

O *grid-assisted magnetron sputtering* (GAMS) é um sistema de deposição de filmes finos que proporciona a diminuição da histerese e descargas em menores pressões, quando comparado ao *magnetron sputtering*. Porém, o GAMS possui taxa de deposição menor. Neste trabalho, investigou-se o efeito da modificação da geometria do ânodo sobre as curvas de histerese e na relação corrente-tensão. Para tanto, cinco ânodos anelares com diferentes diâmetros internos (20, 40, 60, 80 e 100 mm) foram utilizados. As curvas corrente-tensão foram obtidas em um plasma de Ar a uma pressão de 0,40 Pa, com alvos de Ti e Al. As curvas de histerese da tensão, da pressão e do potencial flutuante do substrato usando O₂ e N₂ como gases reativos foram obtidas para estas mesmas configurações, porém com a corrente fixa em 1,00 A. Ânodos com diâmetros internos pequenos (menor ou igual a 60 mm) diminuem a eficiência do *magnetron*, o que pode ser atribuído ao aumento da perda de elétrons de alta energia. Os ânodos com diâmetro interno acima de 60 mm apresentam maior eficiência do que o sistema convencional. Nota-se que a presença de um ânodo em frente ao alvo diminui a histerese quando comparado ao *magnetron* convencional. Simulações baseadas no modelo de Berg indicam que a histerese deve diminuir com o decréscimo do diâmetro interno do ânodo, mas os dados experimentais não são conclusivos para todas as combinações alvo/gás reativo.

Orientador: Julio César Sagás

Joinville, 2018

ANO
2018



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

KLEBER ALEXANDRE PETROSKI | EFEITOS DO ÂNODO EM UMA DESCARGA MAGNETRON SPUTTERING: MUDANÇAS NAS CURVAS DE HISTERESE E NA RELAÇÃO CORRENTE-TENSÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EFEITOS DO ÂNODO EM UMA DESCARGA MAGNETRON SPUTTERING: MUDANÇAS NAS CURVAS DE HISTERESE E NA RELAÇÃO CORRENTE-TENSÃO

KLEBER ALEXANDRE PETROSKI

JOINVILLE, 2018

KLEBER ALEXANDRE PETROSKI

**EFEITOS DO ÂNODO EM UMA DESCARGA *MAGNETRON SPUTTERING*:
MUDANÇAS NAS CURVAS DE HISTERESE E NA RELAÇÃO CORRENTE-
TENSÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas - CCT, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Julio César Sagás

JOINVILLE, SC

2018

Petroski, Kleber Alexandre
KLEBER ALEXANDRE PETROSKI | EFEITOS DO ÂNODO EM
UMA DESCARGA MAGNETRON SPUTTERING: MUDANÇAS NAS
CURVAS DE HISTERESE E NA RELAÇÃO CORRENTE-TENSÃO /
Kleber Alexandre Petroski. - Joinville , 2018.
72 p.

Orientador: Julio César Sagás
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas,
Programa de Pós-Graduação , Joinville, 2018.

1. curva de histerese. 2. curvas corrente-
tensão. 3. modelo de Berg. 4. grid-assisted
magnetron sputtering. I. Sagás, Julio César . II.
Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa
de Pós-Graduação. III. Título.

**Efeitos do Ânodo em uma Descarga *Magnetron Sputtering*: Mudanças nas
Curvas de Histerese e na Relação Corrente-Tensão**

por

Kleber Alexandre Petroski

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE 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:

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

Diego Alexandre Duarte
Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte
UFSC

Prof. Dr. Henrique de Souza Medeiros
Católica-SC

Joinville, SC, 27 de julho de 2018.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus pela vida e as oportunidades que ele me proporciona.

À minha família, que me apoia na minha dedicação aos estudos e que me proporciona muitos momentos alegres através da convivência.

Ao meu orientador, o professor Julio César Sagás, pela paciência com que explicava as minhas dúvidas e pela oportunidade de trabalhar ao seu lado.

À Julia Karnopp, aluna do mestrado em Física, pela ajuda fornecida na parte computacional do trabalho.

Aos colegas do mestrado em Física, com quem conversava e discutia problemas de física e outros temas.

À CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

O *grid-assisted magnetron sputtering* (GAMS) é um sistema de deposição de filmes finos que proporciona a diminuição da histerese e descargas em menores pressões, quando comparado ao *magnetron sputtering*. Porém, o GAMS possui taxa de deposição menor. Neste trabalho, investigou-se o efeito da modificação da geometria do ânodo sobre as curvas de histerese e na relação corrente-tensão. Para tanto, cinco ânodos anelares com diferentes diâmetros internos (20, 40, 60, 80 e 100 mm) foram utilizados. As curvas corrente-tensão foram obtidas em um plasma de Ar a uma pressão de 0,40 Pa, com alvos de Ti e Al. As curvas de histerese da tensão, da pressão e do potencial flutuante do substrato usando O₂ e N₂ como gases reativos foram obtidas para estas mesmas configurações, porém com a corrente fixa em 1,00 A. Ânodos com diâmetros internos pequenos (menor ou igual a 60 mm) diminuem a eficiência do *magnetron*, o que pode ser atribuído ao aumento da perda de elétrons de alta energia. Os ânodos com diâmetro interno acima de 60 mm apresentam maior eficiência do que o sistema convencional. Nota-se que a presença de um ânodo em frente ao alvo diminui a histerese quando comparado ao *magnetron* convencional. Simulações baseadas no modelo de Berg indicam que a histerese deve diminuir com o decréscimo do diâmetro interno do ânodo, mas os dados experimentais não são conclusivos para todas as combinações alvo/gás reativo.

Palavras-chave: Curva de histerese, curvas corrente-tensão, modelo de Berg, *grid-assisted magnetron sputtering*.

ABSTRACT

The grid-assisted magnetron sputtering system (GAMS) provides the reduction of hysteresis and discharges at lower pressures when compared to magnetron sputtering system. However, the deposition rate is reduced. In this work, the effect of different anode geometries in hysteresis curves and current-voltage relations was investigated. Five annular anodes with different internal diameters (20, 40, 60, 80 and 100 mm) were used. Current-voltage relations were measured in an Ar plasma at 0.40 Pa using Al and Ti targets. The hysteresis curves at constant current (1.00 A) for pressure, discharge voltage and substrate floating potential were measured at same configurations using O₂ and N₂ as reactive gases. Anodes with smaller internal diameters (\leq 60 mm) decrease magnetron efficiency. It is attributed to the increased loss of high energy electrons. However, for 80 and 100 mm, the magnetron efficiency is higher than for conventional system. The use of an anode in front of the target reduces the hysteresis when compared to traditional magnetron sputtering system. Simulations indicate a reduction in hysteresis with decreased internal diameter of annular anodes. However, the experimental data are not conclusive for all target/reactive gas combinations.

Keywords: Hysteresis curve, current-voltage relations, Berg model, grid-assisted magnetron sputtering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 — Sistema de <i>sputtering</i> convencional.....	16
Figura 2 — Distribuição do potencial em um sistema de <i>sputtering</i> convencional.....	16
Figura 3 — Seções de choque para colisões elétron-argônio.....	18
Figura 4 — Trajetória do elétron	19
Figura 5 – Configuração do campo magnético para o <i>circular planar magnetron sputtering</i>	20
Figura 6 — Simulação da trajetória do elétron.....	20
Figura 7 — <i>Grid-assisted magnetron sputtering</i>	22
Figura 8 — Histerese.....	26
Figura 9 — Superfície do alvo	28
Figura 10 — Histerese para diferentes áreas de coleção.....	32
Figura 11 — Histerese para diferentes áreas de coleção obtidas experimentalmente.....	33
Figura 12 — Sistema GAMS do laboratório LabPlasma.....	34
Figura 13 — Posicionamento do ânodo.....	36
Figura 14 — Análise de ajuste dos dados com as equações de Thornton e Soxman.....	38
Figura 15 — Curvas I-V para diferentes geometrias com alvo de Ti.....	39
Figura 16 — Curvas I-V para diferentes distâncias utilizando alvo de Ti.....	40
Figura 17 — Curvas I-V para diferentes geometrias de ânodo utilizando alvo de Al.....	41
Figura 18 — Tensão para o anel de 100 mm utilizando alvo de Al e gás reativo N ₂	43
Figura 19 — Tensão para o anel de 40 mm utilizando alvo de Al e gás reativo N ₂	44
Figura 20 — Tensão para o anel de 80 mm utilizando alvo de Al e gás reativo O ₂	45
Figura 21 — Tensão para o anel de 100 mm utilizando alvo de Ti e gás reativo O ₂	46
Figura 22 — Tensão para o anel de 100 mm utilizando alvo de Ti e gás reativo N ₂	47
Figura 23 — Potencial flutuante do substrato em uma descarga de Ar utilizando alvos de Al e Ti	48
Figura 24 — Potencial flutuante do substrato para diferentes distâncias cátodo-ânodo com o anel de 40 mm e alvo de Ti.....	49
Figura 25 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 40 mm, alvo de Al e N ₂ como gás reativo.....	49
Figura 26 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 80 mm, alvo de Al e N ₂ como gás reativo.....	50
Figura 27 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 20 mm, alvo de Al e O ₂ como gás reativo.....	51

Figura 28 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 20 mm, alvo de Ti e O ₂ como gás reativo.....	51
Figura 29 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 100 mm, alvo de Ti e O ₂ como gás reativo.....	52
Figura 30 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 60 mm com alvo de Ti e N ₂ como gás reativo.....	53
Figura 31 — Largura da histerese com alvo de Al e N ₂ como gás reativo.....	54
Figura 32 — Larguras da histerese com alvo de Al e O ₂ como gás reativo.....	55
Figura 33 — Largura da região de histerese com alvo de Ti e N ₂ como gás reativo.....	56
Figura 34 — Largura da região de histerese com o anel com diâmetro interno de 40 mm, alvo de Ti e N ₂ como gás reativo em função da distância cátodo-ânodo.....	56
Figura 35 — Largura da região de histerese com o anel com diâmetro interno de 40 mm, alvo de Ti e O ₂ como gás reativo em função da distância cátodo-ânodo.....	57
Figura 36 — Largura da histerese com alvo de Ti e O ₂ como gás reativo.....	57
Figura 37 — Curvas de histerese simuladas para o alvo de Al, utilizando O ₂ como gás reativo.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
Ar	Argônio
CPMS	<i>Circular Planar Magnetron Sputtering</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DLC	<i>Diamond Like Carbon</i>
GAMS	<i>Grid-Assisted Magnetron Sputtering</i>
I	Corrente
MS	<i>Magnetron Sputtering</i>
N ₂	Gás Nitrogênio
O ₂	Gás Oxigênio
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PPC	Primeiro Ponto Crítico
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
sccm	<i>standard cubic centimeter per minute</i>
SPC	Segundo Ponto Crítico
TCO	<i>Transparent Conductive Oxide</i>
Ti	Titânio
TMS	<i>Triode Magnetron Sputtering</i>
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
V	Tensão elétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 PLASMA	13
2.2 <i>GRID-ASSISTED MAGNETRON SPUTTERING</i>	15
2.2.1 <i>Sputtering convencional</i>	15
2.2.2 <i>Magnetron sputtering</i>	19
2.2.3 <i>Grid-assisted magnetron sputtering</i>	21
2.3 CURVAS I-V	23
2.4 DEPOSIÇÃO REATIVA	25
2.4.1 Modelo de Berg	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 PARTE EXPERIMENTAL	34
3.2 SIMULAÇÃO	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 CURVAS I-V	38
4.2 CURVAS DE HISTERESE	42
4.2.1 Tensão	42
4.2.2 Potencial flutuante do substrato	47
4.2.3 Largura da região de histerese	54
4.2.4 Simulação das curvas de histerese	58
5 CONCLUSÃO	60
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

As técnicas baseadas em plasma possuem uma vasta gama de aplicações, entre as quais, se pode citar a destruição de lixos com menor dano ambiental, o tratamento de poluentes em gases e líquidos, controle aerodinâmico, esterilização de materiais, tratamento de câncer, catálise de reações químicas, combustão assistida, solda, tratamento de superfícies, entre outras (ADAMOVICH et al., 2017). Devido a essa versatilidade, plasmas são utilizados em diversos setores da indústria como aeronáutica, automobilística, microeletrônica (LEE; KANARIK; GOTTSCHO, 2014), médica (VON WOEDTKE; METELMANN; WELTMANN, 2014) e têxtil (BONIZZONI; VASSALLO, 2002; LOUREIRO; AMORIM FILHO, 2016). Em meio a estas aplicações, pode-se destacar as técnicas de deposição de filmes finos.

Filmes finos consistem em uma camada de material cuja espessura pode variar da ordem de nanometros até alguns micrometros. Esta camada é depositada sobre um substrato, geralmente com composição química diferente do filme (FÖLL, 2018). Este revestimento pode proporcionar o aprimoramento de características superficiais como dureza, molhabilidade, condutividade térmica e refletância, entre outras. Por exemplo, filmes de DLC (*diamond like carbon*) são utilizados na eletrônica, por causa da sua alta condutividade térmica e seu isolamento elétrico, com o objetivo de resfriar transistores, proporcionando uma diminuição de temperatura de mais de 100° C em relação ao transistor não recoberto (SUCHENTRUNK et al., 1997).

As técnicas de deposição podem ser divididas em dois grandes grupos: CVD (*chemical vapor deposition*) e PVD (*physical vapor deposition*), sendo que diferentes técnicas a plasma estão inseridas dentro destes grupos. As técnicas CVD utilizam meios químicos para produção dos filmes, neste grupo estão incluídas as técnicas PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*). O grupo PVD, do mesmo modo, pode ser subdividido em subgrupos, dos quais se destacam as técnicas de evaporação e de *sputtering*. Inserido neste segundo grupo está o *magnetron sputtering* (MS), que, entre seus empregos, está a deposição de camadas de TCO (*transparent conductive oxide*) que são usados em vários dispositivos eletrônicos fotossensíveis como: telas sensíveis ao toque, células solares, entre outros. Exemplos de filmes depositados por MS aplicados na indústria são o óxido de índio, o óxido de zinco e o alumínio dopado com molibdênio (COUTTS; YOUNG; LI, 2000; GORDILLO; MESA; CALDERON, 2006; TAKAKI et al., 1990).

Sabendo do potencial das técnicas a plasma, em particular do *magnetron sputtering*, percebe-se a necessidade de uma busca contínua por modelos cada vez melhores, aliada ao desenvolvimento de ferramentas experimentais e de simulação para testar e compreender esses modelos (ADAMOVICH et al., 2017). Existem variadas configurações do sistema *magnetron sputtering*, sendo uma delas a do *triode magnetron sputtering* (TMS), também chamado de *grid-assisted magnetron sputtering* (GAMS), proposto por Fontana e Muzart, no qual um eletrodo adicional é inserido, podendo ser aterrado ou polarizado. Este eletrodo consiste em uma tela posicionada entre o substrato e o alvo, que quando mantida aterrada torna-se o ânodo da descarga (FONTANA, 1997; SAGÁS; PESSOA; MACIEL, 2018).

Entre as vantagens de utilizar o sistema GAMS está o maior confinamento do plasma, permitindo que a descarga seja mantida em tensões mais baixas do que usando o sistema MS nas mesmas condições de pressão e corrente. O sistema também permite deposições de filmes em temperaturas menores do substrato do que as costumeiramente utilizadas no MS, o que torna essa configuração interessante para os casos em que o aquecimento do substrato é indesejável (FONTANA; MUZART, 1999; DUARTE et al., 2010). Além disso, ocorre a diminuição da histerese na deposição reativa, podendo até, em alguns casos, eliminá-la (FONTANA; MUZART, 1999; SAGÁS et al., 2011). Mas, apesar dos benefícios, há uma diminuição na taxa de deposição devido à utilização da tela, pois esta fica posicionada entre o alvo e o substrato. Logo, parte dos átomos que se depositariam no substrato se deposita sobre a tela. A situação ideal seria manter os benefícios da utilização da tela, mas sem a diminuição da taxa de *sputtering*.

Neste trabalho, diferentes ânodos foram utilizados com o intuito de explorar uma possível união entre o conjunto de benefícios trazidos pela adição da tela com uma menor diminuição na taxa de deposição. Para isto, foram feitas medidas de curvas corrente-tensão (*I-V*) e curvas de histerese para ânodos anelares de diferentes diâmetros, tela (malha 2x2 mm) e no sistema convencional (MS), em que o ânodo é constituído somente pelas paredes do reator. Estas medidas foram feitas usando alvos de alumínio (Al) e titânio (Ti) em descargas de argônio/oxigênio e argônio/nitrogênio. Também se analisou o comportamento das curvas *I-V* e da histerese em função da distância cátodo-ânodo para o ânodo na forma de anel com diâmetro interno de 40 mm. Além disso, simulou-se a curva de histerese para os ânodos anelares (alvo de Al e O₂ como gás reativo) utilizando o software RSD2013desenvolvido pelo grupo de pesquisa DRAFT da Universidade de Ghent na Bélgica (STRIJCKMANS; DEPLA, 2014).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PLASMA

Em meio às definições usuais de plasma, encontra-se a que o estabelece como o quarto estado da matéria. Nas transições entre os demais estados (sólido, líquido e gasoso) não há mudança de composição química. Já quando ocorre a transição de gás para plasma, a composição química é alterada havendo quebra de moléculas, formação de íons, elétrons livres e outras espécies (CHEN, 1984; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Por isso essa definição de plasma pode ser questionada.

Tendo isto em mente, faz-se necessária uma definição mais delineada de plasma. Segue abaixo uma das definições mais utilizadas:

Um plasma é um gás quase-neutro formado de partículas carregadas e neutras que exibe um comportamento coletivo (CHEN, 1984).

O conceito de quase neutralidade do plasma significa que o número de cargas positivas e negativas é aproximadamente o mesmo, de modo que o plasma é macroscopicamente neutro (LANGMUIR, 1928). Em um gás comum, a interação entre as partículas só ocorre via força gravitacional (desprezível) e através de colisões. No entanto, partículas carregadas, como os elétrons e íons formados por via de ionização do gás, interagem através da força coulombiana. Logo, para que um gás ionizado mantenha a sua quase-neutralidade é necessário que tanto os campos elétricos gerados pelas partículas carregadas quanto campos elétricos externos sejam blindados (CHEN, 1984). A distância na qual ocorre essa blindagem pode ser medida em unidades de comprimento de Debye, onde o comprimento de Debye é a distância em que uma pequena perturbação (comparada à energia térmica dos elétrons) cai $\exp(-1)$ vezes do seu valor (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). O comprimento de Debye é, portanto,

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon k_B T_e}{n e^2} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

em que λ é o comprimento de Debye, k_B é a constante de Boltzman, T_e é a temperatura de elétrons, n é a densidade de elétrons, e é a carga elétrica fundamental e ε a permissividade elétrica do meio.

Com essa definição, é possível declarar que um gás ionizado será considerado um plasma quando o comprimento de Debye for muito menor do que as dimensões do sistema, ou seja, se:

$$\lambda \ll L \quad (2.2)$$

em que L é a dimensão característica do sistema. Em conjunto com esta condição, pode-se afirmar que a densidade de elétrons deve ser tal que:

$$\left(\frac{4}{3}\right)\pi n\lambda^3 \gg 1 \quad (2.3)$$

Plasmas também são caracterizados por apresentar um comportamento coletivo. Em outras palavras, o movimento das partículas dentro do plasma não pode ser regido somente por interações individuais entre as partículas via força de Coulomb e colisões, mas é também influenciada pelo grupo de partículas como um todo (CHEN, 1984).

Os plasmas podem ser divididos em plasmas frios e quentes. Os plasmas frios são plasmas que possuem baixo grau de ionização (10^{-4} , por exemplo), já os quentes possuem grau de ionização próximo ou igual a 1 (CHAPMAN, 1980). Além disso, os plasmas frios podem ser divididos em dois grupos: plasmas não-térmicos (plasmas fora do equilíbrio termodinâmico) e térmicos (plasmas em equilíbrio termodinâmico). Os plasmas térmicos são aqueles em que a temperatura dos elétrons é igual a das demais espécies. Nos plasmas não-térmicos, os elétrons possuem uma temperatura maior que das demais espécies (CHEN, 1984; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

Tal discrepância de temperatura observada nos plasmas não-térmicos é uma consequência da diferença mássica existente entre as partículas presentes no plasma, que podem ser divididas em dois grupos: as espécies pesadas e uma espécie leve. As espécies pesadas são íons, átomos, moléculas e radicais, e a leve são os elétrons.

