

Produção de filme fino de liga Cu-Ni por codeposição usando Magnetron Sputtering Confocal

Production of Cu-Ni alloy thin film by codeposition using confocal magnetron sputtering

Alexandre Gonçalves Gerk e Alexandre Mello de Paula Silva

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas (LabSurf/COMAN)

Rua Dr. Xavier Sigaud 150 Ed. Cesar Lattes

Urca, Rio de Janeiro, RJ. CEP 22290-180

Submetido: 06/10/2019

Aceito: 29/11/2019

Resumo:

Um sistema confocal de deposição física (PVD) por *magnetron sputtering* (Confocal MS) foi desenvolvido no laboratório de superfícies e nanoestruturas (LabSurf) do CBPF. Como parte final do desenvolvimento, o sistema foi testado a fim de validar suas funcionalidades. O objetivo deste trabalho foi validar a funcionalidade de produção de filmes finos por codeposição. Como prova de conceito, foi utilizada a produção de filmes finos de liga de cobre e níquel com composição relativa controlada. O interesse nessa liga é a possibilidade de controlar sua magnetização através da porcentagem relativa de níquel, visando aplicação em estudo sobre hipertermia magnética. Foram estudadas as variações nos parâmetros do processo de deposição de filmes finos de cobre, níquel e da liga cobre-níquel. As taxas de deposição foram caracterizadas através da medida de espessura pela técnica de refletividade de raios-X (RRX), e a composição elementar da liga cobre-níquel foi caracterizada pela técnica de espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS). A caracterização da amostra final mostrou a presença de cobre e níquel com composição relativa próxima à esperada, validando a funcionalidade do sistema Confocal MS para produzir filmes finos, com composição relativa controlada, por codeposição.

Palavras-chave: Magnetron, Sputtering, Filmes Finos, Codeposição, Cobre, Níquel, Liga.

Abstract: A confocal magnetron sputtering system (Confocal MS) was developed and built in CBPF. The system was tested, as part of final development, aiming the validation of its functionalities. The goal of this work was to validate the functionality for thin-film production by codeposition. As a proof of concept, it was used thin-film alloy of copper and nickel with controlled relative composition. The interest in this alloy is the possibility to control the magnetization by the relative percentage of nickel, aiming application in studies on magnetic hyperthermia. It was studied the parameter variation of thin-film deposition process for production of copper, nickel, and copper-nickel alloy thin-film. Deposition rates were characterized by RRX measurements and the elemental composition of copper-nickel alloy was characterized by EDS technique. The results have shown an alloy of copper and nickel with relative composition close to the expected, validating the functionality for thin-film production by codeposition of the confocal magnetron sputtering developed at CBPF.

Keywords: Magnetron, Sputtering, Thin-Films, Codeposition, Copper, Nickel, Alloy.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização e Objetivo

Um sistema confocal de deposição de filmes finos por *magnetron sputtering* (Confocal MS) foi desenvolvido no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas (LabSurf) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Alguns colaboradores participaram das diferentes etapas do desenvolvimento deste sistema. Fez parte deste trabalho o desenvolvimento da instrumentação e automação do sistema Confocal MS. Como parte final do desenvolvimento, o sistema foi testado, a fim de validar seu funcionamento. Para isto, foram produzidas e caracterizadas diversas amostras, de forma a avaliar suas qualidades e proximidade com os resultados esperados. Os testes foram realizados em cima das necessidades dos usuários do laboratório, de forma a atender a demanda por filmes finos de diversos grupos de

trabalho, e ainda calibrar, ajustar e testar o sistema.

O objetivo deste trabalho foi validar a capacidade do sistema confocal MS de produzir filmes finos por codeposição, para controle de composição relativa. Como prova de conceito, foi utilizada a produção de filmes finos de liga de cobre e níquel com composição relativa controlada. O interesse nessa liga é a possibilidade de controlar sua magnetização através da porcentagem de níquel, visando aplicação em estudo sobre hipertermia magnética [1].

Foi suficiente avaliar a taxa de deposição dos filmes de cobre e níquel independentemente, para, em seguida avaliar a taxa da codeposição. Após a produção da amostra final, foi avaliada a composição elementar da liga cobre-níquel, para validar se o procedimento resultou na composição esperada. A espessura dos filmes produzidos foi medida pela técnica de refletividade de raios-x (RRX), e a análise elementar foi feita pela técnica de EDS.

1.2. Sputtering

A técnica de *Sputtering* é usada na deposição de filmes finos (nano e micrométricos), com aplicação na fabricação de dispositivos óticos, eletrônicos, magnéticos, biológicos, como também em aplicações de modificação de superfície. A técnica se baseia no bombardeamento de íons de um gás inerte, normalmente argônio, sobre um material sólido, denominado alvo, que é arrancado por transferência de energia cinética. O gás inerte é ionizado por aplicação de campo elétrico através de uma fonte de corrente contínua (DC) ou alternada na faixa da frequência de rádio (RF). Os íons, positivamente carregados, são atraídos em direção ao cátodo, negativamente carregado. Como o alvo fica montado sobre o cátodo, ele é bombardeado pelos íons, ejetando átomos neutros, íons e elétrons do alvo com o impacto. O gás condutor formado por íons e elétrons em alta energia cinética é denominado plasma. O plasma formado é luminoso, pois os íons de argônio, ao se recombinarem com os elétrons, emitem fótons na região visível do espectro eletromagnético [2]. A Figura 1 apresenta uma visão geral da técnica de *sputtering*, evidenciando o arrancamento de material do alvo devido ao impacto do Ar^+ no alvo negativamente carregado.

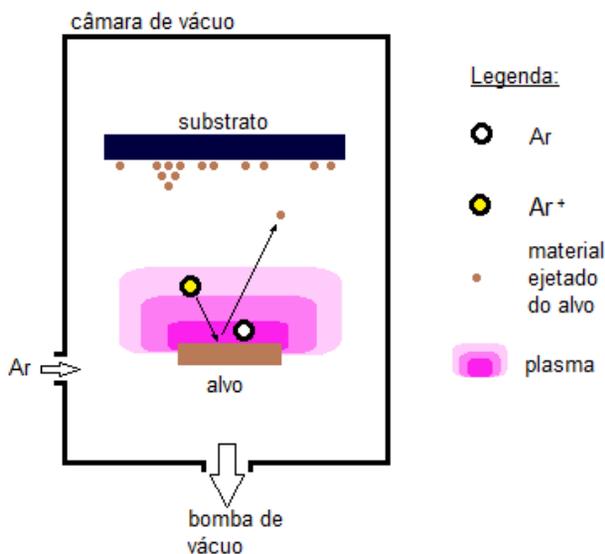


Figura 1: Diagrama do Sputtering.

Para melhorar a eficiência da ionização, e consequentemente a eficiência do arrancamento de partículas do alvo, o gás é submetido a um campo magnético estático que, através da força de Lorentz, desvia o movimento dos elétrons, forçando-os a seguir a trajetória das linhas do campo magnético [2]. Este fenômeno pode ser percebido com o confinamento do plasma. Através das janelas de inspeção, o plasma pode ser visto sobre o alvo, que está montado sobre o Magnetron.

O Magnetron é uma peça que é polarizada pela fonte DC ou RF, e que dispõe de ímãs para confinamento do plasma, e ainda é onde o alvo fica posicionado. A Figura 2 abaixo apresenta um diagrama do magnetron.

Como a técnica de *Sputtering* se baseia no

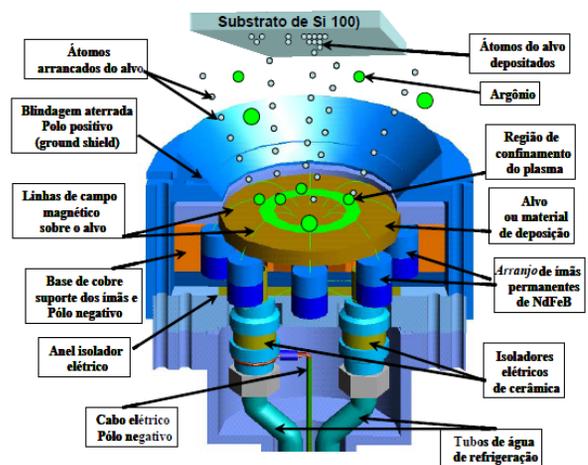


Figura 2: Diagrama do Magnetron compilado de [3].

bombardeamento de gás inerte ionizado sobre o alvo, então é necessário eliminar o máximo possível os gases da atmosfera do interior da câmara onde o Sputtering acontece, pois estes gases tornam-se contaminantes e reagem de forma não controlada com os filmes em crescimento durante o processo de deposição. O bombeamento desses gases atmosféricos para fora da câmara gera uma pressão negativa em relação à pressão atmosférica – vácuo. Quanto mais baixa for a pressão na câmara, mais isento de contaminantes a câmara estará. A este valor de pressão anterior ao início do processo de *Sputtering* se dá o nome de pressão de base. Atingida a pressão de base desejada, injeta-se argônio na câmara, a uma pressão de trabalho na faixa de 0,13 Pa a 13,33 Pa (1 a 100 mTorr). Esta pressão deverá ser controlada, pois impacta na energia do plasma, na produção de partículas arrancadas do alvo, no livre caminho médio das partículas, na taxa de deposição do filme, dentre outros efeitos [2].

