

Neste trabalho é investigada a variação do potencial flutuante do substrato usando fontes DC e pulsada. As medidas em corrente contínua foram realizadas em função da distância tela-alvo (entre 1,5 cm e 4,0 cm) para um alvo de aço inoxidável AISI 316 e para um alvo de Ti, variando a potência da descarga na faixa de 20 1000 W. Curvas de histerese do potencial flutuante do substrato usando O₂ e N₂ como gases reativos foram obtidas usando uma corrente fixa de 1,00 A. Com a fonte pulsada, o potencial flutuante do substrato foi medido somente com o alvo de aço inoxidável AISI 316 a uma potência de 1240 W. Observa-se que para distâncias tela-alvo menores que 2,0 cm o potencial flutuante é positivo independente do alvo usado. Isso ocorre provavelmente por causa da redução do fluxo de elétrons que são capturados pela tela, enquanto os íons são pouco afetados. Para potências menores que 200 W (usando alvo de Ti), há uma diminuição do potencial flutuante com a potência como consequência do aumento do volume do plasma. Acima de 200 W, este crescimento fica limitado pela tela e o potencial flutuante cresce linearmente com a potência. Nota-se ainda que, em todas as condições experimentais, o potencial flutuante do substrato oscila em fase com a tensão da descarga.

Orientador: Julio César Sagás

Joinville, 2019

ANO
2019

RAFAEL FRÓIS DA SILVA | MEDIDAS DE POTENCIAL FLUTUANTE DO SUBSTRATO
EM UM SISTEMA MAGNETRON SPUTTERING PARA DIFERENTES GEOMETRIAS DO
ÂNODO



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MEDIDAS DE POTENCIAL
FLUTUANTE DO SUBSTRATO EM
UM SISTEMA *MAGNETRON*
SPUTTERING PARA DIFERENTES
GEOMETRIAS DO ÂNODO**

RAFAEL FRÓIS DA SILVA

JOINVILLE, 2019

RAFAEL FRÓIS DA SILVA

**MEDIDAS DE POTENCIAL FLUTUANTE DO SUBSTRATO EM UM SISTEMA
MAGNETRON SPUTTERING PARA DIFERENTES GEOMETRIAS DO ÂNODO**

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

Orientador: Prof. Dr. Julio César Sagás

JOINVILLE

2019

SILVA, Rafael Fróis

Medidas de potencial flutuante do substrato em um sistema *magnetron sputtering* para diferentes geometrias do ânodo. / Rafael Fróis da Silva. - Joinville - 2019. 66 p.

Orientador: Julio César Sagás

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2019.

1. Potencial flutuante. 2. Curva de histerese. 3. *Grid-assisted magnetron sputtering*. 4. *Magnetron sputtering* pulsado.

I. Sagás, Julio César. II. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

**Medidas de Potencial Flutuante do Substrato em um Sistema *Magnetron*
Sputtering para Diferentes Geometrias do Ânodo**

por

Rafael Fróis da Silva

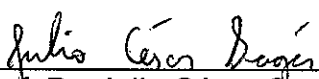
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

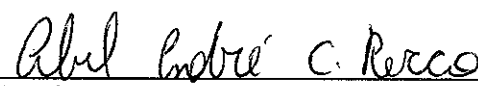
Área de concentração em "Física"
e aprovada em sua forma final pelo

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

Banca Examinadora:



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



Prof. Dr. Abel André Cândido Recco
CCT/UDESC



Prof. Dr. Giorgio Ernesto Testoni
IFC

Joinville, SC, 21 de agosto de 2019.

Aos meus queridos amigos, Elizabeth e Fábio.

AGRADECIMENTOS

Aos meus irmãos, em especial Luene e Luane por toda parceria, carinho e sempre me ajudado quando necessário. Não poderia esquecer de minha "segunda família" Beth e Fábio. Aos professores da Faculdade de Física - UNIFESSPA, em especial: Jorge Everaldo, Rodrigo Gester e Francisco Ferreira.

Ao meu orientador Prof. Julio César Sagás pela amizade, confiança, paciência e principalmente aos valiosos ensinamentos ao longo dos meus estudos. Estando sempre disponível nos momentos em que mais precisei. Uma pessoa de um profissionalismo excepcional, ou seja, um exemplo a seguir. Tenha certeza que contribuiu no meu crescimento profissional e pessoal.

Aos amigos que adquirir no mestrado: Paulo, Nathan, Monik, Joe, Kelli, Clésio, Vinícius Antunes, Heitor Wilker, Henrique Ghizoni e Lucas Alexandre pelos momentos de estudo e descontração que compartilhamos. Obrigado pela parceria e acolhimento concedidos quando mais precisei. E aos Parás: Lilian, Magno e Vinícius Brito, pela estadia em Joinville.

Ao Programa de Pós Graduação em Física - PPGF, e todo seu corpo docente e do técnico Sidnei Otero e também ao Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies (LabPlasma).

À Susele Mussoi, por toda a sua dedicação e comprometimento ao PPGF, uma pessoa ímpar.

Ao Programa de Bolsas de Monitoria de Pós-Graduação – PROMOP e à FAPESC pelo suporte financeiro.

RESUMO

O *grid-assisted magnetron sputtering* é um sistema de deposição de filmes finos em que uma tela é inserida em frente ao alvo, permitindo operar em tensões e pressões menores, além de proporcionar uma diminuição na histerese em relação ao *magnetron* convencional. Por outro lado, o *magnetron sputtering* pulsado é usado para a deposição a partir de alvos dielétricos, tendo como principal vantagem a diminuição significativa de arcos voltaicos com redução no número de defeitos no filme. Neste trabalho é investigada a variação do potencial flutuante do substrato usando fontes DC e pulsada. As medidas em corrente contínua foram realizadas em função da distância tela-alvo (entre 1,5 cm e 4,0 cm) para um alvo de aço inoxidável AISI 316 e para um alvo de Ti, variando a potência da descarga na faixa de 20-1000 W. Curvas de histerese do potencial flutuante do substrato usando O₂ e N₂ como gases reativos foram obtidas usando uma corrente fixa de 1,00 A. Com a fonte pulsada, o potencial flutuante do substrato foi medido somente com o alvo de aço inoxidável AISI 316 a uma potência de 1240 W. Observa-se que para distâncias tela-alvo menores que 2,0 cm o potencial flutuante é positivo independente do alvo usado. Isso ocorre provavelmente por causa da redução do fluxo de elétrons que são capturados pela tela, enquanto os íons são pouco afetados. Para potências menores que 200 W (usando alvo de Ti), há uma diminuição do potencial flutuante com a potência como consequência do aumento do volume do plasma. Acima de 200 W, este crescimento fica limitado pela tela e o potencial flutuante cresce linearmente com a potência. Nota-se ainda que, em todas as condições experimentais, o potencial flutuante do substrato oscila em fase com a tensão da descarga.

Palavras-chave: Potencial flutuante. Curva de histerese. *Grid-assisted magnetron sputtering*. *Magnetron sputtering* pulsado.

ABSTRACT

Grid-assisted magnetron sputtering is a thin film deposition system in which a grid is inserted in front of the target. It allows operation at lower voltage and pressure, and decreases the hysteresis when compared to conventional magnetron. Pulsed magnetron sputtering is used for deposition from dielectric targets, due to a reduced number of arcs and film defects. In this work, the variation of substrate floating potential using DC and pulsed power sources is investigated. For DC measurements, the grid-to-target distance was varied between 1.5 cm and 4.0 cm, using Ti and AISI 316 stainless steel targets. The discharge power was varied in the range 200-1240 W. Hysteresis curves of substrate floating potential were measured using O₂ and N₂ as reactive gases. For measurements with pulsed source, only the AISI 316 stainless steel target was used at 1240 W. For grid-to-target distances lower than 2.0 cm, the floating potential is positive regardless of the target used. This is probably due to the reduced electron flow, which are collected by the grid, while the ions are little affected. For discharge power below 200 W (Ti target), the floating potential decreases with increased power. It is caused by an increase in plasma volume with discharge power. Above 200 W, this growth is limited by the grid and the floating potential increases linearly as a function of power. In all experimental conditions the substrate floating potential are in phase with discharge voltage.

Keywords: Floating potential. Hysteresis curve. Grid-assisted magnetron sputtering. Pulsed magnetron sputtering.

Lista de Figuras

2.1	Distribuição do potencial numa descarga DC.	24
2.2	Variação das densidades iônica e eletrônica com potencial $V(x)$ em uma bainha.	25
2.3	Interação de íons com a superfície.	28
2.4	Representação esquemática do MS, ilustrando o confinamento eletrônico perto do cátodo pelo campo magnético.	29
2.5	Visualização do terceiro eletrodo posicionado em frente ao magnetron, na borda da região luminescente da descarga elétrica.	30
2.6	Fonte pulsada unipolar.	31
2.7	Fonte pulsada bipolar simétrica.	32
2.8	Fonte pulsada bipolar assimétrica.	32
2.9	Fonte de alimentação bipolar assimétrica, com tensão e corrente da descarga, mostrando os pulsos ligado e reverso, juntamente com as cinco fases I-V usadas para descrever a forma da onda.	33
2.10	A tensão da descarga (tracejada), somente acima de 100 V, o potencial de plasma V_p (sólido) e o potencial flutuante V_f (pontilhado).	34
2.11	Variação da pressão de O_2 no reator em função da vazão de O_2 para o magnetron sputtering.	35
3.1	Esquema experimental do <i>grid-assisted magnetron sputtering</i> utilizado no trabalho.	37
4.1	Potencial flutuante do substrato em função da potência da descarga para diferentes distâncias tela-alvo (alvo aço inoxidável). As medidas sem tela são mostradas para comparação.	41
4.2	Coeficiente linear da interpolação dos dados de potencial flutuante em função da potência da descarga para o alvo de aço inoxidável.	43

4.3	Coeficiente angular da interpolação dos dados de potencial flutuante em função da potência da descarga para o alvo de aço inoxidável.	43
4.4	Tensão da descarga em função da potência para diferentes distâncias tela-alvo. Descarga de Ar a 0,40 Pa. Alvo de aço inoxidável.	44
4.5	Corrente da descarga em função da potência para diferentes distâncias tela-alvo. Descarga de Ar a 0,40 Pa. Alvo de aço inoxidável.	44
4.6	Potencial flutuante do substrato em função da potência da descarga para diferentes distâncias tela-alvo (alvo de Ti). As medidas sem tela são mostradas para comparação.	46
4.7	Tensão da descarga em função da potência para diferentes distâncias tela-alvo. Descarga de Ar a 0,40 Pa. Alvo de Ti.	46
4.8	Corrente da descarga em função da potência para diferentes distâncias tela-alvo. Descarga de Ar a 0,40 Pa. Alvo de Ti.	47
4.9	Tensão da descarga em função da vazão de N ₂	48
4.10	Potencial flutuante do substrato em função da vazão de N ₂	48
4.11	Tensão da descarga em função da vazão de O ₂	49
4.12	Potencial flutuante do substrato em função da vazão de O ₂	49
4.13	Tensão da descarga e potencial flutuante para o <i>magnetron</i> . Frequência de 150 kHz.	50
4.14	Tensão da descarga para o <i>magnetron</i> convencional em diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz.	51
4.15	Tensão da descarga para o <i>grid-assisted magnetron</i> em diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz.	52
4.16	Tensão da descarga para diferentes valores do tempo reverso.	53
4.17	Tensão rms da descarga para diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz.	54
4.18	Corrente rms da descarga para diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz.	54
4.19	Potencial flutuante do substrato para o <i>magnetron</i> convencional em diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz.	55
4.20	Potencial flutuante do substrato para o <i>grid-assisted magnetron</i> em diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz	55

4.21	Potencial flutuante do substrato para diferentes valores do tempo reverso. . . .	56
4.22	Tensão rms da descarga para diferentes valores de frequência. Tempo reverso de 1,1 μs . Distância tela-alvo 2,0 cm.	57
4.23	Corrente rms da descarga para diferentes valores de frequência. Tempo reverso de 1,1 μs . Distância tela-alvo 2,0 cm.	57
4.24	Tensão rms da descarga em função do <i>duty cyle</i> . Potência de 1240 W.	58
4.25	Corrente rms da descarga em função do <i>duty cyle</i> . Potência de 1240 W.	58
4.26	Potencial flutuante do substrato para diferentes frequências.	59

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros utilizados nos experimentos com fonte pulsada bipolar assimétrica e alvo de aço inoxidável.	39
-----	--	----

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Plasma	23
2.1.1	Crítério de Bohm	25
2.1.2	Potencial Flutuante	26
2.2	Sputtering	28
2.2.1	Magnetron Sputtering	29
2.2.2	Grid-Assisted Magnetron Sputtering	30
2.2.3	Magnetron Sputtering Pulsado	31
2.2.4	Deposição reativa por Sputtering	35
3	METODOLOGIA	37
3.1	Descrição do equipamento experimental	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	Descargas de corrente contínua	41
4.1.1	Curvas de histerese	47
4.2	Descarga pulsada	50
5	CONCLUSÕES	61
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

É notório que a capacidade de se fabricar filmes finos mudou radicalmente a indústria eletrônica e o nosso modo de vida. Uma quantidade enorme de dispositivos presentes na nossa vida moderna carrega de alguma forma a tecnologia dos filmes finos. Assim, a deposição de filmes sobre peças ou componentes é uma maneira de se obter mudanças nas suas propriedades superficiais independente do material do substrato. A deposição de filmes finos tem diversas aplicações no ramo tecnológico e científico, como na metalurgia, microeletrônica, óptica, supercondutores, proteção a corrosão e energia solar [1-4].

A palavra *sputtering* designa o mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento de partículas com alta energia. O material ejetado pode ser depositado sobre um substrato colocado em oposição à superfície bombardeada [2, 5]. Logo, a técnica de *sputtering* permite a deposição de uma grande variedade de materiais metálicos, cerâmicos, entre outros. As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo, normalmente íons de argônio, são usualmente geradas em plasmas de descarga luminescente [4].

A ionização dos átomos de argônio ocorre pelas colisões com elétrons. Para se aumentar a taxa de ionização, pode-se confinar os elétrons perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético, resultando em uma alta taxa de deposição [2, 4-6]. Neste caso, a técnica é denominada *magnetron sputtering*.

Entre um grande número de diferentes configurações, pode-se destacar o *triode magnetron sputtering* (TMS), que também é chamado de *grid-assisted magnetron sputtering* (GAMS) [13] e o *magnetron sputtering* pulsado. O GAMS, consiste com a introdução de uma tela aterrada (feita de aço inoxidável), em frente ao alvo e posicionada na região luminescente do plasma atuando como ânodo da descarga [2, 7-12]. Observa-se um aumento significativo na taxa de ionização bem como na faixa de operação dos parâmetros da descarga como pressão, tensão, corrente e proporção do gás reativo [2, 8]. Com o ajuste da distância tela-alvo pode-se operar com tensões e pressões menores devido ao melhor confinamento do plasma. Há também uma diminuição da histerese na deposição reativa, que em alguns casos pode ser extinguida [9, 10,

12].

Já o *magnetron sputtering* pulsado, começou a ser usado pela necessidade de se usar materiais dielétricos como alvo [19-23]. Ao utilizar uma fonte pulsada, qualquer material dielétrico carregado positivamente no cátodo é descarregado por elétrons no tempo de pulso desligado (pulso reverso, no caso de fontes bipolares) [19]. As principais vantagens do *magnetron sputtering* pulsado sobre o *sputtering* DC convencional é a diminuição significativa na formação de arcos voltaicos e consequente redução no número de defeitos no filme resultante [6, 19, 23].

Até o momento, há pouca informação sobre como os parâmetros fundamentais são afetados com a introdução da tela e a variação da distância entre a tela e o alvo. Não há medidas sobre o potencial flutuante do substrato usando este sistema.

Diante disso, este trabalho tem o intuito de investigar a variação do potencial flutuante do substrato para diferentes geometrias do ânodo. Pois, observou-se que pouca atenção é dada aos parâmetros relacionados ao substrato, principalmente ao potencial flutuante. Este pode ser definido como o potencial elétrico adquirido por uma peça isolada inserida no plasma e está diretamente relacionado a temperatura eletrônica. Assim, as medidas apresentadas neste trabalho poderão auxiliar na compreensão das propriedades de filmes finos.

