

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE NBN POR
MAGNETRON SPUTTERING REATIVO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Paloma Boeck Souza

Santa Maria, RS, Brasil

2013

CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE NBN POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

por

Paloma Boeck Souza

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**.

Orientador: Prof. Luiz Fernando Schelp Dr.

Santa Maria, RS, Brasil

2013

©2013

Todos os direitos autorais reservados a Paloma Boeck Souza. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor.

Endereço: Avenida Roraima, 1000. Prédio 13. Sala 1211., Bairro Camobi, Santa Maria, RS, 97.105-900

Fone: 55 32208618; Celular: +55 (55) 96749592;

Endereço Eletrônico: paloma.boeck@gmail.com

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE NBN POR MAGNETRON
SPUTTERING REATIVO**

elaborada por
Paloma Boeck Souza

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

**Luiz Fernando Schelp Dr. ,
(Presidente/Orientador)**

Frank Missel, Dr. (UCS)

Alexandre da Cas Viegas, Dr. (UFSC)

Santa Maria, 18 de Fevereiro de 2013

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE NBN POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

AUTOR: PALOMA BOECK SOUZA
ORIENTADOR: LUIZ FERNANDO SCHELP DR.

Local da Defesa e Data: Santa Maria, 18 de Fevereiro de 2013.

Nas últimas décadas, têm sido propostas e implementadas muitas aplicações para filmes finos de nitreto de nióbio. Na fase cúbica $\delta - NbN$, o material na sua forma bulk apresenta T_c de transição supercondutora próxima a 17 K, o qual é de longe muito maior do que os valores encontrados para outros supercondutores normais (BCS). É, proveitoso, por exemplo, para junções túnel Josephson. Mais recentemente, outras fases também têm sido foco de interesse, como a hexagonal $\delta' - NbN$. A dureza e resistência à corrosão química fazem deste material bem equipado para melhoramento mecânico de superfícies. A preparação de filmes finos de nitretos de nióbio por PVD não é uma tarefa trivial. Estequiometria, estrutura cristalina e morfologia dos filmes resultantes são fortemente afetadas pelas condições de deposição. E, mesmo um modelo qualitativo para os mecanismos de crescimento do nitreto de nióbio ainda está faltando. Neste trabalho estudamos o efeito de alguns parâmetros sobre as propriedades estruturais e morfológicas de filmes finos de NbN. As amostras foram produzidas por magnetron sputtering reativo com diferentes pressões parciais de nitrogênio, temperaturas do substrato, voltagem bias e tempos de deposição. Os resultados mostraram que sem bias aplicado são obtidos filmes finos de NbN na fase cúbica, com ou sem aquecimento do substrato, quando a pressão parcial de N_2 na atmosfera reativa está entre 13 e 25%. Filmes produzidos com 17% de N_2 estão preferencialmente orientados na direção (200) e sua textura é aumentada por aquecimento do substrato. A análise dos resultados em duas amostras com diferentes espessuras indicou claramente que, para NbN cúbico, o crescimento é notavelmente diferente nas direções (111) e (200). Um possível mecanismo capaz de explicar esta diferença é proposto neste trabalho. O efeito significativo da aplicação do bias foi induzir a estrutura hexagonal $\delta' - NbN$ mesmo para voltagens pequenas como -10 V. Estes filmes apresentam valores de densidade maiores do que para os filmes com fase cúbica, sendo a maior densidade alcançada para -70 V de bias. Todas amostras depositadas com aplicação de bias apresentaram estresse compressivo e tamanho de grãos pequeno. As conexões entre estresse, tamanho de grão e densidade são apresentados e discutidos. Em resumo, identificamos um grupo de parâmetros chave que tornam possível a deposição de filmes finos de NbN por magnetron sputtering reativo, seja para supercondutividade seja para aplicações tribológicas.

Palavras-chave: estrutura cristalográfica, raios x, textura, tamanho médio de grãos, NbN.

ABSTRACT

Master's Dissertation

Programa de Pós-Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

GROWTH OF NBN THIN FILMS BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

AUTHOR: PALOMA BOECK SOUZA

ADVISOR: LUIZ FERNANDO SCHELP DR.

Place and Date: Santa Maria, February 18th, 2013.

In the last decades, several applications of niobium nitride thin films has been proposed or effectively implemented. In the cubic $\delta - NbN$ phase, the bulk material presents a T_c for the superconducting transition near 17 K, what is far larger than those found in other normal (BCS) superconductors and useful in, for example, Josephson tunnel junctions. More recently, other phases have been also focus of interest, like the hexagonal $\delta' - NbN$ phase. The hardness and resistance to chemical corrosion make this material well fitted for mechanically improved surface. Thin film preparation or deposition of niobium nitrides by physical methods (PVD) is not a trivial task. Stoichiometry, crystal structure and morphology of the resulting films are strongly affected by the deposition conditions, and even a qualitative model for the growth mechanisms of niobium nitride is still lacking. In this work we have studied the effect of some parameters on the structural and morphologic properties of NbN thin films. The samples have been produced by reactive magnetron sputtering for different nitrogen partial pressures, substrate temperatures, bias voltages and deposition times. The crystallographic structure, preferred orientations, grain sizes and surface roughness were established by XR diffraction and, for some samples, atomic force microscopy. The results have shown that without bias voltage cubic NbN thin films are obtained, with or without substrate heating, when the partial pressure of N₂ in the reactive atmosphere is between 13 and 25 %. Films produced with 17 % N₂ are preferentially oriented in the $\langle 200 \rangle$ direction and this texture is enhanced by substrate heating. The analysis of the results in two samples with different thickness clearly indicates that for cubic NbN, the growth is remarkable different in the $\langle 111 \rangle$ and $\langle 200 \rangle$ directions. A possible mechanism to explain this difference is presented. The main effect of the voltage bias was to induce a hexagonal $\delta' - NbN$ structure even for voltages as low as -10 V. These films present larger densities values than those found in the films with cubic phase, being the highest density achieved with -70V bias. All samples deposited with bias present a compressive stress and small grain size. The connections between stress, grain size and density are presented and discussed. In summary, we have identified a group of key parameters that makes possible the deposition of NbN thin films by reactive magnetron sputtering, either for superconductivity or tribological applications.

Keywords: cristallographic structure, x rays, texture, average grain size, NbN.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Geometria da colisões de moléculas [1].	16
FIGURA 2.2	Energia potencial molecular [1].	17
FIGURA 2.3	Energia potencial da molécula em função da distância ao substrato [1].	18
FIGURA 2.4	(a)Energia potencial ao longo do eixo x da superfície; (b)Sítios de adsorção [1]. . . .	23
FIGURA 2.5	Modos básicos de crescimento de ilhas. De cima para baixo, modo Volmer-Weber, Frank-van der Merwe e Stranski-Krastanov [2].	29
FIGURA 2.6	Esquema do processo atômico básico na superfície do substrato durante a deposição [2].	30
FIGURA 2.7	Variação da energia livre como função do tamanho do núcleo ou cluster estável [2]. .	32
FIGURA 2.8	Densidade de núcleos para diferentes temperaturas. Onde $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$ [2]. .	39
FIGURA 2.9	Valores de p e E para diferentes regimes de condensação[2].	39
FIGURA 2.10	Coalescência de ilhas devido (a)amadurecimento de Ostwald, (b)sinterização e (c)migração de clusters [2].	40
FIGURA 2.11	Modelos de zonas de Movchan e Demchishan [3].	45
FIGURA 2.12	Modelo de zonas de Thornton [3].	45
FIGURA 2.13	Modelo de zonas de Thornton para Ni, Cu, Au, Al, Pt, Pb/In, W, Cr, Ti e Co [2]. . .	46
FIGURA 2.14	Tabela de zonas onde (E) se refere a deposições por evaporação e (S) deposições por sputtering [2].	47
FIGURA 2.15	Representação da regra da tangente para filmes com morfologia colunar [2]. . . .	48
FIGURA 3.1	Estrutura para a fase $\delta - NbN$ [4]	50
FIGURA 3.2	Estrutura para a fase $\delta' - NbN$ [4].	50
FIGURA 3.3	Tabela de fases para NbN [5].	50
FIGURA 3.4	Diagrama isobárico de fases do NbN [5].	51

FIGURA 3.5	Imagem SEM de um filme de NbN contendo a fase cúbica δ e hexagonal δ' [6].	54
FIGURA 4.1	Figura representativa do sistema de sputtering utilizado no LMMM.	56
FIGURA 4.2	Foto do porta substratos utilizado para deposições com "bias" aplicado.	58
FIGURA 4.3	Foto do equipamento de raios x Brüker D8-Advance do LMMM.	60
FIGURA 4.4	Imagem representativa do sistema de funcionamento AFM.	63
FIGURA 4.5	Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas.	65
FIGURA 5.1	Difratogramas de filmes depositados com atmosfera reativa de nitrogênio com pressões parciais de 13, 17, 20 e 23 %. Todos sobre silício (100), com potência de 100 W DC, pressão de trabalho de 2,3 mTorr e tempo de deposição de 60 minutos.	67
FIGURA 5.2	Tamanho de grão com orientação preferencial (200) em função da porcentagem de nitrogênio determinado pela largura de meia altura a partir da equação de Debye-Scherrer.	68
FIGURA 5.3	Difratogramas de amostras com 17% de nitrogênio, sem aquecimento "in situ" em preto e com aquecimento de 400° C em vermelho. Também está apresentado em azul a ficha padrão do pó 088-2404 para estrutura cúbica do NbN.	70
FIGURA 5.4	Medidas de resistência em função da temperatura realizadas na UFSCAR pela Prof(a). Ana Augusta Oliveira. Em vermelho é apresentada a medida do filme submetido a aquecimento "in situ" e em preto a medida da amostra padrão. Valores de T_c foram de 16,4 K para a amostra aquecida e 10,32 K para a "amostra de referência".	71
FIGURA 5.5	Difratogramas dos filmes depositados com 17% de nitrogênio, sem aquecimento "in situ" e submetidos a bias aplicado de -10, -20, -30, -70, -100 e -150 V. Em azul estão indicadas as posições, segundo a ficha padrão NbN hexagonal simples 065-3417, dos picos de interesse.	72
FIGURA 5.6	Ficha padrão de difração para o NbN hexagonal simples 065-3417 apenas para o intervalo de interesse.	73
FIGURA 5.7	Região do ângulo de reflexão externa total para as medidas de raios x a baixos ângulos dos filmes com bias negativo de 10, 20, 30, 70, 100 e 150 V.	75
FIGURA 5.8	Densidade dos filmes em função do bias aplicado, a linha representa apenas uma guia para os olhos.	75
FIGURA 5.9	Imagens 2D e 3D de microscopia de força atômica, realizadas no laboratório de Magnetismo da UFRGS, para o filme submetido a 0 V de bias e a -20 V. Valores de rugosidade são de 11,8 e 2,21 nm para os filmes produzidos a 0 e -20 V respectivamente.	76

FIGURA 5.10 Difractogramas das amostras produzidas com 17% de nitrogênio depositadas por 6 minutos. De cima para baixo: depositada a temperatura ambiente espessura de 994 Å; aquecida "in situ" a 400°C com 1021 Å de espessura; aquecida "in situ" a 400°C e tratada "ex situ" por 54 minutos a 400°C com 1189 Å de espessura; e depositada a temperatura ambiente com aplicação de bias de -10 V. Também é apresentada a ficha padrão 088-2404 para o NbN na fase cúbica. . . 77

FIGURA 5.11 Difractogramas de raios x a baixos ângulos para amostras produzidas sob aquecimento "in situ" de 400°C, com espessura de 994 Å; com aquecimento "in situ" e tratamento "ex situ" de 400°C, com espessura de 1021 Å; e amostra depositada sem aquecimento com 1189 Å de espessura. 79

SUMÁRIO

1	Introdução e motivações	12
2	Estágios do crescimento de filmes finos	14
2.1	Adsorção	14
2.2	Difusão superficial	22
2.3	Nucleação	28
2.3.1	Teoria da Capilaridade	29
2.3.2	Processo Atomístico de Nucleação	35
2.3.3	Modelo cinético da nucleação	36
2.4	Coalescência e depleção	39
2.4.1	Amadurecimento de Ostwald	40
2.4.2	Sinterização	42
2.4.3	Migração de Clusters	43
2.5	Modelo de zonas para filmes finos por evaporação e sputtering	44
2.6	Estrutura colunar	46
3	Nitreto de nióbio	49
4	Procedimentos experimentais	55
4.1	Produção dos filmes por magnetron sputtering reativo	55
4.2	Caracterização estrutural por difração de raios x	59
4.2.1	Raios x a altos ângulos	59
4.2.2	Reflectividade	61

4.3	Microscopia de força atômica	63
5	Resultados	66
6	Conclusões	80
7	Perspectivas	83
	Referências	84
	Apêndice A - Apêndice 1	86
A.1	Apêndice 1	86

1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÕES

Na década de 60 houve grande interesse na fabricação de Nitreto de Nióbio na forma de filmes finos devido sua alta temperatura de transição T_c , excelente combinação $J_c - H$ e sua natureza refratária robusta. Essas características o tornavam um bom candidato para utilização como eletrodos em junções túnel Josephson. Essas junções podiam ser aplicadas largamente em aparelhos tais como supercondutores de interferência quântica (SQUID's) usados para detecção de campo magnético. Para isto era necessária a produção de filmes com alto T_c , baixa resistividade e espessuras da ordem de Ângstrons, o que torna a busca mais difícil já que quanto menos espesso o filme menor é seu T_c [7]. Houve então uma corrida para a produção destes filmes a temperatura ambiente já que elevadas temperaturas de deposição poderiam degradar as propriedades da deposição das camadas anteriores [8, 9]. Na década de 80 [9, 10] mostrou-se que filmes com altos T_c 's se encontravam na fase cúbica e preferencialmente orientados na direção (200). Outra utilização destes filmes seria como revestimento de fibras de carbono para cabos supercondutores. O NbN se mostrou também bom candidato para substituir ressonadores de Nb usados para a produção de altos campos devido à queda exponencial da resistência de sua superfície com altos T_c 's. Em sua estrutura cúbica ele não é sensível à radiação e possui grande estabilidade em contato com gases como CO_2 , O_2 e ar. Atualmente essas vantagens fazem dele grande candidato para detetores de radiação [11] para frequências de terahertz e tecnologia de informação quântica.

Mais recentemente as propriedades tribológicas do NbN vêm despertando grande interesse. Essas propriedades, como dureza e expansão térmica compatível com o aço, fazem do NbN um material de grande potencial tecnológico. Boas propriedades mecânicas acompanhadas de estabilidade química, resistência a desgaste, alto ponto de derretimento e alta condutividade elétrica fazem dele um material adequado para revestimentos de proteção em turbinas, espaçonaves e ferramentas. Em meados do anos 2000 [12, 13] associou-se à filmes com a presença da fase hexagonal os maiores valores de dureza e rigidez, e menores valores para o desgaste.

Inúmeros sistemas já foram utilizados para produzir filmes finos de NbN, dentre eles

magnetron sputtering reativo (dc e rf), deposição assistida por feixe de íons, deposição por laser pulsado, dentre outras. A evolução cristalográfica do filme depende diretamente de parâmetros de deposição tais como pressão parcial de nitrogênio, temperatura a que o substrato é submetido, bias aplicado ao substrato e até mesmo o substrato utilizado. Estes substratos variam bastante, sendo os mais utilizados silício, safira, vidro, aço inoxidável e quartzo.

Como ocorre com praticamente todos os materiais, a escolha do sistema de deposição, dos parâmetros de deposição ou do substrato adotado dependem muito do resultado final que se deseja. No caso do NbN esta escolha é particularmente crítica, pois pequenas variações em alguns parâmetros levam a mudanças drásticas no resultado obtido. Esta sensibilidade do NbN com os parâmetros de preparação faz, por um lado, com que a deposição controlada de NbN seja difícil. Por outro, torna o NbN um material útil para avaliar alguns dos mecanismos de crescimento presentes. A construção de modelos gerais para o processo de deposição de filmes, ou seja, a previsão de quais serão as características estruturais (fases) e morfológicas (tamanho médio de grãos, formação ou não de estruturas colunares) geradas para cada conjunto específico de parâmetros de deposição é uma tarefa difícil, senão impossível. Isto porque a acumulação do material sobre o substrato envolve um grande número de fenômenos físicos (sucessivos ou simultâneos) que ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico. Na prática a obtenção de filmes com as características almejadas é, quase sempre, feita pelo método de tentativa e erro. Uma compreensão, mesmo que parcial e qualitativa, de como alguns parâmetros atuam no crescimento é, portanto, útil.

Os objetivos e metas deste trabalho foram:

-Estabelecer os efeitos de alguns parâmetros de deposição (pressão parcial de nitrogênio, temperatura do substrato e aplicação de uma voltagem ao substrato) sobre a estrutura cristalográfica, textura e morfologia nos filmes finos de NbN depositados por magnetron sputtering;

-A partir disto, estabelecer regras para a escolha dos parâmetros adequados para filmes finos com alto T_c ou de alta dureza.

2 ESTÁGIOS DO CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

2.1 Adsorção

Moléculas em gases estão continuamente colidindo randomicamente umas com as outras e com as superfícies do reservatório. A troca de energia que ocorre durante essas colisões levam a uma distribuição de velocidade molecular de equilíbrio dada pela equação de Maxwell-Boltzmann

$$\frac{dN/dc}{N} = 4\pi c^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mc^2}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

onde N é o número total de moléculas na distribuição, c a velocidade molecular (m/s), dN/dc o número diferencial de moléculas dN com velocidade diferencial dc, m a massa molecular (Kg), k_B a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e T a temperatura absoluta (K).

Todas partículas possuem vários modos ou graus de liberdade de energia armazenada. Em ordem crescente de espaçamento entre os níveis quantizados para moléculas, estão os modos translacional, rotacional, vibracional e eletrônico. Uma excitação eletrônica exige a maior quantidade de energia para alcançar o primeiro estado acima do estado neutro. Para isto são necessárias altas temperaturas ou uma fonte de partículas de alta energia. Em plasmas as energias vibracional e eletrônica são as mais importantes. Excitação rotacional normalmente aumenta com a temperatura e isto afeta a capacidade de aquecimento do gás. Excitação translacional é a que exige menor energia e sua distribuição pode ser considerada como um contínuo para temperaturas relativamente baixas.