Com a câmara livre de gases indesejados, e com argônio na pressão de trabalho, energiza-se o magnetron através de uma fonte DC ou RF. A fonte precisa descarregar energia suficiente no argônio para ionizá-lo, formando plasma. A maior parte da energia de ionização gera calor, o que precisa ser dissipado para evitar que o alvo se funda, ou ainda, que o ímã perca suas propriedades magnéticas. A refrigeração é feita por água, geralmente por um sistema fechado de água gelada.

Diversos parâmetros alteram a composição química, estrutura cristalina, morfologia, espessura e outras propriedades físicas do filme em formação. Dentre esses parâmetros, estão: potência e tipo da fonte elétrica de potência, pressão de trabalho, composição dos gases na câmara, tempo de deposição, distância e inclinação dos magnetrons em relação ao substrato, intensidade e configuração do arranjo de campo magnético dos magnetrons, temperatura de aquecimento do porta-amostra, rotação do porta-amostra e limpeza das amostras. Esses parâmetros possibilitam uma combinação praticamente ilimitada. O uso de um sistema automático para controle do

processo possibilita maior repetibilidade na produção das amostras, assim como facilita o uso do equipamento e reduz o tempo de produção.

A palavra *Sputtering* não tem uma boa tradução para o português. A expressão geralmente usada – Pulverização Catódica – não passa a mesma ideia que *Sputtering*. A superfície do alvo sofre uma erosão atômica, e não uma pulverização. Além disso, o alvo pode ser polarizado alternadamente com fonte RF. A polarização por fonte RF gera um fenômeno de concentração de cargas, que polariza o alvo negativamente, sendo por isso chamado de catodo, mesmo com a alternância dos polos induzida pela fonte RF [2].

1.3. Refletividade de raios-X (RRX)

Após a produção dos filmes, é necessário avaliar suas propriedades. As medidas de espessura dos filmes produzidos foram obtidas pela técnica de refletividade de raios-X (RRX). Esta técnica é usada para determinar, através da análise das curvas de intensidade de reflexão de raios-X, parâmetros de filmes finos, tais como espessura, densidade e rugosidade da interface ou da superfície. A técnica pode ser usada para estudar material amorfo, policristalino e monocristalino. O limite da medida teórico vai de alguns nanômetros até 1000nm.

Como resultado da incidência em uma superfície, as ondas eletromagnéticas são refletidas de forma especular ou difusa, ou refratadas, conforme mostrado na Figura 3. No caso de raios-X, o índice de refração é um pouco inferior a 1, sendo, portanto, totalmente refletido quando a incidência da onda em uma superfície lisa de um material em um ângulo rasante é inferior que o ângulo crítico para reflexão total (θ_c). Portanto, a refletividade de raios-X é relacionada com os valores do índice de refração e ao comprimento de onda do raio-X – geralmente usado o comprimento de onda conhecido de Cu-K α [4]. A Figura 4 mostra uma curva de refletividade de raios-X para o silício massivo.



Figura 3: Refração e reflexão na superfície de um material. Compilado de [4].

A Figura 5 mostra a óptica dos raios-X para casos de ondas incidentes menores, iguais e maiores que o ângulo crítico para reflexão total. Ocorre reflexão total quando um feixe de raios-X incide com ângulo rasante inferior ao ângulo crítico em uma superfície idealmente lisa de um material. A refletividade de raios-x decresce rapidamente com o aumento do ângulo de incidência ($\theta > \theta_c$), em uma taxa de proporcional a θ^4 .

A obtenção de medida de espessura usando a técnica de Refletividade de Raios-X é feita através da avaliação das mudanças na intensidade da onda refletida de uma superfície

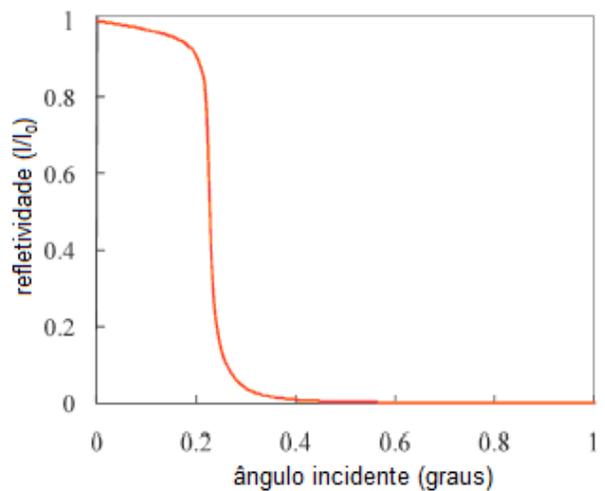


Figura 4: Onda refletida no silício. Compilado de [4].

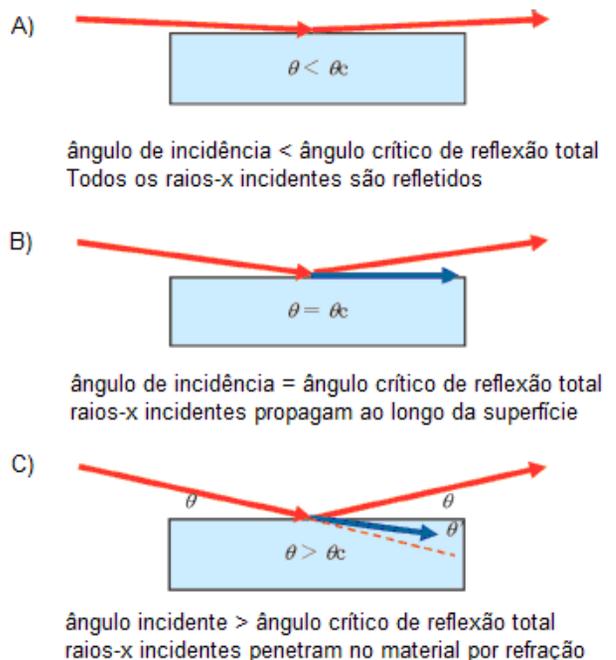


Figura 5: Reflexão de raios-X com diferentes ângulos de incidências. Compilado de [4].

lisa de um material com densidade eletrônica diferente da densidade eletrônica do substrato. O espalhamento de raios-X observado é a soma dos espalhamentos individuais dos elétrons. A Figura 6 mostra a curva de refletividade de raios-X em um filme de ouro (Au) depositado em substrato de silício. Devido à ampla faixa dinâmica, geralmente o eixo Y da curva refletida é mostrada em escala logarítmica da intensidade normalizada I/I_0 . Entre os raios-X refletidos pela superfície do filme de ouro e os raios-X emitidos pela interface entre o filme de ouro e o substrato de silício ocorre interferência. O perfil de refletividade mostra oscilações causadas pelas interferências entre estes raios-X.

Estas oscilações são conhecidas como Franjas de Kiessig, e dependem da espessura do filme – quanto mais espesso o filme, menor o período das oscilações [4].

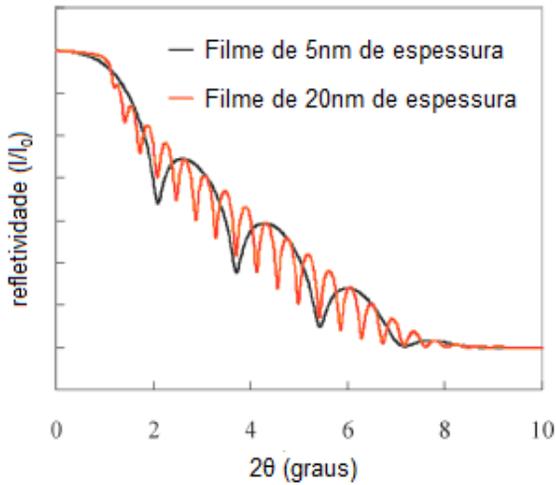


Figura 6: Refletividade de filme de ouro em substrato de silício. Compilado de [4].