Dois alvos diferentes foram utilizados: um alvo de aço inoxidável AISI 316 e um de Ti. As medidas foram feitas com a fonte operando em modo de corrente contínua e com a fonte operando no modo pulsado bipolar assimétrico. No caso da fonte pulsada bipolar assimétrico as medidas foram realizadas somente utilizando o alvo de aço inoxidável. Também foram medidas as curvas de histerese do potencial flutuante e da tensão da descarga em função da vazão de O₂ e N₂ (apenas sem tela) usando o mesmo alvo (aço inoxidável).

1.1 Objetivos

Este trabalho tem o objetivo de analisar a variação do potencial flutuante do substrato em diferentes configurações do sistema, com a finalidade de:

- Estudar o comportamento do potencial flutuante do substrato usando fonte DC e pulsada variando a distância tela-alvo;
- Comparar os resultados obtidos para diferentes alvos (Ti e aço inoxidável);
- Medir e avaliar as curvas de histerese do potencial flutuante do substrato e da tensão da descarga em função da vazão do gás O_2 e N_2 .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plasma

Neste capítulo é realizada uma abordagem sobre os principais aspectos da técnica de pulverização catódica (*magnetron sputtering*), uma conhecida técnica a plasma para deposição de filmes. Logo, o ponto de partida desta discussão é o plasma, definido como um gás parcialmente ou totalmente ionizado no qual as densidades de cargas positivas e negativas são aproximadamente iguais [5, 15]. Deste modo, para um plasma manter as densidades de elétrons (n_e) e de íons (n_i) estáveis, os processos de perda de carga, como recombinação e difusão, devem ser balanceados pelos processos de geração de carga, como ionização e emissão de elétrons das superfícies [5]. Para que este balanço seja possível uma fonte externa de energia é necessária.

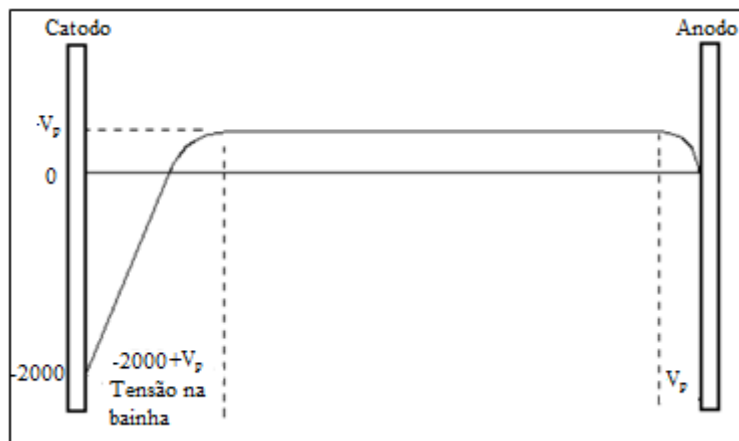
Devido a alguns átomos possuírem baixas energias de ionização (por exemplo, 4,343 eV para o potássio), plasmas podem ser produzidos a partir do aquecimento de um gás. No entanto, na maioria dos gases, para que qualquer grau significativo de ionização seja alcançado, temperaturas da ordem de 10000 K são necessárias. Mas, como todas as substâncias fundem bem abaixo desta temperatura, não existem recipientes que possam resistir a estas condições [16].

A maneira mais eficiente de gerar um plasma em laboratório é pela aplicação de um campo elétrico no meio em que o gás está inserido [5]. Elétrons livres gerados principalmente por radiação cósmica são acelerados pelo campo elétrico, transferindo energia para os átomos e/ou moléculas do gás a ser ionizado. Como a massa do elétron é muito menor que a dos átomos, há pouca perda de energia em colisões elásticas envolvendo elétrons e espécies pesadas (átomos, íons e moléculas). Consequentemente, os elétrons podem adquirir uma temperatura muito mais elevada do que as espécies pesadas, especialmente para plasmas gerados em baixa pressão, onde a frequência de colisões é muito menor do que em pressão atmosférica [16].

A distribuição de potencial entre os eletrodos resultante da geração de plasma é representada na figura 2.1, correspondendo à distribuição típica em uma descarga DC luminescente abnormal.

A região luminescente entre os eletrodos constitui a região de plasma propriamente dita. Nesta região o potencial elétrico é chamado potencial de plasma (V_p), que é da ordem de 10 V para descargas típicas. Próximo ao cátodo e ao ânodo, o campo elétrico é mais intenso. Estas regiões são conhecidas respectivamente como bainha catódica e bainha anódica, sendo regiões de transição entre o plasma e as superfícies. A bainha catódica é bem mais extensa que a bainha anódica devido ao seu grande potencial negativo. Já na bainha anódica, o potencial decresce de V_p até zero (se o ânodo estiver aterrado). Na bainha catódica, o potencial decresce de V_p até o potencial negativo do cátodo [5].

Figura 2.1: Distribuição do potencial numa descarga DC.



Fonte: Adaptado de [5].

O perfil do potencial na bainha catódica assume a forma que garante a sustentação da descarga, estando atrelado a leis de conservação, como a conservação da corrente ao longo da descarga. Os íons positivos gerados no plasma são acelerados em direção ao cátodo, transferindo sua energia e podendo causar a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons por sua vez são acelerados para longe do cátodo, ganhando energia e causando ionizações na região luminescente [5]. Em descargas DC típicas, tais elétrons são os responsáveis pela manutenção da descarga.

Nas demais bainhas, além da bainha catódica, também é usual que haja uma queda de potencial em relação ao plasma, ou seja, tipicamente o plasma é o "corpo" mais positivo do sistema. Esta queda de potencial diminui a perda de elétrons por difusão e é consequência da quase-neutralidade do plasma. Embora haja exceções a esta regra, particularmente na bainha anódica, este é o caso típico para a bainha que se forma em peças isoladas imersas em um plasma [1, 5]. Portanto, as bainhas devem possuir uma estrutura que garanta a manutenção da descarga e a quase-neutralidade do plasma [1, 5]. De modo geral, isto pode ser resumido no chamado crité-

rio de Bohm.

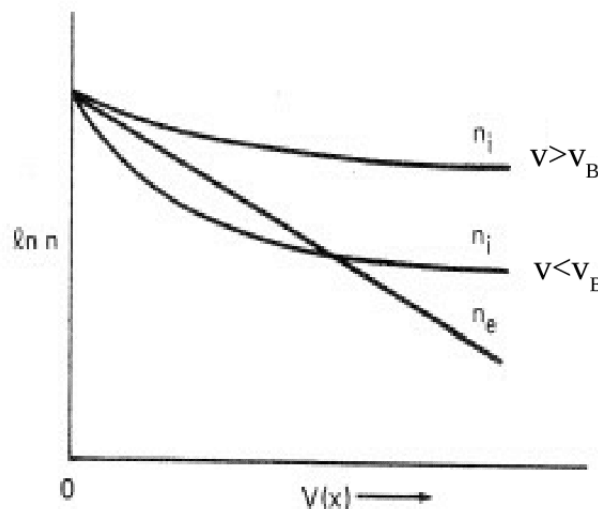
2.1.1 Critério de Bohm

O critério de Bohm para a formação de bainhas determina que íons com massa m_i serão acelerados, numa região denominada pré-bainha, de modo a entrar na bainha com uma velocidade de deriva mínima v_B em direção à superfície [5].

$$v_B = \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.1)$$

A figura 2.2, mostra o comportamento das densidades de elétrons e íons na bainha para os casos em que os íons entram na bainha com velocidade maior ou menor que a velocidade de Bohm. Nota-se que a densidade de elétrons decresce devido à repulsão coulombiana. Caso os íons entrem na bainha com velocidade menor que v_B , a densidade de íons será, ao menos em parte da bainha, menor que a densidade de elétrons, o que implicaria em uma região de carga líquida negativa. Tal região e a distribuição de potencial consequente não são observados experimentalmente. Logo, os íons devem entrar na bainha com uma velocidade tal que garanta que sua densidade será sempre superior a dos elétrons. Esta velocidade mínima de entrada é exatamente a velocidade de Bohm. Velocidade esta adquirida na pré-bainha, onde existe um pequeno campo elétrico que fornece energia da ordem da energia térmica dos elétrons [5].

Figura 2.2: Variação das densidades iônica e eletrônica com potencial $V(x)$ em uma bainha.



Fonte: Adaptado de [5].

2.1.2 Potencial Flutuante

Para entender a utilidade de plasmas em processos de tratamentos de superfícies (incluindo a deposição de filmes) é necessário compreender os fenômenos que ocorrem na interação plasma-superfície. Dentre estes, um de particular relevância e que ilustra as características da distribuição de potencial ao redor de um sólido imerso em um plasma, está a formação do potencial flutuante. Este pode ser definido como o potencial elétrico adquirido por uma peça isolada [5]. Para ilustrar a formação deste potencial em um plasma, considere uma região neutra de um plasma eletropositivo, i.e. sem íons negativos. Nesta região, na qual ($n_e = n_i$), é inserido um material eletricamente isolado. Além do fluxo de espécies neutras para a superfície deste material, há também um fluxo de elétrons e íons [5]. Inicialmente, estes são os fluxos térmicos,

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_e v_e \quad (2.2)$$

e

$$\Gamma_i = \frac{1}{4} n_i v_i, \quad (2.3)$$

sendo,

$$v_k = \left(\frac{8kT_k}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.4)$$

com $k = i, e$.

Como a temperatura dos elétrons (acima de 10000 K) é muito maior que a temperatura dos íons (tipicamente entre 300 e 500 K), a velocidade térmica dos elétrons é muito maior, logo inicialmente o fluxo de elétrons para a superfície será muito maior do que o fluxo de íons.

Esta diferença nos fluxos de cargas leva a um carregamento da superfície, que se torna negativamente polarizada, passando a repelir elétrons e atrair íons positivos. Desta forma o fluxo de elétrons será reduzido.

Considerando a distribuição de elétrons e íons como sendo maxwelliana e sendo V_p o potencial de plasma e V_f o potencial flutuante adquirido pela peça, o fluxo de elétrons será dado por

$$\Gamma'_e = \Gamma_e \exp \left[\frac{-e(V_p - V_f)}{kT_e} \right]. \quad (2.5)$$

Para determinar o fluxo de íons, precisamos determinar a densidade de íons $n_i(0)$ na entrada

da bainha, em conformidade com o critério de Bohm,

$$\Gamma'_i = n_i(0)v_B, \quad (2.6)$$

como $n_i(0) = n_e(0)$ e usando a relação de Boltzmann

$$n_e(0) = 0,6n_e. \quad (2.7)$$

Logo, o fluxo de íons é:

$$\Gamma'_i = 0,6n_e v_B = 0,6n_e \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.8)$$

Sendo a peça eletricamente isolada, a corrente que a percorre no estado estacionário precisa ser nula. Assim, a diferença $V_p - V_f$ é obtida fazendo:

$$\Gamma'_e = \Gamma'_i \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{4}n_e v_e \exp \left[\frac{-e(V_p - V_f)}{kT_e} \right] = 0,6n_e \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{4} \exp \left[\frac{-e(V_p - V_f)}{kT_e} \right] = \frac{0,6}{v_e} \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

$$\frac{-e(V_p - V_f)}{kT_e} = \ln \left[\frac{2,4}{v_e} \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (2.12)$$

substituindo a equação (2.4) na equação (2.12), teremos:

$$V_p - V_f = \frac{-kT_e}{e} \ln \left[(2,4)^2 \pi \left(\frac{m_e}{8m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (2.13)$$

Portanto,

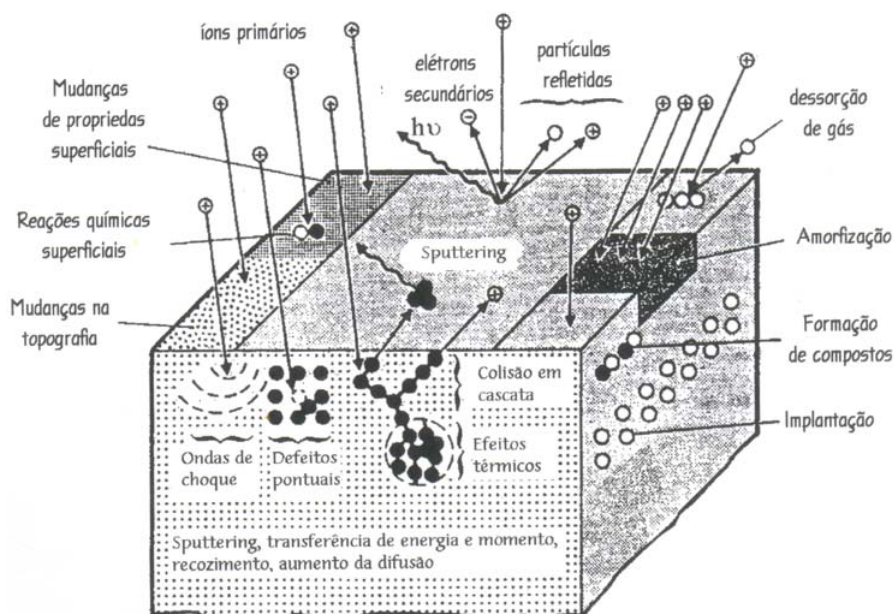
$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{m_i}{2,3m_e} \right). \quad (2.14)$$

Logo, uma peça em potencial flutuante em contato com o plasma sempre se encontra em um potencial abaixo de V_p . Esta afirmação não necessariamente é verdadeira para uma peça que não esteja em contato com o plasma, como em uma região de pós-descarga, por exemplo.

2.2 Sputtering

Como há uma grande queda de potencial na bainha catódica, íons formados no plasma são acelerados pelo campo elétrico em direção ao cátodo que consiste de uma superfície denominada alvo [2, 4, 5]. Então, dependendo da energia do íon e da natureza do alvo, os seguintes fenômenos podem ocorrer: o íon pode ser refletido sendo neutralizado neste processo; o impacto do íon no alvo pode causar a ejeção de elétrons secundários; o íon pode provocar uma colisão em cadeia dos átomos do alvo, e possivelmente ejetar alguns desses átomos [5]. Este processo de ejeção é efetivamente o fenômeno de *sputtering*.

Figura 2.3: Interação de íons com a superfície.



Fonte: [2].

Portanto, com este processo pode-se obter um filme sobre um substrato pela simples condensação dos átomos ejetados do alvo. Com isso, temos algumas vantagens do *sputtering*:

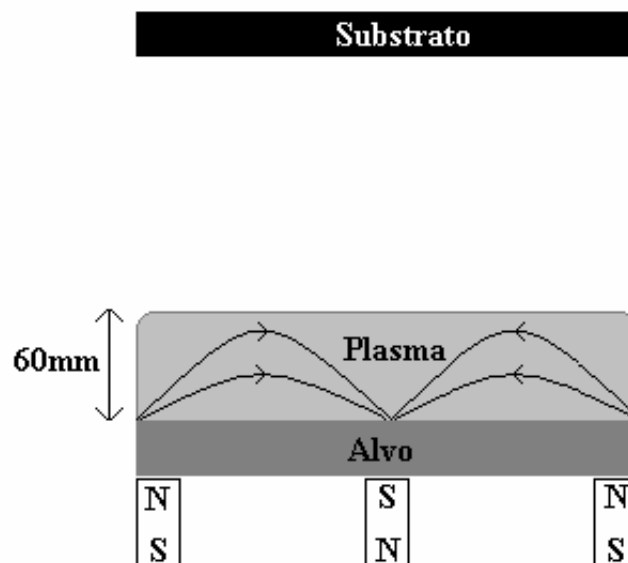
- Possibilita a deposição de filmes de praticamente qualquer material [2, 4];
- É uma técnica que permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos) [2];
- Proporciona boa aderência dos filmes depositados [2, 4];
- Os filmes depositados apresentam alta densidade, próximo à densidade do alvo fundido [2].

2.2.1 Magnetron Sputtering

A deposição por *magnetron sputtering* (MS) é uma das técnicas mais versáteis para a deposição de filmes. A técnica baseia-se na pulverização catódica (*sputtering*) por íons gerados em um plasma magneticamente confinado na região próxima à superfície do alvo [2, 6-13]. O campo magnético aprisiona os elétrons secundários, aumentando assim significativamente a taxa de ionização no plasma e, portanto, a quantidade de átomos arrancados do alvo por *sputtering* [2].

Para campos magnéticos usados em *magnetron sputtering*, que são tipicamente da ordem de 10^{-2} a 10^{-1} T, somente os elétrons são afetados. Devido a grande massa dos íons, sua trajetória dentro do reator praticamente não é afetada [2].