Devido à pequena massa do elétron, a troca de energia puramente cinética entre os elétrons e as demais espécies é muito pequena. Mas a troca de energia cinética de partículas com massas aproximadamente iguais é muito eficiente. Logo, as espécies pesadas tendem a entrar em equilíbrio térmico entre si. Outro fator importante a ser destacado, é que a taxa de colisões elétron-elétron é menor que a taxa de colisões entre elétrons e partículas pesadas, por conta de suas densidades (CHAPMAN, 1980; CHEN, 1984; LIEBERMAN;

LICHTENBERG, 2005). Por causa destes dois fatos, podem-se ter distribuições de velocidades distintas para os elétrons e para as espécies pesadas. Isto explica a existência dos plasmas não-térmicos (CHEN, 1984; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Ou seja, nos plasmas não-térmicos os átomos/íons podem estar em temperatura ambiente e os elétrons com temperatura acima de 10000 K. Já nos plasmas térmicos as temperaturas das espécies leves e pesadas são próximas (CHEN, 1984).

Novamente, devido à grande diferença de massa entre os elétrons e as espécies pesadas, os elétrons são mais eficientes para provocar mudanças de energia interna de átomos/moléculas em uma colisão, sendo importantes nos processos de ionização e excitação de átomos e moléculas. De fato, os elétrons desempenham um papel vital na manutenção do plasma, apesar de sua pequena troca de energia cinética com partículas pesadas (CHAPMAN, 1980; CHEN, 1984; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

2.2 GRID-ASSISTED MAGNETRON SPUTTERING

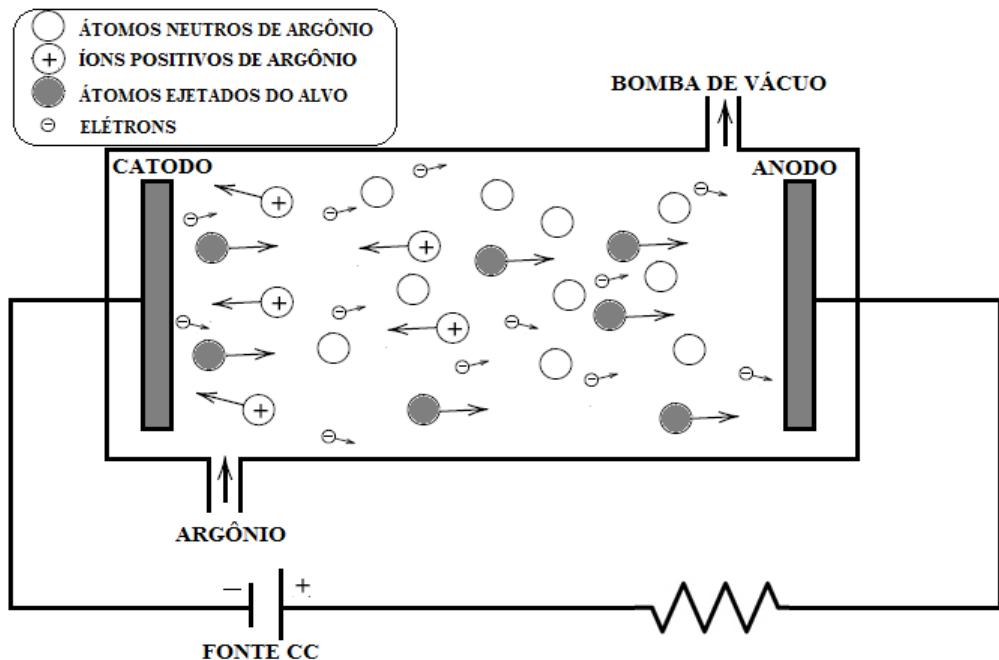
O processo de deposição por *sputtering* está em constante evolução, incorporando novas técnicas e tecnologias. Nesta seção, apresenta-se sucintamente a evolução deste sistema, para, então, descrever o sistema utilizado neste trabalho.

2.2.1 *Sputtering Convencional*

O sistema de *sputtering convencional* mais simples consiste em duas placas paralelas contidas dentro de uma câmara de vácuo (figura 1). Onde há uma entrada de gás inerte, usualmente argônio (Ar), e por outra abertura ocorre o bombeamento de partículas para fora da câmara através do sistema de vácuo.

Ao aplicar uma diferença de potencial contínua entre as placas, através da fonte de tensão externa, uma das placas se torna o cátodo (alvo) do sistema e a outra o ânodo, onde esta última pode ser utilizada como substrato. Na atmosfera da câmara há alguns elétrons e íons oriundos da radiação cósmica e colisão entre partículas, sendo esta última de quantidade muito pequena (CHEN, 1984). Como há uma diferença de potencial entre as duas placas, também há um campo elétrico que atuará sobre as partículas carregadas que estão dentro da câmara. Ao acelerar estas partículas (principalmente os elétrons) ocorrem colisões ionizantes, gerando novos íons e elétrons livres.

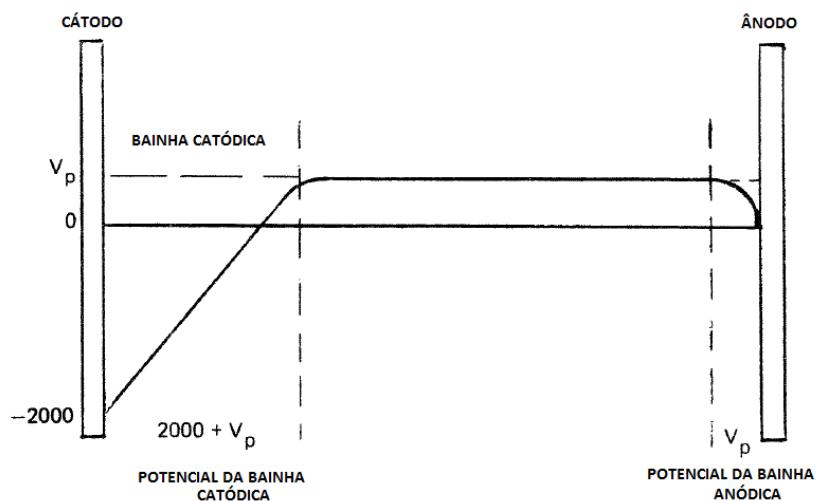
Figura 1 — Sistema de *sputtering convencional*.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

A descarga elétrica gera um plasma e o potencial entre as placas assume as características mostradas na figura 2. Observa-se próximo ao cátodo uma grande variação do potencial. Essa região é denominada bainha catódica, e é uma das principais regiões para a manutenção do plasma, sendo que uma descarga luminescente de corrente contínua pode ocorrer somente com a existência da bainha catódica (CHAPMAN, 1980; NASSER, 1971).

Figura 2 — Distribuição do potencial em um sistema de *sputtering convencional*.



Fonte: Adaptado de Chapman, 1980.

Tendo o plasma já formado, os íons positivos serão acelerados em direção ao cátodo devido à queda de potencial na bainha catódica. No processo de colisão com o alvo, dependendo da energia, os íons podem ser:

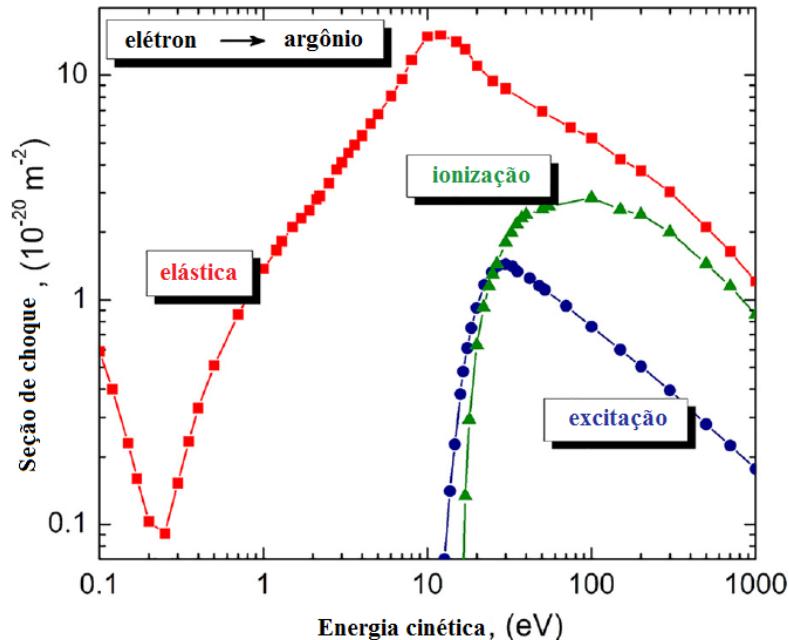
- 1- Neutralizados: os íons que colidem com o alvo são neutralizados na colisão. Após a neutralização, os íons podem ser refletidos como partículas neutras;
- 2- Implantados: os íons que são acelerados contra o alvo podem entrar na estrutura do alvo, sendo implantados;
- 3- Implantar um átomo adsorvido na superfície pelo efeito de *knock-in*: os íons podem transferir energia para um átomo adsorvido na superfície, que acaba por ser implantado;
- 4- Produzir elétrons secundários: podem retirar elétrons da superfície do alvo, além daqueles necessários para neutralização. Estes elétrons são vitais para a manutenção da descarga em corrente contínua;
- 5- Retirar átomos da superfície do alvo: os íons ao colidir podem retirar átomos e moléculas. Esse é exatamente o fenômeno de *sputtering*. O íon transfere momento para os átomos do alvo causando colisões em cascata, que podem resultar na ejeção de átomos do alvo para a câmara. Esses átomos se depositarão nas paredes da câmara e no substrato ou serão depositados novamente no alvo por causa das colisões com partículas de gás na câmara, no chamado processo de redeposição (BERG; SÄRHAMMAR; NYBERG, 2014; CHAPMAN, 1980).

Os elétrons secundários são rapidamente repelidos da região próxima do cátodo devido à grande queda de potencial na bainha catódica. Logo, essa região será dominada por cargas positivas (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Como comentado anteriormente, os elétrons secundários possuem um papel muito importante para manutenção do plasma, ao serem acelerados na bainha eles ganham energia podendo causar ionizações (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Na figura 3, observam-se as seções de choque para colisões elétron-argônio.

Percebe-se que existe uma energia mínima para que ocorra uma colisão ionizante. Este limiar é dado pela energia de ionização do átomo/molécula. Conforme a energia do elétron aumenta, a probabilidade de causar ionizações também aumenta já que a seção de choque cresce com a energia. A seção de choque de ionização alcança seu máximo próximo das centenas de eletron-volts. Logo, a energia ganha pelos elétrons secundários na bainha está nesta ordem de grandeza. Isto está intimamente ligado à eficiência do sistema em aproveitar a

energia dos elétrons secundários para causar ionizações, pois uma seção de choque de ionização maior resulta numa maior formação de pares elétron-íon.

Figura 3 — Seções de choque para colisões elétron-argônio.



Fonte: Adaptado de EHIASARIAN et al., 2012.

No entanto, parte destes elétrons são perdidos para as paredes da câmara ou para o ânodo antes de gastarem toda sua energia disponível para ionizar (MARTIN, 2010). Uma maneira de reduzir a perda destes elétrons energéticos é confinando-os através do uso de campos magnéticos.

2.2.2 Magnetron Sputtering

O conjunto de sistemas que são denominados *magnetron sputtering*, são sistemas de *sputtering convencional* com a adição de armadilhas magnéticas. Aqui, o foco será o sistema *circular planar magnetron sputtering* (CPMS). O CPMS é um sistema similar ao que foi apresentado na figura 1, mas com a adição de um conjunto de ímãs atrás do alvo de forma a gerar um campo magnético não-homogêneo nas proximidades do mesmo.

Sob a atuação exclusiva de um campo magnético uniforme, as partículas carregadas giram em torno das linhas de campo magnético. O raio desta órbita é chamado de raio de Larmor e é dado por (CHEN, 1984):

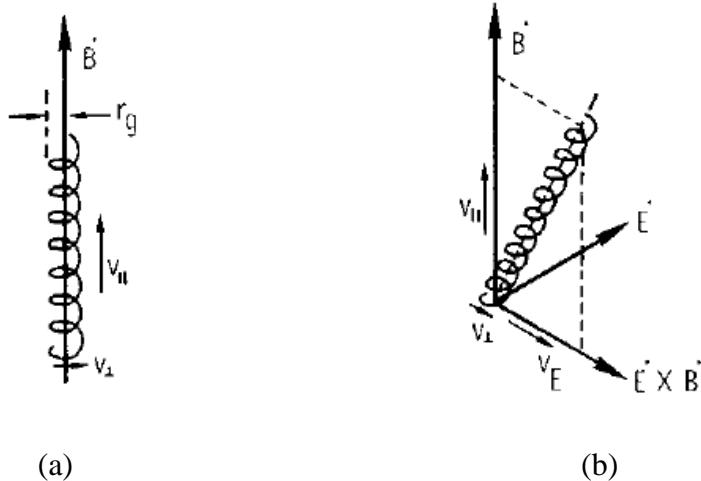
$$r_L = \frac{mv_\perp}{qB} \quad (2.6)$$

em que r_L é o raio de Larmor, m é a massa da partícula, v_\perp é a componente perpendicular da velocidade em relação a \vec{B} .

Devido à grande diferença de massa entre o elétron e o íon, o raio de Larmor do íon é muito maior que o do elétron. Por causa disto, pode-se escolher uma intensidade do campo magnético para a qual a trajetória dos íons pode ser considerada retilínea, dada as dimensões do sistema. Logo, os elétrons são os únicos que tem sua trajetória afetada diretamente pelo campo (THORNTON, 1978; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

Na figura 4a, a trajetória do elétron é representada considerando somente a atuação de um campo magnético uniforme sobre ele. Com a adição de um campo elétrico, os elétrons adquirem uma velocidade de deriva na direção $\vec{E} \times \vec{B}$ (figura 4b).

Figura 4 — Trajetória do elétron somente com o campo magnético (a) e com o campo elétrico (b). Em que v_{II} é a componente da velocidade do elétron paralela ao campo magnético e v_E é a velocidade de deriva do elétron na direção $\vec{E} \times \vec{B}$.



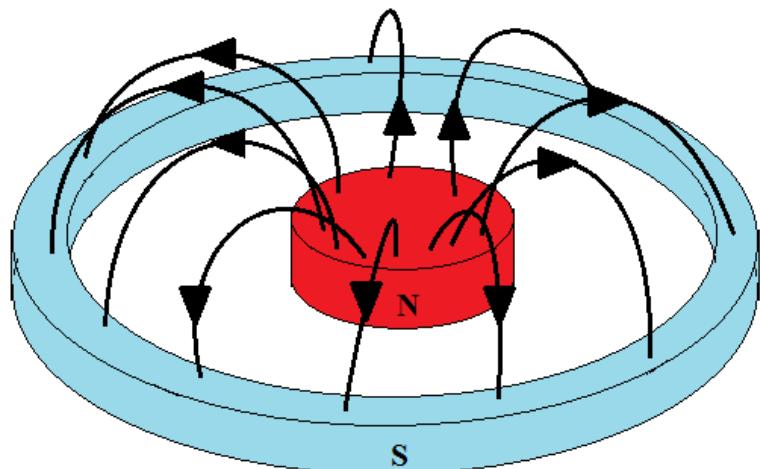
Fonte: THORNTON, 1978.

Porém cabe ressaltar que no *magnetron sputtering* nenhum dos dois campos é uniforme, havendo contribuições do gradiente de campo magnético ao vetor velocidade do elétron (THORNTON, 1978).

Uma típica configuração de campo magnético para o CPMS é mostrada na figura 5. O campo magnético é gerado por um ímã central no formato de um disco e outro externo em

forma de anel. O fluxo de campo magnético na superfície de cada ímã pode ou não ser igual. Se for diferente o sistema será chamado desbalanceado e se for igual este é denominado balanceado, sendo que a configuração utilizada neste trabalho foi o sistema desbalanceado tipo II (SAVVIDES; WINDOW, 1986), em que o fluxo do campo magnético dos imãs externos é maior que o do imã interno.

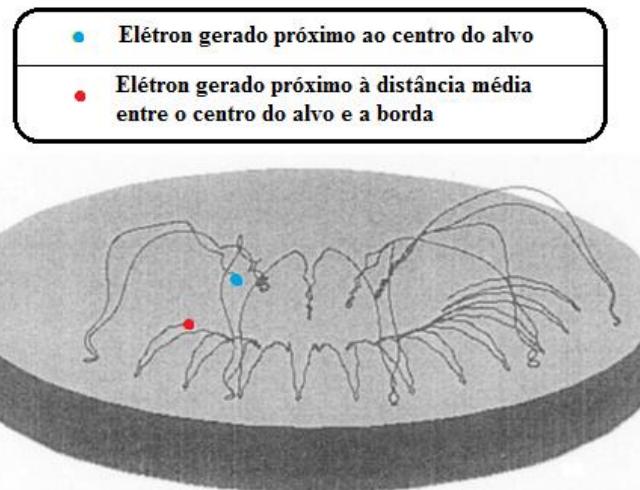
Figura 5 — Configuração do campo magnético para o *circular planar magnetron sputtering*.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Na figura 6, a trajetória de um elétron secundário no sistema CPMS pode ser observada. Nela estão representadas as trajetórias para o caso em que o elétron é gerado próximo ao centro do alvo e para o caso em que o elétron é gerado aproximadamente na distância média entre o centro e a borda do alvo.

Figura 6 — Simulação da trajetória do elétron.



Fonte: MARTIN, 2010.

A configuração do campo magnético faz com que os elétrons secundários sejam confinados na região próxima ao alvo. Como o tempo de permanência na região próxima ao alvo aumenta com a adição do campo magnético, a probabilidade de um elétron secundário causar ionizações também aumenta. Por exemplo, na primeira utilização de armadilha magnética que se tem conhecimento, Penning registrou um aumento na densidade de corrente de quatro ordens de grandeza em comparação ao sistema sem a armadilha magnética (PENNING, 1936).

Como a densidade de íons aumenta, ocorre um aumento da taxa de *sputtering*. O que resulta numa maior taxa de deposição comparado ao sistema convencional em condições equivalentes de tensão e pressão. Além disso, como o plasma é mais denso, a descarga pode operar em pressões mais baixas do que no sistema convencional (MARTIN, 2010). Com a pressão menor, o livre caminho médio dos átomos que sofreram *sputtering* aumenta. Logo, os átomos do alvo colidirão menos vezes com os átomos de gás presentes na câmara, permitindo-lhes um trajeto do alvo até o substrato menos aleatório e com menor perda de energia através de colisões. Em consequência obtém-se um perfil de deposição menos disperso e que os átomos advindos do alvo sejam mais energéticos, o que implica em filmes mais compactos (ROHDE; MÜNZ, 1991).

Devido à forma do campo magnético, a taxa de ionização é maior na parte do alvo em que o vetor \vec{B} é paralelo a superfície. O que faz com que a taxa de *sputtering*, e consequentemente, a zona de erosão não seja uniforme na superfície do alvo (MARTIN, 2010).

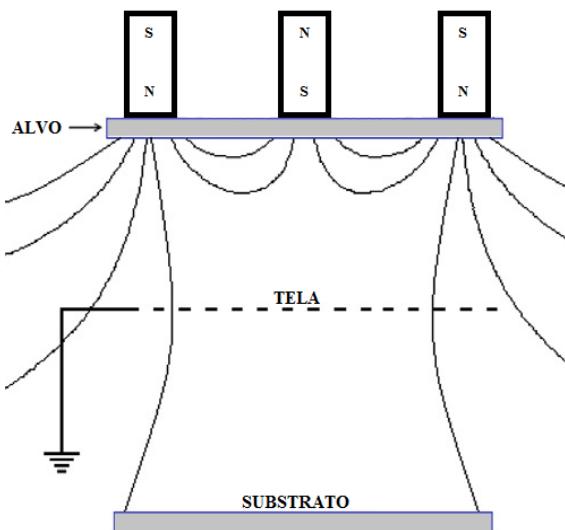
2.2.3 *Grid-assisted magnetron sputtering*

Um sistema derivado do *magnetron sputtering* é o *triode magnetron sputtering*, também denominado de *grid-assisted magnetron sputtering* (GAMS) (FONTANA, 1997). A diferença entre este sistema e o *planar magnetron sputtering* é a adição de uma tela que fica posicionada entre o alvo e o substrato, como é mostrado na figura 7. Nesse sistema, a tela pode ser aterrada, como no caso da figura 7, ou ser polarizada. Quando mantida aterrada (ou polarizada positivamente), a tela se torna o ânodo principal da descarga (FONTANA, 1997).

Esta configuração proporciona um maior confinamento do plasma, permitindo que a descarga seja mantida em tensões mais baixas do que usando o sistema MS nas mesmas

condições de pressão e corrente, tendo como consequência a diminuição da energia dos íons que foram refletidos e neutralizados no alvo e que colidem com o substrato. Estas colisões podem contribuir para a formação de filmes mais densos e compactos, mas, em contrapartida, se as energias destes íons neutralizados forem altas, eles podem contribuir para deformações na estrutura do filme. Logo, ao submeter os íons a um potencial menor, os íons neutralizados chegam com menor energia no substrato, assim o GAMS pode ser uma forma de obter filmes com menos deformações (FONTANA; MUZART, 1998).

