**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO" PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

JOÃO SACCOMAN

# ANÁLISE DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE Nb2O5 POR SPUTTERING REATIVO

Bauru
2023

**João Saccoman**

# ANÁLISE DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE Nb2O5 POR SPUTTERING REATIVO

Defesa apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologias de Materiais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", sob orientação do prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Bauru
2023

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

UNESP – Bauru

Saccoman, João.
Análise do processo de deposição de filmes de $Nb_2O_5$ por
Sputtering reativo/ João Saccoman, 2023
0098 f. : il.

Orientador: José Humberto Dias da Silva

Dissertação (Mestrado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2023.

1. $Nb_2O_5$. 2. Sputtering reativo. 3. Espectroscopia óptica de emissão. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOÃO SACCOMAN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 01 dias do mês de setembro do ano de 2023, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOÃO SACCOMAN, intitulada **Análise do processo de deposição de filmes de Nb2O5 por sputtering reativo**. A Comissão Examinadora foi constituida pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/ Câmpus de Bauru, Prof. Dr. RODRIGO SAVIO PESSOA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, Dr. NILTON FRANCELOSI AZEVEDO NETO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

**AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, pelas graças recebidas e pelas pessoas que colocou em minha vida.

A minha família, pelo apoio, dedicação e por tudo que fizeram durante minha formação para que eu tivesse essa oportunidade e pudesse aproveitá-la.

A minha namorada Lara pelo apoio, motivação e carinho durante essa caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, pela confiança, ensinamentos, por todo apoio fornecido, e por sua amizade.

Aos meus amigos de formação e de laboratório, pelas discussões científicas, momentos de conversa tomado café, pelas dicas e sugestões no decorrer do trabalho, e por sua colaboração no desenvolvimento dessa pesquisa, em especial, Lucas Jorge Affonço, Stevan Brayan de Oliveira, Erick Pizarro Prestes, Luiz Felipe Kaesmarek Pedrini.

Aos professores Rodrigo Sávio Pessoa e Nilton Francelosi Azevedo Neto pelas suas contribuições no exame de qualificação, com discussões científicas e orientações para o trabalho.

A CAPES pelas bolsas recebidas durante o desenvolvimento do projeto, permitindo a continuidade da minha formação profissional.

A FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro ao laboratório, que proporcionou a obtenção de materiais e equipamentos que permitiram o desenvolvimento desse projeto.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”

**Isaac Newton**

SACCOMAN, J. "**Análise do processo de deposição de filmes de $Nb_2O_5$ por Sputtering reativo**". 2023. 98f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2023.


**Resumo**

Filmes de óxido de nióbio são altamente valorizados para aplicações em revestimentos antirreflexo, filtros de interferência óptica, dispositivos eletrocrômicos, sensores de gás e células solares. No grupo de Materiais Avançados (MAv) da UNESP Bauru, esses materiais têm sido objeto de diversos estudos, com destaque para aplicações em células solares e processos fotocatalíticos. Neste contexto, este trabalho centra-se na análise do processo de deposição de filmes de óxido de nióbio, buscando aprofundar a compreensão sobre a influência de cada parâmetro de deposição (fluxo de O2, tempo de deposição, potência de plasma) nas propriedades dos filmes resultantes. As deposições foram conduzidas por meio da técnica de "*RF (Radio frequency) sputtering*" reativo, priorizando a variação do fluxo de oxigênio na mistura Ar+O2. Para a análise do processo, foram executadas medições da taxa de deposição, tensão de descarga, emissões ópticas do plasma e simulações computacionais. Por outro lado, os filmes depositados foram examinados usando difração de raios-X, bem como medidas de transmitância e refletância óptica. Essas análises buscaram correlacionar as condições de deposição às propriedades físicas dos filmes. Entre os principais achados, destaca-se o mapeamento do regime de deposição e suas condições específicas, identificando as transições de regime (de metálico para oxidado). Estas transições foram marcadas por alterações expressivas na tensão de descarga e nas emissões de plasma dentro de intervalos específicos de fluxo. As caracterizações apontam para filmes amorfos de alta transparência no regime oxidado e filmes mais opacos no regime metálico, com variações notáveis em suas propriedades ópticas. Dada a importância dessas observações e sua correlação com a literatura existente sobre as propriedades dos filmes, torna-se evidente a necessidade de um controle meticuloso das condições de deposição, reforçando a relevância de se estudar o processo de deposição para a adequada seleção de parâmetros.



**Palavras chave:** $Nb_2O_5$; Sputtering reativo; Espectroscopia óptica de emissão

SACCOMAN, J. "**Analysis of the deposition process of Nb2O5 films by Reactive Sputtering**". 2023. 98f. Dissertation (Postgraduate Program in Science and Technology of Materials) – UNESP, Faculty of Sciences, Bauru, 2023.

## Abstract

Niobium oxide films hold significant promise for applications including anti-reflective coatings, optical interference filters, electrochromic devices, gas sensors, and solar cells. At the Advanced Materials Group (MAv) of UNESP Bauru, extensive research has been conducted on these materials, particularly in the domains of solar cells and photocatalytic processes. This study focused in the deposition process of niobium oxide films. The objective is to elucidate the influence of each deposition parameter on the resulting film properties. The deposition process employed the reactive RF sputtering technique, emphasizing the modulation of oxygen flux. Analysis included measurements of deposition rate, discharge voltage, plasma optical emission, and computational simulations. The films obtained were scrutinized using X-ray diffraction, along with optical transmittance and reflectance measurements. This analysis was designed to draw connections between the deposition conditions and the inherent physical properties of the films. Notably, one of the primary outcomes was the delineation of the deposition regime and the conditions under which it operates. This included identifying transitions from metallic to oxidized states, which were marked by pronounced shifts in discharge voltage and plasma emissions within specific flow ranges. Characterization revealed the presence of amorphous films, which exhibited high transparency in the oxidized state, contrasted by the opacity of films in the metallic state. These films also demonstrated notable variances in their optical properties. Given these observations and their correlation with existing literature on film properties, it's evident that meticulous control of deposition conditions is pivotal. This underscores the importance of a comprehensive understanding of the deposition process when selecting the optimal parameters for use.

**Keywords**: Nb2O5; Reactive sputtering; Optical emission spectroscopy.

## Sumário


1. INTRODUÇÃO ..... 1

2. FUNDAMENTAÇÃO ..... 6

3. TÉCNICAS UTILIZADAS ..... 9

3.1 MAGNETRON SPUTTERING REATIVO ..... 9

3.2 EMISSÕES ÓPTICAS DO PLASMA ..... 16

3.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SPUTTERING (RSD2013). ..... 21

3.4 TRANSPORTE DE ÍONS NA MATÉRIA (TRIM) ..... 24

3.5 ESPECTROSCOPIA UV/VIS-NIR ..... 25

4. MATERIAIS E MÉTODOS ..... 27

4.1 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES E REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS ..... 27

4.2 MEDIDAS DE EMISSÃO ÓPTICA DO PLASMA ..... 31

4.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SPUTTERING (RSD2013 E SRIM) ..... 34

4.4 MEDIDAS DE TAXA DE DEPOSIÇÃO ..... 38

4.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ÓPTICOS USANDO MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA UV/VIS-NIR ..... 40

4.6 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) ..... 44

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 45

5.1 ANÁLISE DOS FILMES DEPOSITADOS ..... 45

5.1.1 MEDIDAS DE DRX DOS FILMES DE $NB_2O_5$ ..... 45

5.1.2 MEDIDAS DE T% E R% DOS FILMES DE NB2O5 ..... 47

5.2 ANÁLISE DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ..... 56

5.2.1 EXPERIMENTO I: CARACTERIZAÇÃO E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE SPUTTERING DE FILMES DE ÓXIDO DE NIÓBIO VARIANDO A POTÊNCIA DE DEPOSIÇÃO PARA FLUXOS FIXOS DE $O_2$ ..... 56

5.2.2 EXPERIMENTO II: CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE SPUTTERING DE FILMES DE ÓXIDO DE NIÓBIO VARIANDO O FLUXO DE $O_2$ ..... 62

5.2.3 EXPERIMENTO III: CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO COM PARÂMETROS FIXOS E VARIAÇÃO TEMPORAL ..... 74

6. CONCLUSÕES ..... 91

7. REFERÊNCIAS ..... 93

# 1. Introdução

Os filmes de óxido de nióbio são de grande interesse em diversas aplicações, com relatos na literatura sobre seu uso no desenvolvimento de dispositivos e tecnologias devido suas propriedades físicas e químicas[1–4].

Dentre suas aplicações, duas que são estudadas pelo Grupo de Materiais Avançados (MAv) da Unesp são as células solares e dispositivos fotocatalíticos, os quais servem de ótimos exemplos de como as condições de deposição interferem no funcionamento dos dispositivos nos quais esse material é aplicado.

Referente as células solares, com a crescente demanda energética e a busca por fontes de energia renovável, a utilização da energia fotovoltaica se apresenta como uma ótima solução. Essa tecnologia vem sendo estudada e aprimorada nas últimas décadas com diversos tipos de dispositivos sendo desenvolvidos, como as células de silício, as células CIGS (Cu(In,Ga)Se2), DSSC (Células solares sensibilizadas por corante - dye sensitized solar cell) e as células solares de perovskita[5]. Essas últimas tem um grande apelo tecnológico devido ao seu desenvolvimento acelerado nos últimos 10 anos[1].

Essas células tem apresentado uma eficiência de conversão de energia que chega a cerca de 24% [6]. Além disso, essas células possuem como vantagem a facilidade de fabricação, além de possuir uma forte absorção solar e baixas taxas de recombinação de portadores[7]. No entanto, esses dispositivos apresentam ainda algumas limitações, como por exemplo, os problemas de estabilidade térmica e de exposição longa em ar que ainda não foram totalmente resolvidos, relacionados a degradação[8]. Além disso, os estudos desenvolvidos até o momento possuem um foco maior na perovskita e no HTL (hole-transporting layer – camada transportadora de buracos) e suas propriedades, com o HBL (hole-blocking layer– camada bloqueadora de buracos) sendo pouco estudado[1].

Dentre os materiais mais utilizados como HBL estão os filmes de $TiO_2$, no entanto, a transferência de elétrons entre a perovskita e o anodo é algo desafiador, e o uso de $TiO_2$ mesoporoso oferece uma solução parcial, reduzindo a resistência de contato para a transferência direta de elétrons devido à maior área de superfície. Outra solução proposta é o uso de PCBM, que possui uma condutividade maior, no entanto o alto custo é um limitante. Nesse contexto, o uso de filmes de $Nb_2O_5$ se torna uma alternativa viável, com estudos na literatura indicando melhorias nas propriedades das células solares de perovskitas com a adoção desse material[1,9–11].

Suas propriedades são muito dependentes das condições em que é depositado. Com variações pequenas de parâmetros é possível obter filmes com propriedades ópticas e elétricas muito distintas[12]. Assim, um controle refinado das condições de produção desses filmes é necessário para aprimorar suas propriedades e, consequentemente, aprimorar as propriedades das células solares que utilizam esse material como HBL.

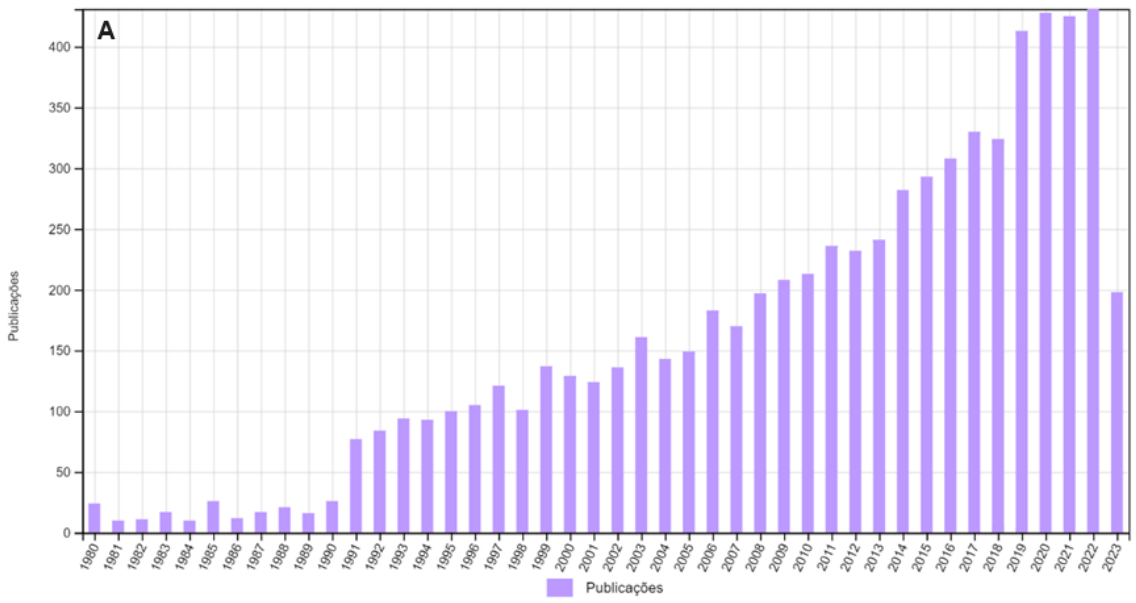
Referente a aplicação fotocatalítica de filmes de óxido de nióbio, esse material é foco de interesse de estudos sobre fotocatálise devido a suas características, tais como ser tipicamente não tóxico, ecologicamente correto e exibir forte capacidade de oxidação, sendo aplicado na conversão fotocatalítica de resíduos plásticos, ativação de hidrocarbonetos, fotorredução de $CO^2$, dentre outras. [13]

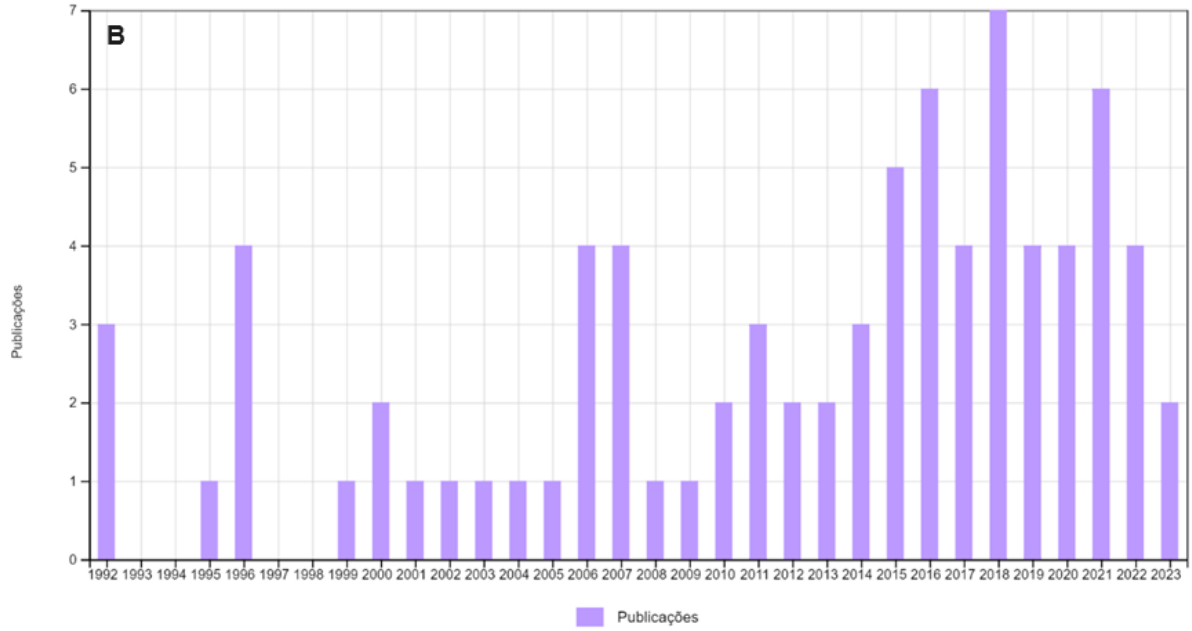
Nesse sentido, as propriedades físicas e químicas desse material são responsáveis por modificações significativas na sua propriedade fotocatalítica, como por exemplo, sua estrutura, com relatos na literatura de $Nb_2O_5$ com baixa cristalinidade, cuja degradação total de rodamina-B no $Nb_2O_5$ pseudohexagonal é de 97%, enquanto que no $Nb_2O_5$ ortorrômbico é de 57%. Outros relatos associam a eficiência fotocatalítica dos óxidos de nióbio com a quantidade de vacâncias de oxigênio, devido ao fato da eficiência de recombinação de portadores de carga ser alterada

com a concentração de vacâncias de oxigênio, implicando uma concentração ótima de vacâncias de oxigênio nos fotocatalisadores à base de Nb2O5 em fotocatálise.[13,14]

Assim, tem-se que o mapeamento do processo de deposição de filmes pela técnica de sputtering permite desenvolver novos materiais ou aprimorar tecnologias já existentes, baseado nos parâmetros utilizados e sua influência no processo de crescimento dos filmes.

Visando compreender melhor o papel e importância dos óxidos de nióbio no contexto científico atual, foi realizado um levantamento bibliográfico na plataforma *Web of Science* sobre o número de artigos publicados sobre esse material por ano. Assim tem-se na figura 1a o número de artigos publicados com a palavra-chave "Niobium oxide" por ano, a figura 1b apresentado o número de publicações associadas as palavras-chave "*Niobium oxide*" e "plasma", e por fim, a figura 1c apresenta o número de publicações associadas as palavras-chave "*Niobium oxide*" e "*sputtering*".





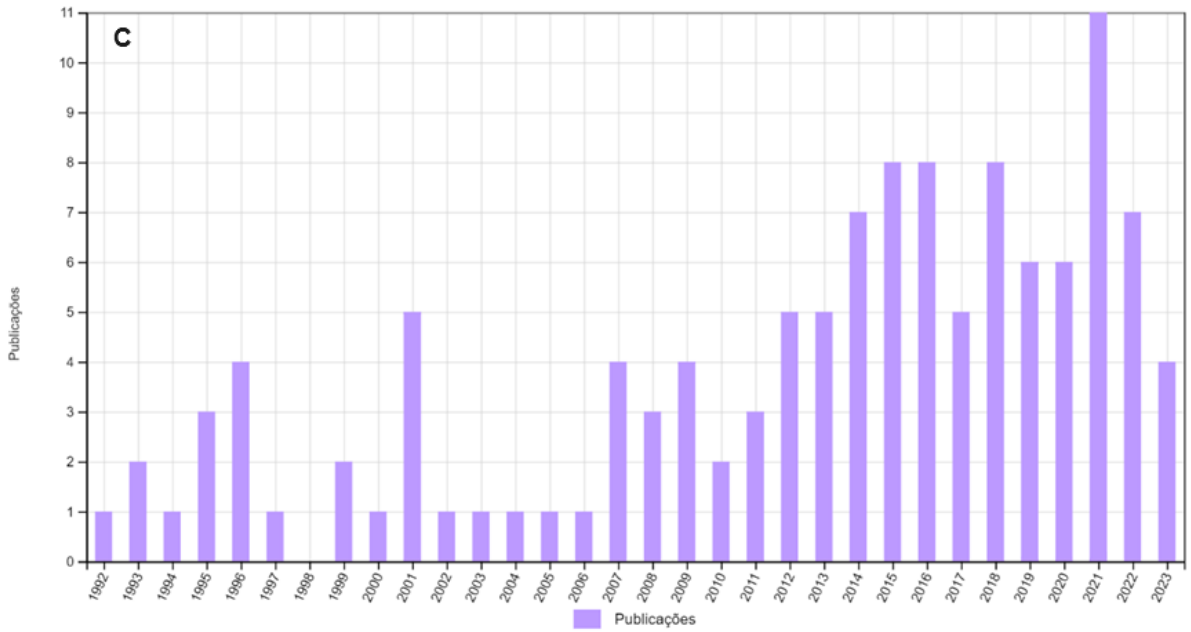




**Figura 1.** Número de publicações relatadas pela plataforma Web of Science para as palavras-chave “Niobium oxide (1a), “niobium oxide” e “plasma” (1b), e “niobium oxide” e “sputtering” (1c).

Com esses resultados de pesquisa foi possível identificar um interesse crescente por esse material nos últimos anos, com mais 400 artigos publicados por ano desde 2019. No entanto,

quando analisamos os artigos publicados relacionando os óxidos de nióbio com processos a plasma ou a técnica de sputtering, uma pequena parcela dessa produção científica analisa esse material associado a essas técnicas, indicando um campo de estudo pouco explorado, e com grande potencial de desenvolvimento.

Com isso tudo isso, pode-se definir os objetivos do presente trabalho, sendo o objetivo principal o mapeamento e compreensão do processo de deposição de filmes de óxido de nióbio; tendo ainda como objetivos secundários analisar o processo de deposição baseado na variação de fluxo de oxigênio do ponto de vista experimental (caracterizações do processo tais como medidas de taxa, tensão de descarga e emissão do plasma); teórico (com uso das simulações e modelagem do processo de sputtering); e caracterização de algumas propriedades dos filmes (com medidas de difração de raios-X e caracterizações ópticas) interligando as caracterizações do plasma e das condições de oxidação do alvo com as propriedades ópticas dos filmes.

## 2. Fundamentação

O nióbio é um metal, macio, dúctil, de elevado ponto de fusão (2468ºC)[15] e que é resistente à corrosão devido à formação de uma película superficial de óxido, chamada de camada de passivação. Pertencente ao grupo 5 da tabela periódica, com número atômico 41. Possui distribuição eletrônica [Kr] $4d^3$ $5s^2$, com seu estado de oxidação podendo variar de +5 a -1, sendo o +5 mais comum.[2,15,16] Atualmente, o nióbio metálico é implementado principalmente em ligas metálicas, no entanto, muitos estudos trabalham também com o pentóxido do nióbio ($Nb_2O_5$) visando sua aplicação em dispositivos tecnológicos (tais como células solares, dispositivos eletrocrômicos, sensores de gás, e fotocatálise).[15]

Devido a sua grande variação de estados de oxidação possíveis, o óxido de nióbio pode adquirir diversas estequiometrias, sendo as mais conhecidas o monóxido de nióbio (NbO), bióxido de nióbio ($NbO_2$) e o pentóxido de nióbio ($Nb_2O_5$).[4]

O NbO possui coloração acinzentada, e propriedades elétricas que o assemelham a um condutor. Moléculas de NbO tendem a se organizar em uma estrutura cúbica de face centrada (CFC).[4]

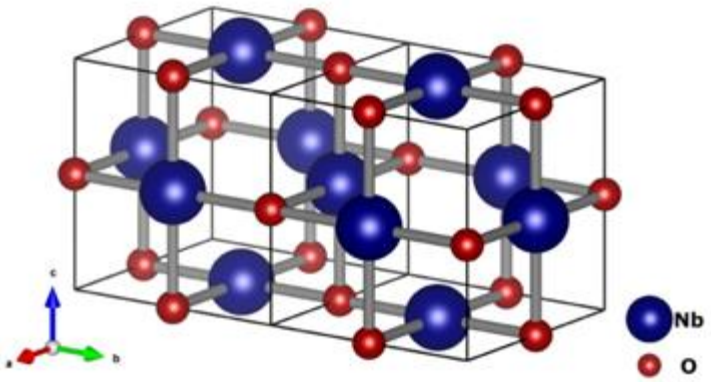



**Figura 2.** Estrutura cristalina cúbica de face centrada do NbO. Adaptado de Nico et al[4]

O $NbO_2$ é um semicondutor, tipo n, de *bandgap* indireto de 0,7 eV. Essa estequiometria é difícil de ser obtida, considerando que é uma fase de transição entre o NbO e o $Nb_2O_5$. Assim, é muito comum que uma parte da amostra de $NbO_2$ ser formada por NbO ou $Nb_2O_5$. De maneira geral, o $NbO_2$ é obtido com o controle da oxidação do Nb ou NbO, ou redução do $Nb_2O_5$.[4]

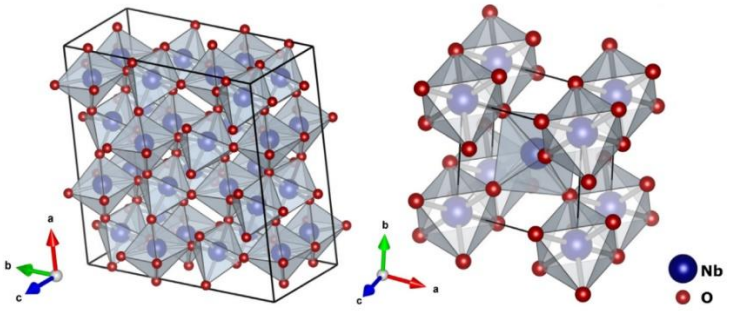



**Figura 3.** Estrutura cristalina do NbO2 (a) tetragonal e (b) rutilo. Adaptado de Nico et al[4]

Já o $Nb_2O_5$ é um semicondutor tipo n com estado de carga +5, e bandgap que varia de 3 a 3,4 eV. É a estequiometria com melhor estabilidade química, e apresenta menor condutividade elétrica em relação ao NbO e $NbO_2$. Dentre as principais fases cristalinas obtidas, tem-se a *pseudohexagonal (TT-$Nb_2O_5$), ortorrômbica (T-$Nb_2O_5$), tetragonal (M-$Nb_2O_5$)* e *monoclínica (H-$Nb_2O_5$)*. É um material com alto índice de refração, baixa absorção óptica na região do visível, além de alta resistência à corrosão. Esse material é muito utilizado em revestimento anti-reflexo, filtro de interferência óptica, dispositivos eletrocrômico, sensores de gás, e células solares[2,4,17].

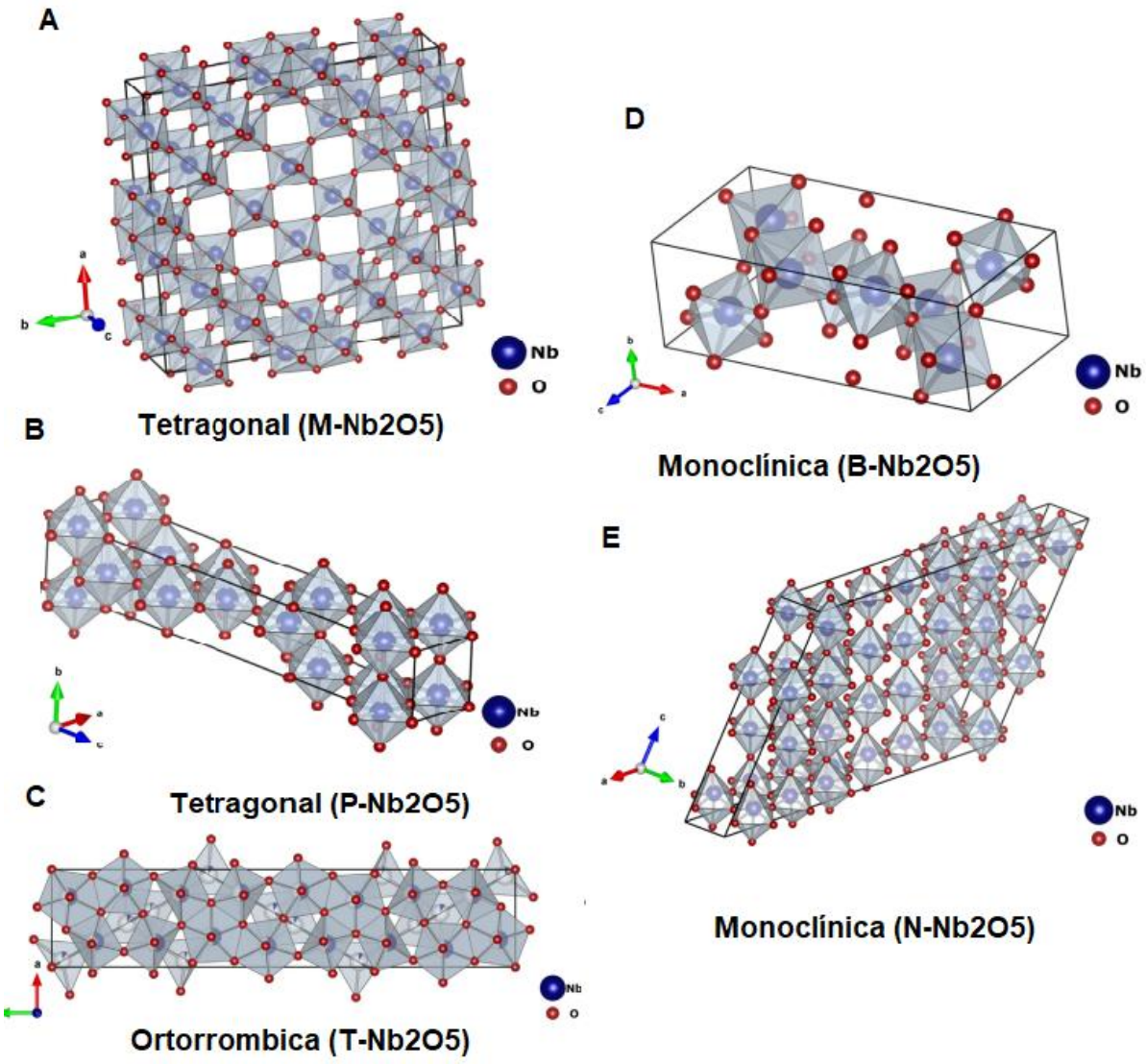



**Figura 4.** Estrutura cristalina do Nb2O5, tetragonal (a) e (c), ortorrômbica (c), e monoclínica (d) e (e) Adaptado de Nico et al[4]

# 3. Técnicas utilizadas

## 3.1 Magnetron Sputtering Reativo

O processo de *sputtering* consiste na ejeção de átomos da superfície de um alvo, ocasionada pela transferência de momento linear decorrente de colisões de íons de um gás com uma superfície do mesmo[18,19] . Para realizar o processo de sputtering é necessária uma câmara (a qual deve ser mantida em vácuo), onde tem-se um alvo e um porta substratos. Para realizar o processo deve-se injetar um gás inerte (mantido a baixa pressão), e aplicar uma diferença de potencial entre o alvo (cátodo) e o porta substrato (ânodo).

Inicialmente o gás de trabalho é ionizado por descargas elétricas, onde elétrons são liberados pela superfície do alvo fornecidos pela fonte (conforme figura 5a).

Assim são gerados íons do gás de trabalho, que são atraídos pela carga negativa do alvo, e portanto, são acelerados em sua direção. Além disso, devido ao processo de ionização dos átomos de argônio, elétrons são liberados na descarga de modo a contribuir na sustentação do plasma (figura 5b).

Os íons atraídos pelo alvo colidem com sua superfície e durante essa colisão, os íons de argônio podem gerar vários efeitos, como uma movimentação dos átomos da superfície ou mesmo a implantação iônica no alvo[18], no entanto, os dois principais fenômenos gerados que são de interesse na produção de filmes é o processo de *sputtering* e a emissão de elétrons dos átomos da superfície do alvo (figura 5c), os quais são conhecidos como elétrons secundários, e são responsáveis por auxiliar na manutenção da descarga.

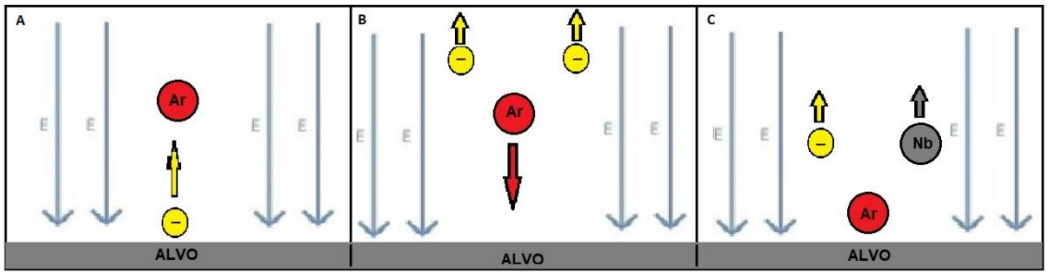



**Figura 5.** Esquema simplificado do processo de sputtering. A) Emissão de elétrons da superfície do alvo. B) Processo de ionização do Argônio. C) Processo de ejeção de material da superfície do alvo devido a colisão do íon de Argônio.

Usando a técnica de sputtering, pode-se depositar filmes compostos, contendo elementos do(s) alvo(s) e elementos da fase gasosa, sendo este proveniente da utilização de um gás reativo durante o processo (o que confere o nome sputtering reativo).

Os substratos ficam posicionados de maneira a coletar o fluxo de átomos que emergem do alvo, para formar o filme. A estrutura e morfologia dos filmes, assim como suas demais propriedades, dependem principalmente dos parâmetros de deposição, tais como potência de deposição, temperatura dos substratos, pressão na câmara, fluxo de gás reativo, dentre outros.