Existem três graus de liberdade para a energia translacional correspondendo às três direções ortogonais de velocidade. A velocidade total, \vec{v} , de uma molécula é o vetor soma dessas três componentes. A magnitude absoluta de \vec{v} chamada velocidade molecular, c, é uma quantidade escalar que representa a magnitude de \vec{v} independente da direção. A quantidade c traça uma

superfície esférica de raio c conforme \vec{v} muda de direção. A energia molecular do grau de liberdade em x é dada por

$$\epsilon_{tx} = \frac{1}{2}mv_x^2 \quad (2.2)$$

Em equilíbrio térmico sabe-se da estatística de Boltzmann que, para cada grau de liberdade, a probabilidade de achar uma molécula no nível de energia ϵ é exponencialmente distribuída de acordo com $\exp(-\epsilon/k_B T)$. Esta distribuição dá o número máximo de modos de arranjar um grupo de moléculas em níveis quânticos afim de obter a mesma energia total para o grupo. Cada um dos três graus de liberdade de energia translacional é distribuído desta forma. O produto destes termos é responsável pelo termo exponencial na equação 2.1. A probabilidade de achar uma molécula com velocidade c e energia $(1/2)mc^2$ será proporcional ao número de modos de distribuir a energia entre as componentes x , y e z . Isto é, esta probabilidade é proporcional a uma "degenerescência" da energia translacional. Essa degenerescência é proporcional à área da superfície esférica c , $4\pi c^2$, que é o primeiro termo da equação 2.1. O termo do meio da equação é o fator de normalização que faz a integral sobre todas velocidades ir para um.

E a velocidade média das moléculas dentro do gás é dada

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (2.3)$$

onde $m = M/N_A$, M é a massa molar e N_A o número de Avogadro.

O fluxo de colisões moleculares com a superfície de contato é determinante para a taxa de deposição de um filme [1]. É possível calcular essa taxa utilizando a geometria da figura 2.1. Nela uma molécula localizada no ponto A é mostrada se movendo com uma velocidade \vec{v} e com um ângulo θ em relação à normal. Em média metade das moléculas possuem valor positivo da componente v_x da velocidade na direção da superfície. Então, para um dado valor de v_x , o fluxo de colisões moleculares (moléc/m².s) com a superfície deve ser

$$J_i = \frac{1}{2}nv_x \quad (2.4)$$

onde n é a concentração molecular (moléc/m³).

O valor médio de v_x , com θ variando de 0 a 90 graus, é dado considerando que as moléculas que se originam no ponto A e que tem componente positiva de v_x devem passar através do hemisfério de raio unitário que possui sua origem em A. Para um movimento aleatório o mesmo

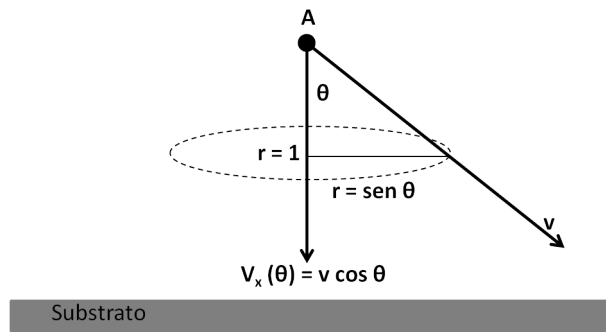


Figura 2.1: Geometria da colisões de moléculas [1].

fluxo molecular irá passar através de toda área diferencial da superfície deste hemisfério. Para um ângulo θ , a componente x da velocidade é dada por $v_x(\theta) = v \cos(\theta)$. Moléculas viajando passam através desse círculo pontilhado, o qual tem circunferência de $2\pi \sin \theta$ e área diferencial de $2\pi \sin \theta d\theta$. Integrando sobre o hemisfério e normalizando através da divisão pela área do hemisfério obtém-se o valor médio de v_x

$$\bar{v}_x = \frac{\int v_x(\theta) dA}{\int dA} \quad (2.5)$$

$$\bar{v}_x = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} (v \cos \theta)(2\pi \sin \theta) d\theta \quad (2.6)$$

$$\bar{v}_x = v \cdot \frac{1}{2} \sin^2 \theta \Big|_0^{\pi/2} \quad (2.7)$$

$$\bar{v}_x = \frac{1}{2} v. \quad (2.8)$$

Substituindo este resultado em 2.4 tem-se

$$J_i = \frac{1}{4} n v \quad (2.9)$$

Para a distribuição de Maxwell- Boltzmann, a média de velocidades v pode ser substituída por c , já que ambas quantidades possuem mesma magnitude de velocidade molecular. Assim,

$$J_i = \frac{1}{4} n \bar{c} \quad (2.10)$$

Os átomos e moléculas que impactam devem primeiro ser adsorvidos pela superfície do substrato. Ao chegar a algumas distâncias interatômicas da superfície, uma molécula advinda

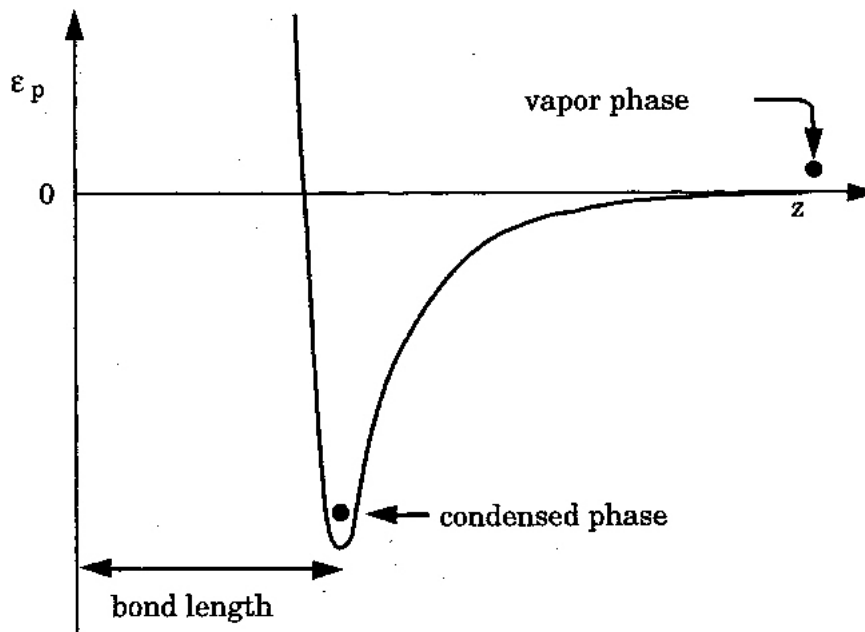


Figura 2.2: Energia potencial molecular [1].

do vapor, começará a sentir uma atração devido a interação com as moléculas da superfície. Isto acontece mesmo com moléculas simétricas e com gases inertes. Mesmo nenhum deles tendo momento de dipolo, eles atuam como dipolos oscilantes criando um momento de dipolo induzido, ou seja, forças de Van der Waals. Já moléculas polares, tendo momento de dipolo permanentes, são atraídas mais fortemente.

A molécula começa a ser atraída segundo o potencial da figura 2.2, acelera em direção à superfície até que passa pela parte mais baixa da curva e é repelida para valores pequenos de z , resultante da repulsão entre os núcleos de formação. Se com o impacto a maior parte da componente perpendicular do momento da molécula for dissipada, ela não conseguirá escapar do potencial mesmo sendo repelida pela superfície, embora ela ainda seja capaz de migrar ao longo da superfície. Esta molécula está presa em um fraco estado de adsorção conhecido como adsorção física.

Passado algum tempo a molécula pode se desorver ou pode interagir com outras moléculas ou átomos através da formação de ligações químicas, estágio este que é conhecido como adsorção química. A adsorção química envolve o compartilhamento de elétrons em novos níveis orbitais e é muito mais forte que adsorção física, a qual só envolve interações de dipolo. Quando ambos estágios ocorrem simultaneamente a adsorção física é chamada de estágio precursor.

Como exemplo, considerando uma molécula diatômica Y_2 sendo adsorvida e então dissociada quimicamente em dois átomos Y . Pode-se ver na figura 2.3 o diagrama da energia

A reação direta entre espécies que estão chegando à superfície e a superfície é conhecida como mecanismo de Eley-Rideal, enquanto que a reação entre espécies da superfície é chamada de mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [1]. Existem duas formas do vapor chegar à superfície tendo um E_p maior que zero: moléculas gasosas tem seu E_p aumentado quando são dissociadas e, sólidos e líquidos tem seu E_p aumentado por evaporação. Um exemplo é a deposição por sputtering onde os espécies possuem E_p muito maior que zero já que o material a ser depositado foi evaporado.

A competição entre a quantidade de espécies adsorvidas e dessorvidas resulta em uma taxa média de quimissorção cujo comportamento será descrito a seguir. A equação para a taxa de uma reação química, ou seja, a taxa sendo proporcional à concentração de um reagente é dada por

$$R_k = k_k n_s = k_k n_{so} \Theta \quad (2.11)$$

onde R_k é a taxa da k-ésima reação na superfície por unidade de área ($\text{moléc}/\text{cm}^2.\text{s}$), k_k uma constante de taxa (s^{-1}), n_s a concentração do reagente na superfície ($\text{moléc}/\text{cm}^2$), n_{so} a concentração da monocamada superficial ($\text{moléc}/\text{cm}^2$) e Θ a fração da superfície coberta pelo reagente.

A constante de taxa k_k segue a equação

$$k_k = v_{ok} e^{-\frac{E_k}{k_B N_A T}} \quad (2.12)$$

onde v_{ok} é o fator de frequência ou fator pré-exponencial e E_k a energia de ativação da reação (KJ/mol).

Considera-se que a concentração de reagente na superfície, n_s , é constante com o tempo e que com o tempo ocorre somente a sequência: estado precursor - reação de quimissorção, e não o contrário. Na prática o contrário só ocorre quando a temperatura T da superfície é tão alta que o filme começa a se decompor.

A equação fundamental para o balanço de massa quando um gás é introduzido dentro da câmara de deposição é

$$\text{entrada de gás} + \text{geração} = \text{saída de gás} + \text{acumulação}$$

isto é, qualquer massa introduzida na câmara deve formar algo ou sair da câmara.

A equação para o balanço de massa para o estado precursor é

$$J_i\delta(1 - \Theta) = R_r + R_d \quad (2.13)$$

ou

$$J_i\delta(1 - \Theta) = (k_r + k_d)n_{so}\Theta \quad (2.14)$$

onde J_i é o fluxo de moléculas colidindo (moléc/cm².s), R_r a taxa de reação de quimissorção, R_d a taxa de desorção, n_s a concentração superficial do estado precursor e δ a fração de moléculas adsorvidas ou probabilidade de aprisionamento.

Aqui assumimos que adsorção não ocorre em áreas já ocupadas pelo adsorvato. Rearranjando a expressão temos

$$J_i\delta(1 - \Theta) = (k_r + k_d)n_{so}\Theta, \quad (2.15)$$

de onde

$$J_i\delta - J_i\delta\Theta = k_r n_{so}\Theta + k_d n_{so}\Theta, \quad (2.16)$$

e então

$$J_i\delta = \Theta(J_i\delta + k_r n_{so} + k_d n_{so}), \quad (2.17)$$

para finalmente chegarmos a

$$\Theta = \frac{J_i\delta}{(J_i\delta + k_r n_{so} + k_d n_{so})}. \quad (2.18)$$

Substituindo a equação 2.18 na expressão 2.11 temos a taxa de quimissorção na superfície do filme

$$R_r = k_r n_{so}\Theta, \quad (2.19)$$

e

$$R_r = k_r n_{so} \left(\frac{J_i\delta}{J_i\delta + k_r n_{so} + k_d n_{so}} \right), \quad (2.20)$$

assim

$$R_r = \frac{k_r n_{so} J_i \delta}{J_i \delta + k_r n_{so} + k_d n_{so}}, \quad (2.21)$$

chegamos a

$$R_r = \frac{k_r J_i \delta}{J_i \delta / n_{so} + k_r + k_d}. \quad (2.22)$$

Pode-se então definir o coeficiente de adesão das moléculas com a superfície como a taxa da r-ésima reação na superfície pelo fluxo de impacto molecular com a superfície

$$S_c = \frac{R_r}{J_i} \quad (2.23)$$

onde

$$S_c = \frac{k_r \delta}{\delta / n_{so} + k_r / J_i + k_d / J_i} \quad (2.24)$$

Para o caso em que J_i é pequeno, da equação 2.17 ve-se que Θ também é pequeno, então a equação 2.22 simplifica se tornando

$$R_r = \frac{J_i \delta}{1 + k_d / k_r} \quad (2.25)$$

e fazendo uso da equação 2.12

$$R_r = J_i \left[\frac{\delta}{1 + \frac{v_{od}}{v_{or}} e^{-(E_r - E_d) / k_B N_A T_s}} \right] \quad (2.26)$$

e

$$R_r = J_i \xi. \quad (2.27)$$

ξ é a probabilidade de quimissorção, que é a fração de vapor que colide com as partes nuas da superfície $(1 - \Theta)$ quimissorvendo antes de serem refletidas ou dessorvidas. Para $\Theta \ll 1$, $S_c \approx \xi$, mas para grandes valores de Θ , $S_c < \xi$. Isto quer dizer que quando a quantidade de moléculas refletidas ou dessorvidas é muito pequena, o coeficiente de adesão é aproximadamente igual à probabilidade de quimissorção dessas moléculas com a superfície.

Enquanto que, se a quantidade de moléculas refletidas ou desorvidas for muito grande o coeficiente de adesão é muito pequeno, sendo até mesmo menor que a probabilidade de quimissorção [1].

Para deposições que envolvem mais de um vapor para a formação do filme, as suposições das equações 2.22 e 2.27 não são mais sempre válidas pois mais reagentes estão envolvidos.

A quantidade R_r governa a taxa de deposição do filme quando k_r é o mesmo de sítio a sítio ao longo da superfície e quando T_s não é tão alto a ponto de causar decomposição ou re-evaporação do filme. Se o termo $(E_r - E_d)$ é positivo existe uma energia de ativação, E_a , para quimissorção como na curva *a* da figura 2.3, onde $(E_{ra} - E_{da}) > 0$. Da equação 2.26 ve-se que o aumento de $(E_r - E_d)$ leva a exponencial para valores maiores diminuindo assim a taxa de reações na superfície. Se E_a é alto o suficiente o filme não depositará a menos que a temperatura T_s aumente afim de tornar o termo da exponencial menor. Por outro lado quando $(E_r - E_d) < 0$, como na curva *b* da figura 2.3, for para valores mais negativos a exponencial apresentará valores menores levando ao aumento da taxa de reações na superfície. Neste caso o aumento da temperatura T_s decresce a taxa de reações pois aumenta o valor da exponencial.

2.2 Difusão superficial

Posterior ao estado de adsorção vem a difusão superficial que é um dos mais importantes fenômenos determinantes para a estrutura do filme pois permite às espécies adsorvidas achar umas as outras, encontrar os sítios ativos ou sítios de epitaxia. A figura 2.4 mostra que átomos ou moléculas adsorvidas estão num potencial que varia ao longo do eixo *x* dessa superfície, de forma periódica, com uma barreira de energia potencial E_s entre os sítios da superfície. O topo da barreira é considerado o "estado de transição" entre os sítios e a região de menor valor de energia potencial (portanto mais estável quimicamente) é o sítio. Na figura 2.4 também está ilustrado a situação que leva a este comportamento de ondulação.

O processo de difusão superficial envolve quebra parcial das ligações entre o material adsorvido e a superfície, então o adsorvato deve se mover nas vizinhanças dessa superfície e formar novas ligações.

Existe um fluxo J_s de adsorvato cruzando a barreira E_s entre diferentes sítios na direção *x*. Se a distância entre os sítios é *a*, então a taxa de moléculas cruzando a barreira de transição ou taxa de difusão, por unidade de área é

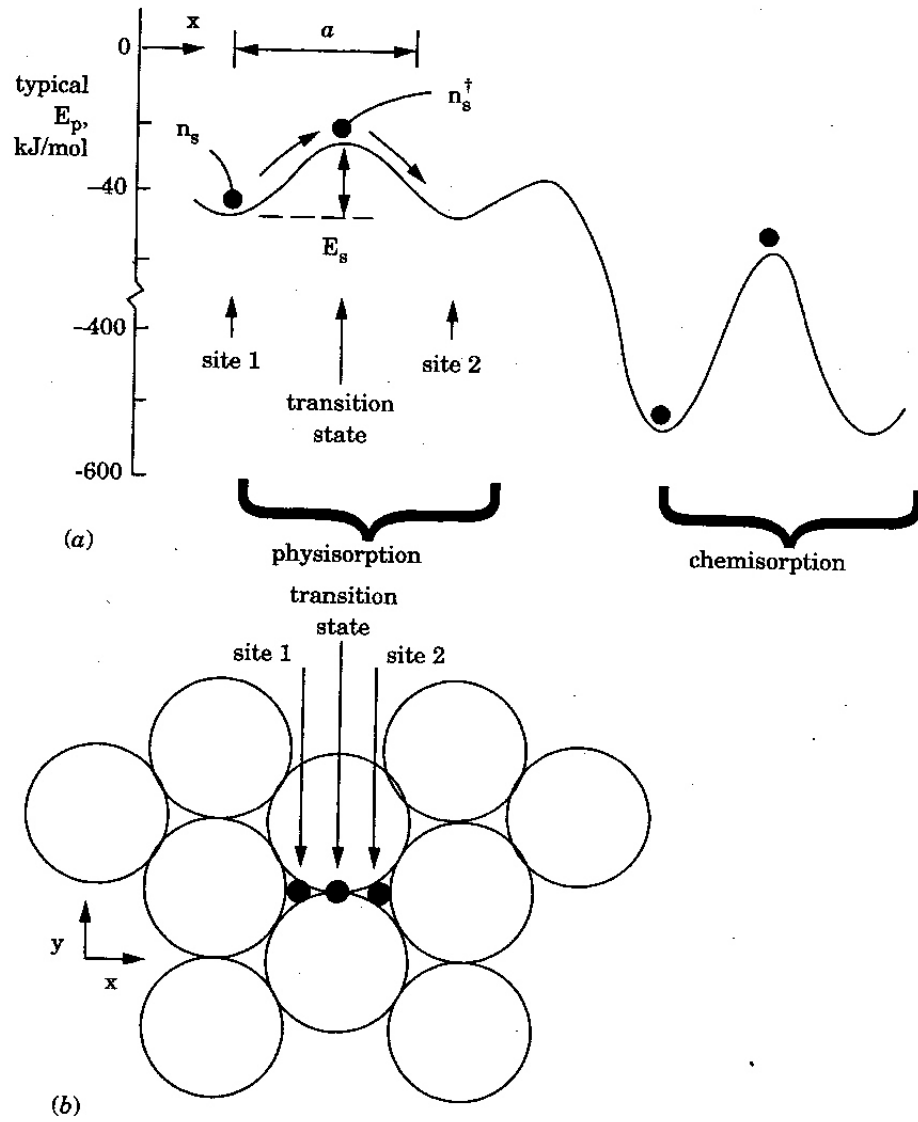


Figura 2.4: (a) Energia potencial ao longo do eixo x da superfície; (b) Sítios de adsorção [1].

$$R_s = \frac{J_s}{a}. \quad (2.28)$$

Considerando o adsorvato como um gás bi-dimensional em equilíbrio térmico, a distribuição de Maxwell-Boltzmann então se aplica a estas moléculas trasladando. Inserindo na equação 2.28, a equação 2.10 para o fluxo de moléculas que estão colidindo com a barreira e a equação 2.3 para a velocidade média dessas moléculas ao colidir, chega-se a

$$R_s = \frac{1}{4} n_s^* \bar{c}, \quad (2.29)$$

e

$$R_s = \frac{n_s^*}{4a} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}}, \quad (2.30)$$

então

$$R_s = \frac{n_s^*}{a} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi M}} \quad (2.31)$$

onde n_s^* (moléc/cm²) denota a concentração superficial de adsorvato na região de transição.