Figura 7 — *Grid-assisted magnetron sputtering*.



Fonte: Adaptado de DUARTE et al., 2010.

Além disso, o GAMS proporciona a possibilidade de desenvolver a descarga em pressões menores do que no sistema convencional e pode fornecer uma descarga mais estável que o MS (FONTANA; MUZART, 1999). Por este sistema operar em pressões mais baixas, os átomos metálicos advindos do alvo para o substrato possuem um livre caminho médio maior, o que implica numa menor quantidade de colisões durante o trajeto alvo-substrato; como estes átomos colidem menos, eles chegam ao substrato com energias maiores, contribuindo para a formação de filmes mais compactos (FONTANA; MUZART, 1998). Outras vantagens desse sistema são a diminuição da histerese e a sua versatilidade. A histerese, um fenômeno que ocorre nos sistemas de deposição reativa, pode ser diminuída ou, em alguns casos, ser eliminada (FONTANA; MUZART, 1999; SAGÁS et al., 2011). Todavia parte dos átomos metálicos oriundos do alvo que percorrem a trajetória alvo-substrato e se depositariam no substrato, se depositam na tela; logo, adicionar a tela ocasiona uma redução na taxa de deposição (FONTANA; MUZART, 1999). Acrescentando a isso, o GAMS é um

sistema versátil, ele é capaz de acessar uma vasta combinação de parâmetros. Por exemplo, para valores fixos de corrente e pressão, é possível acessar diferentes valores de tensão através da variação da distância tela-alvo (FONTANA; MUZART, 1998).

2.3 CURVAS I-V

Uma forma eficaz de analisar uma descarga elétrica é através da análise das curvas corrente-tensão. Admitindo a conservação do fluxo total de cargas elétricas através das distintas regiões do plasma, a corrente da descarga pode ser escrita como a soma da corrente de íons, que entram na bainha em direção ao cátodo e são neutralizados capturando um elétron da superfície, com a de elétrons secundários que saem da bainha. Deste modo, a análise é feita na borda da bainha catódica, sendo que somente os elétrons secundários que não são recapturados pelo alvo devido à armadilha magnética contribuem para a corrente efetivamente. Observa-se que, nos dois casos citados anteriormente, a corrente no circuito externo é gerada pelos elétrons que são retirados do cátodo. Logo,

$$I = I_{ion} + I_{ees} \quad (2.6)$$

em que I é a corrente da descarga, I_{ion} a corrente de íons para o cátodo e I_{ees} é a contribuição da corrente devido à emissão de elétrons secundários. Pode-se reescrever esta expressão da seguinte forma:

$$I = (1 + \gamma_{eff})I_{ion} \quad (2.7)$$

em que γ_{eff} é o coeficiente efetivo de emissão de elétrons secundários por bombardeamento iônico.

A tensão mínima para manter a descarga, por sua vez, pode ser estimada pela equação (DEPLA; MAHIEU; DE GRYSE, 2009):

$$V_{min} = \frac{W}{\varepsilon_e \varepsilon_i \langle fm \rangle \gamma} \quad (2.8)$$

em que V_{min} é o potencial mínimo para manter a descarga, W é o potencial efetivo de ionização em volts, ε_i é o coeficiente de coleção de íons, ε_e é a fração média de íons

produzidos por um elétron secundário antes que este elétron seja perdido, f é a probabilidade de ocorrência de uma interação elétron-átomo e m é um fator multiplicativo por causa das ionizações na bainha. Este último é definido como a razão entre o número de íons gerados incluindo ionizações na bainha e o número de íons que seriam gerados sem ionizações na bainha.

Partindo da equação (2.8), é possível discutir a eficiência de um sistema *magnetron sputtering*. Se os elétrons secundários realizam poucas ionizações antes de serem perdidos para as paredes da câmara (baixo ε_e), é necessário que uma tensão mais alta seja aplicada. Ou seja, se o processo de ionização é ineficiente, o potencial mínimo se torna maior, para que os elétrons secundários adquiram mais energia, de modo a sustentar a descarga. Já, se há poucas ocorrências de interações elétron-íon (baixo f), como no *sputtering convencional*, o V_{min} é elevado quando comparado ao mesmo sistema com a adição da armadilha; pois a armadilha magnética aumenta f , porque o tempo de residência do elétron é maior devido ao confinamento no campo magnético.

Além disso, no GAMS, com a adição da tela, o campo elétrico é mais uniforme, diminuindo as perdas de elétrons para as paredes (aumentando ε_e), podendo assim aumentar a quantidade de ionizações por elétrons secundários. Logo, no GAMS ocorre a variação da tensão mínima com a alteração da distância tela-alvo, pois apesar da tela proporcionar um plasma mais denso e um campo uniforme, a aproximação excessiva também pode fazer com que elétrons energéticos sejam coletados pela tela sem realizarem muitas colisões ionizantes, o que aumenta a perda de elétrons de alta energia. Ou seja, diminuindo o valor de ε_e e, consequentemente, aumentando a tensão mínima necessária para manter descarga. Isto resulta numa variação da eficiência do sistema em aproveitar a energia dos elétrons que cresce até um dado ponto conforme se aproxima a tela do cátodo, mas depois deste ponto começa a decrescer devido à perda de elétrons de alta energia (SAGÁS; FONTANA; MACIEL, 2011).

O coeficiente de emissão de elétrons secundários, por sua vez, na faixa de tensão típica usada em descargas *magnetron*, depende apenas da função trabalho do material do alvo e do gás inerte utilizado.

Com o intuito de caracterizar o *magnetron sputtering*, foram propostas algumas equações que descrevem as curvas I-V. Dentre elas pode-se destacar a equação empírica proposta por Thornton em 1978 (THORNTON, 1978):

$$I = kV^n \quad (2.9)$$

em que k e n são constantes que dependem do material e da estrutura cristalina do alvo, do íon incidente, da eficiência da armadilha magnética em aprisionar os elétrons nas linhas de campo, pressão de trabalho, geometria do sistema, composição gasosa, entre outros.

Identifica-se nessa expressão a inexistência de uma tensão mínima de trabalho, que causa divergência de valores para os casos de correntes baixas em que o valor de V está próximo ao V_{min} . O expoente n é definido como a eficiência do *magnetron*; quanto maior o valor de n , maior é o aumento de corrente para um dado aumento da tensão.

Outra tentativa de descrever as curvas I - V , é a equação proposta por Soxman, em 1977 (SOXMAN, 1977, apud WESTWOOD; MANIV; SCANLON, 1982):

$$I = \beta(V - V_{min})^2 \quad (2.10)$$

em que β é uma constante que possui dependências similares com as das constantes k e n da equação anterior. Quanto maior for β , maior será a eficiência do *magnetron*, de maneira análoga ao expoente n .

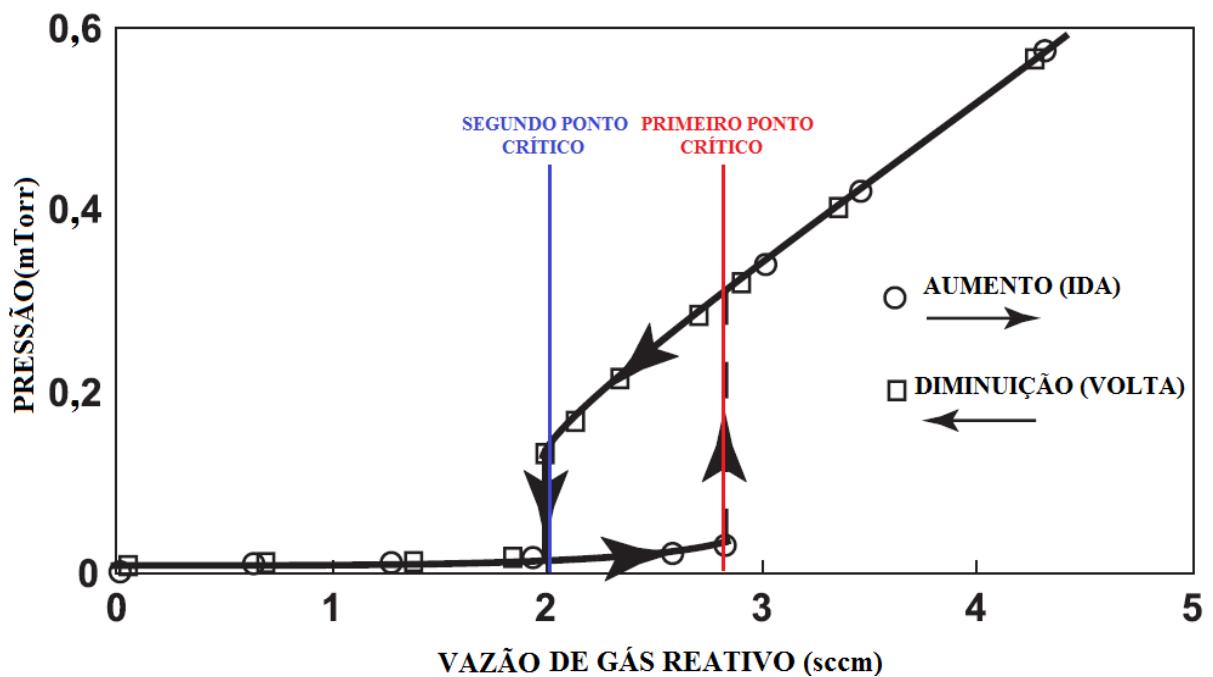
2.4. DEPOSIÇÃO REATIVA

No caso da deposição reativa, um gás reativo, como N_2 ou O_2 , é inserido na câmara para reagir com os átomos metálicos depositados nas superfícies internas do reator, superfícies coletoras, formando um filme composto. Porém esse gás não reage somente com as superfícies coletoras, mas também com a superfície do alvo, o que leva a uma mudança das propriedades superficiais do mesmo, como o rendimento de *sputtering* e o coeficiente de emissão de elétrons secundários. Essas mudanças podem ser observadas a partir da curva de histerese.

A curva de histerese é construída aumentando-se gradativamente a vazão de gás reativo, para que o sistema possa alcançar o estado de equilíbrio. Inicialmente, a pressão do sistema não aumenta, pois, todo gás reativo inserido reage nas superfícies e/ou é retirado pelo sistema de bombeamento. Contudo ao aumentar a vazão pouco a pouco, chega-se a certo valor de vazão de gás em que a pressão da câmara sobe abruptamente, denominado primeiro ponto crítico (PPC), como pode ser observado na figura 8, devido ao fato de que a quantidade de gás reativo inserido dentro da câmara é maior do que o consumo nas superfícies, levando o sistema a um novo estado de equilíbrio. Todavia novamente observando-se a figura 8, depois

de atingir o PPC, se for iniciado o processo inverso, que é a redução gradativa da vazão de gás reativo, a curva não seguirá o mesmo caminho.

Figura 8 — Curva de histerese.



Fonte: Adaptado de BERG; NYBERG, 2005.

Para que os valores de pressão no processo de aumento da vazão e da diminuição coincidam é necessário que a vazão seja reduzida até um valor mais baixo que o PPC, sendo este chamado de segundo ponto crítico (SPC). Este fenômeno de diferença de caminho da ida (aumento da vazão) e da volta (redução da vazão) é chamado de histerese.

Com o intuito de estudar o fenômeno da deposição reativa e, principalmente, a histerese, que ocorre em sistemas de deposição por *sputtering*, foi desenvolvido o modelo de Berg que será apresentado a seguir.

2.4.1 Modelo de Berg

A curva da pressão parcial de gás reativo em função da vazão possui dois regimes: o regime metálico e o regime composto. O regime metálico é caracterizado por uma alta taxa de *sputtering*, e seu domínio é da vazão de gás reativo igual a zero até o PPC no sentido de ida e do SPC até zero no sentido de volta. Já o regime composto é caracterizado pela formação de filmes estequiométricos, porém com uma taxa de *sputtering* baixa, e seu domínio é a partir

PPC até maiores valores indefinidamente no sentido de ida e no sentido de volta até o SPC. Para uma maior eficiência na deposição, a condição almejada é um amálgama dos atributos de alta taxa de deposição do regime metálico e de estequiometria do regime composto. O ponto da curva em que se obtém esta situação é o PPC; todavia esse ponto é instável e uma vez que a pressão sobe, só se pode retornar ao regime metálico se o fluxo for reduzido até o SPC. Estando cônscio da inconveniência do fenômeno de histerese, entende-se os esforços empenhados no modelamento dos sistemas de deposição reativa focando na exploração das variáveis que podem diminuir a distância entre os dois pontos críticos.

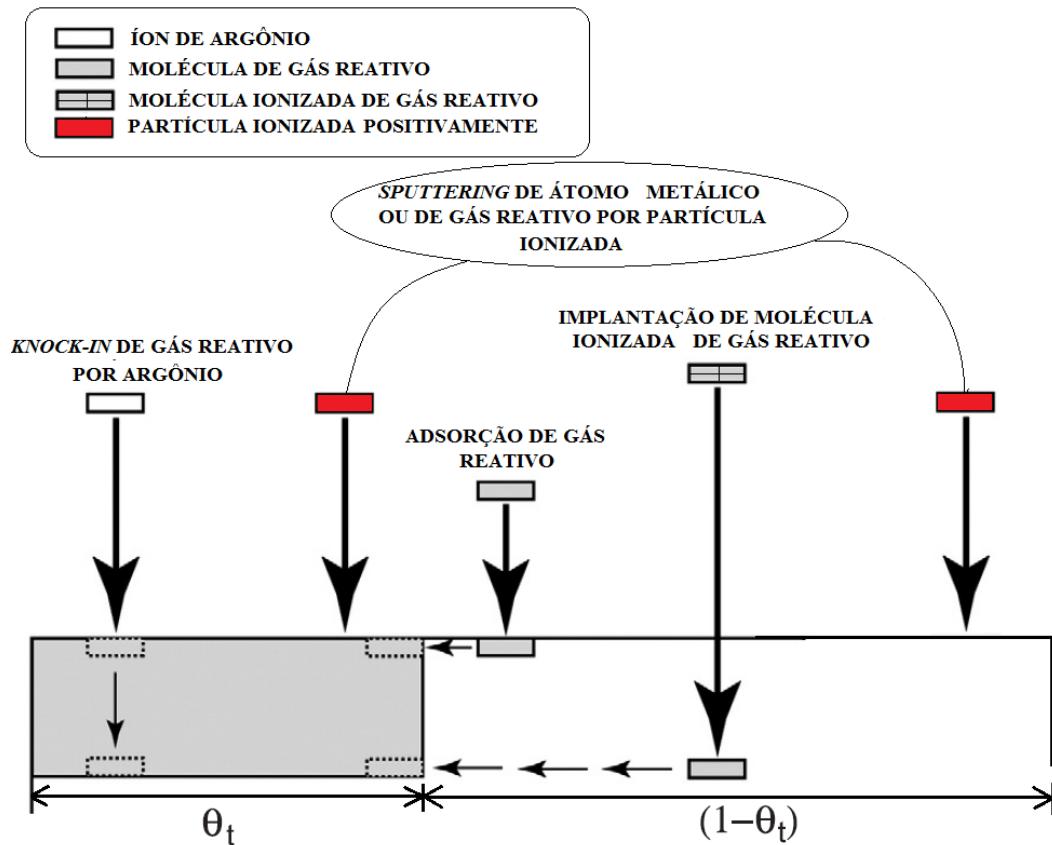
Visando entender o surgimento da histerese e estudar os sistemas de deposição de filmes realizada via *sputtering*, Berg, em 1987, propôs um modelo que foi posteriormente aprimorado (BERG; et al., 1987; BERG; SÄRHAMMAR; NYBERG, 2014). A seguir, será descrita uma versão fenomenológica considerando o perfil de deposição e a densidade de corrente no alvo uniformes. Resultados quantitativos mais acurados podem ser obtidos levando em conta o real perfil de deposição e da densidade de corrente no alvo; além disso, considera-se a pressão parcial de gás reativo muito menor que a pressão total de modo que a corrente de íons é majoritariamente constituída por íons de Ar.

Tendo inicialmente um sistema típico de *sputtering*, como os apresentados na seção 2.2, onde há a disponibilidade da vazão de argônio e mais um gás reativo para dentro da câmara. Neste modelamento, considerar-se-á um processo de deposição usando um gás reativo diatômico e no qual a estequiometria para a formação do material composto é de um átomo do material do alvo para um átomo de gás reativo. Para analisar qualitativamente o sistema, pode-se dividir a investigação dessa problemática em dois conjuntos de superfícies: o alvo e as superfícies coletoras. Na figura 9, está apresentada uma representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na superfície do alvo.

A seguir serão relacionados os fenômenos que podem acontecer com as partículas que colidem com o alvo. Essas partículas são:

Moléculas de gás reativo ionizadas: Os elétrons não ionizarão somente os átomos de argônio, mas também as moléculas de gás reativo. Estas moléculas, ao colidir com o alvo, podem causar a implantação de átomos de gás reativo. Ao serem implantados, esses átomos podem combinar-se com os átomos do alvo, contribuindo para a formação de composto nas subcamadas do alvo. Porém, os átomos de gás reativo podem não encontrar átomos para se combinar. Nesse caso, considera-se que eles retornam para a atmosfera da câmara.

Figura 9 — Superfície do Alvo.



Fonte: Adaptado de BERG; SÄRHAMMAR; NYBERG, 2014.

Moléculas de gás reagente neutras: Além das moléculas que forem ionizadas, há aquelas que não serão ionizadas e compõem a maior parte das moléculas de gás reagente; visto que, em geral nesses sistemas o grau de ionização é pequeno. Estas moléculas colidem com o alvo podendo reagir com os átomos da superfície dele e, consequentemente, formar moléculas de composto na camada mais externa do alvo.

Íons de argônio: os íons de argônio causam o *sputtering* de átomos metálicos e de átomos de gás reativos presentes na superfície do alvo. Estes átomos de gás reativo podem ser implantados dentro do alvo em razão do impacto de um íon (implantação por *knock-in*), reagindo com átomos metálicos do alvo e, desta forma, contribuindo para a formação de composto nas camadas mais internas.

Os fenômenos citados anteriormente não são os únicos que atuam na superfície do alvo, todavia, são os mais relevantes para a apresentação do modelo de Berg. Adicionalmente a esses fenômenos, pode-se ressaltar a redeposição, que acontece, pois, os átomos arrancados

do alvo podem ser redepositados no mesmo através de colisões com o gás; porém a redeposição não será estudada no modelo discorrido aqui.

Tendo-se expostas as considerações e explicações prévias necessárias, pode ser exibida a equação de balanço de partículas para o alvo:

$$\frac{J}{q} Y_k \theta_t^2 + \frac{J}{q} Y_c \theta_t = 2\alpha_t F(1 - \theta_t) + 2\alpha_i \frac{J}{q} \left(\frac{P}{P_A + P} \right) (1 - \theta_t) \quad (2.11)$$

em que q é carga do íon, Y_k é o rendimento de *knock-in*, Y_c é o rendimento de *sputtering* de átomos de gás reativo da parte do alvo onde há composto, J é a densidade de corrente de íons na superfície do alvo, F é o fluxo de gás reativo para uma superfície, θ_t é a fração de composto na superfície do alvo, α_i é a probabilidade de implantação iônica e α_t é o coeficiente de fixação das moléculas de gás reativo, P é a pressão de gás reativo dentro da câmara e P_A é a pressão parcial de argônio dentro da câmara.

A equação 2.11 exibe as contribuições para o incremento, à direita, e decremento, à esquerda, de átomos de gás reativo na superfície do alvo; essa é válida quando o sistema alcança o estado estacionário, ou seja, quando o número de átomos de gás reativo presentes no alvo não varia no tempo.

O primeiro termo do lado esquerdo da equação expressa a contribuição do *knock-in*. O termo J/q dá o fluxo de íons de Ar que atingem o alvo; o *knock-in* ocorre exclusivamente na parte do alvo com composto, todavia, para que um átomo de gás reativo seja retirado do alvo, ele não pode encontrar-se com os átomos da parte metálica, caso contrário, reagirá e formará um composto novamente. Dessa forma, ao ser implantado, se ele for para a porção composta, não terá como reagir e sairá, por isso surge uma multiplicação por θ_t^2 .

A perda por meio de *sputtering* é contabilizada pelo segundo termo do lado esquerdo da equação. Esse *sputtering* é executado pelos íons, cujo fluxo para o alvo é J/q , mas como os átomos de gás reativo estão unicamente na região θ_t do alvo, o termo fica $(J/q)Y_c\theta_t$.

