));       %Ar morno

[t,y] = ode15s('modelo_global_RI_V35_DC',[0,tf],No);
tempo = t(:);                                         %Tempo decorrido

%Resultado do sistema
nAr = y(:,1);
nAr_m = y(:,2);
nAr_i = y(:,3);
nArW = y(:,4);
nArH = y(:,5);
nM = y(:,6);
nM_i = y(:,7);
Te = y(:,8);
neH = y(:,9);
nM_i2 = y(:,10);

%Densidade de el trons frios – quasi–neutralidade
ne = y(:,3) + y(:,7) – y(:,9) + 2.*y(:,10);

%%%%%%%% Resultados do estado estacion rio %%%%%%%%%
nArf = y(end,1);
nAr_mf = y(end,2);
nAr_if = y(end,3);
nArWf = y(end,4);
nArHf = y(end,5);
nMf = y(end,6);
nM_if = y(end,7);
Tef = y(end,8);
neHf = y(end,9);
nM_i2f = y(end,10);

%Densidade de el trons frios – quasi–neutralidade
nef = y(end,3) + y(end,7) – y(end,9) + 2.*y(end,10);

%Temperatura de el trons
Te_Kf = Tef.*11605;      %Em K
%Temperatura de el trons quentes
TeH_K = TeH.*11605;      %Em K

%Densidade de energia dos el trons
wef = 1.5.*ee.*Tef.*nef;      %Em K
weHf = 1.5.*ee.*TeH.*neHf;    %Em K

%Difus o de on de Ar

```

```

RAri_Tf = nAr_if.*beta_Ar.*vAr_i.*ST./VIR;
RAri_Bf = nAr_if.*(1-beta_Ar).*vAr_i.*SB./VIR;

%Difus o de on de metal
RMi_Tf = nM_if.*beta_M.*vM_i.*ST./VIR;
RMi_Bf = nM_if.*(1-beta_M).*vM_i.*SB./VIR;
RMi2_Tf = nM_i2f.*beta_M2.*vM_i2.*ST./VIR;
RMi2_Bf = nM_i2f.*(1-beta_M2).*vM_i2.*SB./VIR;

%Livre caminho m dio entre metal e Ar
lambda_Mf = 1./(scM.*(nArf + nAr_mf));
%Probabilidade de colis o de um metal com Ar
Fcoll_Mf = 1-exp(-Raio./lambda_Mf);

%Livre caminho m dio para o Ar quente
lambda_ArHf = 1./(scArH.*(nArf + nAr_mf));
%Probabilidade de colis o de um metal com Ar
Fcoll_Hf = 1-exp(-Raio./lambda_ArHf);

%Vento de sputtering causado pelos tomos de metal (em 1/m s)
RwM_Arf = (vM.*nMf + nM_if.*vM_i + nM_i2f.*vM_i2).*...
    Fcoll_Mf.*(M_M./M_Ar).*(nArf./(nArf + nAr_mf))*SB./VIR;
RwM_Armf = (vM.*nMf + nM_if.*vM_i + nM_i2f.*vM_i2).*...
    Fcoll_Mf.*(M_M./M_Ar).*(nAr_mf./(nArf + nAr_mf)).*SB./VIR;

%Vento de sputtering causado pelos tomos de Ar quente (em 1/m s)
RwH_Arf = vArH.*nArHf.*Fcoll_Hf.*(nArf./(nArf + ...
    nAr_mf))*SB./VIR;
RwH_Armf = vArH.*nArHf.*Fcoll_Hf.*(nAr_mf./(nArf + ...
    nAr_mf)).*SB./VIR;

%Difus o de metal e ArH
%a difus o direcionada para o volume do plasma
RMf = nMf.*vM.*exp(-Raio./lambda_Mf).*SB./VIR;
RArHf = nArHf.*vArH.*exp(-Raio./lambda_ArHf).*SB./VIR;

%Taxas de sputtering
S_Ar = RAri_Tf.*YAr_i;
S_M = RMi_Tf.*YM_i;
S_M2 = RMi2_Tf.*YM_i2;

%Produ o de ArH e ArW
G_ArW = RAri_Tf.*(1-eH);
G_ArH = RAri_Tf.*eH;

% C lculo da corrente el trica %
%Corrente na face voltada ao alvo (A)
Icalcf = ee.*VIR.*(RAri_Tf.*((1-rH).*gammaAr_i + 1) + ...

```



```

    RMi_Tf.*((1-rH).*gammaM_i + 1)...
    + RMi2_Tf.*((1-rH).*gammaM_i2 + 2));