Para encontrar a relação entre n_s^* e n_s , sendo este a concentração de moléculas nos sítios de adsorção (estado precursor), deve-se seguir a linha de pensamento: Em equilíbrio térmico a mecânica estatística estabelece que a concentração de moléculas em um dado estado é proporcional ao número total de modos de distribuir a energia térmica disponível dentre as moléculas neste dado estado. Para cada contribuição de energia cinética para a energia térmica, o número de modos Z , é igual a soma sobre todos níveis quantizados, ϵ_j , do seguinte produto: o fator de Boltzmann para cada nível de energia multiplicado pelo número de modos de distribuição de energia para cada nível (degenerescência do nível g_j), assim

$$Z = \sum_j g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{k_B T}}. \quad (2.32)$$

A quantidade Z é a função de partição, e o produto das funções de partição Z de todos tipos de energias envolvidas em um dado estado deve ser proporcional à concentração de moléculas no estado. Então

$$\frac{n_s^*}{n_s} = \frac{Z_r^* Z_v^* Z_t^*}{Z_r Z_v Z_t} e^{-\frac{E_s}{k_B N_A T}} \quad (2.33)$$

onde r, v e t denotam os modos rotacional, vibracional e translacional da molécula, cada uma com várias componentes direcionais. O fator de Boltzmann final leva em conta a diferença de energia potencial entre o estado do sítio de adsorção, n_s , e o estado de transição n_s^* , como visto na figura 2.4. Aqui não se leva em conta o modo eletrônico, Z_e , pois como já foi dito, ele só ocorre em altas temperaturas. Devido ao modo rotacional das moléculas ser eliminado no movimento livre de adsorção pode-se dizer que $Z_r^* = Z_r = 1$. Para o modo vibracional a função partição advinda da mecânica quântica é

$$Z_{vk} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_k}{k_B T}}} \quad (2.34)$$

onde h é a constante de Planck e ν_k é a frequência do k-ésimo modo de vibração.

Para uma típica temperatura T de deposição de um filme $h\nu_k/k_B T > 1$, então Z_v se aproxima da unidade. Isto porquê, o modo vibracional normalmente está em seu estado fundamental, pois estados excitados estão recém se tornando acessíveis a temperaturas normais.

Por fim, o fator do modo translacional aumentará o valor do numerador na equação 2.33, já que seus níveis energéticos estão muito mais próximos e portanto mais acessíveis a temperaturas normais de deposição. Considerando o movimento das moléculas somente na superfície, e somente em um eixo, no caso eixo x, a função de partição do modo translacional fica

$$Z_{tx}^* = a \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h}. \quad (2.35)$$

Se a componente x é a única componente translacional que aumenta no movimento para o estado de transição, a equação 2.33 se torna

$$n_s^* = n_s Z_{tx}^* e^{-\frac{E_s}{k_B N_A T}}. \quad (2.36)$$

Inserindo a equação 2.35 na equação 2.36, e o resultado na equação 2.31 chega-se a

$$R_s = n_s \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\frac{E_s}{k_B N_A T}} \quad (2.37)$$

e

$$R_s = n_s v_{os} e^{-\frac{E_s}{k_B N_A T}}. \quad (2.38)$$

Utilizando a constante de taxa da equação 2.12 reescreve-se a taxa de difusão como

$$R_s = n_s k_s. \quad (2.39)$$

Neste caso a constante de taxa representa a frequência na qual uma molécula adsorvida salta para um sítio adjacente. Neste caso em particular v_{os} não representa a frequência de qualquer modo de vibração.

Aqui foi considerada somente uma componente para o modo translacional, entretanto se o adsorvato estiver se movendo de um sítio de quimissorção para um de fisiossorção durante a difusão, deve haver uma componente translacional adicional, a qual fará v_{os} aumentar cerca de 10^3 .

Da equação 2.37 é possível ver que a taxa de difusão superficial aumenta com o aumento de T e também com o decréscimo de E_s . A energia de ativação E_s para difusão superficial é sempre consideravelmente menor do que a energia de desorção (E_c ou E_d na figura 2.3, porque as ligações estão sendo apenas parcialmente rompidas na difusão enquanto que elas estão sendo completamente rompidas na re-evaporação. Portanto, quando a temperatura T de deposição do filme se aproxima da re-evaporação, o termo $\exp(-E_s/k_B T)$ se torna significativo e é esperada uma alta taxa de difusão superficial. Este é um dos principais modos no qual a temperatura T do substrato altera a estrutura do filme.

A medida do comprimento de difusão ou a distância que uma molécula de adsorbato viaja durante a deposição do filme é dada por

$$\Lambda = a \sqrt{k_s t} \quad (2.40)$$

onde a é distância do salto realizado pela molécula, t é o tempo (que pode ser quando é realizada a medida ou o tempo de deposição do filme) e, k_s a taxa de saltos moleculares.

Como cada salto tem igual probabilidade de ser em qualquer direção, o movimento da molécula é dito aleatório. Se $t = 0$, a molécula está localizada no ponto inicial, mas a medida que se escolhe um t maior a distância que pode percorrer aumenta se dispersando da posição inicial. Então, as moléculas serão dispersas em uma distribuição gaussiana na qual sua média é o ponto inicial e, a largura dessa gaussiana é o próprio comprimento de difusão Λ .

Através das equações 2.38 e 2.40 é possível ver que a distância que a molécula se desloca do ponto inicial depende fortemente de sua energia de ativação E_s , já que quanto maior E_s maior a taxa de difusão e menor Λ .

O tempo t representado na equação pode ser dividido em duas regiões: uma na qual t é o tempo percorrido entre adsorção e a cobertura do adsorvato pela próxima camada de deposição e, outra na qual é mais provável que o adsorvato seja desorvido do que coberto pela nova camada (t representa o tempo que o adsorvato leva para ser desorvido).

Para o primeiro caso temos que

$$t = \frac{n_o}{J_r}, \quad (2.41)$$

onde n_o são os sítios de adsorção por cm^2 e J_r o fluxo de deposição ($\text{moléc}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$).

Inserindo esta equação na equação 2.40 e utilizando a equação 2.12 para k_s chegamos a

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os} n_o}{J_r} e^{-\frac{E_s}{k_B T}}} \quad (2.42)$$

e

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os} n_o}{J_r} e^{-\frac{E_s}{2k_B N_A T}}}. \quad (2.43)$$

Vê-se que o comprimento de difusão Λ aumenta exponencialmente com o acréscimo de T.

No entanto, se T for alto o suficiente a re-evaporação do filme se torna significativa, então é mais provável que as moléculas difundidas se desorvam do que sejam recobertas pela nova camada depositada. Para estes casos t acaba por se tornar o "tempo de vida" da adsorção. Aqui entra o segundo caso, em que t representa o tempo que o adsorvato leva para ser desorvido. Para altos T o estado precursor pode ser ignorado como já visto, então considerando a desorção apenas do estado quimissorvido tem-se que

$$t = \frac{1}{v_{oc}} e^{\frac{E_c}{k_B N_A T}}. \quad (2.44)$$

Aqui E_c é a energia de desorção e v_{oc} representa o estado quimissorvido. Inserindo a equação 2.12 e 2.44 em 2.40 tem-se

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os}}{v_{oc}}} e^{\frac{(E_c - E_s)}{2k_B N_A T}}. \quad (2.45)$$

Neste caso Λ possui um máximo para T pouco antes do valor de re-evaporação, o que significa que logo abaixo da temperatura de re-evaporação os filmes depositados são menos rugosos, mais homogêneos e possuem menos defeitos cristalográficos.

2.3 Nucleação

Durante o estágio de difusão as espécies encontram os sítios de formação e começam a interagir entre si, formando grandes clusters. Estes clusters ou núcleos são termodinamicamente instáveis e tendem a se desmontar com o tempo. Se estes clusters, antes de se desmontarem, colidirem com outros espécies adsorvidos eles começam a aumentar de tamanho. Após alcançar um tamanho crítico, o cluster se torna termodinamicamente estável então a barreira de nucleação é dita superada. Este passo que envolve a formação de núcleos estáveis, quimisorvidos e de tamanho crítico é chamado estágio de nucleação.

Os núcleos crescem tanto em número quanto em tamanho até que a saturação de densidade de nucleação seja alcançada. A densidade de nucleação e o tamanho médio dos núcleos dependem de parâmetros como energia e taxa de colisões das espécies que atingem o substrato, energias de ativação e desorção, temperatura, etc.

Um núcleo pode crescer tanto paralelamente ao substrato, através de difusão das espécies adsorvidas, quanto perpendicularmente ao substrato por impacto direto das espécies incidentes sob o substrato. Em geral, nesta etapa, a taxa de crescimento lateral é muito maior do que o crescimento perpendicular. Os núcleos crescidos são chamados de ilhas [14].

Existem três modos básicos de crescimento dos núcleos sob o substrato: em ilhas (Volmer-Weber), camadas (Frank-van der Merwe) e a combinação dos dois modos (Stranski-Krastanov). Seus esquemas são mostrados na figura 2.5.

Crescimento de Volmer-Weber ocorre quando pequenos núcleos se estabilizam no substrato e crescem em 3 dimensões para formar ilhas. Isto ocorre quando átomos ou moléculas que se depositam são mais fortemente ligadas uma a outra do que ao substrato.

No crescimento de Frank-van der Merwe a extensão do núcleo estável ocorre na maior parte em duas dimensões laterais resultando em "folhas" planares do material. Neste modo os átomos ou moléculas estão mais fortemente ligados ao substrato do que uns aos outros. A primeira camada então é recoberta com uma segunda camada mais fracamente ligada. Filmes

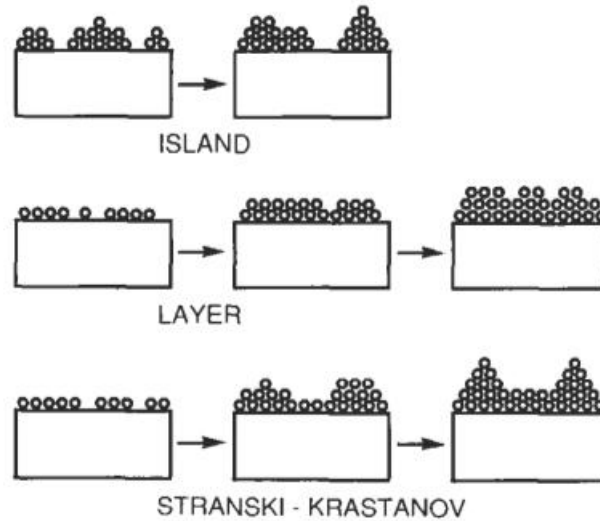


Figura 2.5: Modos básicos de crescimento de ilhas. De cima para baixo, modo Volmer-Weber, Frank-van der Merwe e Stranski-Krastanov [2].

semicondutores crescidos por epitaxia utilizam deste crescimento.

O modo de crescimento Stranski-Krastanov é uma combinação intermediária dos modos anteriores. Neste caso após a formação de uma ou mais camadas do material, subsequente crescimento em forma de camadas se torna desfavorável e crescimento em ilhas começa a ocorrer. A transição de um modo de crescimento para o outro é um processo complexo mas quaisquer fatores que perturbem o crescimento podem ser a causa, tais como mismatch entre as redes substrato-filme, strain acumulado durante o crescimento do filme, etc.

Uma teoria bastante utilizada capaz de ceder um modelo simples qualitativo da nucleação do filme é chamada Teoria da Capilaridade. Quantitativamente ela está incorreta mas dá uma ampla generalização de conexões importantes entre temperatura do substrato, taxa de deposição e tamanho crítico dos núcleos.

2.3.1 Teoria da Capilaridade

A nucleação de filmes é considerada heterogênea devido a complexidade dos sítios que se formam sobre o substrato [2]. A variação na energia livre de Gibbs que acompanha a formação de um agregado de raio r é dada por

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad (2.46)$$

De acordo com Apêndice 1 qualquer nível de supersaturação do gás gera um ΔG_v negativo sem o qual nucleação seria impossível. Existem várias tensões interfaciais armazenadas, γ , onde

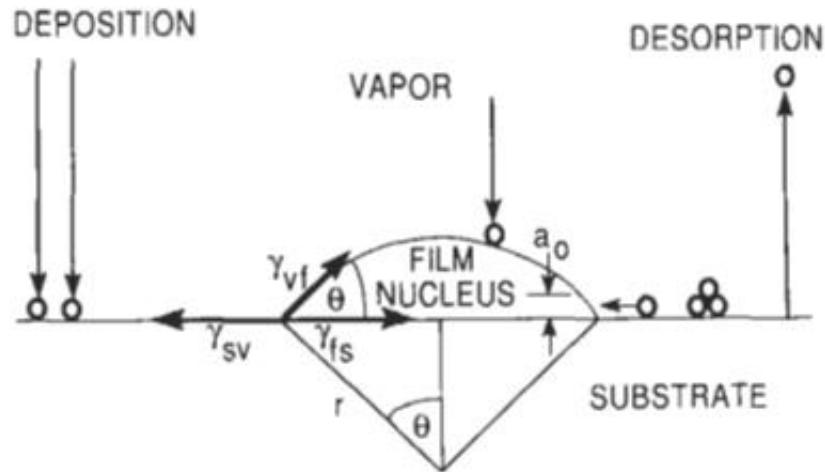


Figura 2.6: Esquema do processo atômico básico na superfície do substrato durante a deposição [2].

f , s e v representam filme, substrato e vapor respectivamente. Para o núcleo da figura 2.6 a área da superfície curvada é $a_1 r^2$, a área circular projetada sobre o substrato $a_2 r^2$ e o volume $a_3 r^3$. E, as constantes geométricas são: $a_1 = 2\pi(1 - \cos \theta)$, $a_2 = \pi \sin^2 \theta$ e $a_3 = \pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)/3$.

O equilíbrio entre as tensões interfaciais leva à equação de Young

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \cos \theta \quad (2.47)$$

O ângulo de contato θ depende somente das propriedades da superfície do material e, esse ângulo é responsável pelo tipo de crescimento do material.

Para crescimento em ilhas (Volmer-Weber), $\theta > 0$

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (2.48)$$

Para crescimento em camadas (Frank-van der Merwe) o vapor "molha" o substrato em um ângulo $\theta = 0$, assim

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (2.49)$$

Este caso ocorre para homo ou auto-epitaxia onde a interface entre filme e substrato desaparece ou $\gamma_{fs} = 0$.

Para o modo Stranski-Krastanov de crescimento,

$$\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (2.50)$$

Neste caso a energia de strain por unidade de área no filme crescido é maior com respeito a γ_{vf} , permitindo que núcleos se formem acima das camadas depositadas.

O tamanho crítico r^* do núcleo é dado quando a energia é mínima, ou seja $d\Delta G/dr = 0$ assim

$$\frac{d\Delta G}{dr} = \frac{d}{dr} (a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv}), \quad (2.51)$$

$$0 = 3a_3 r^2 \Delta G_v + 2a_1 r \gamma_{vf} + 2a_2 r \gamma_{fs} - 2a_2 r \gamma_{sv}, \quad (2.52)$$

e

$$r^* = -\frac{2(a_1 \gamma_{vf} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})}{3a_3 \Delta G_v}. \quad (2.53)$$

E, o valor de energia ΔG para $r = r^*$ é

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1 \gamma_{vf} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})^3}{27a_3^2 \Delta G_v^2} \quad (2.54)$$

ΔG^* é a barreira de energia crítica de nucleação e, ambos r^* e ΔG^* são mostrados na figura 2.7. Um cluster de tamanho menor que r^* tenderá a desaparecer encolhendo, minimizando assim ΔG no processo. Núcleos de tamanho crítico tendem a obter dimensões estáveis pela adição de átomos, processo que também minimiza ΔG .

Na nucleação heterogênea o substrato é de grande importância e a barreira de energia ΔG^* depende diretamente do ângulo de contato das espécies com esse substrato. Substituindo as constantes a_1 , a_2 e a_3 na equação 2.54

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{vf}^3}{3\Delta G_v^2} \right) \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (2.55)$$

O primeiro termo deriva da nucleação homogênea (Apêndice 1). O segundo termo, chamado também de fator de "molhagem", possui valores de zero para $\theta = 0$ a um para $\theta = 180^\circ$. Quando o filme "molha" o substrato, ou seja, $\theta = 0$, $\Delta G^* = 0$ portanto não há barreira de nucleação. Se $\theta = 180^\circ$, ΔG^* é máximo e igual ao valor para a nucleação

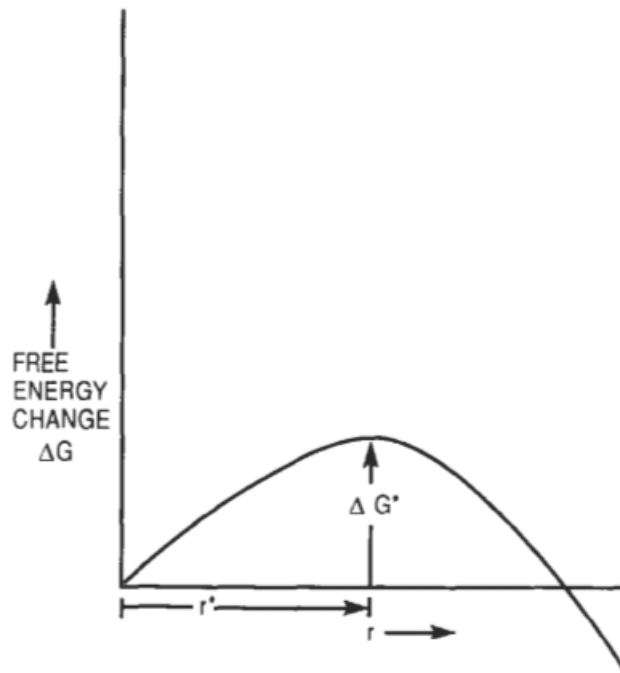


Figura 2.7: Variação da energia livre como função do tamanho do núcleo ou cluster estável [2].

homogênea.