O primeiro termo do lado direito da equação expressa o número de átomos por unidade de área por unidade de tempo que se adsorvem no alvo formando uma camada de composto. Para que essas partículas sejam adsorvidas, elas precisam incidir sobre a porção metálica do alvo, por esse motivo devemos multiplicar este valor por $(1 - \theta_t)$. Todavia somente uma fração partículas serão realmente adsorvidas, expressando de outra maneira, há uma probabilidade da adsorção ocorrer, implicando na necessidade de multiplicar a expressão pela constante α_t . Já o fator dois, presente neste termo, deve-se a estequiometria do caso que está

sendo considerado, ou seja, um processo de deposição usando um gás reativo diatômico e no qual a estequiometria para a formação do material composto é de um átomo do material do alvo para um átomo de gás reativo.

Finalmente, o segundo termo do lado direito quantifica os átomos de gás reativo que são implantados no alvo por unidade de área por unidade de tempo. O termo J/q tem atrelado ao seu valor a densidade de corrente em virtude tanto dos íons de Ar quanto das moléculas ionizadas de gás reativo. Visando o modelamento, supõe-se que a contribuição relativa entre estas partículas é proporcional a pressão parcial, logo, para obter a densidade de íons de gás reativo, multiplica-se J/q por $(P/(P_A+P))$. Contudo, para que essas partículas sejam implantadas efetivamente, elas precisam atingir a fração metálica do alvo, por isso multiplica-se o termo por $(1 - \theta_t)$. Porém, das partículas que incidem sobre a parte metálica, nem todas serão implantadas, portanto, há um termo multiplicativo α_i que expressa a probabilidade de uma implantação acontecer.

Até o momento, focou-se unicamente no alvo, nos próximos parágrafos, dar-se-á atenção para os processos nas superfícies coletoras. Para efeito de modelamento, as partículas que se depositam nas superfícies coletoras são os átomos metálicos advindos do alvo e as moléculas de gás reativo presentes na atmosfera da câmara.

O fluxo de átomos metálicos para as superfícies coletoras é dado por:

$$F_{mc} = \left[\frac{J}{q} Y_{mc} \theta_t + \frac{J}{q} Y_{mm} (1 - \theta_t) \right] \left(\frac{A_t}{A_c} \right) \quad (2.12)$$

em que Y_{mc} é o rendimento de *sputtering* de átomos de metal ligados a átomos de gás reativo, Y_{mm} é o rendimento de *sputtering* de átomos de metal da parte metálica do alvo, A_t é a área superficial do alvo e A_c é a área total das superfícies coletoras.

O primeiro termo do lado direito da equação 2.12 contabiliza os átomos metálicos que são arrancados do alvo da parte coberta por composto, mas as partículas ionizadas só colidirão com átomos metálicos da parte com composto se atingirem os mesmos, por isso temos $(J/q) \theta_t$. Entretanto, não será todos os átomos atingidos que irão ser retirados, mas apenas uma parcela será arrancada; por consequência, multiplica-se a expressão por Y_{mc} , que dá essa parcela.

Já, os átomos metálicos arrancados da fração metálica são representados pelo segundo termo, analogamente ao caso no primeiro termo, o termo $(J/q) (1 - \theta_t)$ aparece porque os íons irão unicamente chocar-se com átomos metálicos da parte metálica do alvo se incidirem sobre

a região sem composto. Adicionalmente, multiplica-se por Y_{mm} , que é o número de átomos arrancados por íon incidente sobre a parte metálica do alvo.

Apesar de serem átomos idênticos, os átomos metálicos da parte composta e os da parte metálica têm ligações com átomos diferentes, o que implica em energias de ligações diferentes e influencia no rendimento de *sputtering*, logo, faz-se necessário distinguir entre o rendimento de *sputtering* dos átomos metálicos da fração composta, Y_{mc} , e da metálica, Y_{mm} .

Já a formação de composto nas superfícies coletoras ocorre através da adsorção das moléculas de gás reativo presente na câmara. Segue abaixo a equação que expressa a taxa de formação de composto por unidade de área nas superfícies coletoras:

$$F_{cc} = 2\alpha_c F(1 - \theta_c) \quad (2.13)$$

em que θ_c é a fração das superfícies coletoras que está coberta por material composto, α_c é a probabilidade de adsorção do gás reativo ao colidir com os átomos metálicos. Para que a reação ocorra, as moléculas precisam atingir a fração $(1-\theta_c)$, que está sem composto, e então possui uma probabilidade α_c de reagir com átomos metálicos formando composto.

O equilíbrio de átomos de gás reativo dentro da câmara é dado por:

$$Q = \alpha_c F(1 - \theta_c) A_c + \frac{PS}{k_B T} \quad (2.14)$$

em que Q é a vazão de gás reativo para a câmara, S é a velocidade de bombeamento da bomba de vácuo conectada ao sistema em metros cúbicos por segundo, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura média dos gases dentro da câmara.

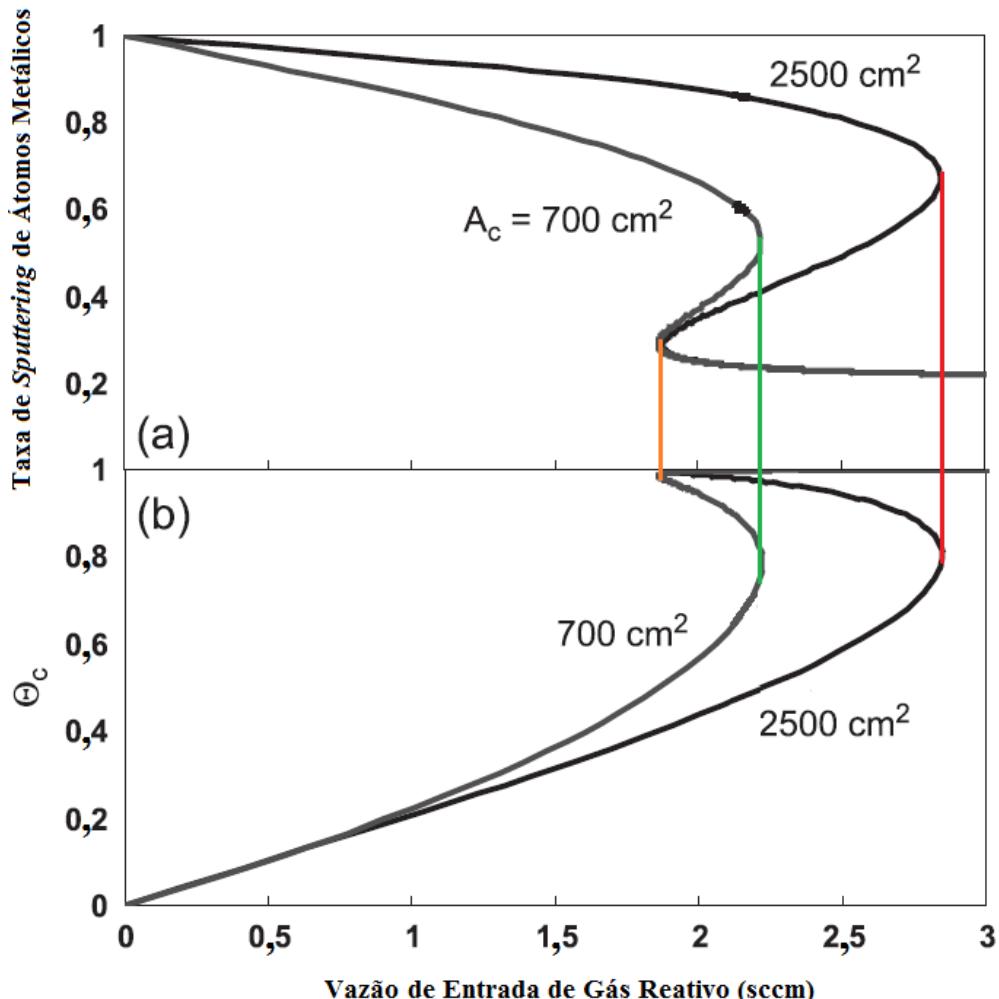
A partir da análise da equação 2.14, pode-se entender o aumento da pressão dentro da câmara. Conforme aumenta-se a vazão de gás reativo, mais moléculas reagem com os átomos metálicos nas superfícies coletoras e no alvo. O aumento na quantidade de composto na superfície do alvo diminui a taxa de *sputtering* de átomos metálicos, aumentando também θ_c . Todavia, para um dado valor de vazão de gás reativo (PPC), a taxa de entrada de gás reativo na câmara é maior que o consumo nas superfícies, logo, a fração θ_c aumenta, assim como θ_t , mas, como θ_t aumenta, a taxa de *sputtering* diminui mais ainda. Esses fatores estão interligados e um leva ao outro numa espécie de avalanche. Logo, como a oferta de gás reativo é maior que o consumo no PPC, a pressão aumenta até que o sistema alcance um novo estado de equilíbrio.

O processo de desenvenenamento do alvo é análogo ao processo de envenenamento. Na diminuição da vazão de gás reativo, quando alcança-se o SPC, a fração θ_c diminuirá um pouco, levando a diminuição da pressão e de θ_t , e consequentemente, diminuirá a fração θ_c . Assim, esses fatores afetam uns aos outros culminando no processo de desenvenenamento, em que ocorre a queda brusca da pressão e o alvo e as superfícies coletoras são desenvenenados.

Apesar das simplificações, o modelo de Berg possibilita investigar a influência das variações dos parâmetros do processo sobre a curva de histerese. Entre esses parâmetros está o tamanho da área das superfícies coletoras, que possui conexão com a utilização da tela.

Na Figura 10, observa-se os gráficos gerados via simulação da variação da taxa de *sputtering* normalizada de átomos metálicos e da fração θ_c com o fluxo de entrada de gás reativo para duas áreas de coleção diferentes. Uma das áreas é 2500 cm^2 e a outra é 700 cm^2 .

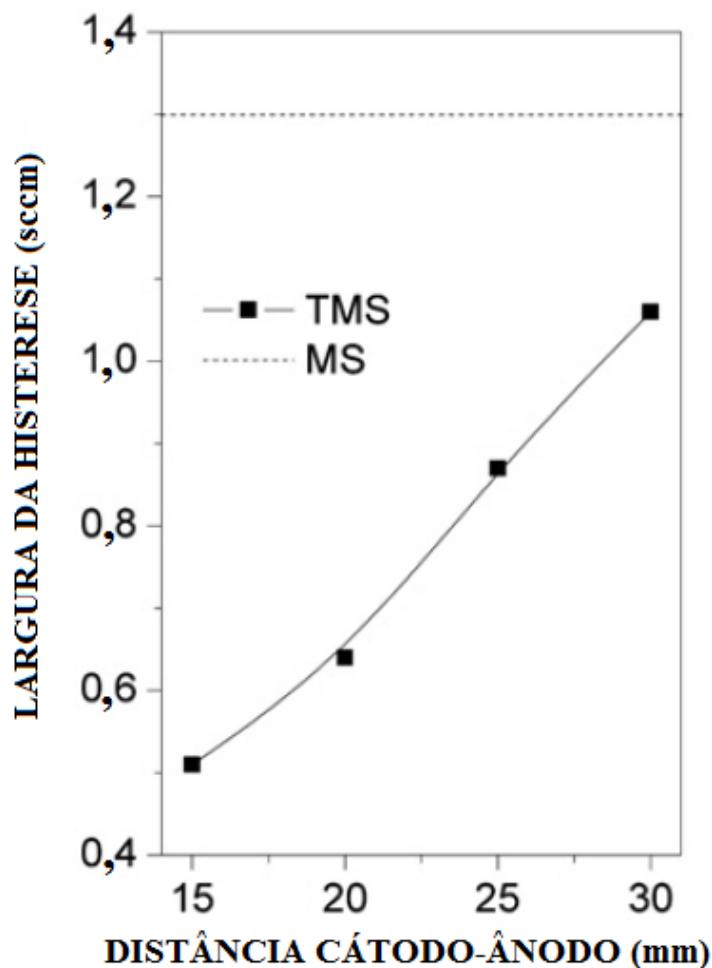
Figura 10 — Histerese para diferentes áreas de coleção.



Fonte: BERG; NYBERG, 2005.

A largura da região de histerese para a área de 700 cm^2 , que é dada pela distância entre o PPC (indicado na figura pela linha verde) e o SPC (indicado pela linha laranja), é menor que a da área de 2500 cm^2 , que é dada pela distância entre a linha vermelha e a linha laranja. Esse resultado, por exemplo, sugere que a utilização da tela reduz a histerese, pois diminui a área efetiva de coleção, o que é verificado em experimentos como o da figura 11.

Figura 11 — Histerese para diferentes áreas de coleção obtidas experimentalmente.



Fonte: SAGÁS et al., 2011.

Nesse experimento, a área de coleção foi modificada por meio da variação da distância cátodo-ânodo no sistema GAMS. Quando essa distância é aumentada, a área de coleção efetiva também aumenta, e, como pode ser visto na figura 11, isso proporciona largura de histerese maior para maiores áreas de coleção (SAGÁS et al., 2011).

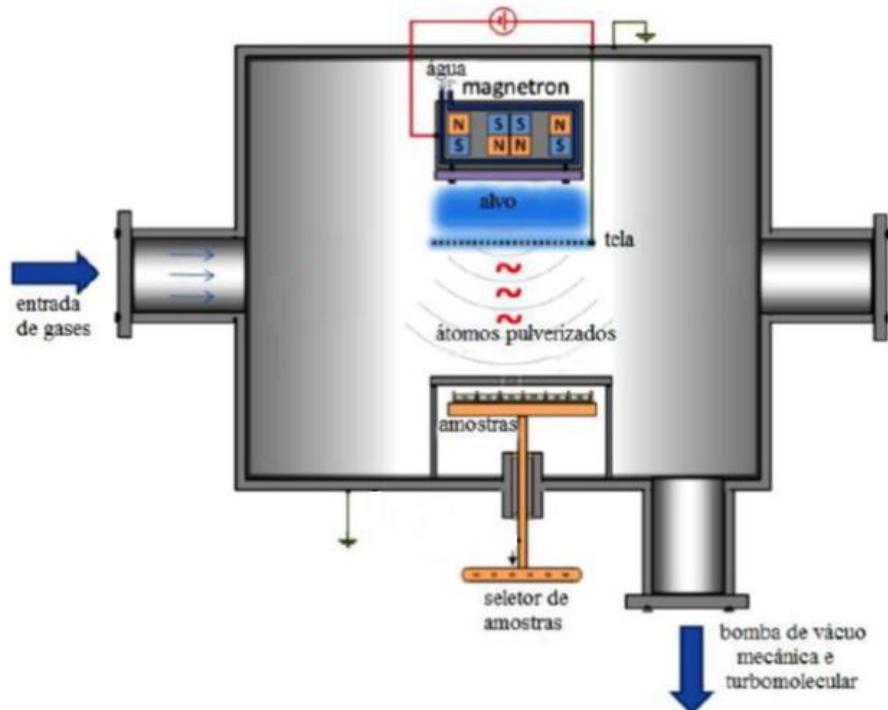
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, são apresentados os métodos e equipamentos utilizados neste trabalho. A investigação foi dividida em duas partes: uma parte experimental, apresentada na subseção 3.1, e outra computacional, delineada na subseção 3.2.

3.1 PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em um reator de deposição de filmes finos por *magnetron sputtering* (figura 12) instalado no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies da Universidade do Estado de Santa Catarina.

Figura 12 — Sistema GAMS do laboratório LabPlasma.



Quando os ânodos anelares foram utilizados, a posição deles foi a mesma que a da tela.

Fonte: STRYHALSKI, 2015.

A câmara de deposição conta com um *magnetron* circular desbalanceado tipo II. A armadilha magnética é feita com ímãs de SmCo (samário-cobalto). Os ímãs são refrigerados por um sistema de água corrente. O sistema de bombeamento utiliza bombas mecânica e turbomolecular que permitem reduzir a pressão até $\sim 10^{-5}$ mbar (10^3 Pa) após a limpeza do

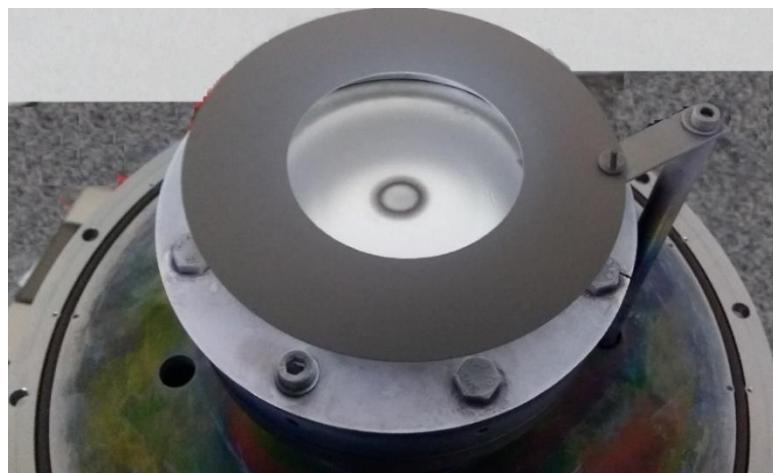
alvo. A pressão de fundo é mensurada com um sensor do tipo Penning. A entrada de gases é controlada por controladores de vazão mássica (fundos de escala de 20 sccm), enquanto a pressão de trabalho é monitorada por um medidor do tipo capacitivo com resolução de 0,1 mTorr (0,01 Pa). O *magnetron* é alimentado por uma fonte que permite manter corrente, tensão ou potência constante. Embora a fonte também opere no modo pulsado, nos experimentos descritos nesta dissertação ela sempre operou no modo contínuo. O substrato possui 100 mm de diâmetro e está distante aproximadamente 60 mm do alvo, sendo mantido em potencial flutuante em todos os experimentos.

Neste trabalho, foram utilizados alvos de titânio (Ti) (99,5 %) e alumínio (Al), ambos com 100 mm de diâmetro. Como o intuito do trabalho é analisar o efeito da geometria do ânodo, diferentes ânodos foram utilizados:

- i) Uma tela feita de aço inoxidável austenítico com furos de 2x2 mm, com formato retangular de 13,5 cm e 9,4 cm de lados, e suporte para a malha com 15,9 cm e 13,5 cm de lados. Esta é a tela utilizada no sistema *grid-assisted magnetron sputtering*.
- ii) Cinco ânodos em forma de anel, construídos em aço inoxidável austenítico, com espessura de 1,0 mm e diâmetro externo de 110 mm. Os diâmetros internos foram de 20, 40, 60, 80 e 100 mm.
- iii) Sem ânodo adicional. Neste caso, o ânodo é formado pelas paredes do reator.

Em todos os casos, o ânodo foi mantido aterrado, ou seja, nenhuma polarização positiva adicional foi feita. Na figura 13, mostra-se como o ânodo, no caso o ânodo anelar de 60 mm, é posicionado em relação ao alvo.

Figura 13 — Posicionamento do ânodo.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Com o alvo de Ti, foram realizadas medidas de curva I-V e curvas de histerese. As curvas I-V foram obtidas em descargas de Ar a uma pressão constante de 0,40 Pa (3,0 mTorr), equivalente a cerca de 4,9 sccm de vazão de Ar. Estas medidas foram realizadas com todos os ânodos. No caso da tela e dos anéis, a distância cátodo-ânodo foi fixa em 20 mm. Para o ânodo anelar com 40 mm de diâmetro interno, também foram obtidas curvas para distâncias de 30 e 40 mm.

As curvas de histerese foram obtidas com pressão parcial de Ar fixa em 0,40 Pa e corrente constante de 1,00 A. As curvas foram obtidas em misturas de Ar/N₂ e Ar/O₂. Em ambos os casos foram medidas simultaneamente a pressão, a tensão e o potencial flutuante do substrato em função da vazão de gás reativo. A vazão de gás reativo foi aumentada até ultrapassar o PPC e depois o processo de diminuição da vazão de gás reativo foi feito até que este chegasse a zero, sendo que a cada valor de vazão se esperava até que o sistema ficasse estável. Após medir cada curva de histerese, realizou-se o processo de limpeza do alvo novamente para retirar possíveis vestígios de gás reativo do mesmo. As medidas com ânodo em formato de anel foram feitas em ordem aleatória para evitar qualquer tendência nos dados. As mesmas medidas foram realizadas com o alvo de Al, mas somente com os ânodos anelares e com distância cátodo-ânodo fixa em 20 mm.

3.2 SIMULAÇÃO

Além da parte experimental, foram realizadas simulações das curvas de histerese usando alvo de alumínio e o oxigênio como gás reativo para os diferentes ânodos anelares, distantes 20 mm do alvo.