A espessura é obtida através da relação:

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}}$$

Onde t é a espessura do filme, λ é o comprimento de onda do raio-x incidente, e a é o coeficiente da variável n^2 do polinômio abaixo, que é a expressão de Bragg modificada, ajustada para redução de erros na medida da espessura [5].

$$\sin^2\theta = \left(\frac{\lambda}{2t}\right)n^2 + 2m\left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2n + \left[m^2\left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 + 2\delta\right]$$

1.4. Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

No microscópio eletrônico de varredura (MEV) a área da amostra a ser analisada é varrida por um fino feixe de elétrons. A interação entre o feixe de elétrons e amostra dá origem à emissão de diversas radiações e elétrons que podem ser capturados e medidos sob a forma de sinais eletrônicos, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, etc, conforme apresentado na Figura 7. Informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc) podem ser obtidas a partir da captura e análise desses sinais.

No MEV, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários varre a amostra, os sinais dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados sofrem variações de amplitude de acordo com as variações de topografia e material da superfície.

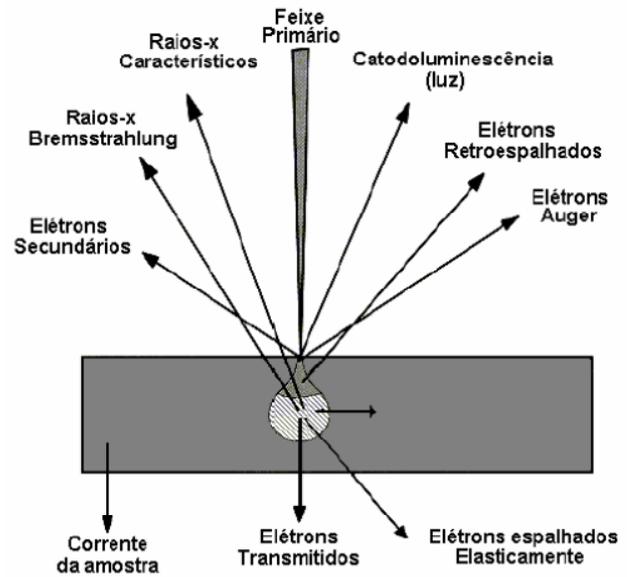


Figura 7: Resultado da interação entre o feixe de elétrons incidente e a amostra no MEV [5].

As variações dos sinais captados são transformadas ponto a ponto (pixel a pixel) em imagens com variações de tons de cinza. O aumento da varredura da imagem é simplesmente a razão entre o tamanho da imagem no vídeo e tamanho da área varrida na amostra. Como o tamanho da imagem do vídeo não varia, as bobinas de deflexão é que serão as responsáveis pelo aumento da amostra. Quanto maior o aumento, menor a região varrida e menor a deflexão do feixe.

Os elétrons secundários que conseguem escapar da amostra, com energia menor que 50eV, fornecem imagem de topografia da superfície (profundidade de interação média de 50nm) e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução da ordem de 5nm. A resolução do MEV é da ordem de 2 a 5nm.

Os elétrons retroespalhados fornecem imagens com resolução espacial média de 100nm, próxima a do microscópio ótico (500nm). A imagem obtida dos elétrons retroespalhados é característica da variação de composição (número atômico) e também auxilia no contraste da imagem topográfica.

O MEV ainda possui uma elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química, a partir da emissão característica de raios-X, como na técnica de espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS). Como a informação dos raios-X característicos emana de todo o volume do garrafão de elétrons, a resolução espacial do EDS está situada em torno de 1000nm (1 μ m). Na técnica de EDS, os elétrons emitidos pelo feixe de elétrons do MEV provocam espalhamentos eletrônicos na superfície dos materiais, em profundidades de até 1000nm, com a emissão de fótons de raios-X característicos dos elementos presentes. Os espectros são obtidos pela análise da energia versus intensidade dos fótons detectados, devido às diferenças de número atômico dos elementos presentes. A alta profundidade de penetração do EDS torna esta técnica

menos indicada para a análise das superfícies de filmes finos. A baixa resolução em energia (mínimo de 125eV) e os diversos fatores que influenciam a intensidade das linhas (número atômico, absorção, fluorescência, voltagem de aceleração, probabilidade de um evento e abertura da objetiva), tendem a indicar o EDS como uma técnica qualitativa e apenas semi-quantitativa [5].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. O Sistema Confocal MS

O sistema Confocal MS, Figura 8, é destinado ao crescimento de filmes nanométricos, mono ou multicamadas, através da deposição do material do alvo no substrato por meio da técnica de *Magnetron Sputtering*. O sistema também é capaz de realizar limpeza e desbaste iônico no substrato através da técnica de *Plasma Etching* [2]. É possível a utilização de atmosfera inerte (argônio) ou reativa (nitrogênio ou oxigênio), como também é possível aquecer o porta-amostra a até 800°C. A pressão de base atinge a região de alto vácuo (até 10^{-8} Torr), obtida através do acoplamento de duas bombas de vácuo isentas de óleo - sendo uma bomba de vácuo espiral (*scroll pump*) e uma bomba turbomolecular. Um sistema de intertravamento impede a energização do sistema em caso de falta tanto de água quanto de qualidade de energia elétrica, ou ainda caso o botão de emergência seja pressionado. A câmara de vácuo está envolvida com fitas térmicas para possibilitar seu aquecimento, objetivando melhoria na qualidade do vácuo após um período de aquecimento da câmara. A tampa da câmara de vácuo é aberta manualmente através de roldana fixada no teto. Alguns dispositivos precisam ser refrigerados por água gelada, o que é feito por *chiller*, em circuito de água fechado. O sistema também conta com uma câmara de carregamento de amostras (*Load-Lock*). A Figura 9 apresenta um diagrama do sistema Confocal MS.

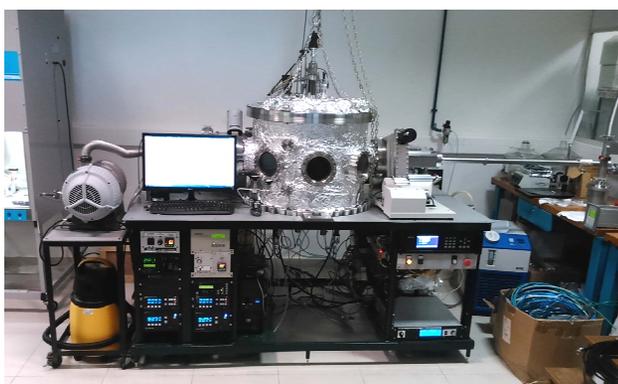


Figura 8: O Sistema Confocal MS.

O sistema conta com 5 magnetrons, com capacidade de expansão para até 7, dispostos de forma circular, possibilitando o uso simultâneo para crescimento de ligas por codeposição. Os magnetrons podem ser energizados com fonte DC ou RF, sendo o casamento de impedância feito por

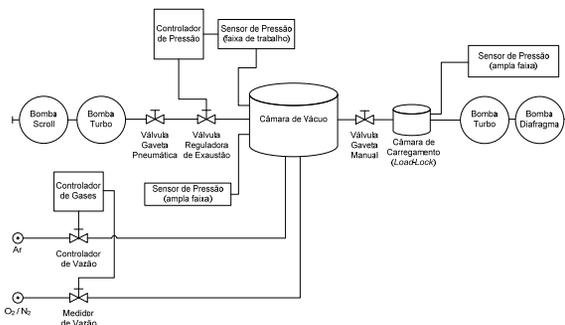


Figura 9: Diagrama de gases do sistema Confocal MS.

dispositivos automáticos. A foto da Figura 10 mostra os magnetrons no interior da câmara com todos os obturadores (*shutters*) abertos, estando os alvos aparentes.



Figura 10: Os magnetrons, com os alvos, no interior da câmara de vácuo.