É possível adicionar outras contribuições de energias a esse modelo. Se um núcleo está elasticamente tensionado devido a um mismatch entre o filme e o substrato, adiciona-se à equação A.1 o termo $a_3 r^3 \Delta G_s$, onde ΔG_s é a energia de strain por unidade de volume. Quando calculado o valor da barreira de energia ΔG^* o denominador se torna $27a_3^2(\Delta G_v + \Delta G_s)^2$ e, como ΔG_v é negativo e ΔG_s é positivo a energia total da barreira aumenta.

Se entretanto, o material se depositar sobre um substrato que já possui algum tipo de strain, seja por degraus de clivagem ou deslocamento da rede, o stress armazenado durante a nucleação reduz a barreira de energia ΔG^* .

A taxa de nucleação [2], ou seja, o número de núcleos estáveis por área por segundo é dada por

$$\hat{N} = N^* A^* \omega \quad (2.56)$$

onde N^* é a concentração de núcleos estáveis em equilíbrio (lcm^{-2}), ω é a taxa ($lcm^2 \cdot seg$) com que átomos atingem um núcleo de área crítica A^* .

O número de núcleos de tamanho crítico em equilíbrio por unidade de área é

$$N^* = n_s e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}}, \quad (2.57)$$

onde a quantidade n_s representa a densidade total de nucleação do sítio. Parte desses sítios são ocupados por adatomos com densidade superficial n_a , que é dada pela taxa de colisão do vapor e a meia vida t do adatomo na superfície (equação 2.44)

$$n_a = t \frac{PN_A}{\sqrt{2\pi MRT}}. \quad (2.58)$$

Como já dito o crescimento do núcleo neste estágio depende somente da taxa com que os adatomos da superfície irão formar ligações com este núcleo e não do impacto direto de átomos advindos do vapor. Assim, ao redor da capa do núcleo mostrado no figura 2.5 estão adatomos prontos para colidir com a parte circunferencial, a qual possui área

$$A^* = 2\pi r^* a_o \sin \theta \quad (2.59)$$

onde a_o é a dimensão atômica.

A taxa de colisões ($lcm^2.seg$) na área A^* requer que alguns adatomos saltem de sítio para sítio sobre o substrato com uma frequência dada pela equação 2.12. Então, o fluxo total de colisões sobre a área A^* é dado pelo produto da densidade superficial n_a de adatomos e a frequência com que esses adatomos realizam saltos sobre sítios adjacentes

$$\omega = \frac{tPN_A v_{os} e^{-\frac{E_s}{k_B T}}}{\sqrt{2\pi MRT}}. \quad (2.60)$$

Substituindo as equações 2.57, 2.59 e 2.60 em 2.56

$$\hat{N} = 2\pi r^* a_o \sin \theta \frac{PN_A}{\sqrt{2\pi MRT}} n_s e^{\frac{E_c - E_s - \Delta G^*}{k_B T}}. \quad (2.61)$$

Vê-se aqui que a taxa de nucleação depende fortemente da barreira de nucleação ΔG^* . Também devido a dependência exponencial de \hat{N} sobre ΔG^* , o número de núcleos críticos diminui rapidamente com o aumento da temperatura. Então, um filme contínuo deve demorar mais para se desenvolver em altas temperaturas do substrato.

A temperatura do substrato e a taxa de deposição são variáveis significantes que alteram o processo todo de formação do filme como será visto a seguir. Considerando um substrato inerte com o filme $\gamma_{vf} = \gamma_{fs}$ e diferenciando a equação 2.53 em relação a T, temos que

$$\left(\frac{dr^*}{dT}\right)_R = \frac{2}{3} \left| \frac{\gamma_{vf}(\partial\Delta G_v/\partial T) - (a_1 + a_2)\Delta G_v(\partial\gamma_{vf}/\partial T)}{a_3\Delta G_v^2} \right| \quad (2.62)$$

Assumindo valores típicos, $\gamma_{vf} \approx 1x10^{-4} J/cm^2$, $\partial\gamma_{vf}/\partial T = -5x10^{-8} J/cm^2.K$ e estimando a mudança da entropia de vaporização $\partial\Delta G_v/\partial T = 8J/cm^3.K$ para muitos metais, temos que se $|\Delta G_v| < 1,6x10^4 J/cm^3$:

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial T}\right)_R > 0. \quad (2.63)$$

Fazendo uso dos mesmos argumentos com a equação 2.54

$$\left(\frac{\partial\Delta G^*}{\partial T}\right)_R > 0. \quad (2.64)$$

Da equação 2.63 vê-se que altas temperaturas do substrato levam ao aumento do tamanho crítico dos núcleos. Uma estrutura de ilha descontínua tende a persistir para camadas superiores quando se está no regime de altas temperaturas. A equação 2.64 sugere que a barreira de nucleação existe para baixos valores de temperatura e, que tende a aumentar para maiores valores de temperatura.

Definindo-se ΔG_v como

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{R}{R_e} \quad (2.65)$$

onde R é a taxa de deposição, R_e é a taxa de evaporação dos núcleos do filme a uma temperatura T do substrato e, Ω é o volume atômico.

Fazendo uso da regra da cadeia na equação acima e na equação 2.53 é possível diferenciar r^* em relação à taxa R . Assim

$$\frac{\partial r^*}{\partial R} = \left(\frac{\partial r^*}{\partial\Delta G_v}\right) \left(\frac{\partial\Delta G_v}{\partial R}\right) = \left(-\frac{r^*}{\Delta G_v}\right) \left(-\frac{k_B T}{\Omega R}\right). \quad (2.66)$$

Como ΔG_v é negativo, o sinal de toda diferenciação é negativo e então

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial R}\right)_T < 0. \quad (2.67)$$

Também utilizando regra da cadeia é possível mostrar que

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial R}\right)_T < 0. \quad (2.68)$$

Da equação 2.67 pode-se ver que o aumento na taxa de deposição resulta em ilhas menores. Como ΔG^* também é reduzido, núcleos se formam com mais facilidade para altas taxas de deposição sugerindo que sob essas condições filmes homogêneos são obtidos já para baixas espessuras.

Sumariamente, grandes núcleos críticos r^* e altos valores de barreira de energia ΔG estão associados à altas temperaturas e à baixas taxas de deposição. Já baixas taxas de deposição e altas taxas de deposição levam a filmes policristalinos.

2.3.2 Processo Atomístico de Nucleação

A Teoria atomística de nucleação trouxe as primeiras aproximações quantitativas mais exatas para o papel da nucleação. Ela descreve o papel de átomos individuais e associações de pequenos números de átomos durante os primeiros estágios de formação do filme. Esta teoria inicialmente desenvolvida por Walton e outros trata clusters como macromoléculas e utiliza conceitos de mecânica estatística para descrever sua formação. Foi introduzida a energia de dissociação crítica E_i , definida como a energia requerida para desintegrar um cluster crítico de i átomos em i átomos separados. A concentração crítica de clusters N_i , de tamanho i , por unidade de área é dada por

$$\frac{N_i}{n_o} = \left| \frac{N_m}{n_o} \right|^i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (2.69)$$

onde E_i pode ser visto como o negativo da energia de formação de um cluster, n_o a densidade total de sítios de adsorção e N_m a densidade de monomeros. A densidade de monomeros pode ser expressa da mesma maneira que na equação 2.58 como a taxa multiplicada pelo tempo médio de permanência

$$N_m = R t \quad (2.70)$$

e

$$N_m = R v_{oc}^{-1} e^{-\frac{E_c}{k_B T}}, \quad (2.71)$$

onde E_c é a energia de desorção. A taxa de monomeros críticos é dada pela taxa de vapor

colidindo e a área sobre a qual os adatomos são capazes de difundir antes de desorver. Portanto utilizando a equação 2.45 para o comprimento de difusão Λ

$$R\Lambda^2 = Ra^2 e^{-\frac{E_c - E_s}{k_B T}} \quad (2.72)$$

Combinando as equações 2.69, 2.71 e 2.72 tem-se a taxa de nucleação crítica ($/cm^2 \cdot seg$)

$$\bar{N}_i = Ra^2 n_o \left(\frac{R}{v_{oc} n_o} \right)^i \exp \left(\frac{(i+1)E_c - E_s + E_i}{k_B T} \right) \quad (2.73)$$

A vantagem de expressar a taxa de nucleação em termos de parâmetros mensuráveis ao invés de quantidades macroscópicas como ΔG^* , γ ou θ , é que estas não são conhecidas com certeza nem são facilmente estimadas pela teoria da capilaridade. Uma importante aplicação desta teoria é o crescimento epitaxial.

2.3.3 Modelo cinético da nucleação

Mais recentemente aproximações para modelos de nucleação tem sido desenvolvidos afim de ressaltar o comportamento cinético dos átomos e clusters contendo um pequeno número de átomos. A equação que trata da variação da densidade de monômeros com o tempo, levando em conta apenas o processo de nucleação e não fases posteriores é dada por

$$\frac{dN_m}{dt} = R - \frac{N_m}{t} - K_m N_m^2 - N_m \sum_{i=2}^{\infty} K_i N_i \quad (2.74)$$

onde seus termos são a taxa de incidência, menos a taxa de desorção, menos a taxa com a qual dois monômeros se combinam para formar um dímero e o último termo representa a perda da população de monômeros devido a sua captura por clusters maiores contendo dois ou mais átomos. K_m é uma constante.

A equação que descreve a variação de clusters de tamanho crítico com o tempo será

$$\frac{dN_i}{dt} = K_{i-1} N_m N_{i-1} - K_i N_m N_i \quad (2.75)$$

onde o primeiro termo da direita representa o aumento da quantidade de clusters pela ligação de monômeros para a formação de novos clusters de tamanho $i - 1$ menor e, o segundo termo representa a diminuição na quantidade de clusters quando eles reagem com monômeros afim de formar clusters de tamanho $i + 1$ maior.

Soluções para a equação acima tem sido buscadas com o passar dos anos como será mostrado a seguir [14].

Soluções de Robinson e Robins:

A nucleação, o crescimento para o tamanho crítico de um núcleo ($i = 1$) foram tratados com simplificações por Robinson and Robins sendo divididas as condições de deposição em duas categorias.

A altas temperaturas e/ou baixas taxas de deposição a taxa de reevaporação do filme irá controlar a densidade de adatomos, pois ela excederá a taxa de difusão do crescimento dos núcleos. Neste caso o equilíbrio adsorção-dessorção é rapidamente alcançado quando $N_m = Rt$ sendo este processo conhecido como condensação incompleta. Este regime se refere à situações em que $i = 1$.

Quando a reevaporação não é importante, entretando, a energia para dessorver os adatomos E_c ainda é considerável, tem-se a condensação completa. Este regime domina a baixas temperaturas e/ou altas taxas de deposição quando a taxa de captura de monomeros por núcleos que estão crescendo excede a taxa com que eles estão sendo perdidos devido à reevaporação. Esse regime também se refere à situações onde $i > 1$.

A divisão entre as regiões de alta e baixa temperatura é dada pela temperatura T_D calculada como

$$T_D = \frac{2E_s - 3E_c}{k_B \ln \left[\left(\frac{C\alpha^2}{\beta} \right) \left(\frac{R}{v_{oc} n_o} \right) \right]} \quad (2.76)$$

onde C é o número par de sítios de formação ($C = 4$ para uma rede cúbica), e α e β são constantes adimensionais com valores típicos de $\approx 0,3$ e 4 .

Então, para a primeira situação onde $T > T_D$, tem-se que a densidade de núcleos estáveis é dada por

$$N(\mathbf{t}) = N_s \tanh \left(\frac{N(0)\mathbf{t}}{N_s} \right) \quad (2.77)$$

onde N_s é o valor de saturação de núcleos estáveis, ou seja, $N(\mathbf{t} = \infty)$, e $N(0)$ representa a taxa inicial de nucleação, isto é, $dN(\mathbf{t})/d\mathbf{t}$ para $\mathbf{t} = 0$. Pode-se definir cada termo para este caso como

$$N_s = \left(\frac{Cn_o}{\beta v_{oc}} \right)^{1/2} R^{1/2} e^{\frac{E_c}{2k_B T}} \quad (2.78)$$

e

$$N(0) = \frac{CR^2}{n_o v_{oc}} \exp \frac{2E_c - E_s}{k_B T}. \quad (2.79)$$

Para $T < T_D$, $N(0)$ permanece o mesmo dado pela equação acima e para a densidade de núcleos estáveis tem-se

$$N(\mathbf{t}) = N_s \left\{ 1 - \exp \left[3\eta^2 \frac{N(0)\mathbf{t}}{N_s^3} \right] \right\}^{1/3} \quad (2.80)$$

e

$$N_s = \left(\frac{Cn_o^2}{\alpha \beta v_{oc}} \right) R^{1/3} e^{\frac{E_s}{3k_B T}}, \quad (2.81)$$

com η sendo dado por

$$\eta = \left(\frac{n_o}{\alpha} \right) e^{\left(\frac{E_s - E_c}{k_B T} \right)}. \quad (2.82)$$

Segundo as equações acima $N(\mathbf{t})$ aumentará com o tempo até eventualmente saturar para o valor de N_s . Na prática a densidade de núcleos estáveis aumenta linearmente com o tempo de deposição, e então satura para valores entre 10^9 a 10^{12} , dependendo da taxa de deposição e da temperatura do substrato. Com maior tempo de deposição N tende a diminuir devido a união dos núcleos (coalescência). Através da figura 2.8 é possível ver também que a saturação dos núcleos, N_s , é maior para temperaturas menores do substrato.

Soluções de Venables

Venables conseguiu sumarizar o comportamento da nucleação para casos onde i assume qualquer valor inteiro. De forma geral, a densidade de clusters estáveis é dada por

$$N_s = An_o \left| \frac{R}{n_o v_{oc}} \right|^p e^{\frac{E}{k_B T}} \quad (2.83)$$

onde A é uma constante adimensional calculável que depende da cobertura do substrato. Os parâmetros p e E dependem do regime de condensação e são mostrados na tabela abaixo. Aqui três regimes de condensação e dois tipos de núcleos ilhas são considerados. Para condensação

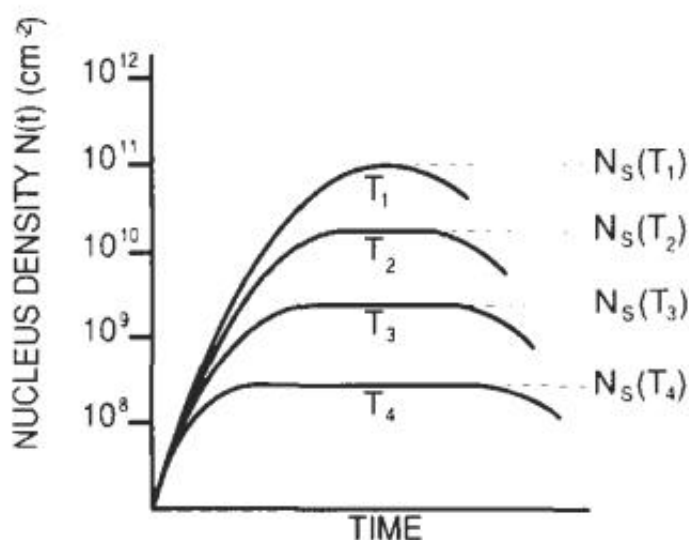


Figura 2.8: Densidade de núcleos para diferentes temperaturas. Onde $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$ [2].

regime	Ilhas 3 D	Ilhas 2 D
Extremo incompleto	$p = (2/3)i^*$ $E = (2/3)[E_{i^*} + (i^* + 1) E_c - E_s]$	i^* $E_{i^*} + (i^* + 1) E_c - E_s$
Inicialmente incompleto	$p = 2i^*/5$ $E = (2/5)(E_{i^*} + i^*E_c)$	$i^*/2$ $(1/2)(E_{i^*} + i^*E_c)$
Completo	$p = i^*/(i^* + 2,5)$ $E = (E_{i^*} + i^*E_s)/(i^* + 2,5)$	$i^*/(i^* + 2)$ $(E_{i^*} + i^*E_s)/(i^* + 2)$

Figura 2.9: Valores de p e E para diferentes regimes de condensação[2].

extrema incompleta de ilhas 2-D, os parâmetros p e E variam conforme a equação 2.73, mostrando que a teoria de Walton pode ser vista apenas como um caso especial da teoria mais geral.

2.4 Coalescência e depleção

O próximo estágio na formação do filme é a coalescência, no qual pequenas ilhas começam a se unir na tentativa de reduzir a área superficial no substrato. Devido a esta união é que a densidade de núcleos estáveis cai segundo a teoria cinética vista anteriormente. Este processo tende a formar grandes ilhas chamadas aglomerados que podem crescer pelo aumento da mobilidade superficial das espécies adsorvidas, ocasionado, por exemplo, pelo acréscimo de temperatura do substrato.

O crescimento das ilhas deixa canais e buracos nas regiões expostas da superfície do substrato. Com deposição adicional novos núcleos podem se formar nas áreas recém expostas do substrato, deixando para trás apenas "voids" isolados. Orientações cristalográficas são normalmente preservadas nas ilhas e inicialmente desorientadas nas interfaces. A estrutura

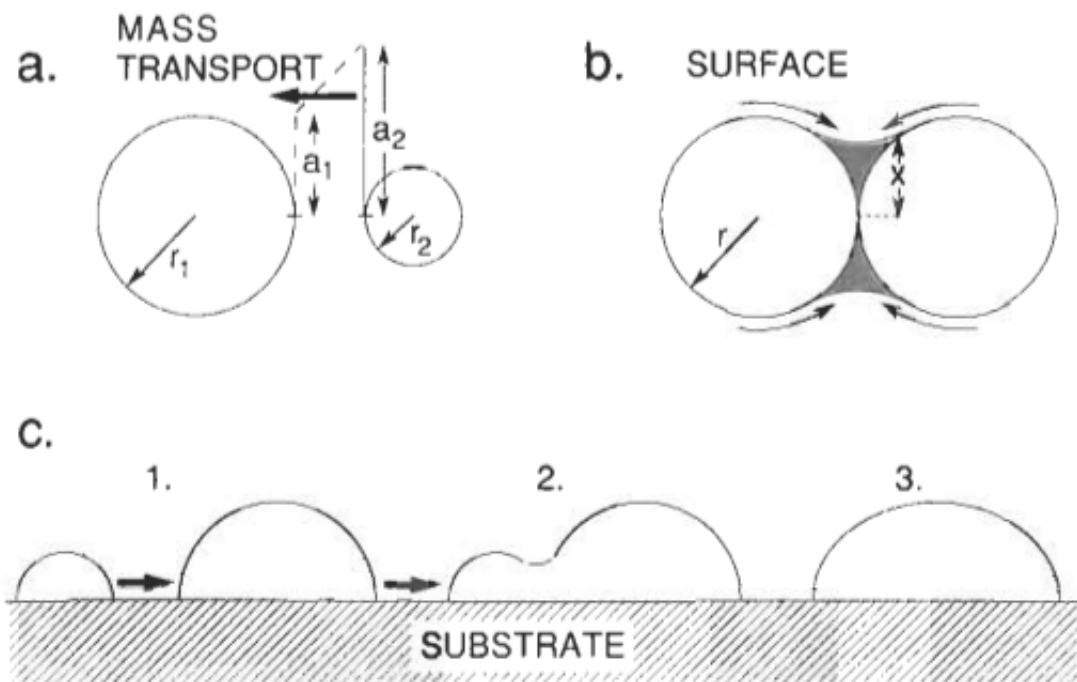


Figura 2.10: Coalescência de ilhas devido (a)amadurecimento de Ostwald, (b)sinterização e (c)migração de clusters [2].

do filme neste estágio muda de ilha descontínua para rede porosa [2].