Figura 2.4: Representação esquemática do MS, ilustrando o confinamento eletrônico perto do cátodo pelo campo magnético.



Fonte: [6].

Com o confinamento de elétrons conseguem-se várias vantagens, como:

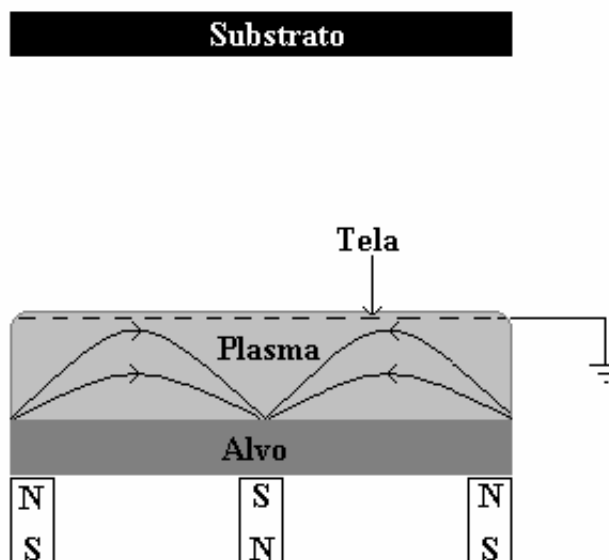
- A região de ionização do plasma se restringe à área próxima da superfície do cátodo (alvo) diminuindo a perda de íons e elétrons para as paredes da câmara [2];
- Alta taxa de deposição, 10^3 a 10^4 vezes maior que o sputtering convencional [8];
- Possibilita manter a descarga em baixas pressões e baixas tensões com altas correntes, devido ao aumento da taxa de ionização [2, 10].

Estes parâmetros influenciam diretamente na formação dos filmes. Às pressões mais baixas diminui-se a quantidade de impurezas na atmosfera e garante-se que os íons colidam com o alvo com altas energias, pois não sofrem colisões.

2.2.2 Grid-Assisted Magnetron Sputtering

O sistema *grid-assisted magnetron sputtering* (GAMS) difere do *magnetron sputtering* pela introdução de uma tela aterrada (construída em aço inoxidável austenítico) situada em frente ao magnetron e posicionada na região luminescente do plasma, no qual não afeta o comportamento espacial do campo magnético entre o alvo e o substrato [2, 7-12]. A tela atua como o ânodo da descarga, alterando a distribuição espacial da descarga, que é confinada entre o alvo e a tela [10].

Figura 2.5: Visualização do terceiro eletrodo posicionado em frente ao magnetron, na borda da região luminescente da descarga elétrica.



Fonte: [6].

Dessa forma, o ajuste da distância tela-alvo permite variar de forma independente a tensão e a corrente no alvo, além de permitir operar com tensões e pressões menores devido ao melhor confinamento do plasma [9, 10, 12]. A operação em pressões menores aumenta o livre caminho médio dos átomos arrancados do alvo, que atingem o substrato com maior energia melhorando as propriedades (aderência, densidade, dureza, etc) dos filmes obtidos [7, 9].

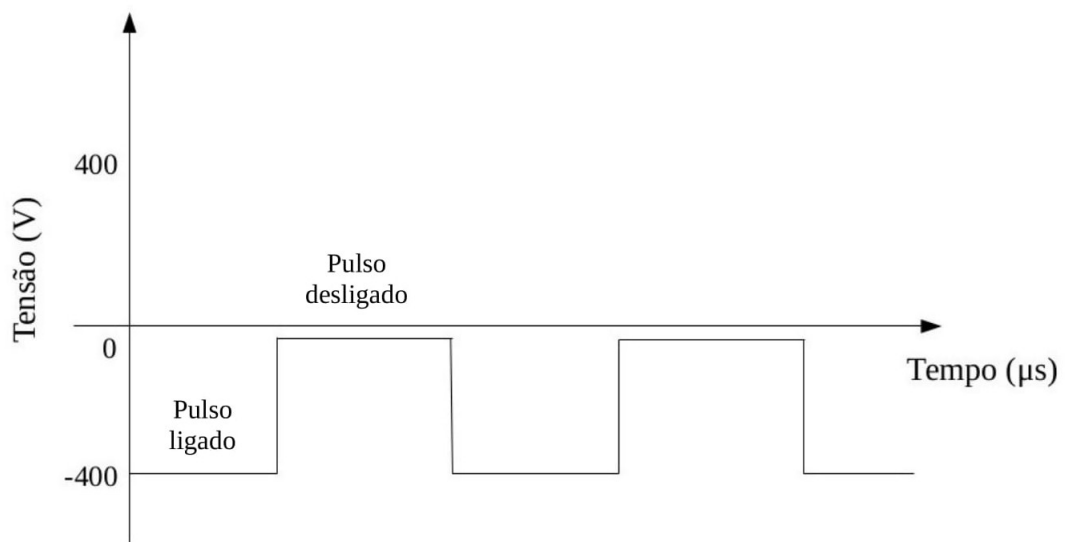
2.2.3 Magnetron Sputtering Pulsado

O *magnetron sputtering* pulsado tornou-se nos últimos anos uma valiosa técnica industrial para a deposição de filmes finos e revestimentos de qualidade, incluindo materiais dielétricos [19-23, 26]. Um dielétrico utilizado como alvo, ou seja, colocado sobre o cátodo, ficará positivamente carregado em uma descarga de corrente contínua, levando a extinção da mesma. O mesmo pode ocorrer quando um alvo metálico é utilizado na presença de gases reativos, como O_2 e N_2 [19]. Neste caso, um composto isolante pode ser formado na superfície do alvo, ocasionando o mesmo carregamento e extinção da descarga. Ao utilizar uma fonte pulsada, qualquer material dielétrico carregado positivamente no cátodo é descarregado por elétrons no tempo de pulso desligado (ou pulso reverso, no caso de fontes bipolares) [19, 26], diminuindo significativamente a formação de arcos voltaicos e consequentemente reduzindo o número de defeitos no filme resultante [6, 19, 23]. Além disso, as taxas de deposição durante a pulverização catódica reativa aproximam-se das obtidas para a deposição de filmes metálicos puros [6].

Tanto na indústria quanto na pesquisa acadêmica, duas configurações gerais de pulso são utilizadas: unipolar e bipolar. Este último pode ser simétrico ou assimétrico. As Figuras 2.6, 2.7 e 2.8 representam cada uma, respectivamente:

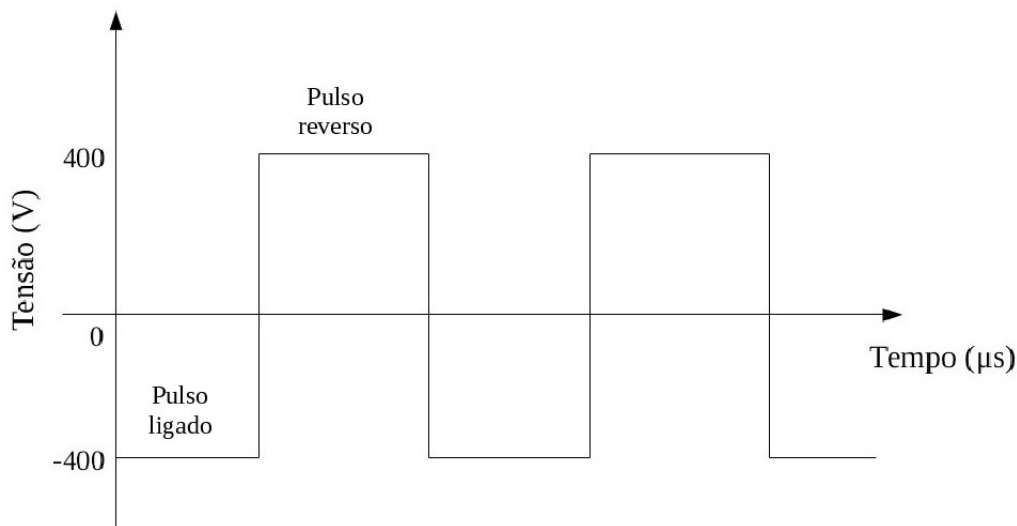
- Fonte pulsada unipolar: produz uma sequência de pulsos de mesma polaridade durante cada semi-ciclo da tensão;

Figura 2.6: Fonte pulsada unipolar.



- Fonte pulsada bipolar simétrica: produz uma sequência de pulsos de mesma amplitude com polaridade alternada. Este tipo de fonte é pouco utilizado em *magnetron sputtering*;

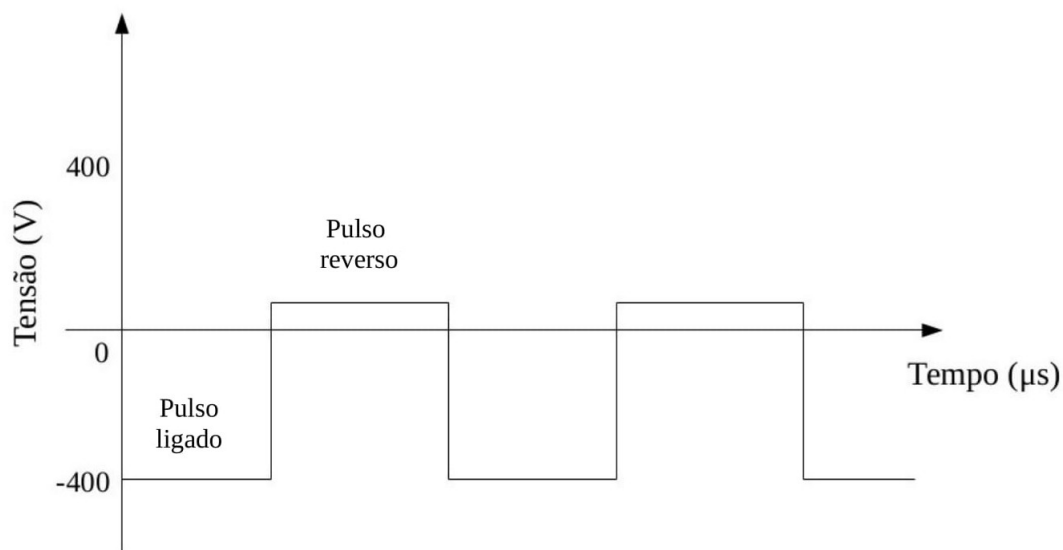
Figura 2.7: Fonte pulsada bipolar simétrica.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

- Fonte pulsada bipolar assimétrica: produz pulsos bipolares com diferentes amplitudes em cada polaridade. Cada ciclo possui um pulso ligado e um pulso reverso. Durante o pulso ligado, a fonte produz um pulso negativo e durante o pulso reverso um pulso positivo, cuja amplitude é cerca de 10 % da amplitude do pulso negativo.

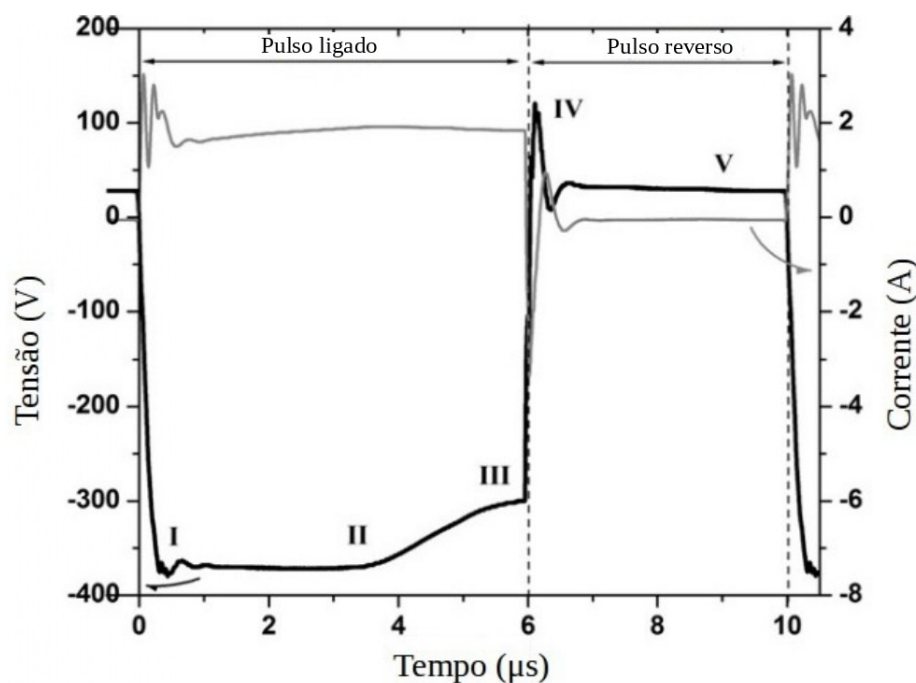
Figura 2.8: Fonte pulsada bipolar assimétrica.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Como neste trabalho foi usada uma fonte bipolar assimétrica, um maior detalhamento sobre sua forma de onda será feito, a partir da Figura 2.9. Definindo o tempo $t = 0$ como o ponto onde a tensão da descarga passa por zero, indo do pulso reverso para o pulso ligado. A forma de onda pode ser separada em cinco fases (de I a V) que descrevem a evolução do plasma ao longo de um ciclo, quando a fonte opera no modo de potência constante. No início de um pulso (fase I) a tensão cai rapidamente para valores negativos elevados em um tempo de aproximadamente $0,3 \mu\text{s}$ [19].

Figura 2.9: Fonte de alimentação bipolar assimétrica, com tensão e corrente da descarga, mostrando os pulsos ligado e reverso, juntamente com as cinco fases I-V usadas para descrever a forma da onda.



Fonte: Adaptado de [19].

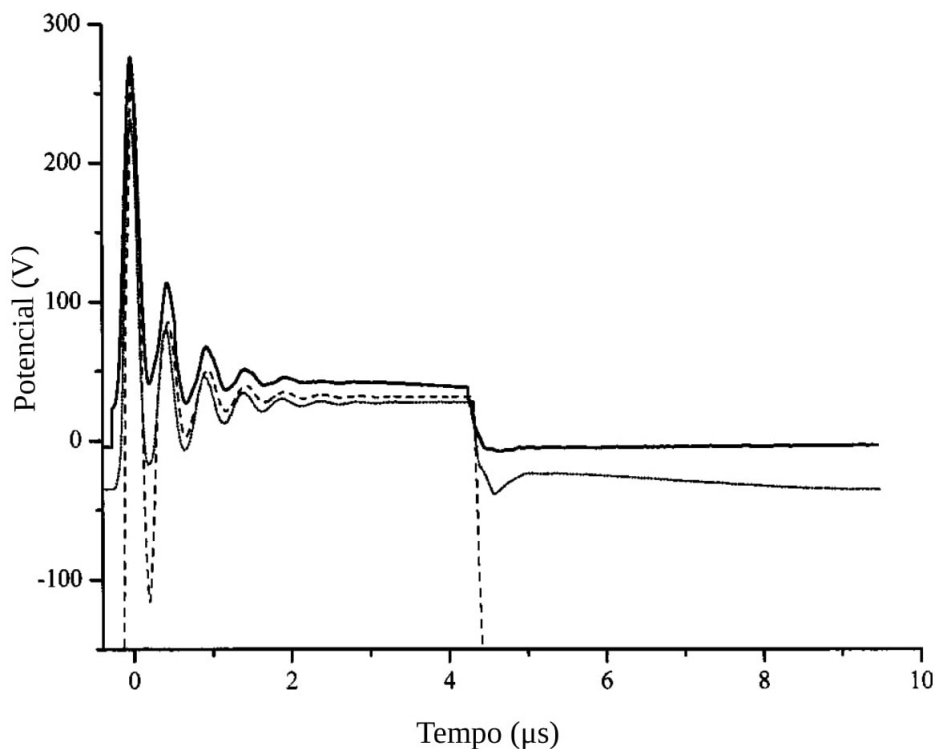
Durante a fase I, existem dois picos curtos na corrente da descarga (aproximadamente 3 A, neste exemplo). Após esses picos iniciais, a corrente oscila e cai até estabilizar. A diminuição súbita do potencial durante a fase I leva à aceleração dos elétrons que sobraram do pulso anterior para longe do alvo e à criação de uma bainha catódica [19].