Os filmes depositados por sputtering geralmente apresentam boa aderência aos diferentes tipos de substratos. Isso é causado pela incidência energética de átomos e moléculas com energias cinéticas significativamente maiores que as energias provenientes de processos térmicos [18,19]. Isso se deve à energia ganha pelas partículas carregadas na presença do campo elétrico existente no sistema. Essa energia aumentada promove as ligações químicas entre as espécies incidentes na superfície dos filmes em crescimento, aumentando a coesão entre o filme formado e os substratos[18,20].

Nos sistemas de sputtering tem-se a possibilidade de utilizar dois tipos de fontes de tensão: as fontes DC e as fontes de radio-frequência (RF). As fontes DC (Direct current) são utilizadas com alvos metálicos, porém, não são recomendadas para a utilização de alvos

isolantes, pois é provável que ocorra o acúmulo de carga na superfície do mesmo, o que reduzirá a eficiência do processo de sputtering, ou mesmo interromperá a descarga. Assim, para alvos isolantes é recomendado o uso de fontes de radiofrequência. Essas fontes geralmente operam na faixa dos 13,6 MHz, alternando a polaridade do alvo, o que evita o acúmulo de carga. Dessa forma, as fontes RF são as mais versáteis, permitindo a deposição utilizando todos os tipos de alvo.

Existe também o magnetron sputtering , que são sistemas nos quais imãs permanentes são fixados no interior dos alvos. A presença desses magnetos em geometrias apropriadas gera um campo magnético que confina os elétrons próximos a superfície do alvo, o que aumenta a probabilidade de colisão com átomos do gás inerte e torna o processo de sputtering mais eficiente, além de permitir a deposição em pressões menores do que o sputtering convencional [18,19,21].

A potência de deposição utilizada é um dos fatores que mais influenciam no processo de deposição. De modo geral, quanto maior a potência aplicada, maior será a taxa de crescimento dos filmes, tendo em vista que a corrente elétrica liberada no plasma será maior, e assim, mais íons se chocam com o alvo por unidade de tempo. A equação 1 quantifica a eficiência de sputtering (*sputtering yield*), $Y_s$, definida como a relação entre o número médio de átomos ejetados para cada íon energético incidente:

$$Y_S = \frac{4.2\alpha Sn(\varepsilon)}{\Delta_S H} \text{ (átomos/íon) (Equação 1)}$$

na qual α é função das massas das partículas incidente e ejetada, Sn (ε) é o potencial de frenagem nuclear, e ε é a energia da partícula incidente[18,19]. Vemos que $Y_s$ depende inversamente da entalpia de sublimação, $\Delta_s H$. Quando alvos metálicos, tais como Ti, Co, Ta, Nb, são utilizados, a entalpia de sublimação é baixa, o que facilita a ejeção dos átomos. Ao adicionar $O_2$, $N_2$, ou

outros gases reativos, a entalpia de sublimação das primeiras camadas do alvo torna-se muito maior, diminuindo fortemente $Y_s$. [18,20] A tabela 1 indica valores de sputtering yield simulados utilizando o TRIM[22], aplicando o modelo de Malherbe (1986)[23] para o cálculo das energias de ligação superficiais, utilizando os dados fornecidos por Kubart et al (2010)[24].

**Tabela 1** – Valores de sputtering yield simulados com o TRIM, utilizando os valores de energia de ligação fornecidos por Kubart (2010)[24] e aplicando o modelo de Malherbe (1986)[23].

| Energia do íon (eV) | Sputtering yield do $Nb_2O_5$ (átomos/íon) | Sputtering yield do $NbO_2$ | Sputtering yield do NbO |
|---|---|---|---|
| 100 | 0,06 | 0,103 | 0,149 |
| 125 | 0,087 | 0,135 | 0,186 |
| 150 | 0,112 | 0,155 | 0,222 |

Quando se tem um regime de deposição somente com o gás inerte ou com uma quantidade muito pequena de gás reativo, a entalpia de sublimação do alvo se mantem baixa e Ys mantém-se alto, o que tende a gerar uma alta taxa de deposição pois mais material é ejetado do alvo. Essa condição é conhecida como regime metálico[18,20].

Entretanto, a taxa de crescimento dos filmes também depende fortemente da presença de gases reativos. Conforme o fluxo de gás reativo inserido no processo aumenta, sua pressão parcial também sofre um aumento, o que leva a uma tendência de aumentar a entalpia de sublimação das camadas superficiais do alvo, o que tende a reduzir a taxa de deposição até o ponto em que ocorre uma queda abrupta. Nesse ponto tem início o regime de deposição conhecido como oxidado, no qual há considerável contaminação da superfície do alvo com a espécie reativa introduzida, resultando em um valor de sputerring yield menor. Isso ocorre quando a taxa de ejeção de composto da superfície do alvo é menor do que a taxa de formação de composto, até que a superfície do alvo se encontre majoritariamente recoberta por uma camada constituída pelo metal reagido com a espécie reativa, situação na qual essas taxas se igualam.

A magnitude da influência do gás reativo no processo de deposição depende principalmente de dois fatores: a quantidade de gás reativo inserido no processo, e o chamado “sticking coefficient" (ou “coeficiente de aderência”) do gás reativo no metal.

Sobre a quantidade de gás reativo inserido no processo, tem-se uma relação com a pressão parcial de gás reativo. O “fluxo molecular incidente” (Ji), que representa o número de moléculas que incidem sobre uma dada área por unidade de tempo, é diretamente proporcional à pressão parcial do gás, e pode ser calculado com a equação 2 abaixo.

$$Ji = 3{,}51 * 10^{22} * \frac{p}{\sqrt{M*T}} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde Ji (moléculas/($cm^2$.s)), “p” (Torr) é a pressão parcial do gás; M é a massa molar do gás (g), e T a temperatura do gás (K). Assim, quanto maior for o fluxo de gás reativo utilizado, maior será a pressão parcial de gás reativo no processo, e com uma maior pressão parcial, maior será a taxa de átomos e/ou moléculas de gás reativo colidindo com o alvo.

No entanto, a influência do gás reativo não se limita apenas a sua quantidade, mas também a sua ligação química com a superfície do alvo, onde materiais mais reativos sofrem maior influência do que materiais menos reativo àquele gás reativo utilizado.

Nesse sentido tem-se o coeficiente de aderência , que refere-se à probabilidade de moléculas que chegam na superfície reagirem e serem incorporadas ao filme, e pode variar de 1 a menos de 0,001 (ou mesmo zero), a depender do material depositado no substrato e do gás reativo utilizado.[18]

Essa mudança do regime de deposição ocorre de maneiras distintas se o fluxo de gás reativo está sendo aumentado ou reduzido. Se o fluxo estiver sendo aumentado, devido ao processo de deposição em regime metálico, o metal depositado nos substratos e na câmara de deposição consumirá parte desse gás reativo, e será necessário um suprimento maior de gás

para tornar o alvo oxidado. Porém, se o fluxo de gás reativo estiver sendo reduzido a partir de uma condição de alto fluxo, o metal nas paredes internas da câmara e demais superfícies já está reagido, assim como a superfície do alvo, e será necessária uma redução grande do fluxo de gás reativo para o processo retornar ao regime metálico. Assim, a região de mudança de regime apresenta um comportamento de histerese, se comportando de maneiras distintas se o fluxo de gás reativo está sendo aumentado ou reduzido[25,26]. A figura 6 adaptada [18] traz uma representação desse efeito.

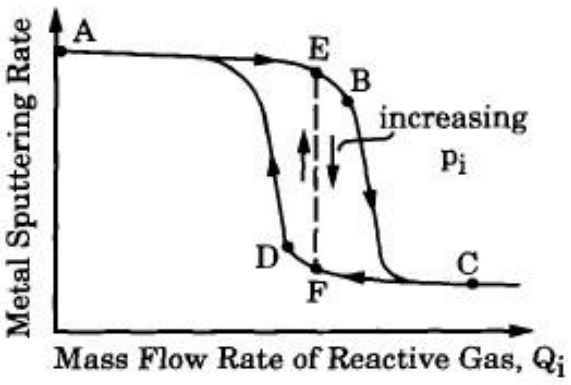



**Figura 6.** Comportamento de histerese da taxa de ejeção de metal da superfície do alvo em função do fluxo de gás reativo inserido no processo. Adaptado (SMITH,1995)[18].

.

Nesse sentido é importante ressaltar a influência da pressão de oxigênio na dinâmica do plasma. Quando os íons colidem, podem ejetar elétrons dos átomos da superfície do alvo, os chamado elétrons secundários. A taxa com a qual esse elétrons são ejetados depende fortemente da presença de gases reativos, o que altera a tensão de auto polarização do plasma do processo [27]. Assim sendo, existe uma relação entre a emissão de elétrons secundários do alvo e a tensão $V_{min}$ (tensão mínima necessária para sustentar a descarga do magnetron), dada pela equação 3 abaixo.

$$Vmin = \frac{W_0}{E(p)\gamma_{ISEE}\varepsilon_i\varepsilon_e} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde $W_0$ é a energia de ionização efetiva do íon incidente; $\varepsilon_i$ é a eficiência de coleta de íons; εe é o número máximo de íons Vmin/W0 que pode ser produzido em média pelo elétron primário antes de ser perdido do sistema; $\gamma_{ISEE}$ é coeficiente de emissão de elétrons secundária induzida por íons; e E(p) é a probabilidade efetiva de ionização de gás. Ambos $\varepsilon_i$ e $\varepsilon_e$ estão próximos da unidade para o magnetron sputtering [27], e se assumirmos uma probabilidade de recaptura independente do material e mantivermos a pressão constante, o fator E(p) na Eq 3 permanece constante [28].

Assim, a tensão de descarga possui relação com o estado de oxidação do alvo, e isso influência a dinâmica de deposição de várias formas. A primeira é o sputtering yield, que é modificado devido ao aumento da entalpia de sublimação do alvo (o que tende a reduzir seu valor), e em paralelo, ocorre um aumento da energia cinética dos íons, devido ao aumento da tensão da descarga para o caso do nióbio (o que tende a aumentar o valor do sputtering yield). Outro fator que sofre essa influência é a chamada "corrente iônica", que possui um papel fundamental na dinâmica do processo. Essa corrente iônica é, por definição, o número de íons que colidem na superfície do alvo por unidade de tempo (íons/segundo), e pode ser calculada seguindo a equação 4 abaixo.[29]

$$I+= \frac{I}{(1+\gamma e)} \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde "I+" é a corrente iônica; "I" é a corrente de descarga medida e "γe" é o coeficiente de emissão de elétrons secundários.

Temos portanto, que quanto maior for o coeficiente "γe", menor será a corrente de íons para o alvo, o que associado a mudança do sputtering yield, modificará a taxa de ejeção de material do alvo, e como consequência, seu estado de oxidação. Assim, é importante notar a complexidade da dinâmica de deposição, e o papel da emissão de elétrons secundários, que pode ser observada por meio da tensão de descarga.

Assim, acompanhar a tensão de auto polarização do plasma pode auxiliar na compreensão das condições de deposição, além de fornecer dados importantes para a simulação do processo de deposição, onde a pressão parcial de oxigênio afetará tanto o processo de deposição quanto o produto obtido.

Portanto é importante ter um controle refinado do fluxo de oxigênio, já que uma alta taxa de deposição é importante para a produção em larga escala. Além disso, como a condutividade dos filmes de Nb2O5 depende fortemente da presença de vacâncias de oxigênio[12], esse controle permite obter filmes com alta condutividade, porém mantendo uma transparência elevada, combinação essa que torna esse material promissor para aplicações em células solares, por exemplo.

## 3.2 Emissões Ópticas do Plasma

Por ser o sputtering reativo um processo baseado em plasma, analisar as emissões ópticas geradas durante o processo pode fornecer informações importantes sobre os fenômenos envolvidos com a produção dos filmes. As emissões ópticas em plasmas gasosos são produzidas pelas transições entre níveis eletrônicos de átomos ou moléculas excitadas[30–32]. As excitações nos plasmas de deposição são produzidas principalmente pela colisão de elétrons energéticos com os átomos ou moléculas presentes no processo[19].

As frações de espécies do plasma que são excitadas eletronicamente em estados ópticos que emitem luz tem forte relação com a função de distribuição de energia dos elétrons do plasma [33]. A intensidade da emissão óptica é determinada tanto pela densidade de espécies do plasma envolvidas quanto pela função de distribuição de energia dos elétrons. Como a maioria das mudanças de parâmetros influenciam tanto a densidade de espécies quanto a função de distribuição de energia dos elétrons, geralmente não se pode usar de maneira direta a

intensidade das emissões no plasma como monitor da densidade de espécies no plasma [30,34]. Para contornar esse problema utilizamos uma variação do método proposto por Coburn e Chen [30].

No referido método, os autores empregaram o gás nobre argônio (Ar) adicionado à mistura de $CF_4$+$O_2$ do plasma. Em nosso caso o Ar utilizado como gás de trabalho também foi usado como referência, e por isso,o Ar estará em proporções muito maiores do que do artigo de Coburn e Chen, porém usaremos, como hipótese de análise, critérios semelhantes ao desses autores. Uma das ideias sugeridas por esses autores que foram aproveitadas aqui é a de que, caso as linhas do gás referência e do gás mensurado possuam energias do estado excitado próximas, o mesmo conjunto de elétrons que promove a emissão de uma espécie promoverá a emissão da outra espécie, o que diminui a dependência da distribuição de elétrons no plasma, a qual atualmente não temos meios para medir.

Nesta área a técnica convencional de análise é conhecida como actinometria[30–32]. É muito eficaz para análises qualitativas, no entanto, existem trabalhos que discutem sua validade e precisão em análises quantitativas [35].

Assim, se faz necessário certo cuidado ao estudar as emissões ópticas do plasma, mesmo aquelas com base na actinometria, sendo necessária uma análise mais aprofundada e cuidadosa da técnica, do processo, e das linhas de emissão escolhidas. Entretanto, isso pode ajudar a evidenciar características do processo de deposição e servir de ferramenta na interpretação do processo de crescimento dos filmes. Essa técnica permite caracterizar in situ o crescimento dos filmes. No presente trabalho, não foi utilizada essa técnica nos moldes tradicionas, com o uso das razões das emissões servindo apenas como ferramenta de análise qualitativa, visando apenas observar a tendência das emissões.

Uma das dificuldades de utilizar esses métodos (tanto a actinometria tradicional quanto

a análise do presente trabalho) é na determinação das linhas de emissão a serem utilizadas, já que obter linhas de emissão de diferentes elementos que possuam caracteristicas similares e que sejam possiveis de observar com o equipamento disponível e nas condições utilizadas não é algo simples. Assim, foi feita  uma busca por artigos que aplicam a espectroscopia de emissão óptica (OES) em plasmas de nióbio com atmosfera de $Ar+O_2$. Um dos principais trabalhos encontrados é o de Hála et al. (2012) [36].

No referido artigo, os autores analisam o comportamento reativo de deposições de óxido de nióbio utilizando o magnetron sputtering por impulso de alta potência (High power impulse magnetron sputtering - HiPIMS) e magnetron sputtering com potência de pulso modulado (modulated pulse power magnetron sputtering - MPPMS), comparando os resultados com os obtidos por magnetron sputtering de corrente continua (DCMS). Um das questões apresentadas é em relação a estabilidade e controle do processo de deposição, com uma ambiguidade nos relatos encontrados na literatura. Nesse sentido os autores utilizam da tecnica de OES para caracterizar a evolução temporal do processo de deposição e estimar a composição do plasma. Para isso os autores monitoram linhas de emissão do oxigênio, argônio e nióbio. Para o óxigênio foi monitorada a linha de 777,54 nm, referente ao oxigênio atômico excitado; já para o argônio são monitoradas as linhas de 811,53 nm do argônio excitado e a linha de 442,6 nm do $Ar^+$; por fim, para o nióbio são monitoradas as linhas de 466,38 nm do nióbio excitado, a linha de 313,08 nm para o $Nb^+$ e a linha de 245,70 nm do $Nb^{2+}$ [36]. O uso dessas linhas de emissão para analise temporal do processo de sputtering permite identificar como a condição do plasma varia durante os pulsos. Por exemplo, no caso da deposição por HiPIMS, os autores separam os pulsos em partes, com cada uma apresentando um comportamento caracteristico das emissões, onde na primeira etapa tem-se um salto nas emissões de todas as espécies, com uma queda gradual nas emissões de todas as espécies no

segundo intervalo do pulso, mesmo com a conrrente de deposição mantida quase estável. Por fim, no último intervalo de tempo do pulso observaram que as emissões continuam decaindo com a redução da corrente de deposição, com a exceção das linhas de emissão do nióbio neutro (excitado), que aumenta até o final do pulso. Isso, segundo os autores, indica um aumento na quantidade de nióbio metálico no plasma (devido ao alvo retornar para um regime metálico), que reduz a energia média dos elétrons por possuir energias de excitação menores do que o argônio. Além disso, a presença do nióbio no plasma gera uma rarefação do gás de trabalho. A figura 7 adaptada[37] apresenta alguns dados obtidos por Hála et al (2012) para ilustrar esse efeito.

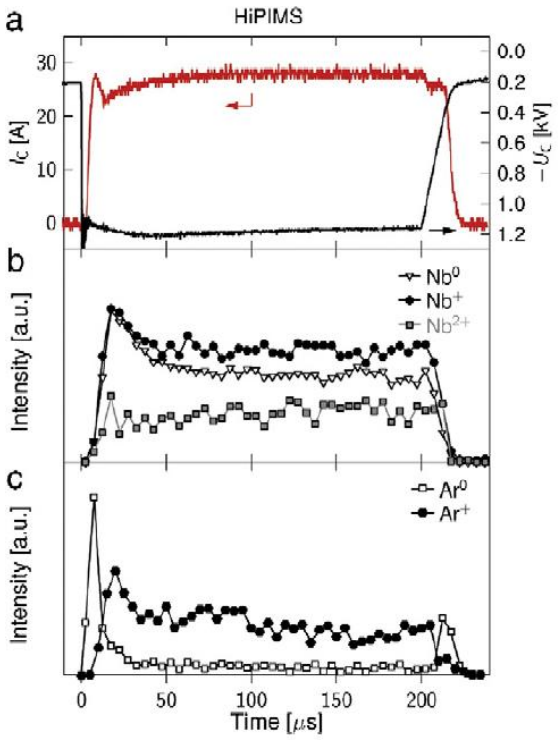



**Figura 7 –** Dados de (a) corrente, tensão, (b) emissão do nióbio e do (c) argônio em função do tempo para um pulso de HiPIMS. Adaptado de Hála et al (2012)[36].

Outro aspecto interessante de ser mencionado é a relação entre a tensão de bias e as emissões do nióbio. Para o caso da deposição por HiPIMS foram obervadas várias linhas de emissão do $Nb^{2+}$, já para a deposição em MPPMS foram observadas várias linhas de emissão

do $Nb^+$ e por fim nas deposições de DCMS só foram observadas linhas de emissão do Nb neutro. Em paralelo tem-se que nas deposições de HiPIMS foram obtidas tensões da ordem de de 1200 V, enquanto que nas deposições por MPPMS e DCMS foram obtidas tensões da ordem de 500 V e 360 V respectivamente.

Referente ao DCMS, os autores comentam sobre o fato de não conseguirem captar linhas de emissão do nióbio quando utilizaram fluxo grande de oxigênio, e que as intensas emissões do argônio indicam que a energia média dos elétrons está elevada, e que isso está relacionado coma pequena quantidade de nióbio no plasma (baixo sputtering yield do composto na superficie do alvo), assim, existe uma quantidade menor de átomos de nióbio que podem ser excitados, o que faz com que uma fração maior dos elétrons não perca energia devido a colisões com átomos de metal. Isso por consequencia faz com que aumente a quantidade de elétrons energéticos o suficiente para promover as excitações do argônio, e por consequencia, aumenta suas emissões.

Além disso, os autores discutem a questão da emissão de elétrons secundários induzida por íons (ISEE), onde para altas tensões – como no caso do HiPIMS – a condição de alvo oxidado aumenta a emissão dos elétrons secundários, no entanto, para condições de baixa tensão – com o sputtering DC – a emissão de elétrons secundários do óxido é menor do que para o metal.

O artigo de Hála et al(2012)[36] evidencia que é possível obter uma analise detalhada do processo de sputtering utilizando a espectroscopia de emissão óptica, com discussões relevantes tanto para o estudo da tecnica de deposição quanto para o material estudado, complementada pela analise da tensão e corrente de deposição, para assim interpretar os resultados obtidos pela tecnica de OES de maneira adequada.

Outro artigo que traz discussões interessantes quanto ao uso da tecnica de OES em

deposições por sputtering é o trabalho de Hippler et al (2019) [38]. No referido artigo, os autores analisam linhas de emissão ópticas das especies presentes em plasmas de $Ar+O_2$ com alvo de cobalto. Dentre as discussões dos autores é importante mencionar o cálculo da razão das emissões das linhas de 420,07 nm e 419,83 nm do argônio, com as quais é possível ter uma ideia da temperatura dos elétrons do plasma, onde, segundo Boffard et al (2015)[39], uma proporção de $I_{420}/I_{419} < 1$ é uma indicação de que uma parte significativa dos elétrons é de alta energia (com energias cinéticas de mais de 25 eV).

## 3.3 Simulação do processo de sputtering (RSD2013).

O sputtering reativo possui uma dinâmica complexa, onde uma pequena alteração em algum parâmetro de deposição pode modificar drasticamente as propriedades do filme obtido (propriedades ópticas, elétricas, estruturais, dentre outras).

Nesse sentido, modelos teóricos que auxiliem na compreensão do processo de deposição são propostos e estudados há algumas décadas, sendo o modelo de Berg [25,40] um dos principais. Esse modelo, embora assuma diversas simplificações do processo, é internacionalmente conhecido e aceito como um modelo padrão para o sputtering reativo, e é utilizado por seu tratamento matemático simplificado[41].

Apesar de sua simplicidade, o modelo de Berg abrange vários aspectos básicos do processo de sputtering reativo e permite uma compreensão abrangente da influência dos parâmetros na dinâmica do processo. Um dos pontos principais abordados pelo modelo é o chamado “efeito de histerese”. No caso, ao se analisar a taxa de deposição do filme em função do fluxo de gás reativo observa-se que o fato de o fluxo estar aumentando ou reduzindo afeta o valor de fluxo onde ocorre a mudança de regime de metálico para oxidado e de oxidado para metálico, como mostra a figura 8 abaixo.

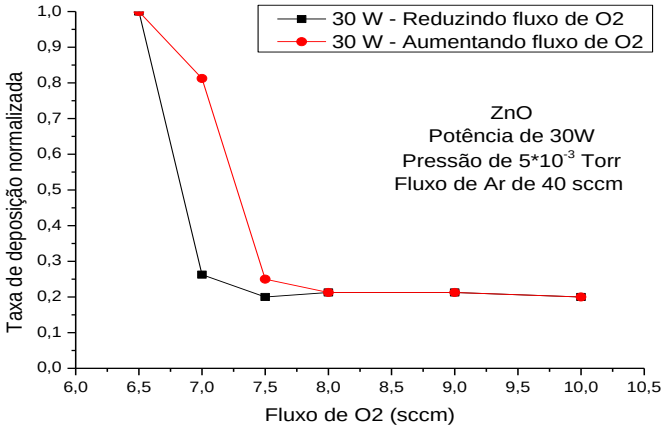



**Figura 8 –** Exemplo de gráfico de taxa de deposição normalizada em função do fluxo de gás reativo. Valores medidos com micro balança de cristal de quartzo, para o caso do ZnO.

Esse efeito é observado quando o processo de deposição é controlado pelo fluxo de gás reativo inserido, sendo possivel obter um filme estequiométrico (ou muito próximo disso), com a vantagem de manter uma taxa de deposição elevada [25]. O mesmo efeito pode ser observado nos gráficos de pressão de gás reativo em função do fluxo inserido.

Quando analisamos a pesquisa de Fernandes et al (2019)[12] observa-se que os filmes de $Nb_2O_5$ que apresentaram uma alta transparência associada a uma condutividade elevada foram depositados nessa região de mudança de regime. Assim sendo, como o foco do trabalho é analisar o processo de deposição de filmes com caracteristicas semelhantes, compreender esse efeito é essencial, tornando o modelo de Berg uma ótima ferramenta de análise. Esse modelo serve de base para diversos estudos na área, e tem sido atualizado e complementado por diversos autores, com a inserção dos processos de getter quimico do gás reativo, influência da temperatura dos substratos, implantação iônica, dentre outros. [41–44].

De maneira resumida, o modelo considera que o processo de sputtering possui duas superficies de interesse, a área do alvo (At) e a área do substrato (Ac). O modelo considera todas as superfícies onde será depositado material como área de substrato, incluindo as paredes da câmara de deposição. Além disso o modelo considera  uma pressão parcial de gás reativo

uniforme, com o fluxo total de gás reativo inserido na câmara sendo denominado Qtot. A presença de gás reativo faz com que uma parcela dos átomos de metal da superficie do alvo reaja e forme um composto, e a fração superficial que o composto ocupa no alvo é dada por θt, enquanto a fração não reagida é denominada (1- θt). Para os substratos tem-se o mesmo raciocínio, com a fração de composto sendo denominada θc e a fração metálica denominada (1- θc). O modelo faz ainda algumas simplificações – como considerar que a corrente iônica é uniformemente distribuida na superficie do alvo, e que a razão entre corrente eletrônica (elétrons no plasma) e corrente iônica (íons para a superfície do alvo) não é alterada. Outro fator importante é que o modelo considera apenas a quimissorção do gás reativo na superfície, e os efeitos de implantação ionica de oxigênio no alvo são desconsiderados.

O modelo trabalha com equações de equilibrio – por exemplo, igualdade entre o composto ejetado do alvo e o composto formado pela quimissorção de sítios metálicos. Além disso, a deposição de composto na fração do substrato que é de composto não interfere na composição do material do mesmo, e por isso é negligenciado. Consideração similar é feita para a deposição de metal na fração metálica do substrato.

Quanto ao fluxo de gás reativo, o fluxo inserido Qtot é separado em 3 componentes: Qt; Qc e Qp. Qt é o fluxo de gás reativo consumido pelo alvo; Qc é o fluxo de gás reativo consumido pelos substrato e Qp é o fluxo de gás reativo consumido pelo sistema de bombeamento. A principal consideração do modelo se baseia na equação da continuidade, onde o fluxo inserido no sistema deve ser igual a soma das 3 componentes do consumo, apresentada abaixo.

$$Qtot = Qt + Qc + Qp \quad \text{(Equação 5)}$$

Através das equações do consumo dos gases e das equações de estado estacionário deduzidas é possível determinar a pressão parcial de gás reativo, sendo esse o cerne do modelo. O artigo[25] apresenta ainda a influência dos parâmetros utilizados e discute situações e

condições especificas, e como elas afetam nos resultados nas simulações e nas condições de deposição.

## 3.4 Transporte de Íons na Matéria (TRIM)

Um dos principais parâmetros para as simulações são os valores de sputtering yield, parâmetro esse que rege a ejeção de material do alvo, e consequentemente tem forte influência nas condições de deposição. Existem diversos trabalhos na literatura estudando os valores de sputtering yield para uma vasta diversidade de metais e compostos, e em uma ampla gama de condições. Dentre os trabalhos mais interessantes tendo em vista as condições estudadas nesse trabalho, está o de Laegreid e Wehner (1961)[45] que apresenta os valores experimentais de sputtering yield para diversos metais e em uma faixa ampla de energias. Os dados fornecidos nesse artigo foram utilizados como referência para o sputtering yield do nióbio metálico. No entanto, não foi possível encontrar na literatura valores de sputtering yield do $Nb_2O_5$ para a faixa de energias do presente trabalho (da ordem de 100 eV). Para contornar essa dificuldade foi utilizando o software Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) com o objetivo obter cálculo estimando do sputtering yield do óxido de nióbio.[46,47].

O SRIM é um grupo de programas que calcula a parada e o intervalo de íons na matéria, utilizando um tratamento com base na mecânica quântica, de colisões íon-átomo. Em especial a sub-rotina utilizada nos cálculos é a de Transporte de Íons na Matéria (TRIM) [46,47]. Este cálculo é realizado por meio de algoritmos estatísticos, usando como base o modelo Monte Carlo[22]. Para isso, o software realiza cálculos acompanhando os átomos e íons ao longo de seu processo de desaceleração até sua energia cair abaixo de um valor estabelecido (geralmente 5 eV para o íon) e a energia de ligação superficial é usada para os átomos ejetados[22,46]. Para efetuar os cálculos é necessários inserir alguns parâmetros de entrada, dentre eles: qual o íon

que incide sobre o alvo; qual a energia do íon incidente; qual a composição do alvo; dentre outros. Para cada valor de tensão de auto polarização do plasma observado nas deposições e testes foi feita uma simulação do sputtering yield com o TRIM. O modelo de Malherbe (1986)[23] foi utilizado para calcular as energias de ligação superficiais ($U_{S,M}$ e $U_{S,O}$). Os valores de energia de ligação M-M; M-O e O-O foram obtidas do trabalho de Kubart et al (2010)[24], e a entalpia de sublimação foi obtida da plataforma NIST.[48]

## 3.5 Espectroscopia UV/Vis-NIR

Dentre as principais propriedades a serem analisadas dos materiais, estão as propriedades ópticas, as quais mensuram a interação entre a matéria e a luz. Nesse sentido, existem as técnicas denominadas "espectroscopia", que realizam essa análise em faixas especificas de comprimento de onda da luz.

Dentre essas técnicas de espectroscopia tem-se a espectroscopia UV-VIS-NIR, que caracteriza as interações da luz com a matéria na faixa do ultravioleta, visível, e infravermelho próximo, e se relaciona com as transições eletrônicas dos materiais.

De maneire resumida, a maioria dos espectrofotômetros possui dois feixes de luz, sendo um que incide sobre a amostra analisada, e um segundo feixe utilizado como referência, e a análise ocorre por meio da comparação entre as intensidades dos dois feixes, mensurando o quanto do feixe de luz foi transmitido ou refletido pela amostra. Esse tipo de caracterização fornece informações importantes sobre as propriedades dos filmes. A figura 9 apresenta um esquema simplificado do processo de interação da luz com a matéria

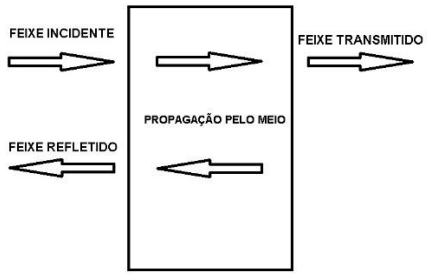



**Figura 9 –** Esquema básico da incidência de luz sobre a matéria e as possibilidades de interação.

Considerando que o feixe referência corresponde ao 100% de intensidade, tem-se que uma fração da luz que incide sobre a amostra será transmitida, a chamada "transmitância", uma fração será refletida, conhecida como "refletância", e uma terceira fração será absorvida, conhecida como "absortância". Existe ainda a possibilidade de ocorrer luminescência e espalhamento quando a luz atravessa o meio [49].

A fração absorvida se relaciona com as propriedades físicas do material e com sua espessura, onde a atenuação do feixe devido a absorção pode ser definida pela seguinte expressão:

$$I\,(x) = I_0 * e^{-\alpha x}$$ (Equação 5)

Onde α é o coeficiente de absorção do material para dado comprimento de onda; $I_0$ é a intensidade do feixe incidente e I (x) é a intensidade do feixe no ponto x (geralmente definido com a espessura do filme).

# 4. Materiais e Métodos

## 4.1 Processo de deposição dos filmes e realização dos experimentos

Para depositar os filmes foi utilizada a técnica de magnetron sputtering reativo, com um sistema comercial da Kurt J. Lesker, com modificações. Foi utilizada uma fonte RF Advanced Energy RFX600. A pressão do sistema foi monitorada por dois manômetros (um deles composto por sistema Pirani-Penning e o outro foi um manômetro capacitivo modelo Baratron). O sistema de bombeamento é composto por uma bomba turbo molecular (1000 litros/s) acoplada a uma bomba mecânica. O equipamento possui ainda um sistema de aquecimento dos substratos. O controle do fluxo de gás inserido é realizado por dois dispositivos de controle do tipo medidor de fluxo de massa, modelo MKS. O sistema utilizado é apresentado na figura 11.