A configuração do arranjo magnético dos ímãs permanentes dos magnetrons altera o confinamento do plasma, e consequentemente, sua energia. Os magnetrons estavam montados na configuração magnética desbalanceada, para que os filmes depositados sejam densos, uniformes e com alta taxa de deposição [6]. A Figura 11a apresenta um diagrama do campo magnético do magnetron na configuração desbalanceada, assim como os diferentes materiais que o compõe.

A Figura 11b mostra uma foto do magnetron evidenciando a posição dos ímãs. A orientação dos ímãs é a mesma na porção circular do arranjo, e oposta no ímã central. A orientação dos ímãs no magnetron seguinte é a oposta, de forma que o campo magnético se fecha entre os magnetrons. Na foto pode-se verificar uma marca deixada na peça devido a uma falha de refrigeração do magnetron, que foi corrigida. A maior parte da energia (em torno de 90%) do bombardeamento iônico é dissipada na forma de calor.

Devido ao aquecimento que o bombardeamento dos íons pode causar ao alvo, o sistema Confocal MS é alimentado com água gelada, com objetivo de resfriar tanto o alvo, para que não seja destruído, quanto os ímãs, para que não percam a magnetização.

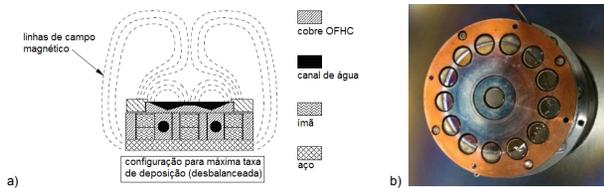


Figura 11: a) Diagrama magnético do magnetron, compilado de [6]; b) disposição dos ímãs do magnetron, e a marca deixada no cobre por excesso de calor.

Foram utilizados alvos de 2" de cobre e níquel, ambos com nível de pureza de 99,99%. O alvo de cobre era do tipo *Oxygen-Free High Thermal Conductivity* (OFHC), ou seja, cobre refinado eletroliticamente para reduzir o nível de oxigênio a menos de 0,001%. A Figura 12 apresenta dois alvos de cobre OFHC, sendo um levemente oxidado e ainda sem uso, e outro após o uso, mostrando a região principal de erosão do alvo. Esta região é onde o campo magnético é mais forte, resultando no confinamento do plasma e no aumento de energia dos íons.



Figura 12: Alvos de cobre OFHC.

A Figura 13a apresenta um diagrama interno simplificado da câmara de vácuo do Sistema Confocal MS. O diagrama mostra dois magnetrons, acionados por fontes DC independentes, apontados para o porta-amostra. A amostra fica montada no porta-amostra, e apontada para baixo. A amostra pode ser fixada no porta-amostra com fita kapton ou fita carbono, caso o processo ocorra em temperatura ambiente. Em processos de deposição que se utilize aquecimento, a amostra deve ser fixada com peça de aço. O aquecimento do porta-amostra é feito mediante emissão de radiação eletromagnética por lâmpadas de quartzo. O porta-amostra é rotacionado por um motor, acoplado magneticamente ao eixo. A altura do porta-amostra deve ser regulada manualmente, através de inspeção visual pela janela da câmara de vácuo. Traçando-se uma linha imaginária normal a partir dos magnetrons, o foco é o ponto onde essas linhas se cruzam, motivo pelo qual este equipamento é chamado confocal, e esta é a altura ideal para posicionar o porta-amostra. A Figura 13b mostra, em primeiro plano, o motor; e, em segundo plano, a manopla

para ajuste de altura do porta-amostra. O eixo do motor é acessível, sendo necessário para o posicionamento do eixo no porta-amostra, através da rotação manual.

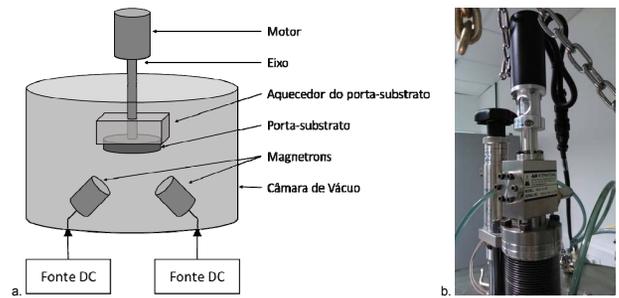


Figura 13: a) Diagrama interno simplificado da câmara; b) o motor e a manopla de ajuste de altura do porta-amostra.

Alguns dispositivos do sistema foram integrados e automatizados para trabalhar de forma coordenada, visando garantir repetibilidade de produção e facilidade de operação. O programa foi desenvolvido em LabVIEW, sendo a comunicação via protocolos Modbus/TCP e serial RS-232. Como o computador não tem portas seriais RS-232, mas tem portas USB, foram utilizados adaptadores para conversão de protocolo. A Figura 14 apresenta um diagrama de conexão entre os dispositivos integrados ao computador. A Remota MKS Macronode I/O é o único dispositivo que se comunica por protocolo Modbus/TCP, sendo responsável pela interface com o painel de operação (botões e sinaleiros), com o manifold pneumático (válvulas para atuação dos *shutters* e válvula gaveta) e com o relé de intertravamento. É a remota Macronode que executa o código, escrito em C, para intertravamento do sistema Confocal MS. O Controlador de Gases MKS 647C está conectado aos "Mass Flow", e pode ser conectado ao Transdutor de Pressão Absoluta MKS 627B Baratron, para controle de mistura de gases (o que não foi utilizado neste trabalho). O Controlador de Pressão MKS 651C controla a pressão de trabalho na câmara de vácuo, através da medida de pressão do Transdutor de Pressão Absoluta MKS 627B Baratron e da atuação na Válvula Regulador de Exaustão MKS 653B. Como a Fonte RF AJA/SEREN R301 (não usada neste trabalho) não deve ser conectada diretamente ao magnetron, ela está conectada ao Casador de Impedância AJA/SEREM AT-3 e ao Controlador do Casador de Impedância AJA/SEREN MC-2. A Fonte DC AJA/SAIREM DC-XS 750 é conectada diretamente ao magnetron, sendo necessário conectar o cabo entre a fonte e o magnetron onde o alvo desejado se encontra. Uma segunda fonte foi utilizada para codeposição, mas ela não estava integrada no programa, sendo utilizada à parte, manualmente.

O programa possibilita o controle manual ou automático do processo de deposição. No caso de controle manual, o operador controla o processo de deposição em cada etapa: níveis de pressão, vazão de gases, potência das fontes, abertura e fechamento de *shutters*, etc. O controle automático lê um arquivo onde se encontram os parâmetros do processo, e sequencialmente vai executando os passos, comandando os dispositivos, até a conclusão da deposição. A Figura 15 mostra a interface do programa de controle do

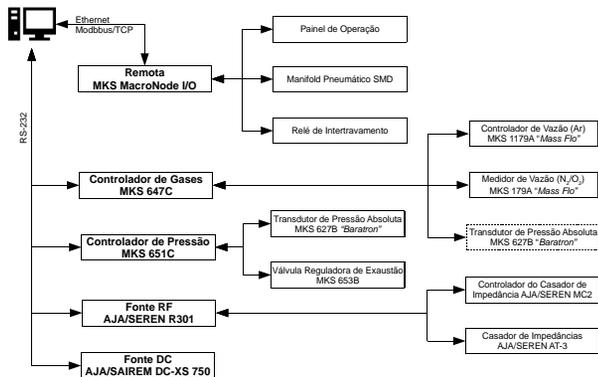


Figura 14: Diagrama de conexão entre os dispositivos e o computador.

Sistema Confocal MS. Como se pode verificar, o programa nesta versão só suportava uma única conexão com fonte DC. Por este motivo, o controle do processo de codeposição foi realizado manualmente. Uma das fontes foi controlada diretamente por esta interface, porém a segunda fonte foi operada a partir de seu painel próprio. A Figura 16 apresenta um fluxograma geral do funcionamento do programa.