Na fase II, a tensão da descarga permanece constante durante aproximadamente $4 \mu\text{s}$. Observa-se um aumento lento e constante na corrente. Mas, no final da fase II, a corrente da descarga atinge o seu valor máximo durante o pulso ligado, e a tensão cai até que atinja um valor estável para o restante do pulso ligado (fase III) [19]. Isto é devido à regulação da fonte que fornece uma potência constante, e não é efeito do plasma.

O início do pulso reverso é caracterizado pela rápida inversão da tensão (fase IV). Os elétrons que anteriormente estavam confinados na armadilha magnética, agora estão livres para fluir para o alvo positivo ao longo das linhas de campo, o que observamos como o grande pico negativo na corrente da descarga. E, após algumas pequenas oscilações na tensão e na corrente da descarga (durando $\sim 1\mu\text{s}$) chega-se a fase estável (fase V), onde a tensão e a corrente da descarga permanece constante [19].

Como a tensão da descarga varia no tempo, todos os parâmetros de plasma também irão variar com o tempo. A Figura 2.10 mostra a forma de onda da tensão da descarga (linha tracejada), assim como o potencial de plasma V_p (linha sólida) e o potencial flutuante V_f (linha pontilhada) durante um ciclo. Nota-se que o potencial de plasma e o potencial flutuante oscilam em fase com a tensão da descarga.

Figura 2.10: A tensão da descarga (tracejada), somente acima de 100 V, o potencial de plasma V_p (sólido) e o potencial flutuante V_f (pontilhado).



Fonte: Adaptado de [23].

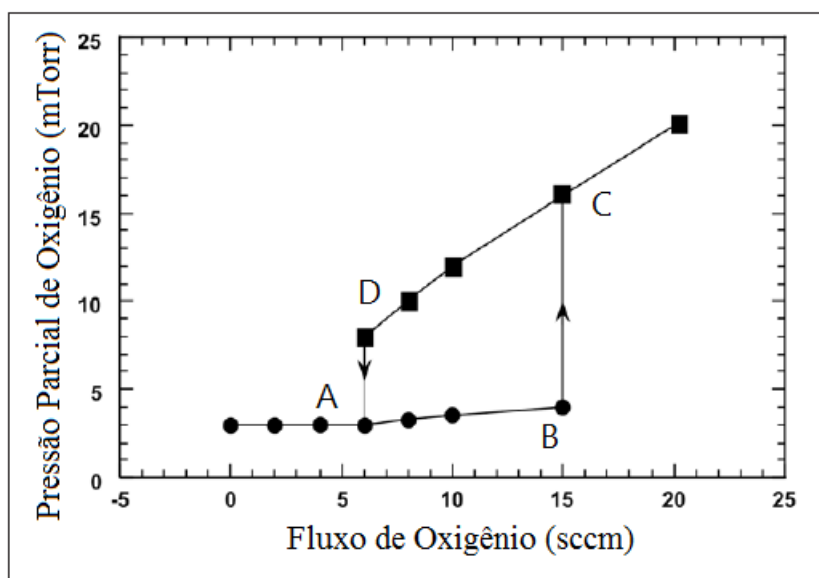
Durante o pulso reverso, o potencial de plasma permanece elevado acima da tensão da descarga (cerca de 277 V). Ou seja, mesmo durante a inversão de fase, o potencial de plasma permanece acima do potencial do alvo, mantendo uma bainha iônica em frente ao mesmo [23]. Esta diferença de potencial (cerca de 40 V) irá restringir o fluxo de elétrons para o alvo, repelindo a maior parte deles, embora o fluxo de elétrons seja o suficiente para promover o descarregamento

da superfície [23].

2.2.4 Deposição reativa por Sputtering

Quando a deposição por *sputtering* (*sputtering* convencional, *magnetron sputtering* ou *grid-assisted magnetron sputtering*) ocorre com um gás reativo introduzido no sistema, o processo é chamado de *sputtering* reativo. Gases como nitrogênio, oxigênio e metano são gases reativos. O gás reativo na atmosfera do sistema permite alterar as propriedades do filme depositado. A reação entre o gás reativo (e espécies geradas no plasma a partir dele) e o metal ocorre no cátodo e nas demais superfícies durante a deposição do filme. Com a variação da quantidade de gás reativo, ou a proporção entre os gases reativos e inertes na descarga, é possível alterar a composição do filme [8]. A medida que o gás reativo é inserido no reator, é possível observar o ciclo de histerese característico de sistemas *magnetron sputtering*. A figura 2.11 apresenta um ciclo de histerese para o oxigênio (O_2), que mostra a relação entre a pressão parcial de oxigênio e a vazão deste gás, onde é possível notar que para baixas vazões a pressão parcial é constante. Os círculos indicam o comportamento aumentando a vazão de O_2 , enquanto os quadrados indicam o comportamento diminuindo a vazão de O_2 .

Figura 2.11: Variação da pressão de O_2 no reator em função da vazão de O_2 para o magnetron sputtering.



Fonte: Adaptado de [24].

Isto se deve ao fato de que todo gás que é injetado dentro do reator é consumido por reações com o material do alvo, tanto nas superfícies onde o material se deposita quanto na própria

superfície do alvo; ou é retirado da câmara pelo sistema de bombeamento. No momento em que a quantidade de gás reativo injetado no reator aumenta, a taxa de deposição diminui e a pressão sobe bruscamente no ponto B (primeiro ponto crítico), devido ao envenenamento do alvo. O envenenamento de alvo consiste na formação de um composto na superfície do mesmo, causando uma redução na taxa de deposição, devido à alta energia de ligação entre os átomos metálicos do alvo e os átomos de gás reativo. Neste ponto, as superfícies internas estão recobertas com o composto formado pela reação do oxigênio com o metal, de modo que o excesso de gás inserido no reator fica na forma gasosa, levando ao aumento abrupto de pressão. A partir do ponto C a pressão aumenta de forma linear com relação à vazão. Essa linearidade permanece com a redução da vazão de oxigênio até o ponto D (segundo ponto crítico), em que ocorre o “desenvenenamento” do alvo por conta da remoção dos átomos de gás reativo da superfície do alvo por sputtering [9, 10].

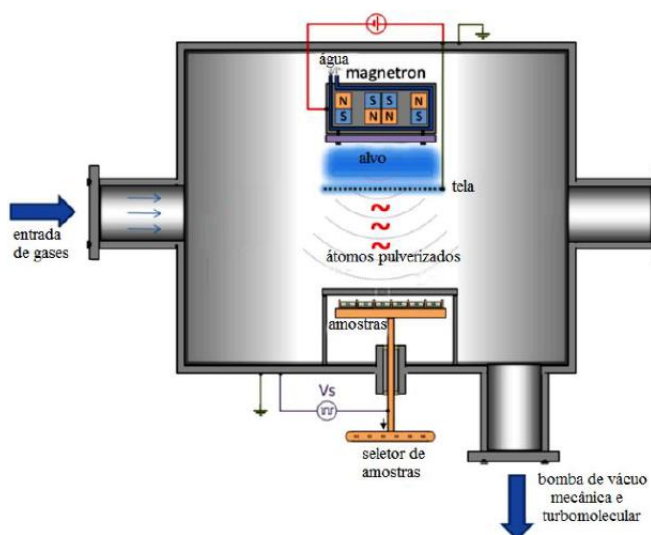
3 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta uma descrição detalhada do equipamento experimental utilizado neste trabalho.

3.1 Descrição do equipamento experimental

As medições foram realizadas em uma câmara de pulverização catódica *magnetron sputtering* instalada no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies da Universidade do Estado de Santa Catarina. A câmara é construída em aço inoxidável e representada de forma esquemática na Figura 3.1. Antes das medidas, a câmara de deposição foi evacuada até uma pressão base, em torno de 10^{-2} Pa, através de um sistema de vácuo constituído de uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular. A pressão base foi monitorada com um medidor do tipo Penning.

Figura 3.1: Esquema experimental do *grid-assisted magnetron sputtering* utilizado no trabalho.



Fonte: [14].

Dois alvos diferentes foram usados neste trabalho: um alvo de aço inoxidável AISI 316 e um alvo de Ti (99,5 %), ambos com 100 mm de diâmetro. Filmes de ambos os materiais são estudados em diferentes projetos de pesquisa realizados no Laboratório de Plasmas, Filmes e

Superfícies [8, 28], portanto as medidas apresentadas neste trabalho poderão auxiliar na compreensão das propriedades destes filmes. Como ânodo, foram utilizados tanto uma tela de uma malha retangular (11,8 cm x 16,0 cm) com espaçamento de 2,0 mm entre os fios, mantida aterrada, na configuração *grid-assisted magnetron sputtering*, quanto as paredes do reator, numa configuração tradicional do *magnetron sputtering*. O substrato tem diâmetro de 100 mm e está localizado a cerca de 6,0 cm do alvo.

Como gases de trabalho foram utilizados argônio (Ar) (99,999 %) e oxigênio (O₂) (99,99 %). As vazões de ambos os gases foram ajustadas com controladores de vazão mássica do tipo térmico (fundo de escala de 20 sccm, repetibilidade de 0,04 sccm e resolução de 0,02 sccm). A pressão de trabalho foi medida por um medidor capacitivo. O plasma foi gerado com uma fonte Pinnacle PlusTM pulsed Dc power supply (Advanced Energy Inc.). Esta fonte pode funcionar tanto no modo de corrente contínua quanto como fonte pulsada bipolar assimétrica, com tensão reversa positiva em torno de 10 % da tensão negativa.

O trabalho é dividido em duas partes: medidas com a fonte operando no modo de corrente contínua e medidas com a fonte operando no modo pulsado bipolar assimétrico. Com a fonte de corrente contínua foram realizadas medidas do potencial flutuante do substrato em função da distância tela-alvo (entre 1,5 cm e 4,0 cm), variando a potência da descarga na faixa de 20 – 1000 W para o alvo de Ti. Para o alvo de aço inoxidável a potência utilizada ficou na faixa de 20 – 1000 W, seguindo parâmetros usados em trabalhos anteriores [28] e a distância tela-alvo foi a mesma usada para o Ti. Nestas medidas foi utilizado somente Ar a uma pressão de 0,40 Pa. Também foram medidas as curvas de histerese do potencial flutuante e da tensão da descarga em função da vazão de O₂ (para diferentes distâncias tela-alvo) e N₂ (apenas sem tela) com corrente constante de 1,00 A. A pressão parcial de Ar foi mantida em 0,40 Pa. As curvas foram obtidas tanto na configuração *grid-assisted magnetron sputtering* quanto no *magnetron sputtering* convencional.

As medidas com a fonte pulsada bipolar assimétrica foram realizadas somente com o alvo de aço inoxidável, com a fonte operando na mesma faixa de potência do caso contínuo. Para o caso da fonte pulsada também foram variados a frequência e o tempo de pulso reverso como mostra a Tabela 3.1.

Nos experimentos com corrente contínua, o potencial flutuante do substrato em relação ao terra foi medido com um multímetro digital (Minipa ET-2033B) na escala de 20 V. Nas medidas com a fonte pulsada foi utilizado um osciloscópio digital (Tektronix TDS 2024B) com ponteira

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados nos experimentos com fonte pulsada bipolar assimétrica e alvo de aço inoxidável.

Distância (cm)	Potência (W)	Frequência (kHz)	Tempo reverso (μs)
2,0	1240	50-300	1,1
2,0	1240	150	0,5-2,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

de atenuação de 100x para medir a tensão da descarga e de 10x para medir o potencial flutuante do substrato.

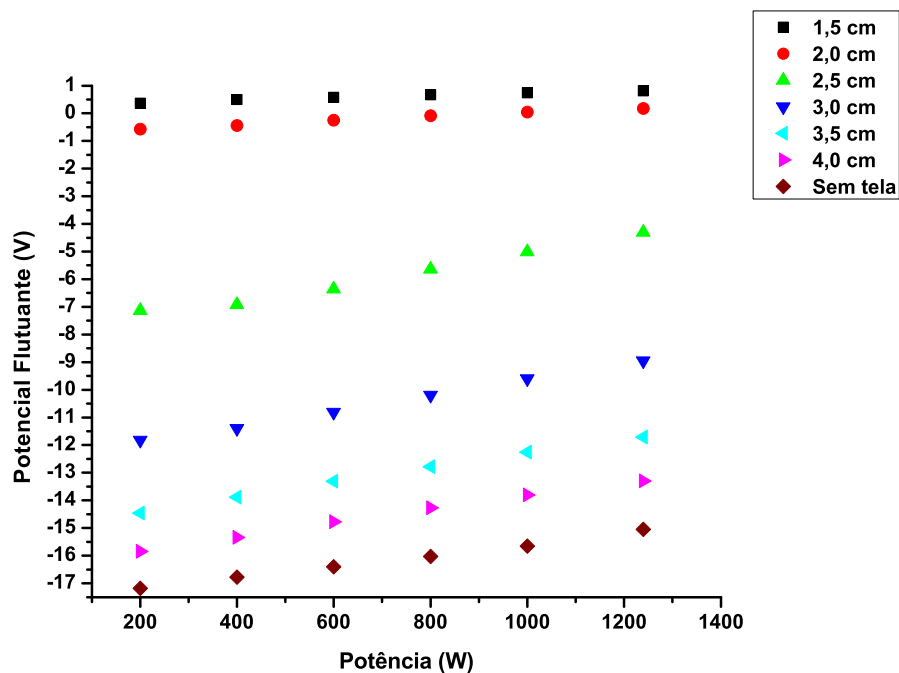
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos neste trabalho e as análises e discussões referentes ao mesmo. A investigação do potencial flutuante será apresentada em duas partes: primeiro para as descargas de corrente contínua e depois para as descargas pulsadas.

4.1 Descargas de corrente contínua

A Figura 4.1 mostra a variação do potencial flutuante do substrato em função da potência da descarga no *magnetron sputtering* e *grid-assisted magnetron sputtering*. As medidas foram feitas em descarga de Ar e usando o alvo de aço inoxidável.

Figura 4.1: Potencial flutuante do substrato em função da potência da descarga para diferentes distâncias tela-alvo (alvo aço inoxidável). As medidas sem tela são mostradas para comparação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Observa-se que, afastando a tela do alvo, o potencial flutuante do substrato cai, tornando-se mais negativo e aproximando-se do valor obtido para o *magnetron sputtering* convencional.

É possível ver que, para uma distância entre a tela e o alvo de 1,5 cm o potencial flutuante é positivo, isto é, mais positivo que o ânodo que está ligado ao terra. O mesmo é observado para uma distância tela-alvo de 2,0 cm, mas apenas para potências maiores que 1000 W. Nessas condições, em que o potencial flutuante se torna positivo, pode-se afirmar que o substrato fica carregado positivamente, o que só pode ocorrer para um fluxo inicial de íons positivos maior que o fluxo de elétrons. Obviamente, ao atingir o estado estacionário, ambos os fluxos são iguais, como explicado na subseção 2.1.2. Este fato indica que o fluxo de íons da região de plasma para o substrato é menos afetado pela presença da tela do que o fluxo de elétrons. Sendo a tela o ânodo da descarga, ela funciona como um dreno de elétrons.

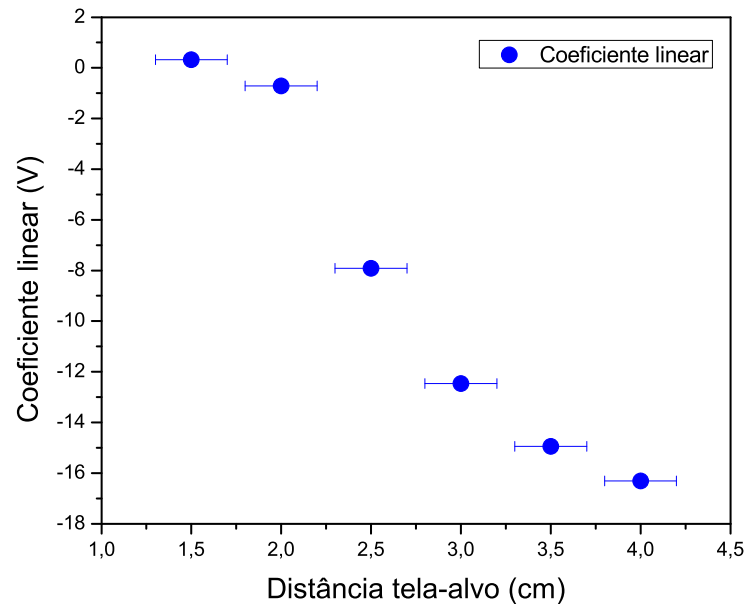
Ao introduzir a tela, o plasma fica restrito ao volume entre o alvo e a própria tela. Isto explica o aumento do potencial flutuante com a introdução da tela, pois o fluxo de elétrons para o substrato é reduzido, diminuindo o carregamento do mesmo. Quanto menor a distância tela-alvo, maior a redução no fluxo de elétrons e maior o potencial flutuante.