**1 - Fonte Rf**
**2 - Casador de impedância**
**3 - Controlador do aquecedor de substratos**
**4 - Controlador de fluxo de gases**
**5 - Controlador do medidor de pressão Edwards WRG-S**
**6 - Controlador da bomba turbomolecular**
**7 - Bomba turbomolecular**
**8 - Bomba mecânica**
**9 - Câmara de deposição**
**10 - Controlador do medidor de taxa de deposição**
**11 - Controlador do Barocel**
**12 - Fonte Dc**

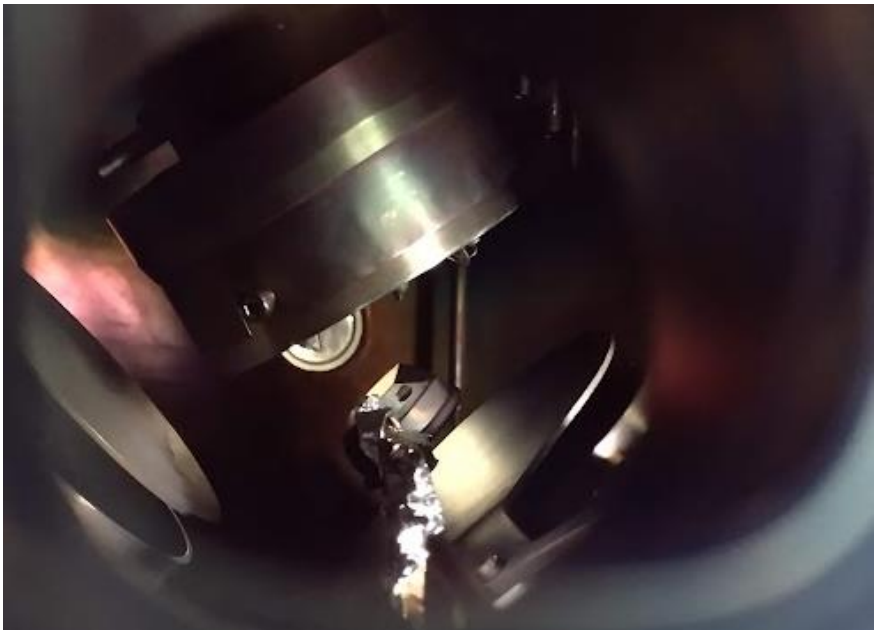


**Figura 11 – a)** Sistema de sputtering da Kurt J. Lesker com modificações presente no Laboratório de Filmes Semicondutoresb) Imagem interna da câmara de deposição

Para a realizações dos experimentos e deposições, foi feito vácuo no sistema até atingir pressões residuais de cerca de $9x10^{-7}$ Torr, e após isso, os substratos foram aquecidos à uma temperatura nominal de 600ºC para realizar a degasagem dos mesmos. Esse procedimento era realizado durante pelo menos 1 hora e 30 minutos, com as deposições só sendo iniciada se o sistema estivesse a uma pressão residual igual ou inferior a $3x10^{-6}$ Torr, caso contrário, era aguardado atingir tal valor de pressão.

É importante mencionar a diferença entre a temperatura nominal dos substratos e sua temperatura medida com um pirômetro óptico. A diferença é justificada pela interface de contato entre o aquecedor e o porta-substratos, e entre o porta-substrato e os substratos. Nessas duas interfaces existem imperfeições que reduzem a área de contato, dificultando a transferência de calor por condução, o que resulta em uma considerável diferença entre a temperatura de set point e a temperatura nos substratos[18].Além disso, o porta substratos é feito de aço inoxidável, que possui uma baixa condutividade térmica (30 $W*m^{-1}xK^{-1}$)[50] em comparação com outros materiais, como o cobre (400 $Wxm^{-1}*K^{-1}$)[50], assim como os substratos

de sílica (sílica vítrea, 1,4 $W*m^{-1}*K^{-1}$)[50] e o FTO (vidro soda lime, 0,96 à 1,7 $W*m^{-1}*K^{-1}$)[50], que também possuem baixa condutividade térmica, com o substrato de silício sendo o de maior condutividade térmica (150 $W*m^{-1}*K^{-1}$)[50]. Por fim, é importante mencionar que a câmara de deposição se encontrava em temperatura próxima a do ambiente durante as deposições (~ 18ºC). Para averiguar essa discrepância, foram feitas medidas da temperatura dos substratos utilizando um pirômetro óptico.

Os dados indicam que quando o controlador do sistema de aquecimento está configurado para 600ºC, obtém-se uma temperatura de cerca de 420ºC na superfície do porta-substrato, e cerca de 370ºC na superfície dos substratos. Além disso, é necessário um tempo de espera de no mínimo 40 minutos para que essas superfícies se estabilizem nessa temperatura. Isso indica que o procedimento utilizado de degasagem garante que os substratos se encontravam com a temperatura estável durante a deposição considerando o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico.

Quando o sistema estava na pressão residual estabelecida, era iniciado o procedimento de deposição dos filmes. Primeiramente era liberado no sistema 40 sccm de argônio, mantido a uma pressão de $5*10^{-3}$ Torr durante 5 minutos. Após isso era iniciado o plasma de limpeza a 120W, com o shutter fechado, durante 3 minutos para remover as camadas superficiais do alvo (que podem conter contaminantes ou gases reativos). Ao completar os 3 minutos era liberado o fluxo de oxigênio que seria utilizado na deposição, e o sistema era mantido nessas condições durante 2 minutos. Nos últimos 30 segundos dessa etapa, a potência de deposição era aumentada para 240W gradualmente, e quando se completava os 2 minutos e a potência estava no valor de deposição, o shutter era aberto e dado início a deposição dos filmes. Esse procedimento era/é utilizado nas deposições de filmes de nióbio feitos por outros pesquisadores e foi mantido para facilitar a comparação dos resultados de diferentes pesquisas.

Foram utilizados substratos de sílica, sílicio (100) e FTO. Para as análises aqui presente foram utilizados somente os filmes depositados em sílica, com os filmes sendo utilizados em medidas de fotocatálise e estando disponíveis para novas caracterizações. A figura 12 apresenta a montagem padrão do porta-substratos.

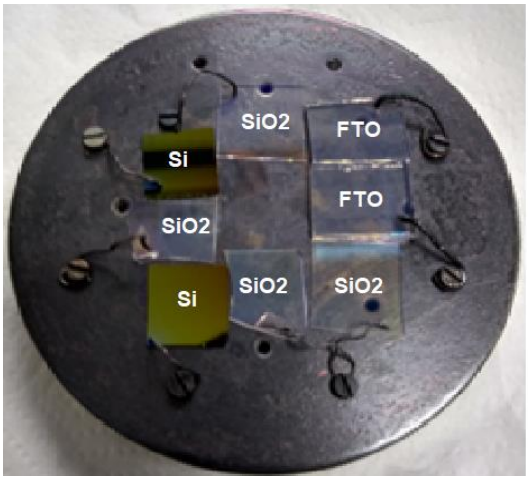



**Figura 12 –** Montagem padrão do porta substratos para as deposições dos filmes de Nb2O5

Para os experimentos de análise do plasma foi adotado o mesmo procedimento base até o plasma de limpeza, com as principais diferenças de procedimento sendo posteriores a isso.

O experimento I consiste na análise da taxa de deposição, tensão de bias e emissão óptica do plasma para a potência de 240W, fluxo de 40 sccm de Ar e pressão de $5x10^{-3}$ Torr, com a variação do fluxo de oxigênio utilizado. Para esse caso, após o plasma de limpeza a potência foi alterada para 240W e deu-se início ao experimento. Para cada fluxo utilizado foram aguardados 3 minutos para estabilização da medida de taxa de deposição e das emissões do plasma. O fluxo foi variado de 0 a 4 sccm, e depois de 4 a 0 sccm. A ideia desse experimento era analisar como o fluxo de $O_2$ influência na dinâmica da deposição e do plasma para um conjunto de parâmetros fixos. A realização do experimento aumentando e diminuindo o fluxo de oxigênio se deu para verificar a existência de uma histerese no processo.

Para o experimento II, após o plasma de limpeza foi liberado 2,5 sccm de $O_2$ e dado início ao experimento, aguardando 3 minutos para estabilização da medida de taxa de deposição, e após isso a potência era alterada. Ao termino da medida para um dado fluxo, a potência era reduzida para 120W e o fluxo alterado, para então dar início ao novo ciclo de experimentos.

Para o experimento III, o shutter foi mantido aberto durante os procedimentos para permitir a coleta dos dados de emissão óptica. Após o plasma de limpeza, a potência era colocada em 240W e era aguardado 1 minuto. Ao se completar o tempo, o fluxo de oxigênio era liberado e dado início ao experimento. Ao se completar os 15 minutos de experimento com oxigênio, o mesmo era interrompido. A potência era mantida nos 240W até a tensão de auto polarização do plasma retornar ao valor do minuto sem oxigênio, e após isso a potência foi colocada em 120W e dado início a um novo plasma de limpeza para prosseguir para o próximo experimento.

## 4.2 Medidas de emissão óptica do plasma

Para realizar as medidas experimentais de emissão óptica foi utilizado um espectrômetro Avantes Avaspec 2048, com acoplador de fibra óptica e lente focalizadora, adquiridos com recursos da Fapesp (Proc.2012/21147-7). As emissões do plasma foram captadas através das janelas de quartzo do sistema de deposições, incidindo na lente da fibra óptica. O espectrômetro é acoplado a um microcomputador usando interface USB, a qual permite a gravação de espectros rapidamente (~2 ms), com a realização de um dark da luz ambiente. Assim foi possível monitorar as emissões do plasma, em diferentes condições de trabalho, para esta pesquisa.

Como mencionado anteriormente, e feito por Hála et al (2012)[36], as emissões ópticas

do plasma não podem ser tomadas como medidas absolutas, portanto, no presente trabalho, as emissões do plasma são analisadas em conjunto com as medidas da tensão de bias. Além disso, foram utilizadas simulações computacionais do processo de sputtering (RSD2013) como mais um complemento as medidas de OES, para assim, obter um conjunto de dados mais completo que permita uma analise adequada das deposições.

As linhas de emissão que se apresentam como boas opções a serem utilizadas foram selecionadas por meio da plataforma do NIST[51] e de artigos da literatura[36,37]. Infelizmente não foi possível captar emissões do Ar+ e dos Nb+ e Nb2+. Isso se deve provavelmente as baixas tensões de deposição obtidas (da ordem de 100 V). A tabela 2 a seguir apresenta as linhas de emissão selecionadas para analise e a figura 13 apresenta um espectro coletado durante os experimentos, com as linhas analisadas demarcadas. Foram coletados dados de emissão de outras linhas do nióbio e do argônio, porém, elas apresentaram o mesmo comportamento das linhas de 466 nm do nióbio e da linha de 750 nm do argônio. Esses dados não foram inseridos nos gráficos para não sobrecarregar as figuras, porém estão tabelados e em caso de necessidade serão utilizados em analises futuras.

**Tabela 2 –** Principais linhas de emissão utilizadas de acordo com dados do NIST[51]. Até o presente não conseguimos detectar picos associados com transições correspondentes às emissões do nióbio que possuam as informações completas da transição

| Elemento | Comprimento de onda (nm) | Ei (eV) | Ek (eV) | Aki ($s^{-1}$) | Nível superior | Nível inferior |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ar | 750,38 | 11,828 | 13,479 | 4,5E+07 | $4p^2[1/2]_0$ | $4s^2[1/2]^0_1$ |
| Ar | 419,83 | 11,620 | 14,580 | 2,57E+06 | $5p^2[1/2]_0$ | $4s^2[3/2]^0_1$ |
| Ar | 420,07 | 11,548 | 14,499 | 9,7E+05 | $5p^2[5/2]_3$ | $4s2[3/2]^0_2$ |
| O | 777,19 | 9,146 | 10,740 | 3,69E+07 | $2p^33p^5P_3$ | $2p^33s^5S^0_2$ |
| Nb | 466,38 | 0,196 | 2,854 | 6,97E+06 | - | - |

.

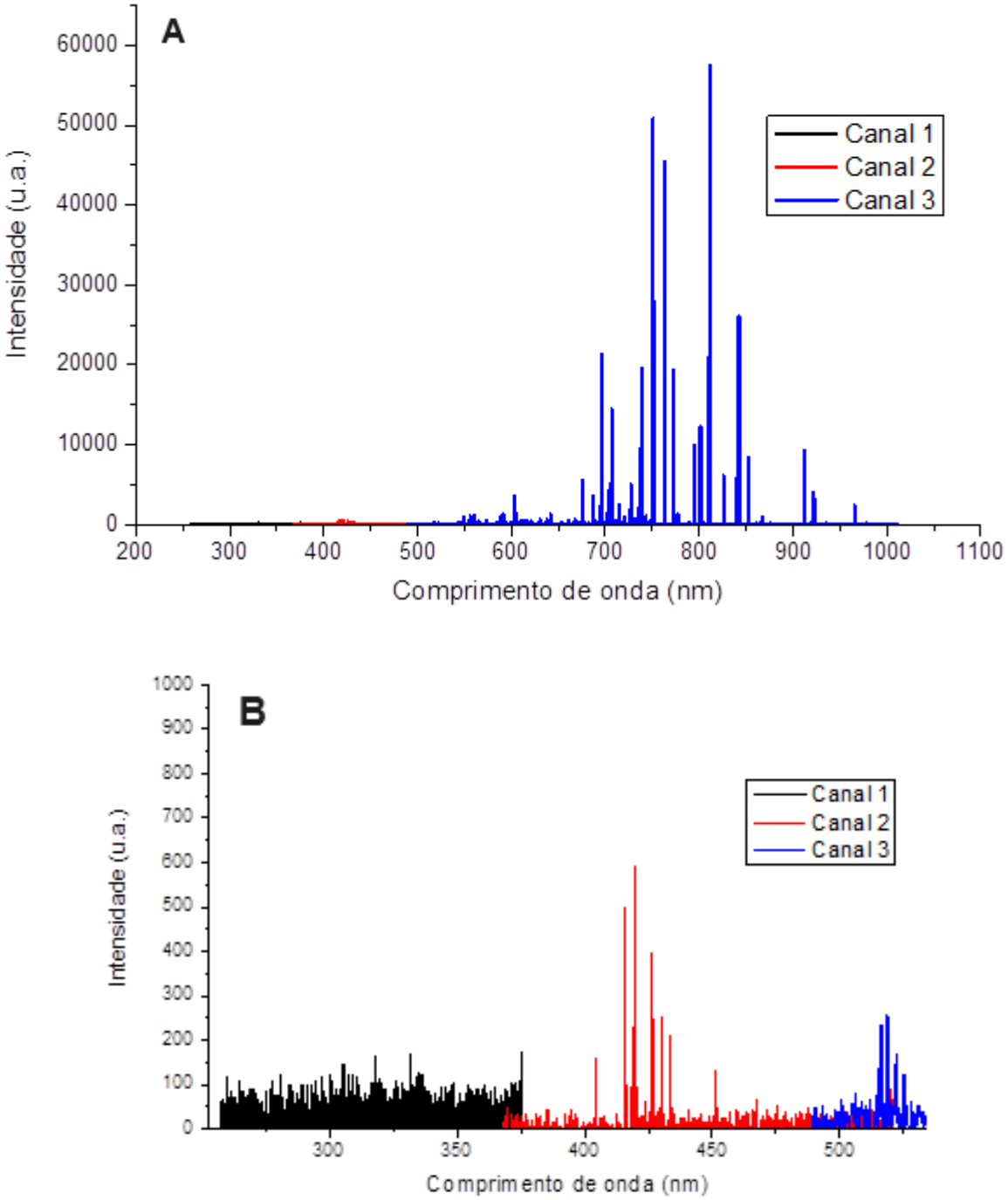



**Figura 13 – a)** Espectro de emissão óptica coletado durante os experimentos utilizando espectrometro Avantes Avaspec 2048 (b) Zoom da região de baixa intensidade de emissões.

Os dados de emissão foram coletados utilizando um programa que obtém uma imagem da tela do computador onde o software do espectrômetro está rodando, em um intervalo de

tempo estabelecido pelo operador, e salva em uma pasta indicando hora e data da imagem. O programa consegue salvar imagens subsequentes com um intervalo de tempo mínimo de 10 segundos, sendo utilizado um intervalo de 15 segundos para que o programa pudesse compilar os dados sem ocorrer erros. Devido à dificuldade de coletar os dados em intervalos de tempo inferiores a 15 segundos, foi adotado um procedimento complementar que permitiu a obtenção de espectros em intervalos menores, visando um mapeamento detalhado da evolução temporal das emissões. Assim, para o experimento III, foi feita a gravação da tela do notebook utilizando um smartphone para coletar dados de emissão das linhas demarcadas em intervalos de tempo de 5 segundos durantes os 4 primeiros minutos do teste, para assim, obter dados detalhados no intervalo onde ocorrem as maiores variações nas emissões do plasma.

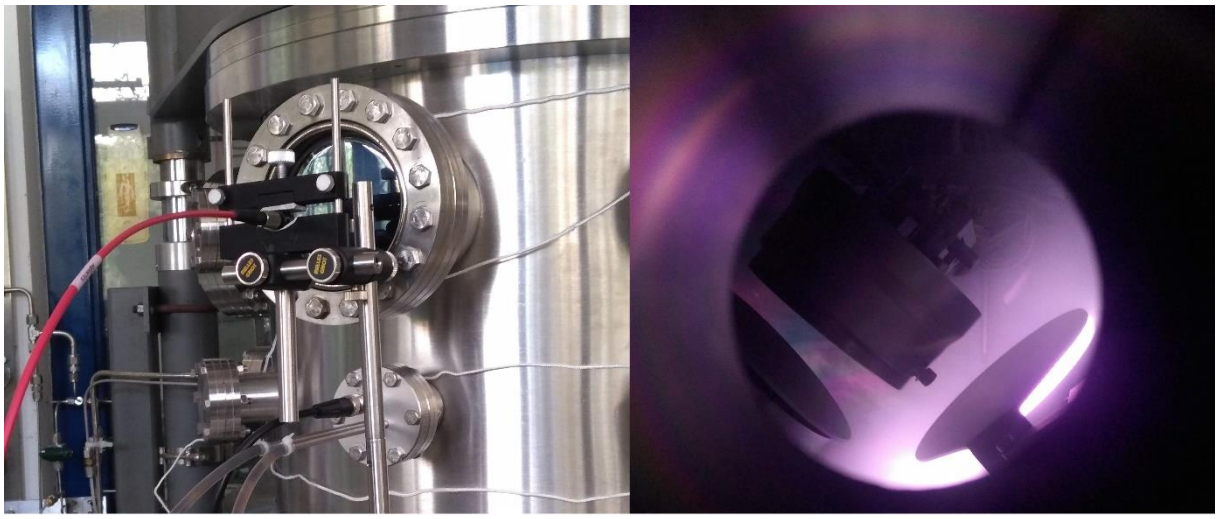


**Figura 14 –** Processo de coleta dos dados de emissão óptica do plasma.

## 4.3 Simulação do processo de sputtering (RSD2013 e SRIM)

O regime de deposição foi estudado utilizando as simulações computacionais realizadas com o software RSD2013[52]. O programa possui dois modelos a serem utilizados, Berg e RSD, para essas simulações foi utilizado o modelo de Berg (e em condições estacionárias), que embora seja mais simples, ainda permite obter informações úteis sobre o

processo. O RSD2013 modela o processo de sputtering reativo no modo DC, mas também pode ser utilizado para deposições em rádio frequência com algumas ressalvas. Os parâmetros das deposições, como tensão de auto polarização do plasma; corrente de deposição; pressão de argônio; dentre outros, foram inseridos como dados de entrada do programa.

Foram utilizados os valores da tensão de auto polarização do plasma fornecidos pelo casador de impedância, com a corrente de deposição sendo calculada com base na potência e tensão de deposição. Foi utilizada uma área de alvo (At) de 20 cm² com base no diâmetro interno e externo da trilha de corrosão, uma área de substrato (As) de 550 cm², valor esse estimado e utilizado em estudos anteriores realizados no mesmo sistema de deposição[53] e sticking coefficients de 0,6[54] do $O_2$ em Nb tanto para o alvo quanto para o substrato. Os valores do coeficiente de emissão de elétrons secundários induzido pela colisão de íons foram obtidos dos artigos de Depla et al (2013)[55] com 0,13 para o nióbio metálico (com uma tensão de de descarga de cerca de 308 V) e 0,044 para o óxido de nióbio (com uma tensão de descarga de cerca de 468 V). Os valores de massa molar e densidade do metal foram obtidos da literatura[15]. Além disso foi considerada a formação de $Nb_2O_5$ no alvo (onde o fator estequiométrico foi de 2.5), massa molar do gás reativo utilizada foi de 32 g/mol ($O_2$), e a pressão de argônio foi considerada a pressão total do sistema, com os gases a temperatura ambiente (300 K). Os valores de velocidade de bombeamento foram calculado para cada caso. O valor do sputtering yield do metal foi obtido através de dados experimentais da literatura[45]. O sputtering yield do composto ($Nb_2O_5$) foi calculado utilizando o programa Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM)[22,46], considerando uma incidência perpendicular a superfície do alvo com apenas uma camada, composta por $Nb_2O_5$, com as energias de ligação superficial sendo calculadas segundo o modelo de Malherbe et al (1986)[23], com os dados de energia de ligação coletados na literatura[24] e a entalpia de sublimação foi obtida da plataforma NIST ("NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook")[48]. Os parâmetros de entrada variáveis

são apresentados nas tabelas 3 (simulações referentes aos experimentos variando o fluxo de oxigênio) e 4 (simulações referentes aos experimentos variando a potência de deposição).

**Tabela 3 –** Parâmetros de entrada para as simulações dos experimentos variando o fluxo de oxigênio

| Potência (W) | Condição | Tensão de descarga (V) | Corrente de descarga (A) | Velocidade de bombeamento (l/s) | Sputtering yield metal (átomos/íon) | Sputtering yield do material quimissorvido (átomos/íon) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 240 | 2,5 | 104 | 2,308 | 106,250 | 0,092 | 0,067 |
| 240 | 2,6 | 106 | 2,264 | 106,500 | 0,095 | 0,069 |
| 240 | 2,8 | 109 | 2,202 | 107,000 | 0,101 | 0,072 |
| 240 | 3 | 108 | 2,222 | 107,500 | 0,101 | 0,071 |
| 240 | 3,2 | 112 | 2,143 | 108,000 | 0,107 | 0,075 |
| 240 | 3,4 | 123 | 1,951 | 108,500 | 0,127 | 0,086 |
| 240 | 3,5 | 122 | 1,967 | 108,750 | 0,127 | 0,086 |
| 240 | 3,6 | 122 | 1,967 | 109,000 | 0,127 | 0,086 |
| 240 | 3,8 | 122 | 1,967 | 109,500 | 0,127 | 0,086 |
| 240 | 4 | 123 | 1,951 | 110,000 | 0,127 | 0,086 |

.

**Tabela 4 –** Parâmetros de entrada para as simulações dos experimentos variando a potência de deposição

| Potência | Condição | Tensão de descarga (V) | Corrente de descarga (A) | Velocidade de bombeamento (l/s) | Sputtering yield metal (átomos/íon) | Sputtering yield do material quimissorvido (átomos/íon) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 120 | 2,5 | 95 | 2,526 | 106,250 | 0,075 | 0,058 |
| 160 | 2,5 | 106 | 2,264 | 106,250 | 0,095 | 0,069 |
| 200 | 2,5 | 114 | 2,105 | 106,250 | 0,110 | 0,077 |
| 220 | 2,5 | 105 | 2,286 | 106,250 | 0,094 | 0,069 |
| 240 | 2,5 | 102 | 2,353 | 106,250 | 0,088 | 0,066 |
| 260 | 2,5 | 102 | 2,353 | 106,250 | 0,088 | 0,066 |
| 120 | 3 | 96 | 2,500 | 107,500 | 0,077 | 0,058 |
| 160 | 3 | 106 | 2,264 | 107,500 | 0,095 | 0,069 |
| 200 | 3 | 115 | 2,087 | 107,500 | 0,112 | 0,077 |
| 220 | 3 | 118 | 2,034 | 107,500 | 0,118 | 0,081 |
| 240 | 3 | 120 | 2,000 | 107,500 | 0,121 | 0,083 |
| 260 | 3 | 109 | 2,202 | 107,500 | 0,101 | 0,072 |
| 120 | 3,5 | 95 | 2,526 | 108,750 | 0,075 | 0,058 |
| 160 | 3,5 | 106 | 2,264 | 108,750 | 0,095 | 0,069 |
| 200 | 3,5 | 114 | 2,105 | 108,750 | 0,110 | 0,077 |
| 220 | 3,5 | 118 | 2,034 | 108,750 | 0,118 | 0,081 |
| 240 | 3,5 | 121 | 1,983 | 108,750 | 0,123 | 0,085 |
| 260 | 3,5 | 124 | 1,935 | 108,750 | 0,129 | 0,087 |
| 120 | 4 | 95 | 2,526 | 110,000 | 0,075 | 0,058 |
| 160 | 4 | 106 | 2,264 | 110,000 | 0,095 | 0,069 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 4 | 114 | 2,105 | 110,000 | 0,110 | 0,077 |
| 220 | 4 | 118 | 2,034 | 110,000 | 0,118 | 0,081 |
| 240 | 4 | 122 | 1,967 | 110,000 | 0,125 | 0,085 |
| 260 | 4 | 125 | 1,920 | 110,000 | 0,130 | 0,088 |

.

Para cada ponto dos gráficos foi realizada uma simulação utilizando o RSD2013, devido a mudança nas condições de deposição. Por exemplo, a mudança do fluxo de oxigênio leva a uma modificação da tensão de auto polarização do plasma, que consequentemente altera a corrente de deposição, assim como o sputtering yield do metal e do composto. Além disso, a velocidade de bombeamento também foi alterada, embora em pequenas proporções.

Os dados de sputtering yield do metal e do óxido são apresentados nas figuras 15 e 16, respectivamente, com os dados do metal sendo obtidos do trabalho de Laegrid e Wehner (1961)[45] – os autores apresentam os valores para energias especificas, e para obter os valores intermediários foi feito um ajuste exponencial.

Os valores de sputtering do $Nb_2O_5$ foram calculados apenas na faixa de energias de interesse do presente trabalho (75 a 150 eV) em intervalos de 5 eV, e foi realizado um ajuste linear para obter a curva média devido a pequenos desvios na simulação.

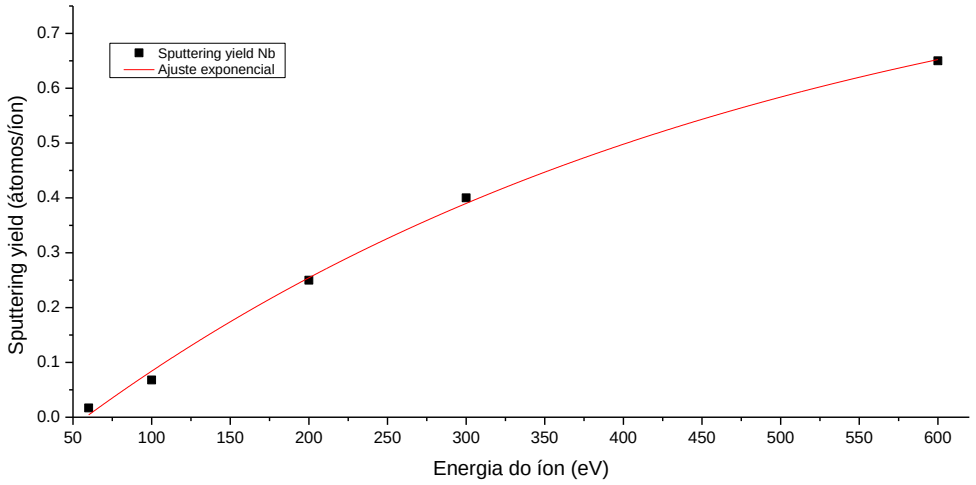



**Figura 15 –** Sputtering yield do nióbio segundo Laegrid e Wehner (1961), com o ajuste exponencial para determinar valores intermediários.

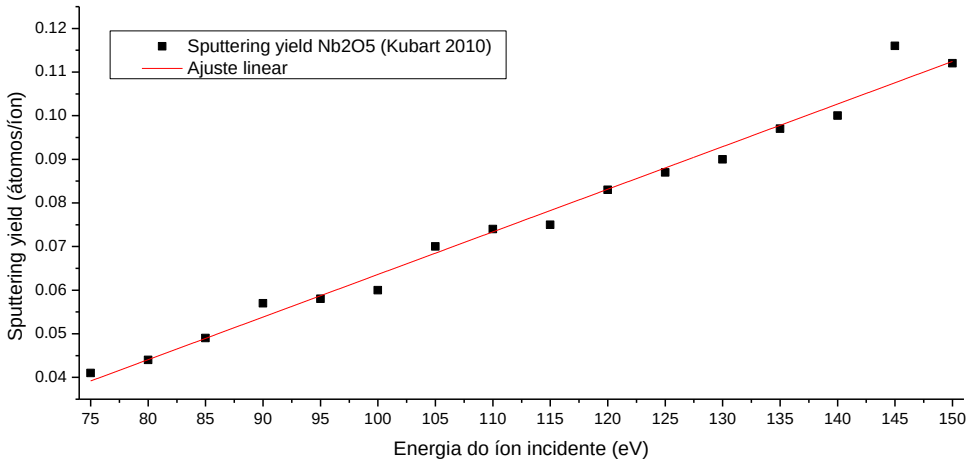



**Figura 16 –** Sputtering yield do $Nb_2O_5$ simulado utilizando o TRIM, com as energias de ligação fornecidas por Kubart (2010) aplicadas ao modelo de Malherbe (1986), e com o ajuste linear para determinar valores intermediários.

## 4.4 Medidas de taxa de deposição

Foram realizadas medidas de taxa de deposição dos filmes de óxido de nióbio utilizando um medidor de espessura do tipo microbalança de cristal de quartzo vibrante modelo FTM-2400 da Kurt J. Lesker. O dispositivo foi posicionado à mesma distância do alvo que o porta substratos. A figura 17 abaixo apresenta o dispositivo utilizado.

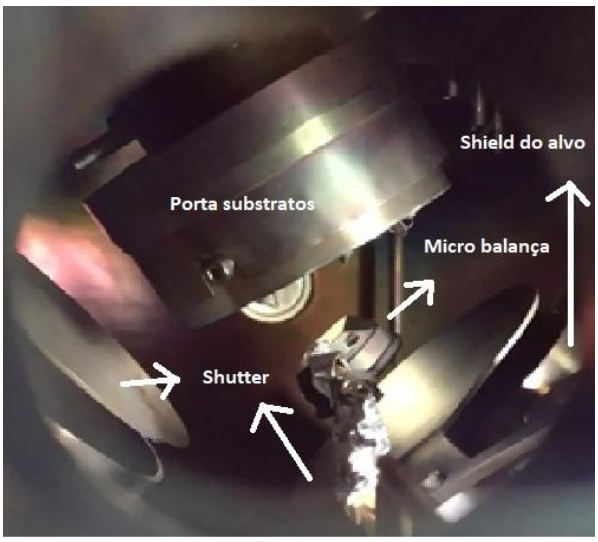



**Figura 17 –** Posicionamento do medidor de taxa de deposição

O medidor de espessura utiliza a sensibilidade piezoelétrica de um cristal de quartzo para determinar a taxa de deposição. Quando uma voltagem oscilante é aplicada nas faces de um cristal piezoelétrico, em frequências discretas próximas das frequências de ressonância do cristal[56], o cristal apresenta pequenas contrações e expansões durante cada ciclo na direção do campo aplicado, cuja amplitude é proporcional à voltagem aplicada, e é encontrada uma condição de ressonância eletromecânica. Quando a massa de material depositado é adicionada à face do cristal de quartzo oscilante, a frequência dessas vibrações é reduzida. Essa mudança na frequência é medida com precisão e é relacionada com o acréscimo de massa.[56]

O dispositivo foi configurado com uma resolução de 0,1Å/s, e foram utilizados os parâmetros de entrada fornecidos pelo manual. Para o nióbio puro foi utilizada uma densidade de 8,578 g/cm$^3$ e Z-ratio de 0,492, com esses parâmetros sendo utilizados para os fluxos de 0 e 0,5 sccm[56].

Devido à dificuldade de determinar a composição dos filmes depositados conforme o fluxo de oxigênio é alterado, foram utilizados os parâmetros de $Nb_2O_3$ para o caso de fluxos de 1 sccm ou maior, a qual era a fase do óxido de nióbio com menor grau de oxidação cujos dados eram fornecidos pelo manual do equipamento. Essa escolha foi baseada no comportamento das curvas de taxa durante os testes, onde o uso dos parâmetros de $Nb_2O_5$ para fluxos de 1 provocava uma mudança drástica no comportamento da curva, e considerando relatos na literatura que indicam a presença de $NbO_2$ para fluxos de 3 sccm[9], essa configuração pareceu a mais adequada. Assim, a densidade utilizada foi 7,5 g/cm$^3$ e Z-ratio de 1,0.

Está sendo avaliada a possibilidade de medidas de taxa de deposição complementares, nas quais serão coletados os dados de variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo em função do tempo, dados esses que podem complementar as medidas realizadas, permitindo uma compreensão melhor da mudança das condições de deposição.

