

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica
Universidade Federal de Minas Gerais

**UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE
EMISSÃO ÓTICA PARA O CONTROLE
AUTOMÁTICO DE PLASMA EM PROCESSOS DE
DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPORES**

Marcílio Cunha Nunes

Dissertação de mestrado submetida à banca examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Fábio Gonçalves Jota, PhD – DELT/UFMG

Co-orientador: Prof. José Roberto Tavares Branco, PhD – REDEMAT – UEMG - CETEC

Belo Horizonte, 28 de Fevereiro de 2014.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 815

**UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA PARA CONTROLE
AUTOMÁTICO DE PLASMA EM PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO FÍSICA DE
VAPORES**

Marcílio Cunha Nunes

DATA DA DEFESA: 28/02/2014

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

**UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA PARA
CONTROLE AUTOMÁTICO DE PLASMA EM PROCESSOS DE
DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPORES**

Marcílio Cunha Nunes

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Fábio Gonçalves Jota

Belo Horizonte - MG

Fevereiro de 2014

N972u

Nunes, Marcílio Cunha.

Utilização da espectroscopia de emissão ótica para controle automático de plasma em processos de deposição física de vapores [manuscrito] / Marcílio Cunha Nunes. – 2014.
xi, 93 f., enc.: il.

Orientador: Fábio Gonçalves Jota.

Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f.91-93.

Bibliografia: f. 82-90.

1. Engenharia elétrica - Teses. I. Jota, Fábio Gonçalves. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
III. Título.

CDU: 621.3(043)

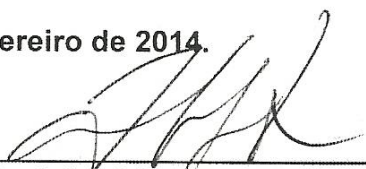
"Utilização da Espectroscopia de Emissão Ótica para Controle Automático de Plasma em Processos de Deposição Física de Vapores"

Marcílio Cunha Nunes

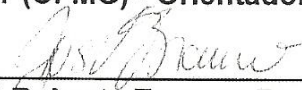
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2014.


Por:




Prof. Dr. Fábio Gonçalves Jota
DELT (UFMG) - Orientador



Dr. José Roberto Tavares Branco
CETEC-UFOP - Co-Orientador



Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva
CEFET- MG



Prof. Dr. Frank Sill Torres
DELT (UFMG)

Agradecimentos

A Deus, pela vida, por esta oportunidade concedida, me dando força nos momentos difíceis e permitindo que toda esta realização fosse possível.

Ao meu orientador Fábio Gonçalves Jota, pela disposição, pelo apoio, e pela imensa paciência que teve neste trabalho, entendendo os momentos de dificuldades pessoais.

Ao Co-orientador José Roberto Tavares Branco, pelo direcionamento, pelo incentivo, por abrir as portas do setor SDO CETEC onde estiveram disponíveis os recursos, laboratórios, e equipamentos necessários para o acontecimento deste trabalho.

Aos professores Sidney Nicodemos da Silva, e Frank Sill Torres pela atenção e disposição nestes momentos finais, contribuindo para a consolidação deste trabalho.

Aos meus pais que sempre se esforçaram para que eu pudesse ter uma boa formação e educação e por serem os primeiros a acreditar em mim.

A minha esposa Silvana, que me apoiou em todos os momentos desde o início deste mestrado e que não me deixou desistir.

Aos meus filhos Lucas e Pedro pelos momentos de alegria me dando força e motivação para prosseguir.

Aos amigos que passaram pelo CETEC, que fizeram parte das equipes de manutenção e de processos, e que contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

A qualidade do produto final de um processo de Deposição Física de Vapores (PVD), com pulverização catódica, depende do controle de parâmetros de máquina como injeção de gases do processo, pressão da câmara de vácuo e potência do gerador de plasma que influenciam características do plasma promotor da pulverização. Um importante parâmetro que interfere em propriedades mensuráveis do plasma é a proporção dos gases usados em sua geração. Dentre tais propriedades mensuráveis, a emissão óptica das espécies ativas no ambiente de plasma pode ser monitorada via espectroscopia de emissão óptica, que permite mensurar a proporção das espécies presentes neste ambiente. Dentro deste contexto, apresenta-se neste trabalho a implementação de sistema para controle automático dos parâmetros de operação do Plasma no processo de Sputtering realizado em um sistema de Deposição Física de Vapores Balzers BAS450-PM, utilizando a espectrometria de emissão óptica. Os resultados indicam robustez e eficiência do modelo e da técnica proposta.

Abstract

The quality of the final product of process of physical vapor deposition (PVD), by sputtering, depends on the control of machine parameters such as gas injection process, pressure of the vacuum chamber and plasma generator power influencing the characteristics of plasma Sputtering. An important parameter that interferes with measurable properties of the plasma is the concentration of gases used in their generation. Among such properties measured, the optical emission of the active species in the plasma environment can be monitored via optical emission spectroscopy, which allows us to measure the proportion of species in this environment. Within this context, will be presented in this paper the implementation of system for automatic control of the process of Plasma Sputtering accomplished in a Physical Vapour Deposition BAS450 using optical emission spectrometry. The results indicate robustness and efficiency of the model and the proposed technique.

Sumário

Resumo	ii
Abstract.....	iii
Sumário.....	iv
Lista de Tabelas	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Símbolos e Abreviações.....	x
1 Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivo.....	3
1.3 Organização da Dissertação	3
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 O Reator BAS450-PM	5
2.1.1 Subistema de vácuo	6
2.1.2 Subistema de deposição – Geração de Plasma.....	9
2.1.3 Subistema de injeção de gases	12
2.1.4 Outros subsistemas	13
2.2 Automação do Reator BAS450-PM.....	14
2.3 O Processo de Sputtering Reativo.....	20
2.4 Controle da Composição do Gás do Plasma no Processo de Sputtering.....	21
2.5 Metodologias de controle utilizadas no Sputtering Reativo.....	25
2.6 Controle do Sputtering Reativo através da Espectroscopia de Emissão Ótica.....	30
2.7 Vantagens da utilização do controle da emissão ótica do plasma.....	35
2.8 Processos de Sputtering que utilizam o controle da emissão ótica	36

3	Modelagem Matemática e Projeto do Controlador	38
3.1	Introdução.....	38
3.2	Modelagem Matemática.....	40
3.2.1	Ensaio de resposta ao degrau realizados	40
3.2.2	Método de Identificação	42
3.3	Projeto do controlador	47
3.3.1	Definição da estratégia de controle e obtenção dos parâmetros do controlador	47
3.3.2	Implementação do controlador	48
3.3.3	Discretização do controlador	51
3.3.4	Implementação do algoritmo de controle em um PLC e criação de IHM.....	52
4	Resultados.....	54
4.1	Testes de desempenho do controlador implementado.....	54
4.2	Deposição de Filmes Finos de Silício Amorfo Hidrogenado Utilizando o Controlador Implementado	57
4.2.1	Introdução	57
4.2.2	Experimentos e resultados	60
4.3	Comparação da performance do sistema com o controle de emissão ótica implementado e o método usado anteriormente	66
4.4	Simulação de falha no sistema de vácuo para teste do controlador implementado.....	70
5	Discussão dos Resultados	75
6	Conclusão.....	79
7	Sugestões de trabalho futuros.....	80
	Referências Bibliográficas:	82
	Apêndice	91

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 Faixas de pressão para vácuo	7
Tabela 3-1 Valores de fluxo do gás H ₂ para cada ensaio realizado.....	41
Tabela 4-1 Dados de Processo dos Filmes Finos produzidos em 02/02/2011.....	61

Lista de Figuras

Figura 2-1 Sistema de deposição de filmes finos BAS 450 PM.....	5
Figura 2-2 Esquema de um sistema de sputtering (sistema planar)	6
Figura 2-3 Bomba Rotativa de Palheta [Madey and Brown, 1984]	7
Figura 2-4 Bomba criogênica RCP 251	8
Figura 2-5 Diagrama PC101 – Sistema de vácuo da BAS450	9
Figura 2-6 Processo de sputtering [Severino, 2004].....	9
Figura 2-7 Relação entre os estados da matéria	10
Figura 2-8 Magnetron usado no sistema de Sputtering	11
Figura 2-9 Região de concentração do plasma e corrosão do alvo planar por Magnetron Sputtering	11
Figura 2-10 Gerador de Plasma RPG-100 instalado no rack do sistema BAS450.....	12
Figura 2-11 Diagrama funcional do controlador de fluxo de massa	13
Figura 2-12 Representação esquemática do “Painel Virtual BAS450”	15
Figura 2-13 Foto da unidade PC101 original do reator BAS450-PM e a sua respectiva janela implementada no software “Painel Virtual da BAS450”	16
Figura 2-14 Software “Painel Virtual BAS450”	17
Figura 2-15 Tela de monitoração das pressões medidas pela unidade TPG-070 no “Painel Virtual da BAS450”	18
Figura 2-16 Janela (do “Painel Virtual BAS450”) para a configuração do Gerador de Plasma RPG-100	19
Figura 2-17 Tela de controle da injeção de gases do “Painel Virtual da BAS450”	19
Figura 2-18 Sputtering reativo.....	20
Figura 2-19 Hysteresis behaviours of reactive gas pressure [Danisman <i>et al.</i> , 2009]....	23
Figura 2-20 Schematic illustration of the <i>in-situ</i> plasma diagnosis/control system for the reactive sputtering of Fe–N films [Pan <i>et al.</i> , 2001]	27
Figura 2-21 Voltage control system used in controlling the reactive.....	28
Figura 2-22 Esquema simples do funcionamento de um monocromador	30
Figura 2-23 Sistema de monitoramento de emissões do plasma (PEM) usado no controle de processos de Sputtering Reativo [Safi, 2000a].	31
Figura 2-24 Sistema de controle usado em [Musil <i>et al.</i> , 2005].....	32

Figura 2-25 Sistema de controle usado em [Ohno <i>et al.</i> , 2006]	33
Figura 3-1 Esquema da montagem do experimento no reator BAS450	38
Figura 3-2 Diagrama de blocos do sistema de controle proposto.....	39
Figura 3-3 Diagrama de blocos do sistema em malha aberta para a realização de ensaios.....	41
Figura 3-4 Ensaio de resposta da intensidade de emissão ótica à variação em degrau de 0 a 80SCCM do fluxo do gás H ₂	42
Figura 3-5 Gráfico da Resposta Complementar dos dados obtidos no ensaio de resposta em degrau de 50 a 0SCCM.....	43
Figura 3-6 Resposta Complementar dos dados reais e sua respectiva assíntota para obtenção do parâmetro τ_1	44
Figura 3-7 Obtenção do parâmetro τ_2 para os dados obtidos no ensaio de resposta em degrau de 50 a 0SCCM.....	45
Figura 3-8 Comparação dos dados reais normalizados da resposta ao degrau de 50 a 0SCCM com o modelo matemático estimado	46
Figura 3-9 Diagrama de blocos do controle com realimentação	47
Figura 3-10 Controle PI.....	48
Figura 3-11 Controle PI com ação anti-windup	49
Figura 3-12 Diagrama de blocos do Controle PID proposto	50
Figura 3-13 PLC instalado no Rack da BAS450.....	52
Figura 3-14 Interface para utilização do controlador projetado	53
Figura 4-1 Resposta ao degrau de 4V a 3V do controlador (Variação da PV).....	56
Figura 4-2 Resposta ao degrau de 4V a 3V do controlador (Variação da MV)	56
Figura 4-3 Raman, equipamento da fabricante RENISHAW.....	58
Figura 4-4 Espectrofotômetro do fabricante Analytikjena Specord 210.....	59
Figura 4-5 Reflexão de um feixe de luz em um substrato coberto com uma camada utilizada na elipsometria para medida de espessura do filme.....	60
Figura 4-6 Filme Fino de Silício Amorfo Hidrogenado Depositado sob Amostra de vidro de 2,5 x 2,0cm	62
Figura 4-7 Valores da intensidade de emissão ótica, fluxo de H ₂ e fluxo Ar durante o “Experimento 4”	63
Figura 4-8 Espectro Raman das quatro amostras	63
Figura 4-9 Espectrometria UV-Vis.....	64

Figura 4-10 Gráfico de Tauc para obtenção do valor de <i>Band Gap</i> do filme fino produzido no “Experimento 1”	64
Figura 4-11 Gráfico de Tauc para obtenção do valor de <i>Band Gap</i> do filme fino produzido no “Experimento 2”	65
Figura 4-12 Gráfico de Tauc para obtenção do valor de <i>Band Gap</i> do filme fino produzido no “Experimento 3”	65
Figura 4-13 Gráfico de Tauc para obtenção do valor de <i>Band Gap</i> do filme fino produzido no “Experimento 4”	66
Figura 4-14 Dados do processo sem o controle de emissão ótica	67
Figura 4-15 Dados do processo utilizando o controle de emissão ótica (Teste 1)	68
Figura 4-16 Dados do processo utilizando o controle de emissão ótica (Teste 2)	69
Figura 4-17 Dados do processo utilizando o controle de emissão ótica (Teste 3)	69
Figura 4-18 Diagrama do sistema de vácuo com a indicação da válvula manipulada durante os testes.....	71
Figura 4-19 Simulação de falha no bombeamento utilizando o método do fluxo de H ₂ constante (Teste 1).....	72
Figura 4-20 Simulação de falha no bombeamento utilizando o método fluxo de H ₂ constante (Teste 2).....	73
Figura 4-21 Simulação de falha no bombeamento utilizando o método o controle da intensidade ótica (Teste 1).....	73
Figura 4-22 Simulação de falha no bombeamento utilizando o método o controle da intensidade ótica (Teste 2).....	74

Lista de Símbolos e Abreviações

2216e - Controlador de Temperatura 2216e da Eurotherm

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

a-Si:H - Silício Amorfo Hidrogenado

Ar - Argônio

BAS450-PM - Equipamento da empresa Balzers de deposição física de vapores por sputtering.

CEMIG – Companhia Energética do Estado de Minas Gerais

CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

CLP – Controlador Lógico Programável

E2M40 - bomba de vácuo mecânica, Edwards

EP200Mmd - Monocromador Verity EP200Mmd

H₂ – Hidrogênio

IHM - Interface Homem Máquina

LabVIEW - Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench – Software da National Instruments voltado para Instrumentação Virtual.

MCP-40053F – Família de CLPs da ATOS Automação Industrial Ltda

MFC-280 - Controlador de Fluxo (Mass Flow Controller MFC-280)

MFC - Controlador de Fluxo de Massa (Mass Flow Controller)

MV – Variável Manipulada (Manipulated Variable)

NI PCI-6221 – Placa de aquisição de dados da National Instruments

NMS – Núcleo de Materiais Solares - CETEC

O₂ – Oxigênio

OED - Detector de Emissão Óptica

OES - Espectrômetro de Emissão Óptica

OPC - OLE for Process Control

PC101 – Unidade de controle de vácuo do Reator BAS450

PEM - Monitoramento de Emissões de Plasma (Plasma Emission Monitoring)

PID – Proporcional, Integral e Derivativo

PV – Variável de Processo (Process Variable)

PVD - Deposição Física de Vapores (Physical Vapor Deposition)

PLC – Controlador Lógico Programável (Programmable Logic Controller)

RCP 251 – Bomba de Vácuo Criogênica integrante do Reator BAS450

RPG-100 – Gerador de Plasma (Fonte de Tensão) da empresa ENI, integrante do Reator BAS450

SCCM – Standard Cubic Centimeter per Minute (Unidade de Fluxo)

SP – Set Point

TCO - Óxido Condutor Transparente

Ti – Titânio

UV-Vis - Espectroscopia no Ultravioleta/Visível

TiO₂ - Óxido de Titânio

ZAO - Alumínio dopado com óxido de zinco

ZnO – Óxido de Zinco

1 Introdução

1.1 Motivação

Os processos de deposição de filmes assistidos por plasma são empregados em vários setores industriais, com por exemplo na indústria microeletrônica, onde o plasma é recurso fundamental de quase todas as etapas de fabricação dos circuitos integrados. Sua aplicação tem crescido em áreas como a nanotecnologia, biotecnologia, queima de resíduos sólidos, esterilização, reforma de gás, polimerização, metalurgia, entre outros.

A Deposição Física de Vapores (PVD) por magnetron Sputtering utiliza o plasma para promover a pulverização da matéria prima que formará o filme fino. A qualidade do produto final obtido pela técnica de sputtering é função de parâmetros de máquina que influencia no plasma gerado para promoção da referida pulverização. Diversos parâmetros de diagnóstico do processo podem ser usados para caracterizar um plasma como, densidade de portadores, temperatura de elétrons, potencial flutuante e potencial de plasma e intensidade luminosa. Estes parâmetros por sua vez são dependentes da injeção controlada de gases do processo, pressão da câmara de vácuo e potência do gerador de plasma [Bellido-González *et al.*, 2006] [Sproul, 2005].

Um dos parâmetros mais significativos para o processo de deposição de materiais compostos (sputtering reativo) é a composição do gás do plasma. Esta proporção pode ser monitorada por espectroscopia de emissão ótica do plasma, onde a intensidade de emissão de uma determinada espécie pode ser correlacionada com o seu teor no plasma. O fluxo do gás reativo utilizado no processo pode ser manipulado para controlar a intensidade de emissão ótica do plasma em um determinado comprimento de onda relativo à espécie presente na atmosfera de deposição, obtendo então a atmosfera desejada dentro da câmara de deposição que determinará as características do material a ser depositado.

Este trabalho foi realizado dentro do CETEC MG, e está inserido em algumas das ações nacionais promovidas para o desenvolvimento desta tecnologia de fabricação. Uma dessas ações é o projeto de Pesquisa e Desenvolvimento P&D012– CEMIG/ ANEEL: “Desenvolvimento Experimental de Tecnologia para Produção de Células

Solares de Baixo Custo”. Outra ação que é importante destacar é a Rede de Cooperação Nacional em Engenharia de Plasma (RECONPLASMA), que é uma interação entre o CETEC, a UFRN, a UDESC e o ITA, onde este trabalho trás contribuições para a pesquisa desenvolvida nestas instituições.

O Interesse em pesquisas sobre fontes de energias alternativas ou renováveis tem crescido nas últimas décadas. Boa parte das reservas mundiais de energia está na forma de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gases). E estas reservas estão diminuindo rapidamente, causando além dos prejuízos para o meio ambiente, dúvidas sobre o seu fornecimento futuro, o que motiva a procura por outras fontes de energia.

Uma das maneiras mais promissoras de satisfazer esta crescente demanda está na energia solar. Entre estas fontes alternativas ou renováveis de energia, a energia solar que tem como principal vantagem a sua abundância. A energia solar pode ser utilizada como fonte de calor ou ser convertida diretamente em energia de energia através da conversão fotovoltaica.

O governo do estado de Minas Gerais, através da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC, em parceria com a Companhia Energética de Minas Gerais, CEMIG, tem voltado suas atenções para esta área através do projeto “Desenvolvimento Experimental de Tecnologia para Produção de Células Solares de Baixo Custo”.

Os materiais utilizados na fabricação de células solares fotovoltaicas são variados, mas atualmente, cerca de 99% das células em uso no mundo são constituídas à base de Silício [BRANCO, 2003]. Para cumprir a proposta de desenvolver uma célula com baixo custo, o CETEC tem desenvolvido pesquisa em células de heterojunção. Estudos têm sido realizados a fim de aumentar a eficiência de células produzidas por meios mais econômicos como é o caso do filme fino de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), que através da adição de hidrogênio transforma o silício amorfo puro em um material com alta qualidade eletrônica pela modificação de sua estrutura.

Os equipamentos para a produção destes filmes finos em sido alvo de constantes modernizações. A automação destes processos influencia diretamente na qualidade do material produzindo, conseqüentemente na sua eficiência e também no seu custo, aumentando a velocidade de produção, e a repetibilidade dos processos diminuindo o número de perdas de amostras, além de facilitar a operação dos equipamentos, demandando uma menor presença do operador junto ao processo.

1.2 Objetivo

Implementar um sistema de controle automático da composição do gás do plasma para o processo de deposição física de vapores do Reator Balzers BAS450-PM.

Através da análise dos dados obtidos em ensaios, é determinado um modelo dinâmico do sistema, usado para projetar o controlador, que é então implementado em um Controlador Lógico Programável (CLP). São realizados testes de validação do controlador implementado, produção de filmes finos de Silício Amorfo Hidrogenado utilizando este controlador, análises dos filmes obtidos, e experimentos para comparação da performance deste sistema projetado com os métodos utilizados anteriormente.

1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos da seguinte forma:

No capítulo 1 é apresentado a relevância dos processos assistidos por plasma e os desafios com relação ao controle do processo de Sputtering como motivação do trabalho, além de falar sobre o processo de produção de células solares que o contexto onde está inserido este trabalho. O objetivo do trabalho é definido e a estrutura do trabalho apresentada.

No capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre o tema proposto onde é apresentado o equipamento BAS450, e o processo de Sputtering. No Equipamento BAS450 serão mostrados seus subsistemas, destacando o subsistema de controle como parte da máquina e alvo de trabalhos realizados na modernização deste reator incluído o sistema desenvolvido neste presente trabalho que passa a integrar o equipamento. No processo de Sputtering será abordada a necessidade de controle do gás do plasma, mostrando técnicas que são utilizadas no controle do Sputtering reativo, as vantagens e desvantagens de cada uma, e a relevância do controle que é proposto neste trabalho.

No capítulo 3 estão as técnicas empregadas para realizar o modelamento matemático do sistema incluindo os ensaios realizados e o método de identificação. Em seguida, as etapas do projeto do controlador e detalhes de sua implementação são apresentados.

No capítulo 4 são apresentados os testes para validação do controlador, e a produção de amostras de filmes finos de Silício Amorfo Hidrogenado usando este controlador, e as análises estruturais, químicas e óticas destes filmes. Também são apresentados comparações de performance do controlador desenvolvido e o método de controle usado anteriormente.

No capítulo 5 discutem-se os resultados obtidos.

No capítulo 6 apresentam-se as conclusões e considerações finais sobre o trabalho desenvolvido.

No capítulo 7 apresentam-se as sugestões de trabalhos futuros.

No apêndice encontra-se o diagrama Ladder implementado no PLC relativo ao algoritmo de controle implementado.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 O Reator BAS450-PM

O sistema BAS450-PM (Figura 2-1) da empresa alemã Balzers foi projetado para a realização da deposição física de vapores por sputtering.



Figura 2-1 Sistema de deposição de filmes finos BAS450-PM

A Deposição Física de Vapores ou PVD (Physical Vapour Deposition) consiste no uso de materiais evaporados, via sputtering ou feixe de elétrons, e condensados sobre uma superfície, formando uma fina película. Esta tecnologia tem aplicação na indústria microeletrônica, naval, na produção de ferramentas, bioengenharia, entre outras.

O processo de Sputtering consiste no bombardeio de um alvo sólido do material a ser depositado, com partículas energizadas de um plasma. Este processo retira, através da transferência de momentum entre as partículas do plasma, átomos altamente

energéticos, e da superfície do alvo, de onde são lançados, em maior número, na direção do substrato, que é o material que será revestido com o filme fino.

A Figura 2-2 mostra um diagrama de um processo de PVD por Sputtering.

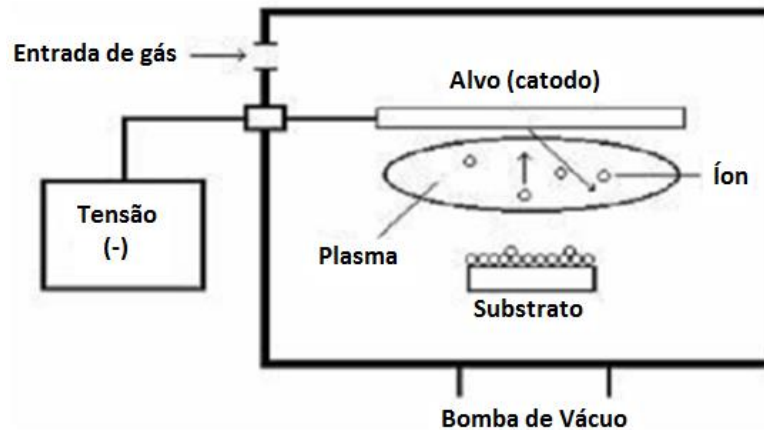


Figura 2-2 Esquema de um sistema de sputtering (sistema planar)

W. R. Grove [Grove, 1852] foi um dos primeiros pesquisadores a estudar sobre o fenômeno de Sputtering. O termo é de origem italiana, "sputtare", o qual significa cuspir.

O equipamento BAS450-PM é constituído por subsistemas responsáveis por viabilizar o processo: subsistema de vácuo, subsistema de deposição (geração do plasma), subsistema de injeção de gases, subsistema de controle e supervisão, subsistema de arrefecimento, subsistema de pneumático e elétrico.

2.1.1 Subsistema de vácuo

O processo de deposição física de vapores em pauta é realizado em ambientes com pressão abaixo da atmosférica. Para isso é necessário um sistema de geração de vácuo. O alvo (fonte do material que será depositado) e o substrato são colocados numa câmara de vácuo, onde, para o processo de Sputtering, se alcança uma pressão na ordem de 10^{-4} até 10^{-7} mbar.

O ambiente de vácuo pode ser dividido em subgrupos segundo a Tabela 2-1.

Tabela 2-1 Faixas de pressão para vácuo

	Pressão Atmosférica	Médio vácuo	Alto vácuo	Ultra alto vácuo	Ultra alto vácuo
Pressão (Torr)	760	10^{-3}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-9}
Número de moléculas por cm^3	2×10^{19}	3×10^{13}	3×10^{10}	3×10^8	3×10^7
Número de moléculas por segundo que bombardeiam as paredes	3×10^{23}	4×10^{17}	4×10^{14}	4×10^{12}	4×10^{11}
Caminho livre médio entre as colisões (cm)	$6,5 \times 10^{-6}$	5	500	5×10^5	5×10^6

[Madey and Brown, 1984]

As faixas de pressão mostradas na Tabela 2-1 são usadas para classificar os equipamentos envolvidos em um sistema de geração de vácuo como as bombas de vácuo, a câmara, os sensores de pressão e válvulas que são projetados para trabalhar dentro dessas determinadas faixas de pressão.

A câmara de vácuo é o ambiente onde ocorre o processo de PVD. A câmara de vácuo da BAS450PM tem o volume de 450 litros. Sua estrutura é capaz de suportar as tensões mecânicas geradas pelo vácuo, e temperaturas internas de trabalho, além de ser construída por materiais pouco reativos nas condições do processo.

Uma bomba de vácuo mecânica Edwards E2M40, é responsável por levar a pressão da câmara à ordem de 10^{-3} mbar a partir da pressão atmosférica. A Figura 2-3 mostra o diagrama de uma bomba semelhante a utilizada:

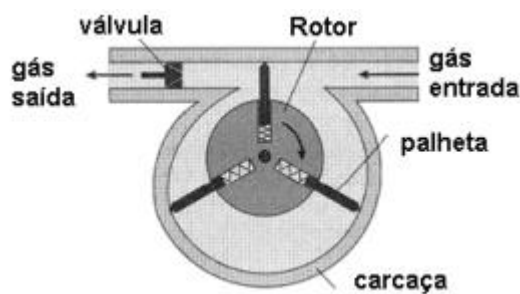


Figura 2-3 Bomba Rotativa de Palheta [Madey and Brown, 1984]

Uma bomba criogênica RCP 251 (Figura 2-4), é responsável pela criação do alto vácuo, permitindo ao sistema alcançar pressões na ordem de 10^{-6} mbar. Ela trabalha em conjunto com a bomba mecânica, pois ela começa a atuar a partir da faixa de pressões em médio vácuo não sendo capaz de trabalhar a pressões próximas da pressão

atmosférica. Esta bomba opera com uma temperatura interna da ordem de 20K, reduzindo a energia cinética de átomos e moléculas da atmosfera de deposição, diminuindo sua velocidade e levando-as a serem aprisionadas em superfícies do volume e sejam absorvidas por carvão ativado.



Figura 2-4 Bomba criogênica RCP 251

As válvulas pneumáticas fazem parte do sistema de controle e geração do vácuo, fazendo a interligação da câmara de vácuo com as bombas de vácuo e o ambiente externo da câmara. Tem a função de permitir ou bloquear o fluxo de gases dentro da câmara, através das bombas, e para o ambiente externo, criando caminhos entre estes com o objetivo sequenciar a ação de geração de vácuo, manter este vácuo, ou retirar o vácuo ventilando a câmara. A Figura 2-5 mostra a interligação entre as válvulas, bombas de vácuo, e a câmara no sistema de vácuo do reator.

Os sensores de pressão, indicados por “P1”, “P2”, “P3” e “P4” na Figura 2-5, além de serem utilizados para o monitoramento das pressões da câmara durante o processo pelo operador, estão interligados ao sistema de acionamento automático das válvulas pneumáticas e bombas de vácuo, para o sequenciamento correto desses dispositivos. Assim como existem as bombas específicas para cada faixa de pressão na câmara, os sensores de vácuo também operam em níveis de vácuo distintos. O equipamento possui 3 sensores de médio vácuo, um sensor de alto vácuo do tipo catodo frio, e um sensor de alto vácuo do tipo Ion Gauge.

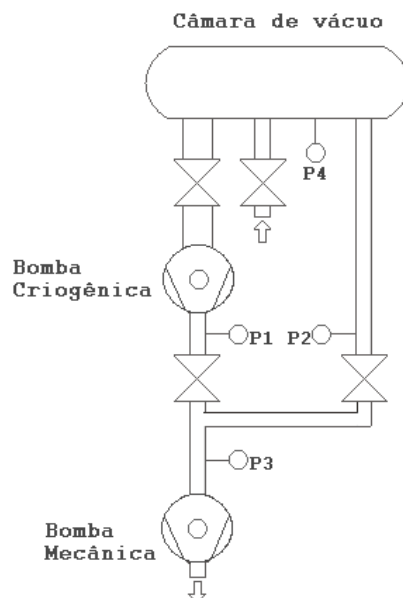


Figura 2-5 Diagrama PC101 – Sistema de vácuo da BAS450

2.1.2 Subsistema de deposição – Geração de Plasma

Este subsistema é constituído por uma fonte de alta-tensão que fornece energia para um dispositivo de Magnetron Sputtering, o qual é responsável por evaporar o material a ser depositado. O alvo para ser evaporado é fixado no dispositivo de Magnetron Sputtering localizado na lateral de reator.