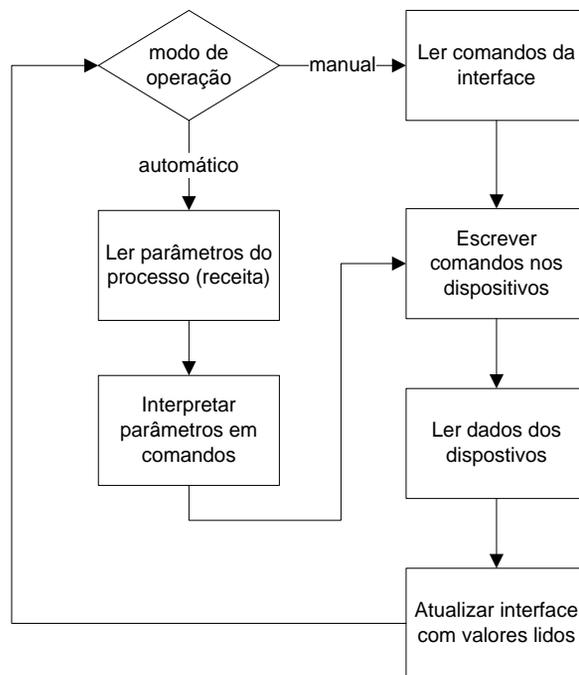


Figura 16: Diagrama geral de funcionamento do programa.

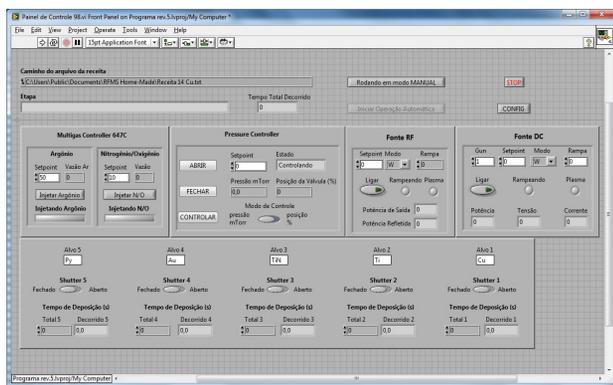


Figura 15: Interface de operação do programa do Sistema Confocal MS.

2.2. Procedimentos e Parâmetros de Deposição

O processo de deposição por *Sputtering* propriamente dito, ou seja, o arrancamento de átomos do alvo por bombardeamento iônico para deposição em um substrato, é um dos procedimentos que abrangem o uso do sistema Confocal MS. Seu uso compreende, de forma ampla, os seguintes procedimentos:

- Quebra de vácuo e abertura da tampa
- Desmontagem, limpeza e montagem das peças do magnetron
- Limpeza da câmara de vácuo
- Fechamento da tampa da câmara de vácuo

- Preparação do Sistema Confocal MS para partida das bombas de vácuo
- Preparação e limpeza do substrato, e posicionamento no porta-amostra
- Inserção do porta-amostra na câmara de vácuo
- Processo de deposição (manual ou automático)
- Remoção do porta-amostra da câmara de vácuo
- Cuidados com a amostra

“Quebrar o vácuo” é o termo usado para a equalização da pressão na câmara com a pressão atmosférica. A “quebra do vácuo” deve ser realizada através da válvula de escape de gases da *Load-Lock*. Estando a pressão da *Load-Lock* equalizada com a pressão da câmara, deve-se abrir a válvula gaveta manual que separa ambas as câmaras. Em seguida, desligam-se ambas as bombas. Após as bombas pararem completamente, deve-se abrir a válvula manual de escape de gases da *Load-Lock*, o que fará com que entre ar na câmara. Com a pressão equalizada, a tampa pode ser aberta puxando-se a corrente que passa pela roldana fixada no teto. Deve-se usar luvas nitrílicas e jaleco durante todas as intervenções feitas dentro da câmara, com o objetivo de reduzir a contaminação de gordura nas peças, o que degrada a qualidade do vácuo e insere contaminantes na câmara.

Deve-se utilizar ferramentas adequadas para a desmontagem dos magnetrons. As peças do magnetron, e o porta-amostra, precisam ser limpas com jato de microesferas de vidro, para a remoção dos diversos materiais depositados em seus usos anteriores. Em seguida, as peças devem ser lavadas com água filtrada e detergente comum. Segue-se

colocando as peças para limpeza em ultrassom por 5 minutos, inicialmente em água filtrada com detergente Dextran neutro, e depois em álcool isopropílico. O ideal é que a secagem das peças seja feita em estufa. Os magnetrons devem ser montados secos, atentando-se às orientações dos ímãs, e posicionando os alvos com cuidado, principalmente os alvos magnéticos, que podem se quebrar com o impacto causado pela forte atração dos ímãs. Os *shutters* devem ser posicionados, em seu eixo, em torno de 1mm acima da chaminé do magnetron. Para o ajuste da inclinação dos magnetrons, deve-se inclinar todos os magnetrons ao máximo, e abrir todos os *shutters*, para, em seguida, levantar cada magnetron até a posição em que nenhum *shutter* bata no magnetron adjacente.

Internamente, a câmara de vácuo está exposta a todos os processos de deposição, ficando com suas paredes sujas, impregnadas com os materiais depositados. Essa impregnação pode deteriorar a qualidade do vácuo, e ainda inserir partículas contaminantes nos filmes que estão sendo depositados. Como não é possível fazer o mesmo procedimento feito para limpar o magnetron, recomenda-se esfregar a câmara com esponja seca, seguido de limpeza com pano que não solte fiapo embebido em álcool isopropílico. Por fim, passar aspirador de pó completa a limpeza da câmara.

O fechamento da câmara de vácuo deve ser realizado, preferencialmente, por mais de uma pessoa. Deve haver um alinhamento entre a tampa e o eixo de inserção de amostras do *Load-Lock*, motivo pelo qual a tampa e a câmara têm marcações, que indicam onde a tampa deve ser posicionada. Não se deve arrastar a tampa sobre a câmara, pois isso pode degradar a qualidade do anel de vedação (*o'ring*) da tampa.

Com as peças limpas e posicionadas, e a tampa fechada, deve-se efetuar uma verificação antes de partir as bombas. Recomenda-se testar a inserção de amostras através do eixo do *Load-Lock* antes de iniciar as bombas. Caso este teste não seja positivo, deve-se levantar a tampa e reposicioná-la. Deve-se verificar que todas as condições de intertravamentos estão atendidas – ou seja, o chiller deve estar ligado (circulando água gelada pelo sistema de refrigeração), a qualidade de energia elétrica tem que estar boa (com todas as fases ativas e livre de sobretensão ou subtensão), e o botão de emergência não pode estar pressionado. Com todas essas condições atendidas, o botão de reset estará disponível para ser pressionado, e seu pressionamento energizará o sistema Confocal MS. Deve-se verificar se estão abertas ambas as válvulas, pneumática e manual, que separam a câmara de vácuo. Deve-se fechar tanto a válvula manual de escape de gases do *Load-Lock* quanto as válvulas de entrada de gases de processo. Em seguida, deve-se partir ambas as bombas, da câmara principal e do *Load-Lock*. Recomenda-se, neste ponto, ligar o aquecimento da câmara, e deixá-lo ligado por uma noite, com o objetivo de melhorar a qualidade do vácuo.

O substrato usado para toda esta prova de conceito foi o Si(100), que foi cortado através de caneta com ponta de diamante. A limpeza dos substratos foi feita por ultrassom, submersos por 5 minutos em acetona, seguido por 5 minutos submersos em água deionizada. Em seguida, os substratos são posicionados no porta-amostra. A Figura 17 demonstra como o substrato de silício é posicionado por

fixação mecânica no porta-amostra. A fixação mecânica é obrigatória quando a amostra será aquecida. Para deposição usando temperatura ambiente, pode-se usar outros meios de fixação, como fita kapton e fita carbono.



Figura 17: Porta-amostra de aço do Sistema Confocal MS.

Estando a câmara fechada e sob vácuo, a inserção de amostras é feita através do *Load-Lock*. Para fazer esta inserção, primeiramente, deve-se fechar a válvula manual que separa a *Load-Lock* da câmara de vácuo. Em seguida, deve-se comandar a frenagem da bomba da *Load-Lock*, através do painel do dispositivo T-75. Com a bomba completamente parada, deve-se abrir a válvula de escape da *Load-Lock*, para possibilitar a entrada de ar na *Load-Lock*. Com a pressão na *Load-Lock* equalizada com a pressão atmosférica, é possível abrir a tampa da *Load-Lock*. O porta-amostra deve ser posicionado voltado para baixo, sobre o eixo da *Load-Lock*. Em seguida, deve-se fechar a tampa e a válvula de escape de ar da *Load-Lock*, e partir a bomba da *Load-Lock* pelo painel do dispositivo T-75. Estando a pressão na *Load-Lock* próxima da pressão na câmara de vácuo, pode-se abrir a válvula manual que separa ambas as câmaras, possibilitando a entrada do eixo da *Load-Lock* na câmara. O porta-amostra deve ser encaixado no eixo do motor, através da conjugação entre a posição do eixo da *Load-Lock* e a altura e posição do eixo do motor. A Figura 18 mostra o outro lado do porta-amostra, onde pode ser visto o pino e o rebaixo onde entra o eixo do motor.