As simulações foram feitas com o programa RSD2013 (STRIJCKMANS; DEPLA, 2014) desenvolvido pelo grupo DRAFT da Universidade de Ghent na Bélgica. Este programa é baseado no modelo de Berg, mas é uma ferramenta mais adequada para análises quantitativas, pois leva em consideração não apenas as variações espaciais (perfil de deposição, incluindo redeposição no alvo) como também a evolução temporal do sistema. Maiores informações sobre o programa podem ser encontradas em (STRIJCKMANS, 2015).

O RSD considera o perfil de deposição em todo o reator. Para obter este perfil de deposição, foi utilizado o programa SIMTRA (VAN AEKEN; MAHIEU; DEPLA, 2008), também desenvolvido pelo grupo DRAFT da Universidade de Ghent. Neste programa, é possível desenhar as peças internas do reator. A deposição é simulada usando o método de

Monte Carlo a partir do perfil da zona de erosão (obtida via microscopia confocal de um alvo utilizado no laboratório) (KARNOOPP; SAGÁS, 2016). Como dados de entrada para o programa, além do perfil da zona de erosão e da pressão de trabalho, são necessárias as distribuições de energia e angular dos átomos arrancados do alvo. A distribuição de energia considerada foi a distribuição de Thompson (THOMPSON, 2002) e a distribuição angular de átomos foi obtida a partir de

$$Y(\theta) \sim \cos(\theta) + \beta \cos^3(\theta) \quad (3.1)$$

onde,

$$\beta = -1,2 + 1,6 \log \left[\left(\frac{\delta E}{U_s} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.2)$$

e,

$$\delta = 4 \frac{m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \quad (3.3)$$

em que m_i é a massa do íon incidente, m_t é a massa atômica do material do alvo, U_s é a energia de ligação dos átomos do alvo, E é a energia com que íon atinge o alvo e θ é o ângulo de saída dos átomos do alvo em relação à normal da superfície do alvo (YAMAMURA; TAKIGUCHI; ISHIDA, 1991).

Outros dados de entrada para o RSD2013 foram obtidos do programa SRIM (ZIEGLER, 2018), em particular, os rendimentos de *knock-in* e implantação de O. Para estes cálculos, é necessário informar qual a energia com que os íons de Ar chegam ao alvo, para obter este valor, a partir da tensão medida, considera-se que os íons chegam com energia correspondente a 80 % da tensão da descarga (CZEKAJ et al., 1991). Para as implantações, além da energia de 80 %, considera-se que a molécula de oxigênio ionizada positivamente é dissociada na colisão com o alvo, o que é equivalente a colisão com átomos de O com metade da energia da molécula.

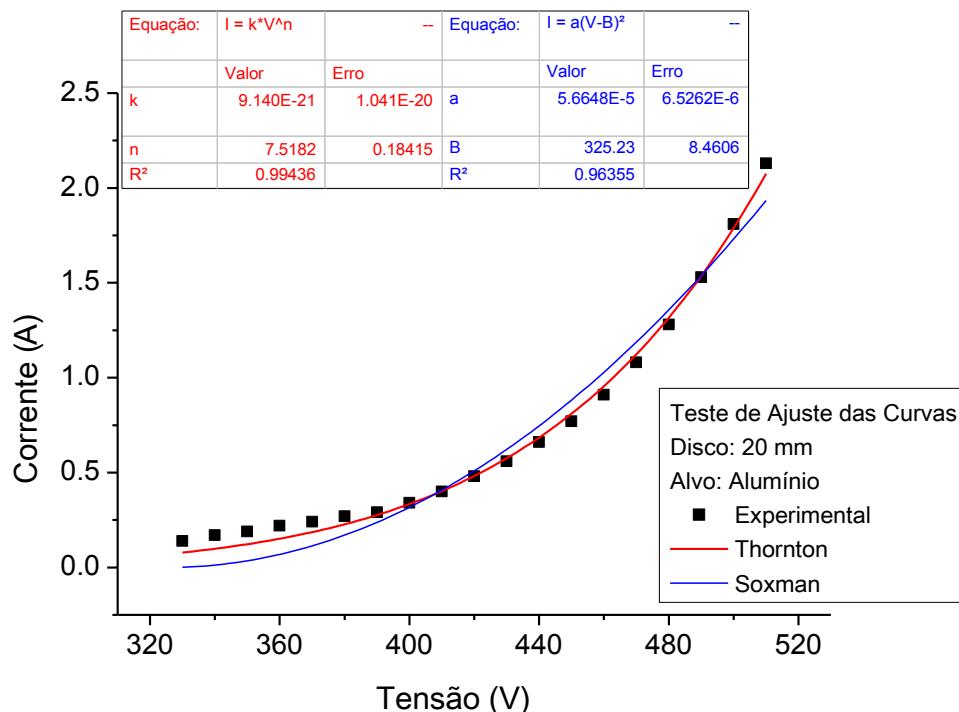
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados os dados obtidos por meio das práticas experimentais e computacionais, descritas na seção anterior, como também a análise destes dados. A ordem da exposição será a seguinte: curvas corrente-tensão, curvas de histerese e simulação.

4.1 CURVAS I-V

As curvas I-V são essenciais para analisar a eficiência do sistema em transferir energia para o alvo. Com os dados obtidos, buscou-se identificar qual a curva mais adequada para descrever o sistema, a proposta por Soxman (equação 2.10) ou a proposta por Thornton (equação 2.9). Para todas as combinações utilizadas de ânodo, material do alvo, gás reativo e distância cátodo-ânodo, a equação que exibiu melhor correspondência com os dados experimentais foi a proposta por Thornton (equação 2.9), como percebe-se na figura 14.

Figura 14 — Análise de ajuste dos dados com as equações de Thornton e Soxman.

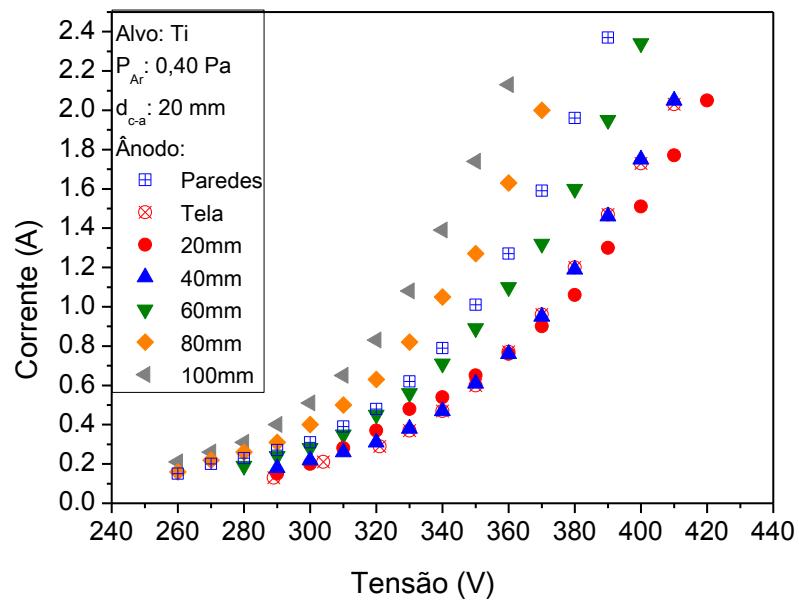


Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

A partir do *fitting* das curvas I-V, foram obtidos os valores de k e n (equação 2.9) para todas as combinações de alvo, gás reativo e ânodo através do *software* Origin, utilizando

como dados de entrada as medidas de corrente e tensão e seus respectivos erros. O parâmetro n fornece diretamente a denominada eficiência do *magnetron*, mas como a incerteza associada ao parâmetro k foi muito grande, sendo até mesmo maior que o valor de k em algumas condições, optou-se por analisar a eficiência do *magnetron* diretamente da análise das curvas I-V, ou seja, a partir da inclinação das curvas experimentais. As curvas I-V adquiridas utilizando alvo de Ti para as diferentes geometrias de ânodo são mostradas na figura 15.

Figura 15 — Curvas I-V para diferentes geometrias do ânodo utilizando alvo de Ti.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

A utilização de ânodos com geometrias diferentes modifica o confinamento do plasma. O maior confinamento tende a reduzir a tensão da descarga para uma dada corrente, por conta de um maior número de ionizações provocadas pela menor perda de elétrons de alta energia (maior ε_e – eq. 2.8). Por outro lado, ânodos muito próximos permitem elevar essa perda (menor ε_e), pois os elétrons secundários são capturados pelo ânodo antes de realizar o número máximo possível de ionizações, o que acarreta em um aumento da tensão da descarga para sustentar uma dada corrente. Logo, a relação corrente-tensão será resultado de um balanço entre o maior confinamento do plasma com um ânodo em frente ao alvo, pela redução de perda de elétrons para as paredes, e a perda de elétrons de alta energia para o ânodo. O posicionamento de um ânodo em frente ao alvo aproxima-se do sistema de placas paralelas. De fato, pode-se pensar sobre os anéis como intermediários entre um sistema de placas paralelas, com um ânodo sem furo, e a não utilização de ânodo em frente ao alvo.

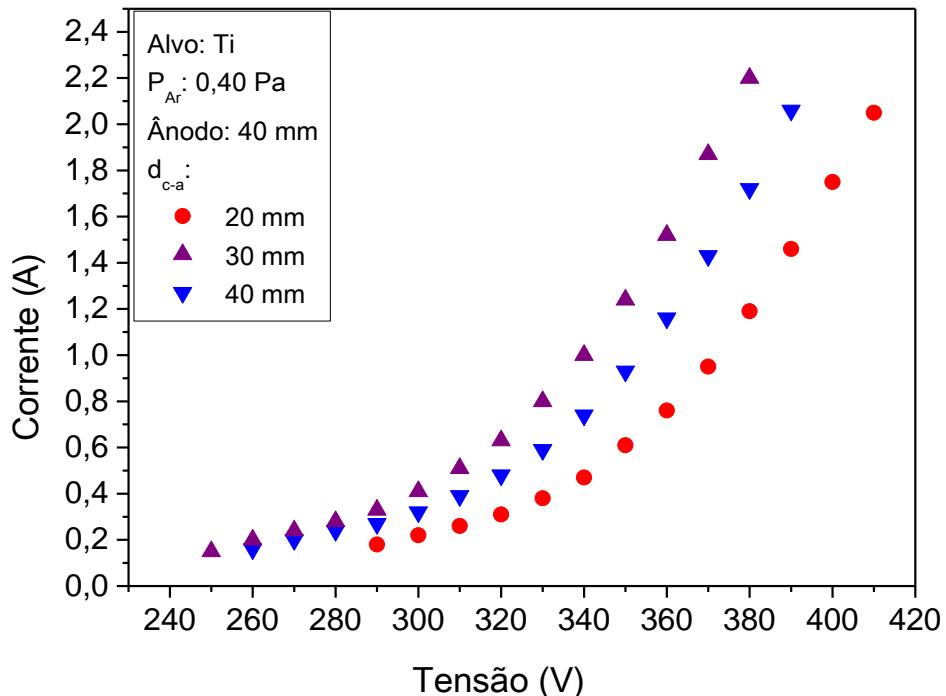
Conjeturando de tal forma, o anel de 20 mm é o mais próximo do sistema de placas paralelas, já o anel de 100 mm é o mais próximo do caso sem ânodo, ou melhor, com as paredes da câmara como único ânodo do sistema.

Analizando a figura 15, verifica-se que a eficiência do *magnetron*, relacionada com a inclinação da curva, cresce na seguinte ordem dos diâmetros internos dos anéis: 20, 40, 60, 80 e 100 mm. Essa ordem sugere que a perda de elétrons de alta energia está aumentando com a diminuição do diâmetro interno do ânodo (crescimento da área do ânodo). Outro fator que corrobora esta análise é o fato do sistema sem ânodo em frente ao alvo ser mais eficiente do que com os anéis de 20, 40 e 60 mm e com a tela.

Uma forma de analisar o efeito dos ânodos no confinamento do plasma é comparar a eficiência do *magnetron* sem ânodo e com o anel de 100 mm. Apesar deste anel possuir uma área superficial pequena, a influência dele nas linhas de campo elétrico é suficiente para elevar a corrente da descarga para uma dada tensão aplicada.

Na figura 16, têm-se os dados de corrente e tensão adquiridos ao variar a distância cátodo-ânodo usando o anel de 40 mm.

Figura 16 — Curvas I-V para diferentes distâncias utilizando alvo de Ti.

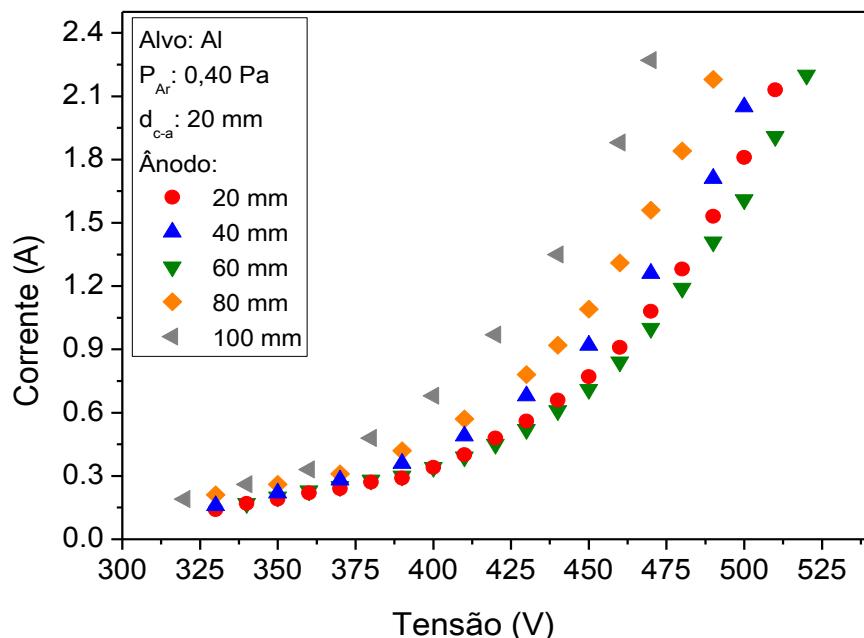


Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Estes dados reforçam a afirmação anterior de que os elétrons estão sendo coletados pelo ânodo ainda com energias suficientes para causar mais ionizações, pois a ordem

crescente da eficiência com a distância cátodo-ânodo é 20, 40, 30 mm. De forma qualitativa, na distância de 20 mm os elétrons de alta energia são previamente capturados, no entanto, a 40 mm, o efeito do ânodo no confinamento do plasma não é relevante e a eficiência do *magnetron* diminui devido à perda de elétrons para as paredes. Já, na distância cátodo-ânodo de 30 mm, o balanço entre o confinamento do plasma e a perda de elétrons de alta energia para o ânodo garante uma maior eficiência do *magnetron*. Os dados de curva I-V obtidos usando o alvo de Al e os anéis como ânodo são apresentados na figura 17:

Figura 17 — Curvas I-V para diferentes geometrias de ânodo utilizando alvo de Al.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

A eficiência para o alvo de Al segue a mesma sequência dos anéis que foi obtida para o alvo de Ti, a única exceção é o anel de 60 mm; mas essa distinção está provavelmente vinculada com o fato de que, na medida da curva I-V para o anel de 60 mm, o alvo havia sido recém colocado, sem passar por nenhuma erosão anterior, além da limpeza com plasma de Ar. Como a erosão do alvo tende a aumentar a corrente para uma dada tensão (aumentando a inclinação da curva), a medida da curva I-V para este anel concedeu dados que indicam uma eficiência menor que os demais anéis.

Considerando que o desgaste do alvo pode influenciar as medidas de eficiência do sistema, escolheu-se os ânodos aleatoriamente. Para o sistema com alvo de Ti, a ordem foi: sem ânodo em frente ao alvo, tela, 40, 80, 20, 60 e 100 mm. Já para o alvo de Al foi: 60, 20,

80, 40 e 100 mm. Conjectura-se que a ordem dos ânodos não influenciou na ordem da eficiência com exceção do anel de 60 mm.

4.2 CURVAS DE HISTERESE

Nesta subseção, são apresentados os gráficos de histerese para a tensão e potencial flutuante do substrato. E são discutidas, ainda, a largura da histerese para cada ânodo.

4.2.1 Tensão

Como os compostos formados no alvo pela reação com o gás não possuem o mesmo coeficiente de emissão de elétrons secundários que o material original do alvo, a tensão da descarga. Como a corrente está fixada pela fonte, a tensão regula-se de forma a manter o valor de corrente constante.

Por exemplo, no sistema com alvo de Al e gás reativo N₂, se tem a formação do composto AlN no alvo. Para o caso com a ausência de compostos, a corrente no alvo é:

$$I = (1 + \gamma_{Al})I_{ion} \quad (4.1)$$

Contudo, para o caso com a presença de AlN na superfície do alvo, essa torna-se:

$$I = (1 + \gamma_{Al})I_{ion}(1 - \theta_t) + (1 + \gamma_{AlN})I_{ion}\theta_t \quad (4.2)$$

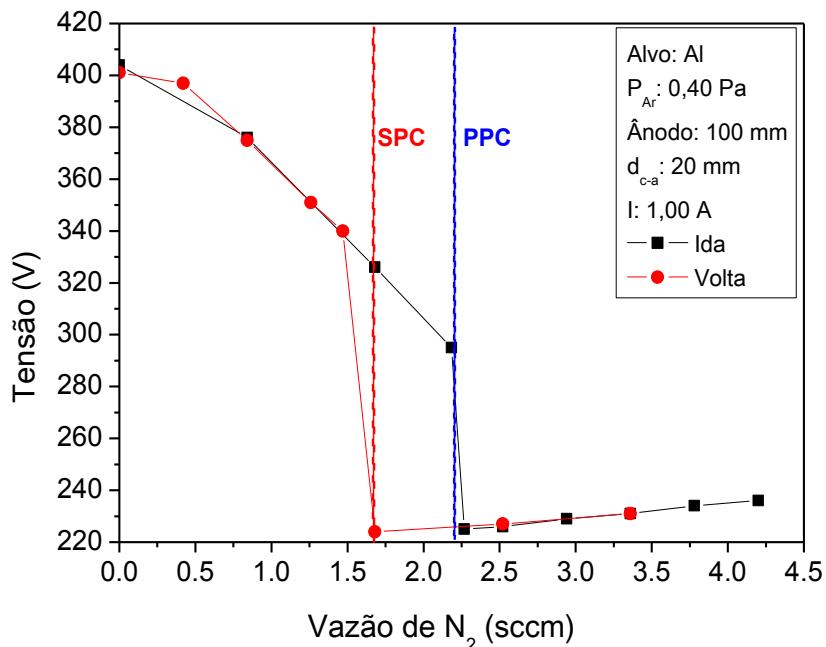
em que γ_{Al} é o coeficiente de elétrons secundários do Al, γ_{AlN} é o coeficiente de elétrons secundários de AlN. De modo análogo, pode ser exibida uma expressão para o caso onde existe a formação de mais de um tipo de composto.

Outra influência existente no sistema é a adição de gás reativo na câmara que tende a reduzir a taxa de ionização. Quanto maior a concentração de gás reativo dentro da câmara, maior será essa influência; em consequência, acontece a diminuição da corrente de íons, todavia no sistema usado fixou-se a corrente, logo, ocorre a elevação da tensão para que decorram mais ionizações e a corrente permaneça a mesma.

Na figura 18 é exibido o comportamento da tensão em função da vazão de N₂ utilizando alvo de Al. É possível detectar a modificação gradual da tensão que ocorre devido ao aumento da fração de composto sobre o alvo. O motivo da diminuição da tensão é que o

coeficiente de emissão de elétrons secundários é maior para AlN do que para o Al (DEPLA et al., 2008).

Figura 18 — Tensão para o anel de 100 mm utilizando alvo de Al e gás reativo N₂.