Algumas características do estágio de coalescência são:

- 1 - Aumento na altura dos clusters "sobreviventes";
- 2 - Núcleos com estrutura bem definida tendem a formar faces arredondadas;
- 3 - Quando duas ilhas de orientações cristalográficas muito diferentes se unem o composto final assume a orientação da ilha maior;
- 4 - O processo de coalescência se assimila muito a um comportamento líquido, com "gotas" se movendo e se unindo;
- 5 - Antes da união, clusters inteiros podem ser vistos se movendo sobre o substrato num processo de migração conhecido como "cluster-mobility".

A seguir serão mostrados mecanismos propostos e desenvolvidos para o entendimento do fenômeno de coalescência.

2.4.1 Amadurecimento de Ostwald

Segundo esta proposta antes da coalescência existe um número de ilhas de tamanhos variados e com o tempo as ilhas maiores crescem ou "amadurecem" as custas das menores.

Este processo se dá na intenção de minimizar a energia livre de superfície e, ocorre sem que as ilhas tenham contato direto.

Considere-se duas ilhas isoladas de diferentes tamanhos e próximas uma da outra, ambas esféricas e com raios r_1 e r_2 , como mostrado na figura 2.10. A energia total por ilha é dada por

$$G_\gamma = 4\pi r_i^2 \gamma \quad (2.84)$$

onde γ é a energia livre de superfície por unidade de área para uma dada ilha. A ilha contém um número de átomos n_i dado por

$$n_i = \frac{4\pi r_i^3}{3\Omega} \quad (2.85)$$

onde Ω é o volume atômico. A energia livre por átomo (μ_i) é dG_γ/dn_i , então

$$\mu_i = \frac{8\pi r_i \gamma dr_i}{4\pi r_i^2 dr_i / \Omega}, \quad (2.86)$$

ou

$$\mu_i = \frac{2\Omega\gamma}{r_i}. \quad (2.87)$$

De definições estatísticas tem-se que

$$\mu_i = \mu_o + k_B T \ln a_i \quad (2.88)$$

e utilizando isto na definição para μ tem-se

$$k_B T \ln \frac{a_i}{a_\infty} = \frac{2\Omega\gamma}{r_i} \quad (2.89)$$

ou

$$a_i = a_\infty \exp \frac{2\Omega\gamma}{r_i k_B T}. \quad (2.90)$$

Segundo esta equação átomos em uma ilha de raio r_i só se encontram em equilíbrio quando há uma atividade a_i de adatomos sob o substrato, também chamada concentração efetiva. A quantidade a_∞ representa a concentração de adatomos em equilíbrio em uma ilha planar ($r =$

∞).

Quando a superfície da ilha é convexa r_i é positivo e os átomos tem maior tendência a escapar comparados com átomos em uma superfície planar. Isto ocorre devido a menor quantidade de ligações atômicas para ilhas convexas. Portanto $a_i > a_\infty$. Opostamente, para uma ilha de superfície côncava r_i é negativo e $a_i < a_\infty$.

2.4.2 Sinterização

A sinterização é uma outra proposta para o mecanismo de coalescência que envolve ilhas em contato direto, como visto na figura 2.10. Quando duas ilhas entram em contato forma-se um "pescoço" entre elas e então sucessivamente dezenas de átomos são transportados dentro desta região. A força que impulsiona o crescimento do pescoço é a própria tendência de reduzir a energia total da área do sistema. Como átomos da ilha com superfícies convexas tem maior atividade que átomos das superfícies côncavas do pescoço, um gradiente de concentração entre essas duas regiões se desenvolve. Isto resulta em um transporte de massa no pescoço. Variações na curvatura superficial das ilhas dão origem a diferenças de concentração local que também são aliviadas pelo fluxo de massa. No caso da sinterização de duas ilhas de raio r , cálculos teóricos mostraram que

$$\frac{x^n}{r^m} = A(T)t \quad (2.91)$$

onde x é o raio do pescoço, $A(T)$ é uma constante que depende da temperatura e, n e m são constantes.

Expressões para mecanismos de difusão no bulk e na superfície são

$$\frac{x^5}{r^2} = \frac{10\pi D_L \gamma \Omega t}{k_B T} \quad (2.92)$$

e

$$\frac{x^7}{r^3} = \frac{28 D_S \gamma \Omega^{4/3} t}{k_B T} \quad (2.93)$$

onde D_L e D_S são os coeficientes de rede e de difusão superficial respectivamente.

A comparação entre esses dois mecanismos para quaisquer valores de r e T mostra que a difusão superficial é quem controla a coalescência de sinterização.

2.4.3 Migração de Clusters

Outra proposta para o mecanismo de coalescência envolve a migração de clusters sobre a superfície do substrato, como visto na figura 2.10. Como já visto, coalescência pode ser o resultado de colisões entre ilhas durante seu movimento aleatório, mas, evidências de microscopia revelaram também a migração de clusters de dímeros e trímeros. Os clusters podem não só transladar sob o substrato mas também rotacionar e até mesmo pular uns sobre os outros, em alguns casos até mesmo se separar novamente. Observações em sistemas conservativos, em que a massa se mantém constante devido a interrupção da deposição, mostram que durante aquecimento "ex situ" a densidade de partículas diminui, o volume das partículas aumenta, a distribuição de tamanho da partícula se alarga e a área superficial coberta do substrato diminui, comprovando a migração e coalescência desses pequenos clusters. Também sabe-se que a mobilidade de partículas metálicas pode ser significativamente alterada pela atmosfera.

A migração superficial de um cluster de formato semi-esférico com raio r é caracterizado por um coeficiente de difusão efetiva $D(r)$ com unidade de cm^2/seg . Atualmente existem muitas fórmulas para representar a dependência de D com r baseadas no modelo de migração de clusters. Para situações como o movimento periférico de clusters, flutuação de áreas e energias superficiais sob diferentes faces dos cristalitos, e o deslizar de clusters de cristalitos, $D(r)$ sempre segue a forma

$$D(r) = \frac{B(T)}{r^s} e^{-\frac{E_m}{k_B T}} \quad (2.94)$$

onde $B(T)$ é uma constante dependente da temperatura e s é um número adimensional que varia de 1 a 3. Através da equação é possível ver que a migração de clusters é termalmente ativada com energia E_m relacionada com a difusão superficial, e que a difusão ocorre mais rapidamente para clusters de menor tamanho.

Entretanto, existe uma falta de medidas experimentais que possibilitem distinguir entre os mecanismos de amadurecimento de Ostwald e a migração de clusters, bem como a diferença na distribuição de tamanho das partículas observadas. Alguns fenômenos que ocorrem durante a coalescência seguem com poucas ou nenhuma explicação. São eles:

- Coalescência por sinterização de metais sobre substratos mantidos a 77K onde a difusão atômica é esperada ser negligível;
- Larga variação da estabilidade ou "pescoços" com formas irregulares, canais e ilhas possuindo altas curvaturas em alguns pontos;

- Diferenças grandes nos tempos requeridos para completar pescoços e canais similares;
- Aumento da coalescência na presença de um campo elétrico no substrato.

No que concerne o último caso Chopra [15] tentou explicar que o efeito da interação de um campo elétrico com ilhas carregadas eletricamente. A ilha carregada eletricamente é derivada de átomos do vapor ionizado e/ou do potencial da interface com o substrato. Para uma partícula esférica de raio r , a qual já possui uma energia livre de superfície, a presença de uma carga q contribui com uma energia eletrostática adicional de q^2/r . O aumento da energia total é acomodado por um aumento na área superficial. Portanto, a esfera se distorce em uma esfera achatada, a forma exata determinada pelo balanço de várias energias livres. O efeito médio de carga adicional é então promover coalescência por amadurecimento, sinterização ou mobilidade de clusters. Entretanto, com maior carga fornecida ou altos campos elétricos, o cluster pode se romper.

2.5 Modelo de zonas para filmes finos por evaporação e sputtering

Como já visto anteriormente, a condensação de filmes envolve átomos incidentes se tornando adatomos, os quais difundem na superfície do filme, são desorvidos ou ficam presos por um potencial fraco nos sítios de crescimento. Incorporados alcançam sua posição de equilíbrio na rede por movimento de difusão no bulk. Nesses processos estão envolvidos os fenômenos de sombreamento, difusão superficial, difusão no bulk e desorção. Os três últimos são quantificados pela energia de difusão e de reevaporação as quais são diretamente ligadas à temperatura de fusão T_M do condensado. Sombreamento é o fenômeno ligado à restrição geométrica imposta pela rugosidade do filme que está crescendo e o ângulo de colisão com que os átomos estão chegando na superfície do substrato. A dominância de um ou mais desses processos como uma função da temperatura do substrato T_S é manifestada por diferentes morfologias do filme.

Esta é a base para o modelo de zonas de estruturas, que foi primeiramente desenvolvido por Movchan e Demchishin (figura 2.11 [3]), com a observação da evaporação de metais (Ti, Ni, W, Fe) e óxidos (ZrO_2 e Al_2O_3). As estruturas estão divididas em zonas 1, 2 e 3. Posteriormente Thornton introduziu um modelo similar contendo as zonas 1, T, 2 e 3 (figura 2.12[3]). Nesse modelo a zona T incluída não é proeminente em metais puros ou ligas de uma fase, mas se torna mais pronunciada em deposições de compostos de materiais refratários ou ligas complexas produzidas por evaporação, e em todos os tipos de deposições que utilizam um gás inerte ou

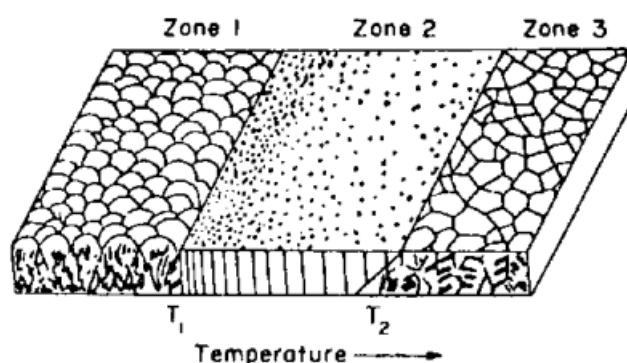


Figura 2.11: Modelos de zonas de Movchan e Demchishan [3].

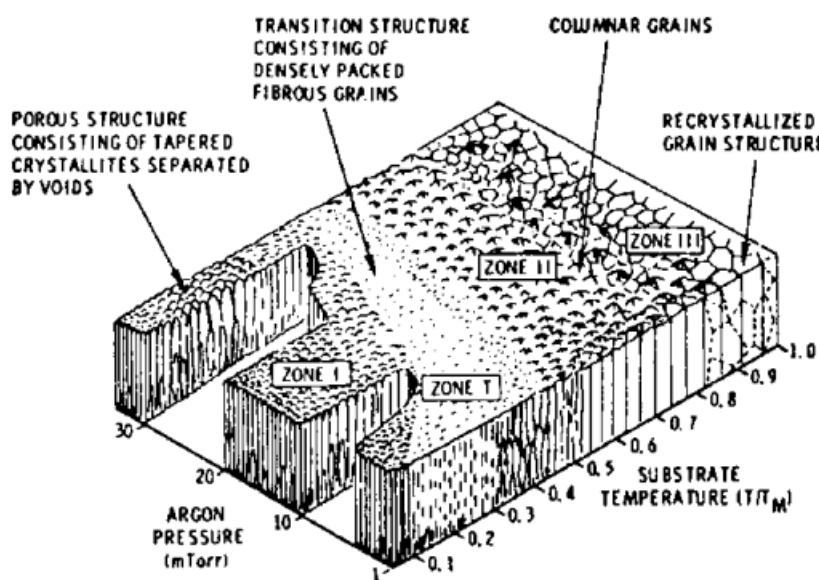


Figura 2.12: Modelo de zonas de Thornton [3].

reativo como pressão parcial, como no processo de magnetron sputtering.

Uma das modificações introduzidas por Thornton [??] foram que a variação da estrutura granular não dependia somente da variação da temperatura mas também do aumento da pressão do gás de processo. A transição de uma zona para outra não se dá de forma abrupta mas de forma suave, servindo a temperatura apenas como um guia e não um parâmetro absoluto. Outra consequência importante do modelo é que nem todas as zonas são vistas em todos depósitos. Por exemplo, a Zona T não é proeminente em alguns materiais, e a Zona 3 não é frequentemente vista em materiais com altos pontos de fusão.

Na figura 2.13 [2] é mostrado o diagrama da evolução de zonas identificado em uma dezena de diferentes materiais depositados. Para $T_S/T_M < 0,2$ os grãos são equiaxiais com diâmetro menor que 200Å . Na região entre $0,2 < T_S/T_M < 0,3$, alguns grãos maiores que 500Å

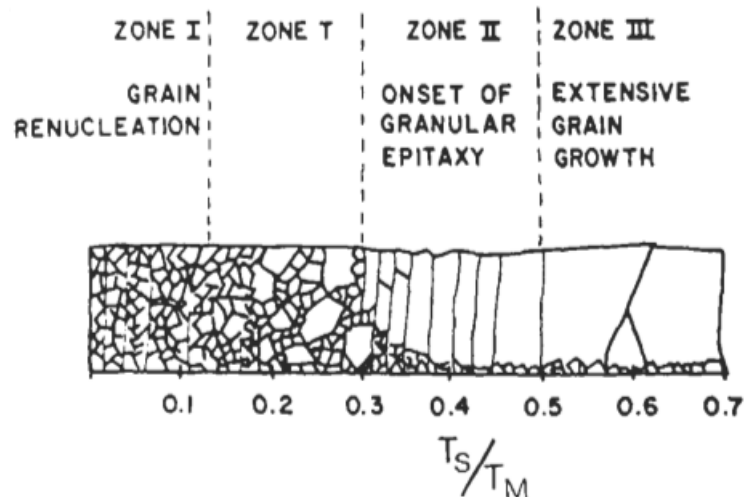


Figura 2.13: Modelo de zonas de Thornton para Ni, Cu, Au, Al, Pt, Pb/In, W, Cr, Ti e Co [2].

aparecem rodeados de grãos menores. As zonas 1 e T possuem estruturas produzidas por constante renúcleação dos grãos durante a deposição e subsequente crescimento desses grãos. Na Zona 2, grãos colunares começam a surgir em $T_S/T_M > 0,37$, sua estrutura é o resultado de epitaxia granular e crescimento dos grãos. A variação na estrutura dos grãos nas Zonas 1, T e 2, acontece devido a diferente mobilidade das diferentes fronteiras de grão com a alteração da temperatura. Virtualmente, na Zona 1 todas as paredes de grão são imóveis, enquanto na Zona 2 elas se tornam móveis. Consequentemente, para altas temperaturas a probabilidade de qualquer fronteira varrer um grão e reagir para formar outra parede de grão é aumentada. Subsequente aumento da temperatura leva à Zona 3, promovendo contínuo aumento da difusão superficial, decréscimo da porosidade e portanto crescimento lateral dos grãos até que sejam maiores que a espessura do filme. Crescimento de grãos formando um bulk e recristalização ocorrem a altas temperaturas com as maiores energias de ativação.

A tabela da figura 2.14 permite a comparação entre características estruturais e propriedades das zonas para metais depositados por evaporação e por sputtering. Em contraste com os metais, materiais cerâmicos possuem a característica de apresentarem baixos valores de dureza para baixos valores de T_S/T_M , indicando que sua resistência não é afetada pelas imperfeições da rede ou de fronteiras de grão.

2.6 Estrutura colunar

A morfologia colunar consiste de um conjunto de colunas de um material com alta densidade rodeados por uma rede de material com baixa densidade, os voids. Estruturas colunares são observadas quando a mobilidade dos átomos depositados é limitada ou muito

Zona	T_d/T_M	Características estruturais	Propriedades do filme
1(E)	<0,3	Cristais cônicos, topos em forma de domo, fronteiras com presença de voids.	Alta densidade de deslocamento, dureza.
1(S)	<0,1 com 0,15 Pa até <0,5 com 4 Pa	Fronteiras com presença de voids, grãos fibrosos. Zona 1 promovida pelo rugosidade do substrato e deposição oblíqua.	Alta densidade de deslocamento, dureza.
T(S)	0,1 a 0,4 para 0,15 Pa ~ 0,4 a 0,5 com 4 Pa	Grãos fibroso, redes de fronteira de grão densas.	Alta densidade de deslocamento, dureza, alta força, baixa ductilidade.
2(E)	0,3 a 0,5	Grãos colunares, fronteiras de grão densas.	Dureza, alta força, baixa ductilidade
2(S)	0,4 a 0,7	Largos grãos equiaxiais, superfície brilhante.	Baixa densidade de deslocamento, grãos macios consequentes de recristalização.
3(E)	0,5 a 1,0	Largos grãos equiaxiais, superfície brilhante.	Baixa densidade de deslocamento, grãos macios consequentes de recristalização.
3(S)	0,6 a 1,0	Largos grãos equiaxiais, superfície brilhante.	Baixa densidade de deslocamento, grãos macios consequentes de recristalização.

Figura 2.14: Tabela de zonas onde (E) se refere a deposições por evaporação e (S) deposições por sputtering [2].