Quanto ao processo de deposição, algumas verificações devem ser feitas antes de seu início. O sistema Confocal MS deve estar limpo na parte interna, com os magnetrons corretamente montados, com as bombas ligadas, sob vácuo, com o porta-amostra corretamente posicionado no eixo do motor, com o eixo da *Load-Lock* recolhido, e com a válvula manual que separa *Load-Lock* da câmara de vácuo fechada. Deve-se, em seguida, colocar o porta-amostra na altura desejada para deposição, através da régua abaixo da manopla que regula a altura. Para este trabalho, o porta-amostra ficou na marca de 50mm durante todas as deposições. Para obter filmes mais homogêneos, deve-se ligar o motor para rotação do porta-amostra. Neste trabalho, foi utilizada sempre a rotação máxima. Caso a deposição deva ocorrer com o porta-amostra aquecido, este é o momento de ajustar a temperatura desejada. Ao aumentar a temperatura do porta-amostra,



Figura 18: Verso do porta-amostra, mostrando o rebaixo para a entrada do eixo do motor.

haverá uma momentânea degradação na pressão na câmara, sendo necessário aguardar a pressão de base na câmara atingir o valor desejado. Para este trabalho, a pressão de base foi abaixo de 1×10^{-7} Torr ($1,33 \times 10^{-5}$ Pascal) para todas as amostras. O sistema Confocal MS está pronto para o início do processo de deposição. O controle do processo de deposição pode ser feita de forma manual ou automática. Em ambos os casos, o controle é feito através da interface desenvolvida no LabVIEW.

Para se obter a liga desejada por codeposição, primeiro foi necessário identificar a taxa de deposição individual para os alvos de cobre e níquel, ou, a quantidade de material depositado por cada alvo quando o processo ocorre nas mesmas condições. Foram produzidas amostras de cobre e de níquel com variação em somente um dos parâmetros de deposição: a corrente elétrica das fontes DC. A taxa de deposição é a razão entre a medida de espessura das amostras (obtidas por RRX) e o tempo de deposição.

Para a produção das amostras por deposição simples (ou seja, sem ser codeposição) foi utilizada a deposição automática. Os parâmetros de processo foram inseridos em um arquivo a parte, que o programa acessa para leitura dos parâmetros durante a execução do processo de deposição automático. O programa é então comandado para rodar em modo automático. Após a conclusão do processo, as amostras são retiradas através do *Load-Lock*. Os parâmetros de processo foram:

- Tempo de deposição: 600s
- Vazão mássica de argônio: 50SCCM
- Pressão de argônio: 5mTorr (0,666 Pascal)
- Corrente elétrica das fontes DC: 100mA, 200mA, 300mA, 400mA e 500mA

Como somente um parâmetro variou entre cada uma das amostras, foram comparadas as quantidades relativas de cada elemento ao somar a espessura de cada filme produzido. A partir das taxas de deposição obtidas para a deposição de filmes de Cu e de Ni, foram definidos os parâmetros para a deposição da liga Cu-Ni. Foi

produzida uma amostra com os parâmetros adequados para a obtenção do filme com a composição relativa desejada na liga. Com esta amostra, foi possível tanto obter a taxa de deposição, e, conseqüentemente, a definição do tempo de deposição da amostra final, quanto testar o processo de codeposição, uma vez que a segunda fonte DC não estava integrada ao sistema para funcionar automaticamente, de forma coordenada com os demais componentes, tendo que ser produzida manualmente.

A amostra final usou parâmetros e procedimentos de produção diferentes. A amostra final foi produzida com o porta-amostra aquecido a 500°C , uma temperatura de recozimento próxima à encontrada na literatura [1]. Além disso, a amostra foi produzida por codeposição de cobre e níquel. Devido à temperatura elevada, o substrato de silício Si(100) foi mecanicamente fixado com peça de aço. Após a inserção do substrato na câmara de vácuo, o porta-amostra foi aquecido a 500°C através do sistema de controle de temperatura por lâmpada de quartzo, enquanto a pressão atingia nível de vácuo inferior a 1×10^{-7} Torr. Em seguida, após pressurizar a câmara a 5mTorr com Argônio, a fonte do alvo de cobre foi ligada com 100mA, enquanto a fonte do alvo de níquel foi ligada a 500mA. A deposição teve que ser feita manualmente, pois o programa do sistema Confocal MS não oferecia suporte para codeposição automática. Concluído o tempo de deposição, aguarda-se o resfriamento da amostra para em seguida removê-la pela câmara de carregamento (*Load-Lock*).

As amostras devem ser manipuladas com pinça, preferencialmente dentro da capela, e usando-se luva nitrílica durante todo o processo.

2.3. Procedimento e Parâmetros de Caracterização por RRX

Para medida da espessura dos filmes produzidos foi utilizada a técnica de refletividade de raios-x (RRX). A técnica consiste na incidência de raios-x na amostra em ângulo rasante, inferior a 3° , e medir o padrão de refletividade. As espessuras das amostras foram medidas no Laboratório de Raios-X do CBPF, com o difratômetro PANalytical X'Pert PRO, Figura 19.

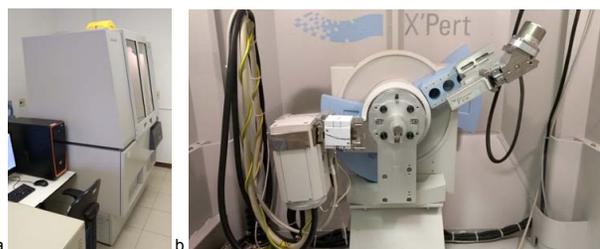


Figura 19: Difratômetro, a) vista externa, b) vista interna.

As amostras foram posicionadas no porta-amostra sobre massa de modelar, que além de ser um material macio, possibilitando o nivelamento da amostra no porta-amostra, é também um material amorfo, não inserindo erros na medida. Em seguida, as amostras foram pressionadas com lamela de vidro, visando alinhá-la com o porta-amostra. A Figura 20

mostra como a amostra é posicionada no porta-amostra do difratômetro, e como fica o porta-amostra com a massa, e com a amostra sobre a massa.



Figura 20: a) alinhamento da amostra ao porta-amostra do difratômetro; b) porta-amostra, com a massa de modelar, e com a amostra posicionada.

Com o difratômetro ligado, e com a conexão via software estabelecida, faz-se o alinhamento da amostra através de ajuste de offset. Em seguida, inicia-se a medida. Em geral, os parâmetros utilizados para medida foram de 35kV, 15mA, ângulo de incidência de 2° , ângulo de medida de 0° a 90° . A configuração óptica utilizada foi de fenda de $1/8^\circ$ no gerador de raios-x, com colimador no receptor. A Figura 21 apresenta o painel do difratômetro, o colimador e as fendas disponíveis.

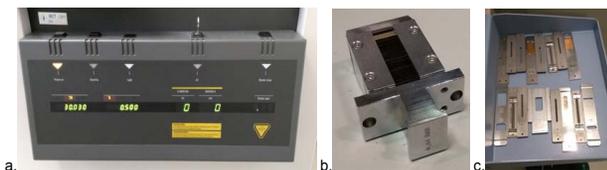


Figura 21: a) painel do difratômetro, b) colimador, c) fendas.

Após a realização das medidas das oscilações da intensidade das ondas refletidas, os dados resultantes foram processados para a obtenção da espessura. Este processamento foi realizado através do software *Easy Thickness* [7], disponível no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios-X do CBPF. A Figura 22 apresenta a interface do software *Easy Thickness*. O arquivo com os dados gerados pelo difratômetro foi convertido para arquivo com extensão .xy, que é o formato de dados que o software lê. Apesar de haver uma identificação automática dos picos, é comum ser necessário ajustar o software manualmente, geralmente devido a alguns pontos fora da curva, que podem ser atribuídos a erros de medida. O software *Easy Thickness* retorna o resultado da espessura da amostra, a partir dos valores de intensidade medido pelo difratômetro, assim como apresenta os parâmetros da equação usados para o cálculo [8].