## 4.5 Determinação dos parâmetros ópticos usando medidas de Transmitância e Refletância UV/Vis-NIR

Para as caracterizações de espectroscopia UV-VIS-NIR foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR, medindo na faixa de 1800 nm até 250 nm. Tanto as medidas de transmitância quanto de refletância foram feitas utilizando uma esfera integradora 100 mm PbS Integrating Sphere Module da Perkin Elmer.

A luz entra na esfera e sofre múltiplas reflexões difusas na superfície interna, resultando numa dispersão uniforme da potência radiante. As paredes das esferas têm um revestimento apropriado para que haja reflexão difusa da luz a qual permite que se crie um fluxo uniforme que depende apenas da potência radiante do feixe de luz que entrou na esfera, e é totalmente independente da inclinação ou de outro atributo espacial desse mesmo feixe.[57]

A análise de dados se baseou nos artigos de Cisneros (1998)[58] e Zanatta (2019)[59], para a obtenção dos valores de espessura (e índice de refração), e dos dados de coeficiente de absorção, respectivamente.

Com os valores de transmitância dos filmes e do substrato, foi possível determinar a espessura dos filmes com base nas suas franjas de interferência na região de transparência dos filmes, seguindo o modelo proposto por Cisneros (1998)[58,60]. A posição dos máximos e mínimos de transmitância permitem a identificação da ordem de interferência (m), calculada segundo as seguintes expressões:

$$m = \frac{\lambda_{m-1} + \lambda_{m+1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_{m+1}} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$m = \frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_{m}} \quad \text{(Equação 7)}$$

$$m = \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}}$$ (Equação 8)

Com a ordem de interferência determinada, é possível determinar o produto entre o índice de refração do filme ($n_2$) e a espessura do mesmo, por meio da seguinte expressão:

$$d * n_2(\lambda_m) = \frac{m * \lambda_m}{4}$$ (Equação 9)

Onde ao isolarmos o "d", obtemos a espessura do filme depositado. Para tanto é necessário conhecer o $n_2$, que pode ser calculado segundo a seguinte expressão:

$$n_2 = [\beta \mp (\beta^2 - {n_1}^2 * {n_3}^2)^{\frac{1}{2}}]^{1/2}$$ (Equação 10)

Onde $n_1$ é o índice de refração do ar (1), $n_3$ é o índice de refração do substrato, e o termo β pode ser determinado segundo a expressão:

$$\beta = \frac{2n_1 * n_3}{T_{odd}} * \frac{{n_1}^2 + {n_3}^2}{2}$$ (Equação 11)

Onde $n_1$ é o índice de refração do ar (1), $n_3$ é o índice de refração do substrato, e $T_{odd}$ é a transmitância do filme em uma franja de interferência de ordem ímpar (no nosso caso, como os filmes possuem índice de refração maior do que o substrato de sílica, as franjas de interferência de ordem ímpar são os mínimos de transmitância).

É possível ainda determinar o valor experimental do índice de refração do substrato, nas regiões em que este é transparente, e desde que possua as duas faces polidas, utilizando os dados de transmitância, segundo a seguinte expressão:

$$n_3 = n_1 * [\frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{{T_s}^2} - 1\right)^{\frac{1}{2}}]$$ (Equação 12)

Onde $T_s$ é a transmitância do substrato no comprimento de onda medido.

Com isso, é possível determinar o índice de refração do substrato e o índice de refração do filme, assim como sua espessura, utilizando somente os dados experimentais de transmitância do filme e do substrato. Essas expressões são válidas apenas para a região transparente do filme, e em caso de existência de absorção, equações mais completas são necessárias.

Conhecendo o valor da espessura do filme, seu índice de refração, o índice de refração do substrato e os espectros de transmitância e refletância, é possível determinar o band-gap óptico do filme.

O band-gap é a diferença de energia entre duas bandas de um sólido, onde um elétron da banda inferior, ao receber energia suficiente proveniente de um fóton, transiciona para a banda superior, ocorrendo uma transição óptica entre a banda de valência (banda inferior) para a banda de condução (banda superior).[49]

Nesse sentido, os materiais podem possuir um band gap direto ou indireto, onde para ocorrer a transição de gap direto é necessário apenas um fóton para fornecer a energia necessária para a transição, e no gap indireto é necessário também um fônon, para fornecer o momento necessário para a transição, já que o máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução estão em vetores de onda diferentes.

A figura 18 ilustra a diferença entre band gap direto e indireto

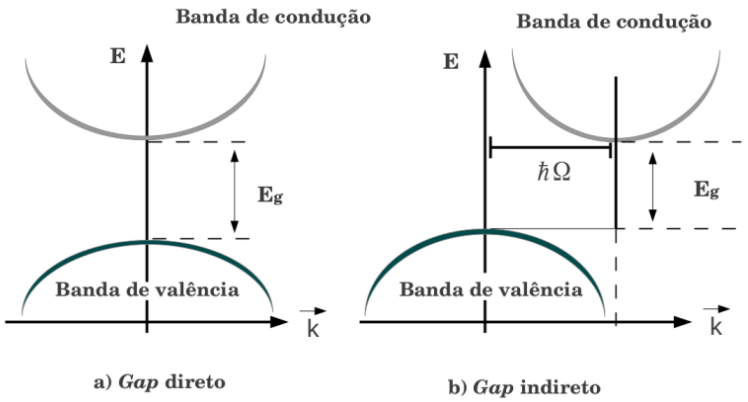



**Figura 18 –** Transição de band gap direto e indireto. Adaptado[61].

Para determinar o band gap de um material, utilizamos o coeficiente de absorção do mesmo, que pode ser determinado através de caracterizações ópticas.

O valor do band gap direto de um material pode ser determinado fazendo uma extrapolação da região linear de $\alpha^2$ para zero, em um gráfico "$\alpha^2$ versus E" [59]. Já o band gap indireto é determinado da mesma maneira, no entanto, com o expoente de α sendo ½.[59]

Assim sendo, é necessário determinar com precisão o coeficiente α, que pode ser calculado com os resultados de transmitância e refletância, utilizando a expressão do $\alpha_{comp}$ fornecida por Zanata (2019)[59] o qual leva em consideração as múltiplas reflexões internas incorentes[59,62], e é definida pela expressão 13 abaixo:

$$\alpha_{comp}(E) = +\frac{1}{d} * ln[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2)}] \quad \text{(Equação 13)}$$

Com “R” e “T” sendo a refletância e transmitância dos filmes, e “d” sendo a espessura dos mesmos (em cm). Com o valor de α determinado em função da energia (E), pode-se aplicar a expressão adequada, conforme o tipo da transição, para determinar o band gap do material. Essa equação é válida apenas para região de alta absorção, pois não se aplica as regiões onde

ocorre interferência óptica. Assim sendo, foi analisada apenas a região de alta absorção dos filmes.

## 4.6 Medidas de difração de raios-x (DRX)

Para as caracterizações estruturais foi utilizada a técnica de difração de raios X, com um difratômetro RIGAKU DMAX ULTIMA+. A faixa de análise foi de 15 a 60º devido a presença dos picos principais estarem associados a essa faixa de análise[1,12], na configuração de ângulo rasante (2θ) e configuração θ-2θ, com ângulo de incidência de 1,5º e a uma velocidade de 1,5º/min, em passo de 0,02º. Foi utilizada radiação Cukα (1,5418 Å). Foram caracterizados os filmes depositados sobre sílica amorfa.

# 5. Resultados e discussão

Os resultados obtidos na presente pesquisa estão separados por conjunto de experimentos, onde o primeiro conjunto de resultados analisa as propriedades físicas dos filmes, onde a primeira seção (5.1) consiste nas medidas de difração de raios X dos filmes depositados; o segundo conjunto de experimentos (seção 5.2) consiste nas análises ópticas dos filmes depositados, utilizando medidas de transmitância e refletância. Partindo para a análise do processo de deposição tem-se a análise das condições de deposição para diferentes fluxos de oxigênio, mantendo os demais parâmetros fixos (seção 5.3); análise com a variação da potência de deposição, para 4 fluxos de oxigênio específicos (seção 5.4) e por fim o estudo do processo de deposição em função do tempo (seção 5.5). Assim, os resultados obtidos utilizando diferentes técnicas ou ferramentas de análise para um mesmo conjunto de experimentos são apresentados em conjunto, visando facilitar a interligação dos resultados e a leitura do presente texto.

## 5.1 Análise dos filmes depositados

### 5.1.1 Medidas de DRX dos filmes de $Nb_2O_5$

Para analisar a estrutura dos filmes, foram feitas medidas de difração de raios-X nos filmes de óxido de nióbio depositados sobre sílica, com os fluxos de: 2,5 sccm, 3,0 sccm, 3,5 sccm e 4,0 sccm. Os resultados obtidos são apresentados na figura 19 abaixo.

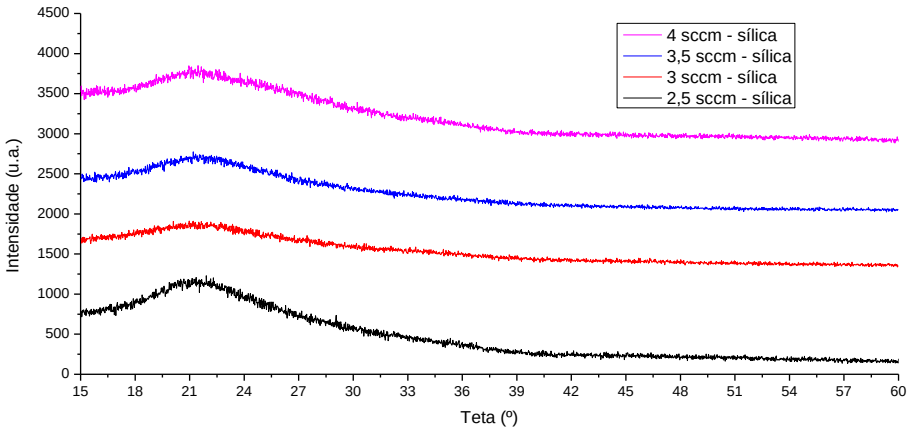



**Figura 19 –** Medidas de difração de raios-X dos filmes de óxido de nióbio depositados com 2,5 sccm, 3,0 sccm, 3,5 sccm, e 4,0 sccm.

Os dados não indicaram a presença de picos de difração de raios X. Isso serve de indicativo de duas possibilidades: os filmes depositados estão amorfos, ou possuem cristalitos pequenos demais que não foram captados. Foram realizadas medidas com diferentes ângulos de feixe, assim como medidas na configuração teta-2teta, novamente sem resultados conclusivos (não foram observados picos de difração). Devido a esses resultados é que foi escolhido o plot de Tauc para a determinação do band-gap dos filmes.

Analisando relatos da literatura, tem-se indicativo da formação de filmes majoritariamente amorfos, com o aparecimento de picos de difração para filmes de grande espessura[63]em substratos de BK-7, já em substratos de FTO foi possível observar picos de difração tanto no NbO2 como do Nb2O5[12], com picos de difração sendo observados em substratos de vidro também[64], no entanto, existem relatos de filmes amorfos depositados sobre vidro[17,65], FTO e ITO[10]. Analisando os artigos que depositaram filmes em temperatura ambiente e que realizaram tratamento térmico dos filmes, foi possível observar picos de difração para os filmes tratados a 500ºC ou mais[17]. Assim, considerando que a temperatura de crescimento dos filmes foi de cerca de 400ºC, tem-se na literatura relatos que indicam que os filmes podem estar amorfos considerando as condições de deposição devido a temperatura de crescimento.

### 5.1.2 Medidas de T% e R% dos filmes de Nb2O5

Foram realizadas medidas de transmitância e refletância dos filmes depositados em silícia. A figura 20 apresenta a transmitância dos filmes depositados com fluxos de 3,2 a 4 sccm, com a figura 21 apresentando as transmitâncias dos filmes depositados com fluxos de 2,5 a 3 sccm.

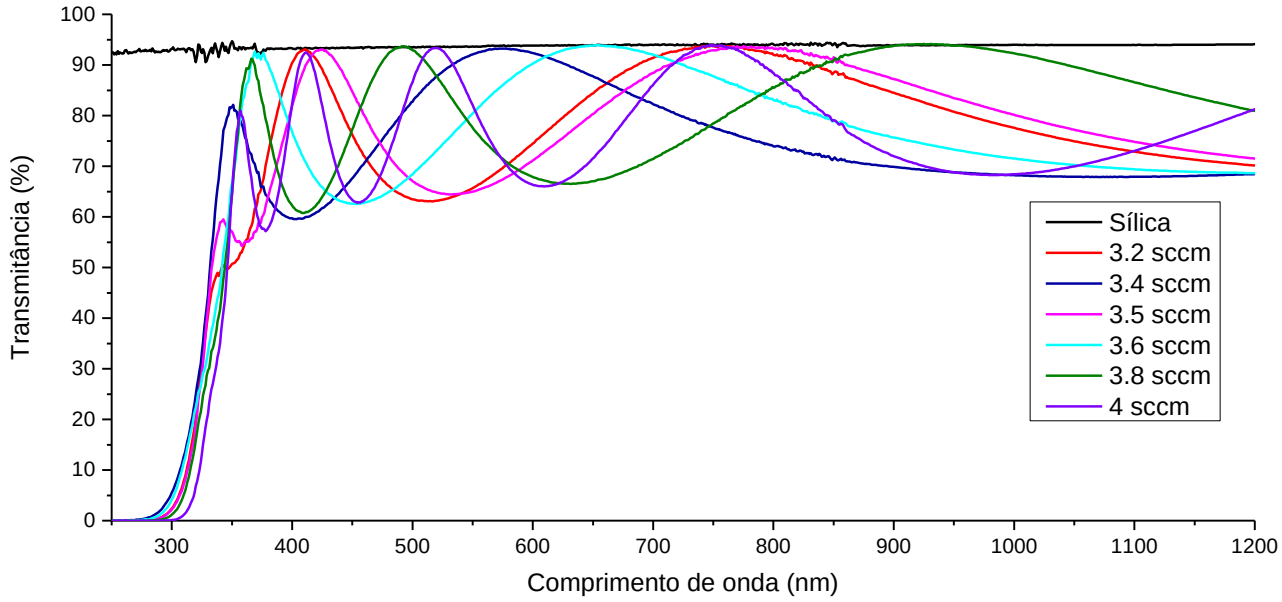



**Figura 20 –** Transmitância dos filmes de Nb2O5 depositados sobre sílica com fluxos de 3,2 a 4 sccm.

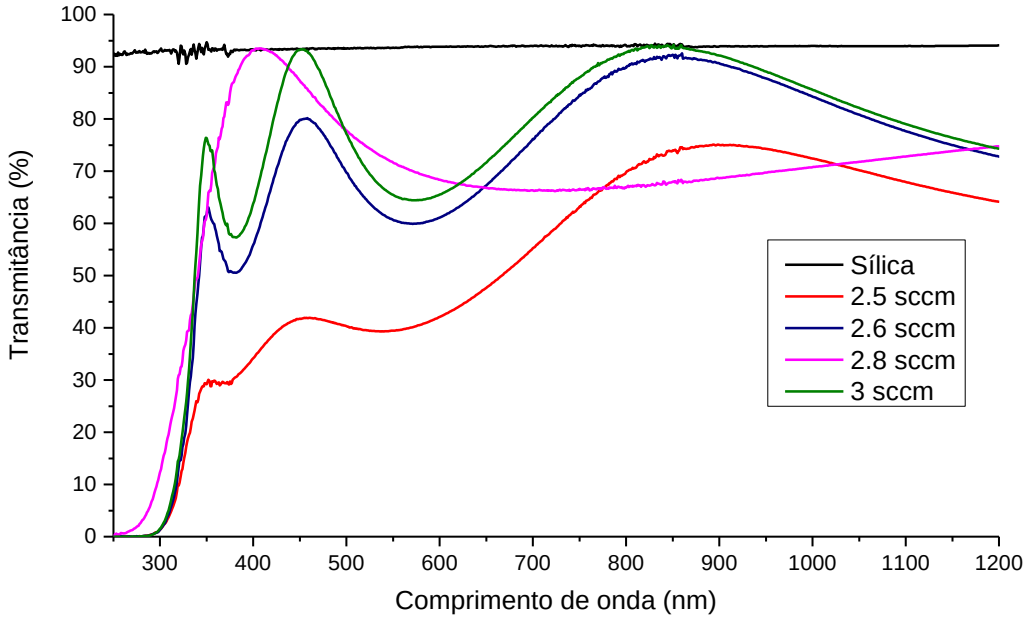


**Figura 21 –** Transmitância dos filmes de Nb2O5 depositados sobre sílica com fluxos de 2,5 a 3 sccm

Os dados de transmitância indicam filmes de alta transparência na faixa entre 400 e 1200 nm depositados com fluxos de 2,8 a 4 sccm, com os picos de transmitância tangenciando a curva de transmitância do substrato. Já os filmes depositados com fluxos de 2,5 e 2,6 sccm apresentam uma atenuação na transmitância, com seus máximos de transmitância apresentando valores inferiores ao substrato, efeito esse mais forte para o filme depositado com 2,5 sccm.

Para complementar os dados e transmitância e compreender essa queda para os filmes de 2,5 e 2,6 sccm, foram feitas medidas de refletância dos filmes. A figura 22 apresenta as refletâncias dos filmes depositados com fluxos de 3,2 a 4 sccm, e a figura 23 apresenta as refletâncias dos filmes depositados com fluxos de 2,5 a 3 sccm.

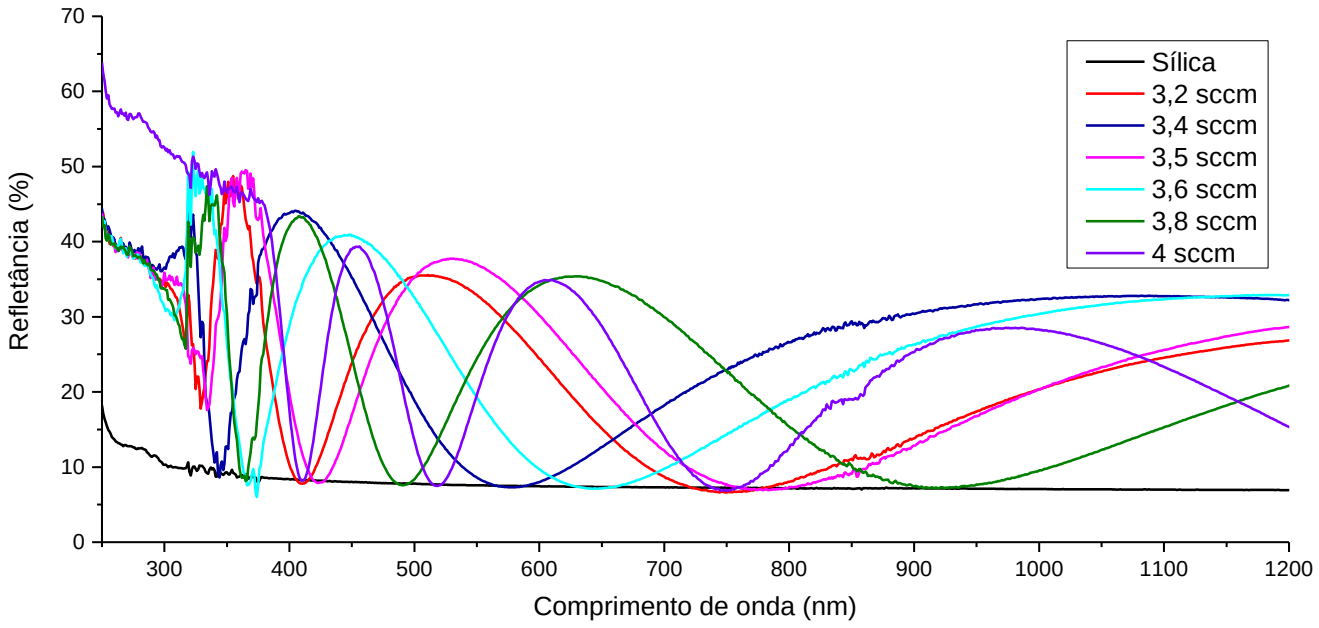



**Figura 22 –** Refletância dos filmes de Nb2O5 depositados sobre sílica com fluxos de 3,2 a 4 sccm

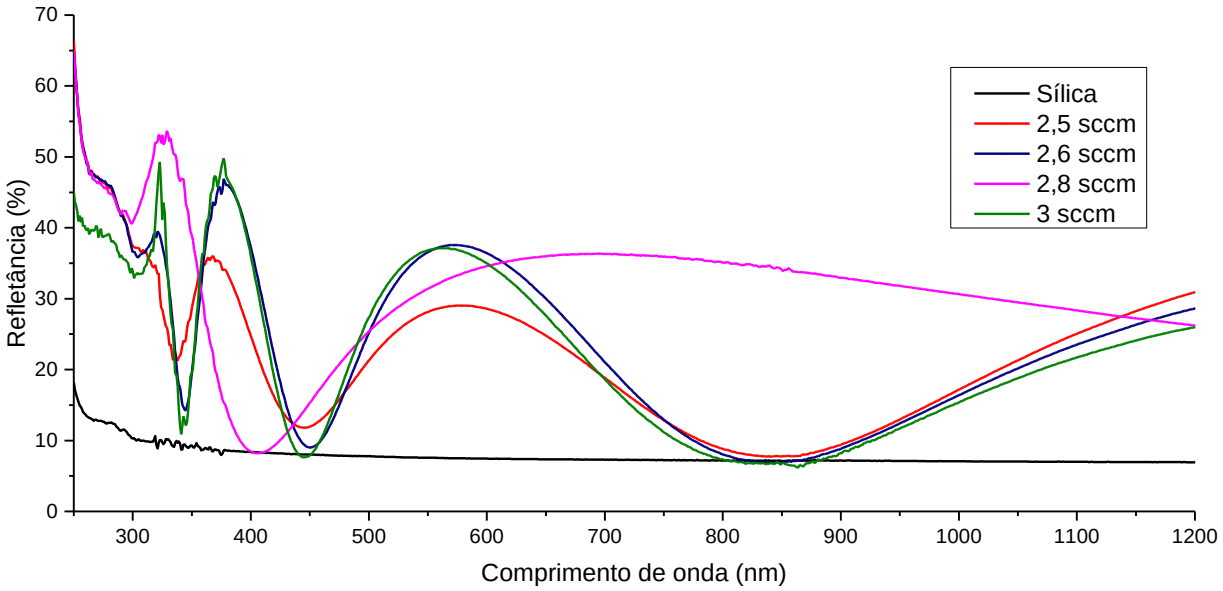



**Figura 23 –** Refletância dos filmes de Nb2O5 depositados sobre sílica com fluxos de 2,5 a 3 sccm

Os dados de refletância indicam que não houve um aumento significativo na refletância dos filmes de 2,5 e 2,6 sccm em relação aos demais, inclusive obtendo iguais ou inferiores ao do filme de 3 sccm (que mantem a transparência até os 400 nm nas medidas de transmitância). Isso nos indica que podem estar ocorrendo dois fenômenos que podem justificar essa queda na transmitância na faixa do visível: os filmes podem estar espalhando luz, ou podem estar absorvendo.

No entanto, os dados aqui presentes já fornecem informações interessantes sobre os filmes. Independente de qual seja a razão, os filmes depositados com 2,5 e 2,6 sccm apresentaram um caráter mais opaco, com transmitâncias inferiores aos demais filmes. Assim, temos com base nesses dados, indícios de que os filmes de 2,5 e 2,6 sccm apresentam queda na transmitância devido a alguma mudança na composição e/ou estrutura dos filmes, com a possibilidade de formação de regiões de inomogeneidade e/ou fase secundária (como a formação de $Nb_2O_3$ ou $NbO_2$, por exemplo), que podem provocar tanto o espalhamento como a absorção de luz.

Com base nos dados de transmitância e refletância dos filmes, foram feitas estimativas da espessura dos mesmos, utilizando as franjas de interferência.[58] Assim, a tabela 6 abaixo apresenta os valores de espessura calculados.

**Tabela 6 –** Espessura estimada dos filmes de $Nb_2O_5$ com base nas franjas de interferência da transmitância

| AMOSTRA | Fluxo de O2 (sccm) | Espessura (nm) |
|---|---|---|
| KL598E | 4,0 | 332 |
| KL603E | 3,8 | 206 |
| KL602E | 3,6 | 130 |
| KL596E | 3,5 | 168 |
| KL601E | 3,4 | 120 |
| KL600E | 3,2 | 161 |
| KL599E | 3,0 | 185 |
| KL621E | 2,8 | 80 |
| KL620E | 2,6 | 185 |
| KL619E | 2,5 | 175 |

.

Com os valores de espessura, e os dados ópticos, foi possível estimar o band-gap dos filmes com base em trabalhos da literatura[59]. O band-gap dos filmes depositados foi calculado considerando um bang-gap indireto, baseado na literatura[12], e foi utilizado o plot de Tauc na determinação, com base nos dados de difração de raios X e indicações na literatura de quando esse método deveria ser utilizado[59]. A tabela 7 apresenta os valores de band-gap indireto obtidos utilizando o procedimento apresentado nos materiais e métodos, e as figuras 24 à 33 apresentam os gráficos de $(\alpha x E)^{1/2}$ em função da energia (E) para os fluxos de 2,5 a 4 sccm, respectivamente.

**Tabela 7 –**Valores de band-gap calculados para os filmes de 2,8 a 4 sccm

| AMOSTRA | Fluxo de O2 | Band-gap (eV) |
|---|---|---|
| KL598E | 4 | 3.6 |
| KL603E | 3.8 | 3.5 |
| KL602E | 3.6 | 3.5 |
| KL596E | 3.5 | 3.5 |
| KL601E | 3.4 | 3.6 |

| | | |
|---|---|---|
| KL600E | 3.2 | 3.5 |
| KL599E | 3 | 3.5 |
| KL621E | 2,8 | 3.7 |
| KL620E | 2,6 | 3.3 |
| KL619E | 2,5 | 3.3 |