%Corrente de el trons secund rios (A)
Iesf = (1-rH).*ee.*VIR.*(RAri_Tf.*gammaAr_i + ...
    RMi_Tf.*gammaM_i + RMi2_Tf.*gammaM_i2);

%P tencia tranferida para:
Pshf = Iesf.*Ush; %Bainha (W)
Pohmf = Icalcf.*UIR.*Ie; %Regi o de ioniza o (W)

resultados_RI = [f,beta_Ar,nArf,nAr_mf,nAr_if,nArWf,nArHf,nMf,
    nM_if,nM_i2f,nef,Tef,wef,neHf,weHf,Icalcf,Iesf,Pshf,Pohmf];
    save (file_name2,'resultados_RI','-ASCII','-append');

taxas = [f,beta_Ar,RAri_Tf,RAri_Bf,RMi_Tf,RMi_Bf,RMi2_Tf,RMi2_Bf,
    RWM_Arf,RWM_Armf,RwH_Arf,RwH_Armf,RMf,RArHf,S_Ar,S_M,
    S_M2,G_ArW,G_ArH];
    save (file_name3,'taxas','-ASCII','-append');

erro = ((abs(Icalcf - Id))/Id)*100;
if erro < 10
    corrente_fitting = [f,beta_Ar,Icalcf,erro];
    save (file_name4,'corrente_fitting','-ASCII','-append');
end
fclose('all')
end
toc
end
end % Finaliza o da contagem do tempo de execu o
end

%Subroutine for rate coefficient calculations
%rateconstant_v2.m
function K=rateconstant_v2(energy,sig,c1,c2)
global ee me x_EEDF
f1=c1.*(energy.^0.5).*exp(-c2.*(energy.^x_EEDF)).*(((2.*ee./me).*energy).^2);
qq=0;
qqq=0;
for ii=1:1:max(size(energy))-1
qq=(f1(ii)+f1(ii+1)).*(energy(ii+1)-energy(ii))./2;
qqq=qq+qqq;
end
K=qqq;

%Subroutine for rate coefficient calculations
%rateconstant_v2H.m

```

```

function K=rateconstant_v2H(energy , sig ,c1H,c2H)
global ee me x_EEDF
f1=c1H.*( energy.^0.5).*exp(-c2H.*( energy.^x_EEDF)).*(((2.* ee ./me).* ener
qq=0;
qqq=0;
for ii=1:1:max( size( energy))-1
qq=(f1( ii)+f1( ii +1)).*( energy( ii+1)-energy( ii ))./2;
qqq=qq+qqq;
end
K=qqq;

```

## **APÊNDICE D – Publicações**

Seguem os trabalhos publicados em revistas e em anais de congresso durante o período do mestrado.

### **Artigos publicado em revistas:**

KARNOPP, Júlia; SAGÁS, Julio César. Shifts in average energy of deposited atoms by magnetron sputtering through modifications in anode geometry: a simulation study. : a simulation study. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, [s.l.], v. 37, n. 2, p. 54, 21 jul. 2018. SBV Sociedade Brasileira de Vacuo. <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v37i2.1101>

KARNOPP, Júlia; SAGÁS, Julio César. Including substrate temperature in Berg model for reactive sputtering. Thin Solid Films, [s.l.], v. 696, p. 137761, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137761>.

### **Resumos de trabalhos apresentados em congressos:**

KARNOPP, Júlia; SAGÁS, Julio César. Efeitos da temperatura do substrato na histerese do processo de deposição reativa por magnetron sputtering. In: Encontro Brasileiro de Física do ITA, 2018, São José dos Campos.

KARNOPP, Júlia; SAGÁS, Julio César. Modelo global para plasmas em baixa pressão. In: 28º Seminário de Iniciação Científica UDESC, 2018, Joinville.

KARNOPP, Júlia; SAGÁS, Julio César. Substrate heating effects on hysteresis curves of reactive magnetron sputter deposition. In: XXXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2018, Joinville.

KARNOPP, Júlia; SAGÁS, Julio César. Pulsed reactive sputter deposition: insights from Berg model. In: XXXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2018, Joinville.

KARNOPP, Júlia; SAGÁS, Julio César. Modelling the DC magnetron discharge using the global model. In: Encontro Brasileiro de Física do ITA, 2019, São José dos Campos.

KARNOPP, Júlia; SAGÁS, Julio César. Modelling the magnetron sputtering discharge using the global model. In: XL Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2019, Bauru.

KARNOPP, Júlia; SAGÁS, Julio César. Balance energy equation for global model of HiPIMS discharge. In: XL Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2019, Bauru.