3. RESULTADOS

Foram produzidas repetidas amostras com os mesmos procedimentos e parâmetros, alterando somente um parâmetro por vez: a corrente no magnetron. O processo de deposição de filmes foi realizado usando o programa no modo automático, e com os seguintes parâmetros: pressão de argônio em 5mTorr, altura do porta-amostra na marca dos 50mm, e tempo de deposição de 600s. A corrente

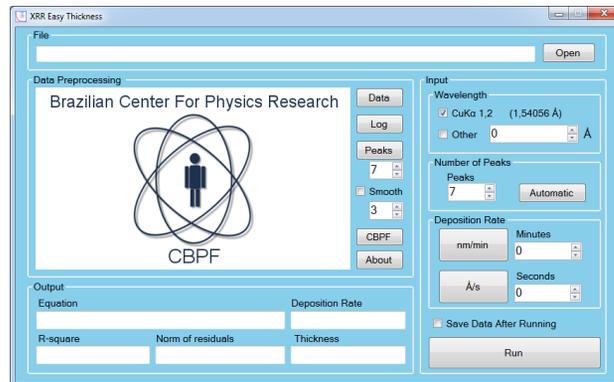


Figura 22: Interface do programa *Easy Thickness*.

no magnetron foi o único parâmetro que variou para cada amostra: 100mA, 200mA, 300mA, 400mA e 500mA. Foram feitas 5 amostras para cada um dos alvos (Cu e Ni). Como somente uma fonte DC está integrada ao programa, o cabo entre a fonte DC e o magnetron foi conectado, primeiro, no magnetron onde estava o alvo de cobre, e em seguida, no magnetron onde estava o alvo de níquel.

As amostras produzidas foram então levadas ao difratômetro para medida de espessura através da técnica de Refletividade de Raios-X (RRX). A Figura 23 mostra o software *Easy Thickness* apresentando o resultado de uma medida feita no difratômetro. O resultado apresentado é de uma medida realizada na amostra onde foi depositado um filme de níquel com os seguintes parâmetros: 500mA na fonte DC, 600s de tempo de deposição, 5mTorr de pressão, altura do porta-amostra na marca dos 50mm. A figura mostra que o software encontrou 8 picos. Ao apertar *Run*, o *Easy Thickness* executa os cálculos para fitar a curva cuja equação aparece na Figura 24. A partir do coeficiente da variável x^2 , o software calcula e apresenta a espessura do filme.

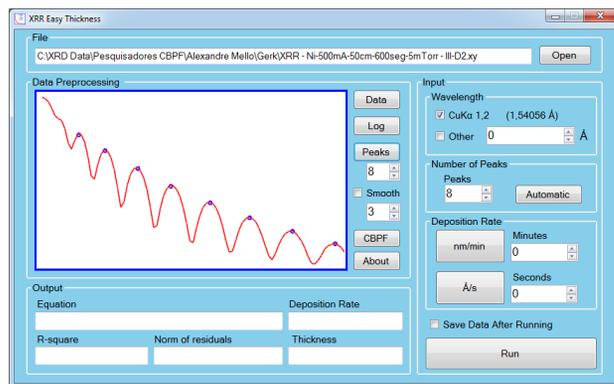


Figura 23: Software *Easy Thickness* mostrando o resultado da medida do difratômetro.

Os resultados das medidas de espessura das amostras estão apresentados na tabela 1. O gráfico da Figura 25 apresenta a relação entre corrente na fonte DC e espessura. Os resultados sugerem uma tendência de linearidade na relação entre a corrente no magnetron e a taxa de deposição, e mostram ainda que esta relação é diferente para cada um dos alvos.

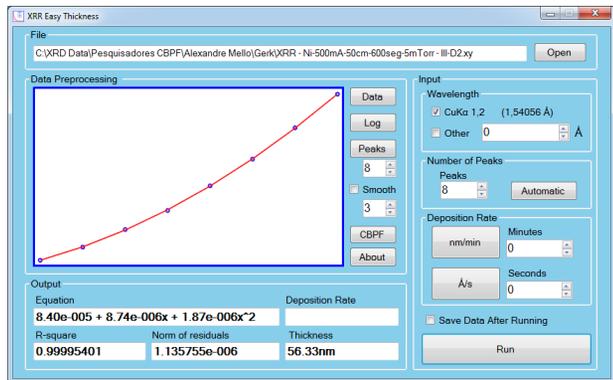


Figura 24: Software *Easy Thickness* mostrando a curva e os parâmetros do polinômio fitado, assim como a espessura do filme.

Tabela 1 – Espessura obtida para os filmes de Cu e Ni para os diferentes níveis de corrente

Corrente (mA)	Espessura (nm)		Taxa de Deposição (nm/s)	
	Cu	Ni	Cu	Ni
100	29,46	-	0,0491	-
200	61,90	18,44	0,1032	0,0307
300	98,29	27,37	0,1638	0,0456
400	142,10	45,99	0,2368	0,0766
500	-	57,08	-	0,0951

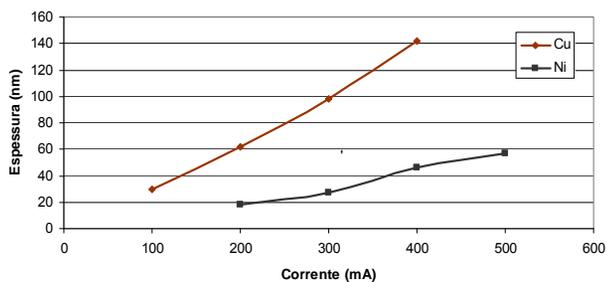


Figura 25: Gráfico de espessura x corrente para os filmes de Cu e Ni

A partir destes resultados, foram definidos os parâmetros para produção da liga por codeposição, tomando como hipótese que, ao produzir um filme por codeposição mantendo esses mesmos parâmetros, o resultado seria um filme cuja espessura é a simples soma das espessuras dos filmes produzidos separadamente. Logo, nas mesmas condições de pressão, tempo de deposição e altura do porta-amostra, usando 100mA no alvo de cobre e 500mA no alvo de níquel, espera-se a formação de um filme de 75,45nm de espessura, com composição de 60% de níquel e 40% de cobre.

Uma segunda fonte DC foi ligada em um dos magnetrons, para possibilitar a produção por codeposição no Sistema Confocal MS. A operação desta fonte DC foi realizada através de seu próprio painel, à parte do restante do sistema, e o programa foi utilizado no modo manual.

O confinamento do plasma causado pelo campo magnético produz, como efeito visual, uma pluma brilhante. Como o Sistema Confocal MS dispõe de 5 magnetrons, seus

campos magnéticos interagem, fazendo com que as plumas de plasma se dobrem. A Figura 26 mostra o plasma durante a codeposição. As correntes de plasmas, cuja pluma é o efeito visual, são resultado dos movimentos dos elétrons, que seguem as linhas de campo magnético, e não devem ser confundidas com o perfil de deposição, visto que essas correntes evidenciam o caminho das partículas carregadas, e não as partículas neutras arrancadas do alvo que serão depositadas no substrato [6].



Figura 26: Plasma gerado pelos magnetrons durante a codeposição.

A primeira amostra da liga foi produzida com 300s de codeposição, e logo levada ao difratômetro para medida de espessura. O resultado foi a obtenção de uma amostra com 42nm de espessura, logo, a taxa de deposição foi de 0,14nm/s. Os objetivos desta primeira amostra eram, primeiro, verificar se a codeposição estava funcionando, visto que o processo teve que ser feito manualmente, desconectado do sistema de automação; e, segundo, calibrar a taxa de deposição.

Para a produção da amostra final foram mantidos os mesmos parâmetros, porém com duas exceções. A primeira exceção é que o tempo de deposição foi aumentado para 6000s (1h40min), com o objetivo de obter-se uma espessura em torno de 840nm, estando dentro da faixa de medida do EDS. A segunda exceção é que a deposição foi realizada com o porta-amostra aquecido a 500°C. Tanto o cobre quanto o níquel, cuja mistura forma uma solução sólida, não evaporam nesta temperatura e pressão, pois estão abaixo da pressão de vapor [9]. O aquecimento do porta-amostra teve como objetivo garantir a formação de um filme homogêneo, com formação cristalina cúbica de face centrada (CFC), evitando a formação de ilhas (*clusters*) de deposição.

A Figura 27 mostra uma foto da amostra final. As duas listras horizontais são regiões de sombra criadas pelo porta-amostra, onde não houve deposição.