Na Figura 4.1 é possível observar que o potencial flutuante cresce linearmente quando a potência da descarga aumenta de 200 W a 1240 W. Interpolando os dados da Figura 4.1 com uma reta é possível mostrar o decréscimo do potencial flutuante do substrato com o aumento da distância tela-alvo ao analisar o comportamento do coeficiente linear desta reta (Figura 4.2). Ao mesmo tempo, olhando para o coeficiente angular (Figura 4.3) nota-se claramente uma transição quando a distância tela-alvo muda de 2,0 para 2,5 cm.

A inclinação da curva aumenta quase quatro vezes, permanecendo quase constante para distâncias tela-alvo maiores. Exatamente neste intervalo ocorre a maior mudança no potencial flutuante do substrato, como pode ser visto nas figuras 4.1 e 4.2. Isto indica que distâncias tela-alvo menores que 2,5 cm podem estar localizadas em regiões antes do fechamento das principais linhas de campo magnético, o que resulta numa maior interferência da descarga. Medidas específicas são necessárias para confirmar esta hipótese.

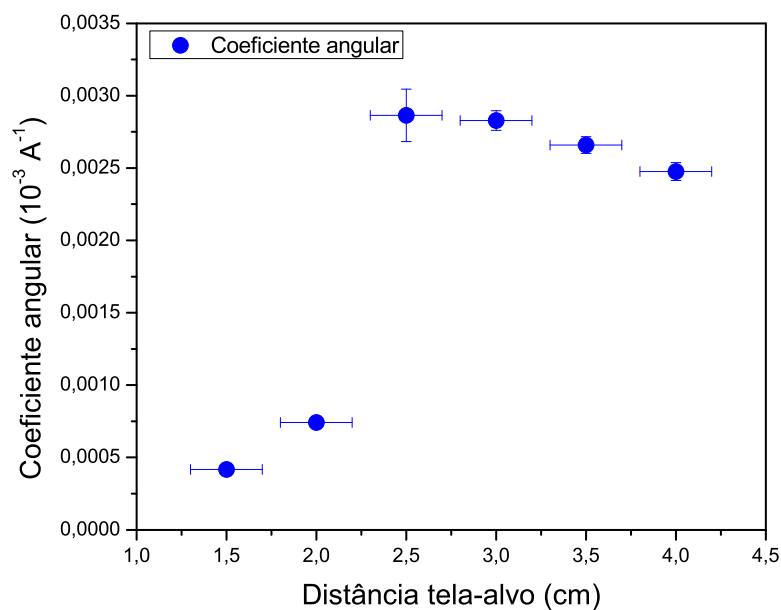
De fato, o comportamento da tensão da descarga (Figura 4.4) e da corrente da descarga (Figura 4.5) indicam que a tela está recolhendo elétrons de alta energia (elétrons secundários que ainda não transferiram sua energia em colisões inelásticas), pois enquanto os valores de corrente e tensão para distâncias iguais ou maiores que 2,5 cm são semelhantes ao caso sem tela, a tensão da descarga aumenta (Figura 4.4) e a corrente diminui (Figura 4.5) para distâncias de 2,0 e 1,5 cm. O recolhimento destes elétrons de alta energia, faz com que a tensão aumente de modo a manter a potência constante.

Figura 4.2: Coeficiente linear da interpolação dos dados de potencial flutuante em função da potência da descarga para o alvo de aço inoxidável.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

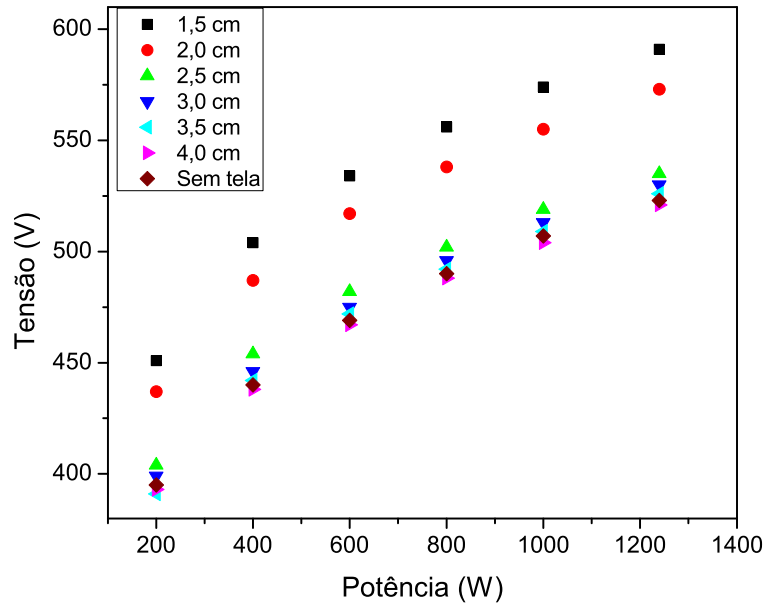
Figura 4.3: Coeficiente angular da interpolação dos dados de potencial flutuante em função da potência da descarga para o alvo de aço inoxidável.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

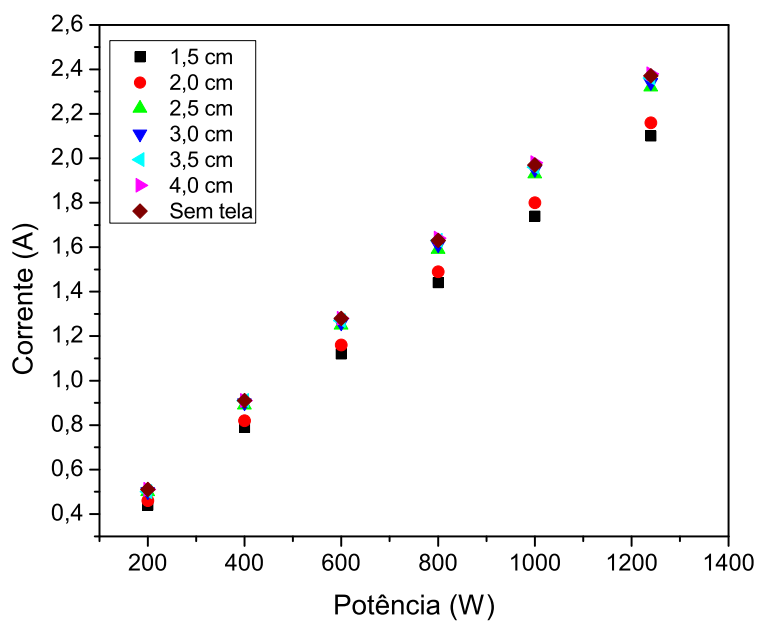
A discussão anterior trata do efeito da tela (e da distância tela-alvo) sobre o potencial flutu-

Figura 4.4: Tensão da descarga em função da potência para diferentes distâncias tela-alvo. Descarga de Ar a 0,40 Pa. Alvo de aço inoxidável.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 4.5: Corrente da descarga em função da potência para diferentes distâncias tela-alvo. Descarga de Ar a 0,40 Pa. Alvo de aço inoxidável.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

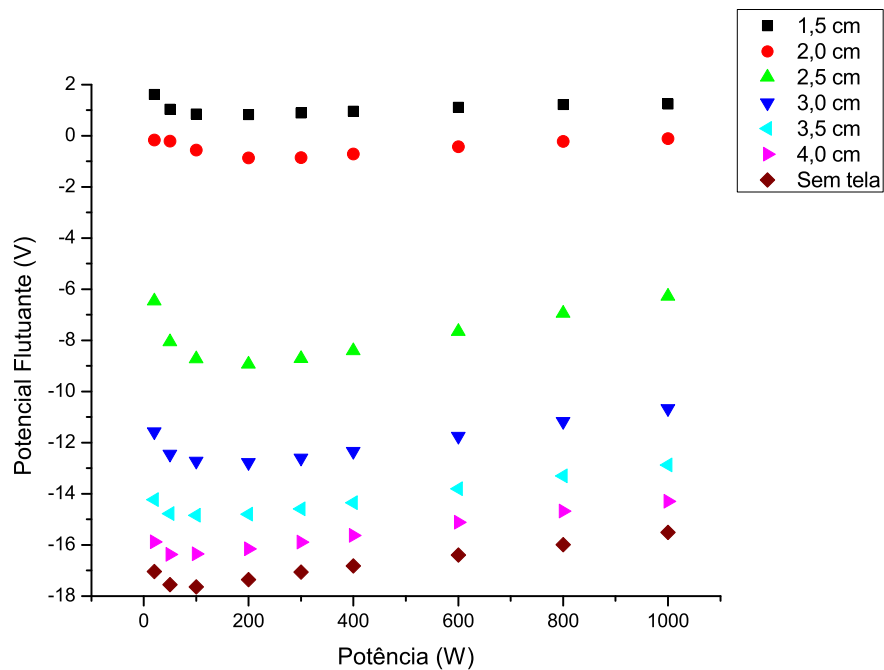
ante. Mas ainda é preciso discutir o aumento do potencial flutuante com a potência. O aumento da potência (com concomitante aumento da corrente e da tensão) indica um aumento da densidade de plasma. O aumento da corrente também implica que o número de elétrons drenados pela tela aumenta, já que esta é o ânodo principal da descarga, i.e. a corrente que passa pela tela deve ser aproximadamente a corrente da descarga. Isto contribui ainda mais para a redução do fluxo eletrônico para o substrato, elevando o potencial flutuante. Esta explicação também pode ser aplicada ao caso sem tela, pois quanto maior a corrente, maior será o fluxo de elétrons drenado pelas paredes do reator (ânodo da descarga). Neste caso, porém, o plasma está em contato com o substrato e pode-se usar, com boa aproximação, a teoria explicada na seção 2.2. Como o aumento da densidade eletrônica, a tendência é que haja uma redução da temperatura eletrônica, o que leva a uma redução da diferença $V_p - V_f$, conforme a equação 2.5.

Na falta de medidas do potencial de plasma, não é possível fazer uma correlação direta, mas fornece mais um indício das causas do aumento do potencial flutuante. Embora no caso com tela, a equação 2.14 não possa ser usada, pois o plasma não está em contato com o substrato, a redução da temperatura eletrônica também deve contribuir para o aumento do potencial flutuante.

Os resultados para o Ti são mostrados na Figura 4.6. Verifica-se que o potencial flutuante também cresce linearmente com a potência da descarga entre 200 e 1000 W, com o mesmo aumento da inclinação da curva e decréscimo do potencial flutuante quando a distância tela-alvo passa de 2,0 a 2,5 cm. Porém, para baixas potências (menores que 200 W), o potencial flutuante cai com o aumento da potência, embora haja um aumento de tensão (Figura 4.7) e corrente da descarga (Figura 4.8).

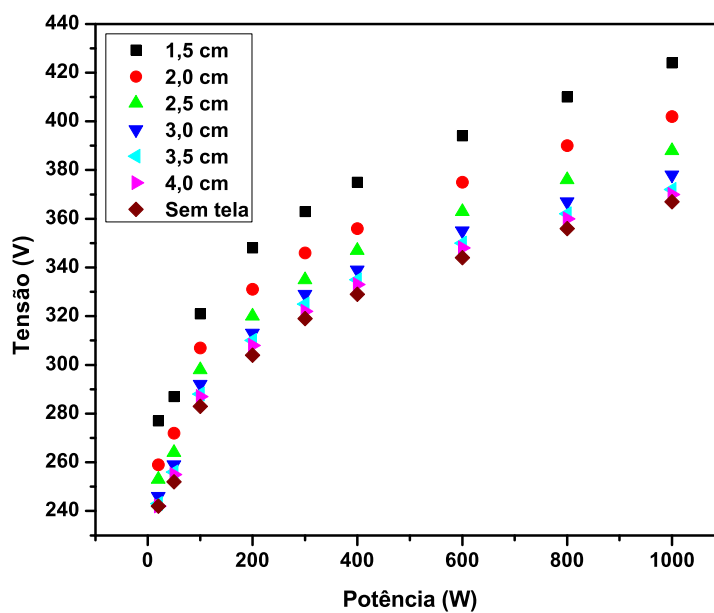
Uma hipótese para este comportamento está relacionada ao volume do plasma. Com o aumento da potência, o volume do plasma tende a aumentar (até um limite), aproximando-o mais do substrato e diminuindo o potencial flutuante, i.e. tornando-o mais negativo devido ao aumento do fluxo eletrônico. Em favor desta hipótese, nota-se que as maiores quedas de potencial flutuante no intervalo 20-100 W ocorrem para as distâncias tela-alvo de 2,5 e 3,0 cm. Para distâncias menores, o aumento do volume do plasma é limitado pela tela e para distâncias maiores a presença da tela tem influência menor por já estar afastada da região de plasma, tendo a curva o mesmo perfil (embora com valores maiores de potencial flutuante) do que no caso sem tela.

Figura 4.6: Potencial flutuante do substrato em função da potência da descarga para diferentes distâncias tela-alvo (alvo de Ti). As medidas sem tela são mostradas para comparação.



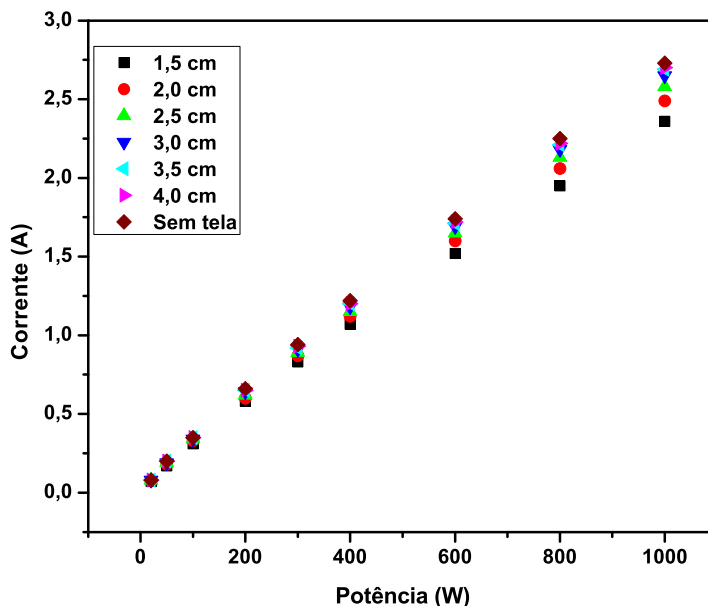
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 4.7: Tensão da descarga em função da potência para diferentes distâncias tela-alvo. Descarga de Ar a 0,40 Pa. Alvo de Ti.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 4.8: Corrente da descarga em função da potência para diferentes distâncias tela-alvo. Descarga de Ar a 0,40 Pa. Alvo de Ti.