O alvo (também chamado de cátodo) é conectado a uma tensão negativa e o substrato geralmente fica posicionado em frente ao alvo, como mostrado na Figura 2-2.

Uma descarga elétrica é iniciada logo após a introdução de um gás inerte (geralmente argônio) na câmara de vácuo.

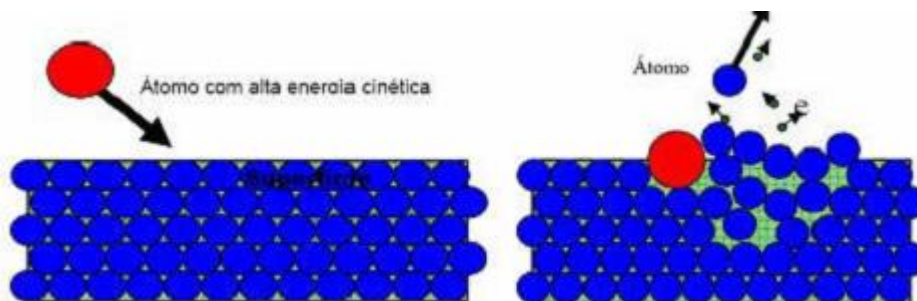


Figura 2-6 Processo de sputtering [Severino, 2004]

Na descarga brilhante (glow discharge), há a formação de um plasma. Os átomos de argônio são ionizados e ficam carregados positivamente. Esses íons são atraídos para

o alvo (cátodo), pois o mesmo está sob uma tensão elétrica negativa. Quando os íons de argônio atingem o alvo, transferem momento para os átomos do mesmo, provocando a ejeção de átomos ou moléculas, como mostrado na Figura 2-6. Os átomos ou moléculas ejetadas se deslocam através do plasma e se depositam no substrato, formando um filme.

O plasma é conhecido como o 4º estado da matéria (Figura 2-7), isto é, um gás que contém uma mistura variada de átomos neutros, íons e elétrons livres em constante interação coulombiana [Chapman, 1980]. Cerca de 99% da matéria do universo visível conhecido é constituído pelo plasma [Keitani *et al*, 1973]. Alguns exemplos onde o plasma é encontrado são o vento solar, ionosfera terrestre, fogo, lâmpadas fluorescentes, galáxias e nebulosas, que contém gás e poeira cósmica interestrelar em estado “eletrificado” ou ionizado. Os plasmas são categorizados como naturais ou de laboratório, e cobrem uma grande faixa de temperatura e pressão. Com relação aos plasmas de laboratório, basicamente podem ser estabelecidas três subcategorias: plasmas físicos relacionados à fusão termonuclear, plasmas térmicos e plasmas frios (que é o tipo de plasma gerado no processo de Sputtering).

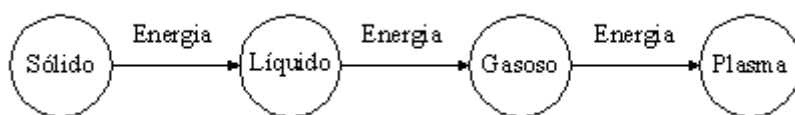


Figura 2-7 Relação entre os estados da matéria

O magnetron, mostrado na Figura 2-8, é um dispositivo composto por ímãs permanentes, responsáveis pela criação de campos magnéticos com objetivo de aumentar a concentração do plasma no alvo. O magnetron faz parte do catodo, que é o conjunto de peças onde o alvo é fixado e interligado ao gerador de plasma.

As linhas de campo magnético que se fecham em frente ao alvo, aumentando a ionização do gás nesta região, Figura 2-9. Desta forma há um aumento na taxa de bombardeamento do alvo, gerando um número maior de átomos ejetados. O dispositivo evita que íons do plasma sejam dispersos em todas as direções da câmara intensificando a região de ionização à área próxima ao cátodo (alvo).

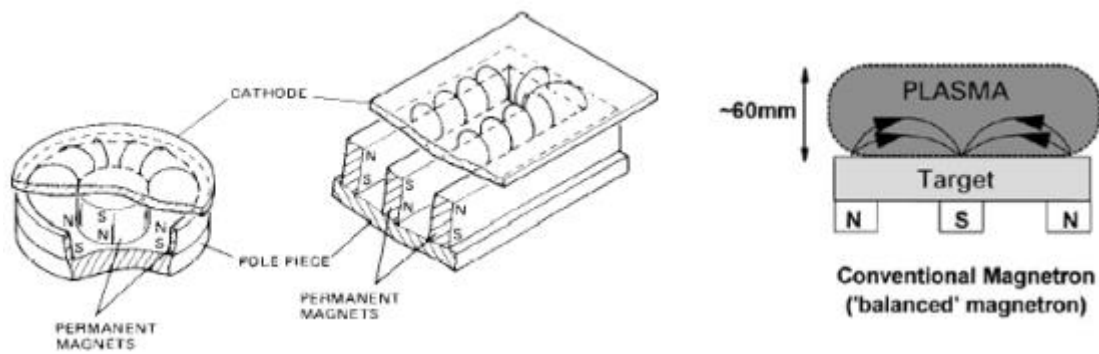


Figura 2-8 Magnetron usado no sistema de Sputtering



Figura 2-9 Região de concentração do plasma e corrosão do alvo planar por Magnetron Sputtering

O Gerador de Plasma RPG-100 da empresa ENI, Figura 2-10, é uma fonte DC, especificamente fabricada para ser utilizada no processo de sputtering, pois ela possui algumas características como a extinção de arco voltaico, pulso assimétrico bipolar e outros recursos que são importantes para este processo. O RPG-100 pode ser configurado como fonte de tensão ou fonte de corrente, a tensão de saída pode ser contínua ou pulsada com frequência de operação variando de 50 a 250kHz, ajuste do Duty Cycle, e potência máxima de 10kW.



Figura 2-10 Gerador de Plasma RPG-100 instalado no rack do sistema BAS450

2.1.3 Subsistema de injeção de gases

O sistema de injeção de gases é responsável pela alimentação do sistema de deposição física de vapor com o gás inerte promotor do plasma, geralmente argônio, e o gás reagente de forma a alterar as propriedades da atmosfera do reator, permitindo que o filme fino seja depositado em ambiente com concentração gasosa adequada para que o mesmo assuma as propriedades requeridas. É composto por passantes de gases, dutos, mangueiras, válvulas reguladoras de vazão, cilindros de gases, controladores e medidores para controle e medição de fluxo de gás. A alimentação desses gases é feita pela diferença de pressão entre o cilindro e a câmara, sem o auxílio de bombas.

O controlador de fluxo de massa (MFC: Mass Flow Controller) permite um controle extremamente preciso do fluxo de gás. A Figura 2-11 a seguir mostra um diagrama completo de um controlador de fluxo de massa. O fluxo de gás que passa entre os pontos A e B é controlado para ficar estável num valor específico pré-programado. O MFC pode ser separado em dois blocos, o bloco I onde se mede o fluxo de massa e o bloco II que controla o fluxo de massa de forma a se igualar com um valor de referência (set point).

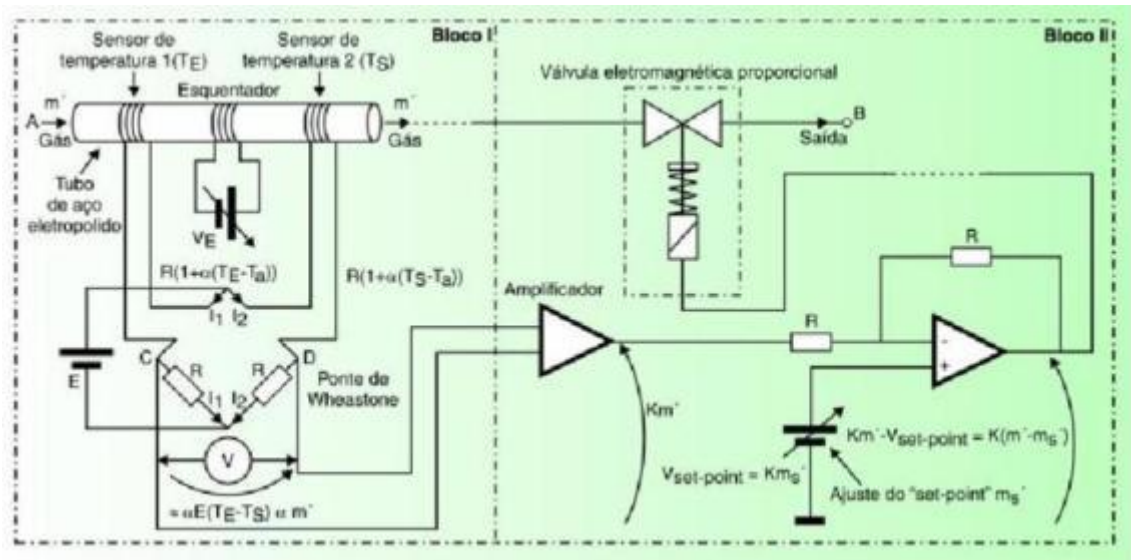


Figura 2-11 Diagrama funcional do controlador de fluxo de massa

No bloco I onde se mede o fluxo de massa, existem dois sensores de temperatura nos dois extremos do tubo de aço eletropolido e um esquentador ao centro. O gás flui através do tubo, ele transporta energia na forma de calor de uma extremidade a outra sendo que quanto maior o fluxo, maior a quantidade que é transportada. Esta quantidade de energia transportada é proporcional a diferença de temperatura entre os dois sensores e, portanto, proporcional ao fluxo de massa. A diferença de temperatura é medida com a ajuda de uma ponte de Wheastone onde os sensores são resistências com um coeficiente de variação com a temperatura. Dessa forma, a diferença de potencial na saída da ponte (entre os pontos C e D) que é proporcional ao fluxo de massa. O bloco II utiliza esse valor de diferença de potencial comparando com um set point pré-estabelecido para atuar numa válvula solenóide proporcional para controlar o fluxo.

2.1.4 Outros subsistemas

O subsistema de arrefecimento é responsável por manter a temperatura adequada nos diversos dispositivos envolvidos na execução do processo de produção do filme fino através da injeção de fluidos. O sistema é constituído por um conjunto de equipamentos, responsáveis por aquecer e resfriar a água. O sistema é interligado por um quadro de distribuição hidráulica juntamente com fluxómetros e válvulas de controle de fluxo.

O subsistema pneumático constitui as partes pneumáticas das válvulas de acionamento, bem como os dutos do compressor de ar comprimido e os O-rings, responsáveis por garantir a vedação da câmara.

O subsistema elétrico é o responsável pela alimentação do sistema e pela sua segurança (aterramento). Compõe a malha elétrica de todo o equipamento, bem como componentes e peças empregados para alimentação do sistema de processamento, rack de controle e transformadores.

O subsistema de controle e supervisão é responsável pelo monitoramento e controle das variáveis do processo (pressão, temperatura, tensões elétricas, vazão de água, automação e comunicação de dados).

2.2 Automação do Reator BAS450-PM

Para a realização da deposição física de vapores pelo Reator BAS450-PM, seus subsistemas atuam de forma dependente e interferem entre si, dificultando o controle do sistema e a reprodutibilidade dos resultados. Os processos realizados por estes subsistemas, para se obter os resultados desejados, precisam ser monitorados e controlados, tais como: produção e controle de vácuo, injeção controlada de gases, aquecimento do substrato e geração e controle do plasma para sputtering.

Diante deste quadro, diversos esforços têm sido realizados para a automação do Reator BAS450-PM. A ação de automatizar o reator BAS450-PM iniciou com o projeto de criação de um painel virtual para o sistema BAS450-PM [Meyge, 2004] [Nunes, 2006]. O “Painel Virtual da BAS450” é composto de uma interface entre o operador e o reator desenvolvido através do software LabVIEW da National Instruments e de um Controlador Lógico Programável (CLP da família MCP-40053F da ATOS Automação Industrial Ltda). A Figura 2-12 é uma representação esquemática do “Painel Virtual”.

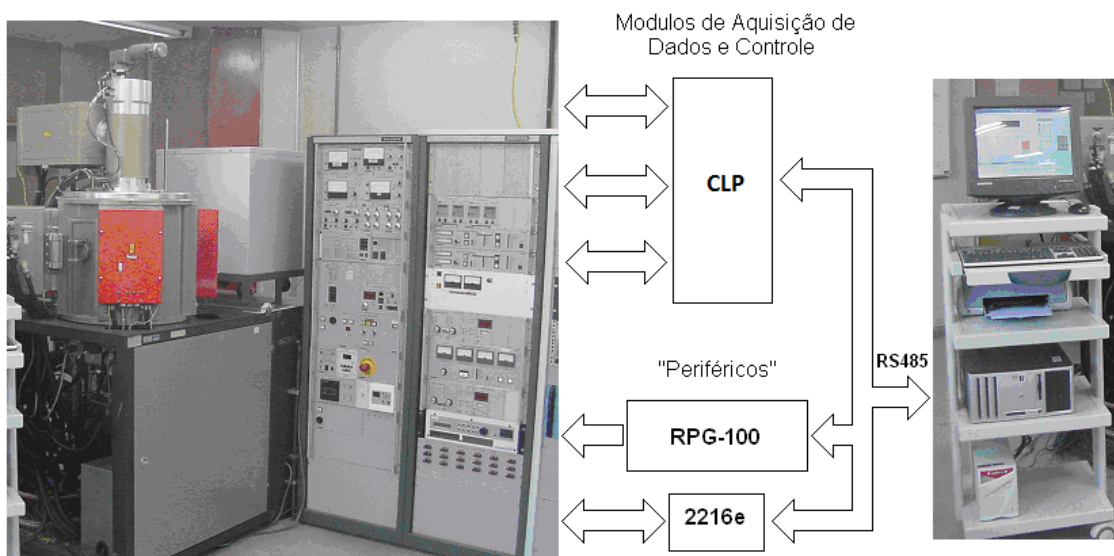


Figura 2-12 Representação esquemática do “Painel Virtual BAS450”

O bloco do CLP é responsável pela aquisição de dados e controle do sistema e comunica com o microcomputador disponibilizando dados para monitoração pelo “Painel Virtual”. A comunicação entre computador e o CLP acontece via rede Ethernet pelo protocolo OPC (OLE for Process Control), que é um padrão público industrial para conectividade entre sistemas.

Os blocos “RPG-100” e “2216e” representam os “periféricos” que, também se comunicam com o microcomputador. O Gerador de Plasma RPG-100 fabricado pela ENI é responsável pelo processo de sputtering e o Controlador de Temperatura 2216e da Eurotherm é responsável pelo aquecimento térmico. Estes equipamentos são mais modernos e comunicam-se diretamente com o microcomputador através de suas portas de comunicação serial. No microcomputador (foto à direita) o software “Painel Virtual da BAS450” realiza a interface entre o operador e o sistema de PVD.

O desenvolvimento final do “Painel Virtual” proposto terá acesso a 14 unidades painel analógico do equipamento. Essas unidades são: IKG010, PC101, EAU301, UCC64S, TMU120, e TPG070/01 (responsáveis pelo controle do sistema de vácuo), TPG070/02, RVG040, IMG060 (responsáveis pelo controle da injeção de gases), SSC201, BSD450 (responsáveis pelo posicionamento do substrato) e EEO101, EVL101, e ESU450 (responsáveis pelo “desligamento de emergência”, esvaziamento de linha e monitoração do processo, respectivamente). Algumas já possuem os seus dados

disponibilizados para interligação externa através de saídas analógicas previstas pelo fabricante. Outras não estão operacionais e suas funções serão substituídas pelo “Painel Virtual da BAS450” em conjunto com o CLP. Para cada unidade do painel analógico foi desenvolvida uma respectiva janela como pode ser observado na Figura 2-13, que mostra uma comparação entre uma foto da unidade PC101 original do reator, responsável pelo controle do sistema de vácuo (à esquerda) e a sua versão digitalizada (à direita).

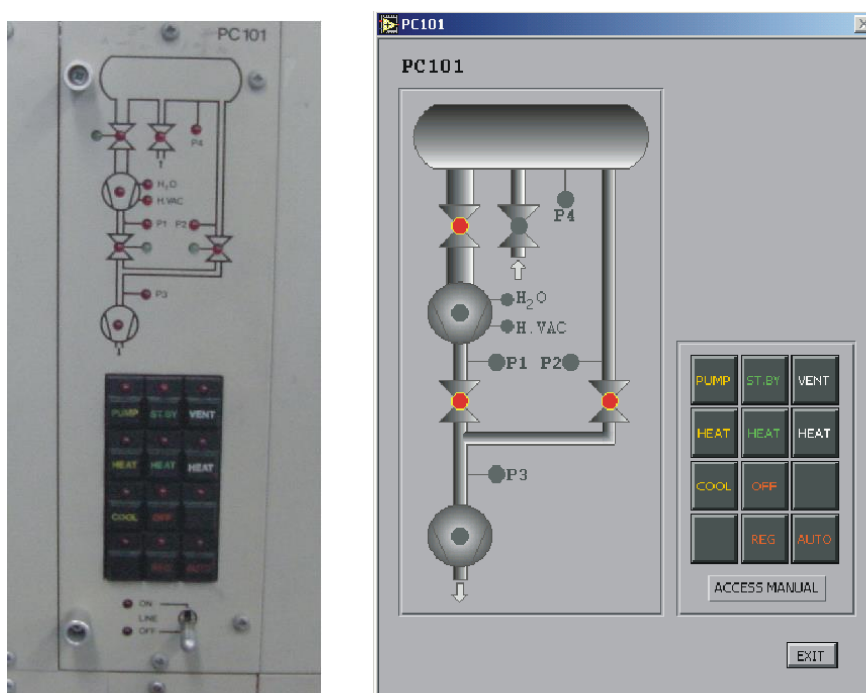


Figura 2-13 Foto da unidade PC101 original do reator BAS450-PM e a sua respectiva janela implementada no software “Painel Virtual da BAS450”

O programa “Painel Virtual da BAS450” desenvolvido na plataforma LabVIEW é a interface entre o operador e o sistema. O LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) da National Instruments é uma ferramenta de programação gráfica baseada na linguagem visual ‘G’, cujo principal campo de aplicação é a aquisição de dados e controle de instrumentos. Na Figura 2-14 é mostrada uma tela em execução do programa “Painel Virtual da BAS450”.

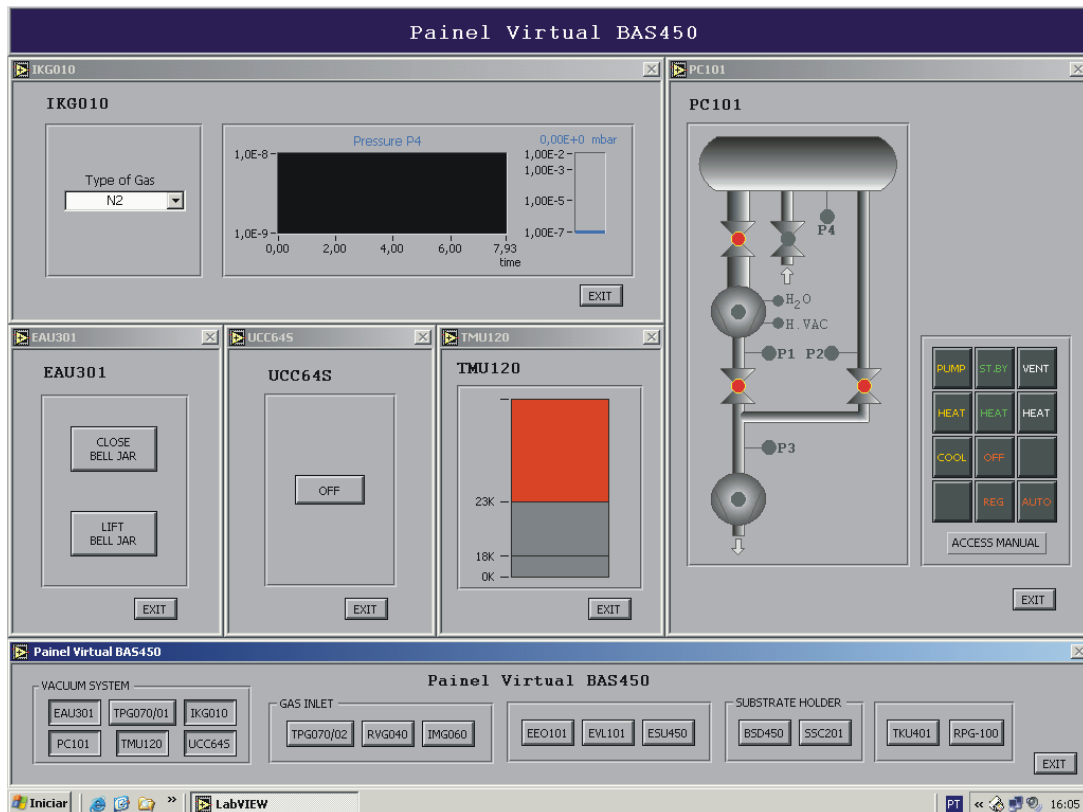


Figura 2-14 Software “Painel Virtual BAS450”

Algumas unidades da BAS450 ganharam novas funcionalidades como visualização de variáveis do processo em gráficos (Figura 2-15), cujos dados podem ser armazenados em arquivos pelo usuário e posteriormente, podem ser utilizados nas análises constituindo uma inovação e uma grande vantagem para a realização de pesquisas. O software desenvolvido realiza a conversão automática dos valores medidos de pressão na câmara para os diferentes tipos de gases utilizados, dispensando o uso de tabelas pelo operador na conversão dos valores monitorados (Figura 2-15). Os parâmetros e configurações de processo também podem ser armazenados em arquivos.

Para o Gerador de Pasma RPG-100, o “Painel Virtual” acrescentou novas funções como salvar um gráfico com todos os valores medidos durante o processo e controlar automaticamente a variação dos parâmetros do RPG através de um gráfico. Foi implementado também a opção de salvar os dados da saída do RPG-100 durante uma corrida em um arquivo em Excel.

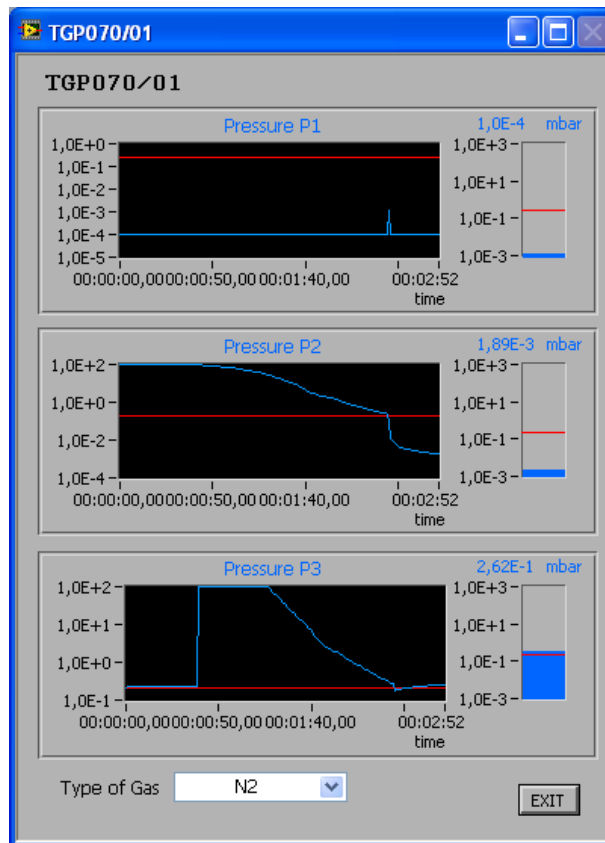


Figura 2-15 Tela de monitoração das pressões medidas pela unidade TPG-070 no “Painel Virtual da BAS450”

Além destas inovações, o “Painel Virtual” facilita muito o uso do RPG-100, pois todas as suas funções podem ser visualizadas em uma única janela, substituindo o uso do seu Display que possui vários menus. Foram criadas funções para ler os parâmetros do RPG-100 (Setpoints), modificar os valores dos setpoints, salvar e carregar de um arquivo os valores dos setpoints. O monitoramento da saída é feito através de gráficos de tensão, corrente, e potência.

Algumas unidades não operacionais da BAS450 foram totalmente substituídas. O controle da injeção de gases no reator, originalmente realizada pela unidade RVG-040 localizada no painel frontal da BAS450-PM, além de inoperante, sua concepção de funcionamento não atendia mais as necessidades dos processos realizados atualmente no laboratório.

A automação do sistema de injeção de gases foi uma das ações mais importantes no contexto de automação da BAS450 [Silva, 2008]. Antes da implementação do controle remoto automático, era realizado um controle manual, através do uso de rotômetros e outros dispositivos dificultando a reprodutibilidade dos resultados, e exigindo a

presença do operador ao lado da máquina intervindo durante toda a produção, que pode durar horas. A interface para o controle da injeção de gases desenvolvida é mostrada na Figura 2-17.

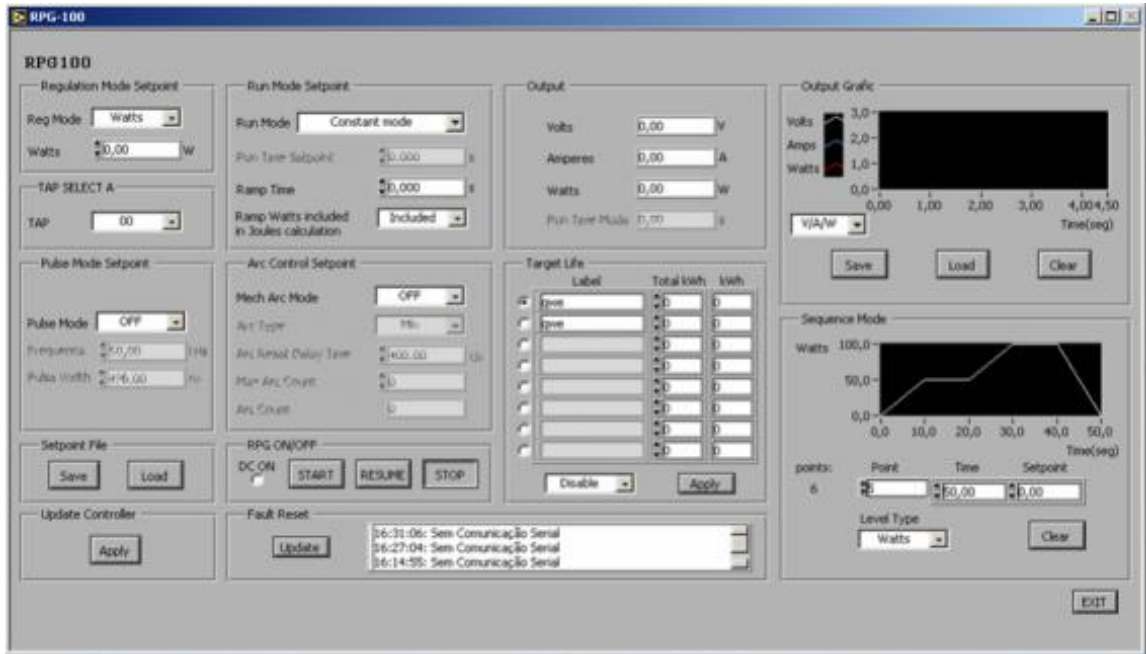


Figura 2-16 Janela (do “Painel Virtual BAS450”) para a configuração do Gerador de Plasma RPG-100

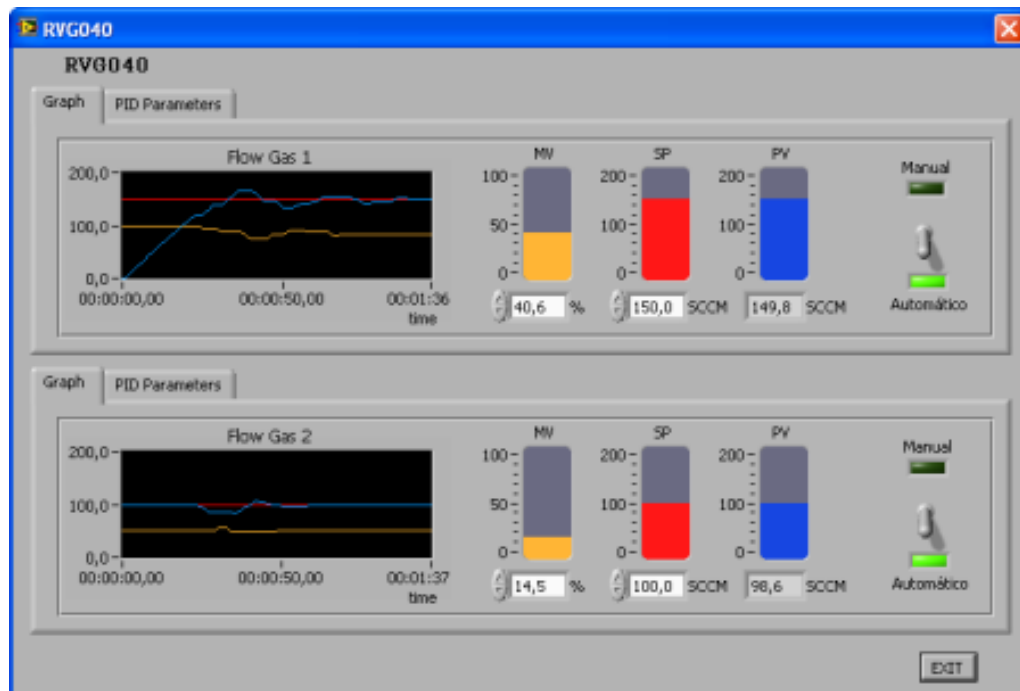


Figura 2-17 Tela de controle da injeção de gases do “Painel Virtual da BAS450”

Foram implementadas melhorias no Reator BAS450 como a criação de interlocks para a segurança do operador e dos equipamentos na utilização do Gerador de Plasma RPG-100 e desligamento automático do sensor de alto vácuo.

Para atender as crescentes necessidades levantadas pela equipe de processos, a ação de modernização do Reator BAS450 é contínua.