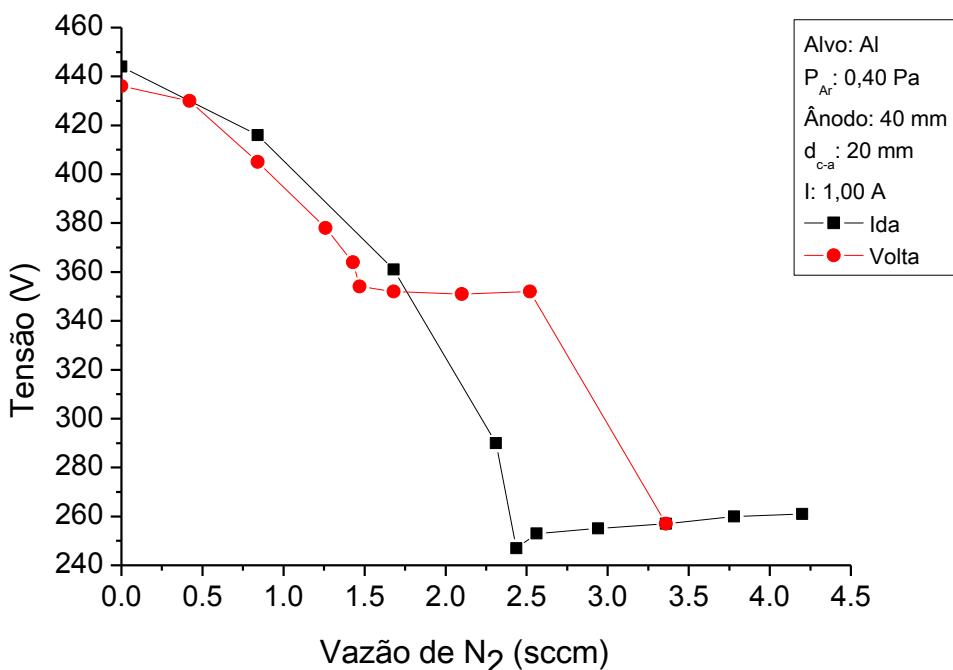
Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Como pode ser verificado na figura 18, no caminho de ida, a tensão vai reduzindo gradualmente até chegar ao PPC, devido a formação de AlN na superfície do alvo, visto que, a pressão parcial de gás reativo é quase zero antes do PPC. Imediatamente após, tanto a pressão quanto a proporção de AlN no alvo elevam-se abruptamente. Em consequência do crescimento da proporção de AlN, verifica-se a queda abrupta da tensão. Entretanto continuando o acréscimo na vazão de N₂, a pressão parcial de N₂ sobe. Esse aumento, de acordo com o modelo de Berg, proporciona um leve incremento na quantidade de AlN no alvo, porém constata-se o aumento da tensão da descarga, que é o oposto do esperado via modelo. Conjetura-se que essa divergência com o modelo se deve ao crescimento da pressão de N₂ e da pressão total, porque com maior concentração de N₂ na descarga, a taxa de ionização é reduzida e a tensão é elevada para sustentar a mesma corrente. Já no processo de volta, a tensão decresce por causa da redução da pressão parcial de N₂ até alcançar o SPC. Em seguida, ocorre a queda abrupta da pressão, e a fração de AlN no alvo também decresce acentuadamente, desenvenenando o alvo e acarretando no crescimento da tensão. Conforme

se continua a reduzir a vazão de N_2 , maior é a quantidade de Al e menor a de AlN, por isso a tensão permanece subindo até que a vazão de N_2 seja zero.

Os processos para os outros anéis foram análogos, sem diferenças significativas além das posições dos pontos críticos, como ainda será discutido. A única peculiaridade é o anel com diâmetro interno de 40 mm que, no processo de redução da vazão de N_2 , a tensão vai de um valor de 255 V para 350 V e fica neste valor até a vazão ser diminuída para cerca de 1,0 sccm, como pode ser verificado na figura 19.

Figura 19 — Tensão para o anel de 40 mm utilizando alvo de Al e gás reativo N_2 .

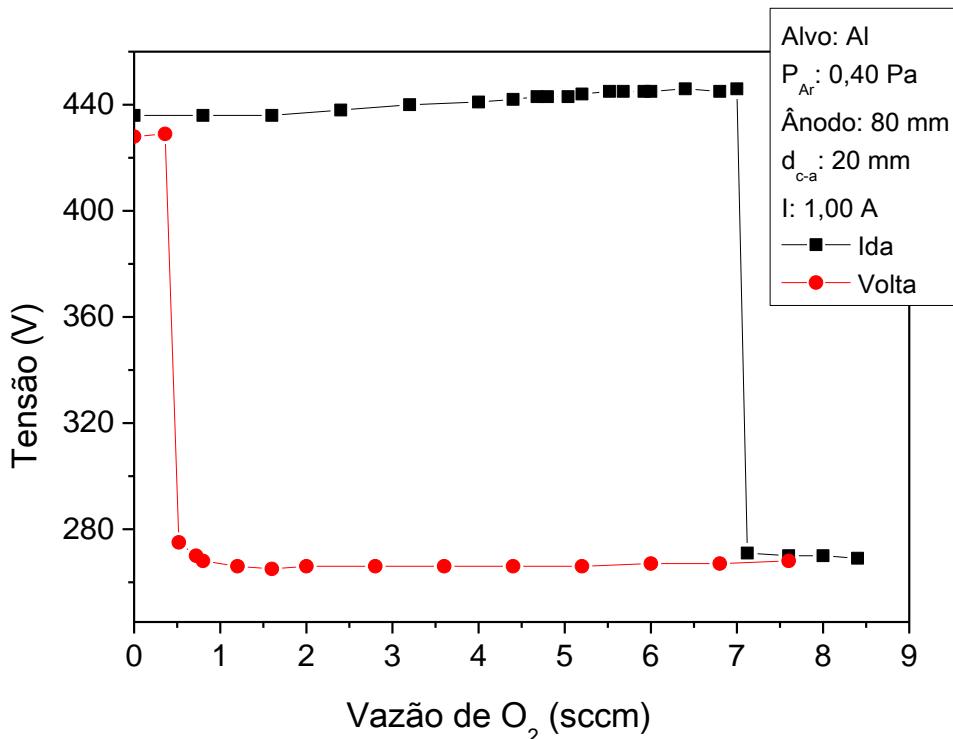


Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Na figura 20, pode-se visualizar a curva de histerese da tensão com O_2 , ainda utilizando alvo de Al. Os pontos críticos são facilmente identificáveis pela queda/elevação abrupta da tensão. No sentido de aumento da vazão de O_2 , não há alterações significativas da tensão até o PPC, o que pode indicar que os óxidos e subóxidos que se formam no alvo neste instante possuem aproximadamente o mesmo coeficiente de emissão de elétrons secundários. Possivelmente, ao passar o PPC, há a formação de Al_2O_3 , que possui um coeficiente de emissão de elétrons secundários maior que o Al (DEPLA et al., 2008), resultando no decréscimo da tensão; a seguir, a tensão não varia significativamente. Na volta, com a diminuição da vazão de O_2 , a tensão continua constante, uma hipótese para isso é que a combinação da diminuição da proporção de composto e a redução da pressão parcial de O_2

mantém a tensão praticamente constante; todavia, quando se alcança o SPC, a proporção de composto sobre a superfície do alvo é reduzida fazendo com que a tensão cresça novamente. Os processos para os outros anéis foram análogos, sem diferenças significativas além das posições dos pontos críticos.

Figura 20 — Tensão para o anel de 80 mm utilizando alvo de Al e gás reativo O₂.

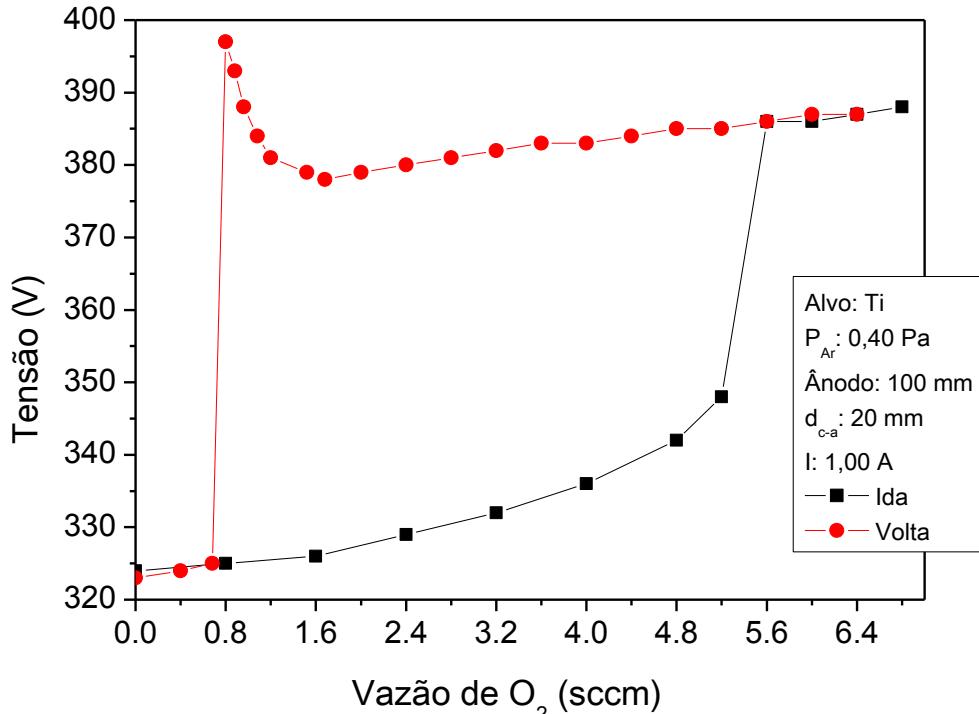


Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Na figura 21, tem-se o gráfico da tensão em função da vazão de O₂ utilizando o alvo de Ti. Conforme se eleva a vazão de O₂, a tensão cresce aos poucos. Uma hipótese para que este aumento ocorra é a formação de subóxidos na superfície do alvo que possuem um coeficiente de emissão de elétrons secundários menor que o do Ti. Todavia, quando o PPC é alcançado, há formação de TiO₂ estequiométrico elevando abruptamente a tensão por causa do menor coeficiente de emissão de elétrons secundários (DEPLA et al., 2008). Após ultrapassar o PPC, com o aumento da vazão de O₂, a tensão sobe suavemente, o que é atribuído ao aumento da pressão parcial de O₂. Na volta, até 1,7 sccm aproximadamente, ocorre a diminuição quase constante da pressão. Porém, pouco antes do SPC, a tensão sobe novamente em torno de 20 V, o que pode ter acontecido como consequência da formação de subóxidos com menor coeficiente de emissão de elétrons secundários no alvo. Após o SPC, a

tensão cai novamente por causa da redução de composto no alvo. Os processos para os outros anéis, incluindo os casos com tela e sem tela, foram análogos, sem diferenças significativas além das posições dos pontos críticos.

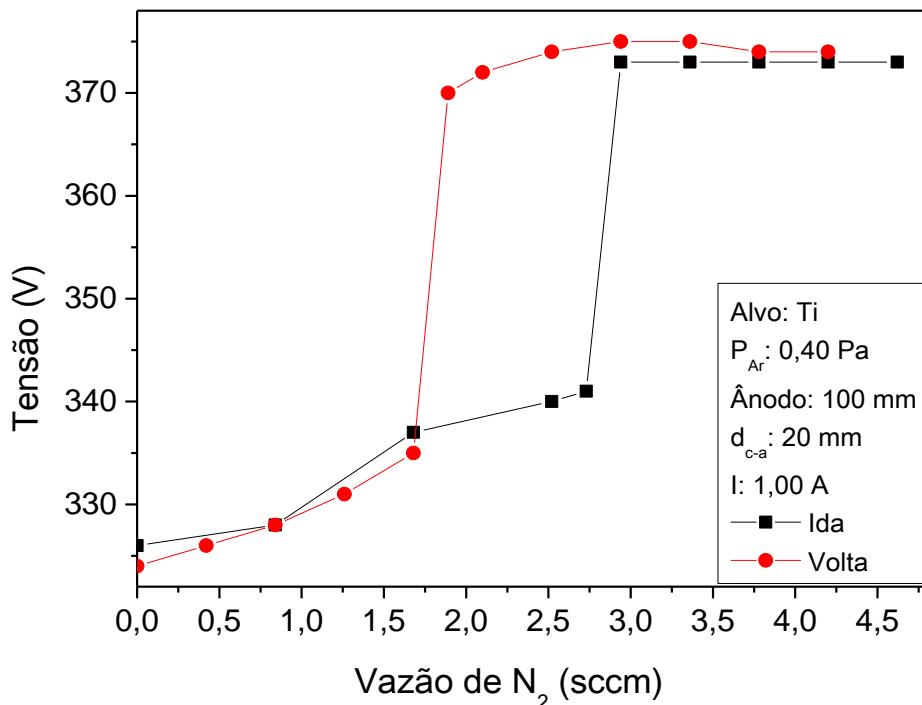
Figura 21 — Tensão para o anel de 100 mm utilizando alvo de Ti e gás reativo O₂.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

A variação dos valores da tensão com a alteração da vazão de N₂ para o alvo de Ti pode ser observada na figura 22. Conforme se aumenta a vazão de N₂ no sistema, a tensão aumenta suavemente, que é consequência da formação de compostos na superfície do alvo (DEPLA et al., 2008). No PPC, a proporção de composto presente no alvo cresce abruptamente, por essa razão a tensão sobe acentuadamente. Depois do PPC, a tensão se mantém constante, possivelmente, a quantidade de composto não varie significativamente a ponto de alterar a tensão. O mesmo vale para a volta até o SPC. Após o SPC, a pressão cai e a quantidade de composto no alvo novamente cai, resultando na queda brusca da tensão. A seguir, com a redução de vazão de N₂, a formação de compostos no alvo vai diminuindo gradualmente e, como consequência, a tensão abaixa até que a vazão igual a zero seja alcançada. Os processos para os outros anéis, incluindo os casos com tela e sem tela, foram análogos, sem diferenças significativas além das posições dos pontos críticos.

Figura 22 — Tensão para o anel de 100 mm utilizando alvo de Ti e gás reativo N₂.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

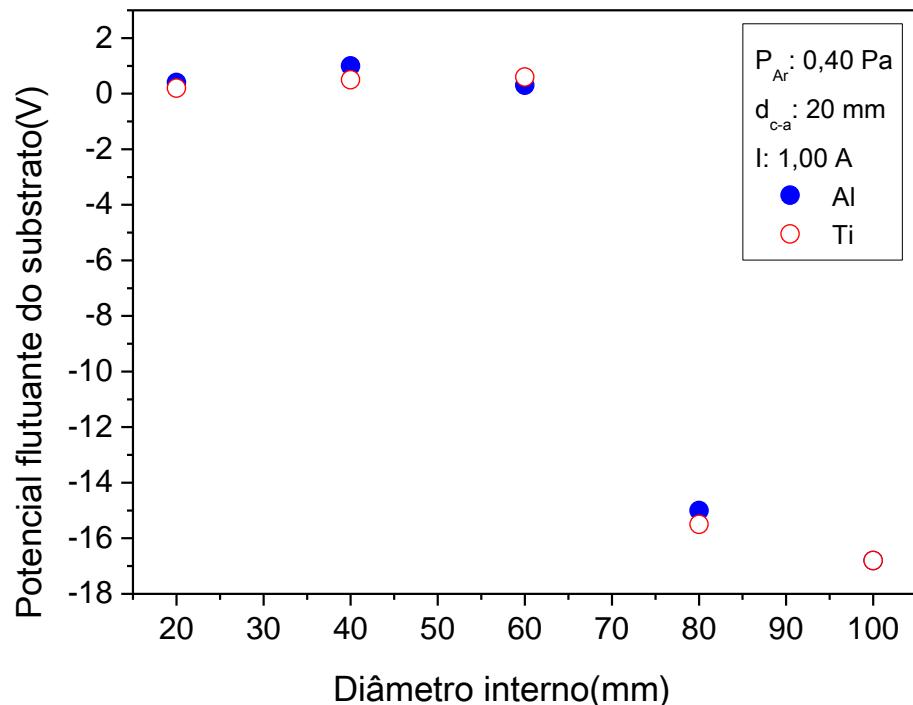
4.2.2 Potencial flutuante do substrato

A partir daqui, são expostas e discutidas as medidas de potencial flutuante do substrato. O potencial flutuante do substrato para os diferentes anéis usados como ânodo, sem a inserção de gás reativo, para o alvo de Al e o de Ti são exibidos na figura 23.

Pouca diferença é observada para os diferentes alvos. Para os anéis com aberturas de 80 e 100 mm, o potencial flutuante do substrato é próximo do valor típico encontrado para peças imersas em uma descarga luminescente, mostrando que o plasma se estende até o substrato. Já os ânodos com abertura menores (20, 40 e 60 mm) impedem, com considerável sucesso, que o plasma atinja o substrato, confinando-o entre o alvo e o ânodo. Deste modo, o substrato adquire um potencial levemente positivo, o que indica um carregamento com cargas positivas (bombardamento iônico) antes de se atingir o estado estacionário. Sempre lembrando que o potencial flutuante garante que a corrente de íons seja igual à corrente de elétrons para o substrato. Este resultado pode ser correlacionado com as curvas corrente-tensão (figuras 15 e 17), em que a eficiência do *magnetron* aumenta com o diâmetro interno do ânodo. A medida mostra que, de fato, para aberturas com diâmetros menores ou iguais a 60 mm, o plasma não se estende (muito) além do ânodo, o que corrobora a hipótese de que, para

os diâmetros menores, há captura de elétrons de alta energia pelo ânodo, prejudicando a eficiência do *magnetron* quando comparado ao caso sem o anel (figura 15).

Figura 23 — Potencial flutuante do substrato em uma descarga de Ar utilizando alvos de Al e Ti.

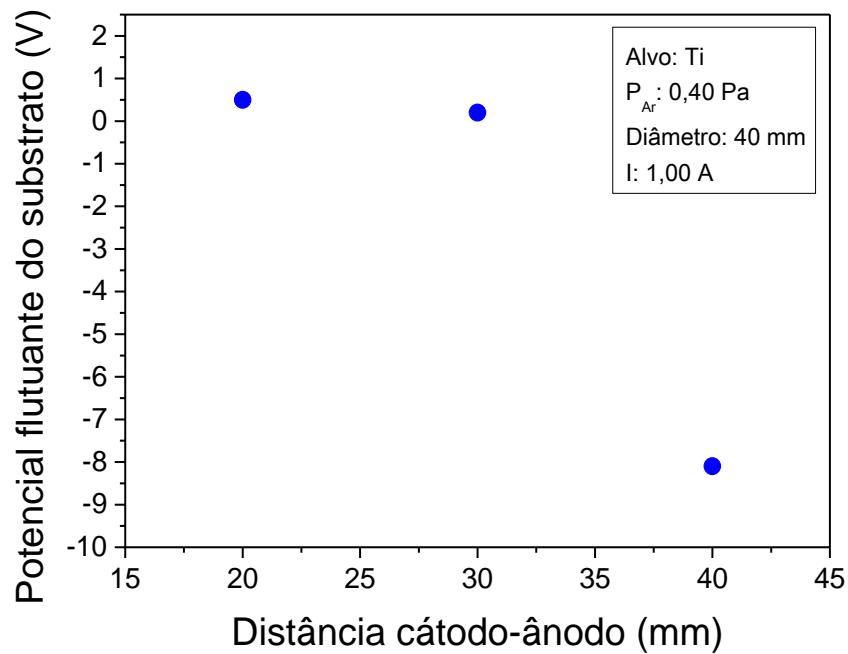


Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Na figura 24, o potencial flutuante do substrato mensurado para diferentes distâncias cátodo-ânodo com o anel de 40 mm e o alvo de Ti é plotado.

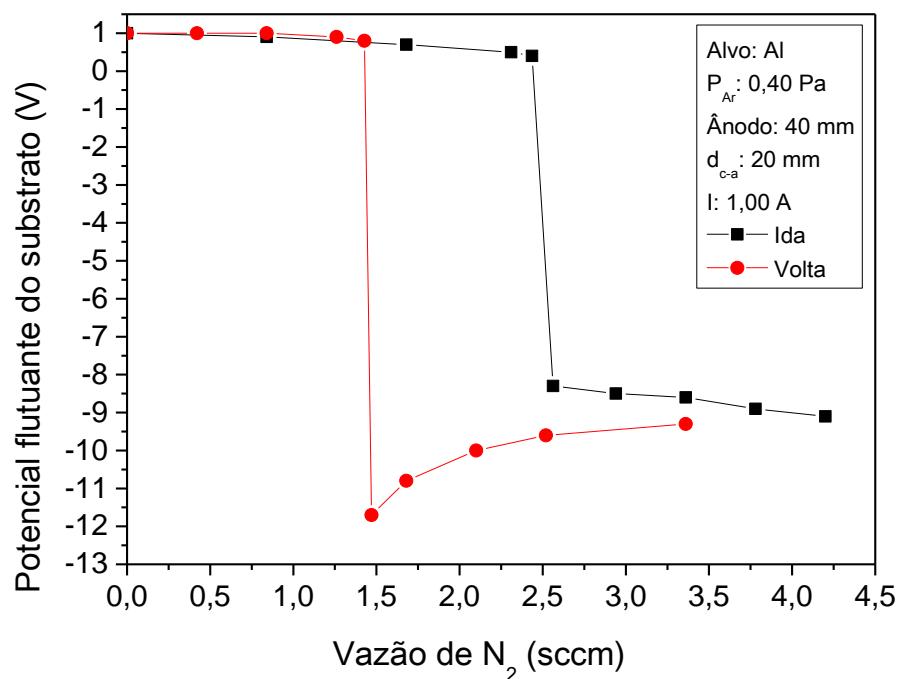
A explicação proposta é análoga a anterior. Enquanto que nas distâncias de 20 e 30 mm, o anel consegue manter o plasma afastado do substrato com razoável eficiência, na distância de 40 mm, o anel não é capaz de evitar que partículas carregadas atinjam o substrato, uma vez que o plasma se aproxima deste. No entanto, nota-se que o substrato não adquire potenciais tão negativos quanto para os ânodos de 80 mm e 100 mm a uma distância de 20 mm do alvo (figura 23).