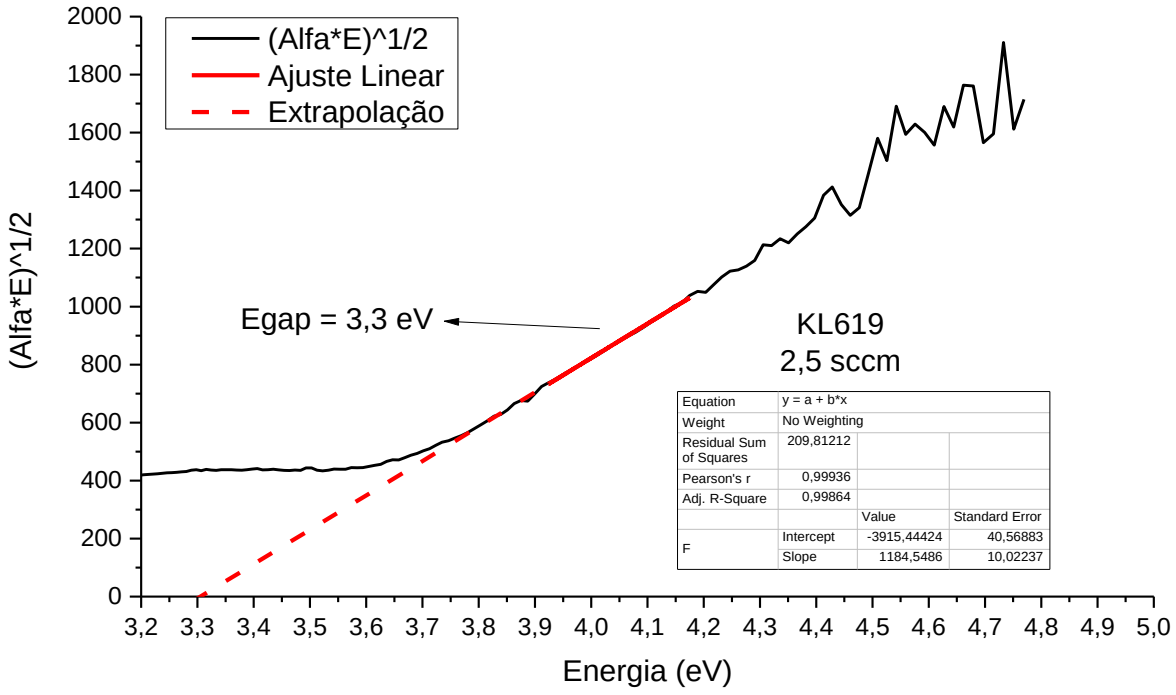



**Figura 24 –** Gráfico de (AlfaxE)^1/2 em função da energia para o filme depositado com 2,5 sccm de $O_2$

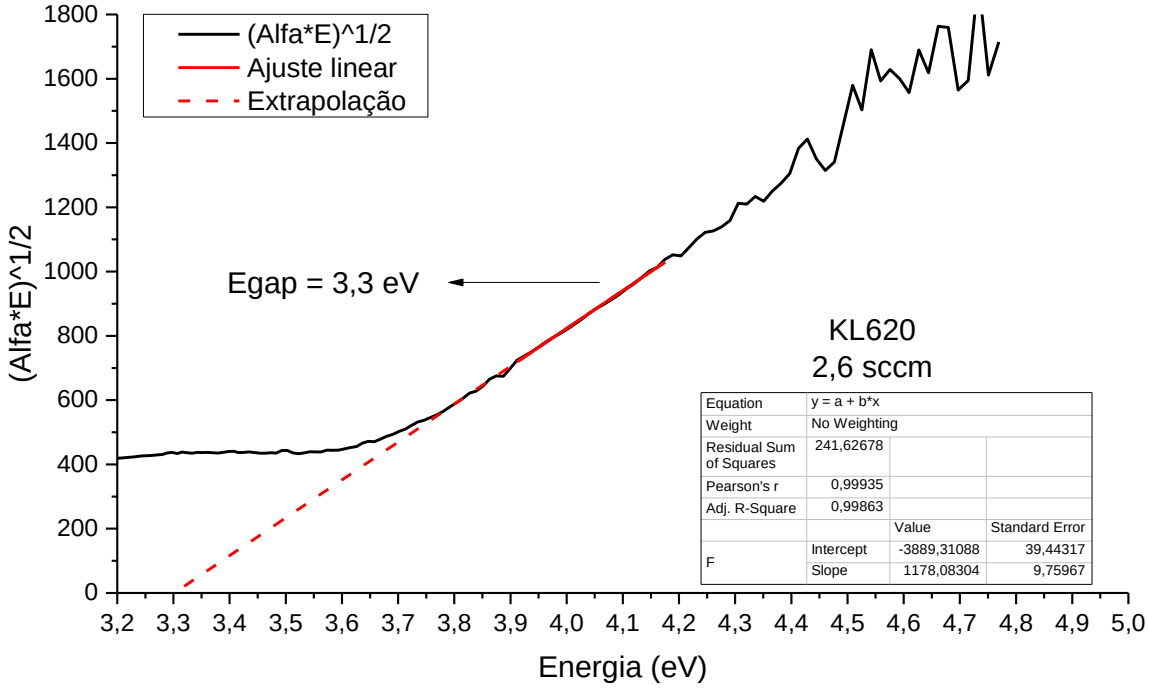



**Figura 25 –** Gráfico de (AlfaxE)^1/2 em função da energia para o filme depositado com 2,6 sccm de $O_2$

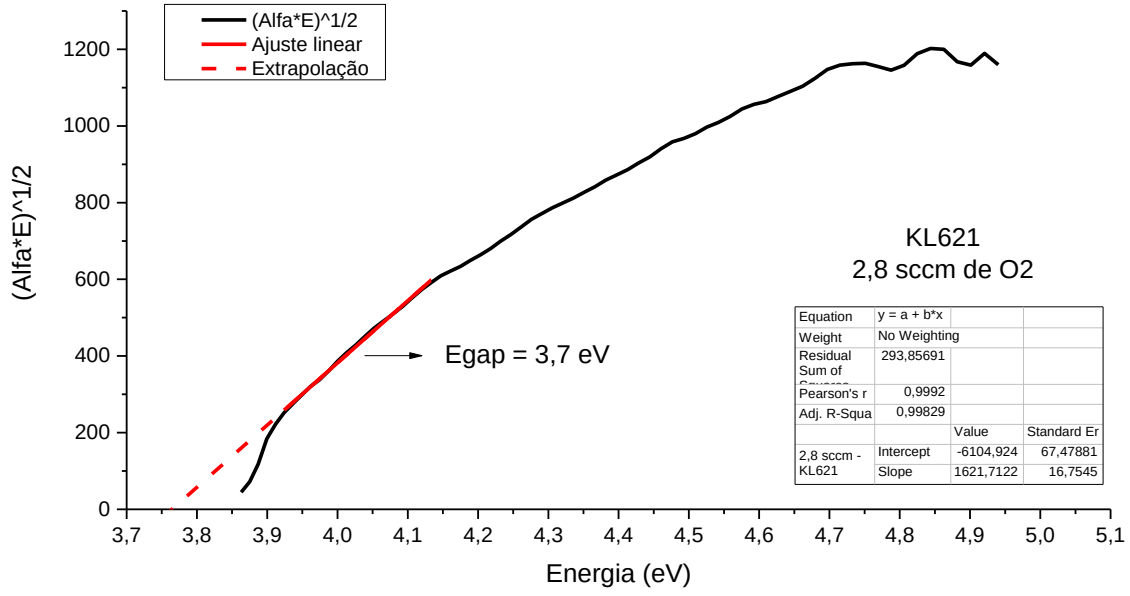



**Figura 26 –** Gráfico de (AlfaxE)^1/2 em função da energia para o filme depositado com 2,8 sccm de $O_2$.

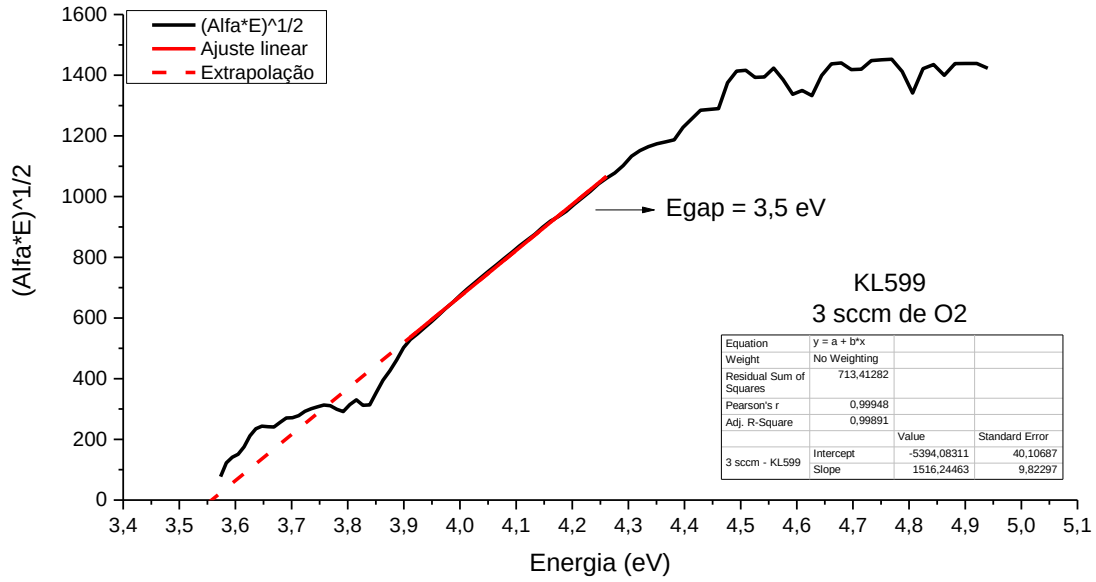



**Figura 27 –** Gráfico de (AlfaxE)^1/2 em função da energia para o filme depositado com 3 sccm de $O_2$.

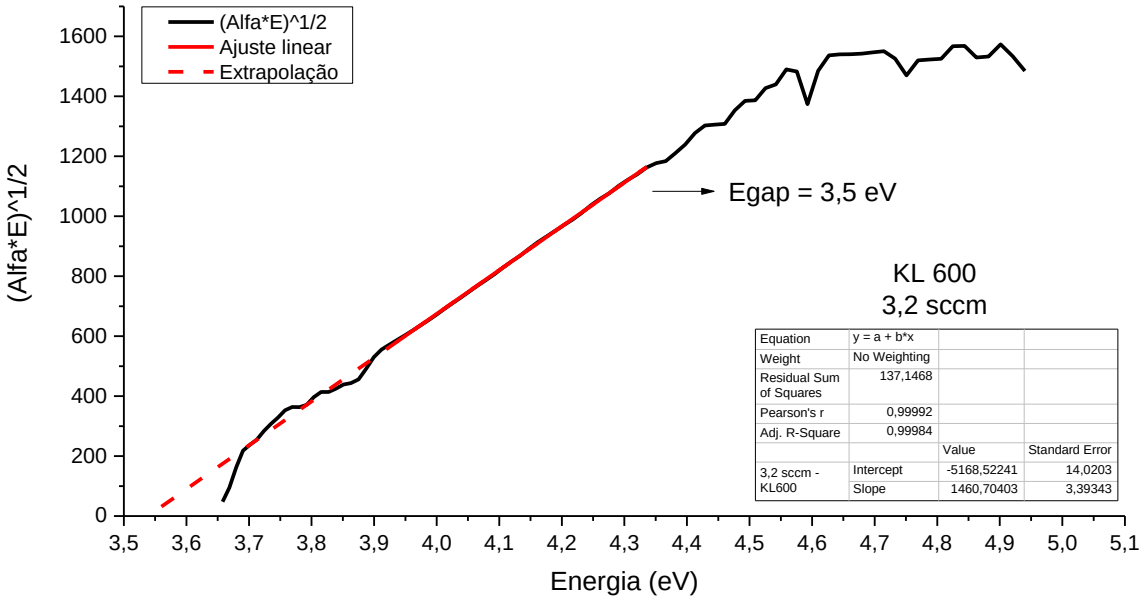



**Figura 28 –** Gráfico de (AlfaxE)^1/2 em função da energia para o filme depositado com 3,2 sccm de $O_2$.

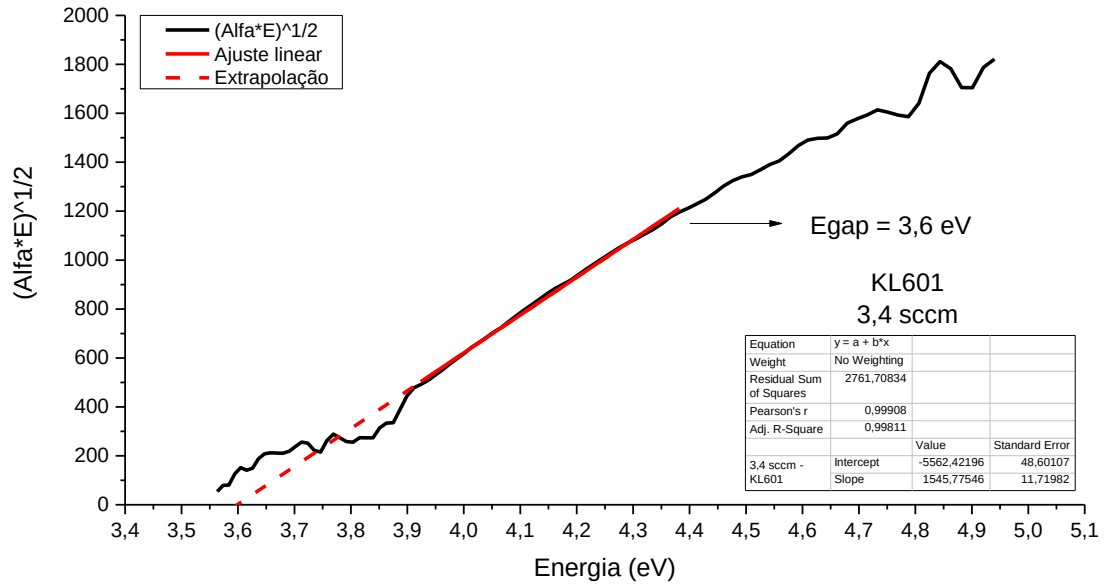



**Figura 29 –** Gráfico de (AlfaxE)^1/2 em função da energia para o filme depositado com 3,4 sccm de $O_2$.

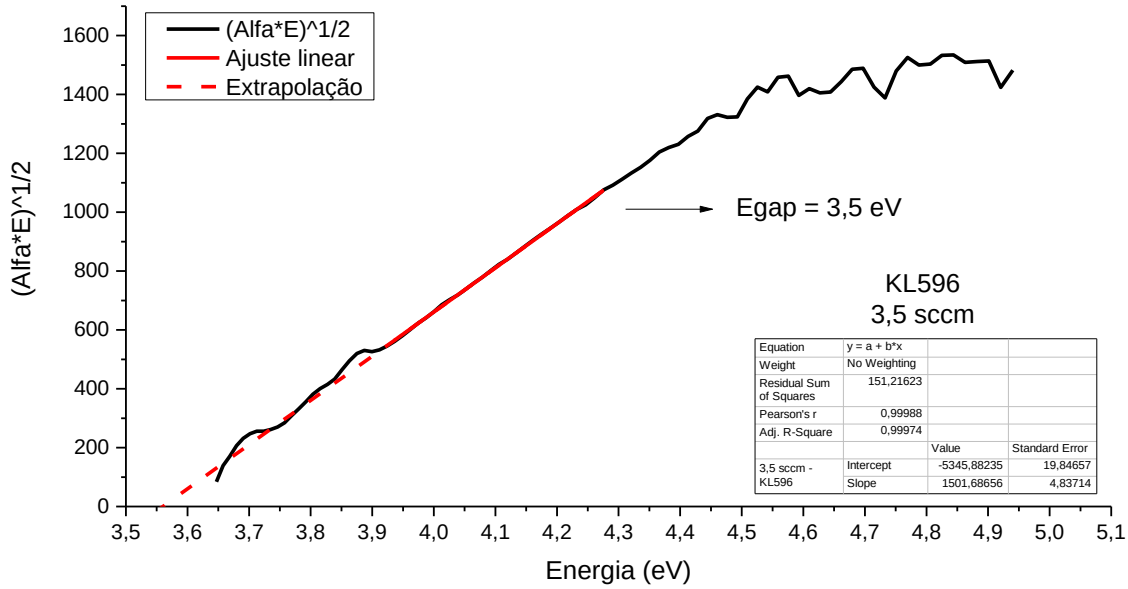



**Figura 30 –** Gráfico de (AlfaxE)^1/2 em função da energia para o filme depositado com 3,5 sccm de $O_2$.

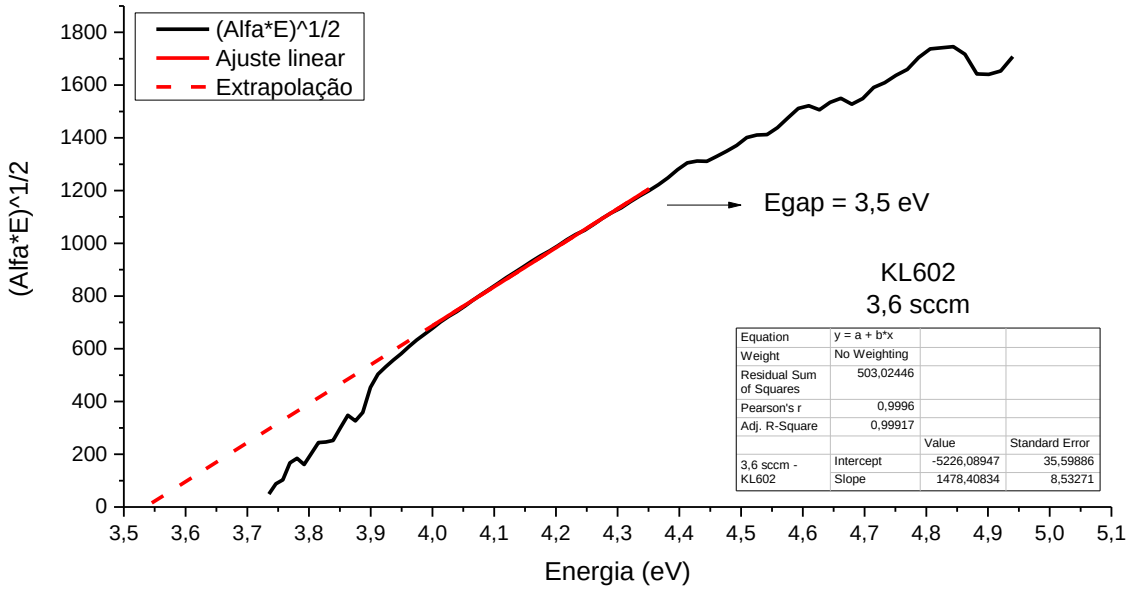



**Figura 31 –** Gráfico de (AlfaxE)^1/2 em função da energia para o filme depositado com 3,6 sccm de $O_2$.

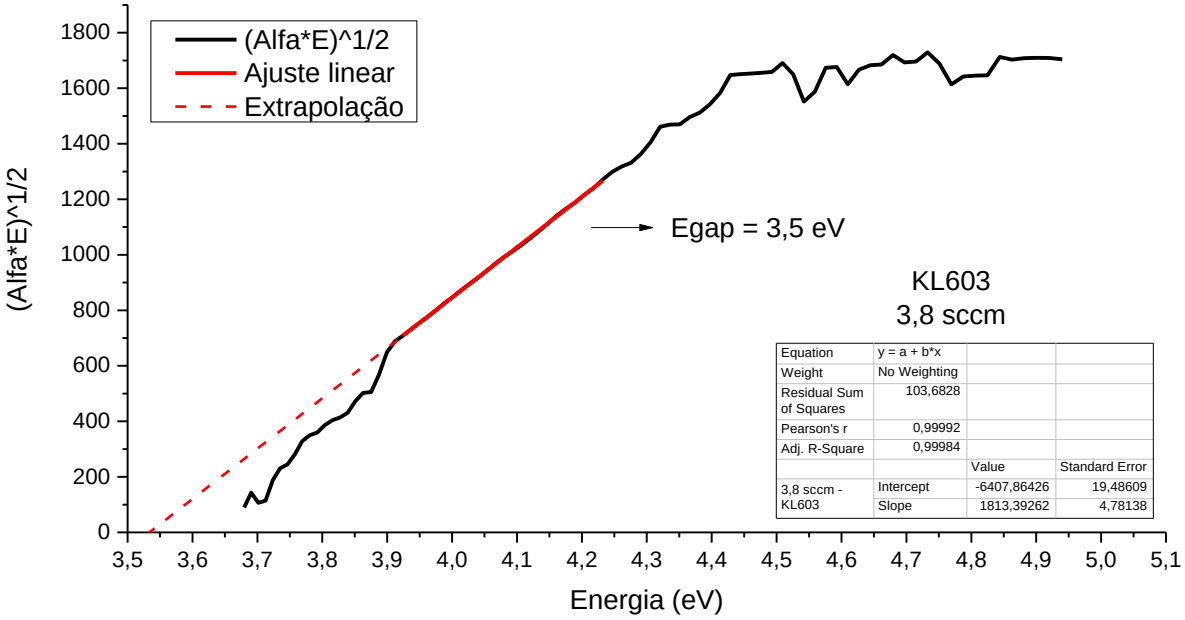



**Figura 32 –** Gráfico de (AlfaxE)^1/2 em função da energia para o filme depositado com 3,8 sccm de $O_2$.

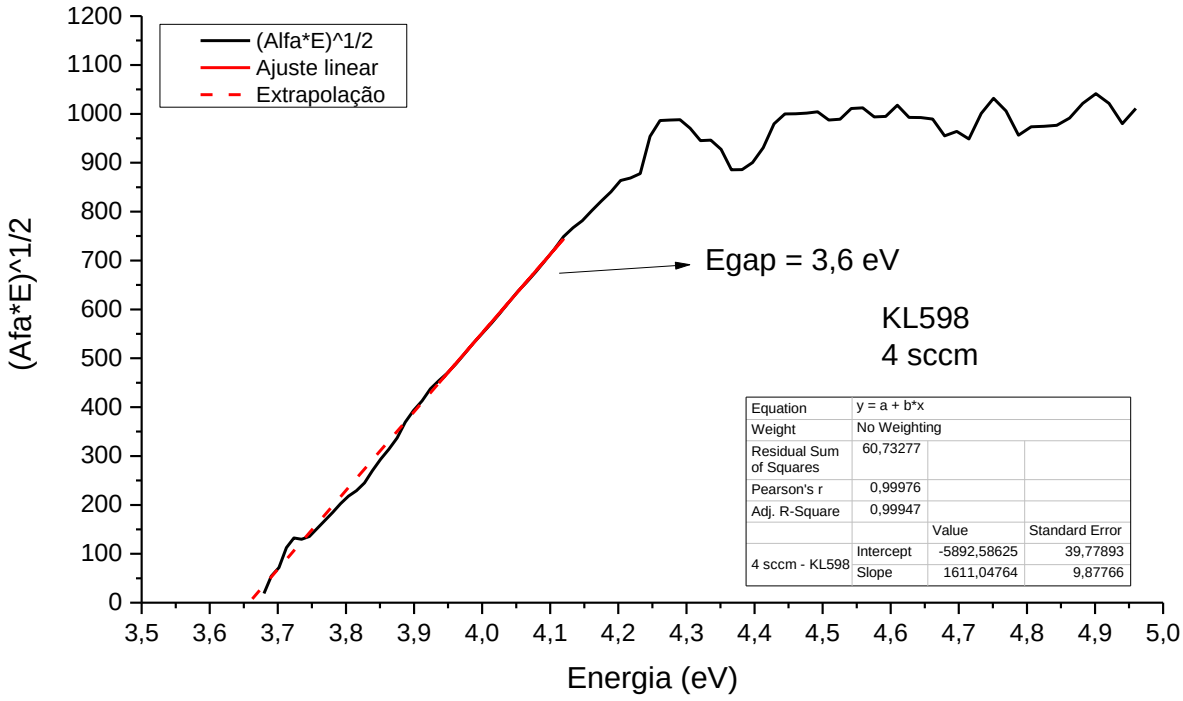



**Figura 33 –** Gráfico de (AlfaxE)^1/2 em função da energia para o filme depositado com 4 sccm de $O_2$.

Os dados indicam um valor próximo de 3,5 e 3,6 eV, valores esses muito próximos aos indicados na literatura como relacionados ao $Nb_2O_5$[1,12], sendo um forte indício da composição majoritária dos filmes. O filme de 2,8 sccm indica um valor um pouco superior, da ordem de 3,76 eV, no entanto, é necessário um certo cuidado com esse valor devido ao fato de esse ser o filme de menor espessura, e embora esse parâmetro seja considerado nas equações utilizadas, existe a possibilidade de o valor tenha sido superestimado devido a menor quantidade de material na amostra, podendo provocar uma distorção no valor.

## 5.2 Análise do processo de deposição

### 5.2.1 EXPERIMENTO I: Caracterização e simulação computacional do processo de sputtering de filmes de óxido de nióbio variando a potência de deposição para fluxos fixos de $O_2$

Para compreender melhor a influência do oxigênio no processo de deposição, foram feitas medidas de tensão de bias e taxa de deposição para os fluxos de 2,5, 3,0, 3,5 e 4 sccm variando a potência de deposição. O objetivo desse experimento é averiguar como a potência de deposição se relaciona com o fluxo de oxigênio.

A figura 34 abaixo apresenta os dados de tensão de bias medidos durante os experimentos.

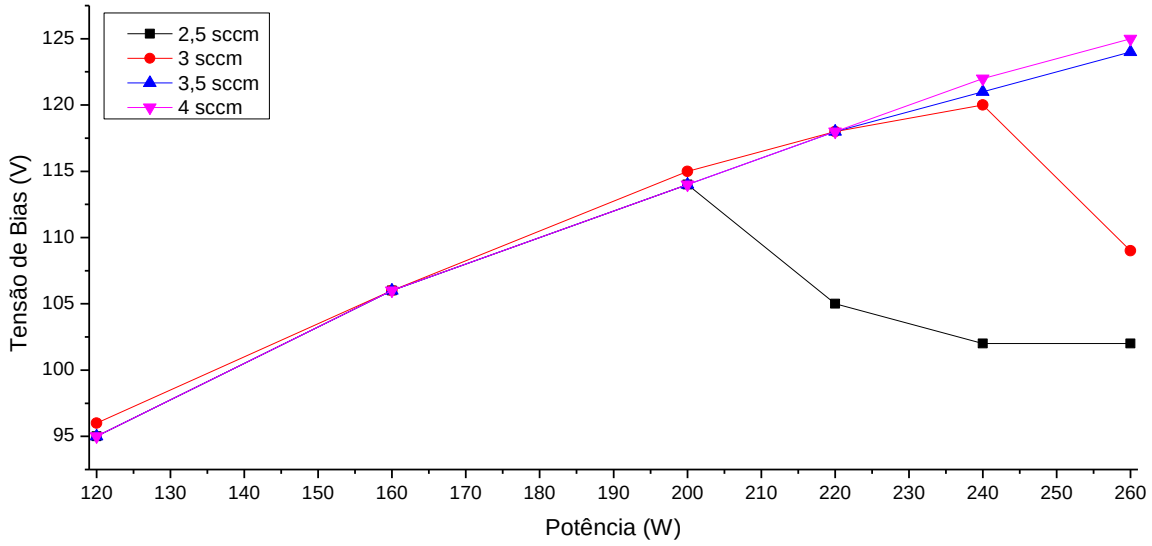



**Figura 34 –** Dados de tensão de bias para diferentes fluxos de oxigênio em função da potência de deposição

Os dados indicam um aumento gradual da tensão de bias concomitante ao aumento da potência, no entanto, em dado valor de potência observa-se uma queda na tensão de auto polarização do plasma para os fluxos de 2,5 e 3,0 sccm. Esse resultado se interliga com a fração oxidada da superfície do alvo. Temos que enquanto a tensão aumenta, o alvo se encontra com um alto grau de oxidação, já que o ISEE do óxido de nióbio é inferior ao do nióbio metálico. Porém, quando a tensão é reduzida, temos um forte indício de mudança da condição do alvo, onde a fração oxidada da sua superfície diminui, como indica a equação 3 (Vmin).

Se analisarmos a condição de 2,5 sccm temos que até uma potência de 200 W, a tensão de auto polarização do plasma aumenta gradualmente com o aumento da potência, mas em 220

W, a tensão sofre uma queda acentuada, com as reduções subsequentes sendo menos intensas. Já para a deposição em 3 sccm, a queda da tensão ocorre entre 240 e 260 W. Por fim, para as deposições em 3,5 e 4 sccm não foi possível identificar a queda da tensão, indicando que seria necessária uma potência de deposição ainda maior para diminuir a fração oxidada do alvo. Esses resultados são coerentes com as medidas de taxa de deposição apresentadas pela figura 35 abaixo.

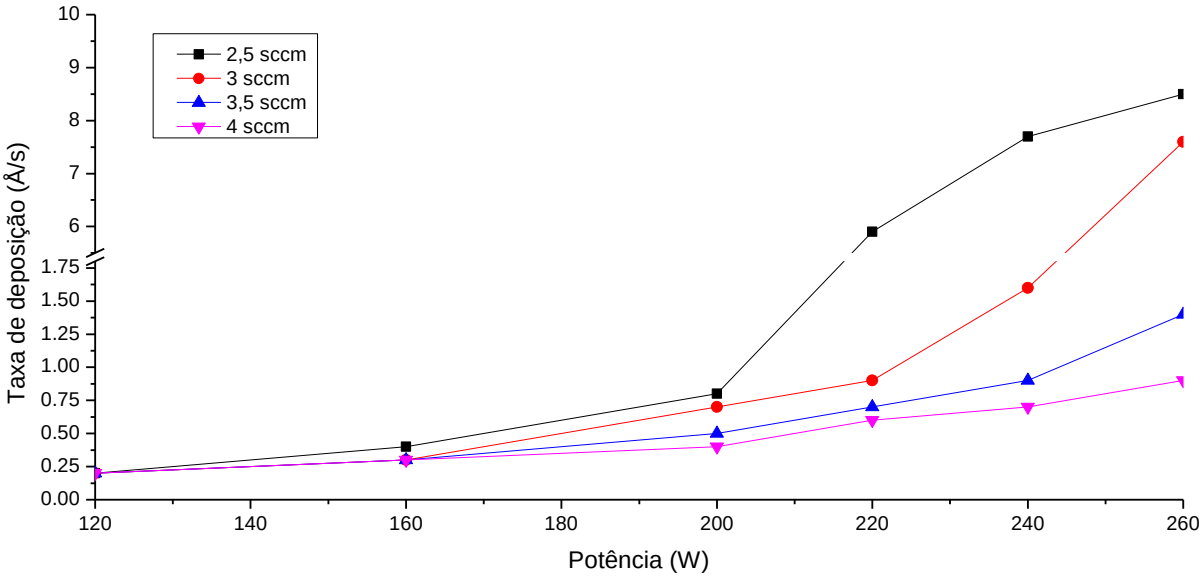



**Figura 35 –** Taxa de deposição para diferentes fluxos em função da potência de deposição.

Tem-se para o fluxo de 2,5 sccm um aumento gradual da taxa na faixa entre 120 e 200 W, porém, de 200 para 220 W, a taxa de deposição apresenta um aumento abrupto, paralelo a redução da tensão da descarga. Já para o fluxo de 3 sccm a mudança abrupta da taxa de deposição ocorre entre 240 e 260 W, ponto esse onde também ocorre a queda na tensão. Como tanto o ISEE como o sputtering yield dependem da fração oxidada do alvo, tem-se novamente indícios de uma queda na fração superficial oxidada do alvo entre 200 e 220 W para o fluxo de 2,5 sccm, assim como para a faixa de 240 a 260 W para o fluxo de 3 sccm. Para os fluxos de 3,5 e 4 sccm observa-se um aumento gradual na taxa de deposição com o aumento da potência, porém sem apresentar um salto de taxa, concordante com a manutenção da tensão de descarga

da ordem de 120 a 125 V - indicando que as potências utilizadas foram insuficientes para modificar de maneira significativa o estado do alvo.

Quanto às simulações computacionais, tem-se na figura 36 os dados de pressão parcial de $O_2$ em função da potência de deposição para os diferentes fluxos utilizados; na figura 37 os dados da fração oxidada da superfície do alvo; e na figura 38 os dados do consumo de gás reativo pelo substrato em função da potência.

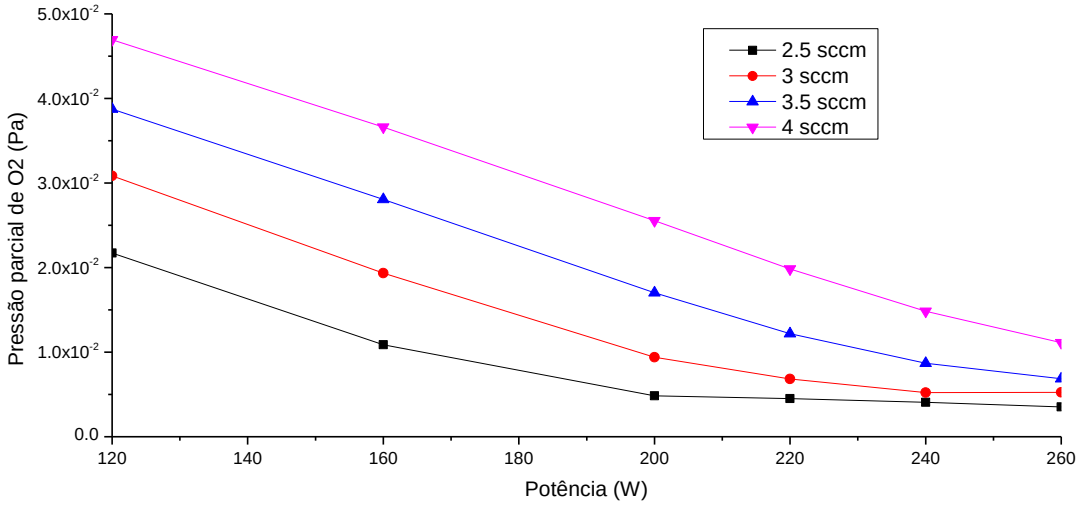



**Figura 36 -** Simulação da pressão parcial de $O_2$ do sistema nas potências de deposição.

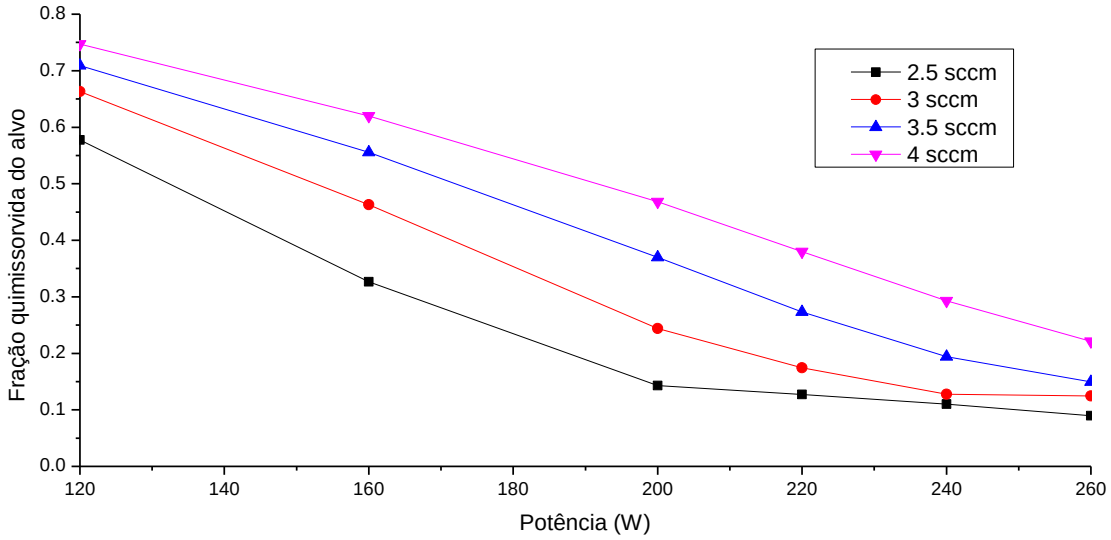



**Figura 37 –** Simulação da fração quimissorvida do alvo em função da potência de deposição

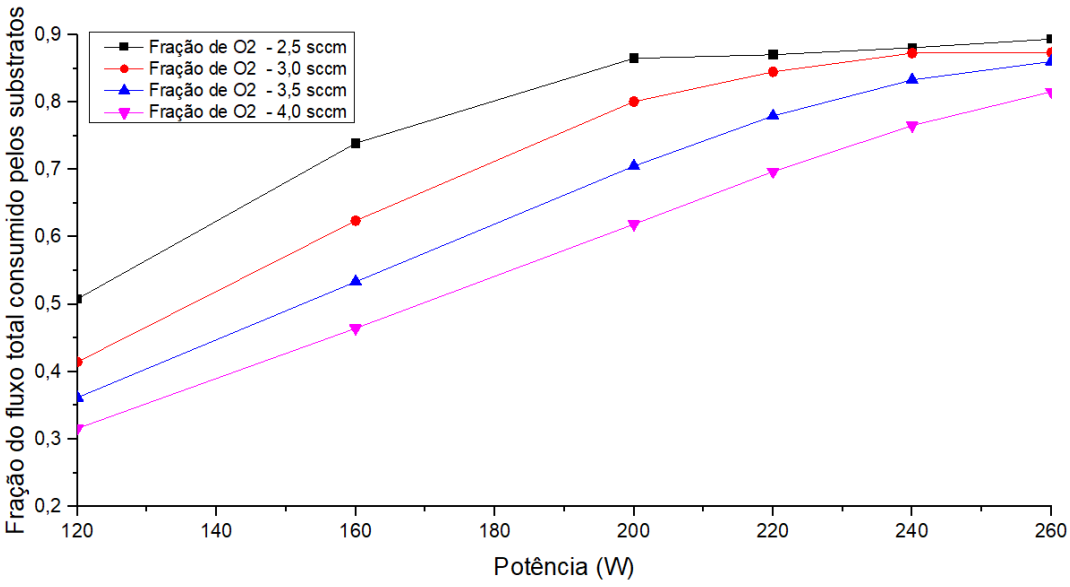



**Figura 38 –** Simulação do consumo de oxigênio pelo substrato em função da potência de deposição.

Os dados de pressão parcial de $O_2$ indicam uma redução da pressão com o aumento da potência, isso está interligado ao aumento da taxa de deposição – já que com o aumento da potência mais material é ejetado do alvo, aumentando o consumo de gás reativo pelo substrato. Isso ocorre até um ponto de estabilização da pressão de gás reativo, ponto esse onde ocorre a mudança do regime de deposição, paralelo ao aumento abrupto da taxa. Esse fenômeno ocorre para valores de potência diferentes para cada fluxo utilizado, sendo observado para os fluxos de 2,5 e 3 sccm. Para os fluxos de 3,5 e 4 sccm não foi possível obter o ponto de estabilização da pressão parcial de $O_2$.

Referente aos dados da fração oxidada do alvo e consumo de oxigênio pelo substrato, tem-se que este possui consumo idêntico de gás reativo para a potência de 120 W em todos os fluxos. Isso ocorre devido à baixa taxa de deposição. Porém, com o aumento da potência, o substrato começa a consumir mais oxigênio devido ao aumento da taxa de ejeção de material do alvo, além de possíveis efeitos de guetter químico. Tanto o consumo de $O_2$ pelo substrato quanto a fração oxidada do alvo atingem um ponto de estabilidade, que é paralelo à estabilidade

da pressão de oxigênio. Isso ocorre quando a deposição muda do regime oxidado para o regime metálico, e o fluxo de oxigênio é insuficiente para suprir o alvo e o substrato.