A amostra final foi levada ao Microscópio Eletrônico de Varredura JSM-7100F, para medição de composição elementar pela técnica de EDS. A Figura 28 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura, em conjunto com o mapeamento por EDS, obtida da amostra final. O mapeamento por EDS foi feito em uma área 25×25 μm² da



Figura 27: Amostra final, substrato de Si(100) depositado com a liga Cu-Ni por codeposição.

amostra, utilizando uma diferença de potencial 15 kV para aceleração dos elétrons. Pode-se observar que os elementos Cu e Ni estão distribuídos uniformemente no filme fino e que não se formaram ilhas (*clusters*) de nenhum dos dois elementos. A Figura 28 aponta ainda dois (*Spectrum 5* e *Spectrum 6*) dos diferentes locais onde foram obtidos espectros de EDS pontuais, apresentados nas Figuras 29 e 30. Os espectros evidenciam, com similaridade nos resultados, que a amostra apresenta os elementos Cu e Ni de forma homogênea, e em uma proporção aproximada de 60% de Cu e 40% de Ni, conforme esperado. O pico mais alto, referente ao silício, indica que a espessura da amostra ficou fina demais.

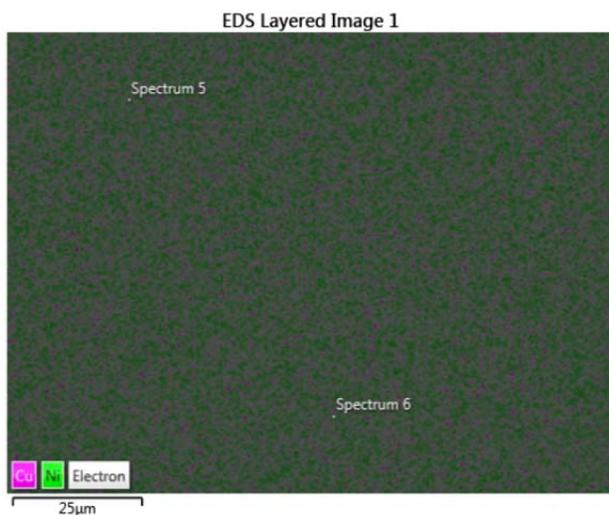


Figura 28: Imagem de MEV com EDS da amostra final.

4. CONCLUSÕES

A partir da deposição de uma liga de cobre e níquel, usada como prova de conceito, ficou demonstrado que o

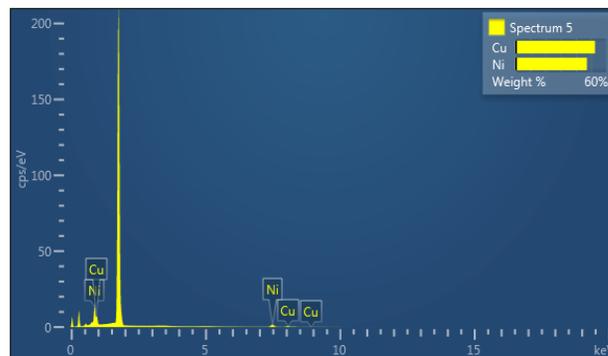


Figura 29: EDS Pontual na posição *Spectrum 5* indicada na Figura 29.

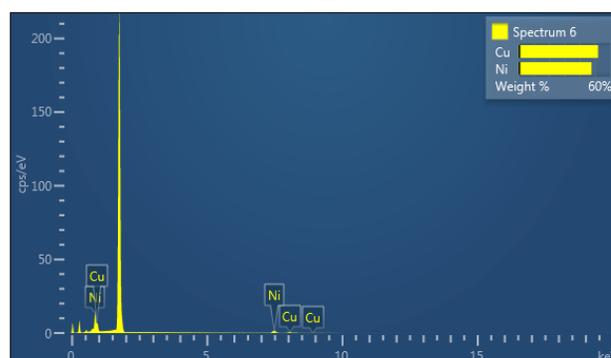


Figura 30: EDS Pontual na posição *Spectrum 6* indicada na Figura 29.

sistema confocal de *magnetron sputtering* (Confocal MS) desenvolvido no CBPF é capaz de produzir filmes por codeposição com composição relativa controlada. Portanto, o objetivo deste trabalho foi alcançado.

O método utilizado para a produção da liga se mostrou válido. O método se baseou na hipótese de que, mantendo-se as mesmas condições, e variando somente a corrente nas fontes DC, a soma das deposições independentes seria igual à deposição total, o que possibilita o controle da composição relativa.

A análise de EDS da amostra final mostrou a presença de cobre e níquel nas proporções esperadas, uniformemente distribuídas, sem a formação de *clusters* de nenhum dos dois elementos, sendo, portanto, um filme homogêneo. Este resultado mostrou ainda que o aquecimento do porta-amostra para a produção da amostra final não teve impacto significativo na composição relativa da liga cobre-níquel, conforme esperado, uma vez que cobre e níquel formam uma solução sólida que não evapora na temperatura e pressão usadas no processo.

Mais amostras poderiam ter sido produzidas para melhor caracterização do sistema. Poderia também ter sido produzida uma amostra por codeposição com o porta-amostra aquecido a 500°C, para fins de comparação de taxa de deposição. Também poderia ter sido produzida uma amostra similar à amostra final, porém sem aquecimento, para comparação da morfologia do filme produzido em temperatura ambiente e aquecido a 500°C. Entretanto,

a produção de uma única amostra com características próximas às esperadas já foi suficiente para validar a capacidade do sistema em produzir amostras, com composição relativa controlada, por codeposição.

O sistema pode ser melhorado, integrando-se a segunda fonte DC e os componentes de aquecimento do porta-amostra ao programa de controle e automação. Possibilitando, desta forma, a realização do processo de codeposição, e de aquecimento do porta-amostra, de forma automática, alcançando maior repetibilidade do processo e maior facilidade de operação.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos àqueles cujas contribuições tornaram este trabalho possível: todos que participaram da montagem do

Sistema Confocal MS, o CNPq e o Programa de Capacitação Institucional, a CAPES, a FAPERJ, a FINEP, e o Laboratório de Nanotecnologia do CBPF – LABNANO. Agradecemos ainda à Karolina Oliveira Moura, Wesley Brito Jalil da Fonseca e Richard Javier Caraballo Vivas, que estavam pesquisando o uso de filmes de liga Cu-Ni para aplicações em hipertermia. Em especial, Karolina foi responsável por operar, e gerar os resultados, do EDS – um equipamento do LABNANO.

-
- [1] A. Kuznetsov, V. Leontiev, V. Brukvin, G. Vorozhtsov, B. Kogan, O. Shlyakhtin, A. Yunin, O. Tsybin, O. Kuznetsov, *Local radiofrequency-induced hyperthermia using CuNi nanoparticles with therapeutically suitable Curie temperature*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 311, 197–203, 2007.
- [2] M. Ohring. *The Material Science of Thin Films*. Academic Press. StateplaceNew York, 1992.
- [3] A. Mello. *Instrumentação para Produção e Caracterização de Filmes Finos Nanoestruturados*. Dissertação de Mestrado em Física, CBPF, Rio de Janeiro, 2002.
- [4] M. Yasaka. *X-ray thin-film measurement techniques*. The Rigaku Journal, 26(2), 2010.
- [5] A. Mello. *Filmes Finos Cristalinos de Hidroxiapatita: Uma Abordagem Original com Magnetron Sputtering de Alvos Opostos*. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais, IME, Rio de Janeiro, 2007.
- [6] AJA International. *A300 Series, A3CV & CTM Magnetron Sputering Sources Installation & Operation Manual*. Dissertação de Mestrado em Física. CBPF, Rio de Janeiro, 2014.
- [7] A. Mello, H. Sendão, R. Ospina, E. Meza. *XRR Easy Thickness: Para o cálculo automático da espessura de filmes finos pela técnica de Refletividade de Raios X através da identificação e ajuste dos picos de reflexão*. BR51201300142-3. Depósito: 27/03/2013.
- [8] Henrique Sendão de Mello. *Instrumentação e automação de um sistema de RF Magnetron Sputtering para produção de recobrimentos Nanoestruturados*. CBPF. 2014.
- [9] Vapor Pressures of the Chemical Elements. Disponível em: <www.powerstream.com/vapor-pressure.ht>. Acesso em set/2019.