2.3 O Processo de Sputtering Reativo

O processo de deposição por Sputtering onde ocorre a formação de compostos é conhecido como sputtering reativo. Para tanto, além do gás de sputtering (geralmente Argônio), é utilizado um gás reativo (por exemplo, o Oxigênio) para reagir com o material ejetado do alvo, conforme mostrado na Figura 2-18.

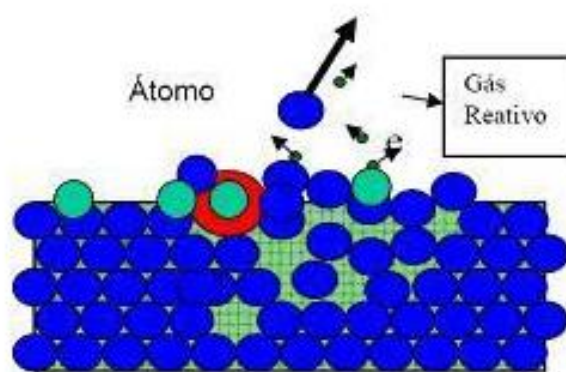


Figura 2-18 Sputtering reativo

A deposição de materiais compostos por sputtering reativo tem sido praticada desde 1964 [Gerstenberg *et al.*, 1964], [Hollands *et al.*, 1968]. O revestimento de filmes finos por Sputtering Reativo é utilizado em diversas aplicações industriais. Pela simples adição de um gás que reage com o material evaporado, é possível formar uma grande variedade de importantes revestimentos de filmes finos compostos [Berg e Nyberg, 2005]. Neste processo o alvo de uma composição química (por exemplo, Ti elementar) é vaporizado na presença de um gás (Ar/O₂, por exemplo) que irá reagir com o material alvo para formar uma camada de uma composição química diferente (por exemplo, compostos TiO₂) [Audronis *et al.*, 2010].

No Sputtering reativo, filmes finos de compostos são depositados sobre substratos por sputtering de alvos metálicos na presença de um gás reativo,

normalmente misturado com o gás inerte de trabalho (Ar). Os compostos mais comuns produzidos por este processo são sumariamente listados [Ohring, 1992]:

1. Óxidos (oxigênio) – Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5
2. Nitretos (nitrogênio, amônia) - TaN , TiN , AlN , Si_3N_4
3. Carbonetos (metano, acetileno, propano) - TiC , WC , SiC
4. Sulfetos (H_2S) - CdS , CuS , ZnS
5. Oxicarbeto e oxinitreto de Ti, Ta, Al, e Si

Em muitos casos, alguns dos processos que envolvem a fabricação de certas estruturas de revestimento, requerem um controle preciso do processo em um ambiente reativo. Normalmente, nestas circunstâncias, o plasma não é estável mesmo com todas as entradas e saídas do sistema mantidas constantes [Bellido-González *et al.*, 2006].

As aplicações industriais do processo de Sputtering Reativo exigem um processo com elevadas taxas de deposição. Para atender a essa demanda, é necessário um controle do processo muito bom [Berg e Nyberg, 2005].

2.4 Controle da Composição do Gás do Plasma no Processo de Sputtering

A deposição física de vapores (PVD) por sputtering, realizada em reatores BAS450, envolvem uma série de processos que, para se obter os resultados desejados, precisam ser monitorados e controlados, tais como: produção e controle de vácuo, injeção controlada de gases, aquecimento do substrato, geração e controle do plasma para sputtering, etc. Estes processos não são independentes e interferem entre si, dificultando o controle do sistema, e a reprodutibilidade dos resultados.

A maioria dos processos industriais de plasma são dependentes do controle das suas propriedades para a produção de repetível e confiável. A velocidade de produção e as propriedades dos filmes dependem do grau de controle. O controle de processos envolve todos os aspectos do equipamento de vácuo, preparo do substrato, condições do gerador de plasma, válvulas (entradas / saídas), e processamento de dados [Bellido-González *et al.*, 2006].

Estas variáveis de processo citadas, interferem nos parâmetros do plasma que por sua vez, determinam a qualidade do produto final de um processo de sputtering. Dentre estes parâmetros temos a composição do gás do plasma, densidade de portadores, temperatura média de elétrons, potencial flutuante e potencial de plasma. Estes parâmetros podem ser medidos por diferentes técnicas gerando assim várias oportunidades distintas de controle de processos.

Em especial, nos processos de sputtering reativo, a composição do gás do plasma é um dos parâmetros mais relevantes a serem controlados. A quantidade de gás reativo presente na atmosfera da câmara determina a composição do material depositado, que pode variar de um material metálico até um material composto (por exemplo, um óxido). Pequenas variações nesta composição podem originar diferentes materiais. O método de controle do fluxo do gás reativo durante o sputtering reativo tem forte influência sobre a taxa de deposição e as propriedades do composto a ser depositado [Sproul, 2005].

Nos processos de sputtering reativos, normalmente o fluxo do gás inerte (Ar), responsável pela geração do plasma é mantido constante, enquanto o fluxo do gás reativo é manipulado, através de diferentes metodologias, para se obter os filmes desejados.

Durante a pulverização catódica reativa, utilizando um alvo metálico, um gás reativo é adicionado ao processo para deposição do material composto [Danisman *et al.*, 2009]. No entanto, a adição do gás reativo provoca não só a formação do material composto no substrato, mas também sobre a superfície do alvo. É a reação na superfície do alvo que leva ao problema clássico do sputtering reativo chamado envenenamento do alvo. Se o controle de fluxo de gás reativo é usado, são observadas em algumas variações de fluxo de gás reativo uma mudança na impedância do plasma, um aumento abrupto da pressão do sistema (ou mais precisamente, na pressão do gás reativo), um aumento ou diminuição abrupta na tensão do cátodo (alvo), dependendo do material do alvo [Mientus, 1999], uma queda drástica na taxa de deposição e uma mudança na estequiometria.

Historicamente o controle de fluxo de massa tem sido utilizado para controlar a quantidade de gás reativo fluindo para a câmara, mas o controle de fluxo do gás reativo pode levar a problemas [Sproul, 1998]. A simples utilização de um fluxo constante para o gás reativo durante o processo, sem o emprego de algum sistema de controle em malha fechada, não é adequado para várias aplicações apontadas pela literatura. O

processo sputtering reativo exibe um comportamento bastante complexo quando o controle de fluxo de gás reativo é usado [Musil *et al.*, 2005] [Berg, 2005]. Há uma região desse fluxo onde o processo é instável. O processo de sputtering reativo é “bastante não-linear” e geralmente exibe o comportamento de histerese no que diz respeito ao fluxo de gás reativo [Danisman *et al.*, 2009].

A Figura 2-19 apresenta esquematicamente a característica bem conhecida e importante do sputtering reativo com uma pressão parcial constante (P_0) do gás inerte, quando o controle de fluxo de gás reativo é usado. Esta característica é também conhecida como comportamento de histerese do sputtering reativo [Danisman *et al.*, 2009].

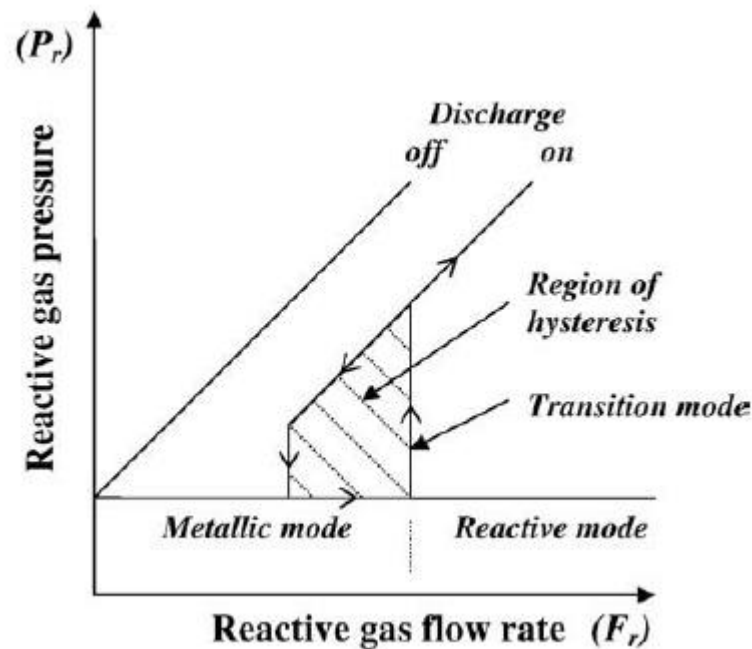


Figura 2-19 Hysteresis behaviours of reactive gas pressure [Danisman *et al.*, 2009]

O processo de magnetron Sputtering reativo pode ser dividido em três modos: (i) metálico, (ii) transição e (iii) reativo, dependendo da quantidade de gás reativo utilizado [Musil *et al.*, 2005]. Em baixos valores do fluxo de gás reativo, quase todo o gás reativo disponível é capturado pelo metal pulverizado (Figura 2-19). Como resultado, nenhuma mudança fundamental na pressão do gás reativo e tensão alvo é observada e o filme depositado é rico em metais, (modo metálico). Esta situação persiste até que o fluxo atinge um valor crítico, onde a taxa de fluxo de gás reativo (F_r) na câmara torna-se superior à taxa do metal pulverizado capturada, o que leva a um aumento súbito da pressão parcial do gás reativo (P_r). Esta mudança dramática na pressão parcial do gás

reativo (Pr) é um resultado direto do envenenamento da superfície do alvo. Conseqüentemente, menor quantidade de átomos do alvo metálico são pulverizados e menos gás reativo é consumido na reação (modo reativo). Qualquer aumento no fluxo de gás reativo só leva a um aumento linear na sua pressão parcial. Se o fluxo de gás reativo (Fr) é reduzido após um aumento na pressão parcial do gás reativo (Pr) a um nível elevado, Pr não vai diminuir seguindo a mesma trajetória de quando aumentou e o retorno ao modo metálico ficará atrasado. Isso ocorre porque a pressão parcial do gás reativo (Pr) permanece alta até a camada de compostos na superfície do alvo ser totalmente removido e o metal é novamente exposto para ser vaporizado. Como resultado, o consumo de gás reativo aumenta e a pressão parcial do gás reativo (Pr) diminui ao nível mínimo e o filme depositado é rico em metais, novamente [Danisman *et al.*, 2009].

No sputtering reativo, a introdução do gás reativo cria uma histerese na transição entre a formação de materiais metálicos e compostos (óxidos, nitretos e carbetos, etc), causando instabilidade no processo [Li e Hsieh, 2004]. Um pequeno aumento do fluxo do gás reativo resulta em um salto da transição do modo de sputtering metálico para reativo [Musil *et al.*, 2005].

Este efeito de histerese no processo de Sputtering Reativo é apresentado de modo semelhante em outras literaturas [Audronis *et al.*, 2010], [Voevodin *et al.*, 1995]. A maioria dos problemas encontrados na elaboração de filmes compostos não-estequiométricos por pulverização catódica reativa são devido ao efeito de histerese.

Portanto, a utilização de valores de fluxos constantes para o gás reativo no processo de Sputtering, chamado simplesmente de controle de fluxo na literatura, apresenta uma série de problemas, motivando assim a procura por novos métodos de controle desse processo. O sistema de pulverização catódica somente com o controle do fluxo do gás reativo não permite a deposição dos filmes no modo de transição de sputtering [Musil *et al.*, 2005]. Naturalmente, pequenas variações na velocidade de bombeamento ou fluxos de gases e corrente do arco no plasma vão impulsionar o alvo quase que imediatamente ao estado envenenado [Lippens *et al.*, 1998]. As propriedades dos filmes produzidos pelo simples controle do fluxo do gás reativo estão abaixo do ideal [Sproul *et al.*, 2005]. Sputtering reativo dos filmes TiO_{x2} opticamente transparentes e estequiométricos controlado pela vazão de oxigênio resulta em baixas taxas de deposição, devido ao salto da região de transição entre os modos de sputtering óxido e metálico [Baroch *et al.*,

2005]. Devido à histerese entre os modos óxido e metálico, o modo de transição não é acessível utilizando um fluxo constante [Zhu *et al.*, 2010].

Às vezes, é muito benéfico para operar o processo dentro da região de histerese (modo de transição). Para ser capaz de fazer isso, porém, são necessários sistemas de controle de processos rápidos e sofisticados. O projeto ótimo de tal sistema de controle depende do comportamento dinâmico do processo a ser controlado. Esta dinâmica é, por sua vez, afetada por uma série de parâmetros diferentes, tais como material do alvo, gás reativo utilizado, velocidade de bombeamento ou volume da câmara [Danisman *et al.*, 2009].

Como foi comentado, a pressão parcial do gás reativo durante o processo de sputtering não varia linearmente com o fluxo de entrada deste gás. E é o controle da pressão parcial do gás reativo, que é apontado na literatura como a técnica mais eficaz para o controle do processo de sputtering reativo. Então torna-se necessário a utilização de uma medida relativa à pressão parcial do gás reativo como parâmetro a ser controlado. O sputtering reativo necessita de um controle de processo para estabilizar as condições do alvo e do plasma evitando o efeito de histerese [Jung *et al.*, 2005].

O controle da pressão parcial do gás reativo é mais complexo do que o controle de fluxo, pois exige um controle em malha fechada, mas permite o funcionamento do processo na região de transição entre os estados elementares. O controle da pressão parcial do gás reativo funciona bem para os óxidos enquanto há uma rápida detecção e resposta à pressão parcial do gás reativo, mas historicamente a maioria dos pesquisadores têm utilizado controle de fluxo devido à indisponibilidade da tecnologia de controle da pressão parcial [Sproul, 1998].

2.5 Metodologias de controle utilizadas no Sputtering Reativo

Um controle por realimentação aplicado na pulverização catódica reativa foi primeiramente introduzido por Chapin e Condon [Chapin e Condon, 1979], quando a intensidade de emissão óptica de um determinado elemento ou tensão alvo foram monitoradas a fim de controlar o gás reativo a serem introduzidas [Bellido-González *et al.*, 2006].

No início e meados da década de 1980, três grupos [Schiller *et al.*, 1982], [Sproul, 1983], [Affinito *et al.*, 1984] demonstraram que é possível controlar a pressão parcial do gás reativo diretamente durante a deposição por pulverização catódica reativa. Cada grupo controlou a pressão parcial de gás reativo com base em um sinal de retorno diferente, que são os três sinais comumente usados na atualidade [Sproul, 2005].

Usualmente os três sinais básicos de realimentação que são empregados para controlar o gás reativo durante a deposição são: i) emissão ótica do plasma (gás reativo ou material alvo [Bellido-González *et al.*, 2006]), esta técnica é frequentemente chamado de Monitoramento de Emissões do Plasma (PEM), ii) a tensão alvo e iii) pressão parcial do gás reativo (espectrômetro de massa por exemplo, ou um sensor lambda) [Audronis *et al.*, 2010]. Estes sinais de medição são usados em uma malha fechada com um controlador de fluxo do gás reativo para manter a pressão parcial desejada do gás reativo [Jung *et al.*, 2005].

Schiller *et al.* [Schiller *et al.*, 1982] utilizou-se um espectrômetro de emissão ótica do sinal (OES) a partir do material bombardeado durante o processo para o seu sinal de realimentação. Ao utilizar o sinal ótico como o sinal de feedback em seu sistema de controle, eles foram capazes de manter uma constante pressão parcial do gás reativo durante a deposição. A Figura 2-20 mostra um diagrama usado para o controle do Processo de Sputtering através da emissão ótica. O Monocromador é responsável por detectar o sinal da emissão ótica e é ligado ao Reactaflo que é um módulo para o controle do sistema, e para operação do usuário, que envia um sinal de comando para a válvula (Piezo Valve). O MFS realiza a leitura do fluxo do gás reativo e envia para o Reactaflo apenas para a visualização de seus valores pelos usuários do sistema.

Assim, em meados da década de 1980, os três sinais básicos de feedback para o controle da pressão parcial do gás reativo durante a deposição por pulverização catódica reativa eram conhecidos. Hoje são esses mesmos sinais que são comumente usados para controlar o processo reativo, sendo que existem os prós e contras de cada tipo de sinal de controle [Sproul, 2005].

O espectrômetro de massa fornece uma leitura direta do gás, ou gases, em particular utilizados no processo, que geralmente não é o caso do espectrometro de emissão ótica e técnicas de controle de tensão do cátodo. O espectrômetro de massa é muito útil na compreensão do que está acontecendo durante um processo reativo. Mas para ser eficaz como o sensor de um processo reativo, o espectrômetro precisa atualizar o sinal de feedback em tempo hábil, o que na prática, para a maioria dos processos reativos

significa que o sinal de retorno precisa ser atualizado no intervalo de cada 32-64 ms estabilização, caso contrário o controle da malha pode não ser possível [Sproul, 2005]. Nem todos os espectrômetros de massa são capazes deste tempo de atualização rápida. Há pelo menos três unidades comercialmente disponíveis que podem atualizar o sinal durante o período de tempo necessário mas são os mais caros, enquanto sensores lambda (λ -sensors) são muito mais lentos com tempos de resposta geralmente entre 100 e 200ms [Audronis *et al.*, 2010].

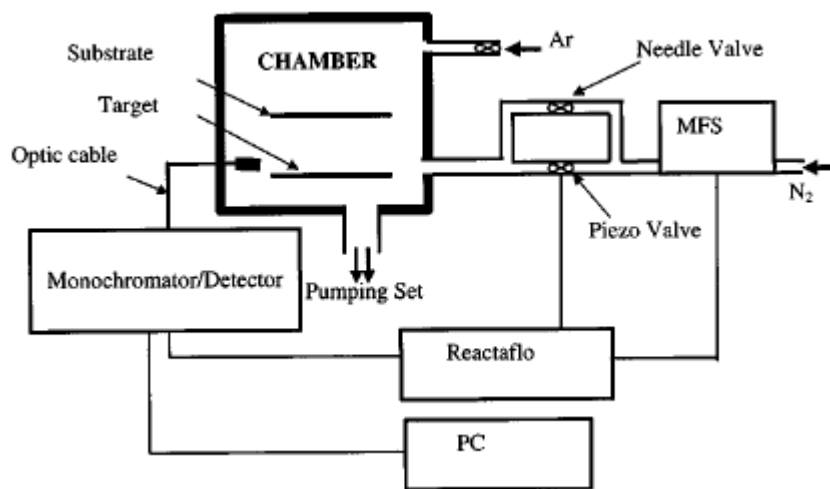


Figura 2-20 Schematic illustration of the *in-situ* plasma diagnosis/control system for the reactive sputtering of Fe-N films [Pan *et al.*, 2001]

Apesar de tanto o espectrômetro de emissão óptica (OES) como a tensão do cátodo fornecem uma medida indireta da pressão parcial do gás reativo [Sproul, 2005], estas técnicas têm sido comprovadas como sendo muito confiáveis no controle de processos de sputtering reativos [Danisman *et al.*, 2009].

As técnicas baseadas PEM são de baixo custo e podem ser muito eficazes, pois as mudanças no ambiente reativo podem ser detectadas num intervalo da ordem de 1ms [Audronis *et al.*, 2010]. A técnica OES pode ser muito eficaz como o sensor em um processo reativo [Sproul, 2005]. Sinais de PEM são sensíveis à posição de amostragem, em relação ao alvo, e mudam com a erosão do alvo. No entanto, estas desvantagens podem ser superadas quando os valores relativos do sinal, em um conjunto de experimentos, são considerados. Na verdade, o valor absoluto do sinal PEM não tem importância prática [Safi, 2000a].

De todas as opções, a tensão alvo apresenta o menor custo, pois não são requeridos dispositivos adicionais para a realização e de monitoramento e medição [Danisman *et al.*, 2009]. É um parâmetro alternativo que caracteriza de forma contínua o estado do processo [Czternastek *et al.*, 1992], [Affinito *et al.*, 1984]. A tensão de cátodo é uma medida do grau de reação na superfície do cátodo (cobertura do alvo, por exemplo), porque varia com a emissão de elétrons secundários vindos desta superfície, que por sua vez é sensível às condições de superfície [Safi, 2000a]. A tensão alvo pode ser um sinal de feedback muito eficaz para um processo reativo. Na maioria dos processos de sputtering reativo, a tensão de cátodo mudará enquanto a pressão parcial do gás reativo alterações, sendo a magnitude da mudança pode ser da ordem de 100-150 V ou mais para o sputtering de alumínio ou de silício com o oxigênio. No entanto, a tensão do cátodo pode mudar por outros motivos além da pressão parcial do gás reativo. A tensão do cátodo também é afetada por uma mudança na temperatura da câmara, a erosão do alvo, desgaseificação ou vazamentos, as flutuações de pressão de argônio e outros gases reativos [Sproul, 2005].

A Figura 2-21 apresenta um diagrama para o controle do Sputtering Reativo utilizando a tensão no alvo como sinal de *feedback*. O bloco “Voltage controller” lê os valores de tensão do alvo, normalmente disponibilizados pelo gerador de plasma, e envia o sinal de controle para o bloco de condicionamento de sinais “Process controller” que comanda a válvula Piezoelétrica, manipulando a injeção do gás reativo.

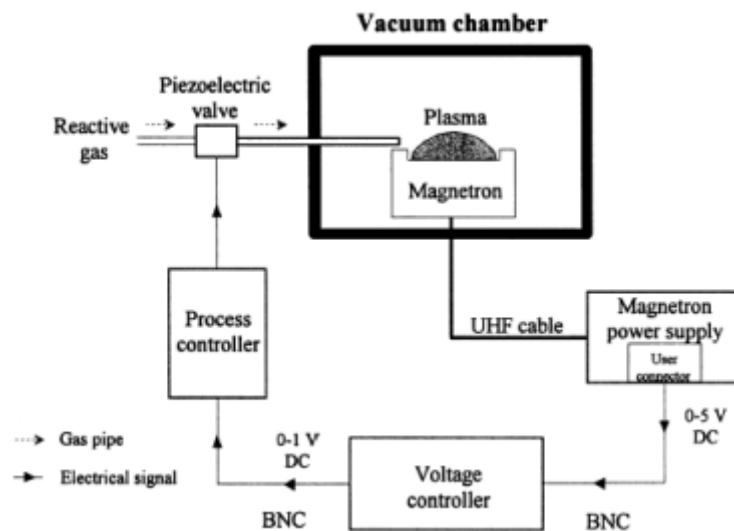


Figura 2-21 Voltage control system used in controlling the reactive magnetron sputtering processes [Safi, 2000b]

O monitoramento de emissões do plasma, e controle da tensão no alvo, são métodos de baixo custo e têm se mostrado poderosas técnicas para monitorar e controlar os processos de pulverização catódica reativa, em tempo real, para a deposição de filmes de alta qualidade, de forma repetitiva [Safi, 2000a].

Além dessas técnicas de controle do Sputtering Reativo apresentadas, existem outras técnicas propostas para minimizar o efeito da histerese do fluxo do gás reativo na literatura, que serão comentadas a seguir. Mas além dos altos custos, a maioria delas não possuem as vantagens que um sistema realimentado oferece como a atuação no processo para compensar mudanças de parâmetros não previstas durante o processo de deposição.

O efeito da histerese pode ser reduzido pelo aumento da velocidade de bombeamento [Nadel e Greene, 2001]. O aumento da velocidade de bombeamento copera para que haja uma transição gradual entre o estado metálico e reativo [Okamoto e Serikawa, 1986]. O problema com o aumento da velocidade de bombeamento, especialmente na indústria, onde as câmaras de vácuo de grande porte podem ser utilizadas, está na adição de custos consideráveis na fase de construção de novas máquinas. Portanto, este método requer custos adicionais consideráveis [Safi, 2000a].

Outra técnica é o aumento da distância entre alvo e substrato, estudado experimentalmente por Schiller *et al.* [Schiller *et al.*, 1987], o que requer maiores câmaras de vácuo (portanto, custos mais elevados) e também resulta em menores taxas de deposição.

Maniv *et al.* [Maniv *et al.*, 1981], sugere uma técnica de obstrução fluxo de gás reativo para o catodo (através da introdução de um defletor entre o substrato e o alvo). Esta técnica tem a conseqüente redução da taxa de deposição e a necessidade de arranjos complicados.

Aronson *et al.* [Aronson *et al.*, 1980] propós, durante o magnetron sputtering DC reactivo de Ti para deposição de filmes de TiN, um outro método para manter um operação estável. Eles empregaram uma técnica na qual o fluxo de gás reativo é ligado e desligado periodicamente em curtos intervalos. Esta técnica requer uma grande quantidade de processos de otimização e de um contínuo acompanhamento e ajuste dos parâmetros do processo.

2.6 Controle do Sputtering Reativo através da Espectroscopia de Emissão Ótica

A Espectroscopia de Emissão Ótica é uma técnica útil para a identificação de espécies químicas presentes no plasma. Através do comprimento de onda ou frequência da radiação emitida, pode-se determinar a espécie química responsável pela emissão observada. Esta frequência é característica de cada espécie e depende dos seus níveis de energia. Ao determinar um comprimento de onda específico no aparelho, o dispositivo capta a radiação que possui esse comprimento de onda e mostra a intensidade da mesma.

Os principais componentes de um monocromador são o espelho colimador, a grade de difração e o espelho focalizador. Um esquema do funcionamento de um monocromador é mostrado na Figura 2-22. O espectro da fonte de luz (A) passa por uma fenda de entrada (B) localizada no foco de um espelho colimador (C), de modo que a luz refletida colimada é então refratada por um prisma ou difratada por uma grade de difração (D) e, em seguida, recolhido pelo espelho focalizador (E), que é responsável pela reorientação da luz obtida, que agora é divergente, na fenda de saída (F), onde a posição desta fenda determinará o comprimento de onda da luz que será observada em (G).

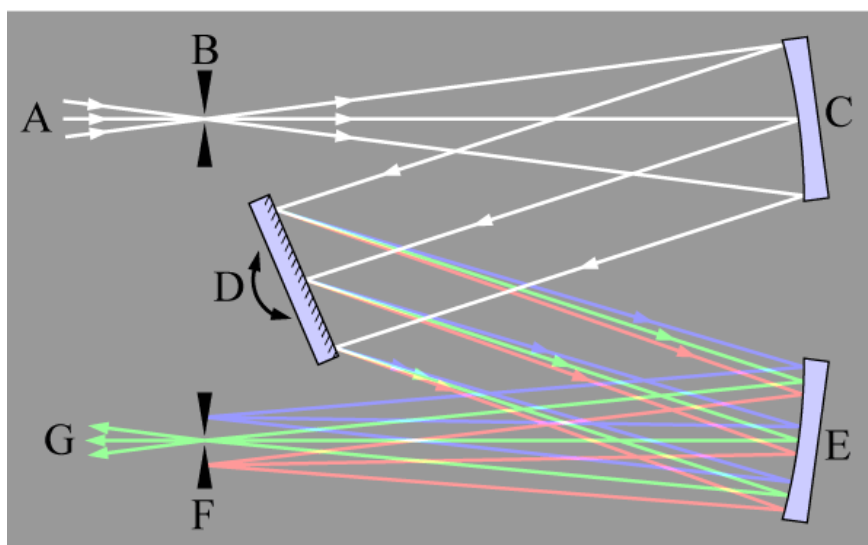


Figura 2-22 Esquema simples do funcionamento de um monocromador

Embora o uso da luz emitida pela descarga de plasma de corrente contínua, como uma ferramenta de diagnóstico, não é novo [Hippel, 1926], o verdadeiro renascimento de monitoramento de emissões de plasma foi na indústria de semicondutores [Stirling, 1970]. Depois disso, uma patente nos EUA que abrangem o uso de linhas de emissão espectral do plasma para controle reativo na região de instabilidade foi concedido em 1979 [Chapin e Condon, 1979], mas o uso generalizado desta técnica era muito limitado até 1987, quando foi re-introduzido por Schiller [Schiller *et al.*, 1987].

A espectroscopia ótica de emissão fornece uma medida que é proporcional à pressão parcial do gás reativo na câmara do reator, e pode ser usada para controlar o fluxo de entrada do gás reativo através de um sistema em malha fechada [Safi, 2000b] [Musil *et al.*, 2005] [Mattox, 1998].

Para a realização do controle da intensidade de emissão ótica, um modelo semelhante a Figura 2-23 é proposto em diversas literaturas. Neste modelo o controle da composição é realizado pela manipulação do fluxo do gás reativo (por exemplo O₂) enquanto os outros parâmetros são mantidos constantes.

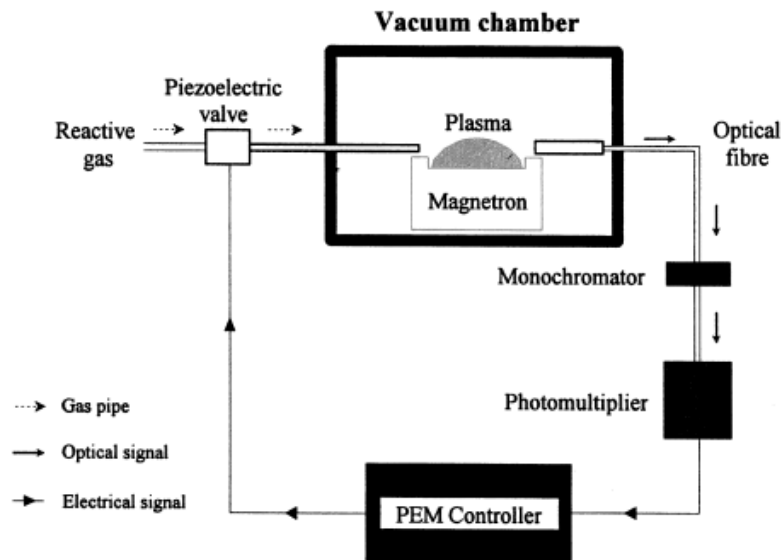


Figura 2-23 Sistema de monitoramento de emissões do plasma (PEM) usado no controle de processos de Sputtering Reativo [Safi, 2000a].

A luz do plasma é vista através de um conjunto de fibras óticas. A luz passa por um adequado filtro ótico ou um monocromador que seleciona apenas a emissão da linha solicitada. O comprimento de onda selecionado é escolhido de forma que o sinal não seja influenciado pelas linhas de outros elementos no plasma que podem interferir

com o sinal desejado. O sinal óptico obtido é convertido em um sinal elétrico proporcional à densidade do elemento correspondente no plasma, por um fotomultiplicador.