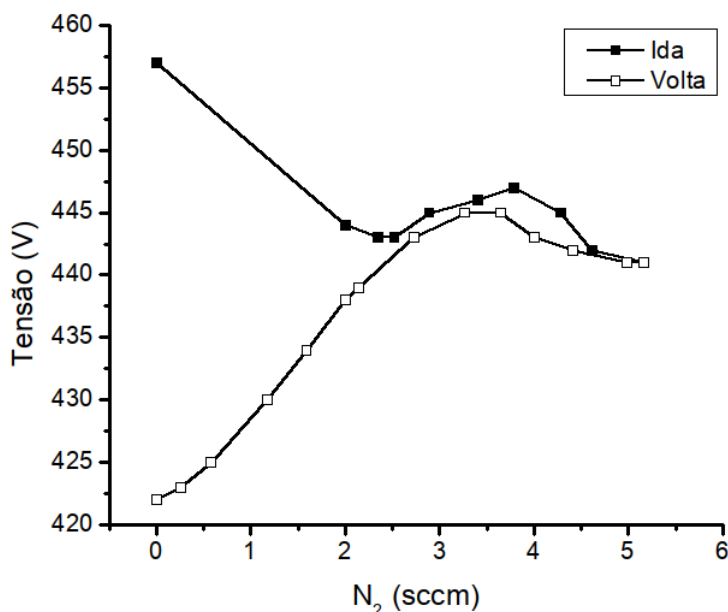


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

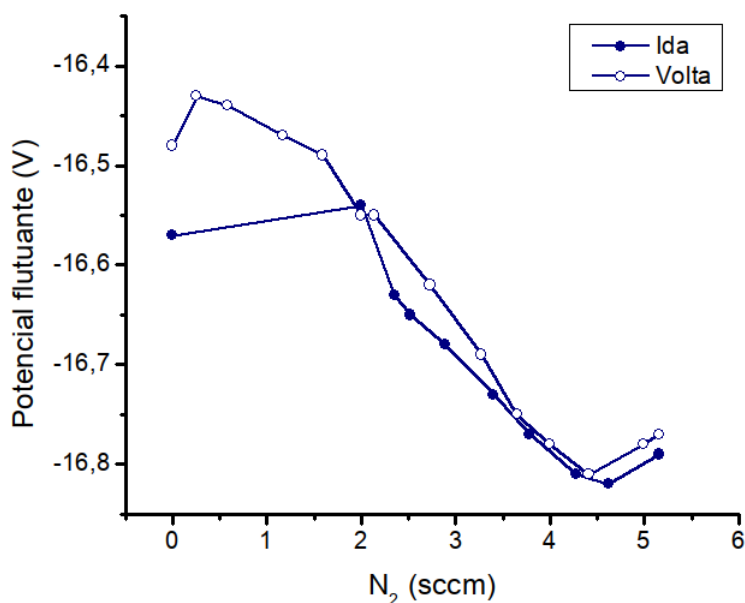
4.1.1 Curvas de histerese

A curva de histerese da tensão utilizando N_2 como gás reativo e alvo de aço inoxidável para uma corrente constante de 1,00 A pode ser vista na Figura 4.9. De fato, não se observa histerese do potencial flutuante para este par alvo/gás reativo, mas nota-se uma variação do potencial flutuante do substrato com a vazão de N_2 (Figura 4.10). Esta mudança no potencial flutuante pode estar relacionada a fenômenos na superfície do alvo ou no volume do plasma. A formação de compostos na superfície do alvo, afeta o coeficiente de emissão de elétrons secundários, o que, por sua vez, afeta o fluxo de elétrons para o substrato. Por outro lado, a presença de N_2 no volume da descarga muda a temperatura eletrônica, o que tem forte influência sobre o potencial flutuante, especialmente para o caso sem tela. De todo modo, a variação do potencial flutuante observada é menor que 0,50 V, o que mostra que o efeito da inserção de N_2 pouco afeta o potencial flutuante do substrato neste caso.

Na Figura 4.11, as curvas de histerese da tensão da descarga com e sem tela, utilizando O_2 como gás reativo podem ser observadas. Aumentando a vazão de O_2 há um aumento na tensão da descarga nos dois casos seguida de uma queda abrupta causada pelo envenenamento do alvo e pela redução abrupta da emissão de elétrons secundários devido à formação de composto no

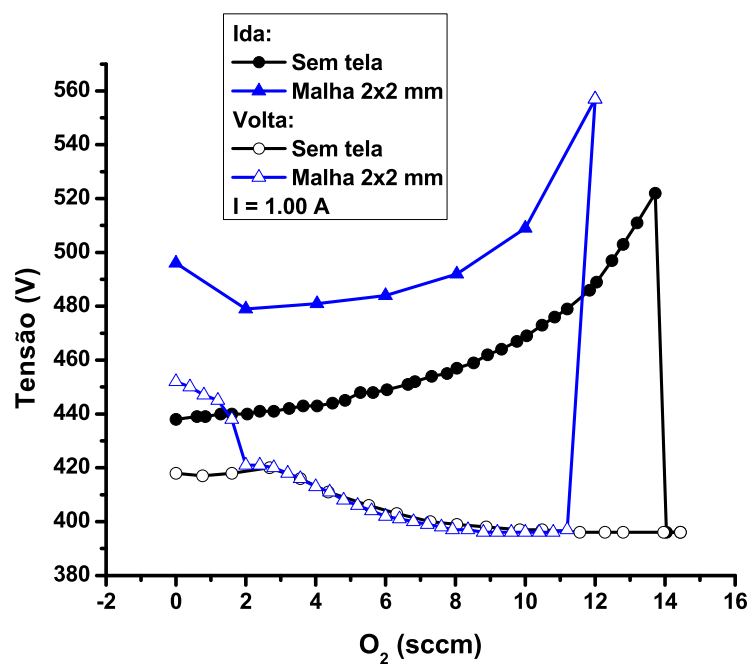
Figura 4.9: Tensão da descarga em função da vazão de N_2 .

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 4.10: Potencial flutuante do substrato em função da vazão de N_2 .

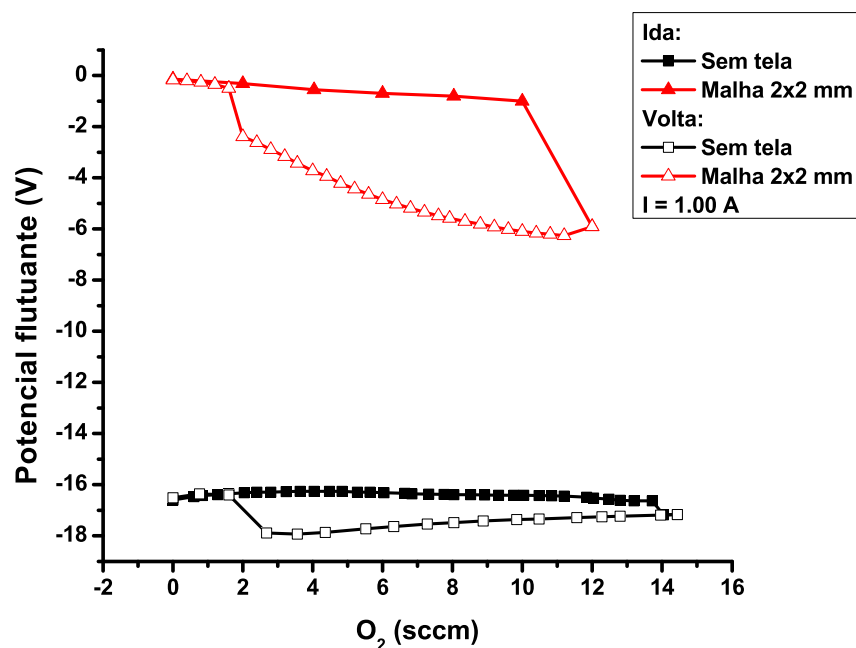
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

alvo. A julgar pelas características do alvo, o oxigênio deve reagir inicialmente com o Cr, que tem uma diminuição do coeficiente de emissão de elétrons secundários quando oxidado, o que pode explicar o aumento inicial da tensão. No fluxo crescente (ida) pode ser visto que a tensão da descarga é maior com a tela do que sem, o que mostra novamente que a tela está drenando os elétrons de maior energia, diminuindo a eficiência do *magnetron*.

Figura 4.11: Tensão da descarga em função da vazão de O_2 .

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Na Figura 4.12, por sua vez, observa-se o comportamento do potencial flutuante do substrato. Agora, claramente é observada a histerese, tanto com tela quanto sem. Novamente, uma

Figura 4.12: Potencial flutuante do substrato em função da vazão de O_2 .

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

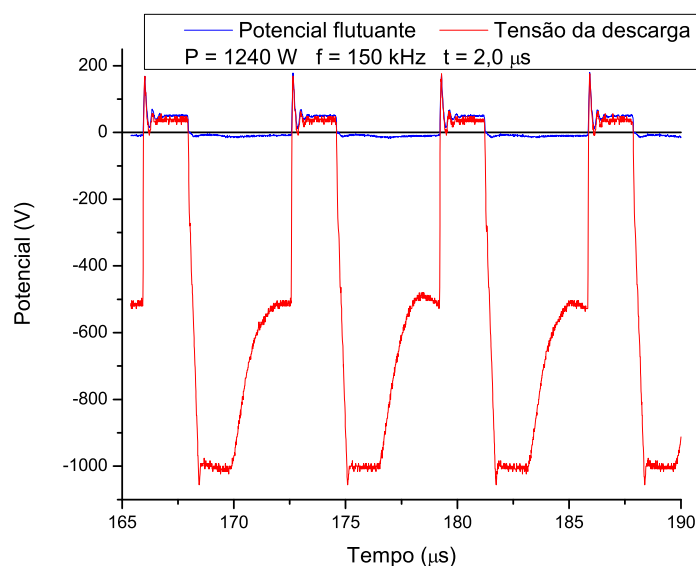
grande diferença no potencial flutuante é observada quando a tela é inserida, devido ao confinamento do plasma, o que resulta em uma diminuição do bombardeio no substrato diminuindo o potencial flutuante. Sem a tela, o potencial flutuante atinge seu valor típico de peças inseridas em uma descarga luminescente.

Observa-se na Figura 4.12 que com o aumento da vazão de O_2 o potencial flutuante varia quase que linearmente. Quando ocorre envenenamento do alvo, há uma queda no potencial flutuante do substrato. Novamente, isto pode ser causado por fenômenos na superfície do alvo ou no volume do plasma. Deve ressaltar que, neste caso, pelo fato do O_2 ser um gás eletronegativo, os efeitos no volume do plasma se tornam mais relevantes. Após o envenenamento do alvo, a pressão parcial de O_2 aumenta, o que leva a formação de íons negativos. Com isso, há uma elevação na temperatura eletrônica, causando uma mudança no potencial flutuante. Além disso, os íons negativos formados na descarga também podem atingir o substrato, contribuindo para o seu carregamento inicial.

4.2 Descarga pulsada

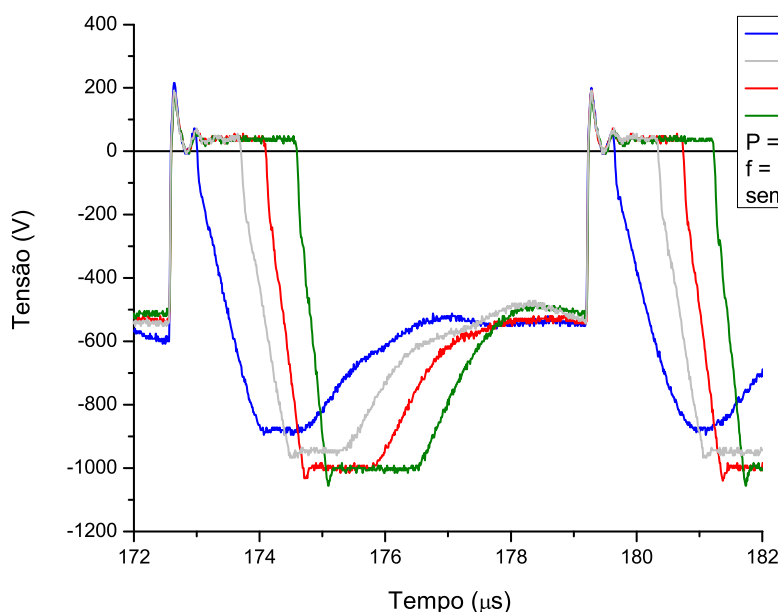
Em todas as medidas realizadas com a fonte pulsada, nota-se que as variações no tempo do potencial flutuante acompanham as variações da tensão da descarga, ou seja, ambos oscilam em fase (Figura 4.13).

Figura 4.13: Tensão da descarga e potencial flutuante para o *magnetron*. Frequência de 150 kHz.



As Figuras 4.14 e 4.15 representam a variação da tensão da descarga para diferentes valores de tempo reverso, sem e com tela, respectivamente. As medidas foram feitas em descarga Ar e usando o alvo de aço inoxidável. A frequência foi fixa em 150 kHz.

Figura 4.14: Tensão da descarga para o *magnetron* convencional em diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz.



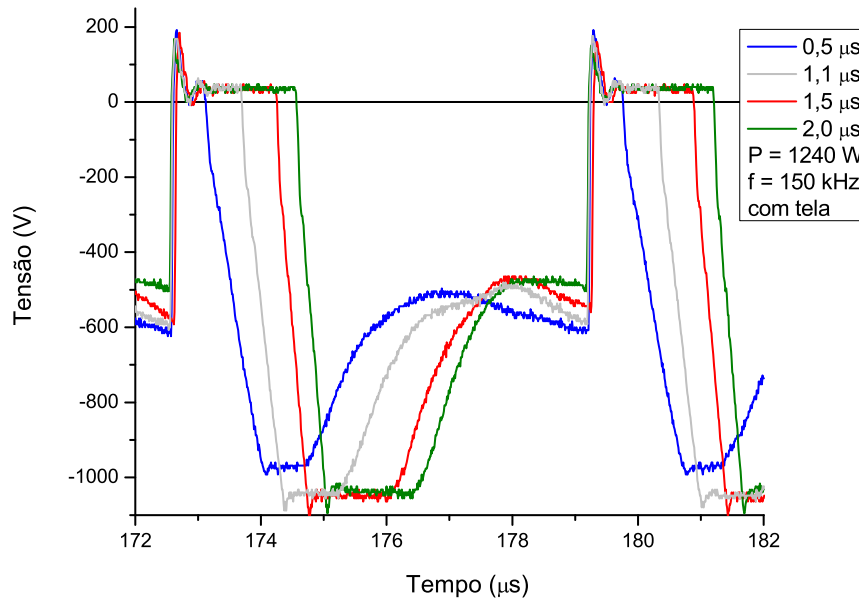
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para o caso sem tela, além da diminuição do *duty cycle* com o aumento do tempo reverso, nota-se que a amplitude da tensão positiva não varia. Porém, há um aumento no patamar de tensão negativa, atingindo valores próximos de -1000 V para tempos iguais ou maiores que 1,5 μs (Figura 4.14). Introduzindo a tela como ânodo da descarga, o comportamento é o mesmo, mas com patamares de tensão negativa maiores que no caso sem tela (Figura 4.15).

O efeito da tela fica mais evidente na Figura 4.16. Cabe ressaltar que como as medidas com e sem tela foram feitas em momentos diferentes, algumas curvas foram deslocadas para sincronizar os pulsos. Para todos os valores de tempo reverso, a tensão negativa é maior quando a tela é introduzida, o que concorda com as medidas feitas em corrente contínua. Por outro lado, a tensão positiva é praticamente igual com ou sem tela, apesar do pico positivo ser levemente maior sem tela.