Esse conjunto de resultados auxiliam na interpretação das propriedades dos filmes. Para os filmes depositados com mais do que 3 sccm de oxigênio tem-se uma condição em que o alvo apresenta uma grande fração de sua superfície oxidada, e o aumento da potência não gera modificações significativas na taxa e na tensão de descarga. Já para a deposição em 3 sccm na potência de 240 W tem-se o limiar de pressão de oxigênio para a manutenção da tensão de deposição da ordem de 120 V e o sputtering yield reduzido (taxa de deposição baixa), porém, um aumento de 20 W na potência, já é suficiente para alterar esse panorama. Assim tem-se uma condição em que a pressão de oxigênio ainda é suficiente para manter as superfícies internas da câmara oxidadas, porém com uma pressão parcial de oxigênio inferior, onde essa pequena mudança de potência já foi suficiente para alterar a oxidação do alvo e fazer a taxa de deposição aumentar significativamente. Por fim, na condição de 2,5 sccm, a pressão parcial de oxigênio é insuficiente para manter a tensão de descarga elevada para potências acima de 200 W, além de possuir uma taxa de deposição elevada já com uma potência de 220 W. Isso indica um alvo pouco oxidado, e com uma taxa de ejeção de material do alvo elevada, tem-se uma condição mais favorável a deposição de um filme de $Nb_2O_5$ sub-estequiométrico e/ou formando uma fase do óxido de nióbio que possua uma proporção O/Nb menor, como o $Nb_2O_3$ ou $NbO_2$.

Nesse sentido é de se esperar que para fluxos de 3 sccm (ou maiores) os filmes apresentem uma fase rica em oxigênio, e os filmes depositados com fluxos inferiores possam apresentar uma quantidade maior de vacâncias de oxigênio e/ou formar fases de óxido de nióbio com proporções menores de O em relação ao Nb.

Esses resultados interligam com os dados de transmitância óptica dos filmes e dados de taxa de deposição. Tem-se que a queda na taxa de deposição medida pela microbalança de

cristal de quartzo ocorre entre os fluxos de 2,6 e 2,8 sccm, onde o fluxo de 2,6 mantem uma taxa de deposição elevada (4 Å/s) e o fluxo de 2,8 sccm já apresenta um valor de taxa muito próximo das deposições feitas com fluxos maiores (1 Å/s). Assim, os filmes de 2,6 sccm devem apresentar um déficit de oxigênio em relação aos fluxos superiores, já que seu fluxo de oxigênio é inferior e sua taxa de deposição é cerca de 4 vezes maior. Esse efeito fica ainda mais pronunciado para o filme depositado em 2,5 sccm.

Também é nessa transição que ocorre o maior salto na tensão de descarga, onde uma variação de apenas 0,2 sccm no fluxo de oxigênio inserido na câmara gera uma mudança de cerca de 11 V na tensão de descarga, a qual estabiliza e se mantem inalterada para fluxos maiores do que 2,8 sccm. Isso indica uma mudança significativa no estado de oxidação do alvo na faixa entre 2,6 e 2,8 sccm (o que é concordante com os dados de taxa de deposição).

Assim sendo, pode-se interligar esses fenômenos com a queda da transmitância óptica dos filmes de 2,5 e 2,6 sccm, onde o déficit de oxigênio evidenciado pela taxa, tensão de descarga e emissões do plasma pode ser o responsável por essa modificação nas propriedades ópticas desses filmes.

### 5.2.2 EXPERIMENTO II: Caracterização do processo de sputtering de filmes de óxido de nióbio variando o fluxo de $O_2$

Para identificar a região de mudança de regime entre metálico e oxidado de deposição e analisar a influência do oxigênio no processo de crescimento dos filmes de óxido de nióbio, foram feitas medidas de taxa de deposição utilizando uma microbalança de cristal de quartzo. Foram realizadas medidas da taxa em função do fluxo de $O_2$ inserido na câmara, indo de 0 a 4 sccm e retornando até fluxo zero novamente.

Os resultados obtidos nas medidas de taxa de deposição são apresentados na figura 39 abaixo.

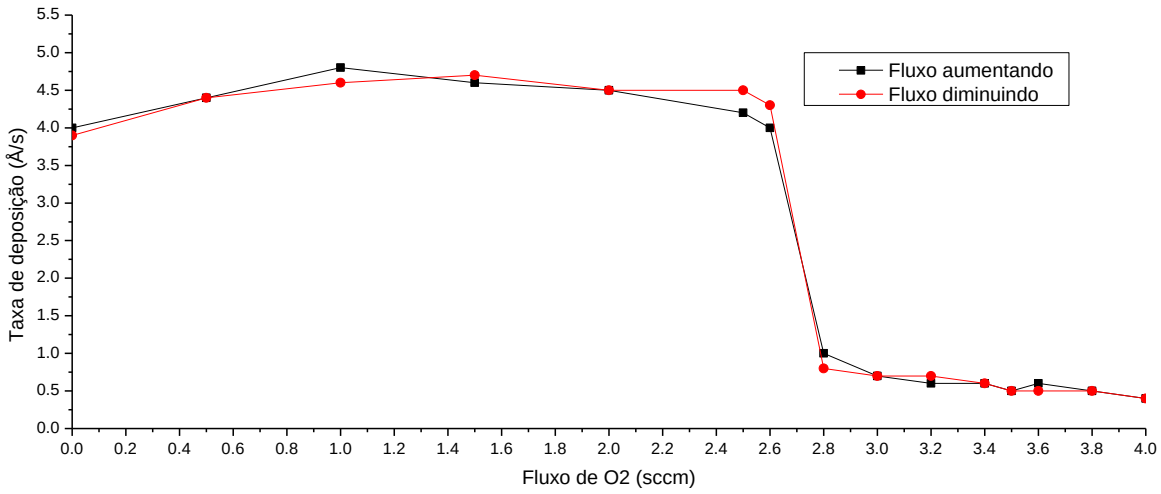



**Figura 39 –** Medida de taxa de deposição em função do fluxo de oxigênio, com potência de 240W, fluxo de Ar de 40 sccm e pressão total de $5x10^{-3}$ Torr.

Os resultados indicam que a mudança no regime de deposição ocorre entre 2,6 e 2,8 sccm. Esse ponto é, provavelmente, onde ocorre a mudança do sputtering yield do alvo. Para os fluxos de $O_2$ menores do que 2,6 sccm, tem-se uma pressão parcial de oxigênio baixa, onde a taxa de átomos (ou moléculas) de oxigênio que aderem na superfície do alvo é inferior à taxa de íons de Ar incidentes e de Nb ejetado, sendo assim, insuficiente para manter a trilha de corrosão com um alto grau de oxidação. Isso, por consequência, mantém alta a taxa de material ejetado do alvo, assim como a taxa de deposição. Já quando o fluxo de $O_2$ é de 2,8 sccm ou superior, a taxa de átomos/moléculas de oxigênio incidentes no alvo passa a ser suficiente para manter uma fração maior de sua superfície oxidada, o que reduz o sputtering yield do metal e, por consequência, reduz a taxa de deposição.

No artigo de Fischer et al (1994)[66] algo similar foi observado. Para deposições de diferentes metais variando a concentração mássica percentual de oxigênio no plasma, observaram que se ocorrer uma reação química pronunciada entre o oxigênio e o metal do alvo,

a taxa de deposição apresenta uma queda acentuada em uma faixa muito estreita de concentração de gás reativo.

Os dados de tensão de bias servem como um complemento para as medidas de taxa, já que seu valor é inversamente proporcional a emissão de elétrons secundários induzida por íons, a qual depende do grau de oxidação da superfície do alvo. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 40 abaixo:

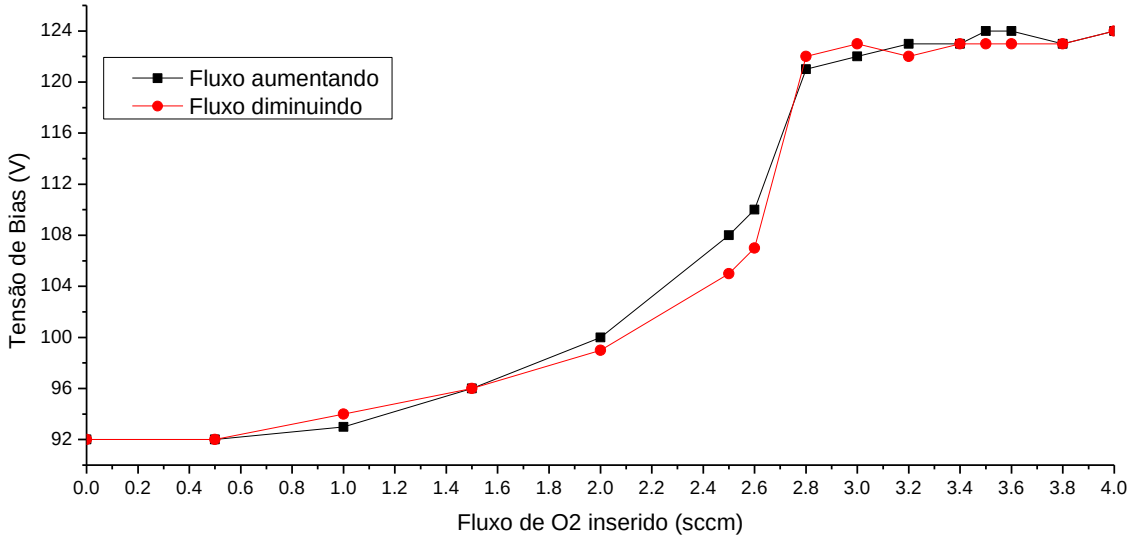



**Figura 40 –** Tensão de bias em função do fluxo de oxigênio inserido.

Os dados indicam um aumento gradual da tensão de bias conforme o fluxo de oxigênio aumenta, com a maior mudança na tensão de bias estando entre 2 e 2,8 sccm.

Segundo Depla et al. (2006)[55], a emissão de elétrons secundários de uma superfície de nióbio puro é de cerca de 0,13 elétrons/íon (com uma tensão de bias de 368V) e para uma superfície de nióbio oxidada é de cerca de 0,044 elétrons/íon (com uma tensão de bias de 468V).

Nesse sentido, o aumento da tensão de bias medida indica um aumento da fração oxidada da superfície do alvo. Portanto, os resultados indicam que é nessa faixa entre 2,0 e 2,8

sccm que temos a maior mudança da fração oxidada da superfície do alvo – abrupta entre 2,6 e 2,8 sccm. Para fluxos menores ainda é possível observar mudanças, mas de menor intensidade.

Já para os fluxos maiores do que 3 sccm, tem-se uma estabilização da tensão de bias, indicando que nessa faixa não se tem uma mudança significativa da emissão dos elétrons secundários. Esse resultado se relaciona diretamente com as medidas de taxa de deposição, onde acima de 2,8 sccm a taxa de deposição obtida é reduzida mais lentamente com o aumento do fluxo.

No artigo de Fischer et al (1994)[66], os autores observaram que após a queda da taxa de deposição e formação de uma camada de óxido na superfície do alvo, tem-se uma estabilização ou queda da corrente de deposição, a depender do metal analisado. No caso do presente trabalho, houve uma estabilização da corrente.

Para complementar os dados de taxa de deposição e tensão de bias, foram feitas medidas de espectroscopia de emissão óptica, analisando as intensidades emitidas por linhas espectrais das espécies presentes no plasma.

Os resultados obtidos para a linha de emissão de 777,52 nm do oxigênio e da linha de emissão de 466,38 nm do Nb se encontram na figura 41, os dados da linha de emissão de 750,17 nm do argônio e a razão das emissões do oxigênio em relação as emissões do argônio (O* [777,52 nm] / Ar* [750,17 nm]) em função do fluxo de O2 se encontram na figura 42.

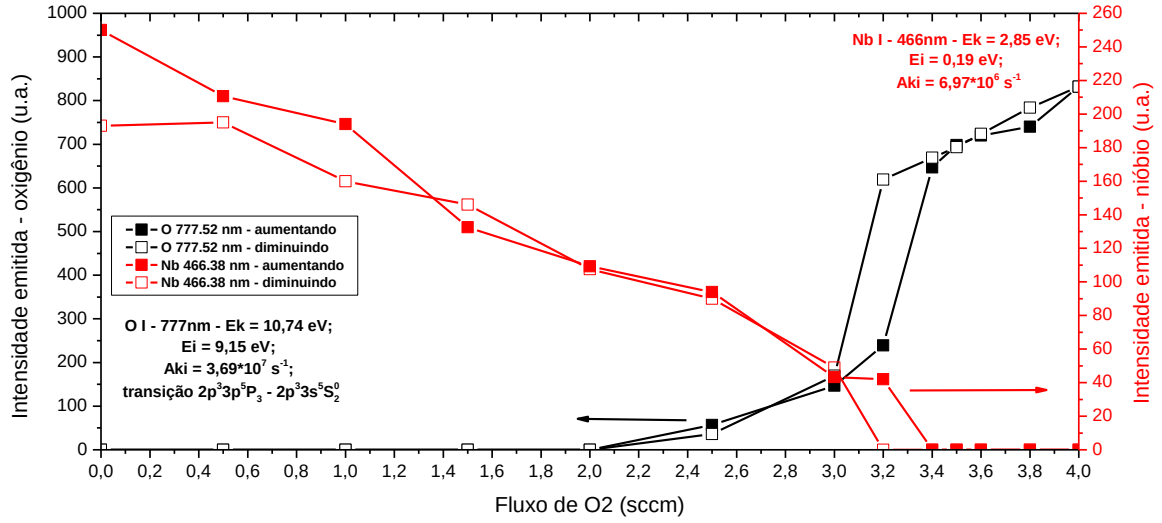



**Figura 41** – Intensidade emitida pelo oxigênio, linha de 777,52 nm, e pelo nióbio, linha de 466,38 nm, em função do fluxo de $O_2$. Os símbolos preenchidos compreendem os dados relativos ao aumento de fluxo de $O_2$, enquanto que os símbolos vazados compreendem os dados relativos a redução do fluxo de $O_2$. Experimentos realizados a pressão de $5x10^{-3}$ Torr, 240W de potência e fluxo de 40 sccm de argônio.

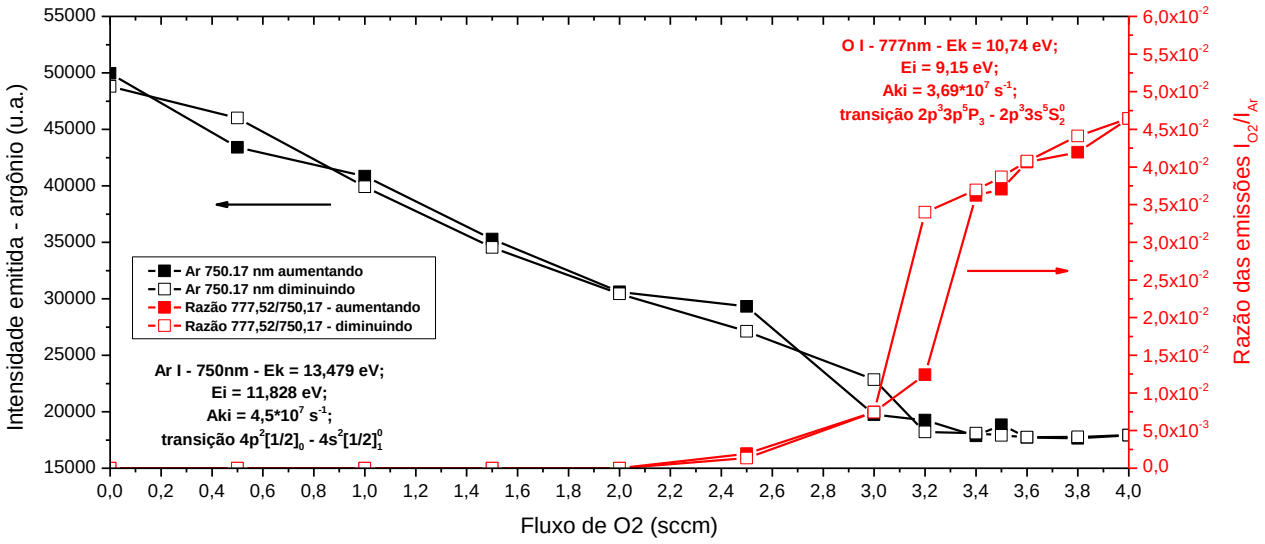



**Figura 42** – Intensidade emitida pelo argônio, linha de 750,17 nm, e razão das emissões do oxigênio em relação as do argônio ($I_{O2}/I_{Ar}$) em função do fluxo de $O_2$. Os símbolos preenchidos compreendem os dados relativos ao aumento de fluxo de $O_2$, enquanto que os símbolos vazados compreendem os dados relativos a redução do fluxo de $O_2$. Experimentos realizados a pressão de $5x10^{-3}$ Torr, 240W de potência e fluxo de 40 sccm de argônio

Os dados indicam uma gradual redução da intensidade emitida pela linha de 466 nm do nióbio com o aumento do fluxo de oxigênio, com a formação de uma histerese entre 3 e 3,4 sccm de $O_2$. Acima de 3,4 sccm de oxigênio não foi possível mais captar as emissões do nióbio. Isso indica uma redução da quantidade de nióbio presente no plasma com a inserção de oxigênio, até que no fluxo de 3,4 sccm o equipamento não consegue mais captar as emissões desse elemento. É importante ressaltar que isso não significa ausência de nióbio no plasma, mas apenas que sua emissão não possui intensidade suficiente para ser captada pelo equipamento durante esse experimento, o que está relacionado com a queda do sputtering yield do metal.

Wagatsuma e Hirokawa (1995)[67], em um estudo com uma fonte de íons de descarga luminosa do tipo Grimm com placas de cobre no cátodo, mediram as intensidades de emissão de espécies químicas no plasma em função da pressão parcial de oxigênio quando quantidades relativamente pequenas de $O_2$ foram adicionadas ao plasma de argônio. Os autores observaram que ao inserir pequenas proporções de oxigênio em um plasma de argônio ocorre uma queda abrupta das intensidades das emissões ópticas do cobre, assim como da corrente e da taxa de deposição, observando um comportamento geral semelhante aos observados no presente trabalho. Há uma indicação de que esses três efeitos estão interligados, onde a oxidação do alvo modifica a emissão de elétrons secundários (o que reduz a corrente), e reduz a quantidade de metal ejetado do alvo (o que reduz a taxa de deposição e a quantidade de metal no plasma).

Em nosso experimento com as deposições de óxidos de nióbio, concomitante à redução da emissão do nióbio temos também a redução da intensidade emitida pelo argônio, inclusive com curvas de emissão de formato similar. Com o aumento do fluxo de oxigênio tem-se um aumento gradual da tensão de auto polarização do plasma, o que reduz a corrente no plasma, já que o sistema trabalha com a potência de deposição fixa.

Além disso, existem relatos na literatura que indicam queda nas emissões do argônio quando oxigênio é adicionado, com discussões interessantes sobre o assunto. Wagatsuma e Hirokawa (1995)[67] observaram um efeito similar, e indicam que uma explicação para isso é que a excitação do argônio se torna difícil no plasma de gases mistos por causa da diminuição da densidade de elétrons energéticos que fazem o argônio ser ionizado/excitado. Outro artigo que cita algo semelhante é o de Fischer et al (1994)[66], onde os autores mencionam que linhas de emissão do argônio excitado possuem comportamento similar as linhas de emissão dos metais conforme o aumento da concentração de $O_2$ no plasma, como foi observado no presente trabalho. Além disso, os autores verificam ainda que a energia de dissociação da molécula de $O_2$ é de cerca de 5,2 eV, com a fração de energia transferida para as moléculas por processos de colisão podendo facilmente exceder esse valor.

Fisher et al (1994)[66] observaram que o forte aumento na intensidade de emissão da linha atômica do oxigênio indica que a dissociação ocorre mesmo para pequenas quantidades de $O_2$ inserido. Eles mencionam ainda que como as energias de excitação das transições eletrônicas responsáveis pelas linhas de emissão 0 I 130 nm [$E_k$ = 9,52 eV e $E_i$ = 0 eV, Aki ($s^{-1}$) = 3,41x$10^8$ e transição $2p^3 3s^3 S_1{}^0 - 2p^4\ {}^3p_2$][51,68] é menor do que da linha Ar I 427 nm [$E_k$ =14,52 eV e $E_i$ = 11,63 eV, Aki ($s^{-1}$) = 8x$10^5$ e transição $5p[3/2]_1 - 4s[3/2]^0{}_1$][51,69] , e a intensidade da linha Ar I diminui com concentração crescente dos gases adicionados. No nosso caso a linha de emissão do oxigênio é O I 777 nm [$E_k$ = 10,74 eV e $E_i$ = 9,15 eV, Aki ($s^{-1}$) = 3,69x$10^7$ e transição $2p^3 3p^5 P_3 - 2p^3 3s^5 S^0{}_2$][51,68] e a linha do argônio é Ar I 750 nm [$E_k$ = 13,48 eV e $E_i$ = 11,83 eV, Aki ($s^{-1}$) = 4,5x$10^7$ e transição $4p^2[1/2]_0 - 4s^2[1/2]^0{}_1$][51,69], e, portanto, o mesmo efeito pode estar ocorrendo, devido ao fato de o nível de energia Ek do oxigênio ser inferior ao nível de energia Ek do argônio.

Assim, tem-se também que o mesmo conjunto de elétrons que promovia a excitação do argônio para fluxo zero de $O_2$ também promoverá a emissão da linha do oxigênio quando esse gás é inserido, gerando uma excitação preferencial dos átomos de oxigênio.

Referente às emissões do oxigênio e a razão das emissões ($I_{O2}/I_{Ar}$), temos que só foi possível captar as emissões do oxigênio para fluxos superiores a 2 sccm,com um aumento acentuado da intensidade emitida entre 3 e 3,4 sccm. Além disso, um comportamento de histerese foi observado nessa região, indicando que a mudança do regime de deposição ocorre para valores de fluxo próximos a essa faixa. Embora não se possa quantificar, é possível identificar um provável aumento acentuado da pressão parcial de oxigênio para fluxos de 3,4 sccm.

Analisando esses dados com base no trabalho de Fischer et al (1994)[66], temos que os autores observaram uma excitação preferencial das linhas de emissão do 0 I em relação a linha do Ar I, e que se torna mais intensa quando a taxa de sputtering cai – após a formação da camada oxida superficial – pois o consumo do gás pelo substrato é reduzido. Esse ponto é onde a pressão parcial de oxigênio provavelmente apresenta um aumento mais acelerado.

Analisando alguns trabalhos da literatura[31,35], temos que a linha de emissão do oxigênio de 777 nm é, predominantemente, resultado de uma excitação dissociativa, onde a colisão de um elétron energético quebra a molécula de $O_2$, gerando um oxigênio no estado fundamental e um oxigênio excitado[31]. Além disso, a excitação dissociativa é mais importante do que a excitação atômica quando a razão $O/O_2$ é pequena[70]. Booth et al. (1991)[70] indicam que a fração de dissociação $O/O_2$ diminui com o aumento da pressão, por exemplo, de 5,6% a 1 mTorr para 1,4% a 6 mTorr, a uma potência de 160 W (em plasma de oxigênio com 0,1 mTorr de Ar). Se assumirmos que no nosso caso também haverá uma fração de oxigênio dissociado pequena (devido a pressão de 5 mTorr ser parecida com a pressão que no artigo criou uma baixa

dissociação), podemos assumir emissões de 777 nm do oxigênio devido a excitação dissociativa. Outro trabalho que corrobora com essa ideia é o de Katsch et al (2000)[35] que menciona que essa linha de emissão do oxigênio é proveniente da excitação dissociativa para o caso de baixas pressões (no caso deles, 10 Pascal ~ 75 mTorr).

Assumindo que essa linha de emissão do oxigênio é proveniente da excitação dissociativa, temos, segundo Walkup et al (1986)[31], que então a razão O* (777 nm)/Ar* (750 nm) deve seguir a concentração de $O_2$. Ainda segundo os autores, a excitação atômica é muito mais importante para a emissão O* (844 nm). Tendo em vista que não foi possível captar as emissões dessa linha, temos mais um indício de um baixo grau de dissociação do oxigênio no plasma.

Assim sendo, tanto os dados da emissão do oxigênio quanto da razão das emissões servem de indicio de um aumento expressivo da pressão parcial de oxigênio ($O_2$) entre 3 e 3,4 sccm de $O_2$.

Retomando os dados de taxa de deposição e tensão de bias, podemos interligar esses resultados com a emissão do oxigênio. Temos que o aumento abrupto da emissão do oxigênio ocorre após a queda da taxa de deposição e da estabilização da tensão de bias. Isso indica que o aumento acelerado da pressão parcial de $O_2$ ocorre somente após o consumo pelo alvo e substrato ser suprido. Isso corrobora com os resultados de Fischer et al (1994)[66] mencionados anteriormente.

Para interpretar a influência do aumento do fluxo de $O_2$ no alvo e nos substratos foram feitas simulações computacionais do processo de sputtering com o software RSD2013[52]. Os resultados da pressão parcial de $O_2$ em função do fluxo de oxigênio são apresentados pela figura 43; a figura 44 apresenta as frações oxidadas da superfície do alvo (theta-t fornecido pelo

RSD2013) e do substrato (theta-c fornecido pelo RSD2013) em porcentagem; e a figura 45 apresenta o consumo de oxigênio pelo alvo; substrato e sistema de bombeamento em sccm.

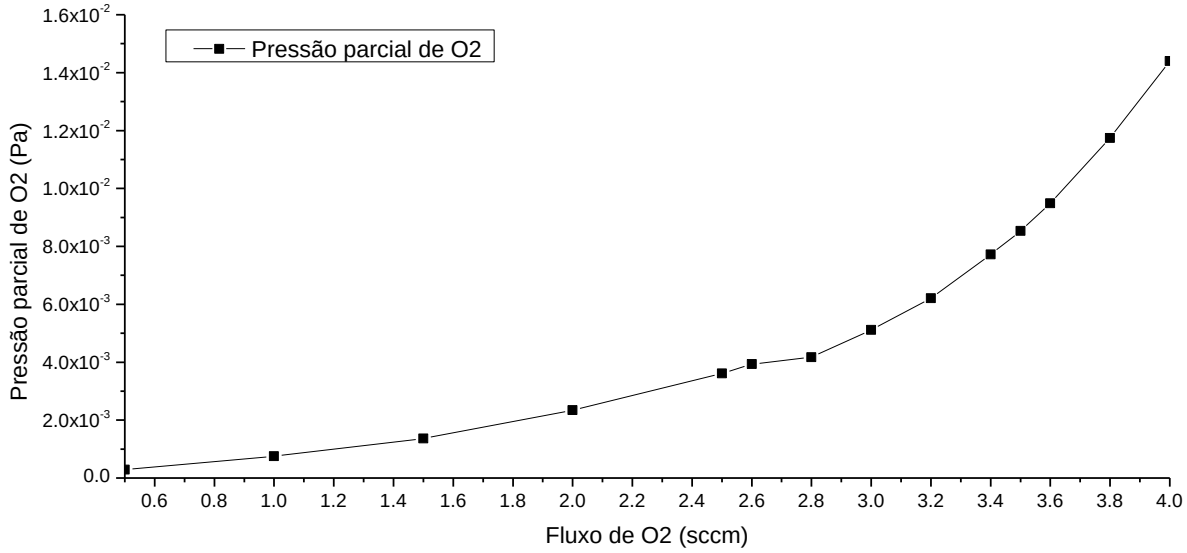



**Figura 43 –** Simulação da pressão parcial de $O_2$ do sistema nas diferentes condições de deposição.

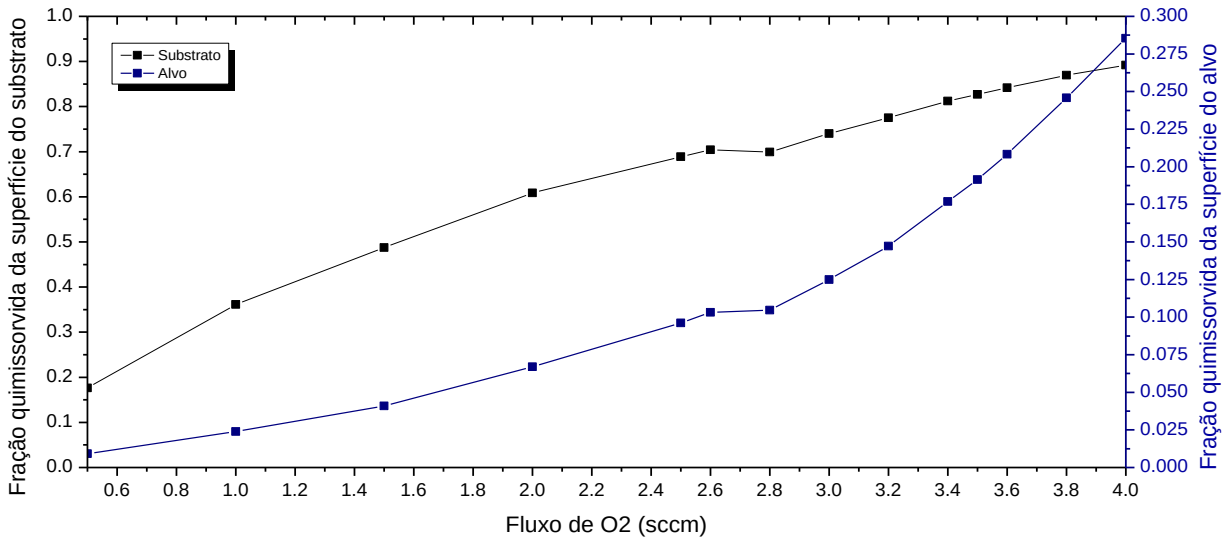



**Figura 44 –** Frações quimissorvidas das superfícies do alvo e do substrato em função do fluxo de oxigênio.

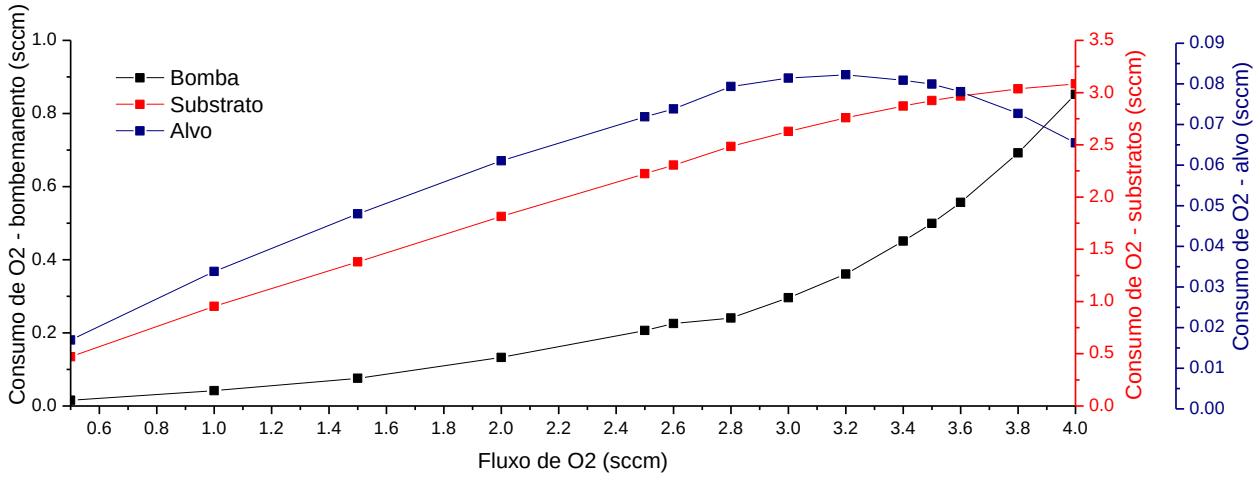



**Figura 45 –** Consumo de oxigênio (em sccm) do alvo, substrato e sistema de bombeamento em função do fluxo de $O_2$ inserido.

Se analisarmos o processo de deposição segundo o modelo de Berg, temos que o fluxo de gás reativo inserido na câmara pode ser dividido em três frações: Qt; Qs e Qp, como mencionado anteriormente. Temos nesse caso que após a queda da taxa e da estabilização da tensão de bias ocorre um acúmulo de oxigênio no sistema, onde o Qp aumenta já que a pressão parcial de $O_2$ no sistema começa a aumentar significativamente. Temos, portanto, que nesse ponto tanto a superfície do alvo quanto do substrato se encontra próximo ao seu estado de máxima oxidação possível, onde a maior parte dos sítios metálicos nas superfícies internas da câmara se encontram reagidos.