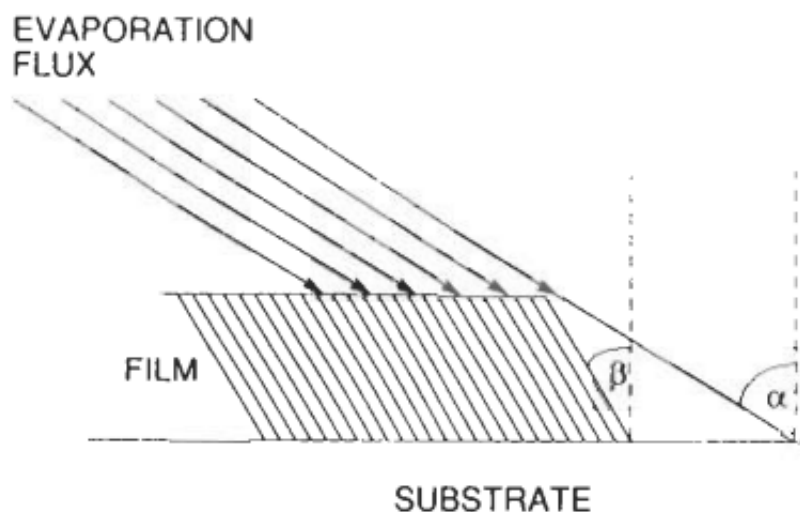


Figura 2.15: Representação da regra da tangente para filmes com morfologia colunar [2].

baixa. A formação dos voids em torno dos grãos ocorre se os sítios não ocupados estão "sombreados" ou escondidos da direta colisão dos átomos advindos do vapor ou, se a migração dos átomos na pós-colisão não consegue completar os voids remanescentes. Esta morfologia colunar é frequentemente visível pelo corte transverso do filme, devido a propagação da quebra nas regiões menos densas entre as colunas. Propriedades magnéticas, elétricas, mecânicas e superficiais dos filmes são altamente afetadas pela presença da estrutura colunar.

São notáveis as similaridades estruturais dentre os vários materiais depositados por diferentes processos, sugerindo mecanismos de crescimento e nucleação similares. Sabe-se que para filmes depositados obliquamente por evaporação, suas colunas são orientadas em direção a fonte de vapor, como mostrado na figura 2.15. O ângulo β entre as colunas e a normal do substrato é observado ser pouco menor do que o ângulo α , formado pela direção dos feixes de átomos fonte e a normal do substrato. Dados experimentais levaram à aproximação de que a geometria de grãos colunares é expressa pela "regra da tangente" ou

$$\tan \alpha = 2 \tan \beta. \quad (2.95)$$

A ocorrência comum da morfologia colunar implica em uma origem não específica tal como o efeito de sombreamento geométrico, já comentado anteriormente.

Outras características de filmes com morfologia colunar seguem a regra da tangente, como a densidade dos filmes que diminui com o aumento de α e o surgimento de regiões com colunas de alta densidade para ângulos nos quais $\beta < \alpha$. Foi também constatado que a densificação é aumentada para elevadas temperaturas.

3 NITRETO DE NIÓBIO

A adição de nitrogênio ao Nióbio mostrou-se com o passar dos anos de grande interesse, sendo que supercondutores de NbN possuem maior T_c ($\approx 18K$) em comparação com supercondutores de Nb ($\approx 9K$). Outra observação importante é que a liga NbN é muito resistente a desgaste e com altos valores de dureza.

O nitreto de nióbio é conhecido por apresentar várias fases estáveis e metaestáveis tais como a $\alpha - Nb(N)$, $\beta - Nb_2N$, $\gamma - Nb_4N_3$, $\delta - NbN$, $\epsilon - NbN$, $\eta - NbN$ e $\delta' - NbN$.

A fase $\alpha - Nb(N)$ é um sólido com estrutura cúbica de corpo centrado onde átomos de nitrogênio estão dissolvidos em nióbio metálico. Esta fase apresenta cor cinza metálica e uma densidade de 8570 kg/m³. A fase $\beta - Nb_2N$ apresenta estrutura hexagonal simples e é obtida com atmosferas de deposição pobres em nitrogênio. Sua coloração é acinzentada metálica assim como o Nióbio puro. Ela apresenta os menores valores de dureza em comparação com as outras fases. A fase $\gamma - Nb_4N_3$, com estrutura do tipo tetragonal de corpo centrado também é obtida por baixas pressões de nitrogênio e apresenta coloração acinzentada. A fase $\delta - NbN$ possui estrutura cúbica de face centrada, como mostrado na figura 3.1, com átomos de Nb no centro de cada face do cubo. A fase $\epsilon - NbN$, por seu turno apresenta estrutura hexagonal compacta e com alguma frequência coexiste com a fase $\delta - NbN$. Há referências de uma fase $\eta - NbN$ tal como apresentado, em 2000, em um diagrama isobárico [16]. Essa fase parece surgir para altas pressões parciais de nitrogênio com estrutura hexagonal compacta. A fase $\delta' - NbN$ se forma com estrutura hexagonal simples, tal como mostrado na figura 3.2, com átomos de nitrogênio no interior do hexágono. Esta fase é considerada uma fase de transição entre as fases $\delta - NbN$ e $\eta - NbN$.

Existem outras fases metaestáveis mais raramente observadas para o NbN. A figura 3.3 contém uma tabela com a quantidade de nitrogênio e grupo espacial para algumas destas fases.

Vários diagramas de fases foram propostos ao longo dos anos. Neles são delimitadas as regiões de surgimento de cada uma destas fases em função da temperatura e quantidade parcial de nitrogênio. Brauer e Esselborn apresentaram um diagrama com fases ricas em nitrogênio

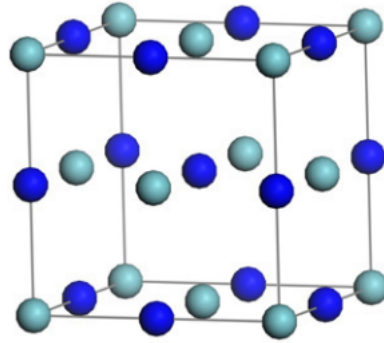


Figura 3.1: Estrutura para a fase δ – NbN [4]

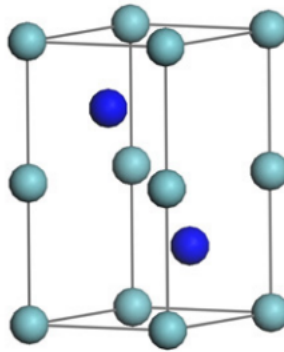


Figura 3.2: Estrutura para a fase δ' – NbN [4].

Fase	Composição (% de N)	Símbolo de Pearson	Grupo espacial
Nb	0 a <3	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$
Nb_2N	~5,9 a 7	<i>hP9</i>	$P\bar{3}1m$
Nb_4N_3	~10,2	<i>tI14</i>	$I4/mmm$
NbN	~13,1	<i>hP8</i>	$P6_3/mmc$
Outras fases reportadas			
Nb_3N	5	<i>tP58</i>	$P4/m$
$Nb_{10}N_9$	12	<i>hP2</i>	$P\bar{6}m2$
NbN	13,1	<i>hP4</i>	$P6_3/mmc$
Nb_5N_6	15,3	<i>hP22</i>	$P6_3/mcm$
Nb_4N_5	15,9	<i>tI18</i>	$I4/m$

Figura 3.3: Tabela de fases para NbN [5].

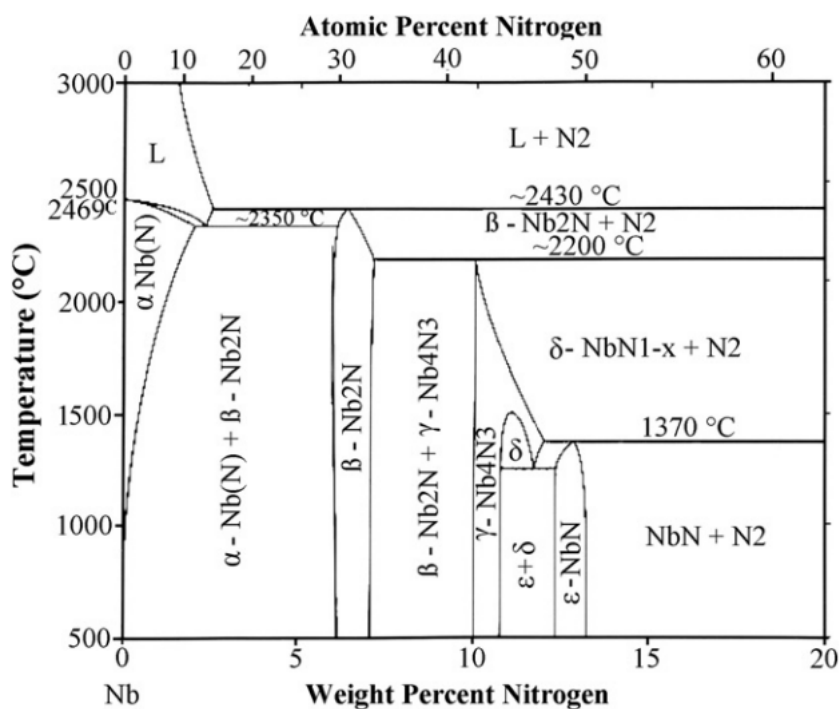


Figura 3.4: Diagrama isobárico de fases do NbN [5].

para temperaturas que variavam entre 1280° e 1400°C. Neste diagrama estavam presentes as fases $\gamma - Nb_4N_3$ e $\delta - NbN$. Numa versão posterior a fase $\delta' - NbN$ foi introduzida entre 1100° e 1280°C. Posteriormente Guard et al. apresentaram outra proposta de diagrama que não continha a fase $\delta' - NbN$. A versão aceita atualmente é o diagrama de fases de Yu.V.Levinskiy [5], de 1974. Este diagrama usa como base dados da literatura (figura 3.4).

Se o diagrama de fases do nitreto de nióbio já não é simples na forma bulk, é natural que a obtenção das fases na forma de filmes finos não seja trivial. Quantas e quais fases irão surgir depende do método de deposição utilizado. É comum termos a presença de duas ou até mais fases dependendo do método e dos parâmetros de deposição.

Uma observação é que a taxa de deposição dos filmes tende a cair com a adição do nitrogênio devido ao aumento de colisões entre átomos N e Nb diminuindo o livre caminho médio e fazendo os átomos e moléculas formadas não possuírem energia suficiente para chegar ao substrato ou virem a se depositar nas paredes do sistema de deposição. Em deposições por magnetron sputtering reativo o aumento da pressão parcial de nitrogênio faz com que a quantidade de nitreto formado na superfície do alvo aumente, causando diminuição na taxa de deposição e aumento do potencial do alvo [17], fenômeno este conhecido como envenenamento do alvo. Para limpar a superfície do alvo (nitretada) antes de novas deposições é realizada uma etapa conhecida como pré-sputtering. Essa etapa, realizada antes da exposição do substrato ao plasma, consiste em manter o plasma do canhão aceso por um intervalo de tempo sem adição

de nitrogênio. Esse tempo depende do nível de nitretação do alvo.

Autores [6, 18–20] determinaram a grande influência da pressão parcial de nitrogênio sobre a estrutura cristalina do material. A rota mais comum de evolução de fases com a adição de nitrogênio é a $\delta - NbN \rightarrow \delta' - NbN$. Havey [18] demonstrou que a temperatura do substrato altera a estrutura cristalográfica do filme. Para filmes depositados a temperatura de 673K, a variação na quantidade de nitrogênio não foi capaz de promover a alteração da fase estrutural, os filmes apresentaram uma mistura das fases $\delta - NbN$ e $\delta' - NbN$ [18].

A variação na quantidade de nitrogênio também é a grande responsável pela alteração no tamanho de grão do material. Segundo Benkahoul [6] e Sandu [13] a adição de nitrogênio leva o filme a apresentar grãos maiores até que um máximo seja atingido. Para concentrações ainda maiores, eles voltam a diminuir acompanhados da presença da fase hexagonal. Esta diminuição no tamanho de grão é explicado pela baixa mobilidade das fronteiras de grão entre as duas fases cúbica e hexagonal.

A diminuição do tamanho de grão vem acompanhada da densificação dos filmes e por consequência aumento de sua dureza, o que pode ser explicado pelo fato de que filmes que contém a fase hexagonal apresentam alta covalência realizando ligações mais fortes que a sua irmã, fase cúbica. Autores [20, 21] mostraram que altos valores de densidade e dureza estão associados a grande stress, que para os filmes de NbN é, na maioria das vezes, compressivo. Quando aumentada a quantidade de nitrogênio no sistema a energia total de irradiação por átomos de nióbio aumenta gradualmente o que promove um aumento no stress durante a deposição deste filme, já que bombardeamento de partículas com alta energia pode gerar ou aumentar o stress nas amostras.

Durante a deposição, quando o substrato é aquecido, a taxa de reações entre os átomos de nitrogênio e metal aumenta, da mesma forma a taxa de reações entre átomos de oxigênio e metal também aumenta. Essas são reações competitivas. Enquanto a primeira tende a produzir um filme puro, a segunda tende a contaminar o filme. Também enquanto o substrato é aquecido ambos nitrogênio e oxigênio são ejetados da região de deposição e do substrato. Como existe muito mais nitrogênio do que oxigênio presente na atmosfera a ejeção não deve alterar a quantidade de nitrogênio contido no filme depositado. Assim, filmes submetidos a aquecimento durante a deposição apresentam maior pureza.

Segundo Shy et al. [22] filmes finos de NbN apresentam grãos colunares com crescimento perpendicular ao substrato, como visto na figura 3.5. Esses grãos fazem parte de ilhas que estão rodeadas por óxidos. As fronteiras de ilhas são conhecidas como "voids", que são centros de aprisionamento mais fortes que defeitos dentro do cristal. Estruturas colunares podem ser

suprimidas seja pela presença de mais de uma fase cristalográfica no mesmo filme [23], seja pela aplicação de bias ao substrato [24] ou até mesmo por deposições realizadas sem aquecimento do substrato [25]. O não aquecimento do substrato ocasiona baixa mobilidade dos clusters ou ilhas no substrato. Menores valores de energia desses clusters levam à formação de grãos pequenos, portanto filmes amorfos ou policristalinos.

Du Xing Kang [26] mostrou, através de medidas de raios x e imagens SEM, que para filmes na fase cúbica $\delta - NbN$ o aquecimento do substrato durante a deposição leva ao aumento do tamanho de grão relacionado à direção (111). Como será visto mais adiante tal resultado não foi reproduzido por nossa experiência.

Um exemplo, no caso de filmes amorfos ou policristalinos annealing "ex situ", em torno de 1073 K, pode resultar na cristalinização desses filmes, quebra das barreiras de óxidos (voids) e portanto aumento da extensão das ilhas [22]. Também o tratamento ou aquecimento do substrato durante a deposição podem alterar o tamanho médio dos grãos do material. Fazendo estes alcançarem 500 Å de diâmetro [22]. Filmes submetidos a baixas temperaturas apresentavam grãos menores do que filmes sob temperaturas maiores.

Estes fenômenos ocorrem devido ao aumento da difusão superficial e aumento na coalescência das ilhas com o aumento da temperatura, tornando o material mais homogêneo, menos rugoso e com menos defeitos. Esse aumento na área dos grãos diminui a quantidade de "voids" no material e sua resistividade diminui. Sob estas circunstâncias, se estivermos depositando filmes com a fase cúbica obtemos os maiores valores de T_c [9]. Shy [22] conseguiu alcançar valores de T_c em torno de 15K para filmes depositados a 873K.

Um cuidado a ser tomado é quanto à estabilidade do substrato frente ao aquecimento: até cerca de 400° C todos substratos já utilizados se mostraram estáveis. Acima disso existem problemas tais como impurezas que se difundem através do substrato contaminando o filme. O vidro é considerado instável para temperaturas acima de 600° C enquanto o MgO, além de estável, promove a formação de filmes com crescimento epitaxial.

M.S.Wong [17], através do estudo dos parâmetros de deposição para seus filmes de NbN, constatou que a aplicação de um potencial ao substrato poderia alterar a estrutura cristalográfica do filme. Para seus filmes a estrutura foi de cúbica $\delta - NbN$ a 0V para uma estrutura mista ($\delta - NbN + \delta' - NbN$) para valores de aproximadamente -200V.

Wong [17] e Wen [23] foram além, mostraram que o bias é capaz de alterar a morfologia do filme, o aumento do bias faz o tamanho de grão diminuir até um valor mínimo e voltar a aumentar. Esse mínimo está diretamente relacionado à região de valor de bias em que a dureza é máxima nos filmes [6].

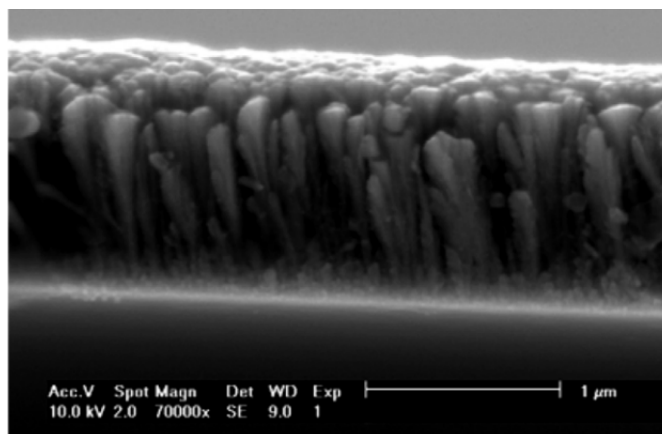


Figura 3.5: Imagem SEM de um filme de NbN contendo a fase cúbica δ e hexagonal δ' [6].

Filmes de NbN podem apresentar stress compressivo quando submetidos a um bias durante sua deposição[19]. A. Bendavid [27] e posteriormente Kulwant Singh [28] obtiveram filmes com maior dureza e apresentando stress compressivo por meio da aplicação de um bias. Em ambos trabalhos, os filmes apresentaram crescimento exponencial dos valores de dureza com o aumento do potencial aplicado. Valores máximo de dureza, próximos a 40GPa, foram encontrados para aproximadamente -150V. Esse bias aplicado ao porta substratos é capaz de produzir filmes com altos valores de dureza e densidade. O aumento do bias faz aumentar a energia cinética dos íons de Ar, íons de N e átomos de Nb. O bombardeamento do filme por partículas com alta energia durante seu crescimento implica numa estrutura mais densa. Estes resultados também são explicados pela distorção ocorrida nas ilhas do filme quando o substrato é submetido a um potencial. Elas se tornam mais achatadas, promovendo o aumento do seu tamanho crítico no plano do substrato. Como consequência a superfície do filme se torna mais "flat" ou livre de imperfeições [19], apresentando boa adesão do filme ao substrato, melhora na rugosidade e maior homogeneidade quando submetidos ao potencial no substrato.

Outra consequencia desse bombardeamento é o decréscimo na taxa de deposição [23] dos filmes. Essas partículas com alta energia podem remover átomos da região de deposição ou até mesmo ocasionar um re-sputtering de partículas que estão presas com baixas energias.