O sinal elétrico é então aplicado ao controlador (PEM controller), que é conectado a uma válvula de controle piezoelétrica de resposta muito rápida. O controlador compara o sinal de entrada com o set-point desejado e dá o comando apropriado para a válvula piezoelétrica de controle do fluxo de gás para permitir um fluxo de gás reativo no sistema [Safi, 2000a].

Este sistema de controle é utilizado em vários trabalhos, cujas metodologias estão descritas a seguir, onde o controle do sputtering reativo é utilizado para a produção de diferentes filmes.

Em [Musil *et al.*, 2005] é utilizado controlador PEM, em conjunto com fibra óptica, monocromador, válvula piezoelétrica, mostrados na Figura 2-24. A emissão no comprimento de onda desejado é 395,8 nm correspondente ao Ti (para formação filmes de TiO₂)

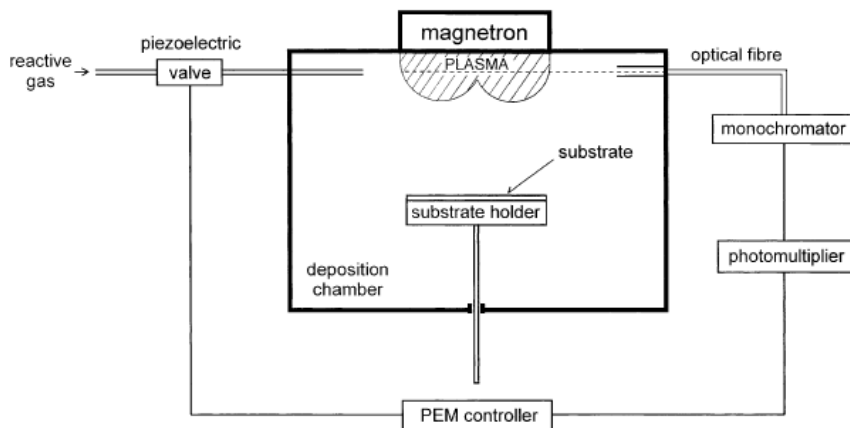


Fig. 4. Schematic illustration of the plasma emission monitoring (PEM) system.

Figura 2-24 Sistema de controle usado em [Musil *et al.*, 2005]

Nos trabalhos [Ohno *et al.*, 2003], [Ohno *et al.*, 2006] o fluxo de gás reativo foi manipulado por uma válvula piezoelétrica conectada com um controlador (bloco PCU). A emissão de plasma da linha de Ti em 500nm foi ajustada no detector de emissão óptica (O.E.D.) (contendo um fotomultiplicador e filtro ótico). O set-point pode ser escolhido na região de transição entre o sputtering metálicos e reativo (óxido) para atingir alta taxa de deposição. (Figura 2-25)

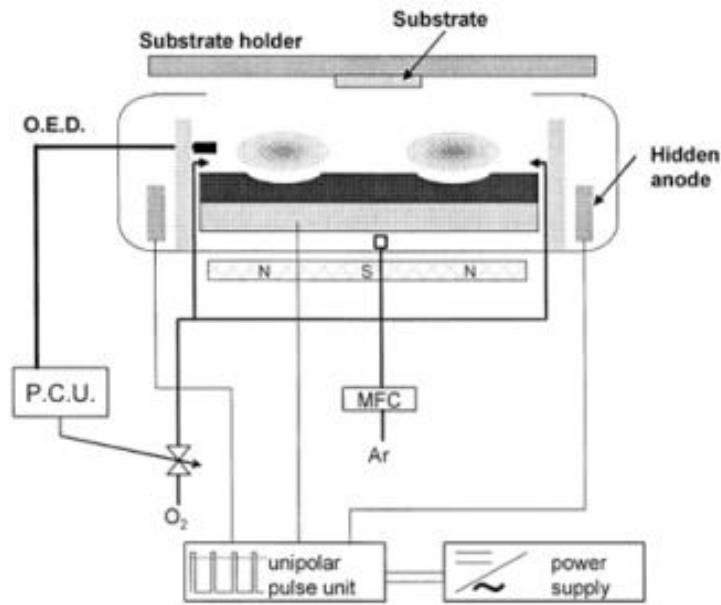


Fig. 1. Schematic illustration of the magnetron sputtering system with unipolar pulsing and PCU.

Figura 2-25 Sistema de controle usado em [Ohno *et al.*, 2006]

Para a produção de Filmes de Alumínio dopados com Óxido de Zinco Magnetron (ZnO: Al) [Zhu *et al.*, 2010] usados em células solares de silício [Rech e Wagner, 1999], [Berginski *et al.*, 2007] o fluxo do gás Oxigênio foi controlado através de um sistema de monitoramento de emissões óticas.

Para a deposição reativa de ITO [Lippens *et al.*, 1998], o monitoramento de emissões óticas do plasma PEM é usado para controlar o processo através de uma válvula piezoelétrico para a entrada do O₂.

Em [Inoue *et al.*, 2002], com relação a deposição de Filmes de Cr-N, sabe-se que a pressão parcial do nitrogênio P_{N_2} durante o processo de sputtering reativo não é estável durante a deposição devido a um problema de histeresse causado pelo envenenamento do alvo [Nyberg *et al.*, 1997]. Para controlar a pressão parcial do nitrogênio P_{N_2} portanto, um sistema de controle de emissões do plasma é usado neste estudo. Usando o sistema de controle do PEM, a deposição pode ser realizada com a pressão parcial do nitrogênio estabilizada [Shiller *et al.*, 1987]. O controle de admissão de gás nitrogênio é realizado através do monitoramento de sinais do plasma emitidos por átomos de Cr pulverizados [Inoue *et al.*, 2002]. A taxa de sputtering de átomos metálicos depende da nitreção da superfície do alvo e, a nitreção é diretamente influenciada pressão parcial do nitrogênio P_{N_2} na câmara. Portanto, a P_{N_2} pode ser controlada de forma dinâmica através do monitoramento do sinal de emissão de átomos de metais no plasma.

O sistema de controle em malha fechada em [Nadel e Greene, 2001] consiste na monitoração óptica e sua aquisição de dados associados e malhas de controle. A malha de controle mantém uma taxa de deposição constante, como indicado pela intensidade de emissões de plasma de Ti, para um nível de potência definido no cátodo.

No trabalho de Pan [Pan *et al.*, 2001] o teor de nitrogênio do plasma foi pré-definido de acordo com a amplitude do pico (set point) de um determinado comprimento de onda do espectro de emissão óptica do plasma e mantida constante durante todo o processo de deposição de filmes através da controlador em malha fechada. No sistema Reactaflo, a intensidade de emissão óptica, referida como o set point, foi pré-estabelecido e mantido constante durante todo o processo de deposição de filmes através do controlador em malha fechada.

Filmes de alumínio dopado com óxido de zinco (ZAO) com boas propriedades de óxido condutor transparente (TCO), importantes especialmente para a produção de módulos solares, podem ser obtidos apenas no modo de transição do processo de pulverização catódica reativa sendo necessário um sistema de controle para estabilizar este processo. A intensidade das linhas de emissão de zinco é usada como parâmetro de controle. O controle é realizado pela adição de quantidades variáveis de gás oxigênio para a região de descarga utilizado o Monitoramento de Emissão do Plasma. Neste trabalho [Wallendorf *et al.*, 2003] o fluxo do gás reativo oxigênio foi controlado por meio de um rápido sistema PEM, que utiliza uma função da intensidade de 307nm de emissão de linha de Zn para ajustar a entrada de gás reativo para um funcionamento estável no modo de transição.

Em [Brudnik *et al.*, 2005] o fluxo do gás argônio foi mantido constante em 6,0 SCCM. O valor do fluxo de nitrogênio foi ajustado por um sistema realimentado usando a espectroscopia de emissão óptica do material vaporizado. A luz emitida pelo plasma foi observado por uma fibra óptica, analisada por um monocromador e medida por um fotomultiplicador. O comprimento de onda correspondente a linha de alumínio de 396,15nm foi extraído a partir do espectro e sua intensidade foi utilizada no sistema de controle.

Em [Nadel e Greene, 2001] a aquisição de dados é feita através de um Controlador Lógico Programável (PLC) da Allen Bradley utilizado para a operação normal do sistema. O Controle em malha fechada da PEM é realizado através de um algoritmo PID.

2.7 Vantagens da utilização do controle da emissão ótica do plasma.

Existem dois principais benefícios do controle da pressão parcial do gás reativo. A primeira é que é possível realizar o sputtering de compostos duros tais como TiN nas mesmas taxas de deposição encontradas em metais puros. Em segundo lugar, o controle da pressão parcial fornece um controle preciso da composição dos compostos, sendo possível produzir o mesmo material composto em cada corrida [Sproul, 1998].

A operação na região da "transição" (entre os estados 'metálico' e 'envenenado' do alvo) permite que as taxas de deposição de revestimento relativamente elevadas sejam obtidas. [Audronis *et al.*, 2010] e portanto, exige um sistema de controle ativo para manter o equilíbrio do gás reativo ao material pulverizado que garanta um funcionamento estável em estado de "transição" [Bellido-González *et al.*, 2006].

Além destes benefícios citados, o controle em malha no processo de pulverização catódica tem como vantagem a realização correções necessárias para anular erros causados por variações e instabilidades, que pela complexidade do processo, são causadas por fontes muitas vezes desconhecidas.

Usando um controle em malha fechada, qualquer instabilidade do processo de pulverização catódica (por exemplo, devido à reação indesejada de gás reativo com a superfície do alvo), que podem causar a variação da composição do filme pode ser eliminada [Pan *et al.*, 2001].

Pode-se pensar em um sistema de malha fechada como uma compensação para variações desconhecidas no sistema de deposição que podem afetar as propriedades do revestimento. Estes podem levar a variações imprevisíveis no revestimento, que são independentes das configurações de entrada [Klepper *et al.*, 2005].

Em comparação com um simples controle do fluxo do gás reativo (através do monitoramento do fluxo do gás), o sistema de malha fechada fornece um método de fácil rastreamento e controle do processo de sputtering reativo em tempo real, de modo que qualquer desvio das especificações de processo desejadas pode ser monitorado e corrigido para garantir a consistência do processo e, portanto, a consistência da composição de revestimento e de estruturas [Pan *et al.*, 2001].

Para concluir, o PEM é uma técnica poderosa para monitorar e controlar os processos de pulverização catódica reativa para a produção de filmes reproduzíveis de alta qualidade [Safi, 2000a].

2.8 Processos de Sputtering que utilizam o controle da emissão ótica

Este sistema de controle do sputtering reativo através do monitoramento da intensidade de emissão ótica do plasma é utilizado em diversas aplicações com diferentes gases reativos, listadas à seguir.

Na produção de filmes de Fe-N [Pan *et al.*, 2001] “O teor de nitrogênio do plasma foi pré-definido de acordo com a amplitude do pico (set point) de um determinado comprimento de onda do espectro de emissão ótica do plasma e mantida constante durante todo o processo de deposição de filmes através da controlador em malha fechada.”

Em [Ohno *et al.*, 2006] a técnica é utilizada para deposição de filmes de TiO₂. Os experimentos foram realizados na região de transição entre os modos de sputtering metálico e reativo (óxido).

Klepper [Klepper *et al.*, 2005] discute o potencial de uso da linha de emissão atômica do hidrogênio em 656,3nm como um sensor eficaz um sistema de controle em malha fechada para melhorar a reprodutibilidade de deposição por Sputtering reativo de revestimentos de DLC nano-estruturados e hidrogenados.

Filmes de AlN (nitreto de alumínio) foram depositados por Sputtering reativo usando espectroscopia ótica de emissão para controlar o fluxo do gás reativo (nitrogênio). [Brudnik *et al.*, 2005]

O trabalho [Baroch *et al.*, 2005] mostra uma comparação entre o Sputtering reativo usando o controle do fluxo do gás reativo e usando o controle da pressão parcial do gás reativo para produção de filmes TiO_x ópticamente transparentes e estequiométricos

Em [Krause *et al.*, 2001] o oxigênio foi usado como gás reativo, com ajuste de fluxo através de uma válvula piezo-elétrica controlada através da emissão ótica do plasma.

Deposição de filmes de alumínio dopado com óxido de zinco (ZAO) como uma camada condutora transparente (TCO) [Wallendorf *et al.*, 2003].

Filmes de Cr-N foram depositados sobre substratos de vidro por rf magnetron sputtering reativo utilizando um sistema de controle de emissão de plasma, onde um sinal proporcional à luz emitida pelo Cr na descarga brilhante do plasma foi usada para controlar a admissão do reativo nitrogênio para o sistema. A potência de RF aplicada e a pressão parcial de argônio (RFA) foram mantidos constantes em 140W e 0,3 Pa, respectivamente [Inoue *et al.*, 2002]

Deposição de filmes de Alumínio dopados com Óxido de Zinco (ZnO: Al) com aplicações em células solares de silício [Zhu *et al.*, 2010].

Em [Lippens *et al.*, 1998] é usado na deposição reativa de ITO (Indium–tin oxide).

3 Modelagem Matemática e Projeto do Controlador

3.1 Introdução

O sistema de Controle do Plasma, para o processo de Sputtering Reativo, do Equipamento BAS450 através da Espectroscopia de Emissão Ótica, foi implementado com a estrutura e equipamentos mostrados na Figura 3-3.

A Figura 3-2 apresenta o diagrama de blocos da malha de controle proposta neste trabalho onde o objetivo é controlar a Intensidade de Emissão Ótica, através da manipulação do fluxo do gás reativo.

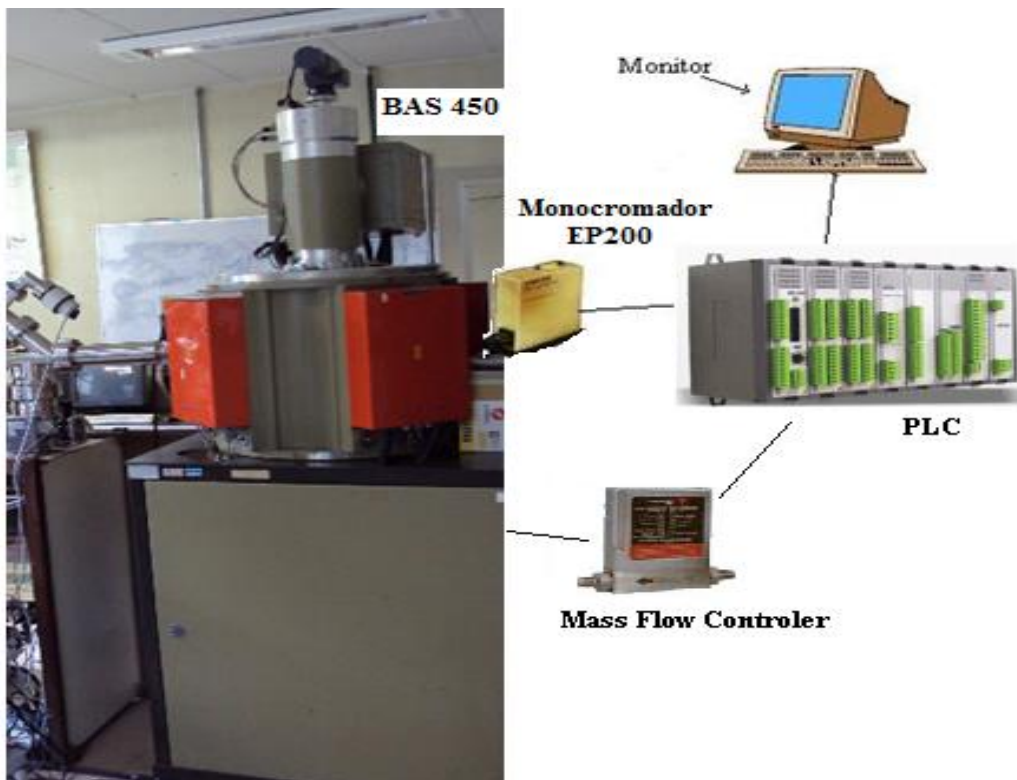


Figura 3-1 Esquema da montagem do experimento no reator BAS450

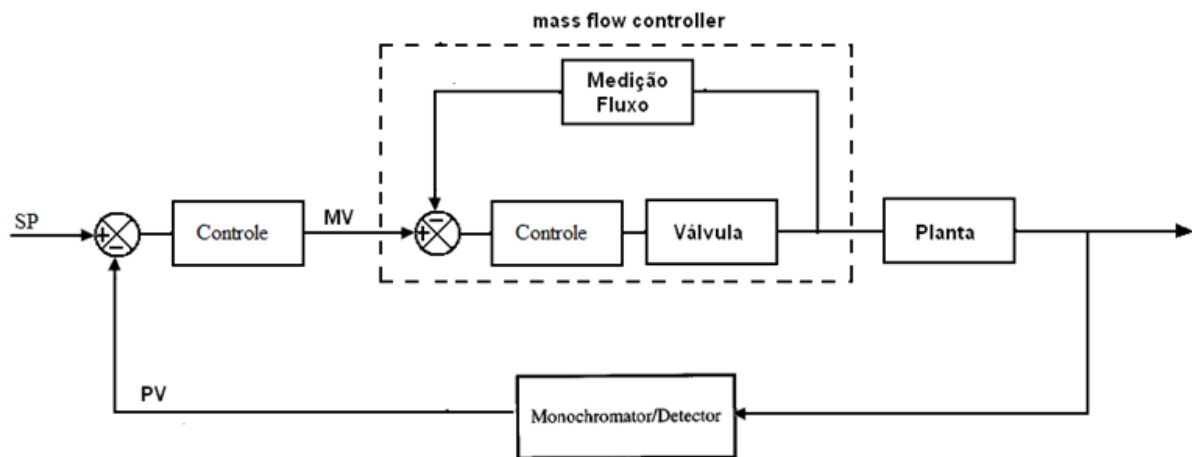


Figura 3-2 Diagrama de blocos do sistema de controle proposto

A presença do gás reativo dentro da câmara durante o processo de sputtering é monitorada através um monocromador Verity EP200Mmd (Figura 3-1) que detecta a intensidade de emissão ótica do plasma em um comprimento de onda que corresponde à espécie desejada. O valor de intensidade de emissão ótica, já convertido em um sinal de 0 a 10V pelos circuitos de condicionamento de sinais (fotomultiplicador) do equipamento Verity EP200Mmd, corresponde a Variável de Processo (PV) do sistema de controle (Figura 3-2).

O sinal deste monocromador é enviado para uma entrada analógica de um PLC da família MCP-40053F da ATOS Automação Industrial Ltda (Figura 3-1). Através do algoritmo de controle desenvolvido, o PLC compara o valor de intensidade de emissão medido (PV) com o valor de desejado (Set-Point) informado pelo operador, e envia um sinal para o controlador de fluxo Mass Flow Controller MFC-280. Neste desenvolvimento, o sinal de controle do PLC não atua diretamente na válvula de injeção de gases, mas no Set-Point do controlador de fluxo MFC-280 (Figura 3-2) que é a Variável Manipulada (MV) do sistema.

Todos os ensaios e testes práticos de produção de filmes, realizados neste trabalho, com intuito de validar o controle desenvolvido, foram feitos usando-se como catodo para sputtering um alvo de silício (Si) policristalino do tipo p com grau de pureza de 99,9999%, com deposição de filmes sobre substratos de vidro. O Hidrogênio (H₂) foi usado como gás reativo, e o Argônio (Ar) como o gás inerte. Estes materiais foram escolhidos por serem foco de pesquisas dentro do Núcleo de Materiais Solares do CETEC na produção de filmes finos de Silício Amorfo Hidrogenado a-Si:H para células fotovoltaicas [Moura, 2011] [Santana, 2011]. A janela do monocromador foi

posicionada para comprimento de onda de 656,3nm, de forma a se coletar o sinal que melhor identifica a presença de Hidrogênio atômico no plasma, na câmara de deposição, durante a formação do filme de Silício Amorfo Hidrogenado. Neste comprimento de onda detecta-se uma transição de $H\alpha$ que bem identifica e distingue a presença de Hidrogênio atômico na atmosfera de deposição, ou seja, este valor permite distinguir o hidrogênio atômico, mais eficiente para passivar as tais "dangling bonds" de silício, do hidrogênio molecular, que, mesmo podendo promover essa passivação gera mais defeitos eletrônicos na estrutura do filme [Moura, 2011] [Barbosa, 2011] [Klepper *et al.*, 2005].

3.2 Modelagem Matemática

O objetivo desta etapa é encontrar uma função de transferência que represente as características dinâmicas do sistema. Através desta equação será definida a estratégia de controle e o projeto do controlador.

3.2.1 Ensaios de resposta ao degrau realizados

Os dados utilizados para a estimação do modelo matemático do sistema foram obtidos através de ensaios de resposta ao degrau. A realização destes experimentos ocorreu com o sistema em malha aberta (Figura 3-3), sendo que o sinal de entrada é o Set-Point do controlador de fluxo (Mass Flow Controller MFC-280), e o sinal de saída é a medição da intensidade de emissão ótica realizada pelo monocromador.

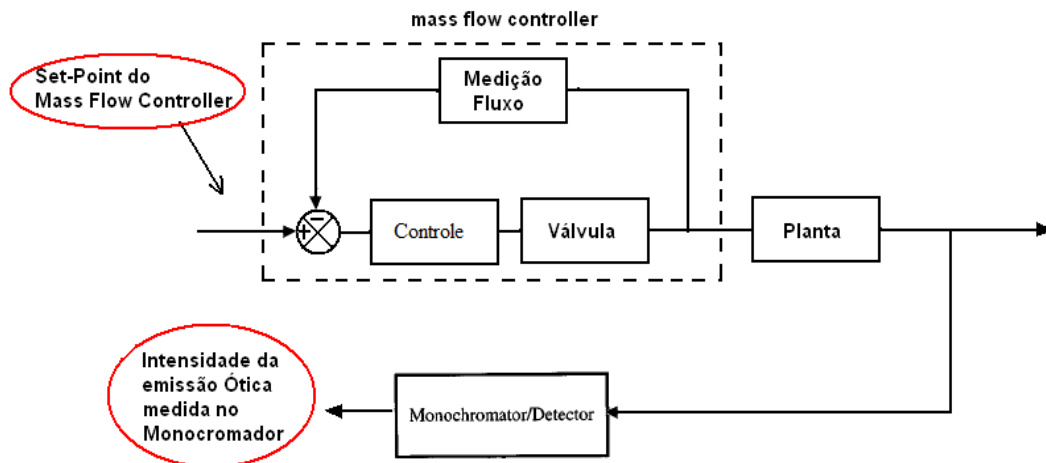


Figura 3-3 Diagrama de blocos do sistema em malha aberta para a realização de ensaios

O valor do Set-Point do MFC corresponde ao sinal de tensão (0 a 10V) de controle que é enviado pelo PLC para o MFC, medido diretamente da saída analógica do PLC. A relação entre o valor de fluxo em SCCM (*Standard Cubic Centimeters per Minute*) e seu respectivo valor em tensão no MFC é linear sendo que 0SCCM corresponde a 0V e 100SCCM corresponde a 5V. A Intensidade de Emissão Ótica corresponde ao sinal de tensão (0 a 10V) de saída do Monocromador Verity EP200Mmd enviado para a entrada analógica do PLC.

Nestes ensaios utilizou-se o Argônio (Ar) como o gás inerte e o Hidrogênio (H₂) como o gás reativo. O gerador de Plasma (ENI RPG-100) operou com a potência de 450W. O comprimento de onda analisado no monocromador foi o correspondente à emissão do H α 656,3nm. O Fluxo do gás Ar foi mantido constante em 75SCCM durante todo o ensaio, e o fluxo do gás H₂ assumiu os valores mostrados na Tabela 3-1, totalizando 26 ensaios.

Tabela 3-1 Valores de fluxo do gás H₂ para cada ensaio realizado

1º Grupo de Ensaios		2º Grupo de Ensaios	
Degrau de 0 a 10SCCM	Degrau de 10 a 0SCCM	Degrau de 0 a 10SCCM	Degrau de 50 a 40SCCM
Degrau de 0 a 20SCCM	Degrau de 20 a 0SCCM	Degrau de 10 a 20SCCM	Degrau de 40 a 30SCCM
Degrau de 0 a 30SCCM	Degrau de 30 a 0SCCM	Degrau de 20 a 30SCCM	Degrau de 30 a 20SCCM
Degrau de 0 a 40SCCM	Degrau de 40 a 0SCCM	Degrau de 30 a 40SCCM	Degrau de 20 a 10SCCM
Degrau de 0 a 50SCCM	Degrau de 50 a 0SCCM	Degrau de 40 a 50SCCM	Degrau de 10 a 0SCCM
Degrau de 0 a 60SCCM	Degrau de 60 a 0SCCM		
Degrau de 0 a 70SCCM	Degrau de 70 a 0SCCM		
Degrau de 0 a 80SCCM	Degrau de 80 a 0SCCM		

Para realizar a aquisição dos dados, foi utilizada a placa NI PCI-6221 da National Instruments, cuja frequência de amostragem para todos os experimentos foi de 200Hz.

A Figura 3-4 mostra os dados coletados em um dos ensaios. Para facilitar as análises, todas as grandezas medidas serão apresentadas no respectivo valor de tensão correspondente. O ensaio consistiu em realizar uma variação em degrau do sinal de entrada do valor 0SCCM ao valor 80SCCM (onde os valores de tensão correspondentes são 0V e 4V respectivamente), e coletar os dados de entrada e saída através da placa de aquisição de dados.

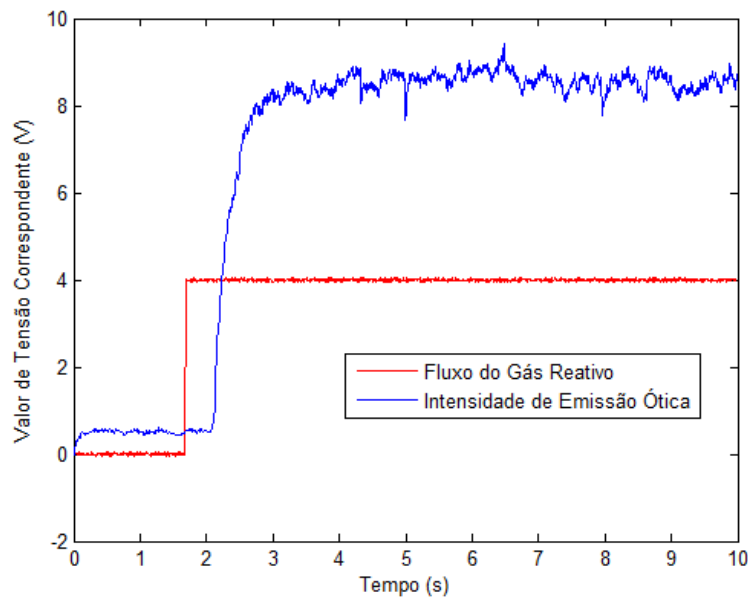


Figura 3-4 Ensaio de resposta da intensidade de emissão ótica à variação em degrau de 0 a 80SCCM do fluxo do gás H₂

3.2.2 Método de Identificação

Para análise matemática dos dados e estimação de parâmetros, foi utilizado o “método de resposta complementar” [Doebelin, 1990]. Este método consiste em obter o logaritmo da resposta complementar (3.1) em função do tempo (t), onde y(t) corresponde a saída do sistema, u(t) a entrada e k o ganho. Através da análise desta curva, obtém-se as constantes de tempo do sistema.

$$\ln\left(1 - \frac{y(t)}{k.u(t)}\right) \quad (3.1)$$

A curva do logaritmo da resposta complementar dos dados obtidos no ensaio de resposta em degrau de 50 a 0SCCM é mostrado na Figura 3-5.

Observando as características das curvas de resposta complementar obtidas para os dados deste e dos outros ensaios, o método utilizado [Doebelin, 1990] [Rodrigues *et al.*, 1998] indica o modelo matemático de 2ª ordem para representar a dinâmica do sistema em questão.

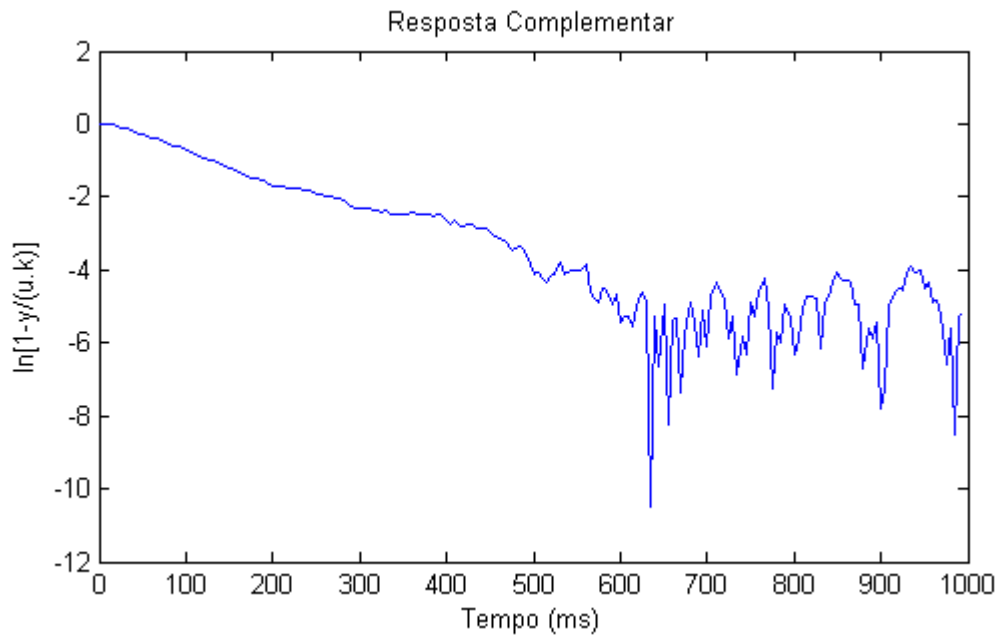


Figura 3-5 Gráfico da Resposta Complementar dos dados obtidos no ensaio de resposta em degrau de 50 a 0SCCM

Em sistemas de 2ª ordem, cuja resposta ao degrau é dada por (3.2), com $\tau_1 > \tau_2$, o logaritmo da resposta complementar (3.3) se aproxima de uma reta, para valores elevados de t [Rodrigues *et al.*, 1998] como mostrado em (3.4). Através da inclinação desta reta, obtém-se o parâmetro τ_1 .

$$\frac{y(t)}{k.u(t)} = \frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} - \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_2}} + 1 \quad (3.2)$$

$$\ln\left(1 - \frac{y(t)}{k.u(t)}\right) = \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} e^{\frac{-t}{\tau_1}} - \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} e^{\frac{-t}{\tau_2}}\right) \quad (3.3)$$

$$\ln\left(1 - \frac{y(t)}{k.u(t)}\right) \cong \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2}\right) - \frac{t}{\tau_1} \quad (3.4)$$

Utilizando o logaritmo da resposta complementar dos dados obtidos no ensaio de resposta em degrau de 50 a 0SCCM no intervalo correspondente ao período transitório, foi traçada uma assíntota desta curva (“assíntota 1”) para valores elevados de t, como mostrado na Figura 3-6 a seguir. Através da inclinação da “assíntota 1” foi encontrado o valor $\tau_1 = 105,9\text{ms}$.