Como a evolução temporal da tensão (e da corrente) da descarga muda com o tempo reverso, os valores rms (root mean square) de tensão e corrente são também afetados. A tensão rms diminui, enquanto a corrente rms aumenta, lembrando que as medidas foram feitas com potência

Figura 4.15: Tensão da descarga para o *grid-assisted magnetron* em diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

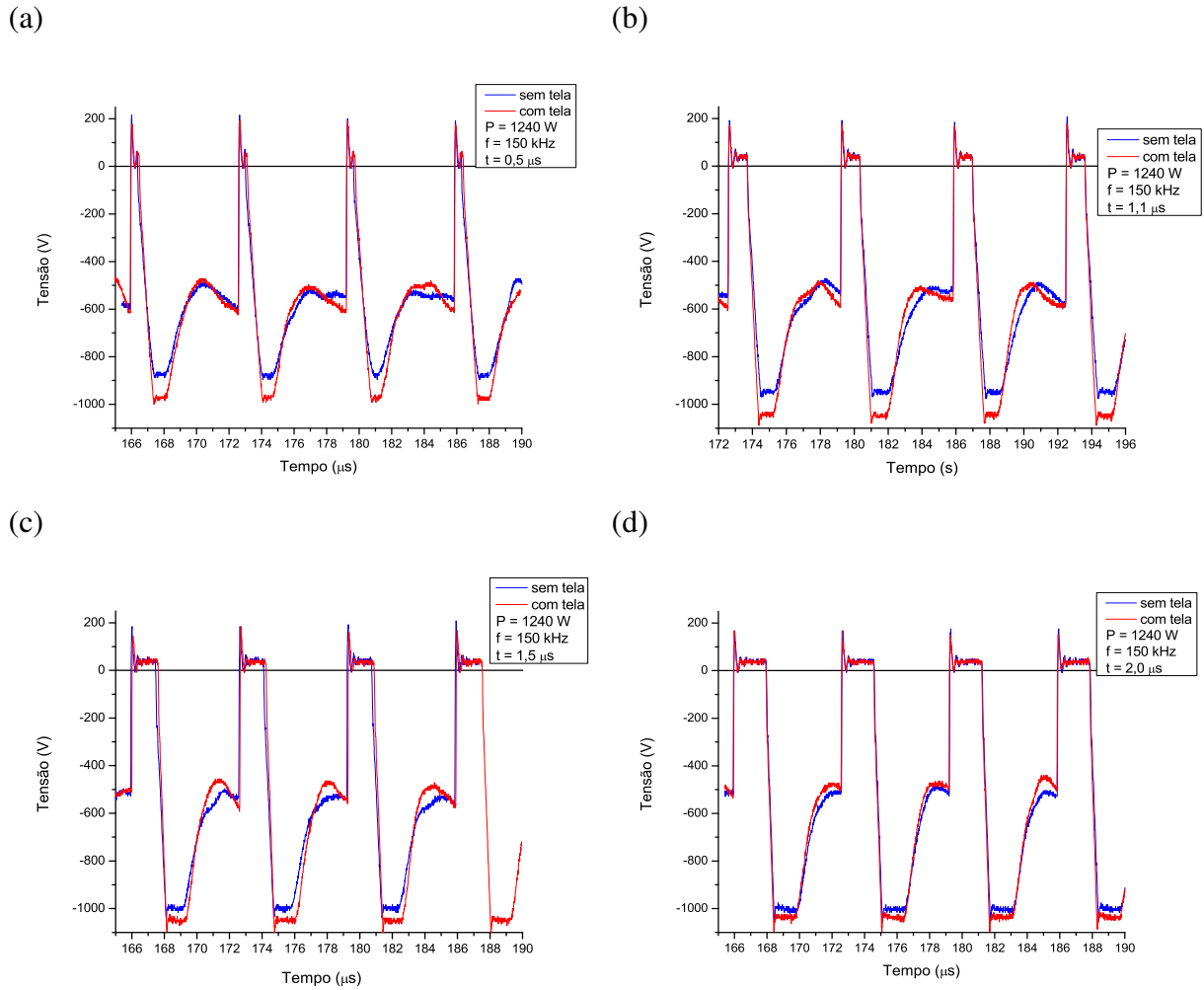
constante de 1240 W. A tensão (corrente) rms foi levemente maior (menor) para o *grid-assisted magnetron sputtering*.

O tempo reverso também não afeta os valores de potencial flutuante, como pode ser visto nas Figuras 4.19 e 4.20. Apenas um aumento no pico positivo com a diminuição do tempo reverso pode ser observada. Os valores de potencial flutuante são da mesma ordem dos medidos na descarga de corrente contínua. Assim como nos experimentos com corrente contínua, a tela torna o potencial flutuante do substrato menos negativo (eventualmente positivo) quando comparado com o *magnetron* convencional (Figura 4.21), embora o pico positivo seja maior para o *magnetron* convencional.

O fato do potencial flutuante atingir, durante o pulso reverso, valores positivos de magnitude maior do que os valores negativos alcançados durante o tempo de pulso ligado reflete o aumento do potencial de plasma durante o tempo reverso, uma vez que o plasma tende a ser o corpo mais positivo do sistema.

O comportamento da tensão rms e da corrente rms com a frequência é similar ao comportamento em função do tempo reverso, como pode ser visto nas Figuras 4.22 e 4.23. Seja aumentando a frequência (diminuindo o período) ou aumentando o tempo reverso, o *duty cycle* diminui, pois o mesmo é definido como

Figura 4.16: Tensão da descarga para diferentes valores do tempo reverso.

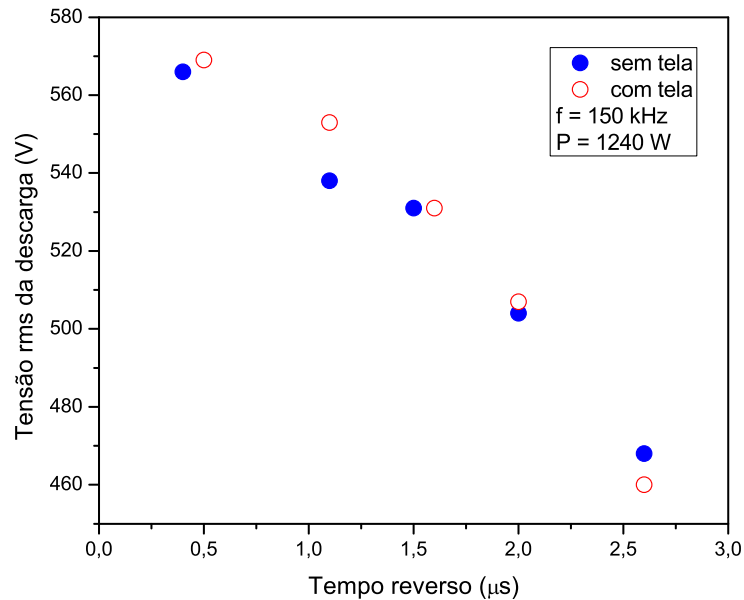


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

$$\frac{t_{on}}{T} = t_{on}f = (T - t)f = \left(\frac{1}{f} - t\right)f = 1 - ft, \quad (4.1)$$

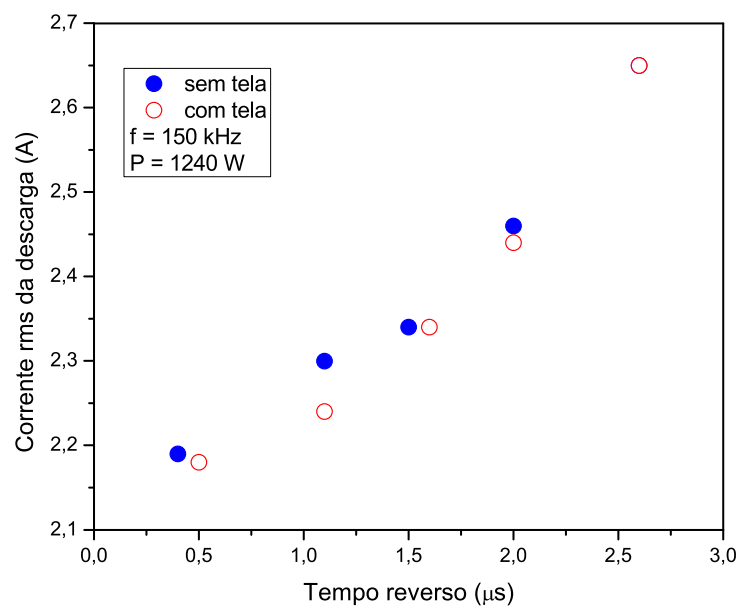
sendo T o período, f a frequência, t_{on} o tempo ligado e t o tempo reverso. Organizando os dados das Figuras 4.17, 4.18, 4.22 e 4.23 em função do *duty cycle*, observa-se que os o alinhamento dos valores de tensão rms (Figura 4.24) e corrente rms (Figura 4.25) sugere que ambos sejam funções únicas do *duty cycle*, ao invés de serem função da frequência e do tempo reverso. No entanto, algumas oscilações são observadas e o conjunto de dados não é grande o suficiente para uma análise estatística.

Figura 4.17: Tensão rms da descarga para diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

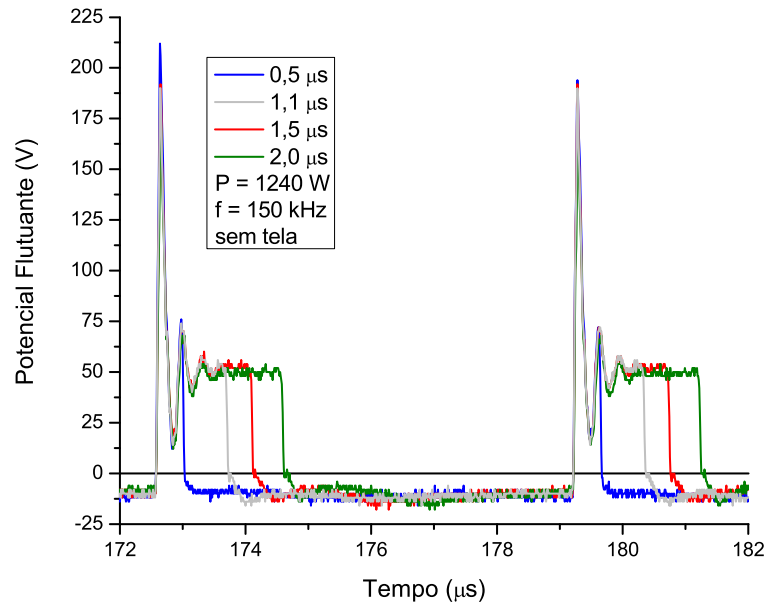
Figura 4.18: Corrente rms da descarga para diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

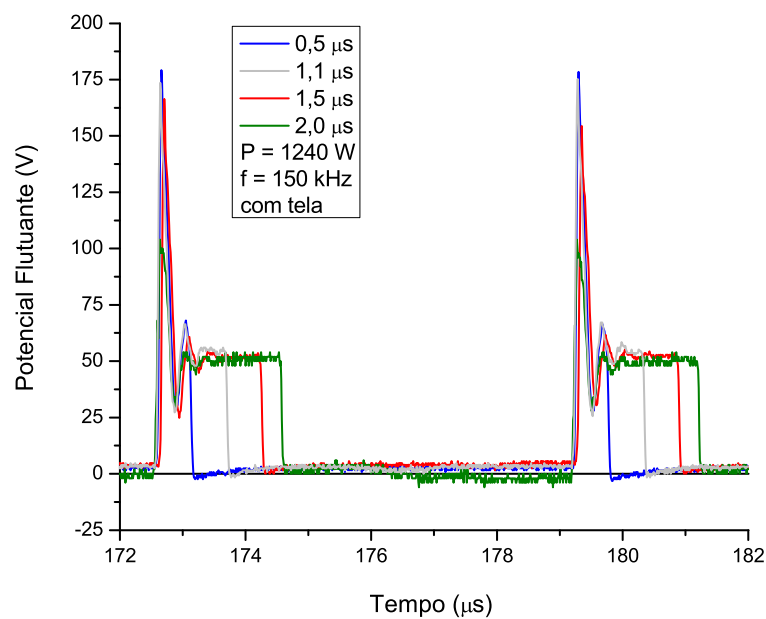
Para todas as frequências o comportamento observado do potencial flutuante, com e sem

Figura 4.19: Potencial flutuante do substrato para o *magnetron* convencional em diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

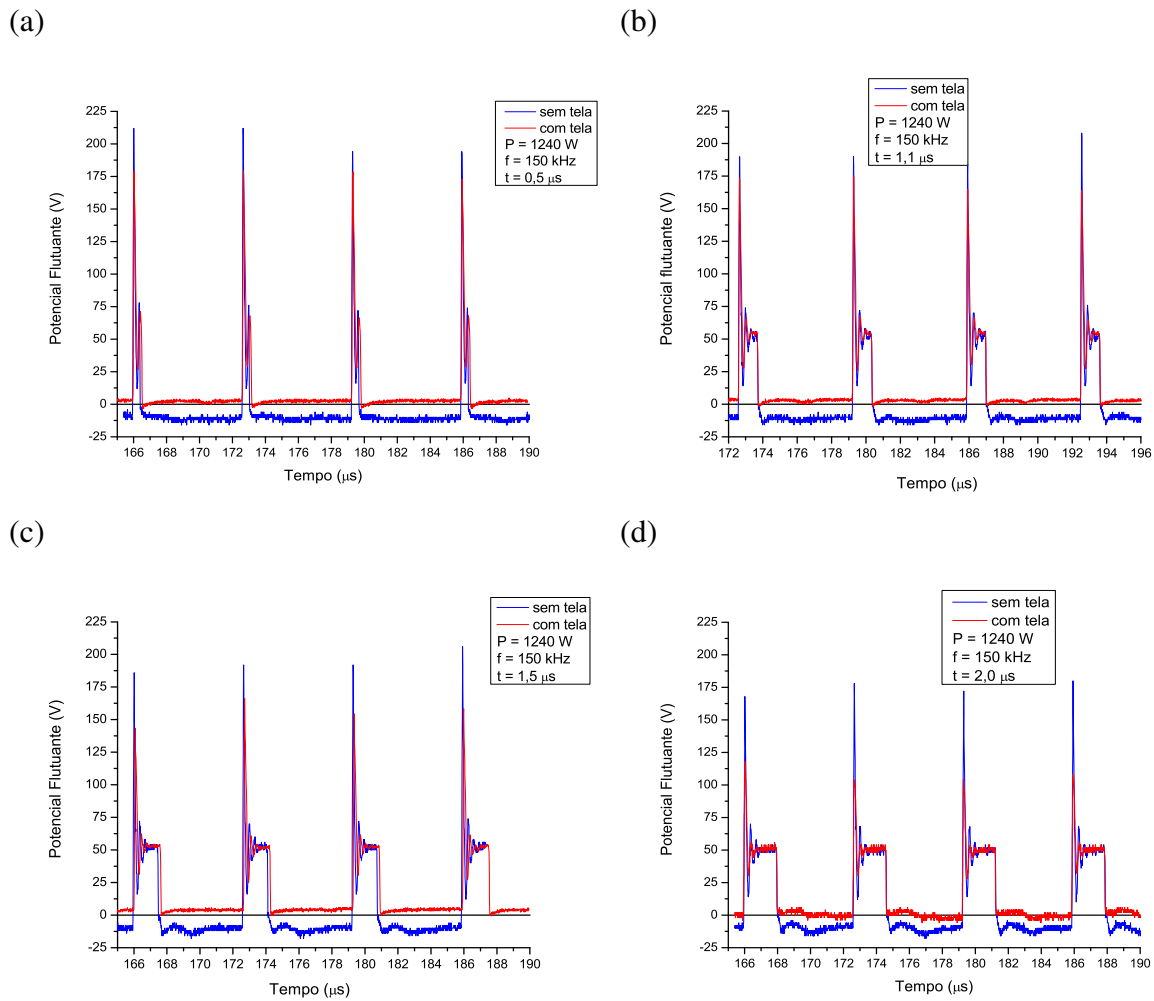
Figura 4.20: Potencial flutuante do substrato para o *grid-assisted magnetron* em diferentes valores de tempo reverso. Frequência de 150 kHz



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

tela, é o mesmo do já discutido para a frequência de 150 kHz, com uma variação do potencial

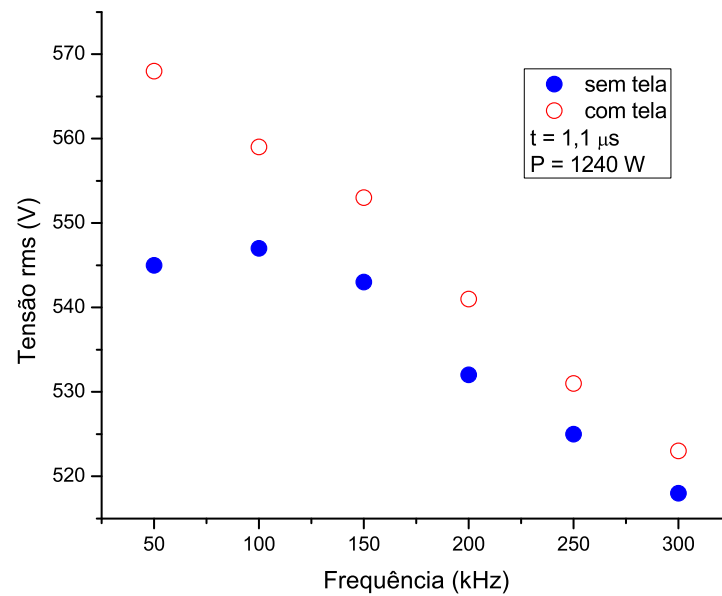
Figura 4.21: Potencial flutuante do substrato para diferentes valores do tempo reverso.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

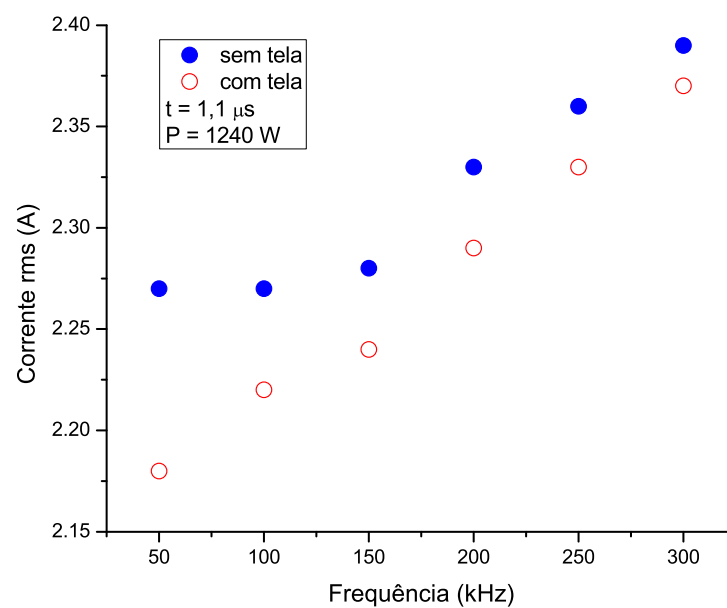
flutuante em fase com uma variação da tensão da descarga. Na Figura 4.26 o comportamento para 200 e 250 kHz é mostrado.