Existe um valor máximo de potencial aplicado para o qual os clusters depositados sobre o substrato se rompem em clusters menores impossibilitando a organização do material para a formação da estrutura colunar. O filme resultante de altos valores de potencial não apresentam organização granular.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Filmes finos foram produzidos pela técnica de magnetron sputtering reativo utilizando o equipamento disponível no LMMM. Foram variados os parâmetros de deposição: pressão parcial de nitrogênio, temperatura do substrato e "bias" aplicado. A principal técnica de caracterização foi a difração de raios x a altos e baixos ângulos no equipamento Bruker D8-Advance. Algumas amostras dos diferentes grupos foram submetidas a microscopia de força atômica para observação da topografia e retirada de valores de rugosidade. Essas medidas foram realizadas através de colaboração com a UFRGS. Para duas amostras a transição supercondutora foi medida pelo método de 4 pontas em um PPMS (Physical Properties Measurement System) na UFSCar. Essas medidas foram introduzidas no trabalho a título de ilustração das características de performance passíveis de serem atingidas com um controle da estrutura do NbN.

4.1 Produção dos filmes por magnetron sputtering reativo

Sputtering consiste na técnica de ionizar um gás (inerte) e acelerá-lo em direção a um alvo. O alvo é mantido num potencial negativo, de forma que os íons acelerados colidem e arrancam material. Este material arrancado acaba por se depositar nas paredes da câmara e no substrato. O termo magnetron se deve a uma configuração de ímãs colocados no canhão abaixo do alvo. Esses ímãs geram um campo magnético com forma que tende a aprisionar os elétrons secundários, aumentando a taxa de ionização do gás e portanto a taxa de sputtering.

O LMMM conta com um equipamento de sputtering para deposição de filmes finos que utiliza o sistema de vácuo Balzers BAK 600. Como esquematizado na figura 4.1. Este equipamento é composto por:

- Uma bomba mecânica e uma difusora que em conjunto podem levar o sistema à pressão de base de 9×10^{-8} mbar;

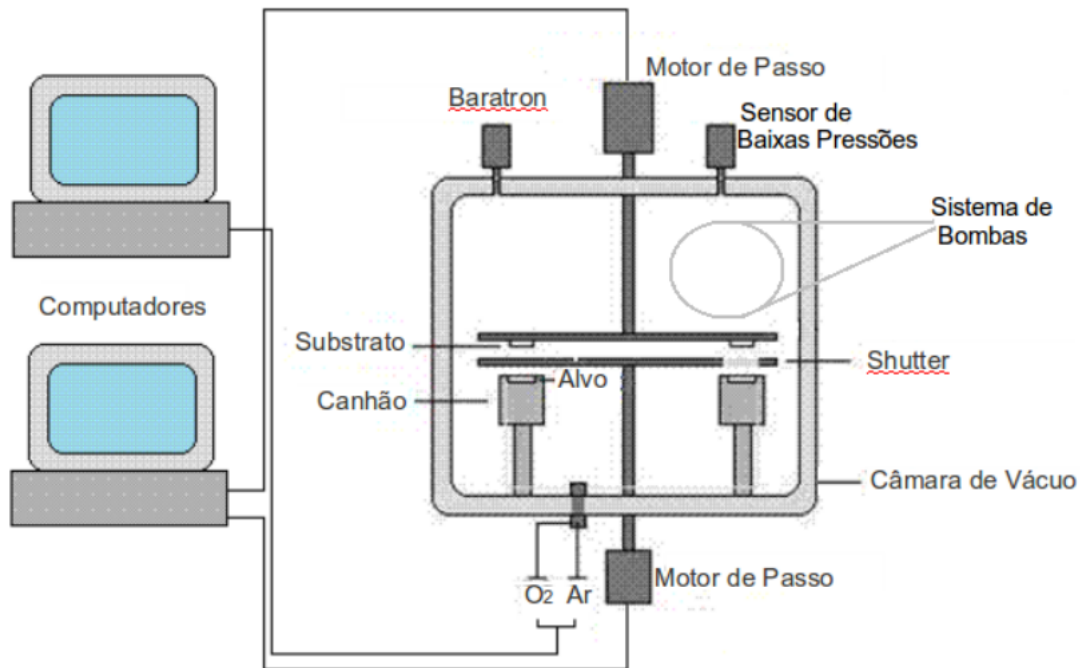


Figura 4.1: Figura representativa do sistema de sputtering utilizado no LMMM.

- Sensores de pressão do tipo pirani e pennings para medidas de pressão em várias partes do sistema de bombas;
- Manômetro capacitivo de alta resolução Baratron MKS (0 a 100mTorr), para medidas de pressão durante a deposição;
- Circuitos de água para refrigeração da difusora e para resfriar e aquecer a câmara;
- Pistões pneumáticos Festo, alimentados por um compressor, responsáveis pela abertura e fechamento de registros de água, bem como no-break da válvula da difusora;
- Quatro canhões para alvos com diâmetro de $5,08 \times 10^{-2} m$, sendo dois da AJA e dois fabricados pela oficina mecânica do instituto de física da UFRGS, todos possuem conjunto de ímãs para a deposição por magnetron sputtering, e permitem arranjos compensados e não compensados de campo magnético;
- Quatro fontes de alimentação para os canhões, duas DC Advance Energy MDX500 e duas AC, uma RF5S RFPP e a outra AJA 600, com seus casadores de impedância e respectivos controladores;
- Controladores de fluxo de massa MKS 1179A, operando em faixas de 0 a 200 sccm ou de 0 a 20 sccm, utilizados para o controle da entrada de argônio, oxigênio ou nitrogênio;
- Porta substratos em forma de "cruz", disco ou retângulo vazado, para diferentes tipos de

deposições;

- "Shutter", sendo este um disco de alumínio com abertura circular que permite ou não a exposição do substrato ao plasma;

- Aquecedor composto por uma lâmpada halogênia conectada a um controlador de temperatura;

- Motores de passo SLO SYN Warner Electric, um com resolução de 40.000 passos/volta acoplado ao porta substrato e outro com 10.000 passos/volta conectado ao shutter;

- Computador responsável por controlar os motores de passo.

Foram depositados três grupos de amostras, um grupo no qual o substrato não foi aquecido durante a deposição, outro onde ele foi aquecido durante a deposição e por último um grupo em que o substrato foi submetido a um potencial negativo. O grupo em que o substrato foi aquecido somente difere da etapa em que não são aquecidos pela ligação da lâmpada de aquecimento durante a deposição. Portanto serão sumarizados somente os processos de filmes depositados com substrato aquecido e com substrato submetido ao potencial negativo.

Deposição dos filmes finos com substrato aquecido:

- Com a câmara aberta e aquecida, o porta substratos (com substrato já colado com cola prata), shutter e alvo são devidamente arranjados em seus devidos locais e a fonte DC conectada ao canhão. Para este caso o porta substratos é um retângulo vazado, o que possibilita a melhor dissipação do calor por toda sua extensão;

- Porta substratos e shutter são aterrados, o aquecedor é conectado a sua fonte de alimentação e um PT 100 colocado em contato com o porta substratos para a leitura da temperatura;

- A câmara é fechada e inicia-se o bombeamento, primeiramente pela bomba mecânica e após atingir a pressão de 10^{-2} , pela difusora. Para pressões abaixo de 10^{-6} as paredes da câmara são mantidas frias;

- Quando a pressão de base é alcançada admite-se argônio na câmara;

- Para setar a pressão de deposição é utilizada uma persiana posicionada na entrada da bomba difusora. Ela é fechada parcialmente, por meio de uma válvula magnética até que a pressão medida pelo baratron seja a desejada;

- É escolhida então a potência na fonte de alimentação e ligada afim de abrir a descarga ou plasma entre o canhão e o substrato. O plasma é deixado ligado por aproximadamente 10



Figura 4.2: Foto do porta substratos utilizado para deposições com "bias" aplicado.

minutos sem exposição do substrato para remover qualquer camada oxidada do alvo ou até mesmo sujeira, processo esse chamado de pré-sputtering;

- Nesta etapa admite-se nitrogênio à câmara, ele só é introduzido após acender o plasma pois assim como o oxigênio, pode inibir o acendimento do plasma devido a nitretação do alvo. A porcentagem de nitrogênio admitido é calculada através da relação dos fluxos dos gases, segundo a relação 4.1:

$$\%N_2 = \frac{100F_{N_2}}{F_{N_2} + F_{Ar}} \quad (4.1)$$

onde F_{N_2} é o fluxo de nitrogênio e F_{Ar} o fluxo de argônio.

- O aquecedor é então ligado e após atingida a temperatura desejada o shutter é movimentado afim de expor o substrato aquecido ao plasma iniciando-se assim a deposição do filme.

Deposição dos filmes com substrato submetido a um "bias" negativo:

- Com a câmara aberta e aquecida, o porta substratos (com substrato já colado com cola prata), shutter e alvo são devidamente arranjados em seus devidos locais e a fonte DC conectada ao canhão.

- Para este caso o porta substratos é um disco, de aço inoxidável, com diâmetro de 7 cm e com pinos laterais recobertos por material isolante (vidro), como visto na figura 4.2. Esse disco A é introduzido no interior de um círculo vazado de um disco maior B de forma que somente seus pinos toquem o disco B. Isto possibilita o isolamento elétrico do disco A enquanto o disco B fica aterrado à câmara;

- O "shutter" é aterrado e o porta substrato é então conectado a uma das fontes de corrente DC disponíveis. Para isto foi utilizado um fio adaptado no interior da câmara;

- A câmara é fechada e inicia-se o bombeamento, quando a pressão de base é alcançada admite-se argônio na câmara. A pressão de deposição é setada e então é ligado o plasma do canhão. Posteriormente admite-se nitrogênio à câmara;

- Neste momento é setada a potência desejada na fonte DC que alimenta o "bias" do substrato. A fonte é ligada e o shutter movimentado afim de expor o substrato ao plasma depositando o filme.

4.2 Caracterização estrutural por difração de raios x

4.2.1 Raios x a altos ângulos

O equipamento para medidas de raios X disponível no LMMM é mostrado na imagem 4.3. Ele é um difratômetro Brüker D8 Advance com goniômetro na geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ), tubo de raios X com alvo de cobre e detector LinxEye semiconductor de tiras de silício. Para selecionar apenas o comprimento de onda característico $K \alpha$ do cobre são utilizados filtros que absorvem outras emissões características do cobre. O feixe de raios X também é colimado por "slits" colocados na saída do tubo e entrada do detector. O porta amostras é mantido fixo enquanto o tubo e detector se movem utilizando motores de passo de modo que o ângulo entre eles é sempre 2θ .

Considerando que a amostra seja um pó muito fino de pequenos cristais, cujos eixos cristalinos de cada grão orientados aleatoriamente, a figura de difração produzida é aquela que se obteria combinando todas as difrações possíveis para todas as orientações possíveis de um monocristal. Como cada partícula do pó é um pequeno cristal orientado aleatoriamente com relação à direção do feixe incidente, cada família de planos (hkl) produzirá um pico de difração. Assim, pela análise das posições angulares dos picos, é possível calcular os parâmetros de rede da célula unitária da estrutura cristalina. No entanto, a interpretação completa de um difratograma de pó depende também da análise da forma e intensidade dos picos difratados.

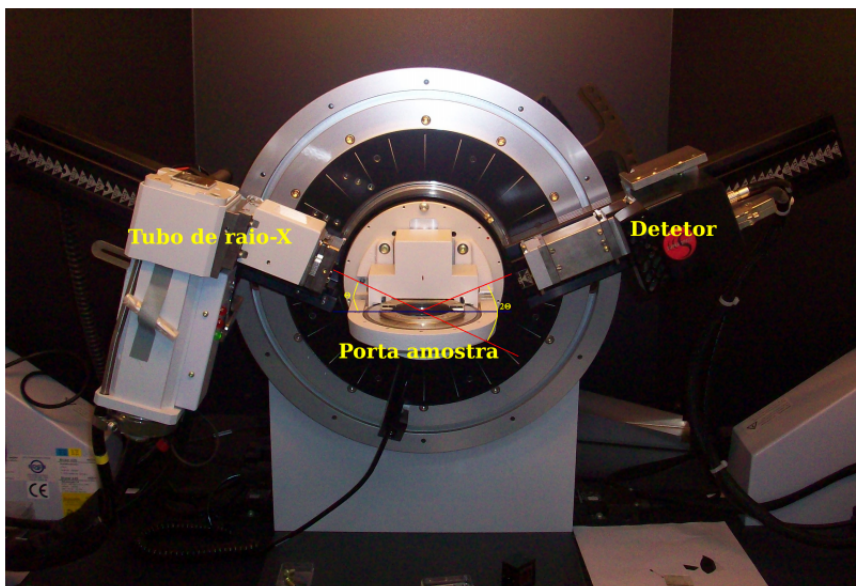


Figura 4.3: Foto do equipamento de raios x Brüker D8-Advance do LMMM.

Dentre os fatores que determinam as amplitudes dos picos de Bragg estão o fator de forma atômico e o fator de estrutura geométrico. O primeiro é dado por um número que depende da densidade eletrônica dos átomos que constituem o cristal e de como tais elétrons são distribuídos no espaço. Em resumo, o fator de forma atômico descreve a eficiência do espalhamento dos raios x por um dado átomo numa certa direção e para uma determinada radiação, ele depende do comprimento de onda da radiação incidente, do número atômico do átomo presente no cristal e do ângulo de espalhamento. Por sua vez, o fator de estrutura geométrico está relacionado ao espalhamento coerente por todos os átomos da estrutura. Leva em conta os vários tipos de átomos presentes no cristal e também as posições que estes ocupam na célula unitária. Desta forma, conhecendo o padrão de difração de pó para uma determinada fase cristalina pode-se identificá-la em amostras desconhecidas. Analisando a intensidade relativa dos picos de difração, em comparação com intensidade relativa de uma ficha cristalográfica padrão, é possível perceber se existe alguma direção preferencial de crescimento em um policristal.

O difratograma de um material amorfo, como não há planos atômicos paralelos e separados por uma distância constante, não deve apresentar picos de Bragg. Mas, na realidade o difratograma para esses materiais apresenta uma "saliência". A figura de difração de um cristal perfeito, se o equipamento de medição permitisse, deveria apresentar linhas de difração ou picos na forma de delta de Dirac. Em amostras reais os picos de difração sempre possuem uma certa largura. Assim, pode-se relacionar a largura de um pico de difração ao tamanho de grão cristalino (L) e pode ser estimado, em Ângstrons, pela fórmula de Debye-Scherrer

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.2)$$

onde β é a largura à meia altura do pico de Bragg e θ sua posição angular. Assim, um material amorfo possui tamanho de grão cristalino muito pequeno e um cristal perfeito possui tamanho de grão infinito.

4.2.2 Reflectividade

O difratograma de raios-x obtido pela geometria de Bragg-Brentano é normalmente dividido em duas regiões, baixos ângulos ($2\theta \leq 10^\circ$) e altos ângulos ($2\theta > 10^\circ$). Para ângulos de incidência de poucos graus existe a influência do índice de refração e abaixo de um ângulo crítico θ_c ocorre reflexão externa total. O índice de refração na sua forma complexa é,

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (4.3)$$

onde

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 N_o \rho \frac{\sum X_i (Z_i + f'_i)}{\sum X_i M_i} \quad (4.4)$$

e

$$\beta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 N_o \rho \frac{\sum X_i f''_i}{\sum X_i M_i}. \quad (4.5)$$

Nas equações r_e é o raio do elétron, N_o é a constante de avogadro, ρ é a densidade do material, Z_i , M_i e X_i são o número atômico, peso e raio respectivamente, e f' e f'' são a parte real e imaginária da correção da dispersão anômala do fator de espalhamento atômico.

Para multicamadas o parâmetro δ possui o mesmo valor para as diferentes camadas do mesmo material. Já o parâmetro β possui o mesmo valor, para diferentes materiais, fixado através de cálculos com materiais bulk. Devido ao fato de β ser uma ou duas ordens de grandeza menor do que δ , seus efeitos são muito pequenos em fittings.

Reflexão parcial dos raios x ocorre na superfície da amostra para ângulos de incidência acima de θ_c , onde a intensidade cai rapidamente com o ângulo θ . Na verdade, reflexão total ou parcial ocorre na interface de quaisquer dois materiais que tenham diferentes índices de refração. O índice de refração varia proporcionalmente com a densidade do material e, através

da equação 4.4 vê-se que é possível determinar a densidade do material através do ângulo crítico θ_c pela equação

$$\theta_c \approx (2\delta)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.6)$$

Para a determinação da espessura de um filme fino a análise pode ser realizada diretamente pela extensão da formulação de Laue do problema da difração em um cristal para a região de baixos ângulos de incidência. Equivalente à formulação de Bragg, a descrição de Max Von Laue mostra que a condição de interferência construtiva é satisfeita quando a variação do vetor de onda da radiação incidente for igual a um vetor da rede recíproca de um cristal, ou seja,

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{Q}. \quad (4.7)$$

Na região de baixos ângulos, a interferência construtiva ocorre entre feixes refletidos nas superfícies e interfaces das camadas de filmes finos, portanto convém chamar \vec{Q} apenas de vetor de espalhamento. Isolando \vec{k}' e elevando os membros da equação 4.7 ao quadrado, obtemos

$$\vec{k}'^2 = (\vec{k} - \vec{Q})^2 = k^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{Q} + Q^2. \quad (4.8)$$

Como o espalhamento é elástico temos que $k'^2 = k^2$ e assim

$$2\vec{k} \cdot \vec{Q} = Q^2. \quad (4.9)$$

que significa que o plano bissetriz a um certo vetor \vec{Q} é um plano da família de planos responsáveis pela difração na formulação de Bragg. Mostra-se isto facilmente observando que \vec{k} e \vec{k}' fazem o mesmo ângulo θ com relação ao plano perpendicular a \vec{Q} . Desta forma, como o ângulo entre os vetores de onda e de espalhamento é $\theta + 90^\circ$, podemos escrever

$$\vec{k} \cdot \vec{Q} = kQ \sin \theta. \quad (4.10)$$

portanto das equações 4.9 e 4.10 chegamos a

$$kQ \sin \theta = \frac{Q^2}{2} \longrightarrow Q = 2k \sin \theta \longrightarrow Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (4.11)$$

onde usamos $k = 2\pi/\lambda$. Como a relação 4.11 é equivalente à Lei de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$),

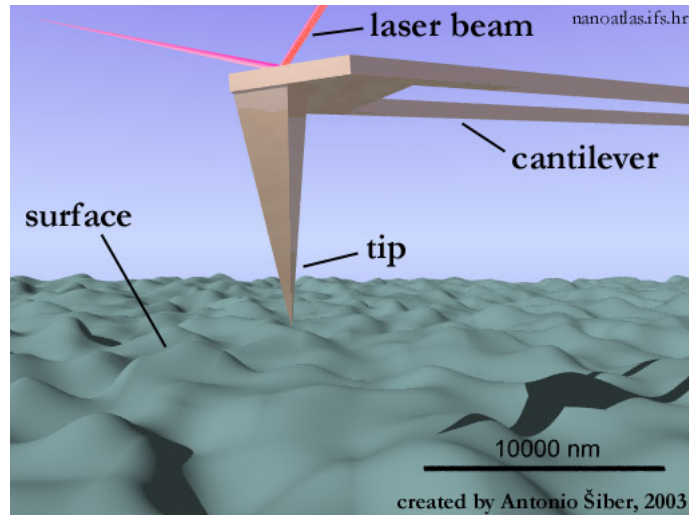


Figura 4.4: Imagem representativa do sistema de funcionamento AFM.

percebemos também que

$$Q = \left(\frac{2\pi}{d} n \right) \quad (4.12)$$

ou seja, a partir do coeficiente angular da curva de Q vs n é possível obter o espaçamento interplanar. Então, para determinar a espessura plota-se a refletância pelo módulo do vetor de espalhamento. Em seguida, atribui-se um índice n a cada franja de Kiessig presente na figura de difração e toma-se os valores de Q para o máximo de cada franja (interferência construtiva), podendo-se plotar Q vs n e então determinar a espessura d do filme. Para mais detalhes sobre cálculo da espessura ver ??.