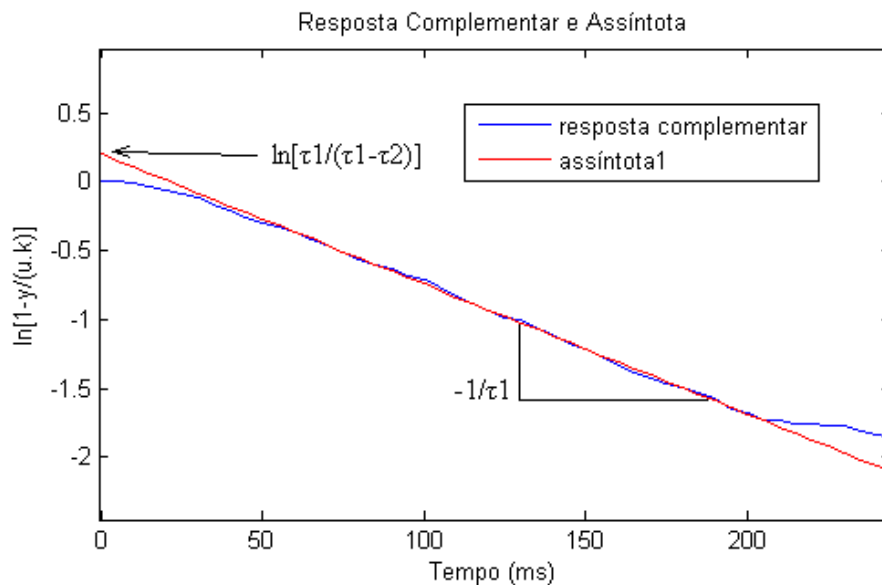


Figura 3-6 Resposta Complementar dos dados reais e sua respectiva assíntota para obtenção do parâmetro τ_1

Conhecida a contribuição do termo transitório relativo a τ_1 , o parâmetro τ_2 é calculado de maneira análoga como mostrado na equação (3.5) obtida a partir de (3.3) [Rodrigues *et al.*, 1998].

$$\ln\left[\frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} e^{\frac{-t}{\tau_1}} - \left(1 - \frac{y(t)}{k.u(t)}\right)\right] = \ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2}\right) - \frac{t}{\tau_2} \quad (3.5)$$

Traçando a curva acima, e a sua respectiva assíntota, através da inclinação desta foi obtido o valor de $\tau_2 = 18,6\text{ms}$ como mostrado na Figura 3-7. A “2ª Curva” na curva da Figura 3-7 corresponde a curva da equação (3.5) e a “Assíntota 2” corresponde a sua respectiva assíntota.

O ganho k é obtido simplesmente pela razão da variação dos valores de saída no período estacionário antes e depois da aplicação do degrau e a variação dos valores inicial e final da entrada em degrau.

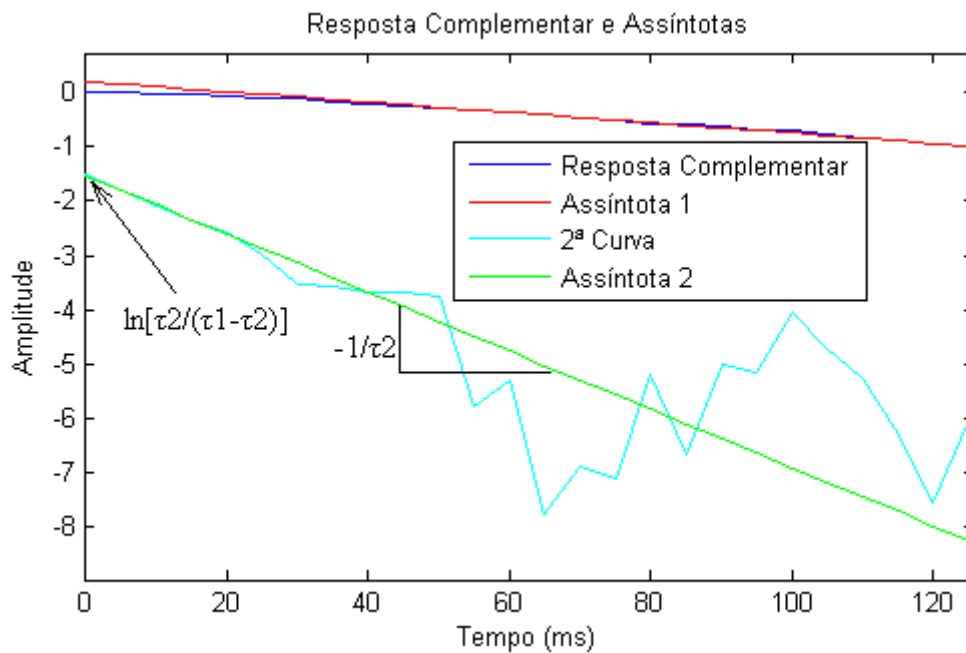


Figura 3-7 Obtenção do parâmetro τ_2 para os dados obtidos no ensaio de resposta em degrau de 50 a 0SCCM

A função de transferência $G(s)$ resultante é mostrada na equação abaixo:

$$G(s) = \frac{2.006}{(0.1059s + 1) \cdot (0.0186s + 1)} \quad (3.6)$$

A Figura 3-8 mostra uma comparação entre os dados reais da resposta ao degrau de 50 a 0SCCM normalizados com o modelo matemático estimado. Através de uma análise gráfica, pode-se verificar que a resposta ao degrau da função de transferência (3.6) se

aproxima dos valores reais, validando assim os dados obtidos pelo método da resposta complementar.

Para cada ensaio foi estimada uma função de transferência de 2ª ordem correspondente.

A partir das equações obtidas para cada um dos 26 ensaios, foi calculado um modelo médio, que foi utilizado na etapa de projeto do controlador, dado pela equação (3.7):

$$G(s) = \frac{2.175}{(0.1632s + 1).(0.0496s + 1)} \quad (3.7)$$

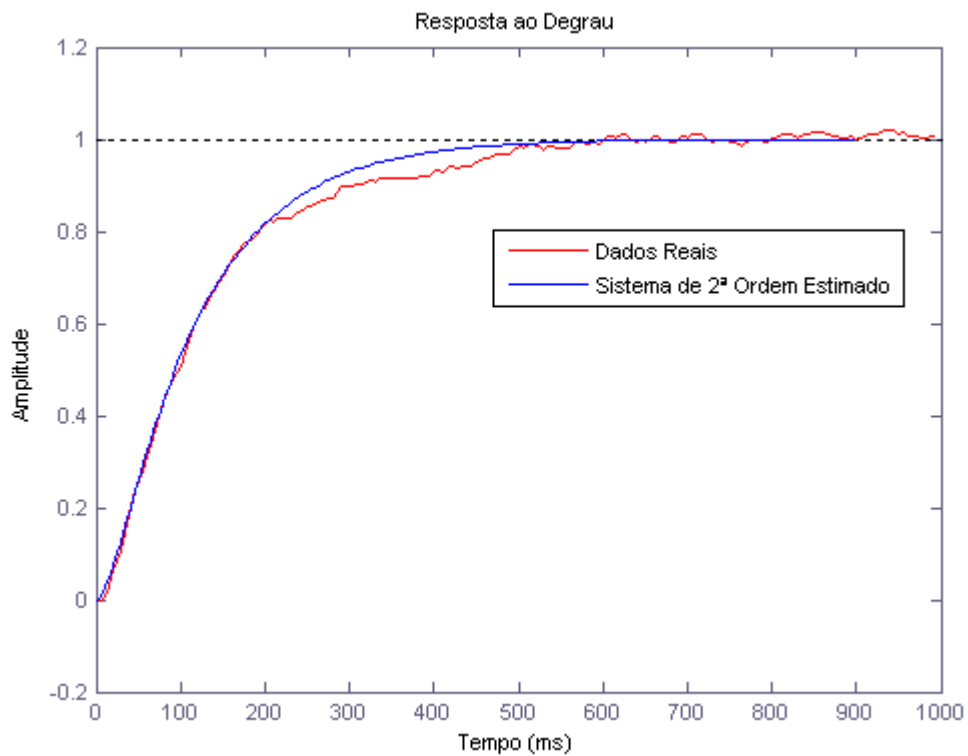


Figura 3-8 Comparação dos dados reais normalizados da resposta ao degrau de 50 a 0SCCM com o modelo matemático estimado

3.3 Projeto do controlador

3.3.1 Definição da estratégia de controle e obtenção dos parâmetros do controlador

Para o projeto do controlador foi usado o método da síntese direta [Jota, 1998] [Seborg *et al*, 2004]. Neste método o controlador $G_c(s)$ é obtido a partir do modelo da planta estimado e da resposta em malha fechada desejada.

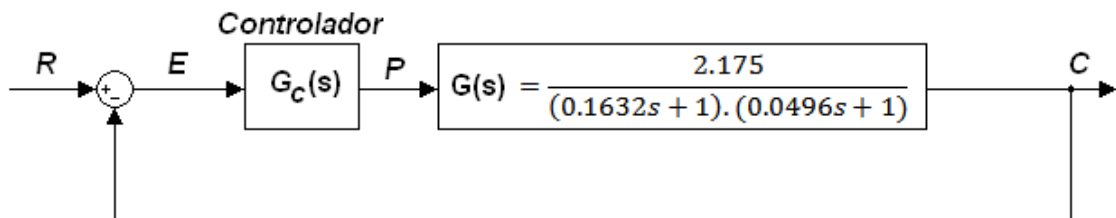


Figura 3-9 Diagrama de blocos do controle com realimentação

Resposta em malha fechada do sistema mostrado na Figura 3-9 é dada por:

$$\frac{C}{R} = \frac{G_c G}{1 + G_c G} \quad (3.8)$$

Manipulando a equação (3.8) e substituindo (C/R) por uma função de transferência de malha fechada desejada, $(C/R)_d$, a função de transferência do controlador é calculada através da equação (3.9) [Jota, 1998]:

$$G_c = \frac{1}{G} \left(\frac{(C/R)_d}{1 - (C/R)_d} \right) \quad (3.9)$$

Para a obtenção da equação do controlador, a função de transferência em malha fechada desejada $(C/R)_d$ deve escolhida atendendo o critério de tempo de acomodação alcançável da variável do processo [Jota, 1998]. Além do critério de tempo de acomodação, também foi observado como critério a variação da variável manipulada,

pois o sistema possui várias restrições com relação aos grandes aumentos do fluxo do gás H₂.

De acordo com estas observações, a função de transferência em malha fechada desejada $(C/R)_d$ escolhida para o projeto do controlador foi:

$$\left(\frac{C}{R}\right)_d = \frac{1}{0,1s + 1} \quad (3.10)$$

O controlador então pode ser obtido através da equação (3.9) substituindo $G(s)$ por (3.7) e $(C/R)_d$ por (3.10) gerando (3.11):

$$G_c(s) = 0.9784\left(1 + \frac{1}{0.2128 s} + 0.038.s\right) \quad (3.11)$$

Como o modelo estimado da planta é de 2ª Ordem (3.9), o controlador obtido pela síntese direta é do tipo PID (Proporcional, Integral, Derivativo) dado pela equação (3.11). Os parâmetros do controlador PID obtidos foram: K_p (Ganho Proporcional) = 0.9784, T_d (Tempo Derivativo) = 0.038s, e T_i (Tempo Integral) = 0.2128s.

3.3.2 Implementação do controlador

Para a implementação do controlador PID projetado foram observadas algumas considerações de ordem prática.

A parcela PI do controlador foi implementada adicionando um retardo no elo de realimentação como mostrado na Figura 3-10 [Jota e Pena, 1994]:

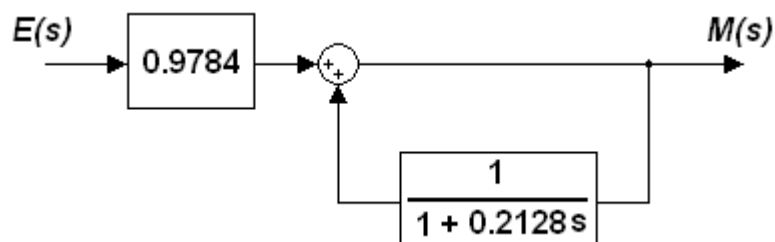


Figura 3-10 Controle PI

Esta configuração foi utilizada para facilitar a inserção de uma ação Anti-windup para a parcela integral do controlador.

Em controladores que possuem a ação integral, quando o sinal de controle atinge os limites de saturação, o erro continua sendo integrado, fazendo a parcela integral crescer demasiadamente. Isso é extremamente prejudicial ao sistema de controle, pois para ele voltar a atuar na região linear é preciso esperar um considerável período para que o termo integral se descarregue. A ação anti-windup consiste em evitar que o termo integral continue crescendo quando ocorre a saturação do controlador.

Adicionando um limitador do sinal de controle ($M_{\min} < M(t) < M_{\max}$) na posição mostrada na Figura 3-11 temos um controlador PI com ação anti-windup. Quando o atuador atinge o limite máximo ou mínimo, a ação integral para de atuar [Jota e Pena, 1994].

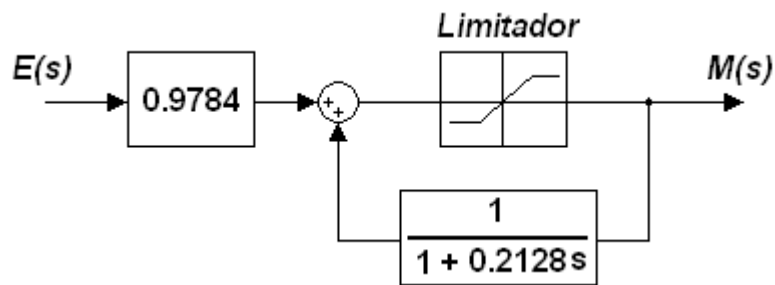


Figura 3-11 Controle PI com ação anti-windup

A ação derivativa, também foi implementada com algumas considerações de ordem prática.

Para evitar os elevados sinais instantâneos na saída do controlador durante as mudanças do Set-Point, a aplicação da ação derivativa ocorreu no sinal de saída C ao invés de ocorrer no sinal de erro E, como mostrado na equação (3.12):

$$M(s) = 0.9787 \left\{ \left(1 + \frac{1}{0.2128 \cdot s} \right) E(s) - 0.038 \cdot s \cdot C(s) \right\} \quad (3.12)$$

Apesar da ação derivativa benéfica, por indicar tendência da PV, ela amplifica em graus crescentes sinais de frequência alta. Por conter ruídos de frequência alta (de medição e do próprio processo), caso não sejam filtrados, inviabilizariam o emprego da ação derivativa. Para evitar amplificação de ruídos em altas frequências, foi inserido um

filtro passa-baixas de primeira ordem na ação derivativa como mostrado a seguir [Jota e Pena, 1994]:

$$D(s) = \frac{0.038.s}{1 + 0.038.\alpha.s} \cdot C(s) \quad (3.13)$$

Assim, o sinal usado para geração da ação derivativo deve ser filtrado com constante de tempo de T_d/N , onde N , tipicamente, varia de 4 a 20 [Jota e Pena, 1994]. Na equação (3.13) foi escolhido o valor $\alpha = 0.1$ para este trabalho (correspondente a $N=10$), para que a constante de tempo do filtro passa baixas fique com um valor 10 vezes menor que a constante de tempo da ação derivativa, de modo que este filtro não interfira no funcionamento da ação derivativa e atue somente nas altas frequências impedindo que a ação derivativa sofra a influência dos ruídos. Como os valores típicos de N , variam entre 4 a 20, o valor $N=10$, escolhido como um ponto de partida no projeto do controlador, obteve resultados satisfatórios nos testes práticos, e foi mantido durante o decorrer do trabalho.

O diagrama de blocos da Figura 3-12 mostra o sistema implementado.

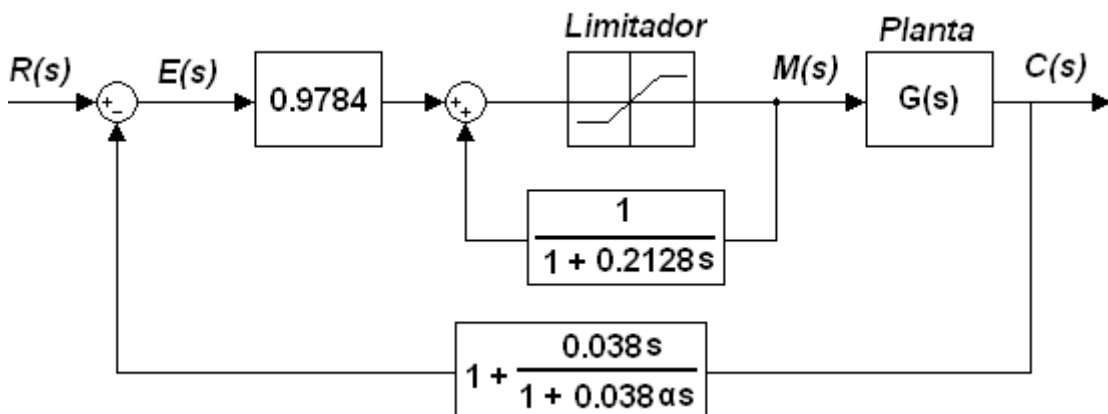


Figura 3-12 Diagrama de blocos do Controle PID proposto

3.3.3 Discretização do controlador

Para implementação do controle projetado em um controlador digital, é necessário realizar a discretização deste controlador. Para a realização desta, pode-se usar as técnicas de transformada Z.

No método da integração retangular, o operador s é aproximado pela seguinte expressão:

$$s \approx \frac{1 - z^{-1}}{T}$$

Onde T é o período de amostragem. Na integração retangular, o sinal é considerado constante em todo intervalo de amostragem.

No método da integração trapezoidal, também chamada de bilinear, o sinal é aproximado por uma reta. Esta aproximação é consideravelmente mais precisa. O operador s é aproximado pela expressão:

$$s \approx \frac{2(1 - z^{-1})}{T(1 + z^{-1})}$$

A ação PI foi implementada com as seguintes equações de diferenças (3.14) e (3.15), obtida através da discretização do retardo de tempo utilizado no elo de realimentação como mostrado na Figura 3-11, através da técnica da aproximação bilinear [Jota e Pena, 1994].

$$M(k) = K' E(k) + I(k) \tag{3.14}$$

$$I(k) = \beta \cdot I(k) + (1 - \beta) \cdot M(k) \tag{3.15}$$

Com

$$K' = K \cdot \left(1 + \frac{T}{2T_i}\right), \quad e \quad \beta = \frac{2T_i - T}{2T_i + T}$$

Usando a transformação bilinear, a ação derivativa foi implementada com a seguinte equação de diferenças (3.16) [Jota e Pena, 1994]:

$$D(k) = D1 \cdot D(k - 1) + D2 \cdot [C(k) - C(k - 1)] \tag{3.16}$$

onde:

$$D_1 = \frac{2\alpha\gamma - 1}{2\alpha\gamma + 1}, \quad D_2 = \frac{2\alpha}{2\alpha\gamma + 1}, \quad \gamma = \frac{T_d}{T}, \quad \alpha = 0,1$$

3.3.4 Implementação do algoritmo de controle em um PLC e criação de IHM

As equações (3.14), (3.15) e (3.16) do PID discreto obtido pela transformação bilinear foram implementado num PLC da família MPC-4004BF fabricado pela Atos Automação Industrial Ltda através de programação em Ladder (Figura 3-13).



Figura 3-13 PLC instalado no Rack da BAS450

No apêndice, segue o diagrama do controle implementado no PLC através no software de programação “Atos A1” do mesmo fabricante.

Para que o controlador fosse usado pela equipe de processos, e nos testes a seguir, foi desenvolvido uma IHM (Interface Homem Máquina) através da criação de um aplicativo supervisorio em LabVIEW 8.2 (Figura 3-14). Através da adaptação do aplicativo anterior criado para controle da injeção de gases mostrado na Figura 2-17, o controle da intensidade de emissão ótica foi acrescentado como uma opção de técnica de controle mantendo as outras funções.

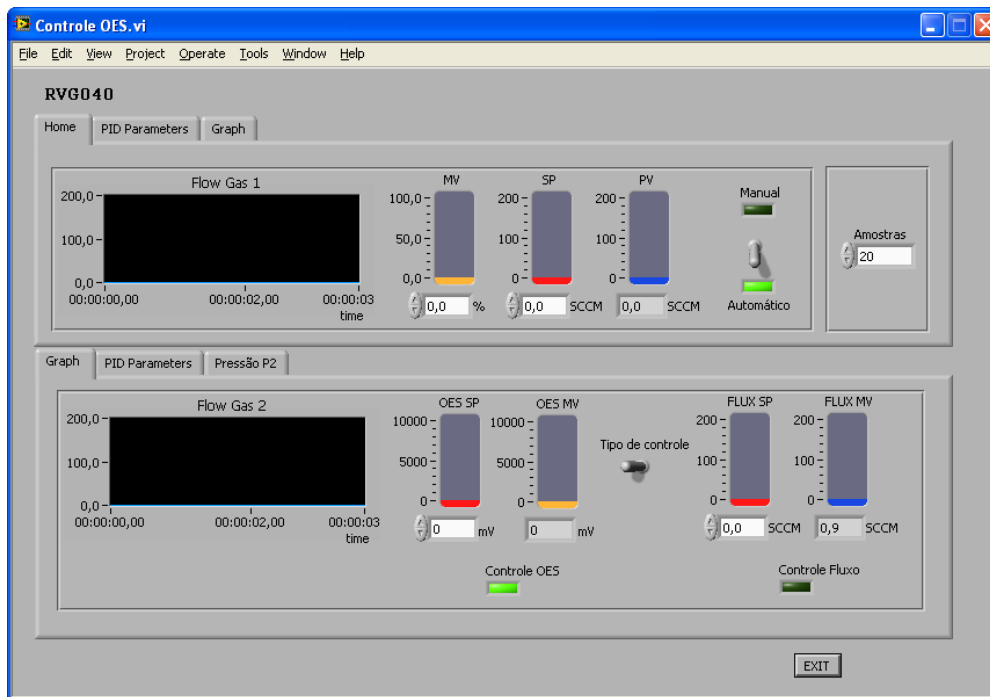


Figura 3-14 Interface para utilização do controlador projetado

Através de uma chave seletora, o operador do sistema pode alternar a qualquer momento do experimento a técnica de controle utilizada, podendo realizar o processo através do método do controle de fluxo constante (método usado anteriormente) e o método do controle da emissão ótica.

4 Resultados

Para avaliar a performance do controlador desenvolvido e os ganhos obtidos através de sua implementação, foram realizados vários testes e experimentos.

Primeiramente foram realizados testes para validação do controlador, com o objetivo de comparar a resposta real do controlador com os valores obtidos através de simulação computacional.

A seguir foram realizados experimentos onde o controlador foi utilizado no processo de deposição de filmes finos de Silício Amorfo Hidrogenado, material que é tema de várias pesquisas no CETEC. O objetivo desta realização é demonstrar que o controlador projetado ele é capaz de gerar produtos com características satisfatórias comprovadas através de um conjunto de análises de laboratório.

Foram realizadas também algumas comparações do processo de Sputtering reativo usando o controlador de emissão ótica desenvolvido e o método utilizado anteriormente. Os objetivos destas comparações são mostrar as vantagens da utilização do controlador desenvolvido dentro da realidade do laboratório do CETEC, e mostrar uma situação de falha onde o controlador desenvolvido seria indispensável.

4.1 Testes de desempenho do controlador implementado

Para analisar o desempenho do controle projetado, foram realizados alguns testes práticos, com o objetivo de comparar o desempenho real do controlador projetado e a sua respectiva simulação, validando assim o controlador implementado.

Estes testes foram realizados com o sistema em malha fechada, aplicando um degrau no valor desejado (Set-Point) da intensidade de emissão ótica e observando a ação do controlador através da variação dos valores medidos.

O sinal da intensidade de emissão ótica foi medida na entrada analógica do PLC, através da placa NI PCI-6221 da National Instruments, cuja frequência de amostragem foi de 200Hz para estes experimentos. O sinal da variável de controle, que consiste no

sinal enviado para o Set-Point do controlador de fluxo (Mass Flow Controller MFC-280), foi medido na saída analógica do PLC, através da mesma placa de aquisição de dados.

Do mesmo modo realizado nos ensaios de resposta ao degrau, utilizou-se o Argônio (Ar) como o gás inerte e o Hidrogênio (H₂) como o gás reativo. O gerador de Plasma (ENI RPG-100) operou com a potência de 450W. O comprimento de onda analisado no monocromador foi o correspondente à emissão do H α 656,3nm que indica a presença do gás H₂ na atmosfera da câmara. O Fluxo do gás Ar foi mantido constante em 75SCCM durante todos os ensaios.

A Figura 4-1 e Figura 4-2 mostram uma comparação da resposta do sistema com o controle em malha fechada implementado e a simulação deste controle utilizando o MATLAB.

Na Figura 4-1 temos uma variação ao degrau de 4V a 3V do set-point da intensidade de emissão ótica (curva do “Set-point”). A resposta da variável de processo PV do sistema medida através do sinal de saída do monocromador é mostrada na curva denominado “PV-PLC” (Figura 4-1), e a respectiva variação teórica da PV, obtida em simulação no MATLAB, é mostrada na curva denominado “PV-MATLAB”. A resposta da variável manipulada MV, medida diretamente do sinal de controle enviado da saída analógica do PLC para o MFC é mostrada na curva “MV-PLC” Figura 4-2, e a respectiva resposta teórica da MV é mostrada na curva “MV-MATLAB” Figura 4-2.

Através de uma análise gráfica pode-se observar que os valores reais são bem próximos à sua respectiva simulação, validando então o controlador implementado. O tempo acomodação da variável de processo foi de aproximadamente 500ms como era esperado no projeto do controlador e que atende perfeitamente as necessidades do processo.

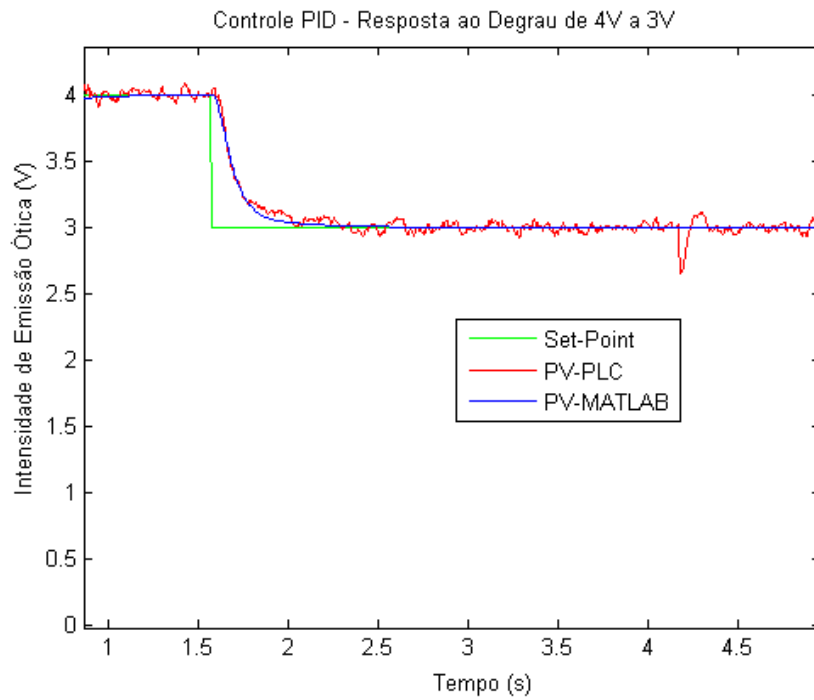


Figura 4-1 Resposta ao degrau de 4V a 3V do controlador (Variação da PV)

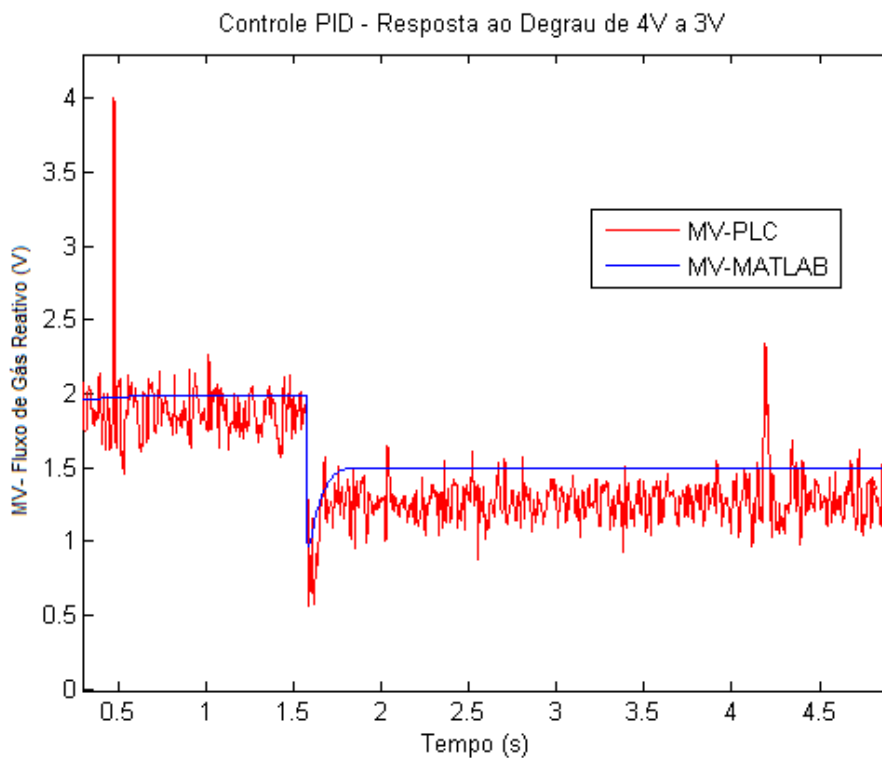


Figura 4-2 Resposta ao degrau de 4V a 3V do controlador (Variação da MV)

4.2 Deposição de Filmes Finos de Silício Amorfo Hidrogenado Utilizando o Controlador Implementado

4.2.1 Introdução

Uma etapa de grande importância para validar o controlador projetado é a avaliação do seu desempenho em processos realizados no Reator BAS450, através da análise dos filmes finos produzidos por esta técnica.