Com isso em mente, os dados de pressão parcial de $O_2$ fornecidos pela figura 43 indicam duas regiões diferentes. A primeira entre 0,5 e 2,8 sccm, onde a pressão de oxigênio aumenta lentamente com o aumento do fluxo de gás reativo. Nessa região, o fluxo de gás reativo ainda é muito pequeno, e a câmara possui muitos sítios metálicos para reagir com o fluxo incidente de O e/ou $O_2$, configurando um regime metálico de deposição. É nessa faixa de fluxos onde a figura 44 mostra que a fração oxidada do substrato atinge quase 70%, com um fluxo de gás reativo ainda insuficiente para promover uma oxidação relevante do alvo, já que as simulações indicam um aumento de cerca de 10% da fração oxidada do mesmo.

Já a segunda região compreende a faixa de fluxos acima de 2,8 sccm, onde o aumento da pressão parcial de $O_2$ com o aumento do fluxo é mais intensa (aumenta a derivada da curva correspondente). Nessa região a figura 44 indica um aumento da oxidação dos substratos mais lenta, até chegar em cerca de 90% da superfície do substrato para o fluxo de 4 sccm, com a figura 45 indicando que o substrato se encontra no seu consumo máximo de gás reativo.

Isso nos serve de indicativo que quando o fluxo de gás reativo é de 2,8 sccm ou superior, o fluxo incidente de $O_2$ é suficiente para oxidar as paredes internas da câmara. Com essa oxidação passa a existir um número menor de sítios metálicos para consumir o $O_2$ injetado, e assim, no estado estacionário, obtém-se um aumento de pressão parcial do gás reativo. Nesse ponto o Ji de oxigênio na superfície do alvo também sofre um aumento devido a maior pressão do gás, fazendo com que a fração oxidada do alvo aumente devido ao aumento da relação $Ji_{O2}/I+$. É interessante notar que a mudança da inclinação da curva da Pressão de $O_2$ em função do fluxo ocorre após a queda na taxa de deposição, que está relacionada com uma maior fração oxidada do alvo e a consequente redução do sputtering yield. Assim, com uma quantidade menor de metal sendo ejetado do alvo, o consumo de gás reativo do alvo começa a mudar (com o pico de consumo em 3,2 sccm e sendo reduzido para fluxos maiores). Além disso, o consumo de $O_2$ pelo substrato tende a atingir um valor limite, indicando a oxidação de todos os sítios metálicos gerados pela ejeção de material do alvo. Com a estabilização do consumo de gás reativo pelos substratos, e queda no consumo pelo alvo, o excedente passa a ser consumido pelo sistema de bombeamento, já que o gás reativo passa a compor uma fração maior da pressão total do sistema, como mostra a figura 45.

É importante mencionar que pode existir um deslocamento das curvas das simulações em relação as curvas experimentais dos dados coletados. Isso provavelmente ocorre devido aos parâmetros utilizados. Infelizmente não foram encontrados na literatura valores da emissão de elétrons secundários para a faixa de energias analisadas – com os resultados de Depla et al.

(2006)[28] e Depla et al (2008)[71] sendo os mais próximos as condições utilizadas no presente trabalho. Além disso, o software considera a formação apenas de uma fase de composto (no nosso caso, $Nb_2O_5$), no entanto, como o sistema possui magnétrons, o perfil de incidência de íons na superfície do alvo não é homogêneo, com uma maior incidência de íons na região central da trilha de corrosão, enquanto nas bordas ocorre uma incidência menor. Isso pode gerar um perfil do alvo, com diferentes regiões formando diferentes compostos devido a diferentes razões $Ji_{O2}/I+$ (Nb, NbO, $Nb_2O_3$, $Nb_2O_5$, dentre outras fases). Enquanto isso, o modelo de Berg considera uma incidência homogênea de íons, o que pode divergir o modelo do experimental.

Além disso, existem limitações nos modelos teóricos. Considerando que foi utilizado o modelo de Berg, que embora seja uma ferramenta de análise interessante, possui limitações, pois não leva em consideração alguns efeitos, como a implantação iônica, considerando somente a interação de oxigênio molecular. No entanto, ainda assim, os dados das simulações apresentaram uma interligação com os dados experimentais, servindo como um complemento as medidas realizadas, apesar das ressalvas.

### 5.2.3 EXPERIMENTO III: Caracterização do processo de deposição com parâmetros fixos e variação temporal

As condições de deposição apresentam uma relação direta com os parâmetros utilizados, como o fluxo de oxigênio, pressão de trabalho e potência de deposição. Muitas vezes para analisar o processo de deposição por sputtering analisa-se a condição chamada de "estado estacionário", onde o processo de deposição atinge um ponto de estabilidade, no entanto, em se tratando de um processo dinâmico onde pequenas variações podem afetar de maneira significativa  a deposição, uma análise considerando essa dinâmica do processo pode

agregar informações para compreender bem a dinâmica do crescimento dos filmes e interligar as condições de produção do filme com o filme obtido.

Como mencionado nos materiais e métodos, o procedimento de deposição adotado nesses testes diverge das condições usadas para depositar os filmes devido à dificuldade de captar as emissões do plasma com o shutter fechado, o que faz com que os dados aqui apresentados não sejam correspondentes ao processo de deposição dos filmes, no entanto, a adoção desse procedimento permite identificar como a mudança de método afeta deposições feitas com os mesmos parâmetros de deposição, servindo inclusive para identificar um comportamento de histerese, onde por exemplo, aumentar a potência e depois liberar o oxigênio leva a uma condição de deposição diferente do que o procedimento de primeiro liberar o fluxo de oxigênio e após isso aumentar a potência de deposição, questão essa abordada na seção sobre o processo de sputtering.

Foram nesses experimentos que se teve as maiores dificuldades experimentais, com relação as emissões ópticas do plasma.

O presente projeto de pesquisa se baseou no trabalho de Fernandes et al (2019)[12], que obteve fimes de $NbO_2$ opacos e condutivos com um fluxo de 3 sccm, e filmes transparentes com 3,5 e 4 sccm, de condutividade alta para 3,5 sccm e baixa condutividade para deposições com 4 sccm. Com esses resultados servindo de base para o planejamento dos experimentos, foram propostas as análises presentes nesse trabalho analisando a faixa entre 3 e 4 sccm. No entanto, durante a análise de dados foi observada uma divergência, onde os filmes de 3 sccm apresentaram alta transparência. Isso motivou a obtenção de um conjunto complementar de dados, dessa vez analisando fluxos menores do que 3 sccm, com a análise do processo de deposição e crescimento dos filmes. Foi nesse novo conjunto de dados que ocorreram algumas divergências devido à dificuldade de posicionar a fibra óptica na mesma posição dos testes

anteriores. Foram feitas várias tentativas e os dados aqui apresentados foram coletados na configuração mais próxima obtida em relação aos testes iniciais. No entanto, as emissões do nióbio e do oxigênio apresentaram intensidades diferentes das obtidas nos primeiros testes. Essa diferença pode estar relacionada com uma provável pequena mudança de angulação da ponta da fibra, que mudou a região do plasma que foi analisada. As emissões do argônio não parecem ter sido afetadas de maneira similar, e estão em acordo com os testes iniciais. Assim sendo os dados de emissão óptica do oxigênio e do nióbio desses experimentos estão separados em dois conjuntos: o primeiro com a análise de 3 a 4 sccm e o segundo com a análise dos fluxos de 2,5; 2,6 e 2,8 sccm. Embora esses conjuntos de dados não possam ser diretamente relacionados, os dados presentes dentro de cada conjunto possuem grande coerência.

Os dados de tensão de bias apresentam coerência, e não parecem ter sofrido grandes variações por terem sido coletados em dias diferentes.

A figura 46 apresenta os dados de tensão de bias em função do tempo para as condições analisadas. A liberação do fluxo de oxigênio ocorre após os 60 segundos do teste. Os dados foram coletados durante 960 segundos, no entanto na figura só são apresentados os dados até 240 segundos. Essa decisão se deve a estabilidade da tensão no intervalo entre 240 e 960 segundos – não ocorreram mudanças significativas nos valores-, e devido a melhor visualização das curvas com uma faixa de tempo menor.

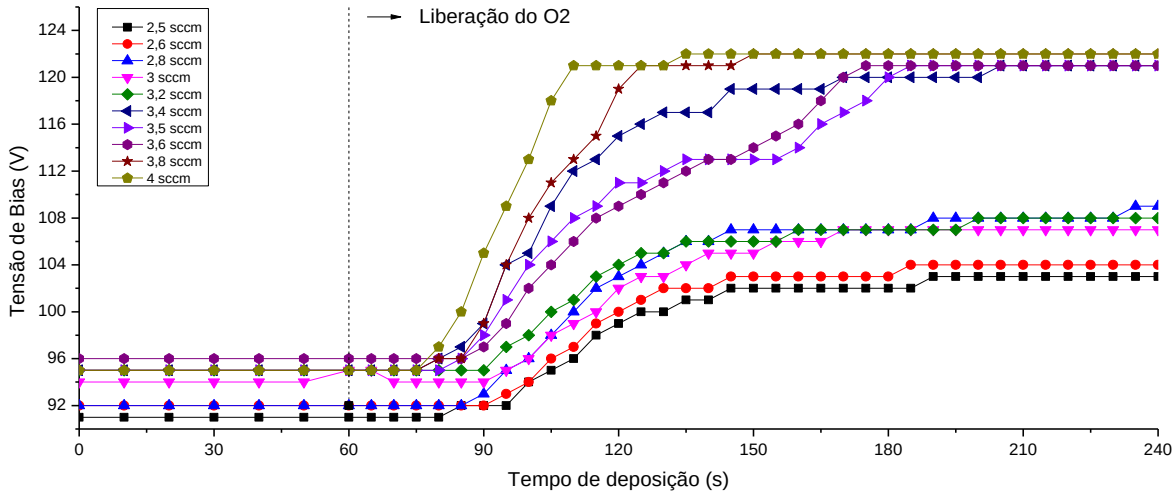



**Figura 46 –** Dados de tensão de bias para diferentes fluxos de $O_2$ em função do tempo, para um fluxo de argônio de 40 sccm; pressão de 5 mTorr e alvo de nióbio metálico.

Os dados de tensão de bias indicam uma relação direta entre a tensão de bias do alvo e o fluxo de oxigênio utilizado. Temos que quanto maior for o fluxo, maior é a derivada da tensão bias. Além disso, apenas as deposições com fluxo igual ou superior a 3,4 sccm foram capazes de atingir o mesmo valor final de tensão de bias (~ 120 V), enquanto as demais apresentam um comportamento geral: quanto maior o fluxo, maior a tensão de descarga atingida (mas inferior aos 120 V). Esses dados estão diretamente relacionados com a velocidade de oxidação do sistema. Quanto maior for o fluxo de gás reativo, maior será o $Ji_{O2}$, promovendo uma saturação mais acelerada dos sítios metálicos da câmara. Além disso, temos que para os fluxos de 3,4 sccm ou maior, o fluxo foi suficiente para promover uma oxidação considerável do alvo, enquanto os fluxos inferiores foram insuficientes para promover tal oxidação do alvo, por isso possuem tensões de descarga inferiores. Isso nos indica que a pressão parcial de oxigênio para os testes com 3,2 sccm (ou menor) é baixa mesmo após cerca de 15 minutos de testes – indicando que, provavelmente, seu estado estacionário não seria capaz de atingir a saturação dos sítios metálicos.

Para efeito de comparação, a tabela 5 abaixo apresenta o valor da tensão de descarga obtida aos 960 segundos desse teste, a tensão de descarga medida durante a deposição dos filmes, e a diferença entre elas (ΔV). É importante mencionar que a principal diferença entre o experimento III e a deposição dos filmes está relacionada a liberação do $O_2$. Na deposição dos filmes, o fluxo de $O_2$ é liberado logo após o plasma de limpeza, com o aumento da potência ocorrendo um minuto e meio após a liberação do $O_2$; enquanto que no experimento III a potência é colocada em 240W após o plasma de limpeza, com o $O_2$ sendo liberado 1 minuto após isso.

**Tabela 5 –** Tensão de descarga do experimento III após o intervalo de 960 segundos, e das deposições do filme ao término do processo de deposição (último valor antes de encerrar a deposição), e a diferença entre elas em função do fluxo, para um fluxo de argônio de 40 sccm; pressão de 5 mTorr e alvo de nióbio metálico.

| Fluxo de O2 (sccm) | Tensão de descarga (V) | | ΔV (V) |
|---|---|---|---|
| | Experimento III | Deposição dos filmes | |
| 2,5 | 104 | 108 | 4 |
| 2,6 | 106 | 111 | 5 |
| 2,8 | 109 | 120 | 11 |
| 3 | 108 | 120 | 12 |
| 3,2 | 112 | 122 | 10 |
| 3,4 | 123 | 122 | -1 |
| 3,5 | 122 | 125 | 3 |
| 3,6 | 122 | 123 | 1 |
| 3,8 | 122 | 123 | 1 |
| 4 | 123 | 122 | -1 |

Os dados mostram que independente do procedimento adotado, as deposições com fluxo de oxigênio de 3,4 sccm ou superior atingem a tensão de descarga máxima observada. Isso indica que esses fluxos de oxigênio são suficientes para oxidar todas as superfícies internas do sistema independente da "ordem dos fatores", seja primeiro liberando o fluxo de oxigênio ou primeiro aumentando a potência de deposição. Já as deposições de 3,2 sccm de oxigênio ou menor não são capazes de atingir os mesmos valores de tensão, com as deposições dos filmes obtendo ainda tensões de descarga na casa dos 120 V até um fluxo de 2,8 sccm, ponto esse de mudança, já que ficou abaixo dos 122 V mínimos dos fluxos superiores.

Quanto as deposições com fluxos de 2,5 e 2,6 sccm, tem-se ainda diferenças entre a tensão obtida nas deposições e no experimento III, no entanto essa diferença diminui com a redução do fluxo. Por fim, tem-se os dados de 2,8; 3 e 3,2 sccm, onde observa-se a maior diferença entre os valores obtidos no experimento III e nas deposições. Isso serve como um indício de que essa região possui uma histerese, já que a adoção de procedimentos diferentes levou a uma divergência relativamente grande nos valores de tensão de descarga obtidos.

Tem-se segundo as simulações que o alvo só tem uma fração superficial significativamente oxidada após o substrato estar majoritariamente oxidado. Isso indica que os filmes depositados com fluxo de $O_2$ igual ou inferior a 3,4 sccm podem apresentar uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio, com os filmes depositados com fluxos de 2,5 e 2,6 sccm sendo os com maior probabilidade de isso ser observado. Porém, para obter um panorama mais completo dessas condições de deposição pode-se utilizar os dados de emissão óptica do plasma.

A figura 47 abaixo apresenta os dados de emissão óptica do oxigênio para os experimentos com fluxos de $O_2$ de 3 a 4 sccm; com a figura 48 apresentando as emissões do nióbio; a figura 49 apresentando as emissões do argônio; e a figura 50 apresentando as razões das emissões para o mesmo conjunto de experimentos. Os dados aqui apresentados possuem apenas o intervalo dos primeiros 240 segundos para facilitar a visualização.

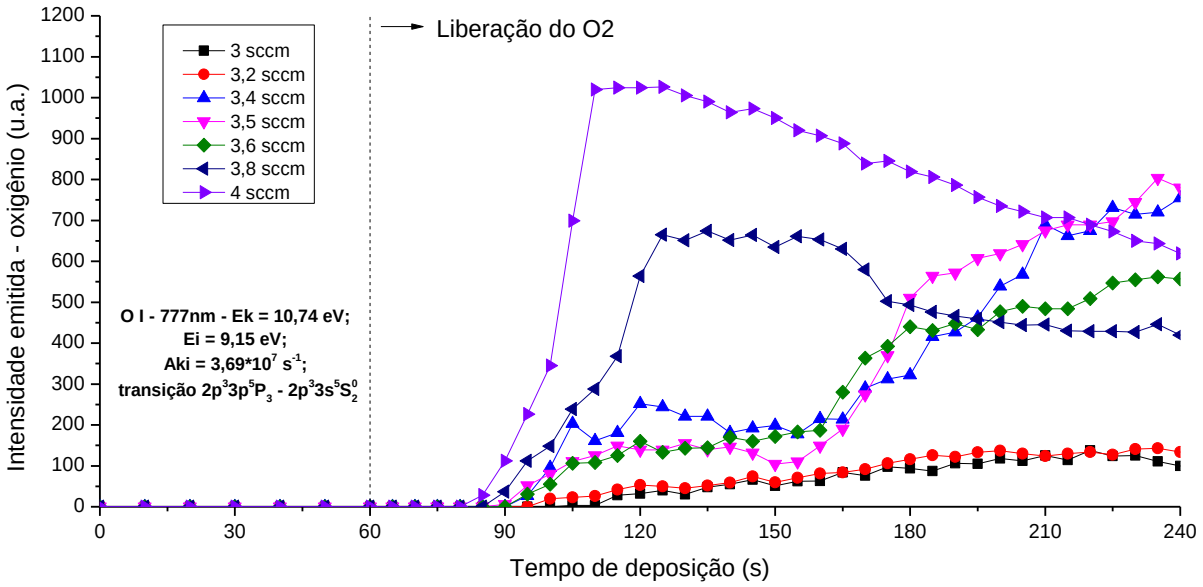



**Figura 47 –** Dados de emissão óptica da linha de emissão do oxigênio para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 240 segundos.

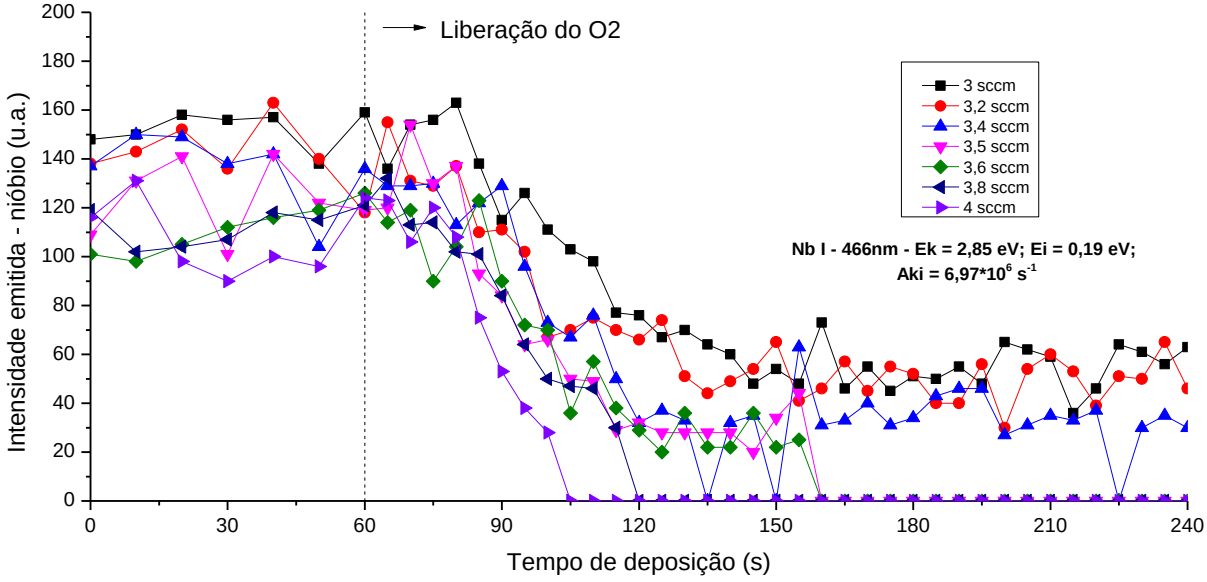



**Figura 48 –** Dados de emissão óptica da linha de emissão do nióbio para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 240 segundos.

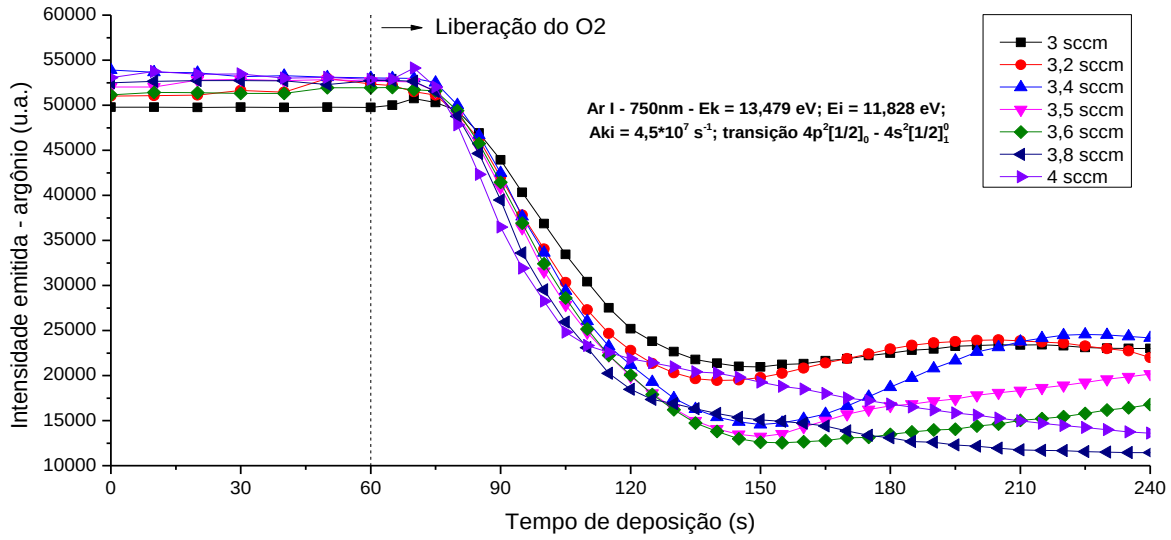



**Figura 49 –** Dados de emissão óptica da linha de emissão do argônio para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 240 segundos

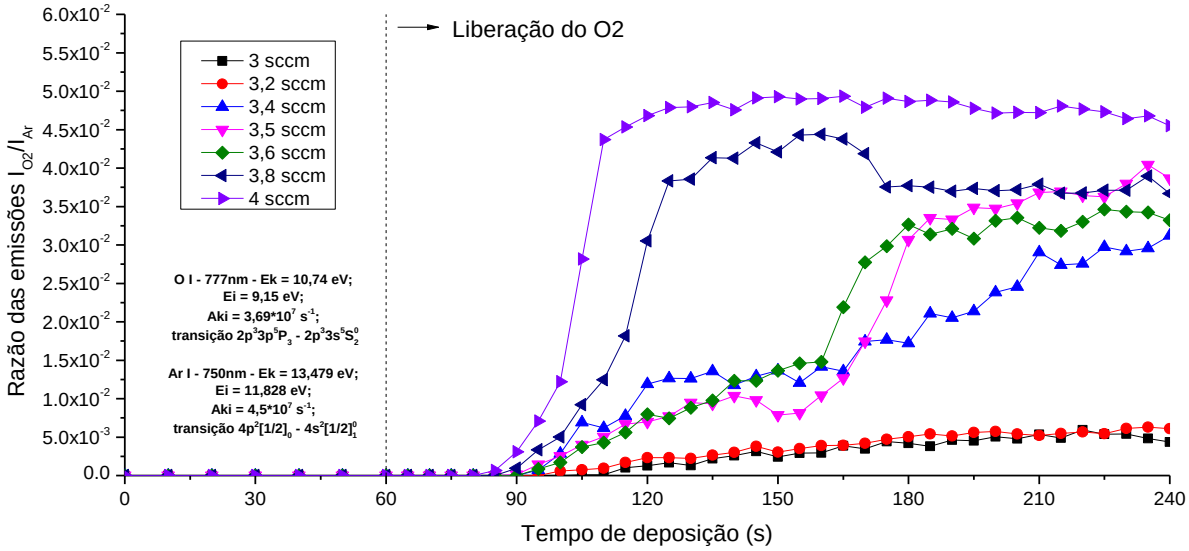



**Figura 50 –** Dados da razão das emissões O*/Ar* para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 240 segundos

Os dados de emissão óptica do oxigênio indicam uma relação entre os fluxos utilizados e as intensidades emitidas. Para os fluxos de 3,8 e 4 sccm as intensidades aumentam em um tempo menor, atingindo valores máximos superiores aos demais casos, com uma queda gradual após o pico de emissão inicial. Já as deposições com fluxos de 3,4, 3,5 e 3,6 sccm tem emissões que aumentam mais gradualmente, com seu aumento mais significativo após 120 segundos da

liberação do $O_2$. Nessa condição temos fluxos menores que os casos anteriores, e que levam um tempo maior para saturar os sítios metálicos da câmara devido a um $Ji_{O2}$ menor. Com isso, é necessário um tempo maior para que a pressão parcial de $O_2$ aumente e promova o incremento da intensidade de emissão da linha do oxigênio. Por fim, com os fluxos de 3 e 3,2 sccm, as emissões do oxigênio podem ser captadas, porém em intensidades muito inferiores aos demais casos, e com um aumento mais lento, já que possuem os menores $Ji_{O2}$ desse conjunto de dados, e, portanto, o aumento da pressão parcial de oxigênio ocorre de maneira mais gradual.

Referente as emissões do nióbio, tem-se que as mesmas ficam com uma intensidade insuficiente para a captação do equipamento nos fluxos de 3,5 a 4 sccm, onde com os fluxos maiores isso ocorrendo em um intervalo de tempo menor (50 segundos após a liberação do $O_2$ para 4 sccm; 65 segundos para 3,8 sccm; 105 segundos para 3,6 sccm; 120 segundos para 3,5 sccm). Já no testes de 3,4 sccm temos o que parece ser o limiar para captar as emissões do nióbio, onde as emissões não são possíveis de captar em alguns instantes, mas com a maior parte dos pontos sendo possível ainda mensurar suas emissões. Por fim, nos testes com 3 e 3,2 sccm observa-se uma queda nas emissões do nióbio, porém ainda sendo possível de captar durante todo o teste. Embora não seja possível afirmar de maneira quantitativa, é valido dizer que quanto menor for o fluxo de $O_2$, menor será a fração oxidada do alvo. Isso por consequência mantem sputtering yield elevado, levando a uma concentração maior de nióbio no plasma. Assim, esses dados fornecem informações sobre o estado de oxidação do alvo, onde quanto menor for o fluxo, mais nióbio é ejetado, e, portanto, maior será sua emissão óptica.

Quanto aos dados de emissão do argônio, a presença de oxigênio interfere nas emissões do mesmo. Quanto maior for o fluxo de oxigênio utilizado, maior a influência nas emissões do argônio, com uma queda mais acelerada para fluxos maiores. Além disso, após 180 segundos da liberação do oxigênio tem-se que quanto menor for o fluxo de $O_2$, maior é a emissão do argônio. Isso pode estar relacionado com o grau de oxidação do alvo. Conforme o alvo oxida,

a tensão de bias é alterada devido a mudança na emissão de elétrons secundários, que tem um papel fundamental na manutenção da descarga. Assim, tanto a corrente de elétrons para o plasma quanto a energia dos mesmos é alterada, e isso pode estar diretamente relacionado com a excitação e ionização dos átomos de argônio. Além disso, como mencionado em discussões anteriores, existem relatos na literatura sobre uma excitação preferencial de átomos de oxigênio em relação aos átomos de argônio, devido a uma excitação dissociativa da molécula de $O_2$. Assim, esses resultados servem de complemento para o experimento I, onde o único parâmetro alterado no instante 60 segundos foi a liberação do $O_2$. Conforme a pressão parcial de $O_2$ no sistema aumenta, esse efeito é reforçado e as emissões do argônio diminuem.

Se analisarmos o trabalho de Fischer et al (1994)[66], temos algumas discussões complementares interessantes. Segundo os autores, a primeira energia de ionização do Ar é 15,76 eV e a primeira energia de ionização do O é de 13,62 eV. Assim, segundo eles, do ponto de vista energético, a ionização do gás dissociado é tão provável quanto a ionização de Ar. Consequentemente, a superfície da amostra não é bombardeada apenas por espécies de Ar energéticas, mas também por espécies de O. Como o oxigênio possui uma massa menor do que o argônio, a substituição parcial das espécies de Ar pesadas leva a uma redução da taxa de sputtering. Portanto, não somente ocorre uma excitação preferencial dos átomos de oxigênio em relação aos de argônio, como também pode ocorrer uma ionização preferencial dos átomos de oxigênio. Assim tem-se mais um fator que favorece a redução do sputtering yield e aceleração no processo de oxidação do alvo, o que favorece uma pressão parcial de $O_2$ maior, e por fim, pode aumentar esse efeito de excitação preferencial do oxigênio que interfere nas intensidades emitidas pelo argônio, justificando o comportamento observado.

Por fim, quanto as razões das emissões, podemos obter informações complementares se considerarmos que a emissão do oxigênio está interligada com a pressão parcial de $O_2$ como indicam os relatos da literatura[31,35].

Os dados indicam uma estabilização das razões das emissões para os fluxos de 4 e 3,8 sccm que parece estar relacionada com o fluxo utilizado – quanto maior o fluxo, maiores são as razões das emissões-. Já para os fluxos de 3,4 a 3,6 sccm temos ainda um aumento gradual, com o intervalo analisado sendo insuficiente para atingir o equilíbrio das razões. No instante de 240 segundos as emissões desses testes parecem tender a uma razão similar ao caso de 3,8 sccm. Por fim, as razões das emissões para os fluxos de 3 e 3,2 sccm apresentam os menores módulos, algo que era esperado considerando que possuem as menores pressões parciais de $O_2$ desse conjunto de dados.

Os dados completos das emissões para esse conjunto de experimentos são apresentados nas figuras 51, 52, 53 e 54, com as mesmas representando as emissões ópticas do oxigênio, nióbio, argônio e razões das emissões, respectivamente.