Figura 24 — Potencial flutuante do substrato para diferentes distâncias cátodo-ânodo com o anel de 40 mm e alvo de Ti.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

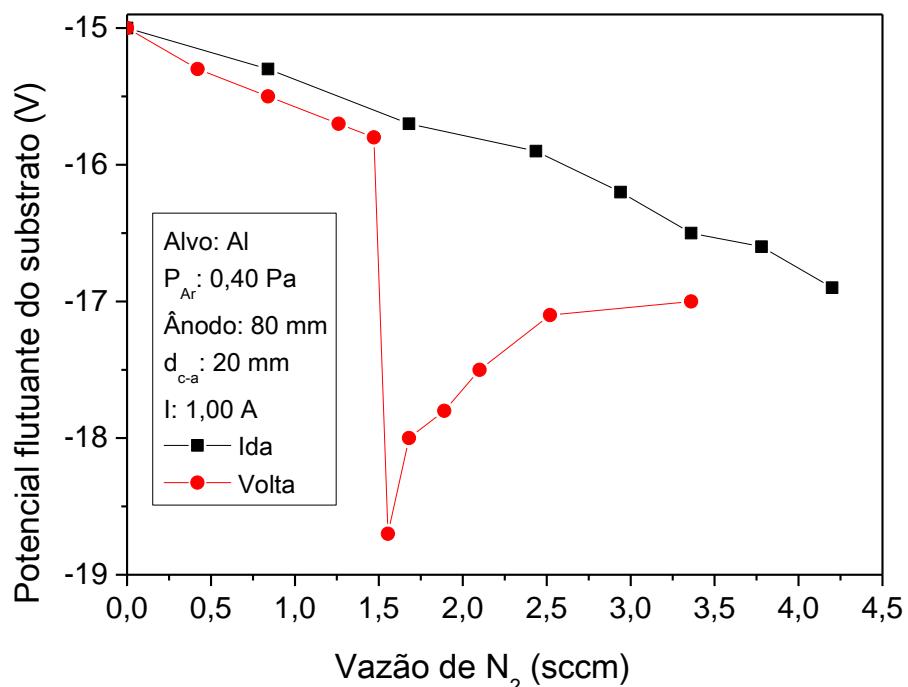
Figura 25 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 40 mm, alvo de Al e N_2 como gás reativo.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Na figura 25, está representada a curva de histerese do potencial flutuante do substrato, usando N₂ como gás reativo, alvo de Al e o anel com diâmetro interno de 40 mm. No gráfico, os pontos críticos são marcados pela queda (PPC) ou subida (SPC) abrupta do potencial flutuante. Esse fato se verifica também com os anéis de 20 e 60 mm. Todavia para os anéis de 80 e 100 mm, somente o SPC é perceptível, como pode ser visto o gráfico, para o anel de 80 mm, na figura 26.

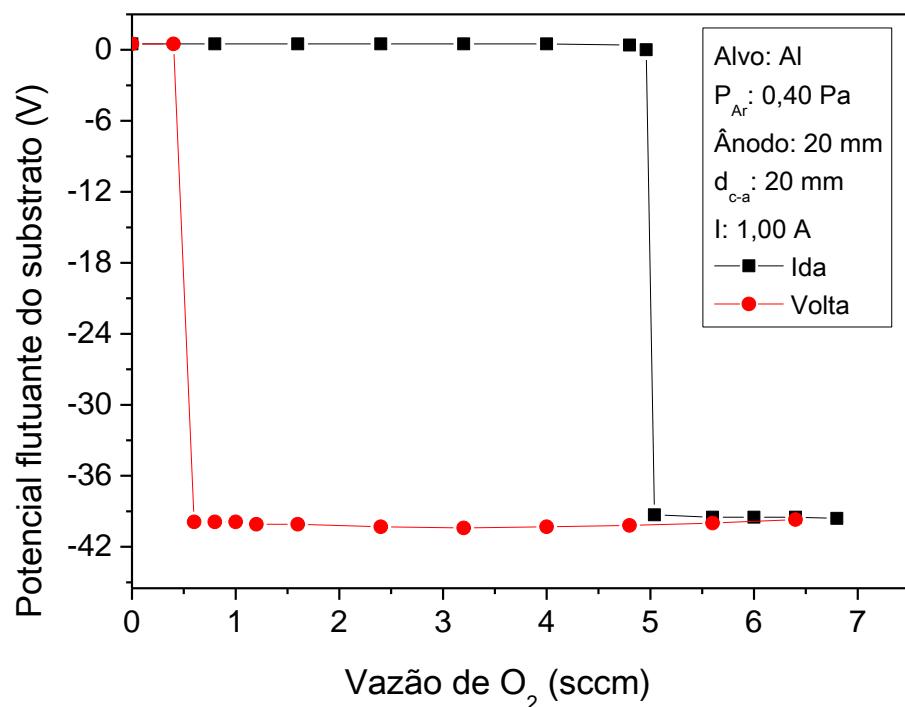
Figura 26 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 80 mm, alvo de Al e N₂ como gás reativo.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

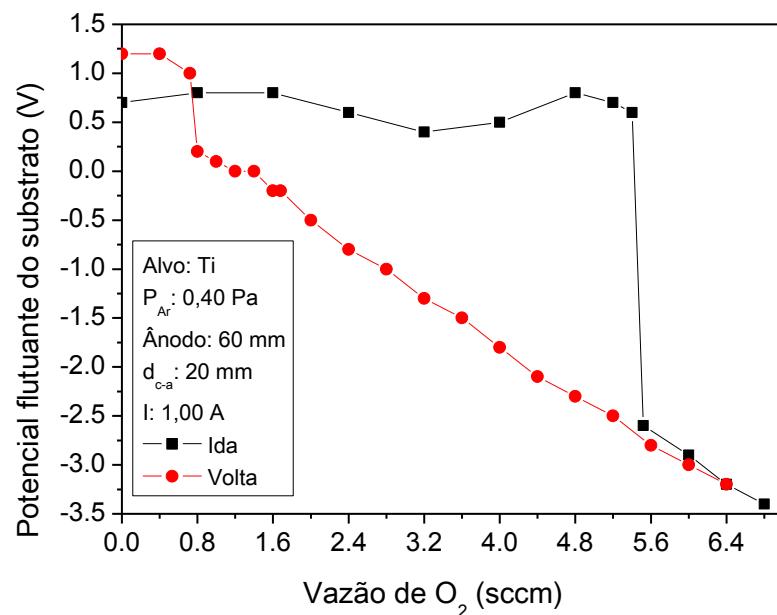
Na figura 27, tem-se o potencial flutuante do substrato em função da vazão de O₂ utilizando o anel com diâmetro interno de 20 mm e alvo de Al. Novamente, os pontos críticos são facilmente detectáveis pela mudança abrupta sofrida pelo potencial flutuante. O comportamento para os outros anéis é parecido, evidentemente há diferença entre eles, pois seus pontos críticos se dão para valores distintos de vazão. Também há diferença na faixa de valores de potencial flutuante que é coberta por cada anel.

Figura 27 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 20 mm, alvo de Al e O₂ como gás reativo.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

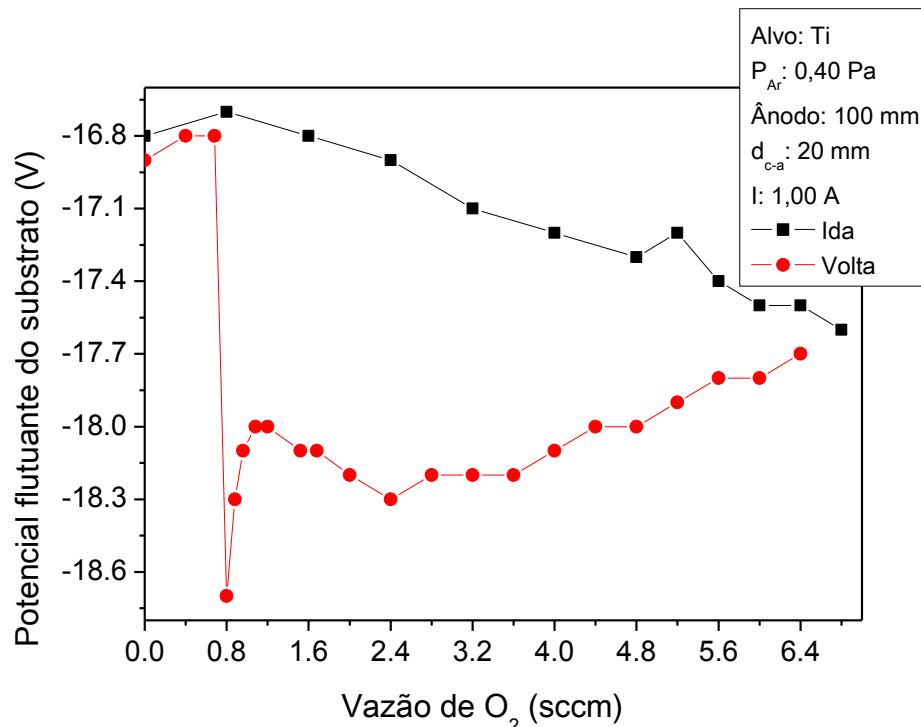
Figura 28 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 20 mm, alvo de Ti e O₂ como gás reativo.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Na figura 28 são mostradas as medidas do potencial flutuante do substrato para o anel com diâmetro interno de 60 mm utilizando O₂ como gás reativo e alvo de Ti. Os comportamentos das curvas dos outros casos (anéis, com tela e sem tela) não obedecem um padrão como as combinações de alvo, anel e gás reativo anteriormente citadas. O que se pode afirmar é que o SPC sempre é perceptível nos gráficos, já o PPC só não é perceptível para os anéis de 20, 80 e 100 mm. Na figura 29 que exibe o gráfico para o anel de 100 mm, é possível constatar que a identificação do PPC é inviável, porque a variação do potencial flutuante do substrato na ida (aumentando a vazão) é sempre gradual.

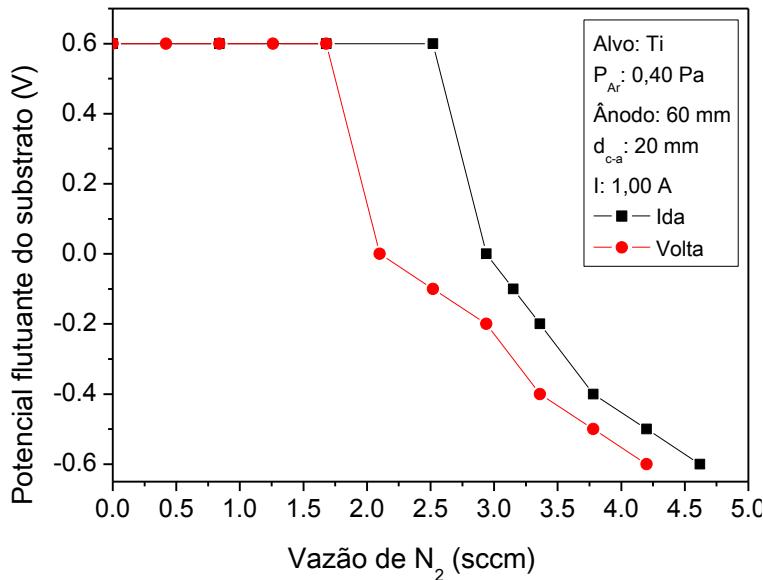
Figura 29 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 100 mm, alvo de Ti e O₂ como gás reativo.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Na figura 30, observa-se a curva de histerese do potencial flutuante do substrato usando N₂ como gás reativo, alvo de Ti e anel com diâmetro interno de 60 mm. Esse é o gráfico em que os pontos críticos são mais facilmente perceptíveis, não há semelhança clara entre as curvas para os diferentes casos, e, na maioria dos casos, os pontos críticos não são perceptíveis.

Figura 30 — Potencial flutuante do substrato com o anel de 60 mm com alvo de Ti N₂ como gás reativo.



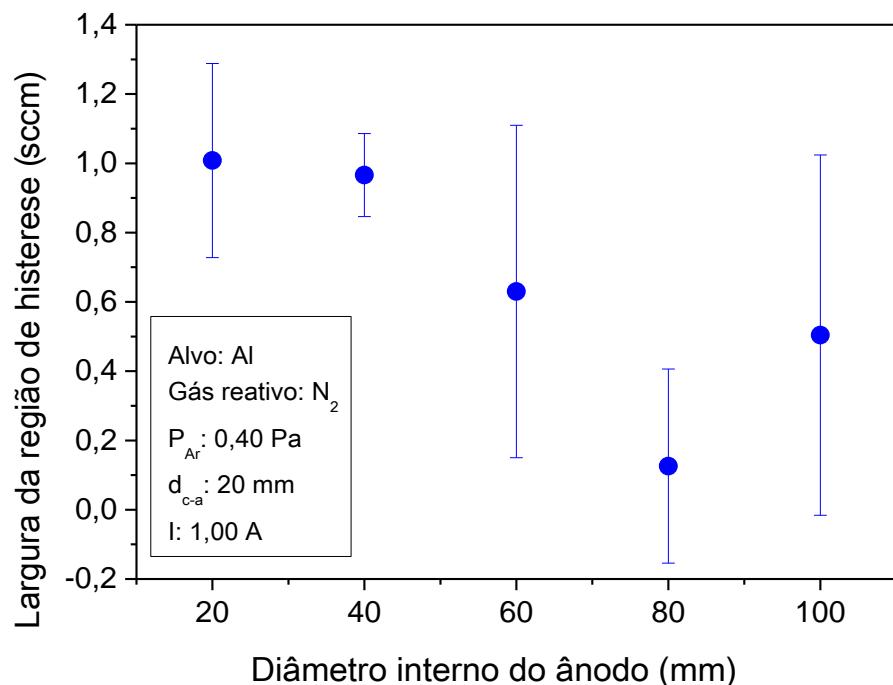
Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Em geral, os valores de potencial flutuante medidos diminuem abruptamente após o PPC e aumentam abruptamente após o SPC. Supõe-se que isto esteja relacionado a variação abrupta da pressão, que ocorre nos pontos críticos, em conjunto com as mudanças na composição química do plasma, uma vez que a variação de pressão é causada pela pressão parcial de gás reativo. O fato do potencial flutuante se tornar mais negativo após o envenenamento do alvo sugere que esta mudança esteja associada a uma alteração na temperatura eletrônica. A maior concentração de gás molecular após o PPC, especialmente um gás eletronegativo como O₂, tende a aumentar a temperatura eletrônica, o que aumenta o fluxo de elétrons. Para peças em contato com um plasma, a diferença entre o potencial de plasma e o potencial flutuante é proporcional à temperatura eletrônica (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). No entanto, maiores investigações são necessárias. Outro fator é a área do anel. Os anéis são um obstáculo físico para as partículas que caminham para o alvo, logo, supõe-se que a área destes pode influenciar no potencial flutuante medido no substrato. Os sistemas com os anéis de menores áreas superficiais (maiores diâmetros internos), na mudança abrupta que ocorre após o PPC, alcançam valores mais negativos de potencial flutuante, na ordem (do mais negativo para o menos negativo) 100, 80, 60, 40, 20 mm. Sendo que o anel com diâmetro interno de 100 mm, tanto para o caso com O₂ como gás reativo quanto para o caso com N₂, alcançou valores mais negativos que os casos sem tela.

4.2.3 Largura da região de histerese

A seguir, são expostos os valores da largura da região de histerese, delimitada pelos pontos críticos, para todas as combinações de alvo, ânodo e gás reativo que foram utilizadas. As barras de erro são obtidas a partir do passo da vazão. A incerteza em cada ponto crítico é dada pela diferença de vazão entre o ponto crítico e o ponto imediatamente posterior (no sentido de variação da vazão). Como a largura da histerese é determinada pela diferença entre o PPC e o SPC, o erro na determinação da largura da histerese é a soma das incertezas nas posições dos pontos críticos. Na figura 31, são exibidas as larguras da histerese para os anéis utilizados com o alvo de Al e N₂ como gás reativo. Apesar da barra de erro, pode-se afirmar que a largura da histerese para os anéis com diâmetro interno de 20 e 40 mm é maior que para o anel com diâmetro interno de 80 mm. Cabe ressaltar, no entanto, que a erosão do alvo também modifica os pontos críticos, em particular, desloca o PPC para valores menores de vazão de gás reativo, desde que a corrente seja mantida constante.

Figura 31 — Largura da histerese com alvo de Al e N₂ como gás reativo.

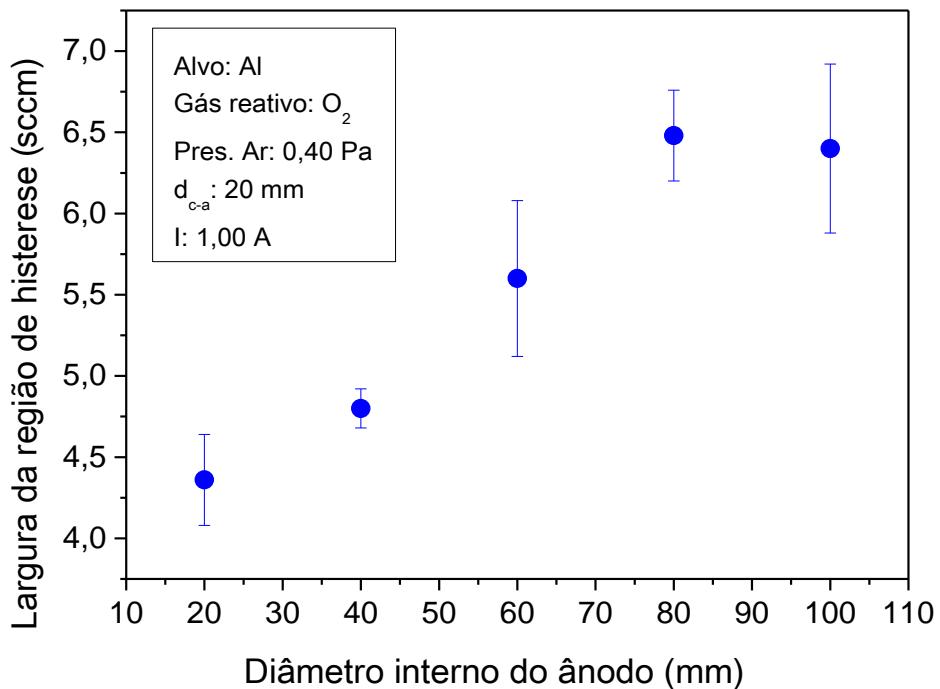


Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Na figura 32, têm-se as larguras da histerese para os anéis utilizados com o alvo de Al e O₂ como gás reativo. Nota-se um aumento na largura da região de histerese com o aumento

do diâmetro interno do ânodo, apesar da largura poder ser considerada igual (dentro da incerteza da medida) para os diâmetros de 80 e 100 mm.

Figura 32 — Larguras da histerese com alvo de Al e O₂ como gás reativo.

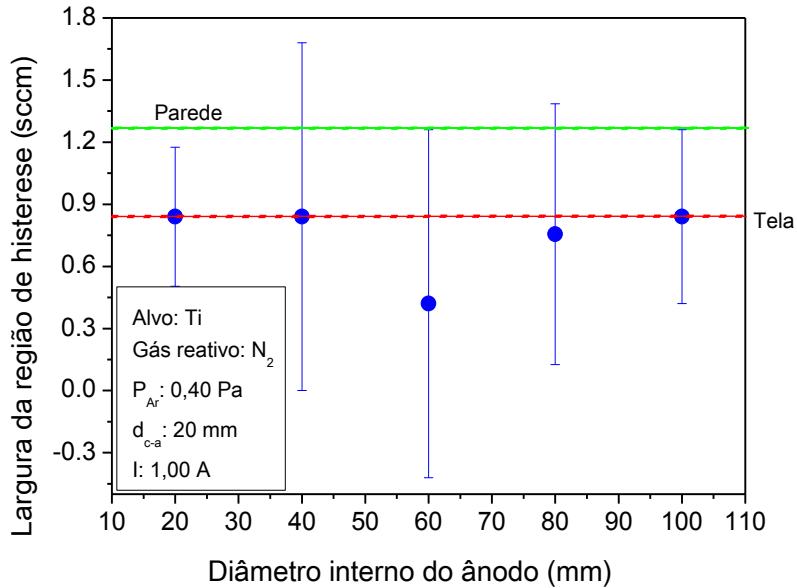


Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Comparando as figuras 31 e 32, observa-se que a largura da região de histerese é consideravelmente maior quando se utiliza oxigênio como gás reativo. Isto se deve a maior diferença de rendimento de *sputtering* entre o composto formado e o metal (BERG; NYBERG, 2005).