A deposição de filmes finos de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) foi o processo escolhido para os testes práticos, pois este material, e as técnicas para obtê-lo, foram alvo de pesquisas anteriores e correlacionadas a este trabalho, no âmbito do Núcleo de Materiais Solares do CETEC [Moura, 2011] [Santana, 2011]. A produção deste grupo de filmes finos é fundamental para os principais processos de fabricação de células solares fotovoltaicas à base de heterojunções de silício [Green, 2004].

O Material Silício Amorfo (a-Si) pode ser utilizado como camada emissora em células fotovoltaicas e possui menor custo de produção se comparado ao Silício Cristalino (c-Si) [Tanaka *et al*, 2003]. Mas este material possui defeitos estruturais (*Dangling Bonds*) e a incorporação de hidrogênio tem o papel de passivar tais defeitos [Burrows *et al*, 2008]. Para que esta incorporação seja eficiente é necessário um controle da atmosfera do plasma [Matsuda *et al*, 1980]. Existe uma porcentagem ideal de hidrogênio ativado no plasma reativo do processo, que leva a um máximo de incorporação do Hidrogênio efetivamente passivador de ligações insatisfeitas (*Dangling Bonds*) [Matsuda *et al*, 1980]. Este fato foi também observado em trabalhos realizados no CETEC, utilizando o Reator BAS450-PM [Moura, 2011]. O excesso de H₂ na atmosfera de Sputtering não é desejado, pois neste caso ele pode introduzir defeitos na estrutura do filme [Moura, 2011]. A utilização da Espectroscopia de emissão ótica para o controle do plasma de Sputtering Reativo para a formação dos filmes de a-Si:H é sugerida em diversas referências [Aflori *et al*, 2005] [Feitknecht *et al*, 2002].

O objetivo dos experimentos foi realizar a produção desses filmes finos de silício amorfo utilizando a técnica de controle da intensidade de emissão ótica

implementada neste trabalho para uso no reator BAS450, e tentar demonstrar sua efetividade para o desenvolvimento de processos produtivos. A partir de estudos realizados previamente pela equipe de processos do Núcleo de Materiais Solares, foram realizados os experimentos para este trabalho, utilizando o controle da intensidade de emissão ótica como técnica de produção, no lugar da utilização do fluxo constante para o gás reativo, mantendo as demais variáveis de processo com os valores obtidos em trabalhos anteriores.

Para avaliar os filmes produzidos foram realizadas análises estruturais, químicas, e óticas. O objetivo dessas análises foi verificar se as propriedades dos filmes finos de a-Si:H produzidos são adequadas para a utilização na fabricação de células solares, validando então o controlador projetado. Entre as características que o Silício Amorfo Hidrogenado deve possuir para sua utilização em células solares, destacam-se o “*band gap*” (potencial de banda de energia) superior a 1,9eV [Pinarbasi et al., 1989] [Fukaya et al., 2004], que indica o nível de incorporação de hidrogênio nos filmes, e ausência de componentes cristalinos (filme amorfo).

A caracterização química e estrutural tem como objetivo verificar se o material produzido é amorfo ou não através da técnica da espectroscopia Raman. Para esta análise utilizou-se o equipamento RENISHAW série inVia Raman (Figura 4-3), para análise das amostras de a-Si:H depositados sobre vidro.



Figura 4-3 Raman, equipamento da fabricante RENISHAW

A espectroscopia Raman se baseia no exame da luz dispersada por um material ao incidir sobre ele um feixe de luz monocromático. Esta técnica é bastante usada na

literatura para analisar a cristalinidade de filmes de Silício [Wei *et al*, 2006] [Parramon *et al*, 2009].

Um espectro Raman mostra, em seu eixo das abscissas, a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada, chamada de deslocamento Raman, cuja unidade é convencionalmente expressa em cm^{-1} (numero de onda). No eixo das ordenadas aparece a intensidade espectral, usualmente representada em unidades arbitrárias (u.a.) dependentes de parâmetros experimentais [Rodrigues e Galzerani, 2012]. Os picos da medida do deslocamento Raman observados em 520 cm^{-1} indicam que o material produzido é Silício Cristalino (c-Si) enquanto os valores abaixo deste referência, por volta do valor 480 cm^{-1} indicam que o material produzindo é Silício Amorfo (a-Si) [Kasap e Capper, 2006] .

A caracterização ótica é realizada através de medidas de transmitância e refletância por meio de espectrofotômetros, determinando as características óticas e da estrutura das bandas do material (*Band Gap*). As medidas de espectroscopia ótica foram realizadas com um espectrofotômetro da Analytikjena Specord 210 (Figura 4-4), em modo de transmitância na região do espectro eletromagnético que corresponde ao ultravioleta-visível (UV-Vis) no intervalo de 200 e 800nm.



Figura 4-4 Espectrofotômetro do fabricante Analytikjena Specord 210

A espessura dos filmes formados foi medida através da técnica de elipsometria. Esta medida, juntamente com a caracterização ótica, são utilizadas para calcular o *Band Gap* dos filmes. Esta técnica de medição se baseia na irradiação (com um laser como fonte de luz) de um material e a posterior captura de sua reflexão. Através da medida da diferença entre a parte do feixe de luz refletido imediatamente e parte que é refletida

depois de passar pelo material, a espessura do material poderá ser determinada (Figura 4-5).

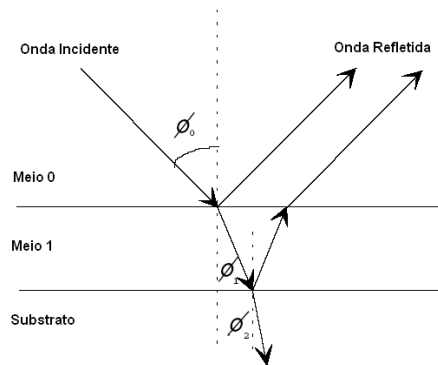


Figura 4-5 Reflexão de um feixe de luz em um substrato coberto com uma camada utilizada na elipsometria para medida de espessura do filme

Através dos dados das medidas de transmitância e espessura dos filmes, é possível encontrar o valor do *Band Gap* através de um método amplamente utilizado, conhecido como Gráfico de Tauc [Tauc, 1976].

Neste método, o *Band Gap* (E_G) é obtido através da extrapolação da reta ajustada até o eixo de energias ($\hbar\omega$) num gráfico de (4.1):

$$\alpha\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_g)^2 \quad (4.1)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, $\hbar\omega$ é a energia dos fótons e B, a constante de proporcionalidade, dá a inclinação da reta ajustada e é utilizada para descrever a largura da borda de absorção [Oliveira, 2002].

O valor do *Band Gap* irá indicar a quantidade de hidrogênio incorporado no filme, e se o material formado atende os requisitos necessários para sua utilização como parte da célula fotovoltaica de heterojunção.

4.2.2 Experimentos e resultados

Foram depositadas quatro amostras de filmes finos de a-Si:H com os parâmetros do processo mostrados na Tabela 4-1. Para cada um dos experimentos foi escolhido um

valor diferente para o Set-Point da intensidade de emissão ótica, mostrados na Tabela 4-1. A Figura 4-6 é uma fotografia da amostra de deposição obtida no “Experimento 1”.

Os valores dos parâmetros para a realização desses experimentos foram baseados em valores ótimos para a deposição do a-Si:H, obtidos em trabalhos de pesquisa realizados dentro do CETEC [Santana, 2010].

A escolha dos valores de Set-Points para a intensidade de emissão, para estes ensaios, ocorreu através de testes preliminares. Para obter o primeiro valor da intensidade de emissão ótica, utilizado no “Experimento 1” foi utilizado inicialmente um fluxo constante do gás H₂ no valor de 30SCCM, sugerido pelas pesquisas, e a leitura inicial da intensidade de emissão ótica. Com este teste inicial o valor escolhido para o Set-Point de Intensidade de Emissão Ótica para o “Experimento 1” foi 2500mV. Para os demais experimentos foram escolhidos valores acima (“Experimento 2” e “Experimento 3”) e abaixo (“Experimento 4”) deste valor inicial, compondo assim os quatro experimentos.

Tabela 4-1 Dados de Processo dos Filmes Finos produzidos em 02/02/2011

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
Set-Point da Intensidade de Emissão Ótica	2500mV	1500mV	2000mV	3000mV
Fluxo Ar	50SCCM	50SCCM	50SCCM	50SCCM
Potência Gerador de Plasma	200W	200W	200W	200W
Tensão	469,7V	473,7V	462,1V	468,9V
Corrente	0,42A	0,42A	0,43A	0,42A
Pressão de base (mbar)	6x10 ⁻⁶ mbar	6x10 ⁻⁶ mbar	6x10 ⁻⁶ mbar	6x10 ⁻⁶ mbar
Tempo Sputtering	10min	10min	10min	10min
Temperatura do Substrato	26°C	27°C	28°C	29°C

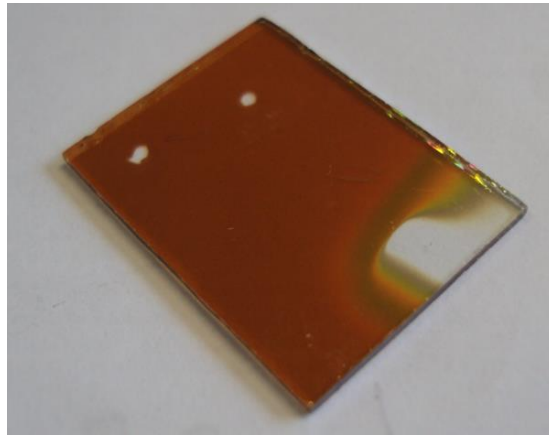


Figura 4-6 Filme Fino de Silício Amorfo Hidrogenado Depositado sob Amostra de vidro de 2,5 x 2,0cm

Em todos os ensaios foi utilizado um mesmo alvo de Silício tipo P, substratos de vidro, Argônio (Ar) como gás inerte com fluxo constante de 50SCCM, Hidrogênio (H₂) como o gás reativo com fluxo manipulado pelo controlador projetado, um gerador de Plasma (ENI RPG-100) operando com a potência de 200W durante o período de 10 minutos para cada ensaio. O comprimento de onda para caracterizar a qualidade do plasma de deposição, monitorado com o monocromador do sistema de controle, foi o correspondente à emissão do H α 656,3nm que indica a presença do gás H₂ na atmosfera da câmara.

Foram monitorados os valores da intensidade de emissão ótica do plasma correspondente ao supracitado comprimento de onda 656,30nm, do fluxo do gás reativo H₂ e também do fluxo do gás inerte Ar, a exemplo do que é mostrado na Figura 4-7 para o experimento 4. Estes valores foram obtidos diretamente da leitura dos sinais provenientes dos respectivos sensores, em milivolts. Como pode ser observado na Figura 4-7, durante os experimentos o controlador atuou nos valores do fluxo do gás reativo, atuando para manter constante o valor da intensidade de emissão ótica do plasma, na região ótica de interesse. O valor do fluxo de entrada do gás Argônio foi mantido constante durante os experimentos.

A seguir foram realizadas análises estruturais, químicas e óticas dos filmes produzidos. Os Espectros Raman dos filmes das quatro amostras preparadas são mostrados na Figura 4-8. Estes espectros são característicos de filmes amorfos, pois possuem valores de pico abaixo de 520cm⁻¹ indicando que, no que diz respeito à estrutura, os filmes possuem propriedades desejadas [Wensheng *et al*, 2007].

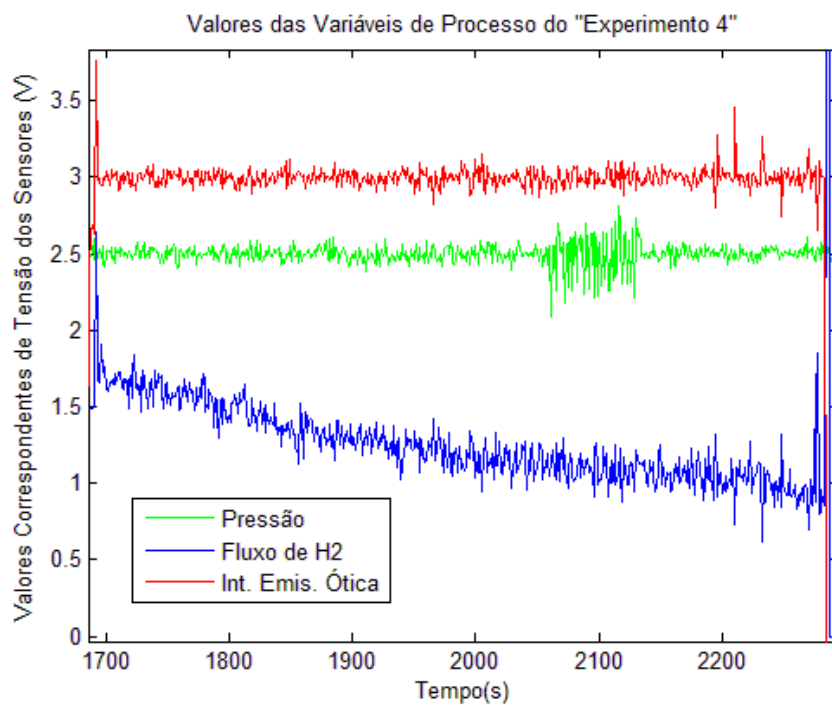


Figura 4-7 Valores da intensidade de emissão ótica, fluxo de H₂ e fluxo Ar durante o “Experimento 4”

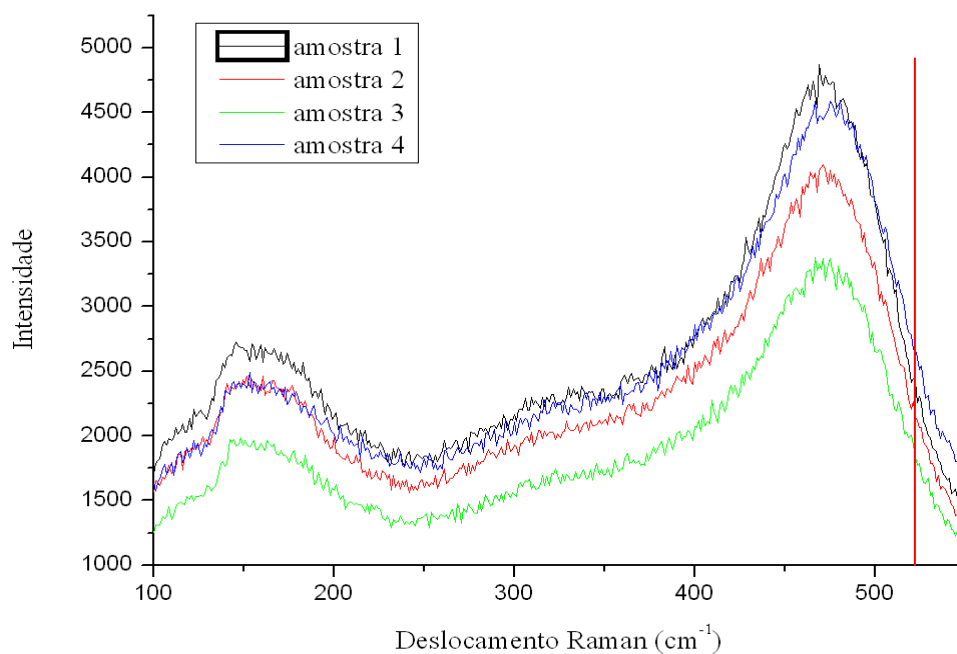


Figura 4-8 Espectro Raman das quatro amostras

A Figura 4-9 mostra as medidas de transmitância em função do comprimento de onda obtido pelo espectrofotômetro da Analytikjena Specord 210.

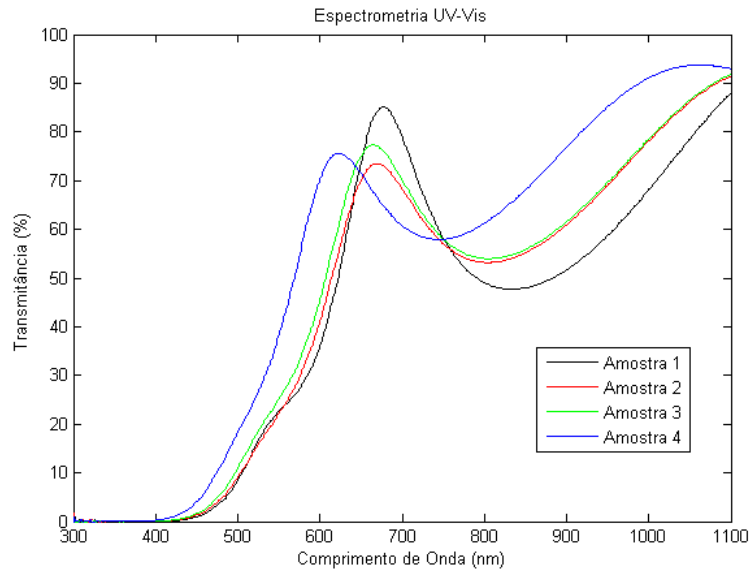


Figura 4-9 Espectrometria UV-Vis

Na Figura 4-10, Figura 4-11, Figura 4-12, e Figura 4-13 estão os gráficos de $Tauc$ para obtenção dos valores de *Band Gap* dos filmes de silício, conforme medidas óticas e medidas de espessura, estas obtidas por elipsometria. Os valores de *Band Gap* dos filmes obtidos nos experimentos 1, 2, 3 e 4 foram respectivamente 2,01eV; 1,75eV; 1,81eV e 1,96eV.

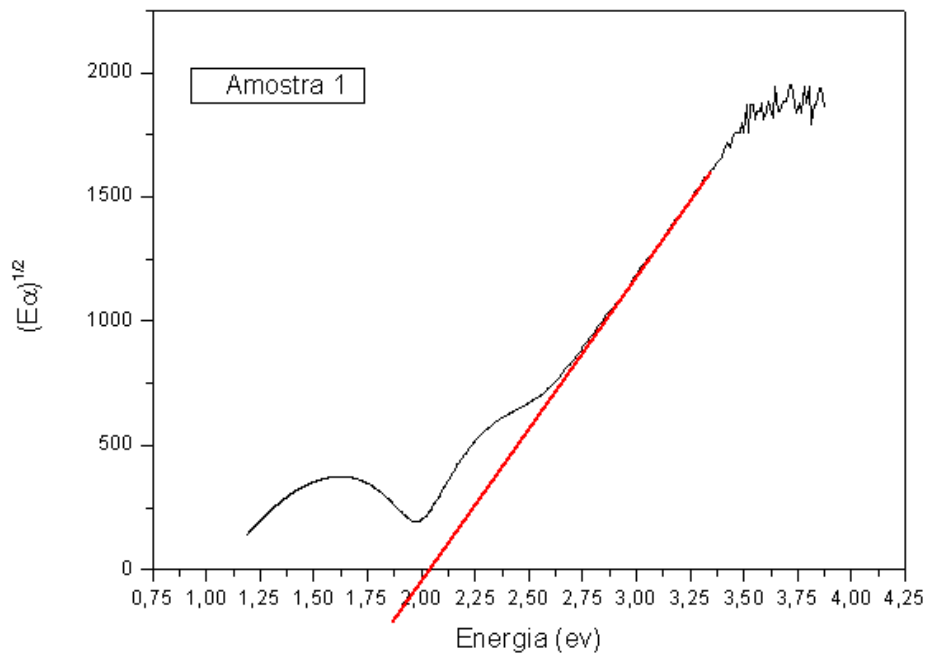


Figura 4-10 Gráfico de $Tauc$ para obtenção do valor de *Band Gap* do filme fino produzido no “Experimento 1”

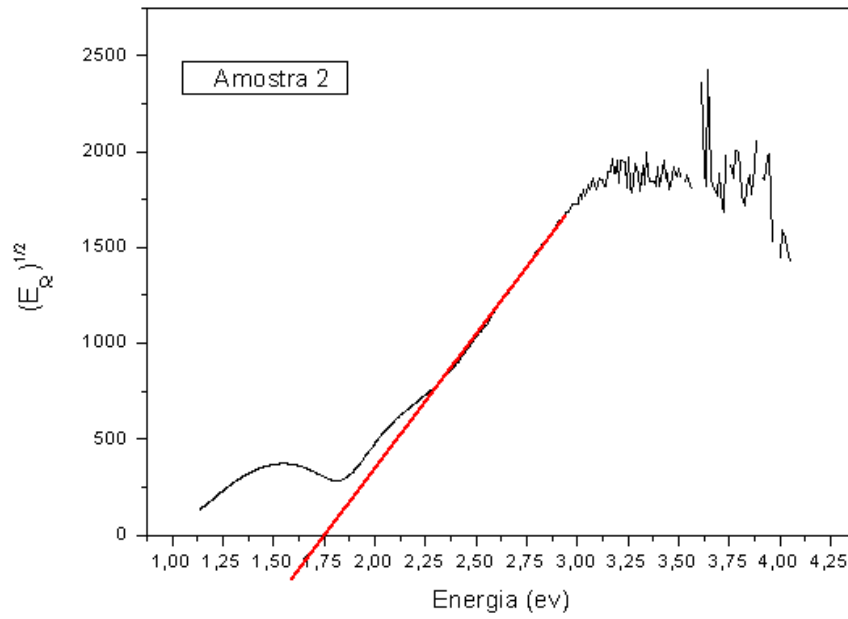


Figura 4-11 Gráfico de Tauc para obtenção do valor de *Band Gap* do filme fino produzido no “Experimento 2”

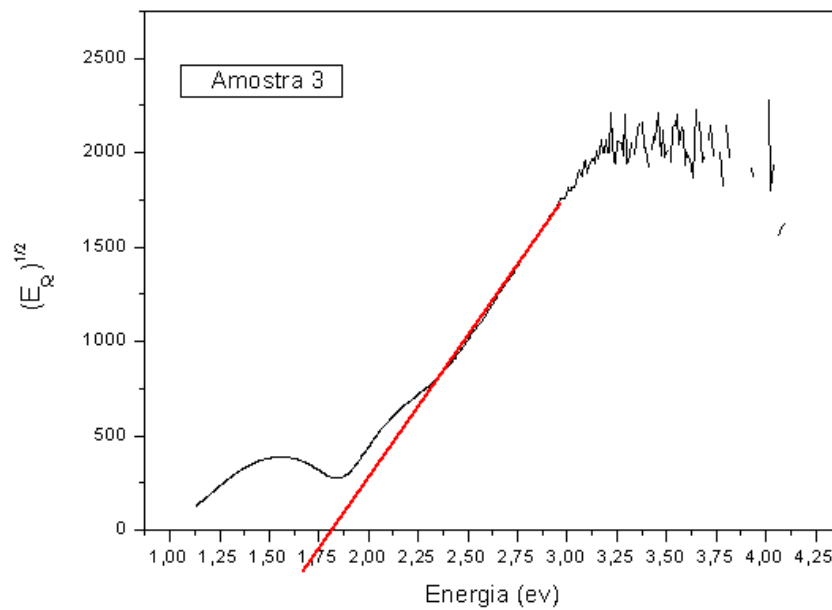


Figura 4-12 Gráfico de Tauc para obtenção do valor de *Band Gap* do filme fino produzido no “Experimento 3”

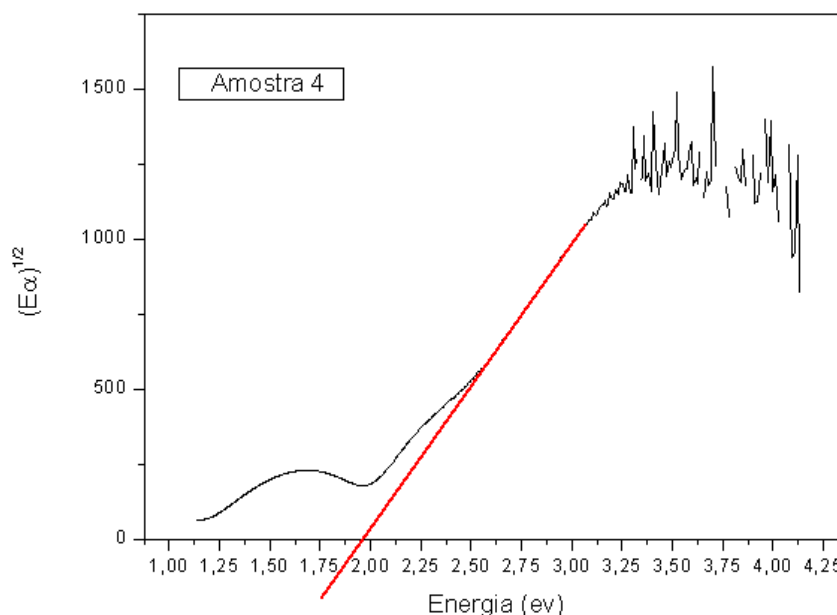


Figura 4-13 Gráfico de Tauc para obtenção do valor de *Band Gap* do filme fino produzido no “Experimento 4”

4.3 Comparação da performance do sistema com o controle de emissão ótica implementado e o método usado anteriormente

Atualmente, os processos de Sputtering reativo realizados no laboratório de PVD do CETEC utilizam a técnica de controle de fluxo, onde os gases de processo possuem Set-Points fixos durante todo experimento. Esta técnica é utilizada fazendo uma suposição que o sistema de vácuo está operando com uma taxa de bombeamento constante e invariável durante todo o processo. Como foi citado anteriormente, este método, apesar de muito utilizado, é problemático, pois não garante a pressão parcial constante do gás reativo dentro da câmara, o que pode resultar em produtos diferentes dos esperados, afetando assim a repetibilidade dos experimentos.

Diante deste quadro foram realizados testes, mostrados à seguir, com dois objetivos principais: O primeiro objetivo é demonstrar que o processo com fluxo constante não garante a pressão parcial fixa do gás reativo, através da medida da

intensidade de emissão ótica durante o processo de Sputtering. O segundo objetivo é comparar a performance do sistema utilizando o controlador de emissão ótica implementado demonstrando que ele atua no fluxo do gás reativo com o objetivo de manter a pressão parcial deste gás constante durante um experimento completo.

Os sinais medidos foram a intensidade de emissão ótica na entrada analógica do PLC, e o sinal enviado para o Set-Point do controlador de fluxo (Mass Flow Controller MFC-280), na saída analógica do PLC. Foi utilizada a placa de aquisição de dados NI PCI-6221 da National Instruments.

Os tempos de duração destes ensaios variaram entre 10 e 20 minutos, que corresponde a duração de alguns dos experimentos reais realizados neste reator. Como o tempo de duração destes testes foi longo em relação aos testes anteriores, o período de amostragem foi modificado para obter-se 1 ponto por segundo, sendo que cada ponto consiste na média aritmética de 50 valores.

A Figura 4-14 mostra o sistema sem o controle de emissão ótica (utilizando fluxo constante).

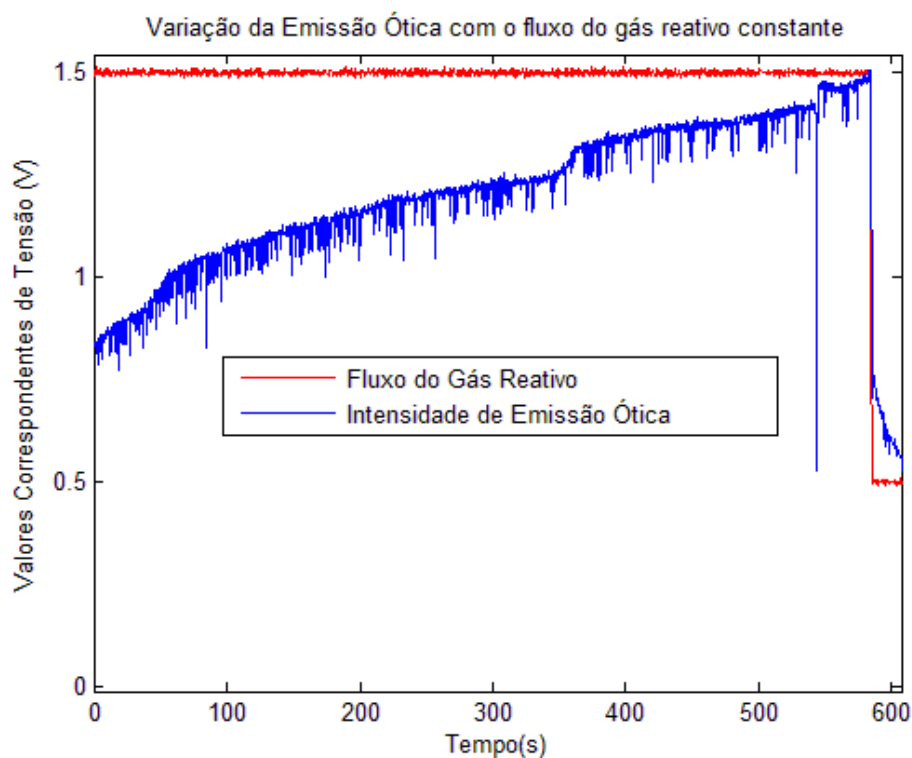


Figura 4-14 Dados do processo sem o controle de emissão ótica

Este teste foi realizado com a BAS450 em condições consideradas não ideais para a equipe de processos, bem diferentes das condições do equipamento durante os ensaios e experimentos anteriores. Nesta situação, o desempenho da bomba criogênica vai diminuindo, intensificando assim o efeito de perturbação no sistema, facilitando a observação da variação da intensidade de emissão ótica em uma análise gráfica. Apesar desta condição não ser uma condição ideal, é um estado muito comum do equipamento.