Figura 4.22: Tensão rms da descarga para diferentes valores de frequência. Tempo reverso de $1,1 \mu s$. Distância tela-alvo $2,0 \text{ cm}$.

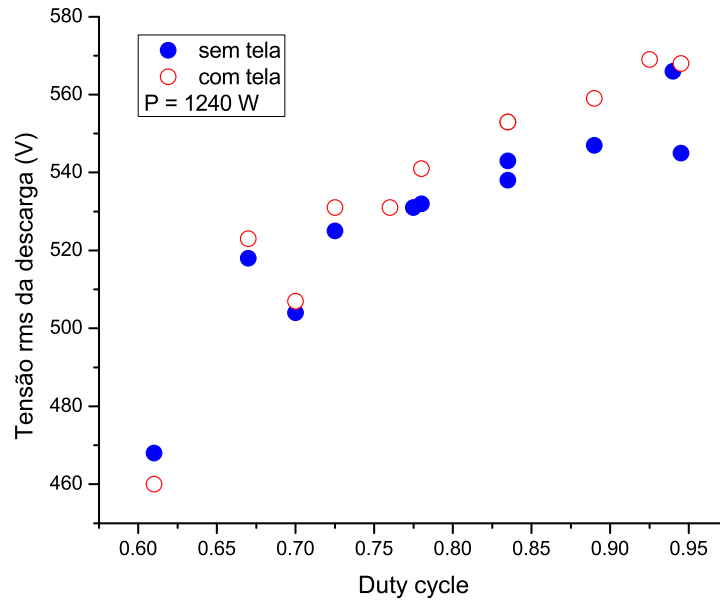


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

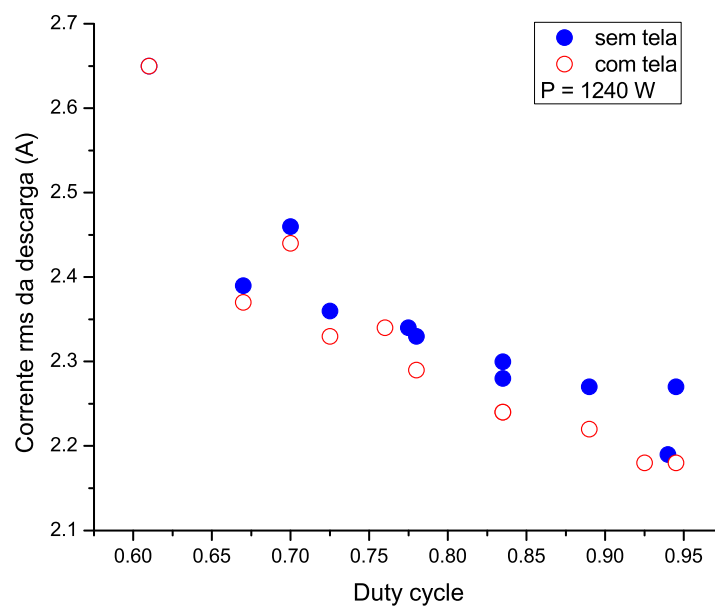
Figura 4.23: Corrente rms da descarga para diferentes valores de frequência. Tempo reverso de $1,1 \mu s$. Distância tela-alvo $2,0 \text{ cm}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 4.24: Tensão rms da descarga em função do *duty cycle*. Potência de 1240 W.

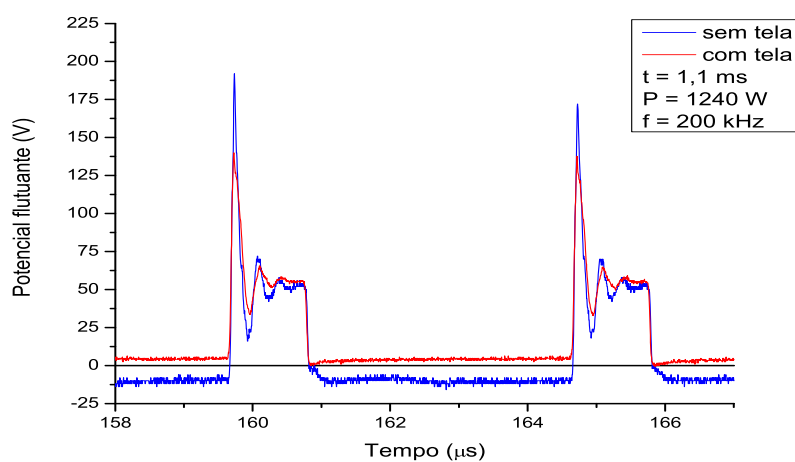
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 4.25: Corrente rms da descarga em função do *duty cycle*. Potência de 1240 W.

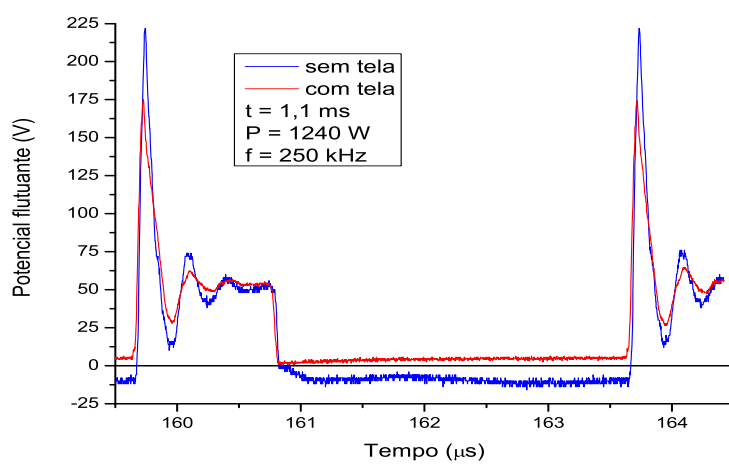
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 4.26: Potencial flutuante do substrato para diferentes frequências.

(a)



(b)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho as variações do potencial flutuante do substrato foram medidas em diferentes situações experimentais usando fonte DC e pulsada. Com o distanciamento da tela em relação ao alvo, o potencial flutuante do substrato cai, ficando mais negativo de modo que aproxima-se do valor para o *magnetron sputtering* convencional. No entanto, para distâncias menores (1,5-2,0 cm) é positivo, ou seja, mais positivo que o ânodo ligado ao terra. Vale ressaltar que para a distância de 2,0 cm o potencial flutuante é positivo apenas para potências maiores que 1000 W (para o alvo de aço inoxidável). Estes resultados mostram que ao afastar o plasma do substrato, o fluxo inicial de íons pode se tornar maior que o fluxo de elétrons, o que fica evidenciado pelo carregamento positivo do mesmo. Isto ocorre, provavelmente, pela redução no fluxo de elétrons que são recolhidos pela tela, enquanto os íons são pouco afetados pela presença da mesma.

O potencial flutuante do substrato aumenta quase que linearmente quando a potência da descarga é elevada de 200 a 1240 W e, conseqüentemente, tanto a tensão da descarga quanto a corrente crescem. Isso indica um aumento na densidade do plasma. O aumento da corrente da corrente resulta que o número de elétrons drenados pela tela também aumenta, já que a tela é o ânodo da descarga. Para o caso sem tela, quanto maior a corrente maior será o fluxo de elétrons drenados pelas paredes do reator (ânodo). No entanto, como mostraram as medidas para potências menores que 200 W com alvo de Ti, o potencial flutuante diminui com o aumento da potência. A hipótese é que o aumento da potência nessa faixa leva a um aumento do volume do plasma, que ainda não se encontra limitado pela tela. Como este aumento de volume, aproxima o plasma do substrato, o potencial flutuante deste último decresce.

As curvas de histerese para o potencial flutuante também foram medidas, onde o mesmo efeito de aumento do potencial flutuante é observado quando a tela é inserida no sistema. Sem a tela o potencial flutuante atingiu seu valor típico de uma descarga luminescente. Mas, com o aumento da vazão de O_2 no potencial flutuante, observou-se uma variação quase linear. Porém, quando ocorre o envenenamento do alvo, o potencial flutuante do substrato diminui.

O efeito da tela sobre o potencial flutuante do substrato se mantém quando se utiliza a fonte

pulsada. Observa-se também, em todas as condições experimentais analisadas, que o potencial flutuante oscila em fase com a tensão da descarga. Isto se deve ao fato de que os elétrons conseguem responder às variações de campo elétrico nesta faixa de frequências. Operando com potência constante, a tensão rms aumenta e a corrente rms diminui com o aumento do *duty cycle*.

REFERÊNCIAS

- [1] LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. *Principles of plasma discharge and materials processing*. 2nd ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2005.
- [2] FONTANA, L. C. *Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering*. Tese (Doutorado) em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 121 páginas, 1997.
- [3] MARTIN, P. M. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. 3rd ed. New York: Elsevier, 2010.
- [4] TATSCH, P. J. *Deposição de filmes finos*. Disponível em: <<https://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee941/download/cap11.pdf>>. Acesso em: Janeiro de 2018.
- [5] CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes: Sputtering and plasma etching*. 1rd ed., NJ, USA: John Wiley & Sons, 1980.
- [6] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000.
- [7] FONTANA, L. C.; MUZART, J. L. R. *Characteristics of triode magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films*. Surface and Coatings Technology, v. 107, p. 24-30, 1998.
- [8] RECCO, A. A. C. *Deposições reativas por Triodo-Magnetron-Sputtering: efeitos da malha da tela no processo de envenenamento do alvo e nas propriedades de filmes de TiN*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2004.
- [9] FONTANA, L. C.; MUZART, J. L. R. *Triode magnetron sputtering TiN film deposition*. Surface and Coatings Technology, v. 114, n. 1, p. 7-12, 1999.

- [10] DUARTE, D. A., et al *Efeitos do confinamento eletromagnético do plasma no bombardeamento do substrato em um sistema triodo magnetron sputtering*. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 27, n. 2, 91-95, 2008.
- [11] SAGÁS, J.C.; FONTANA, L. C.; MACIEL, H. S. *Influence of electromagnetic confinement on the characteristics of a triode magnetron sputtering system*. Vacuum, v. 85, p. 705-710, 2011.
- [12] SAGÁS, J. C., et al. *Modeling reactive sputter deposition of titanium nitride in a triode magnetron sputtering system*. Surface & Coatings Technology, v. 206, p. 1765–177, 2011.
- [13] SAGÁS, J. C.; Duarte, D. A.; Fontana, L. C. *Unusual behaviour of current-voltage relations in an unbalanced grid-assisted magnetron sputtering system*. J. Phys. D: Appl. Phys, v. 45, 505204, 2012.
- [14] STRYHALSKI, J., et. al. *Filmes de TiO₂ (Nb) depositados por triodo magnetron sputtering usando catodo mixto de Ti e Nb*. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Joinville, nov., 2012.
- [15] BITTENCOURT, J. A. *Fundamentals of plasma physics*. 3rd ed., New York: Springer, 2004.
- [16] KELLEY, M. C.; LILEY, B. S.; POTTER, S. *Plasma*. Britannica Academic. 2015. Disponível em: <<http://academic.eb.com/EBchecked/topic/463509/plasma>>. Acesso em: Janeiro. 2018.
- [17] FRIDMAN, A. *Plasma Chemistry*. New York: Cambridge University Press, 2008.
- [18] Unesp. *Propriedades Elétricas do Plasma - Sonda de Langmuir*. Disponível em: <<https://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/sonda.htm>>. Acesso em Janeiro de 2018.
- [19] BRADLEY, J. W.; WELZEL, T. *Physics and phenomena in pulsed magnetrons: an overview*. Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (9), 2009.
- [20] ARNEL, R. D.; KELLY, P. J.; BRADLEY, J. W. *Recent developments in pulsed magnetron sputtering*. Surface & Coatings Technology, p. 158 – 163, 2004.
- [21] SCHILLER, S., et al. *Pulsed magnetron sputter technology*, v. 61, p. 331-337, 1993.

- [22] KELLY, P. J., et al. *Substrate effects during mid-frequency pulsed DC biasing*. Surface and Coatings Technology, 142-144, p. 635-641, 2001.
- [23] KARKARI, S. K.; VETUSHKA, A.; BRADLEY, J. W. *Measurement of the plasma potential adjacent to the substrate in a midfrequency bipolar pulsed magnetron*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, n. 28, p. 21-26, 2003.
- [24] JOUAN, P. Y.; TRICOTEAUX, A.; HORNY, N. *Elaboration of nitride thin films by reactive sputtering*. Rem: Revista Escola de Minas, v. 59, n. 2, p. 225-232, 2006.
- [25] TAKAMURA, K.; ABE, Y.; SASAKI, K. *Influence of oxygen flow ratio on the oxidation of Ti target and the formation process of TiO₂ film by reactive sputtering*. Vacuum, v. 74, p. 397-401, 2004.
- [26] SWINDELLS, I.; KELLY, P. J.; BRADLEY, J. W. *Spatially-resolved optical emission in a bipolar pulsed dc magnetron discharge*. Surface and Coatings Technology, v. 203, p. 391-395, 2008.
- [27] KYUNG, H. N., et al. *Synthesis of high-density MgO films by a novel magnetron sputtering system*. Vacuum, v. 75, n. 1, p. 1-6, 2004.
- [28] SCHROEDER, M. V. F. *Obtenção e caracterização de filmes de aço inoxidável AISI 316 obtidos por pulverização catódica*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2017.
- [29] MUSIL, J.; JAROS, M. *Plasma and floating potentials in magnetron discharges*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, v. 35, 060605, 2017.
- [30] Wu, S. Z. *Dependence of plasma characteristics on dc magnetron sputter parameters*. Journal of Applied Physics, v. 98, 083301, 2005.
- [31] MERLINO, R. L. *Understanding Langmuir probe current-voltage characteristics*. Am. J. Phys., v. 75, n. 12, 2007.
- [32] SAGÁS, J. C.; DUARTE, A. D.; FISSNER, S. F. *Effect of oxygen concentration and system geometry on the current-voltage relations during reactive sputter deposition of titanium dioxide thin films*, v. 85, p. 1042-1046, 2011.

- [33] HOLLAND, L.; SAMUEL, G. *Substrate floating potential characteristics in planar magnetron and ht sputtering systems*. Unit for Plasma Materials Processing, University of Sussex, 1980.
- [34] KARTHIKEYAN, S., et al. *The influence of operating parameters on pulsed DC magnetron sputtering plasma*. Vacuum, v. 85, n. 5, p. 634-638, 2010.
- [35] KELLY, P. J.; BRADLEY, J. W. *Pulsed magnetron sputtering – process overview and applications*. Journal Optoelectronics and Advanced Materials, v. 11, n. 9, p. 1101-1107, 2009.
- [36] BELKIND, A., et al. *Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas*. New Journal of Physics, v. 7, n. 90, 2005.
- [37] NASSER, E. *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*. New York: Wiley-Interscience, 1971.
- [38] DUARTE, D. A., et al. *Control of the substrate temperature using a triode magnetron sputtering system*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., v. 52, n. 3, 2010.
- [39] SAGÁS, J. C.; PESSOA, R. S.; MACIEL, H. S. *Langmuir probe measurements in a grid-assisted magnetron sputtering system*. Braz. J. Phys., v. 48, p. 61–66, 2017.
- [40] SWANN, S. *Magnetron sputtering*. Phys. Technol, v. 19, 1988.
- [41] SWINDELLS, et al. *Influence of substrate conditions on the temporal behaviour of plasma parameters in a pulsed dc magnetron discharge*. New J. Phys., v. 8, n. 47, 2006.