Na figura 33 são apresentadas as medidas das larguras da histerese para o alvo de Ti utilizando N₂ como gás reativo, tanto para os diferentes ânodos anelares quanto para os casos com e sem tela. Nenhuma diferença apreciável na largura da histerese para os diferentes ânodos (incluindo a tela) é observada, embora a utilização de um ânodo em frente ao alvo reduza a largura da histerese em comparação ao *magnetron* convencional. Esta observação, atribuída a uma diminuição da área efetiva de coleção, já foi feita para os sistemas com tela (SAGÁS et al., 2011).

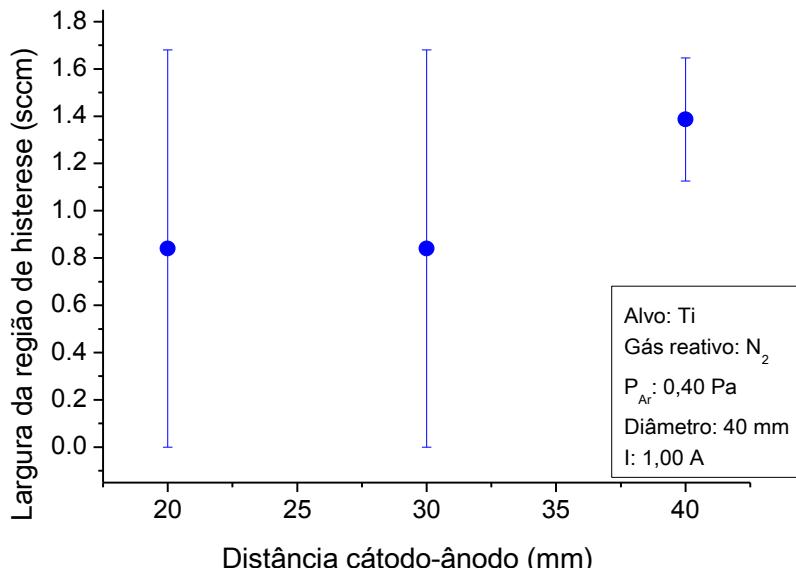
Figura 33 — Largura da região de histerese com alvo de Ti e N₂ como gás reativo.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

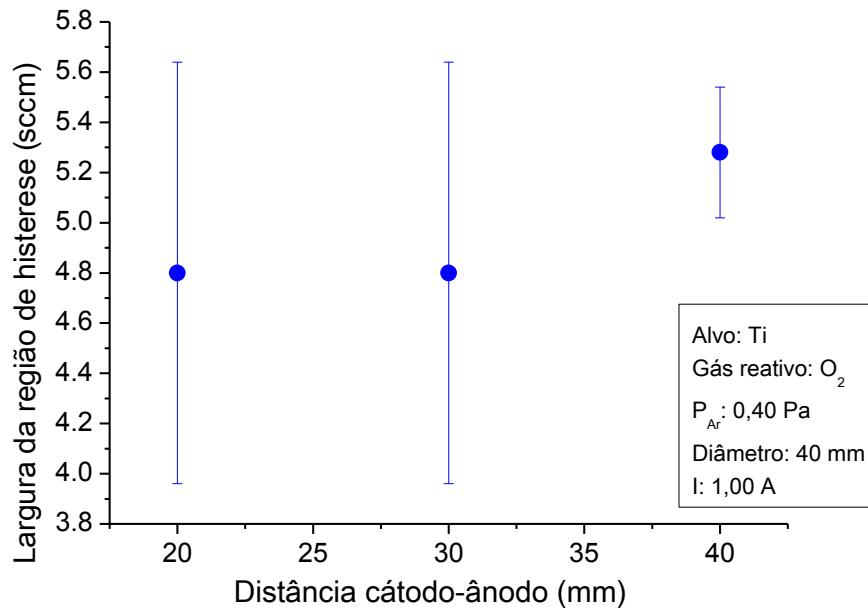
Também foram realizadas medidas adicionais para o anel com diâmetro interno de 40 mm para as distâncias cátodo-ânodo de 30 e 40 mm (figura 34). Nenhuma variação significativa, considerando a incerteza da medida, foi observada. A mesma análise vale para os valores de largura da histerese com a variação da distância cátodo-ânodo com O₂, conforme apresentado na figura 35.

Figura 34 — Largura da região de histerese com o anel com diâmetro interno de 40 mm, alvo de Ti e N₂ como gás reativo em função da distância cátodo-ânodo.



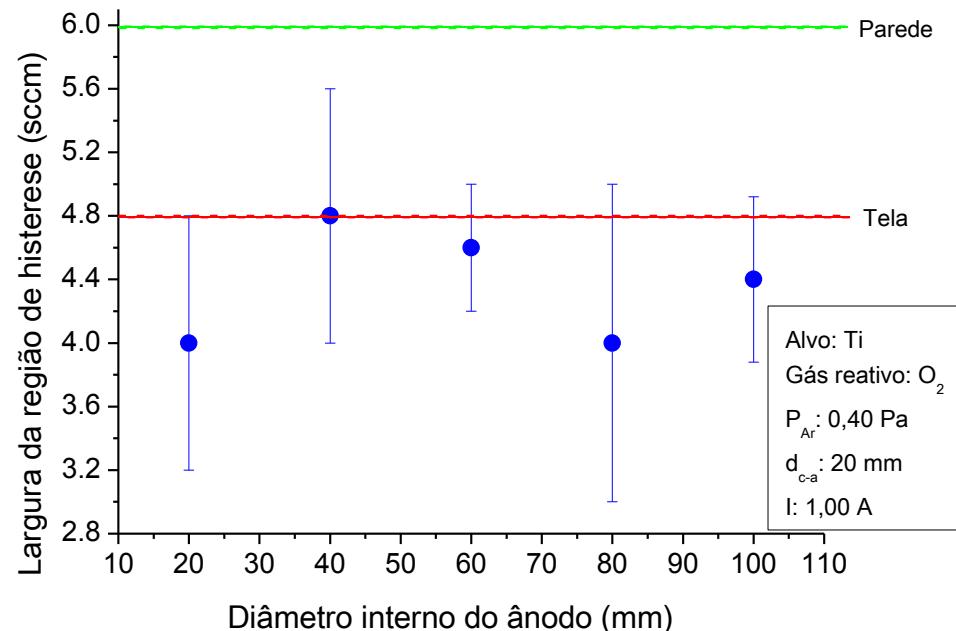
Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Figura 35 — Largura da região de histerese com o anel com diâmetro interno de 40 mm, alvo de Ti e O₂ como gás reativo em função da distância cátodo-ânodo.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

Figura 36 — Largura da histerese com alvo de Ti e O₂ como gás reativo.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

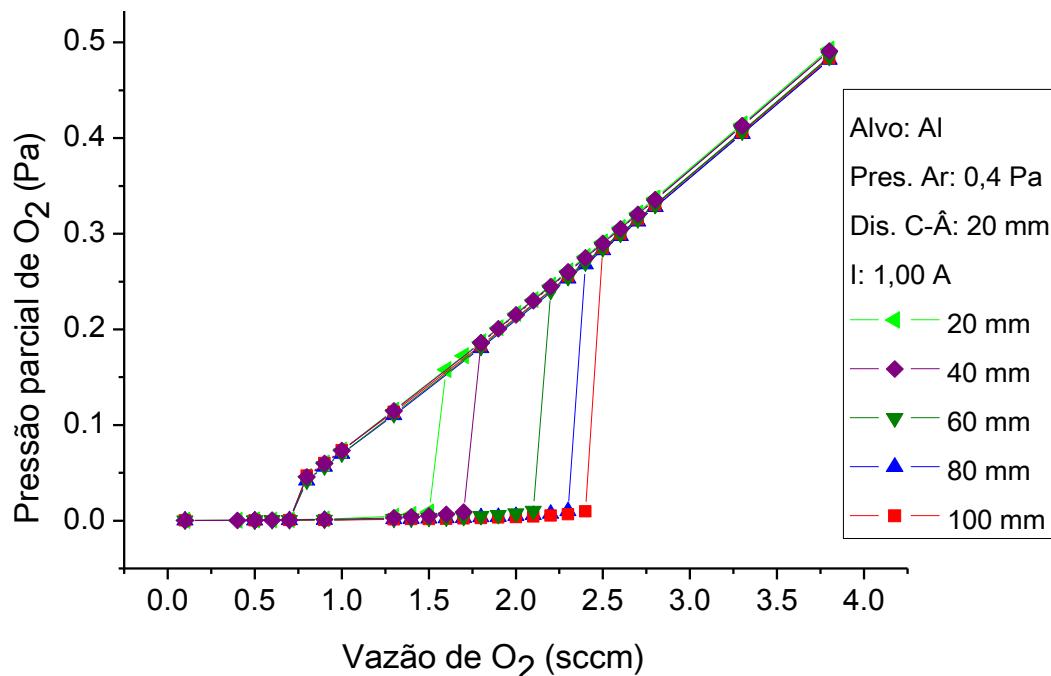
As larguras da histerese adquiridas com os anéis, alvo de Ti e gás reativo de O₂ estão apresentadas na figura 36. Novamente, nenhuma diferença é constatada entre os diferentes ânodos colocados em frente ao alvo, mas a largura da região de histerese diminui com estes

ânodos (anéis e tela) em comparação ao caso em que o ânodo é formado somente pelas paredes do reator.

4.2.4 Simulação das curvas de histerese

Na parte computacional do trabalho, foram simuladas as curvas de histerese mostradas na figura 37, usando a geometria do reator, conforme descrito na seção 3.1, com o alvo de Al e mistura gasosa de Ar/O₂. Percebe-se que a histerese aumenta com o diâmetro interno do ânodo anelar. Esse aumento é causado pelo deslocamento do PPC para valores maiores de vazão de gás reativo. Nota-se que o deslocamento máximo do primeiro ponto crítico é da ordem de 1,0 sccm o que é um valor baixo e difícil de ser mensurado experimentalmente, em particular, por conta de efeitos não considerados no modelo, como variações de temperatura e a erosão do alvo. No entanto, comparando com a figura 32, que apresenta os dados experimentais para as mesmas condições da simulação, nota-se o mesmo comportamento qualitativo, com a histerese aumentando com o diâmetro interno do ânodo. Ressalta-se, entretanto, a discrepância quantitativa entre os resultados. Na figura 37 (simulação), a maior largura da histerese é menor que 2,0 sccm, enquanto que a menor largura da histerese na figura 32 (experimental) é maior que 4,0 sccm.

Figura 37 — Curvas de histerese simuladas utilizando alvo de Al e O₂ como gás reativo.



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2018.

A diminuição da histerese com o aumento da área do ânodo observada na simulação está de acordo com trabalhos anteriores que modelaram o sistema *grid-assisted magnetron sputtering* (SAGÁS et al., 2011). A presença de uma peça em frente ao alvo diminui a deposição no substrato e nas paredes do reator, o que resulta em uma diminuição da área efetiva de coleção, reduzindo o consumo de gás reativo e deslocando o PPC para valores menores de vazão (SAGÁS et al., 2011). Embora haja indícios nos dados experimentais deste comportamento, medidas mais precisas são necessárias para identificar com segurança pequenas variações na largura da histerese.

5 CONCLUSÃO

As curvas corrente-tensão sugerem que a perda de elétrons de alta energia para o ânodo é maior quando utilizada a tela e anéis com abertura pequena do que para o caso em que o ânodo é constituído somente pelas paredes do reator, conforme indicado também pelas medidas de potencial flutuante do substrato em descargas de Ar. No entanto, para ânodos anelares com grandes aberturas (80 e 100 mm), essa perda é reduzida e o aumento do confinamento do plasma leva a uma maior eficiência do *magnetron*. Cabe frisar, todavia, que estes resultados são válidos somente para a configuração de campo magnético utilizado neste trabalho, não podendo ser estendidos para outros arranjos.

A formação de composto no alvo pode levar a aumento, como nos dois casos com o alvo de Al, ou diminuição da tensão, como nos dois casos com o alvo de Ti, sendo que, isto depende do coeficiente de emissão de elétrons secundários do composto formado. Nos experimentos realizados, não se verificou, dentro da incerteza da medida, variação significativa na largura da histerese com a variação do diâmetro interno do ânodo. Exceção é feita para o par Al/O₂ como alvo e gás reativo, em que a largura da histerese aumenta com o diâmetro interno do ânodo, concordando qualitativamente com as simulações realizadas com o programa RSD2013. Em contrapartida, com o alvo de Al e gás reativo de N₂, a ordem sugerida pelos dados obtidos é quase a oposta esperada pelo modelo de Berg (mas não simulada), embora a grande incerteza nas medidas (quando comparadas com a largura) não permita maiores conclusões. Já as larguras da região de histerese, medidas com alvo de Ti e usando N₂ como gás reativo, mostram que a tela e os ânodos em forma de anel reduzem a histerese em relação ao caso em que somente as paredes do reator funcionam como ânodo. Novamente, comparando os ânodos em forma de anel entre si, nenhuma variação significativa na histerese é observada.

REFERÊNCIAS

ADAMOVICH et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 50 323001, 2017.

BERG, S.; BLOM, H-O.; LARSSON, T.; NENDER, C. *Modeling of reactive sputtering of compound materials*. Journal of Vacuum Science & Technology, 202-207, 1987.

BERG, S.; NYBERG, T. *Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes*. Thin Solid Films, Volume 476, Issue 2, Pages 215-230, 2005.

BERG, S., SÄRHAMMAR, E. & NYBERG, T. *Upgrading the “Berg-model” for reactive sputtering processes*. Thin Solid Films, 2014.

BIERSACK, J.P.; HAGGMARK, L.G. *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*. Nuclear Instruments and Methods, Volume 174, 1980.

BONIZZONI, G.; VASSALLO, E. *Plasma physics and technology; industrial applications*. Vacuum 64, 327–336, 2002.

CHAPMAN, B. *Glow discharges process*. New York, John Wiley & Sons, 1980.

CHEN, F. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. Volume 1: Plasma Physics, 2nd ed. Plenum, 1984.

COUTTS, T., YOUNG, D., LI, X., *Characterization of Transparent Conducting Oxides*. MRS Bulletin, 2000.

CZEKAJ, D.; HOLLMAN, E. K.; VOLPYAS, V. A.; ZAITSEV, A. G.; CHERNAKOVA, A.; GORANCHEV, B. Volume 18, 63, Bulgarian J. Phys., 1991.

DEPLA, D.; LI, X. Y.; MAHIEU, S.; DE GRYSE, R. *Determination of the effective electron emission yields of compound materials*. J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 202003, 2008.

DEPLA, D.; MAHIEU, S.; DE GRYSE, R. *Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties*. Thin Solid Films, Volume 517, Issue 9, 2825-2839, 2009.

DUARTE, D. A.; SAGÁS, J.C.; FONTANA, L.C.; SILVA SOBRINHO, A.S.; CINELLI, M. J. *Control of the substrate temperature using a triode magnetron sputtering system*. European Journal of Physics D: Applied Physics, v. 52, p. 31001, 2010.

EHIASARIAN, A. P.; HECIMOVIC, A.; ARCOS, T. de los; NEW, R.; GATHEN, V. Schulz-von der, BÖKE, M.; WINTER, J. *High power impulse magnetron sputtering discharges: Instabilities and plasma self-organization*. Appl. Phys., 2012.

FÖLL, H. *Semiconductor Technology* - University Of Kiel. Disponível em: <http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/>. Acesso em 20 de março de 2018.

FONTANA, L. C. *Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado Triodo-magnetron-sputtering(Tese de Doutorado)*. UFSC – Florianópolis – SC – Brasil, 1997.

FONTANA, L.C. MUZART J.L.R., *Characteristics of triode magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films*. Surface and Coatings Technology, Volume 107, Issue 1, 1998.

FONTANA, L.C.; MUZART, J.L.R. *Triode magnetron sputtering TiN film deposition*. Surface and Coatings Technology, Volume 114, Issue 1, 1999.

GORDILLO, G.; MESA, F.; CALDERON, C. *Electrical and Morphological Properties of Low Resistivity Mo thin Films Prepared by Magnetron Sputtering*. Brazilian Journal of Physics, 2006.

KARNOPP, J.; SAGÁS, J. C. *Effects of anode geometry in atom transport on magnetron sputtering deposition system*. In: XXVII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, Joinville. Anais do CRICTE, 2016.

LANGMUIR, I., *Oscillations in ionized gases*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 1928.

LEE, C. G. N.; KANARIK, K. J.; GOTTSCHO, R. A., *The grand challenges of plasma etching: a manufacturing perspective*. J. Phys. D: Appl. Phys. 47 273001, 2014.

LIEBERMAN M. A., LICHTENBERG A. J. *Principles of plasma discharges and materials processing*. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 2005.

LOUREIRO, J. M. A. H.; AMORIM FILHO, J. *Kinetics and Spectroscopy of Low Temperature Plasmas*. Springer, Graduate Texts in Physics, Suíça, 2016.

MANIV, S.; WESTWOOD, W. D.; P. J. SCANLON, *Calculation of the current-voltage-pressure characteristics of dc diode sputtering discharges*. Journal of Applied Physics 53:2, 856-860, 1982.

MARTIN, P.M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 2nd ed. Elsevier, 2010.

NASSER E., *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*. Wiley-Interscience, New York, 1971.

OHRING, M. *Materials science of thin films Deposition & structure*. Academic Press, 2002.

PENNING, F.M. *Die glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld*. Physica, Volume 3, Issue 9, 873-894, 1936.

ROHDE, S.L.; MÜNZ, W.D.; *Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering*. Blackie and Son Limited. London, 1991.

ROSSNAGEL S. M., KAUFMAN H. R., *Charge transport in magnetrons*, J Vac Sci Technol, pg. 2276-2279, 1987.

SAGÁS, J.C.; DUARTE, D.A.; IRALA, D.R.; FONTANA, L.C.; ROSA, T.R., *Modeling reactive sputter deposition of titanium nitride in a triode magnetron sputtering system*. Surface & Coatings Technology, v. 206, p. 1765-1770, 2011.

SAGÁS J.C., FONTANA L.C., MACIEL H.S. *Influence of electromagnetic confinement on the characteristics of a triode magnetron sputtering system*. Vacuum, Volume 85, Issue 6, 2011.

SAGÁS, J.C.; PESSOA, R.S.; MACIEL, H.S. *Langmuir probe measurements in a grid-assisted magnetron sputtering system*. Brazilian Journal of Physics, v.48(1), p.61-66, 2018.

SAVVIDES, N.; WINDOW, B. *Unbalanced magnetron ion-assisted deposition and property modification of thin films*. Journal of Vacuum Science & Technology, 504-508, 1986.

STRYHALSKI, J. *Propriedades óticas e elétricas de filmes de óxido de titânio dopados com nióbio*. 2015. 127f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.

STRIJCKMANS K., *Modeling the reactive magnetron sputtering process (Tese de Doutorado)*, Ghent University, Faculty of Sciences – Bélgica, 2015.

STRIJCKMANS K., DEPLA D., *A time-dependent model for reactive sputter deposition*. IOPscience, J. Phys. D: Appl. Phys. 47 235302, 2014.

SUCHENTRUNK R., STAUDIGL G., JONKE D., FUESSER H. J., *Industrial applications for plasma processes - examples and trends*. Surf. Coat. Technol, 1997.

TAKAKI S., SHIGESATO Y., HARADA H., KOJIMA H., OGAWA T., HARANOH T., SID Digest of Tech. Papers 21, 1990.

THORNTON J.A., *Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons*, Journal of Vacuum Science & Technology, pg. 171-177, 15 (2), 1978.

THOMPSON, M.W. *Atomic collision cascades in solids*. Vacuum. Volume 66. Issue 2. Pages 99-114, 2002.

VAN AEKEN, K.; MAHIEU, S.; DEPLA, D.; *The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation*. Journal of Physics D: Applied Physics 41, 2008.

VON WOEDTKE, Th; METELMANN, H-R, WELTMANN, K-D. *Clinical Plasma Medicine: State and Perspectives of in Vivo Application of Cold Atmospheric Plasma*. PlasmaCont. Plasma Phys. 54 104, 2014.

WESTWOOD, W. *Sputter deposition*. AVS, 2003.

YAMAMURA, Y.; TAKIGUCHI, T.; ISHIDA, M. *Energy and angular distributions of sputtered atoms at normal incidence*. Radiation Effects and Defects in Solids. 118:3, 237-261, 1991.

ZIEGLER, J. F. *SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter)*. Disponível em:

<<http://www.srim.org/>>. Acesso em 20 de março de 2018.