Neste teste o fluxo do gás H_2 foi mantido constante em 30SCCM (que correspondem ao sinal analógico de 1500mV) e o fluxo do gás Argônio em 50SCCM que são valores comuns em experimentos realizados no laboratório do CETEC para a deposição do a-Si:H [Santana, 2011].

Neste ensaio podemos observar a pressão parcial do gás reativo (medido indiretamente pela Intensidade de Emissão Ótica) teve um aumento de aproximadamente 80% tornado o simples controle de fluxo (que é o método utilizado com mais frequência) inviável para realizar o processo de Sputtering Reativo com o Reator nestas condições.

A segunda parte desta análise consistiu em utilizar o controle desenvolvido com o sistema BAS450 nas mesmas condições ensaio mostrado na Figura 4-14. Os gráficos apresentados na Figura 4-15, Figura 4-16, e Figura 4-17 a seguir mostram os resultados obtidos.

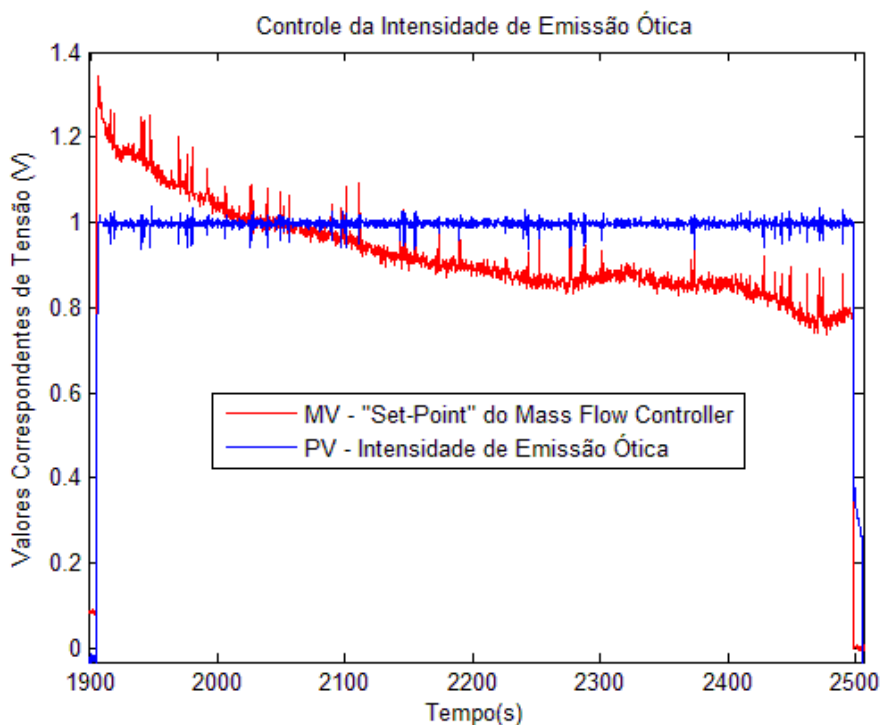


Figura 4-15 Dados do processo utilizando o controle de emissão ótica (Teste 1)

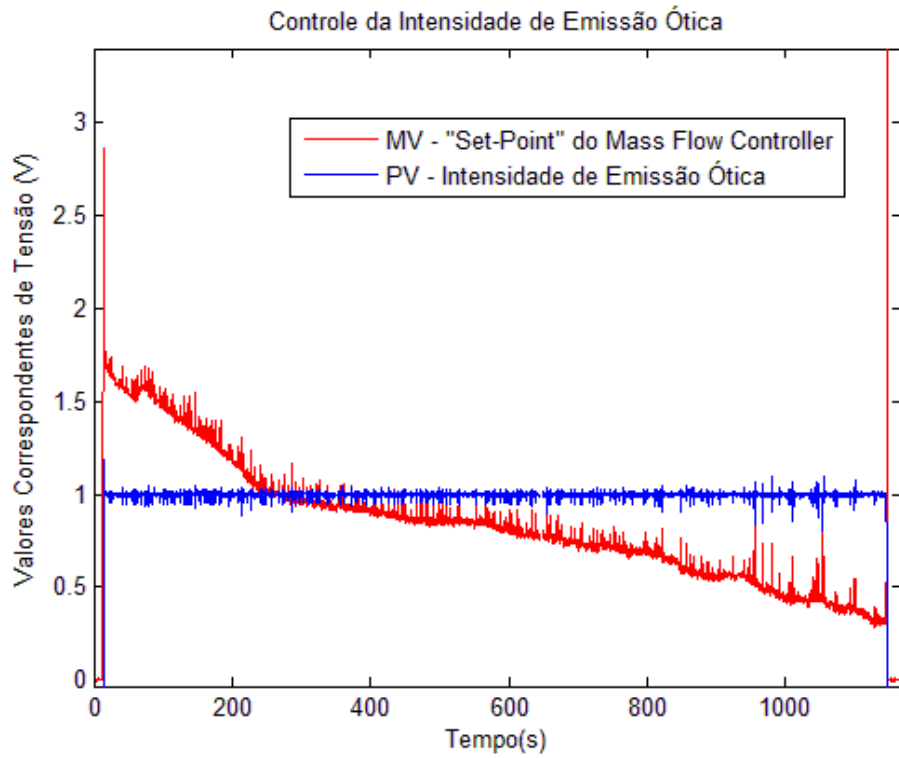


Figura 4-16 Dados do processo utilizando o controle de emissão ótica (Teste 2)

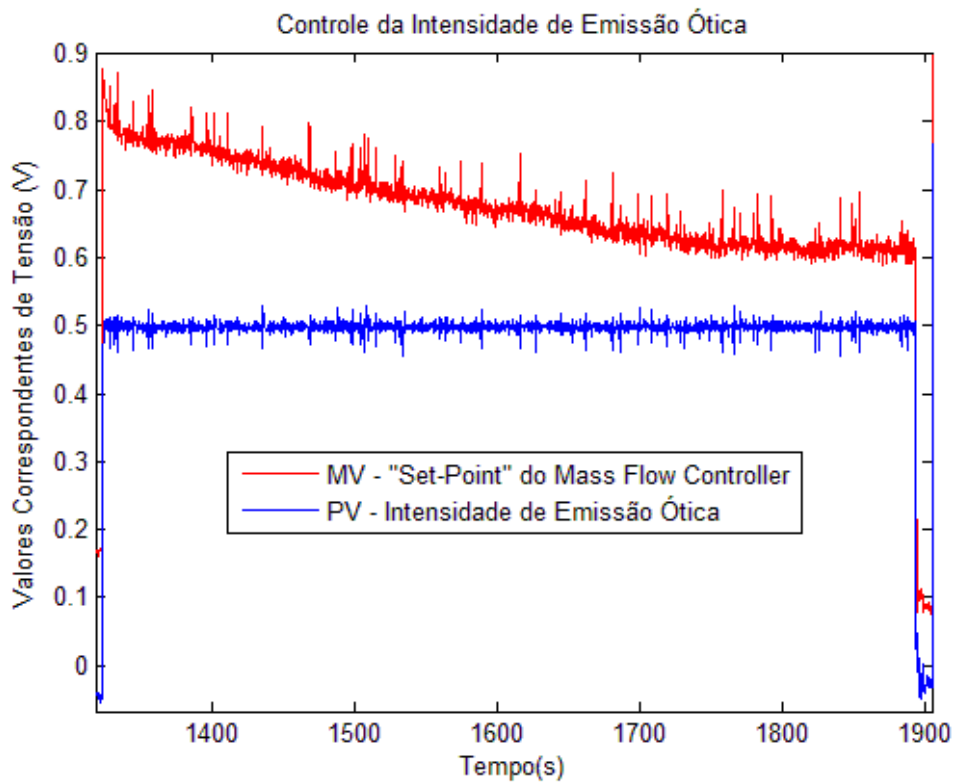


Figura 4-17 Dados do processo utilizando o controle de emissão ótica (Teste 3)

Nestes testes pode-se observar que a intensidade de emissão ótica constante durante todo o processo e o controlador atuando na MV (Set-Point do Fluxo do Mass Flow Controller).

4.4 Simulação de falha no sistema de vácuo para teste do controlador implementado

O objetivo dos testes a seguir é demonstrar situações de falha no subsistema de vácuo do equipamento BAS450-PM, onde a técnica utilizada anteriormente para o controle do processo de Sputtering reativo se tornaria inviável, e o controle desenvolvido neste trabalho se torna então uma solução para contornar este problema.

Continuando a comparação entre o sistema com o controle da emissão ótica implementado e a utilização do controle de fluxo constante para o processo de sputtering reativo, para casos onde a taxa de bombeamento sofre variações, foi demonstrado anteriormente que a pressão parcial do gás reativo não ficará constante se o fluxo deste gás for mantido constante. Este fato não é uma condição atípica do equipamento. Dentro do laboratório do CETEC já foi observado que a bomba criogênica utilizada atualmente no laboratório vai perdendo o seu rendimento durante certas corridas (principalmente quando é usado o gás hidrogênio) em função da própria característica de funcionamento da bomba, que perde o rendimento ao longo do tempo por ser uma bomba de fixação e precisa passar pelo processo de regeneração em intervalos regulares de tempo indicados pelo fabricante ou no caso de uma manutenção corretiva [O`Hanlon, 2003].

No caso de uma perturbação mais brusca do sistema, como por exemplo, uma falha no sistema de vácuo durante um período curto, aproximadamente 1 segundo, o experimento estaria comprometido.

Com o objetivo de verificar a funcionalidade do controlador diante de variações das taxas de bombeamento, foram realizados testes com a simulação de falha neste sistema. Esta falha foi simulada fechando-se a válvula de alto vácuo através da função “STAND BY” do painel analógico da máquina, interrompendo o bombeamento da câmara. A Figura 4-18 mostra um diagrama esquemático do sistema de vácuo do Reator BAS450,

indicando a válvula que será acionada. Esta interrupção é feita manualmente em intervalos de tempo variando entre 1 e 2 segundos aproximadamente.

Com o objetivo de não causar a saturação da bomba criogênica, os parâmetros do sistema foram novamente alterados para estes ensaios, utilizando valores um pouco menores para os fluxos de Argônio (que foi mantido constante em 30SCCM) e o fluxo de Hidrogênio que operou com valores próximos a 20SCCM. A Potência do gerador de Plasma foi de 700W, o comprimento de onda observado pelo monocromador foi 656,3nm. O período de amostragem para estes experimentos foi de 250ms, sendo que cada ponto desta amostra corresponde a média aritmética de 50 valores.

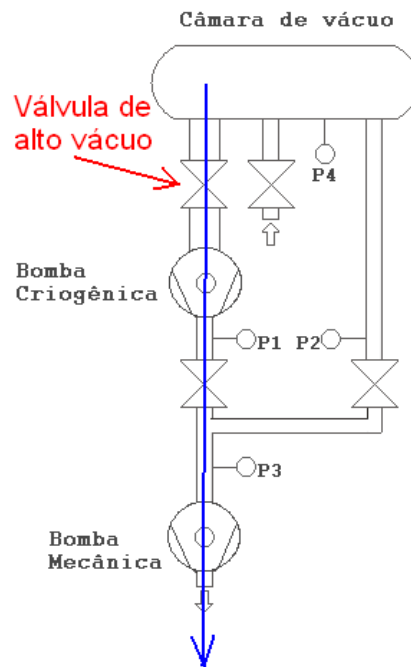


Figura 4-18 Diagrama do sistema de vácuo com a indicação da válvula manipulada durante os testes

O sinal de pressão também foi adquirido do painel analógico da BAS450 que consiste em um sinal de 0 a 10V correspondente as pressões de 1×10^{-3} mbar a 1000mbar (a relação entre tensão e pressão é logarítmica). Esta medida tem como objetivo apenas verificar o intervalo onde ocorreu a falha. O tempo de falha considerado é o intervalo em que a pressão sobre a variação (englobando o tempo que a câmara está em “Stand By” e o tempo que a pressão demora a voltar ao estado anterior).

Primeiramente os ensaios foram realizados sem utilizar o controle de emissão ótica, utilizando apenas o controle de fluxo (constante em 20SCCM – Sinal de 1000mV) que é

o método de controle utilizado atualmente na operação do reator. Os dados das variações do Fluxo de H₂, Intensidade de Emissão Ótica e Pressão, realizados em dois ensaios são mostrados na Figura 4-19 e Figura 4-20 onde os tempos de falha aproximados foram de 1,4 segundos e 2,5 segundos respectivamente.

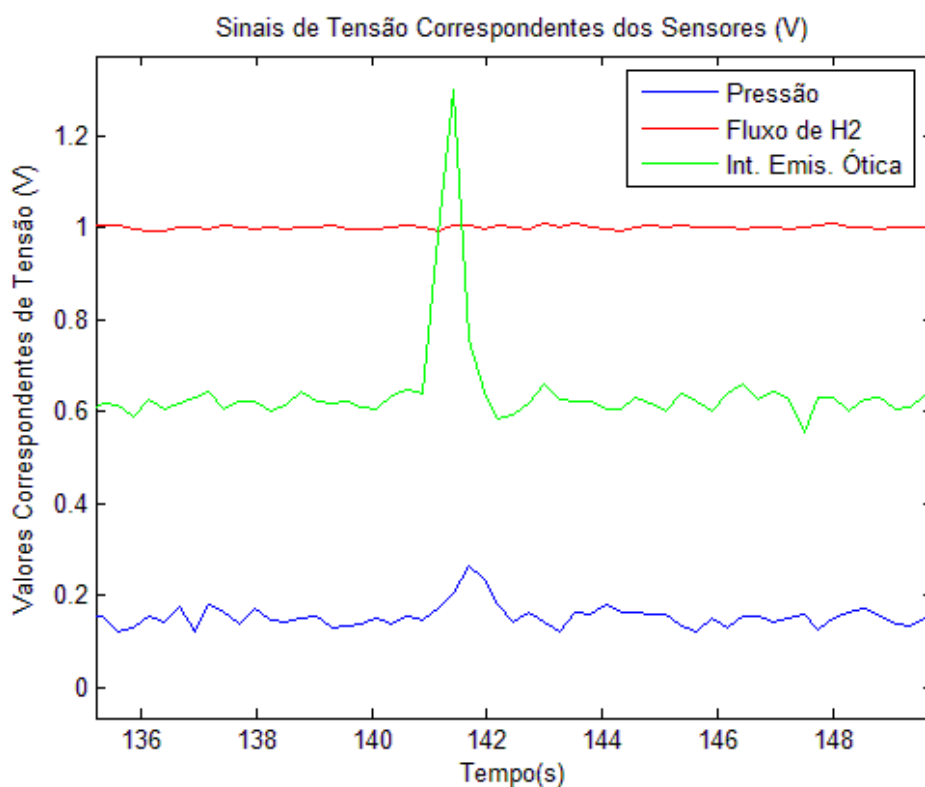


Figura 4-19 Simulação de falha no bombeamento utilizando o método do fluxo de H₂ constante (Teste 1)

No instante da interrupção do bombeamento (que pode ser observado pela variação da pressão), a intensidade de emissão ótica variou consideravelmente, mostrando o aumento da quantidade de hidrogênio presente na atmosfera da câmara. Isso demonstra claramente que ao utilizar um fluxo constante do gás reativo não estamos garantindo uma pressão parcial constante deste gás, já que está vai depender da taxa de bombeamento, que pode sofrer variações.

Em uma segunda bateria de ensaios, foi utilizado o controle da intensidade de emissão ótica (com Set-Point de 500mV) implementado. A Figura 4-21 e Figura 4-22 mostram os dados das variações do Fluxo de H₂, Intensidade de Emissão Ótica e Pressão, realizados em dois ensaios, onde os tempos de falha aproximados foram de 1,04 segundo e 2,0 segundos respectivamente.

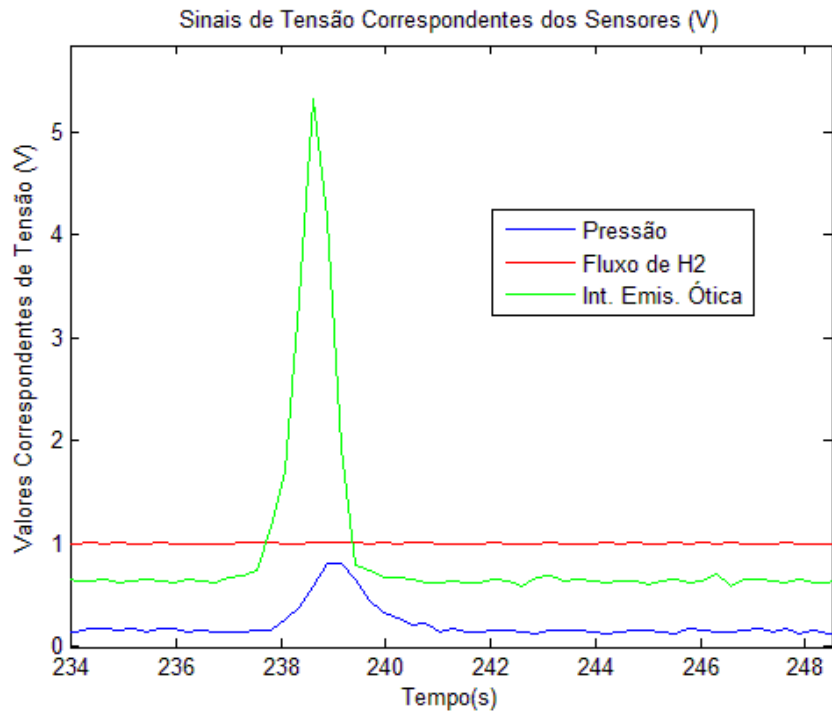


Figura 4-20 Simulação de falha no bombeamento utilizando o método fluxo de H₂ constante (Teste 2)

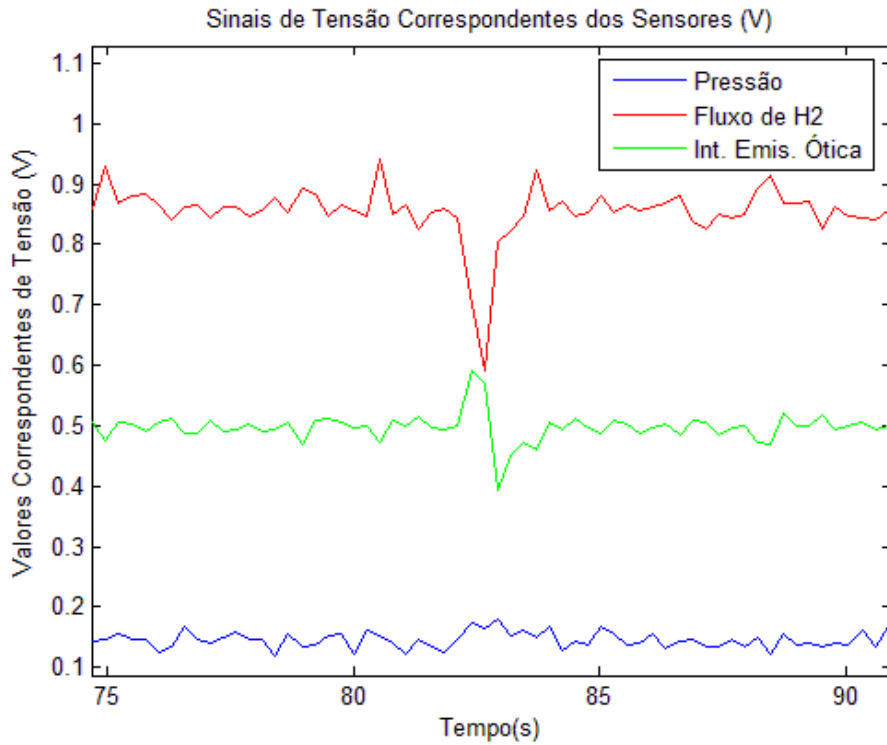


Figura 4-21 Simulação de falha no bombeamento utilizando o método o controle da intensidade ótica (Teste 1)

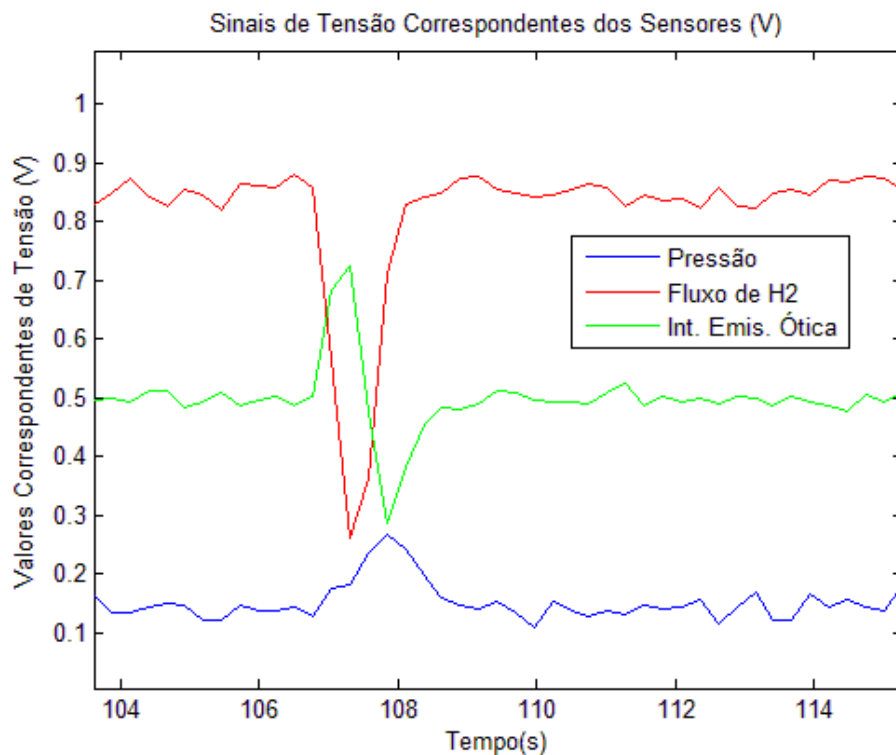


Figura 4-22 Simulação de falha no bombeamento utilizando o método o controle da intensidade ótica (Teste 2)

No instante da interrupção do bombeamento o controlador atuou variando o fluxo do gás hidrogênio com o objetivo de manter constante a intensidade de emissão ótica. Desta vez o que se observou na Figura 4-21 e Figura 4-22 foi uma variação da intensidade de emissão ótica bem menor. Isto significa que a pressão parcial do gás hidrogênio não sofreu bruscamente com a falha em comparação com os testes mostrados na Figura 4-19 e Figura 4-20.

5 Discussão dos Resultados

A funcionalidade e desempenho do controlador implementado neste trabalho serão discutidos a seguir.

Com relação à validação do controlador projetado, do ponto de vista da Engenharia de Controle, os testes práticos de resposta ao degrau indicam a correta implementação no PLC do controlador projetado, e validam também o projeto como um todo, incluindo as etapas anteriores de modelagem matemática e projeto do controlador. A resposta ao degrau do sistema de controle implementado foi bastante próxima à simulação em MATLAB, podendo ser observada por uma simples análise gráfica como mostrado na Figura 4-1.

Com relação à performance deste controlador na produção de filmes, os testes práticos realizados no laboratório e as análises de laboratório aprovam a técnica proposta para o Reator BAS450 utilizado no CETEC. Os filmes de a-Si:H produzidos por esta técnica atendem os requisitos de qualidade para sua utilização com parte da célula fotovoltaica de heterojunção.

Através da análise dos espectros Raman foi constatado que os filmes formados nos 4 experimentos são amorfos.

Através dos dados das medidas de transmitância e espessura dos filmes, e a utilização do método do gráfico de Tauc, obteve-se os valores de *band gap* dos 4 experimentos. Da análise desses valores obtidos, pode-se extrair importantes resultados. Os filmes formados no “Experimento 1” e no “Experimento 4”, possuem o *Band Gap* superior a 1,9eV, nível dos mais elevados e desejável como requisito de qualidade de filmes de Si amorfo hidrogenado [Pinarbasi et al., 1989] [Fukaya et al., 2004]. Pode-se observar que estes valores estão dentro da faixa dos maiores valores de Band Gaps encontrado nas pesquisas anteriores [Moura, 2011] [Santana, 2011]. Este valores de *Band Gap* sugerem que o controle promoveu alta incorporação de Hidrogênio nos filmes de a-Si:H, condizente com uma maximização de Hidrogênio atômico no plasma correspondente. Infere-se então que o controlador implementado, ao promover maximização da principal espécie ativa no plasma, pra passivação de defeitos em filmes de a-Si:H, promove a formação desses filmes, dentro dos padrões de qualidade para aplicações fotovoltaicas. O resultado também demonstra a funcionalidade e

aplicabilidade da técnica de controle de emissão ótica, que é proposta na literatura, para atender as necessidades de produção dentro do Núcleo de Materiais Solares do CETEC, que anteriormente trabalhava utilizando apenas a técnica de fluxo contínuo do gás reativo para a realização dos processos.

Os resultados de *Band Gap*, obtidos nos 4 experimentos de validação do controlador para a produção de filmes finos, também foram úteis para contribuir nas pesquisas já realizadas pela equipe de processos com relação as técnicas de produção do a-Si:H. As variações observadas nos valores de *Band Gap* permitem analisar as diferenças na incorporação de Hidrogênio para a passivação de defeitos estruturais, de acordo com os diferentes parâmetros utilizados no processo, no caso, o valor do Set-Point da emissão ótica que controla a pressão parcial do Hidrogênio atômico na atmosfera de deposição. Dados da pesquisa sobre as técnicas de produção do material a-Si:H, dentro do ambiente do CETEC, apontam para a existência de um valor máximo de Band Gap com relação ao teor de H₂ na câmara [Moura, 2011], valor este de aproximadamente 2 eV. A Figura 5-1 mostra a variação dos valores de Band Gap com o fluxo do gás Hidrogênio, apresentado neste gráfico em valores percentuais em relação ao fluxo do gás Argônio, obtido em pesquisas realizadas no laboratório do CETEC utilizando a técnica do fluxo contínuo do gás reativo.

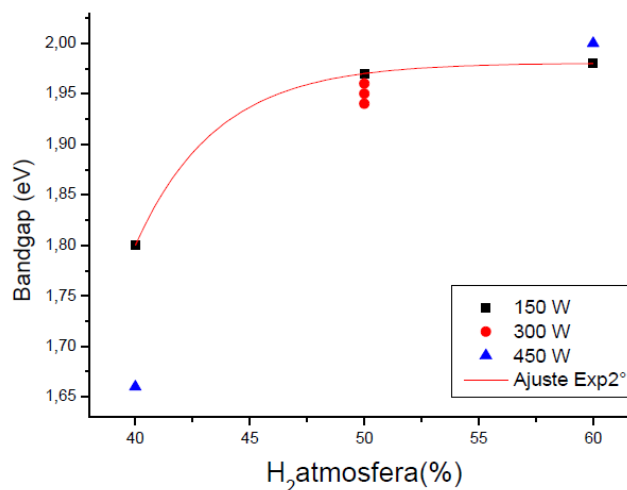


Figura 5-1 Variação do *Band Gap* com o fluxo de Hidrogênio [Moura, 2011]

O “experimento 1”, que foi realizado com o Set-Point de intensidade de emissão ótica em 2500mV, conforme sugerido por resultados de pesquisas anteriores do já citado grupo de filmes finos do CETEC, como sendo adequado pra maximizar valores de Band Gap em questão, resultou de fato em um filme fino com o valor de *Band Gap* 2,01eV. Então, seria razoável esperar-se que os valores de *band gap* dos filmes obtidos no “Experimento 2” e “Experimento 3”, para os quais, em relação ao "Experimento 1", foram usados menores valores de Set-Points de emissão Ótica para Hidrogênio atômico, resultassem em menores valores de *Band Gap*, uma vez que eles teriam sido produzidos em atmosfera mais pobre em Hidrogênio atômico. Já no caso do “Experimento 4”, o maior valor de Set-Point para emissão ótica de Hidrogênio atômico, deve promover maior teor desta espécie no plasma de processo. Sendo assim, de acordo com resultados de Moura (2011), seria esperado que o valor de *Band Gap* do filme correspondente estivesse próximo do máximo, o que foi o caso (1,96 eV). Isso confirma os dados de estudos e resultados obtidos anteriormente pela equipe de processos e também a utilização desta nova técnica como válida para a produção de filmes de a-Si:H no Reator BAS450.

Durante os ensaios verificou-se que ocorreu a manipulação do fluxo de hidrogênio para manter constante a intensidade de emissão ótica, sendo que no “Experimento 4” (Figura 4-7) foi observada uma variação maior que nos demais. O gráfico descendente do fluxo de hidrogênio aponta para a queda na taxa de bombeamento. A perda da eficiência de bombeamento durante a produção era um fenômeno indesejado já notado pela equipe de processos do CETEC. E pela primeira vez, esta mudança na taxa de bombeamento do sistema de vácuo pôde ser visualizada graficamente.

Nos testes de comparação da performance do controlador implementado com o metodologia do controle contínuo do fluxo do gás reativo usado anteriormente, foi demonstrado que o controlador desenvolvido, além de trazer melhorias para o processo, em certas situações pode ser indispensável. Foram realizados dois conjuntos de testes para fazer comparações com o controlador implementado e o método de controle do fluxo do gás reativo usado anteriormente.

Nestes testes foi explorada as variações das condições do equipamento, especialmente em relação ao sistema de produção de vácuo, e a deficiência que pode ocorrer na utilização do simples controle de fluxo, sem um sistema em malha fechada que “enxergue” a composição da atmosfera do Plasma.