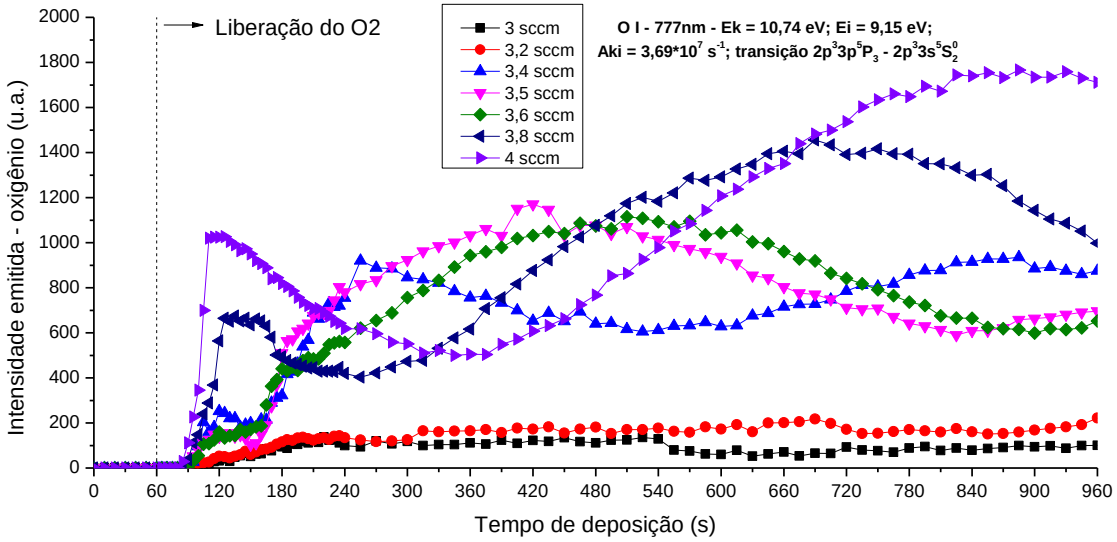



**Figura 51 –** Dados de emissão óptica da linha de emissão do oxigênio para os fluxos de 3 a 4 sccm em um

intervalo de 960 segundos

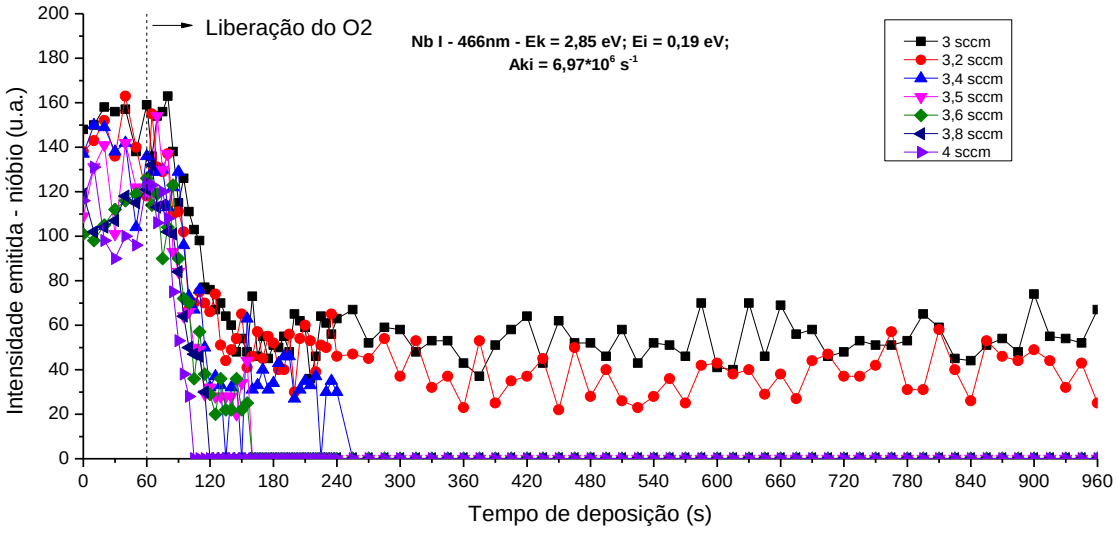



**Figura 52 –** Dados de emissão óptica da linha de emissão do nióbio para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 960 segundos

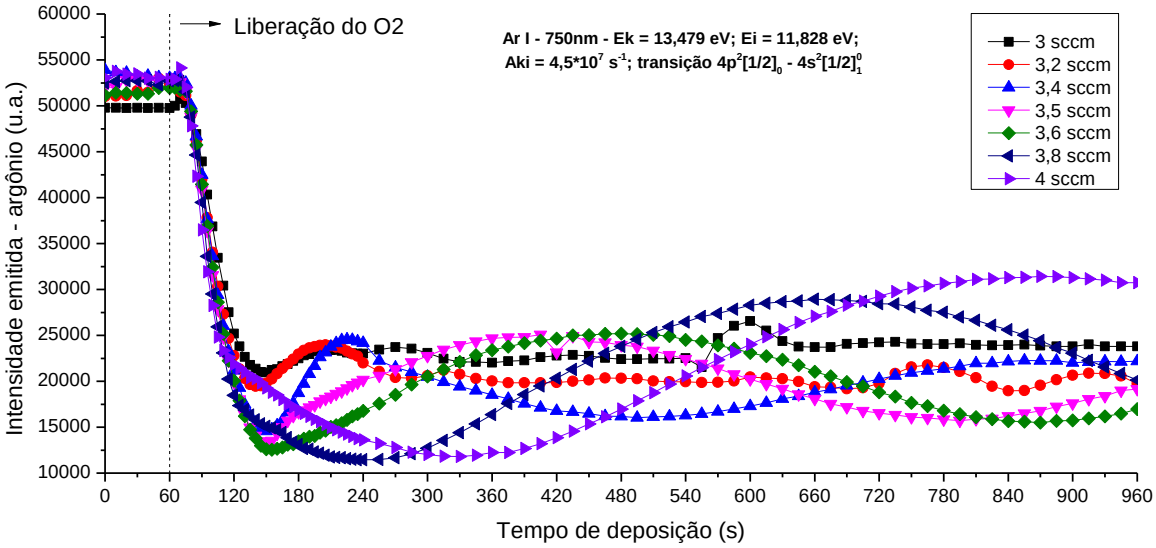



**Figura 53 –** Dados de emissão óptica da linha de emissão do argônio para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 960 segundos

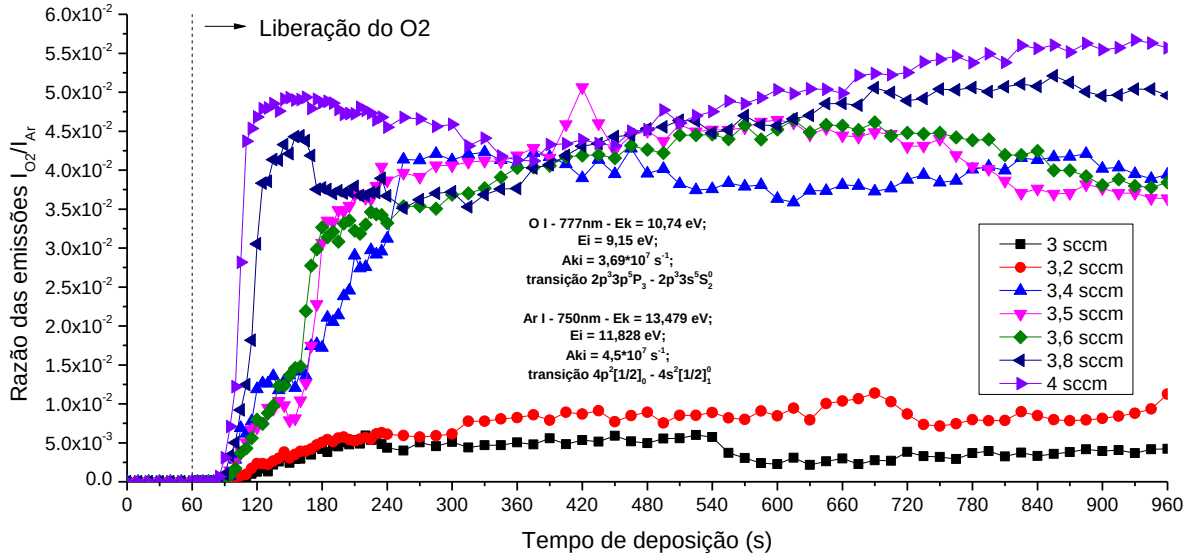



**Figura 54 –** Dados da razão das emissões O*/Ar* para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 960 segundos

Referente aos dados completos é interessante notar o comportamento oscilatório das linhas de emissão do argônio e do oxigênio em função do tempo. No entanto, quando calculamos a razão das emissões, isso não se mantem e as razões apresentam um comportamento mais linear e mantem uma separação, com as maiores razões para os fluxos de 3,8 e 4 sccm, as razões para 3,4 a 3,6 sccm muito próximas e as razões para 3 e 3,2 sccm muito menores do que as demais. Por fim, as emissões do nióbio só são possíveis de captar até o final do experimento para os fluxos de 3 e 3,2 sccm. Isso combinado com as razões das emissões indicam uma condição com baixa pressão parcial de $O_2$ durante todo o experimento utilizando esses fluxos.

Passando para o segundo conjunto de dados de emissão óptica, tem-se as emissões das espécies presentes no plasma para os fluxos de 2,5; 2,6 e 2,8 sccm. Infelizmente, devido à dificuldade no posicionamento da fibra, esses dados não podem ser comparados diretamente com os anteriores em termos de valores absolutos de emissão.

A figura 55 abaixo apresenta os dados de emissão óptica do oxigênio e nióbio para os experimentos com fluxos de $O_2$ de 2,5 a 2,8 sccm; com a figura 56 apresentando as emissões

argônio e as razões das emissões $I_{O2}/I_{Ar}$ para o mesmo conjunto de experimentos. Novamente, os dados aqui apresentados possuem apenas o intervalo dos primeiros 240 segundos para facilitar a visualização.

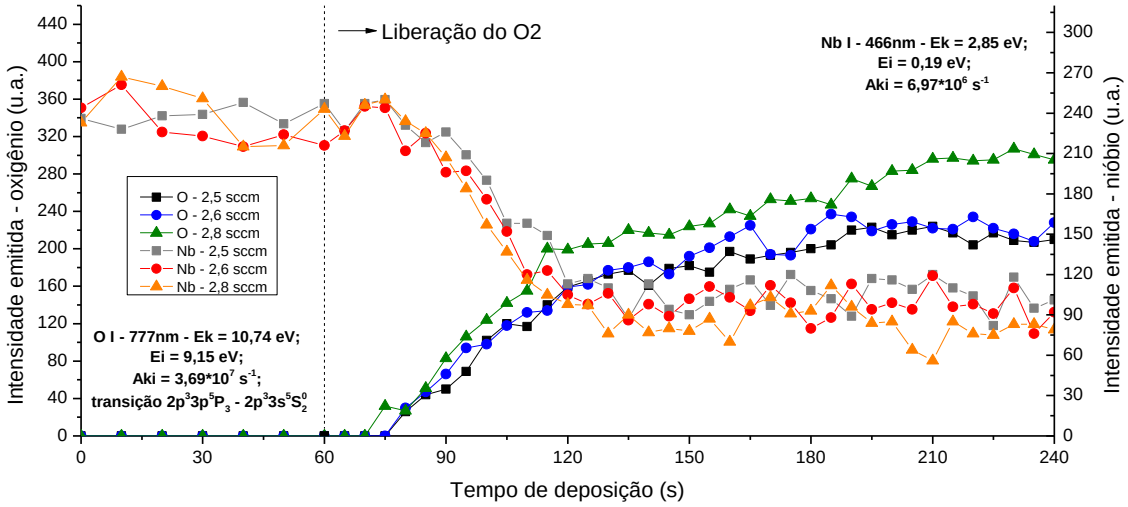



**Figura 55 –** Dados de emissão óptica da linha de emissão do oxigênio e do nióbio para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 240 segundos

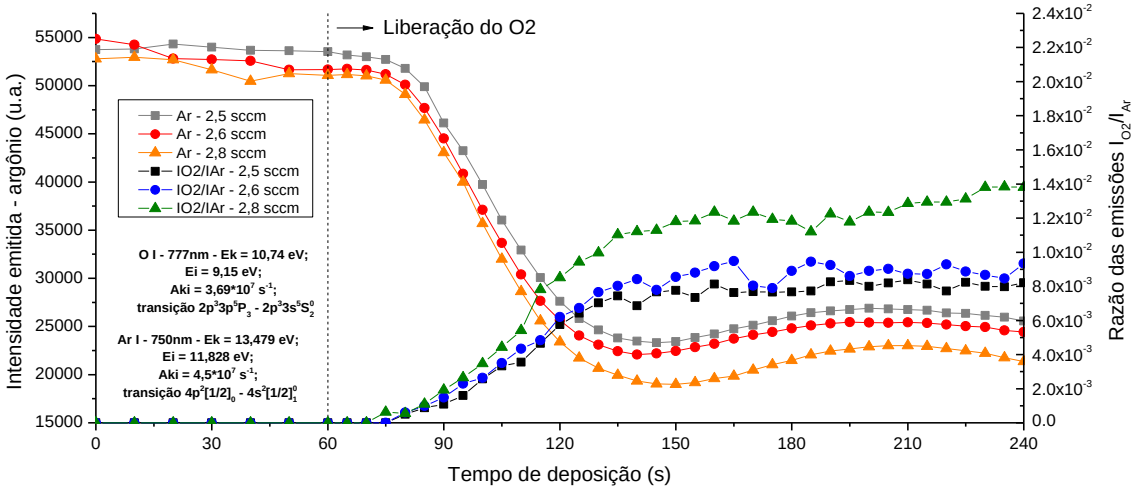



**Figura 56 –** Dados de emissão óptica da linha de emissão do argônio e razões das emissões O*/Ar* para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 240 segundos

Os dados de emissão óptica da linha do oxigênio indicam novamente uma relação entre as intensidades emitidas e o fluxo de gás utilizado, com as emissões para o fluxo de 2,8 sccm sendo as maiores, e as emissões para os fluxos de 2,6 e 2,5 sccm muito semelhantes. Além

disso, o aumento das emissões é gradual e se assemelha ao comportamento de uma curva logarítmica. Referente as emissões do nióbio, tem-se uma redução das intensidades emitidas após a liberação do $O_2$, porém, ainda mantendo intensidades altas, onde quanto menor for o fluxo utilizado, maiores são as emissões do Nb. Isso serve de indicio de que o alvo mantém uma grande fração superficial ainda no regime metálico. Além disso, é interessante notar a simultaneidade entre o aumento das emissões do oxigênio e a queda das emissões do nióbio, com as curvas estabilizando na mesma faixa de tempo. Isso indica uma possível estabilização da condição do alvo e da pressão parcial de $O_2$ após os 240 segundos.

Referente as emissões do argônio, o mesmo comportamento dos dados anteriores é observado, com uma queda das emissões e um comportamento similar a uma oscilação sendo observado. Além disso, quanto maior é o fluxo de $O_2$ utilizado, menores são as intensidades emitidas pelo argônio, comportamento similar ao observado no outro conjunto de dados. Novamente isso parece relacionar a pressão parcial de oxigênio e a excitação preferencial com a redução das emissões do argônio. Por fim, referente as razões $I_{O2}$ /$I_{Ar}$, tem-se a relação razão X fluxo mais nítida, com a separação das razões para 2,5 e 2,6 sccm mais clara do que no caso das emissões do oxigênio. Isso serve de indicio de uma provável pressão parcial de oxigênio maior para os filmes depositados com o fluxo de 2,8 sccm, com as deposições com fluxos de 2,5 e 2,6 sccm muito semelhantes nesse quesito. Considerando que a pressão parcial de $O_2$ está diretamente relacionada com a composição dos filmes, esses resultados servem de indícios de uma redução na proporção O/Nb nos filmes conforme o fluxo de $O_2$ é reduzido, com fluxos similares apresentando mudança pequenas nessa proporção.

Os dados completos das emissões para esse conjunto de experimentos são apresentados nas figuras 57 e 58, com as mesmas representando as emissões ópticas do oxigênio e nióbio, argônio e razões das emissões, respectivamente.

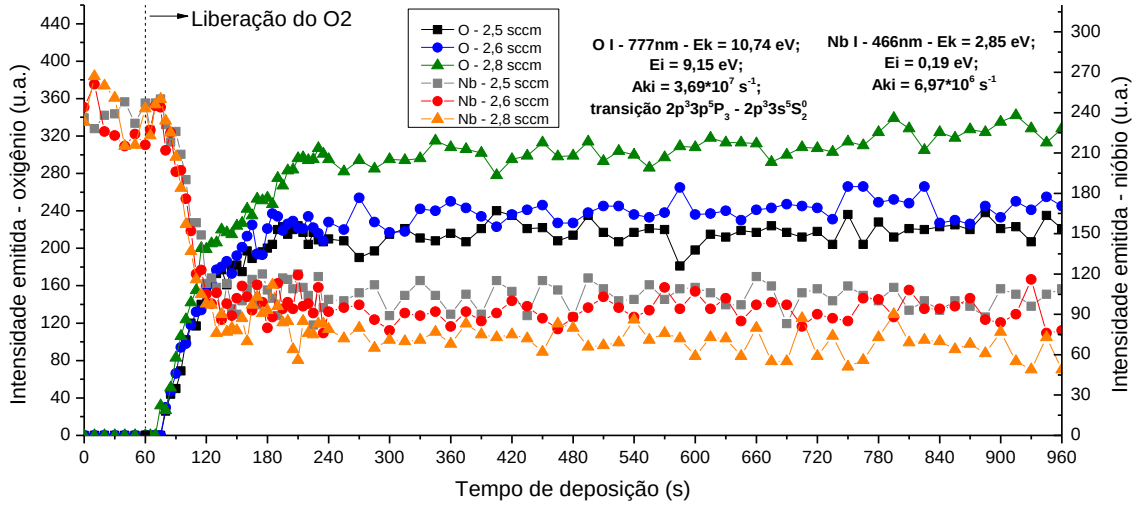



**Figura 57 –** Dados de emissão óptica da linha de emissão do oxigênio e do nióbio para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 960 segundos

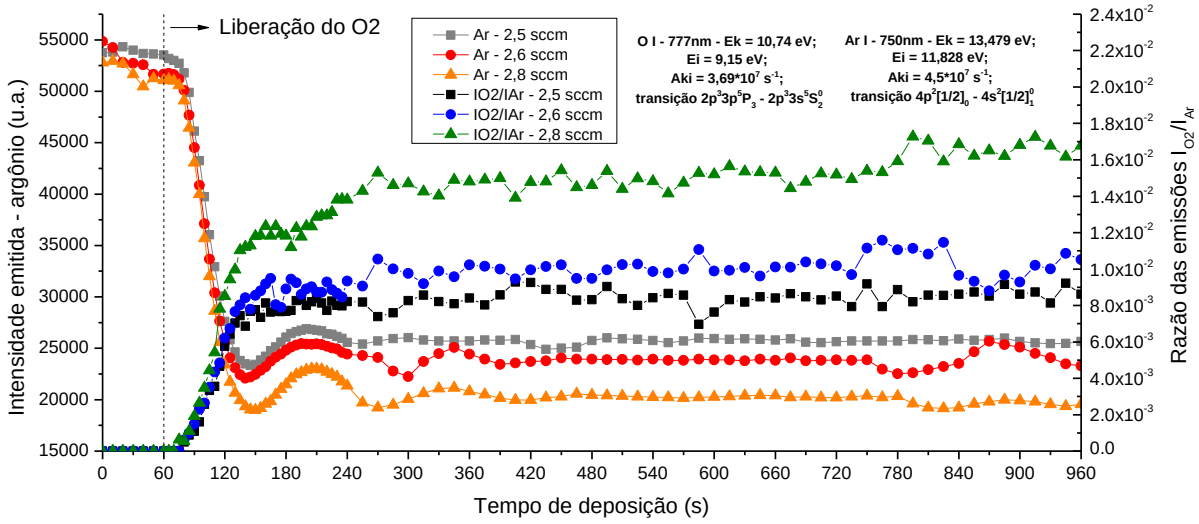



**Figura 58 –** Dados de emissão óptica da linha de emissão do argônio e razões das emissões O*/Ar* para os fluxos de 3 a 4 sccm em um intervalo de 960 segundos

Os dados completos indicam a manutenção do comportamento analisado anteriormente. As emissões do oxigênio se relacionam diretamente com o fluxo, enquanto as emissões do nióbio ocorre o inverso (maior fluxo de $O_2$ = menor emissão do Nb). Além disso, não foram observadas oscilações nas intensidades emitidas pelo oxigênio, divergindo do conjunto de resultados anteriores (de 3 a 4 sccm).

As emissões do argônio mostram uma oscilação nos primeiros 420 segundos do teste, e após isso ocorre uma estabilização. Novamente esse resultado diverge do conjunto de dados anterior, onde as oscilações foram observadas durante todo o experimento. Até o presente momento não temos uma justificativa para esse comportamento.

Por fim as razões das emissões mostram um comportamento semelhantes ao conjunto de dados anterior, com um comportamento linear após cerca de 240 segundos e com as razões diretamente relacionadas com o fluxo de oxigênio utilizado.

# 6. Conclusões

A fim de compreender a correlação entre os parâmetros de deposição e as propriedades dos filmes de óxido de nióbio depositados pela técnica de RF sputtering, conduzimos experimentos variando o fluxo de oxigênio, a potência da descarga e o tempo de liberação do oxigênio.

Os resultados obtidos por meio da difração de raios X sugerem a presença de filmes amorfos ou, alternativamente, filmes com cristalitos de tamanho tão reduzido que não foram detectados nas configurações de medida empregadas. As análises de espectroscopia UV-VIS-NIR revelam filmes com transparência na faixa do visível para fluxos de oxigênio entre 2,8 e 4 sccm. Por outro lado, filmes com fluxos de 2,5 e 2,6 sccm demonstram atenuação nas franjas de interferência da transmitância. Os espectros de refletância não indicam um incremento significativo na refletividade para os filmes depositados com fluxos mais baixos de $O_2$, sugerindo que a redução da transmitância pode estar associada a fenômenos de espalhamento ou absorção nesses filmes.

Os cálculos de "band-gap" apontam para valores na ordem de 3,5 eV para filmes de $Nb_2O_5$ depositados com fluxos entre 2,8 e 4 sccm, destacando-se o valor de 3,7 eV para o filme depositado com fluxo de 2,8 sccm.

Em relação à análise do processo de deposição, ao variar o fluxo de oxigênio, foi notada uma mudança no regime de deposição, que ocorre para fluxos entre 2,6 e 2,8 sccm. Esta mudança foi acompanhada por um aumento da tensão de descarga, que se estabilizou após atingir um fluxo de 3 sccm.

Os resultados da emissão óptica do oxigênio destacam um acréscimo notável nas intensidades da linha de emissão em 777,19 nm para fluxos entre 3 e 3,4 sccm, o que indica um aumento substancial na pressão parcial de oxigênio. Por outro lado, as emissões do nióbio

decrescem progressivamente com o aumento do fluxo de $O_2$, refletindo uma diminuição na eficiência de sputtering e uma concentração reduzida de metal no plasma.

As simulações computacionais apontam para um crescimento acelerado da pressão de $O_2$ à medida que o fluxo excede 2,8 sccm. Essa observação pode elucidar o aumento notável nas emissões de oxigênio nesta faixa de fluxo, que está associada à queda na taxa de deposição e alterações na tensão de descarga.

Nos testes em que a potência de deposição foi variada, notou-se que as mudanças na tensão e na taxa de deposição ocorrem em diferentes potências, dependendo do fluxo de gás reativo aplicado. As simulações sugerem que essa variação está atrelada a uma redução na pressão parcial de oxigênio e, consequentemente, na oxidação do alvo.

Em suma, identificamos uma transição de regime entre 2,6 e 2,8 sccm, com alterações significativas tanto nas propriedades ópticas dos filmes quanto nas condições de deposição. Essas mudanças estão intrinsicamente ligadas à pressão parcial de $O_2$. Assim, foi possível modificar as propriedades dos filmes ajustando os parâmetros de deposição.

Os destaques desta pesquisa incluem a identificação da mudança de regime de deposição, a análise da relação entre o fluxo de oxigênio e as características do processo de sputtering, a interligação entre os resultados experimentais e os modelos teóricos do processo, e a avaliação das propriedades ópticas dos filmes em função do fluxo de oxigênio. O objetivo principal foi enriquecer o entendimento do processo de deposição de filmes de óxido de nióbio, otimizando as condições de deposição para suas variadas aplicações.

# 7. Referências


1. Fernandes, S. L. *et al.* Nb2O5 hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells. *Mater. Lett.* **181**, 103–107 (2016).
2. Lopes, O. F., De Mendonça, V. R., Silva, F. B. F., Paris, E. C. & Ribeiro, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb2O5e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. *Quim. Nova* **38**, 106–117 (2015).
3. Maruyama, T., Arai, S., Maruyama, T. & Arai, S. Electrochromic properties of niobium oxide thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering method Electrochromic properties of niobium oxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering method. **869**, 11–13 (2007).
4. Nico, C., Monteiro, T. & Graça, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Prog. Mater. Sci.* **80**, 1–37 (2016).
5. SHARMA, S. et al. Solar cells: in research and applications—a review. *Mater. Sci. Appl.* **6**, 1145–1155 (2015).
6. Teixeira, C. O., Andrade, L. & Mendes, A. Novel carbon-based material for perovskite solar cells back-contact. *Int. J. Energy Res.* **43**, 7541–7546 (2019).
7. Green, M. A., Ho-Baillie, A. & Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat. Photonics* **8**, 506–514 (2014).
8. Duan, J., Hu, T., Zhao, Y., He, B. & Tang, Q. Carbon-Electrode-Tailored All-Inorganic Perovskite Solar Cells To Harvest Solar and Water-Vapor Energy. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 5746–5749 (2018).
9. Fernandes, S. L. *et al.* Niobium Oxide Films Deposited by Reactive Sputtering : Effect of Oxygen Flow Rate. *J. Vis. Exp. JoVE* 2–7 (2019) doi:10.3791/59929.
10. Ling, X. *et al.* Room-temperature processed Nb2O5 as the electron-transporting layer for efficient planar perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 23181–23188 (2017).
11. ZHAO, F. et al. Enhanced performance of carbon-based planar CsPbBr3 perovskite solar cells with room-temperature sputtered Nb2O5 electron transport layer. *Sol. Energy* **191**, 263–271 (2019).
12. Fernandes, S. L. *et al.* Exploring the Properties of Niobium Oxide Films for Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells. *Front. Chem.* **7**, 50 (2019).
13. Su, K., Liu, H., Gao, Z., Fornasiero, P. & Wang, F. Nb2O5-Based Photocatalysts. *Adv. Sci.* **8**, 1–25 (2021).
14. Kulkarni, A. K. *et al.* Nanostructured N-doped orthorhombic Nb2O5 as an efficient stable photocatalyst for hydrogen generation under visible light. *Dalt. Trans.* **46**, 14859–14868 (2017).
15. Souza, R. M. F. de, Fernandes, L. E. & Guerra, W. Nióbio. *Química Nov. na Esc.* **35**, 68–69 (2013).

16. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. *Elsevier* (1997). doi:10.1016/c2009-0-30414-6.

17. COŞKUN, O. D.; DEMIREL, S.; ATAK, G. The effects of heat treatment on optical, structural, electrochromic and bonding properties of Nb2O5 thin films. *J. Alloys Compd.* **648**, 994–1004 (2015).

18. Smith, D. L. *Thin-film deposition: principles and practice*. (McGraw-Hill, 1995).

19. Azevedo Neto, N. F. Deposição e caracterização de filmes de óxido de cobalto por sputtering reativo . (2014).

20. Harsha. *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. *Elsevier* (Elsevier, 2006).

21. John A. Thornton. Magnetron sputtering:basic physics and application to cylindrical magnetrons. *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 171–177 (1978).

22. Biersack, J. P. & Eckstein, W. Sputtering studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP. *Appl. Phys. A Solids Surfaces* **34**, 73–94 (1984).

23. Malherbe, J. B.; Hofmann, S.; Sanz, J. M. Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data. *Appl. Surf. Sci.* **27**, 355–365 (1986).

24. Kubart, T., Nyberg, T. & Berg, S. Modelling of low energy ion sputtering from oxide surfaces. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43**, (2010).

25. Berg, S. & Nyberg, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films* **476**, 215–230 (2005).

26. Särhammar, E., Nyberg, T. & Berg, S. Applying 'the upgraded Berg model' to predict hysteresis free reactive sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **290**, 34–38 (2016).

27. Depla, D., Haemers, J. & Gryse, R. De. Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides. *Thin Solid Films* **515**, 468–471 (2006).

28. Depla, D., Buyle, G., Haemers, J. & De Gryse, R. Discharge voltage measurements during magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 4329–4338 (2006).

29. Mahieu, S. & Depla, D. Correlation between electron and negative O- ion emission during reactive sputtering of oxides. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 2–4 (2007).

30. Coburn, J. W. & Chen, M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. *J. Appl. Phys.* **51**, 3134–3136 (1980).

31. Walkup, R. E., Saenger, K. L. & Selwyn, G. S. Studies of atomic oxygen in O2+CF4 rf discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **84**, 2668–2674 (1985).

32. Dreyfus, R. W., Jasinski, J. M., Walkup, R. E. & Selwyn, G. S. Optical diagnostics of low pressure plasmas. *Pure Appl. Chem.* **57**, 1265–1276 (1985).

33. Zambrano, G. *et al.* Optical emission spectroscopy study of r.f. magnetron sputtering discharge used for multilayers thin film deposition. *Surf. Coatings Technol.* **172**, 144–149 (2003).

34. Sahu, B. B., Han, J. G., Hori, M. & Takeda, K. Langmuir probe and optical emission spectroscopy studies in magnetron sputtering plasmas for Al-doped ZnO film deposition. *J. Appl. Phys.* **117**, 1–14 (2015).

35. Katsch, H. M. *et al.* Detection of atomic oxygen: Improvement of actinometry and comparison with laser spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **88**, 6232–6238 (2000).

36. Hála, M., Č, J., Zabeida, O. & Martinu, L. Pulse management in high power pulsed magnetron sputtering of niobium. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 4186–4193 (2012).

37. HÁLA, M. et al. Hysteresis-free deposition of niobium oxide films by HiPIMS using different pulse management strategies. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45**, 055204 (2012).

38. Hippler, R., Cada, M., Stranak, V. & Hubicka, Z. Time-resolved optical emission spectroscopy of a unipolar and a bipolar pulsed magnetron sputtering discharge in an argon/oxygen gas mixture with a cobalt target. *Plasma Sources Sci. Technol.* **28**, 115020 (2019).

39. Boffard, J. B., Wang, S., Lin, C. C. & Wendt, A. E. Detection of fast electrons in pulsed argon inductively-coupled plasmas using the 420.1-419.8 nm emission line pair. *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 65005 (2015).

40. Berg, S., Blom, H. -O., Moradi, M., Nender, C. & Larsson, T. Process modeling of reactive sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **7**, 1225–1229 (1989).

41. Berg, S., Särhammar, E. & Nyberg, T. Upgrading the " Berg-model " for reactive sputtering processes. *Thin Solid Films* **565**, 186–192 (2014).

42. Depla, D., Heirwegh, S., Mahieu, S. & Gryse, R. De. Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40**, 1957–1965 (2007).

43. Karnopp, J. & Sagás, J. C. Including substrate temperature in Berg model for reactive sputtering. *Thin Solid Films* **696**, 137761 (2020).

44. Depla, D. *et al.* Modeling reactive magnetron sputtering : Opportunities and challenges. *Thin Solid Films* **688**, 137326 (2019).

45. Laegreid, N. & Wehner, G. K. Sputtering yields of metals for Ar+ and Ne+ ions with energies from 50 to 600 ev. *J. Appl. Phys.* **32**, 365–369 (1961).

46. Ziegler, J. F. & Biersack, J. P. The Stopping and Range of Ions in Matter. *Treatise on Heavy-Ion Science.* 93–129 at (1985).

47. Ziegler, J. F., Ziegler, M. D. & Biersack, J. P. SRIM - The stopping and range of ions in matter. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **268**, 1818–1823 (2010).

48. CHASE JR, M. W. *NIST-JANAF thermochemical tables*. (National Institute of Standards and Technology, 1998).

49. Fox, M. *Optical Properties of Solids*. (Oxford University Press: Oxford, 2001).

50. Askeland, D. R. et al. *The science and engineering of materials*. (CL Engineering, 2010).

51. Kramida, A.; Ralchenko, Yu.; Reader, J. and N. A. T. NIST Atomic Spectra Database

(version 5.9). *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD* (2021).

52. Strijckmans, K. & Depla, D. A time-dependent model for reactive sputter deposition. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47**, (2014).

53. Azevedo Neto, N. F., Leite, D. M. G., Lisboa-Filho, P. N. & da Silva, J. H. D. Role of the reactive sputtering deposition power in the phase control of cobalt oxide films. *J. Vac. Sci. Technol. A* **36**, 061512 (2018).

54. OMAN, R. M. & DILLON, J. A. Some eletrical and chemical properties of the (111) niobium surface. *Surf. Sci.* **2**, 227–235 (1964).

55. Depla, D., Heirwegh, S., Mahieu, S., Haemers, J. & Gryse, R. De. Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides. *J. Appl. Phys.* **101**, 013301 (2007).

56. Inficon INC. SQM-160 Operating Manual. 144 at (2011).

57. Rita Valério Mimoso, D. Desenvolvimento de um sistema de esfera integradora dupla para medição de propriedades óticas. (2021).

58. Cisneros, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. *Appl. Opt.* **37**, 5262 (1998).

59. Zanatta, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. *Sci. Rep.* **9**, 11225 (2019).

60. Azevedo, C. G. G. de. Caracterização óptica e eletrônica de filmes semicondutores usando espectros de transmitância e refletância. (2015).

61. Pereira, M. de S. Síntese e Caracterização Estrutural de óxidos semicondutores magnéticos diluídos tipo SnO2 dopados com Fe, Co ou Mn produzidos pelo método sol-gelpProteico. 103 (2013).

62. Pankove, J. I. Optical process in semiconductors. *J. Electrochem. Soc.* **119**, 450 (1975).

63. Lai, F., Lin, L., Huang, Z., Gai, R. & Qu, Y. Effect of thickness on the structure , morphology and optical properties of sputter deposited Nb 2 O 5 films. *APSUSC* **253**, 1801–1805 (2010).

64. AL-BARADI, A. M. et al. Influence of RF sputtering power on structural and optical properties of Nb2O5 thin films. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **168**, 853–863 (2018).

65. Usha, N., Sivakumar, R., Sanjeeviraja, C. & Arivanandhan, M. Optik Niobium pentoxide ( Nb 2 O 5 ) thin films : rf Power and substrate temperature induced changes in physical properties. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **126**, 1945–1950 (2015).

66. Fischer, W., Naoumidis, A. & Nickel, H. Effects of a controlled N2 and O2 addition to Ar on the analytical parameters of the GD-OES. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **349**, 210–213 (1994).

67. Wagatsuma, K. & Hirokawa, K. Effect of oxygen addition to an argon glow-discharge plasma source in atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **306**, 193–200 (1995).

68. Hibbertt, A., Biémont, E., Godefroid, M. & Vaeck, N. El transitions of astrophysical

interest in neutral oxygen. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 3943–3958 (1991).

69. Wiese, W. L., Brault, J. W., Danzmann, K., Helbig, V. & Kock, M. Unified set of atomic transition probabilities for neutral argon. *Phys. Rev. A* **39**, 2461–2471 (1989).

70. Booth, J. P., Joubert, O., Pelletier, J. & Sadeghi, N. Oxygen atom actinometry reinvestigated: Comparison with absolute measurements by resonance absorption at 130 nm. *J. Appl. Phys.* **69**, 618–626 (1991).

71. 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**, (2008).