Foi demonstrado, através do primeiro grupo dos testes de comparação (Figura 4-14, Figura 4-15, Figura 4-16, e Figura 4-17), que mesmo com o sistema BAS450 trabalhando em condições consideradas não ideais, o controlador projetado mantém constante a pressão parcial do gás reativo, enquanto o método usado anteriormente resultou em variações na intensidade de emissão ótica que chegaram a variar em aproximadamente 90% do valor inicial. A importância deste fato é a melhoria na reprodutibilidade da qualidade dos filmes produzidos, mesmo sob variações não previstas no sistema de vácuo.

Diante dos testes onde a taxa de bombeamento sofre interrupções bruscas, simulando uma falha no sistema de vácuo, o controlador atuou permitindo a continuidade do experimento, mesmo nestas condições.

Pode-se observar na Figura 4-19 e Figura 4-20 que no sistema com fluxo constante (sem o controle da emissão ótica) os valores de emissão ótica do plasma, no momento do teste, variam bastante ao ponto de chegarem a um valor 10 vezes maior em um intervalo de tempo próximo de 3 segundos. Uma variação tão grande seria muito prejudicial tanto para a qualidade do filme a ser formado quanto para a segurança do sistema de vácuo, pois uma quantidade grande de hidrogênio pode levar a bomba criogênica à saturação, tornando o equipamento inutilizável por um período de no mínimo 24 horas, tempo necessário para que seja conduzida e concluída uma rotina de regeneração automática.

No sistema com controle da intensidade de emissão ótica do plasma, durante o teste de simulação de falha no bombeamento (Figura 4-21 e Figura 4-22) o controlador atuou no fluxo do gás H_2 impedindo o aumento abrupto da quantidade do gás na câmara. É importante observar que o controlador desenvolvido atua diminuindo o fluxo do gás reativo o que também funciona como uma proteção para o sistema de vácuo (especialmente para a bomba criogênica).

6 Conclusão

O presente trabalho oferece uma alternativa para a produção de filmes finos com controle da pressão parcial de espécies reativas do plasma, com base em sua emissão óptica.

Este controle mostrou-se ser eficiente e efetivo, bem como robusto e sua aplicabilidade na produção de filmes finos de a-Si:H foi demonstrada. Os resultados dos ensaios de caracterização dos filmes finos produzidos indicam que este controlador é apto a ser utilizado no processo de fabricação do material a-Si:H.

7 Sugestões de trabalho futuros

Com a implementação deste controlador, a intensidade de emissão ótica surge como uma nova variável de processo dentro do contexto do laboratório de PVD do NMS. O valor absoluto da intensidade de emissão ótica não tem importância prática mais se associado com uma série de estudos e experimentos é uma excelente ferramenta para o controle do Sputtering reativo. A realização de um trabalho de estudo e levantamento dos parâmetros ótimos de intensidade de emissão ótica, através da realização de vários experimentos e análises da qualidade dos filmes depositados é um interessante trabalho para pesquisa na área de materiais, pois com este estudo a utilização do controle da emissão ótica pode otimizar os filmes produzidos no laboratório. Juntamente com este trabalho, podem ser estudados meios para melhorar a estabilidade do sinal de emissão ótica que sensível à posição de amostragem em relação ao alvo.

Os parâmetros do controlador projetado foram obtidos através das características dinâmicas correspondentes a determinadas condições de um processo, no caso, filmes de a-Si:H. Seria interessante avaliar a dinâmica do sistema para condições relativas à produção de outros filmes finos e obter novos parâmetros de controle para esta situação.

Filmes como o TiO_2 e ZnO são materiais produzidos com a técnica de controle da intensidade de emissão ótica, segundo a bibliografia apresentada durante este trabalho. Estes filmes são alvos de pesquisa dentro do laboratório e a utilização do controlador implementado para a produção destes filmes é uma sugestão para futuros trabalhos de pesquisa dentro do Núcleo de Materiais Solares.

Este mesmo trabalho pode ser repetido para os outros Reatores que trabalham com deposição a Plasma, como é o caso da Rede de Cooperação Nacional em Engenharia de Plasma (RECONPLASMA), e outros Reatores do Laboratório do CETEC.

Como sugestão de pesquisa na área de controle, a pressão da câmara é um parâmetro que também deve ser controlado. A variação do fluxo dos gases e as variações das condições internas da câmara alteram a pressão, que por sua vez afeta o filme fino produzido. Combinar o controle de emissão ótica desenvolvido com o controle da pressão pode gerar um novo trabalho de pesquisa.

A utilização da espectrometria de massa para o controle do fluxo do gás reativo é uma das metodologias citadas para o processo de sputtering reativo. Como o núcleo de

matérias solares do CETEC possui este equipamento, este pode ser um novo trabalho de pesquisa.

Utilização do monitoramento da tensão no alvo para o controle do fluxo do gás reativo é a terceira técnica citadas para o processo de sputtering reativo e também pode ser alvo de novas pesquisas.

Referências Bibliográficas:

[Affinito *et al.*, 1984] J. Affinito, R.R. Parsons, J. Vac. Sci. Technol., A 2 (1984) 1275

[Aflori *et al.*, 2005] AFLORI, M.; AMARANDEI, G.; IVAN, L. M.; DIMITRU, D. G.; E DORHOI, D. “*Estimating particle temperature for na argon-oxygen discharge by susing Langmuir probe and optical emission spectroscopy*” Acta physica solovaca vol. 55, nº 6, 2005: 491-499

[Aronson *et al.*, 1980] A.J. Aronson, D. Chen, W.H. Class, **Preparation of titanium nitride by a pulsed d.c. magnetron reactive deposition techniques using the moving mode of deposition.** Thin Solid Films 72 (1980) 535-540

[Audronis *et al.*, 2010] M. Audronis, V. Bellido-Gonzalez, B. Daniel. **Control of reactive high power impulse magnetron sputtering processes.** Surface and Coatings Technology, Volume 204, Issue 14, 15 April 2010, Pages 2159-2164

[Barbosa, 2011]. J. C. P. Barbosa **Diagnóstico das espécies ativas do Plasma usado em tratamentos termoquímicos do Titânio.** Tese de Doutorado, PPGCEM– UFRN 2011

[Baroch *et al.*, 2005] P. Baroch, J. Musil, J. Vlcek, K.H. Nam, J.G. Han **Reactive magnetron sputtering of TiOx films** Surface and Coatings Technology, Volume 193, Issues 1-3, 1 April 2005, Pages 107-111

[Bellido-González *et al.*, 2006] V. Bellido-González, B. Daniel, J. Counsell, D. Monaghan **Reactive gas control of non-stable plasma conditions** Thin Solid Films, Volume 502, Issues 1-2, 28 April 2006, Pages 34-39

[Berg e Nyberg, 2005] S. Berg, T. Nyberg **Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes** Thin Solid Films, Volume 476, Issue 2, 8 April 2005, Pages 215-230 [Berg, 2005] S. Berg, T. Nyberg, Thin Solid Films 476 (2005) 215.

[Berginski *et al.*, 2007] M. Berginski, J. Hüpkes, M. Schlute, G. Schöpe, H. Stiebig, M. Wuttig, J. Appl. Phys. 101 (2007) 074903.

[Brudnik *et al.*, 2005] A. Brudnik, A. Czapla, E. Kusior *AlN thin films prepared by optical emission spectroscopy-controlled reactive sputtering* Thin Solid Films, Volume 478, Issues 1-2, 1 May 2005, Pages 67-71

[Burrows *et al.*, 2008] BURROWS, M. Z.; U. K. DAS, R. L. OPILA, S. DE WOLF, e R. W. BIRKMIRE. “*Role od hydrogen bonding enviroment in a-Si:H filmes for c-Si face passivation*” J. Vac. Sci. Tecj nol., Jul/Ago de 2008: 683-687

[Chapman, 1980] Chapman, Brian N. Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching. John Wiley & Sons, Inc., 1980.

[Chapin e Condon, 1979] J. Chapin, C.R. Condon, US Patent 4 166 (1979) 784

[Czternastek *et al.*, 1992] H. Czternastek, A. Brudnik, M. Jachimowski, E. Kolawa, J. Phys. D: Appl. Phys. 25 (1992) 865-870.

[Danisman *et al.*, 2009] Kenan Danisman, Sengül Danisman, Soner Savas, Ilker Dalkiran. *Modelling of the hysteresis effect of target voltage in reactive magnetron sputtering process by using neural networks*. Surface and Coatings Technology, Volume 204, Issue 5, 15 December 2009, Pages 610-614

[Diniz *et al.*, 2007] F. A. T. Diniz, A. R. Tavares, A. B. Gonçalves, D. O. Miranda, F. D. Valente, M. Moraes, P. L. Zanetti, *Desenvolvimento de sistemas para deposição de filmes finos para produção de células fotovoltaicas de alto desempenho à base de Silício*, Artigo científico apresentado a Sociedade Mineira de Engenheiros – SME do Estado de Minas Gerais, 2007

[Doebelin, 1990] DOEBELIN, E.O. (1990): **Measurement Systems: Application and Design, 2nd Edition**, Ed. McGraw-Hill International.

[Feitknecht *et al*, 2002] FEITKNECHT, Luc; MEIER, Johannes; TORRES, Pedro; ZÜRCHER, Jérôme e SHAH, Arvind. ***“Plasma deposition of thin film silicon: kinetics monitored by optical emission spectroscopy”*** Solar Energy Materials and Solar Cells, 2 de Junho do 2002: 539-545

[Fukaya et al, 2004] Fukaya, K., Tabata A., Mizutani. T., ***Dependence on gas pressure of $\mu\text{-Si:H}$ prepared by RF magnetron sputtering.*** Department of Electrical Engineering and Computer Science, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan. Vacuum Revue. Vol. 74, nº3-4, pp 561-565. 2004

[Gerstenberg *et al.*, 1964] D. Gerstenberg, C.J. Calbick, J. Appl. Phys. 35 (1964) 402.

[Green, 2004] GREEN. M.A., ***Recent developments in photovoltaics.*** Centre for Third Generation Photovoltaics, University of New South Wales, Sydney 2052, NSW, Australia. Solar Energy, Volume 76, Issues 1-3, Pages 3-8, January-March 2004.

[Grove, 1852] W.R. Grove, ***On the Electrochemical Polarity of Gases*** Phil. Trans. Royal. Soc. (London), B142, 87 (1852)

[Hollands *et al.*, 1968] E. Hollands, D.S. Campbell, J. Mater. Sci. 3 (1968) 544.

[Hippel, 1926] A. Von Hippel, Ann. Phys. 80 (1926) 672-706.

[Inoue *et al.*, 1995] Inoue S, Tominaga K, Howson RP, Kusaka K. J Vac Sci Technol A 1995;13:2808.

[Inoue *et al.*, 2002] Shozo Inoue, Futami Okada, Keiji Koterazawa, ***CrN films deposited by rf reactive sputtering using a plasma emission monitoring control.*** Vacuum, Volume 66, Issues 3-4, 19 August 2002, Pages 227-231

[Jota, 1998] Jota, F. G. (1998). **Técnicas de Controle de Processos Industriais.** Apostila do Curso TCPI, ministrado na Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Eletrônica

[Jota e Pena, 1994] Jota, F. G. and Pena, R. T. (1994). **Implementação de Controladores PID em Computadores Digitais**. Curso de Extensão em Automação Industrial Petrobrás / REGAP, Universidade Federal de Minas Gerais. p. 111-141.

[Kasap e Capper, 2006] KASAP, Safa e CAPPER, Peter. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Leipzig: Springer Science+Business Media, Inc., 2006

[Jung *et al.*, 2005] S.J. Jung, B.M. Koo, Y.H. Han, J.J. Lee, J.H. Joo *Process control for low temperature reactive deposition of Al doped ZnO films by ICP-assisted DC magnetron sputtering* Surface and Coatings Technology, Volume 200, Issues 1-4, 1 October 2005, Pages 862-866

[Keitani *et al.*, 1973] KETTANI, M. A. & HOYAUX, M. F. **Plasma engineering**. Londres: London Butterworths, 1973.

[Klepper *et al.*, 2005] Klepper, C.C.; Carlson, E.P.; Hazelton, R.C.; Yadlowsky, E.J.; Bao Feng; Taher, M.A.; Meyer, H.M., III; *Ha emission as a feedback control sensor for reactive sputter deposition of nano-structured, diamond-like carbon coatings* Plasma Science, IEEE Transactions on Volume 33, Issue 2, Part 2, April 2005 Page(s):799 – 807

[Krause *et al.*, 2001] U. Krause, M. List, H. Fuchs *Requirements of power supply parameters for high-power pulsed magnetron sputtering*. Thin Solid Films, Volume 392, Issue 2, 30 July 2001, Pages 196-200

[Li e Hsieh, 2004] Chuan Li, Jang-Hsing Hsieh *Stability analysis of reactive sputtering process*. Surface and Coatings Technology, Volumes 177-178, 30 January 2004, Pages 824-829

[Lippens *et al.*, 1998] P. Lippens, A. Segers, J. Haemers, R. De Gryse. *Chemical instability of the target surface during DC-magnetron sputtering of ITO-coatings*. Thin Solid Films, Volume 317, Issues 1-2, 1 April 1998, Pages 405-408

[Madey and Brown, 1984] Madey, T. and Brown, W. *History of Vacuum Science and Technology* - Commemorating 30th Anniversary of the AVS. AIP for AVS, 1984

[Matsuda *et al.*, 1980] MATSUDA, A.; NAKAGAWA, K.; MATSUMURA, M.; YAMASAKI, S.; OKUSHI, H. e IIZIMA, S. *“Plasma Spectroscopy – Control and Analysis of a-Si:H Deposition”* Journal of Non-Crystalline Solids. Jan/Fev 1980: 183-188

[Mattox, 1998] Donald M. Mattox, **HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING**, Copyright © 1998 by Noyes Publications

[Maniv *et al.*, 1981] Maniv, C. Miner, W.D. Westwood, J. Vac. Sci. Technol. 18 (2) (1981) 195-198.

[Meyge, 2004] S. F. F. Meyge. *Desenvolvimento de um Painel Virtual para o sistema BAS450*, Relatório Final de Bolsa de Desenvolvimento Tecnológico CNPq, Junho 2004, Orientador: José Roberto Tavares Branco

[Mientus, 1999] R. Mientus, K. Ellmer, Surf. Coat. Technol. 116–119 (1999) 1093.

[Moura, 2011]. T.D.O. Moura *Emissão óptica de plasma e desenvolvimento de a-Si:H por sputtering*. Dissertação de mestrado, REDEMAT – UFOP 2011

[Musil *et al.*, 2005] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han. *Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trend*. Thin Solid Films, Volume 475, Issues 1-2, 22 March 2005, Pages 208-218

[Nadel e Greene, 2001] Steven J. Nadel, Phillip Greene, *Strategies for high rate reactive sputtering*, Thin Solid Films, Volume 392, Issue 2, 30 July 2001, Pages 174-183

[Nyberg *et al.*, 1997] Nyberg T, Skytt P, Galnander B, Nender C, Nordgren J, Berg S. J Vac Sci Technol A 1997;15:248.

[Nunes, 2006] Nunes, M. C. ; Proença, R. T. ; Felipe, V. S. L. ; Branco, J. R. T. ***Desenvolvimento de um "Painel Virtual" para o Sistema BAS450 utilizando LabVIEW.*** In: Primeiro Seminário de Sistemas industriais de Automação, 2006, Belo Horizonte.

[O'Hanlon, 2003] John F. O'Hanlon, ***A User's guide to Vacuum Technology***, 3rd Edition , Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey

[Ohno *et al.*, 2003] S. Ohno, D. Sato, M. Kon, P. K. Song, M. Yoshikawa, K. Suzuki, P. Frach, Y. Shigesato. ***Plasma emission control of reactive sputtering process in mid-frequency mode with dual cathodes to deposit photocatalytic TiO₂ films.*** Thin Solid Films, Volume 445, Issue 2, 15 December 2003, Pages 207-212

[Ohno *et al.*, 2006] S. Ohno, N. Takasawa, Y. Sato, M. Yoshikawa, K. Suzuki, P. Frach, Y. Shigesato, ***Photocatalytic TiO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering with unipolar pulsing and plasma emission control systems*** Thin Solid Films, Volume 496, Issue 1, 1 February 2006, Pages 126-130

[Ohring, 1992] Milton Ohring, ***The Materials Science of Thin Films***, Copyright 1992 by Academic Press

[Oliveira, 2002] Oliveira, A. R. ***Dopagem elétrica de filmes finos de carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC:H) obtido por PECVD*** Dissertação (Mestrado) -- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos. 2002

[Parramon *et al.*, 2009] SANCHO-PARROMON, Jordi; GRACIN, Davor; MODREANU, Mircea e GAJOVIC, Andreja. ***"Optical spectroscopy study of nc-Si-based p-i-n solar cells"*** Solar Energy Materials & Solar Cells, Junho 23, 2009: 1768-1772

[Pan *et al.*, 2001] Pan, G.; Wang, I.; Buckley, R.; Kang, K.; Petford-Long, A.; ***Reactive sputtering of high moment Fe-N soft magnetic films with in-situ plasma diagnosis and control*** Magnetics, IEEE Transactions on Volume 37, Issue 4, Part 1,

[Pinarbasi et al, 1989] Pinarbasi, M.; Maley, N.; Meyers, A. and Abelson, J. R., ***Hydrogenated amorphous silicon films deposited by reactive sputtering: the electronic properties, hydrogen and microstructure.*** Department of Materials Science and Engineering, and the Coordinated Science Laboratory, University of Illinois, Urbana IL 61801. *American Vacuum Society. Thin Solid Films.* 171 (217-233) 1989

[Rech e Wagner, 1999] B. Rech, H. Wagner, *Appl. Phys. A* 69 (1999) 155.

[Rodrigues *et al.*, 1998] Rodrigues, D. D., Behrinf, H. S., Oliveira, J. C., and Jota, F. (1998). **Uma Metodologia Prática e Simples para Análise e Projeto de Controladores PID.** Anais do Congresso Mineiro de Automação / V Simpósio Regional de Instrumentação. p. 251-259.

[Rodrigues e Galzerani, 2012] Ariano De Giovanni Rodrigues; José Cláudio Galzerani. ***Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades*** Rev. Bras. Ensino Fís. vol.34 no.4 São Paulo Oct./Dec. 2012

[Safi, 2000a] I. Safi. ***Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review.*** *Surface and Coatings Technology*, Volume 127, Issues 2-3, 22 May 2000, Pages 203-218

[Safi, 2000b] I. Safi. ***A novel reactive magnetron sputtering technique for producing insulating oxides of metal alloys and other compound thin films.*** *Surface and Coatings Technology*, Volume 135, Issue 1, 1 December 2000, Pages 48-59

[Santana, 2011]. R. J. Santana ***Desenvolvimento de filme fino de a-Si:H por pulverização catódica para aplicações fotovoltaicas.*** Dissertação de mestrado, REDEMAT – UFOP 2011

[Seborg *et al*, 2004] Seborg, D. E., Edgar, T. F. e Mellichamp, D. A. (2004). **Process Dynamics and Control.** John Wiley & Sons. 2ª edição.

[Silva, 2008]. SILVA, E. C. A. E. ; NUNES, M. C. ; MIRANDA, D. O. ; PROENÇA, R. T. ; JOTA, F. G. ; BRANCO, J. R. T. . *Implementação de um controlador remoto automático para o subsistema de injeção de gases do reator BAS450-PM*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas. Anais do 18 CBECiMat, 2008.

[Schiller *et al.*, 1982] S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfelder, J. Strumpfel, **On the investigation of d.c. plasmatron discharges by optical emission spectrometry**, Thin Solid Films 96 (1982) 235

[Schiller *et al.*, 1987] S. Schiller, U. Heisig, C. Korndorfer, G. Beister, J. Reschke, K. Steinfelder, J. Strumpfel, Surf. Coat. Technol. 33 (1987) 405.

[Schiller *et al.*, 1987] Schiller S, Heisig U, Kornd. orfer Chr, Beister G, Reschke J, Steinfelder K, Str .umpfel J. Surf Coat Technol 1987;33:405.

[Severino, 2004] M. S. Severino. *Estudo e desenvolvimento de Magnetrons Planares que permitam a utilização de alvos de baixo custo em sistemas de deposição Sputtering*, Relatório Final de Bolsa de Iniciação Científica, Junho 2004, Orientador: José Roberto Tavares Branco

[Sproul, 1983] Sproul, W. D., Thin Solid Films, 1983, 107, 141.

[Sproul, 1998] W D Sproul. *High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings*. Vacuum, Volume 51, Issue 4, 1 December 1998, Pages 641-646

[Sproul *et al.*, 2005] W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter *Control of reactive sputtering processes* Thin Solid Films, Volume 491, Issues 1-2, 22 November 2005, Pages 1-17

[Stirling, 1970] A.J. Stirling, W.D. Westwood, J. Appl. Phys. 41 (2) (1970) 742-748.

[Tanaka *et al.*, 2003] TANAKA, M.; OKAMOTO, S.; TSUGE, S.; e KIYAMA, S. **“Development Of Hit Solar Cells With More Than 21% Conversion Efficiency and Commercialization of Highest Performance HIT Modules”** Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC’03). Osaka-Japan: WCPEC, Maio 2003. 955-958

[Tauc, 1976] J. Tauc, **“Amorphous and Liquids Semiconductors”**, Capítulo 4, Plenum Press, London (1974).

[Voevodin *et al.*, 1995] A A Voevodin, P Stevenson, C Rebholz, J M Schneider and A Matthews, Research Centre in Surface; Engineering, University of Hull, Hull, HU6 7RX, UK. **Active process control of reactive sputter deposition.** Vacuum/volume 46 1 number 7 1 pages 723 to 729 11995

[Wallendorf *et al.*, 2003] Till Wallendorf, Swen Marke, Christian May, Johannes Strümpfel. **Optical investigations in a PEM controlled reactive magnetron sputter process for aluminium doped zinc oxide layers using metallic alloy targets.** Surface and Coatings Technology, Volumes 174-175, September-October 2003, Pages 222-228

[Wensheng *et al.*, 2007] Wensheng Wei, Gangyi Xu, Jinliang Wang, Tianmin Wang. **Raman spectra of intrinsic and doped hydrogenated nanocrystalline silicon films.** Vacuum, Volume 81 (2007) Pages 656–662

[Wei *et al.*, 2007] WENSHENG. Wei; XU. Gangyi; WANG, Jinliang, e WAG, Tianmin. **“Raman spectra of intrinsic and doped hydrogenated nanocrystalline silicone films”** Vacuum. 19 de Setembro de 2007: 656-662

[Zhu *et al.*, 2010] H. Zhu, J. Hüpkens, E. Bunte, S.M. Huang. **High rate reactive magnetron sputtering of ZnO:Al films from rotating metallic targets.** Surface and Coatings Technology, Volume 205, Issue 3, 25 October 2010, Pages 773-779

Apêndice

Diagrama Ladder 1-3

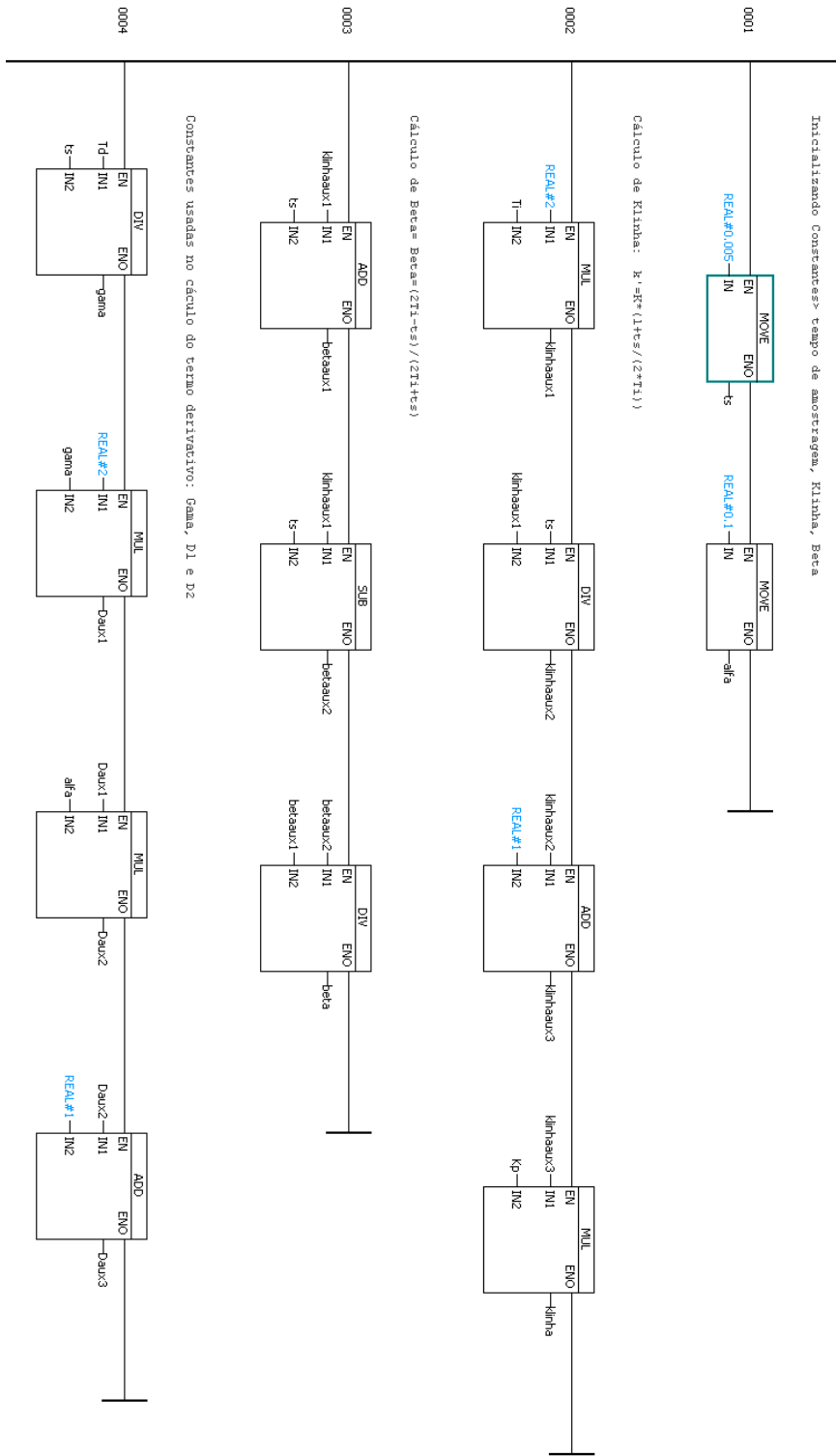


Diagrama Ladder 2-3

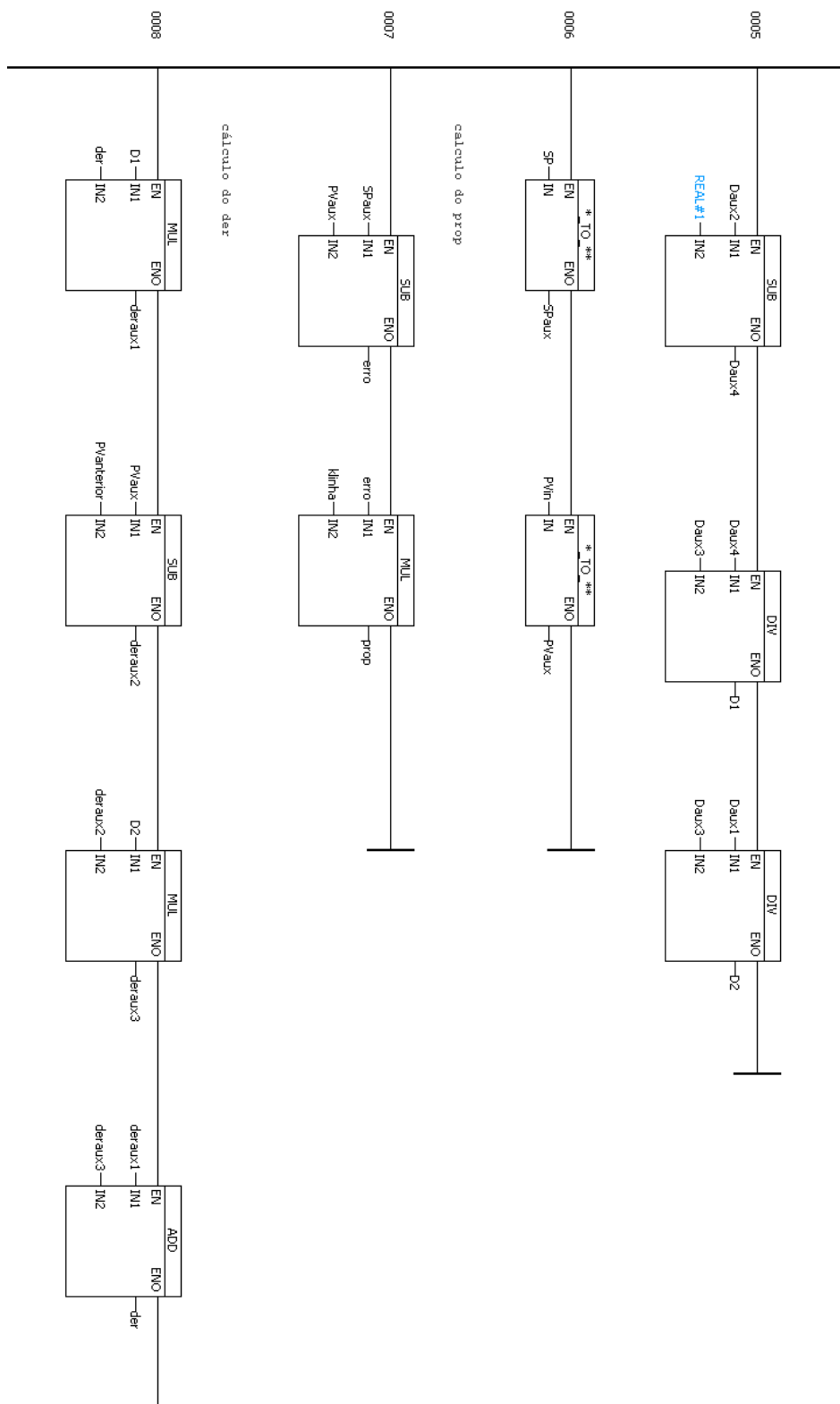


Diagrama Ladder 3-3