4.3 Microscopia de força atômica

A base do funcionamento do AFM está nas forças ponteira-amostra para traçar o mapa de uma superfície qualquer. Utilizando uma ponteira, que pode ser em forma de V ou retangular dependendo do tipo de análise, acoplada a um suporte (cantilever), varre-se a superfície da amostra causando pequenas deflexões no cantilever, como pode ser visto na figura 4.4.

A força exercida no cantilever é dada pela lei de Hooke $F = -kx$, sendo x o deslocamento do cantilever e k sua constante de restauração. A constante k do cantilever é determinada pelas suas características de construção, tais como o material e geometria utilizada. São necessárias grandes deflexões para alcançar uma boa sensibilidade, portanto a mola deve ser tão macia quanto possível. Por outro lado, é necessário que o cantilever (sistema massa + mola) apresente uma alta frequência de ressonância para inibir as vibrações mecânicas ao fazer a varredura. A

frequência de ressonância de uma mola é dada por

$$\omega_0 = \left[\frac{k}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

onde m é a massa da mola. Para um valor pequeno de k é possível alcançar uma alta frequência de ressonância mantendo a massa tão pequena quanto possível.

As deflexões do cantilever podem ser medidas de três maneiras: detecção pela corrente de tunelamento, por capacitância ou óptica. A detecção por tunelamento usa uma segunda ponteira que monitora as deflexões do cantilever, essa ponteira deve ser de um material condutor. Na detecção por capacitância, o sistema é sensível à pequenas mudanças na capacitância entre o cantilever e uma placa detectora. Já no caso da detecção óptica, utiliza-se um feixe de laser incidindo sobre o cantilever e refletindo em fotodetectores.

A técnica de AFM possui duas componentes de forças, contato e não-contato. Quando a ponteira está no modo não-contato, ela está sendo atraída pela superfície da amostra, envergando o cantilever na direção da mesma. Neste momento a separação ponteira-amostra é da ordem de 10-100 nm. As forças de atração são as forças de Van der Waals para amostras limpas e, capilares da camada de contaminação para amostras não limpas. Quando está no modo contato a ponteira está sendo repelida pela amostra, ou seja, o cantilever está sendo deflexionado na direção oposta da superfície da amostra. A separação ponteira-amostra agora é da ordem de \AA , a repulsão ocorre pois quando os átomos da ponteira e da amostra estão muito próximos, seus orbitais eletrônicos começam a se repelir devido ao princípio de exclusão de Pauli. A representação da variação das forças com a distância ponteira-amostra está na figura 4.5.

Em condições ambientes deve-se considerar que existirá sempre uma camada de contaminação cobrindo a superfície da amostra. Assim, quando a ponteira se mover em direção à superfície da amostra ela será fortemente puxada para dentro da camada por atração de capilaridade. Portanto, as forças atrativas são maiores quando existe a camada de contaminação, e a capilaridade tende a segurar a ponteira mais fortemente. Esse é um dos aspectos que influencia o formato da ponteira utilizada. Uma ponteira fina terá uma área menor de interface com a camada de contaminação e, portanto sofrerá menor atração por capilaridade. A ponteira a ser utilizada depende muito também do modo de operação que o AFM trabalhará. Em geral são utilizadas ponteiros de Si, SiO₂ e Si₃N₄.

Pode-se também classificar a medida AFM em dois modos de operação, modo Estático (DC) e modo Dinâmico (AC). No modo estático (DC) o cantilever é deformado sob a ação de uma força F , que atua na ponta até que o equilíbrio estático seja alcançado. Dentro deste

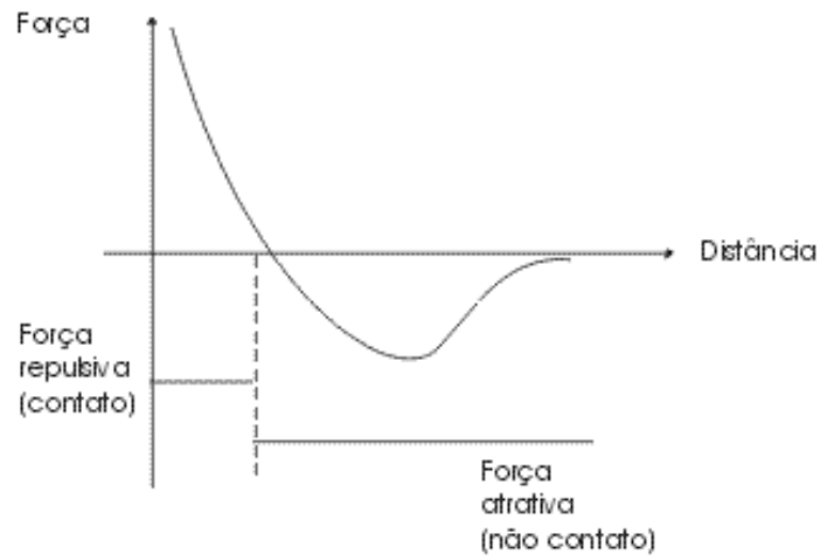


Figura 4.5: Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas.

modo existe o modo deflexão constante, que regula a distância entre a ponteira e a amostra e, o modo deflexão variável, onde a posição da amostra é mantida constante enquanto a deflexão da mola é monitorada. Já no modo dinâmico (AC), o cantilever oscila perto da sua frequência de ressonância, onde uma força F desloca a curva de ressonância.

5 **RESULTADOS**

Variação da quantidade de nitrogênio

Para observar o efeito da pressão parcial de nitrogênio (na atmosfera reativa) sobre a estequiometria e a estrutura cristalográfica do nitrato de nióbio, filmes foram produzidos com porcentagens parciais de 13, 17, 20 e 23% de nitrogênio na atmosfera total da câmara. Dados da literatura [5] indicam que muito abaixo desta faixa obtemos filmes metálicos e, muito acima, obtemos outras estequiometrias. Todos filmes deste grupo foram depositados sobre substrato de silício (100), sem aquecimento (exceto aquele devido ao próprio plasma) e com tempo de deposição de 60 minutos. Foi utilizada potência de 100 W na fonte DC e pressão de Ar + N₂ de aproximadamente 2,3 mTorr. Estas condições foram escolhidas baseados em resultados prévios obtidos com filmes de nióbio puro, e também testes com NbN. Importante ressaltar que os substratos foram submetidos somente a uma limpeza prévia com acetona e gás hélio, portanto, sem a remoção da possível camada de óxidos de silício presente em sua superfície.

Na figura 5.1 são apresentados os difratogramas dos filmes para diferentes quantidades de nitrogênio. É possível notar que todos os filmes estão na fase cúbica do NbN e que a adição de nitrogênio na atmosfera reativa leva a uma orientação preferencial no plano (200). Para valores mais altos de nitrogênio, cerca de 23 %, grãos com outras orientações começam a surgir no filme. Para subsequente aumento da quantidade de nitrogênio é provável que essas e outras novas direções aumentem sua presença evidenciando o aparecimento da fase hexagonal [6].

Na deposição por sputtering de NbN no mínimo cinco parâmetros de deposição podem ter impacto sobre as propriedades dos filmes. A análise da influência de um desses parâmetros em função de todos os outros restantes exigiria a deposição de centenas de amostras, o que não é praticável no tempo disponível. A abordagem adotada foi escolher na série inicial o percentual de pressão parcial de nitrogênio que leva à uma estequiometria correta, a um máximo na texturização, e a um máximo de tamanho de grão. O percentual que satisfaz essas três características é o de 17%. Como pode ser visto na figura 5.1 todos percentuais levam a uma estrutura cúbica mas apenas os de 17, 20 e 23% induzem uma orientação preferencial (200). Dentre esses a menor largura de meia intensidade e portanto maior tamanho de grão

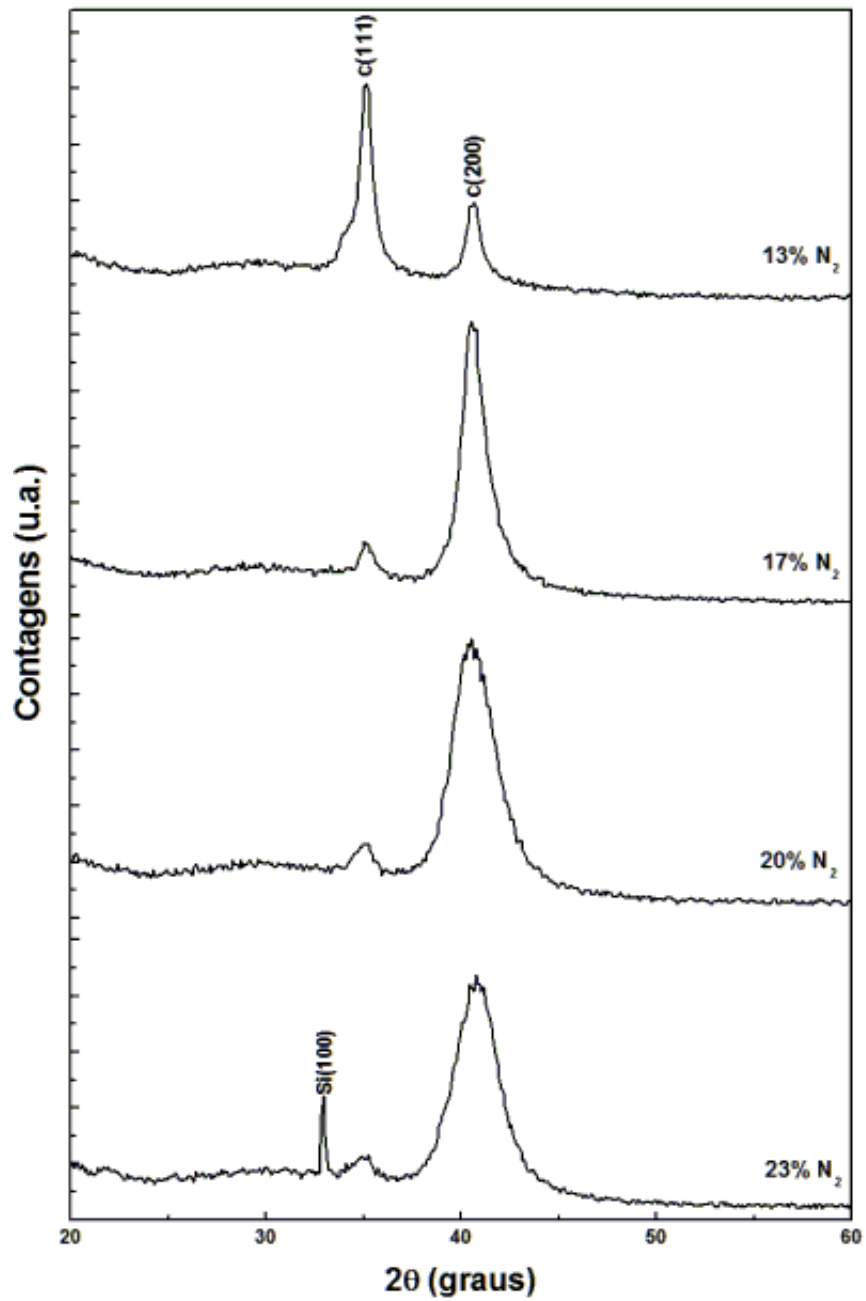


Figura 5.1: Difractogramas de filmes depositados com atmosfera reativa de nitrogênio com pressões parciais de 13, 17, 20 e 23 %. Todos sobre silício (100), com potência de 100 W DC, pressão de trabalho de 2,3 mTorr e tempo de deposição de 60 minutos.

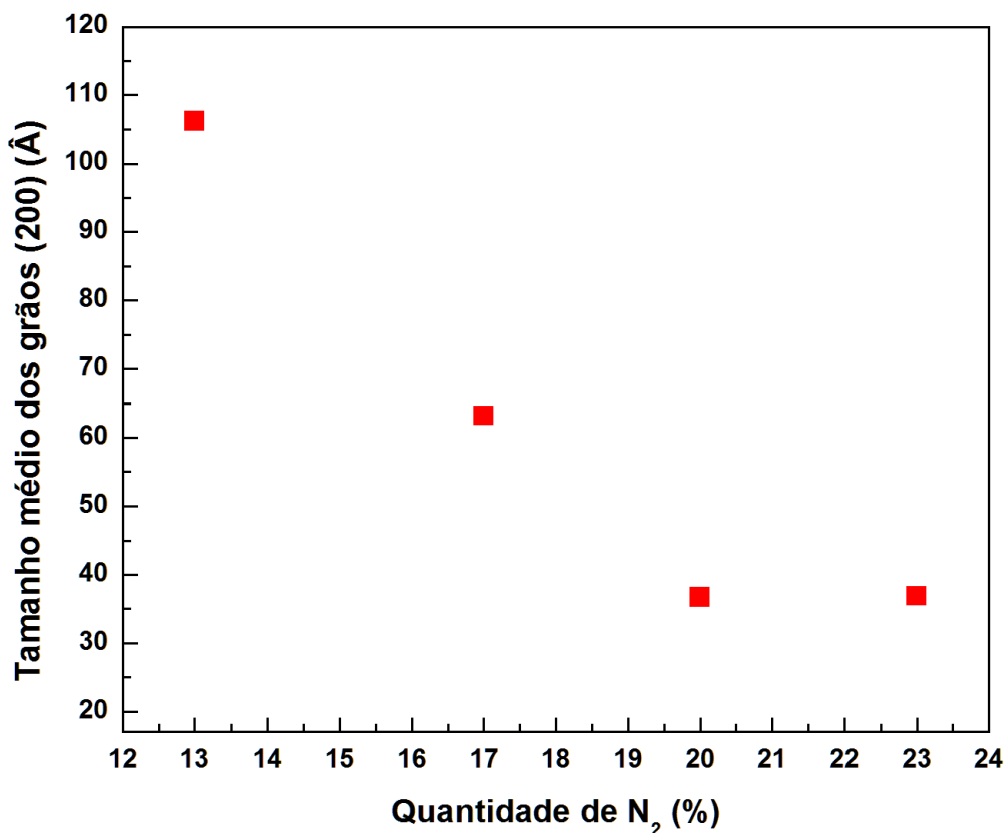


Figura 5.2: Tamanho de grão com orientação preferencial (200) em função da porcentagem de nitrogênio determinado pela largura de meia altura a partir da equação de Debye-Scherrer.

corresponde a percentual de 17%, como pode ser visto na figura 5.2. A amostra produzida com este percentual de nitrogênio será designada na sequência do texto como "amostra de referência". Além do percentual de 17% a potência e a pressão total foram mantidos em todos os grupos subsequentes. Filmes de NbN com estrutura cúbica e orientação preferencial na direção (200) apresentam os mais altos valores de T_c desse sistema (17 K para bulk).

Aquecimento

Filmes foram produzidos sobre substratos aquecidos durante a deposição para verificar o efeito da temperatura sobre o grau de texturização. Na figura 5.3 são apresentados os difratogramas da amostra aquecida "in situ" a 400° C (em vermelho) e da "amostra de referência" (em preto). Na figura vemos que a diferença na intensidade relativa dos picos é maior no filme aquecido do que no filme sem aquecimento, demonstrando o aumento na quantidade de grãos orientados na direção (200) dentro do filme. Comparando com o padrão do pó, também apresentado na figura, é possível afirmar que mesmo a "amostra de referência"

apresenta mais grãos orientados na direção (200) do que na direção (111). Isto mostra que os parâmetros de deposição utilizados para nossas deposições favorecem filmes com crescimento na direção (200).

A alteração mais importante produzida pelo aquecimento "in situ" foi o aumento do tamanho médio de grão da direção (200). Isto pode ser notado, na figura 5.3, pelo estreitamento da largura de meia altura do pico respectivo. A "amostra de referência" possui tamanho médio de grão de aproximadamente 60 Å, valor que sobe para 200 Å no filme aquecido "in situ". Shy et al. [22] também observaram a melhora na cristalização e até mesmo na texturização de filmes de NbN submetidos a aquecimento. Provavelmente o aquecimento do substrato promove o aumento do tamanho crítico dos núcleos do material com orientação (200) mais do que dos núcleos com orientação (111) e, portanto núcleos maiores são capazes de formar grãos maiores.

Outro efeito positivo do aquecimento foi a melhoria na adesão dos filmes ao substrato. Nenhum dos filmes produzidos apresentou "peeling" (descolamento), efeito que se manifestou em algumas das amostras feitas sem aquecimento. Isto pode estar relacionado tanto com a cinética de crescimento do filme (aumento da difusão superficial do material com o aumento da temperatura) quanto com diferenças no coeficiente de dilatação linear entre o filme e o substrato.

Foram realizadas medidas de resistência em função da temperatura, para a amostra aquecida e para a "amostra de referência", com a utilização de um PPMS. As medidas estão apresentadas na figura 5.4 e mostram claramente que a amostra produzida sob aquecimento apresenta valor de T_c de 16,4 K em contraste com 10,32 K da "amostra de referência". Os valores de T_c foram fornecidos também pela prof. Ana Augusta que utiliza aproximações de supercondutividade para essa determinação. Este valor pode também ser comparado com o T_c do bulk do NbN, que é de aproximadamente 17 K. Não foi encontrado na literatura nenhum valor acima de 16,4 K em filmes finos.

Esse aumento no valor de T_c se deve ao tamanho de grão da direção (200) ser muito maior no filme aquecido do que na amostra padrão. Com grãos maiores a presença de voids dentro do filme é menor, sabe-se que voids são grandes centros de aprisionamento de corrente e portanto responsáveis pelo aumento da resistência de um material.

Aplicação de bias ao substrato

Nesta etapa amostras foram produzidas sem aquecimento "in situ" e adicionando uma nova variável conhecida como "bias substrate". Esse bias, aplicado ao porta substratos através de uma fonte DC durante a deposição, possibilitou grandes mudanças nos filmes tal como a exclusão do problema de "peeling" do filme com o substrato.

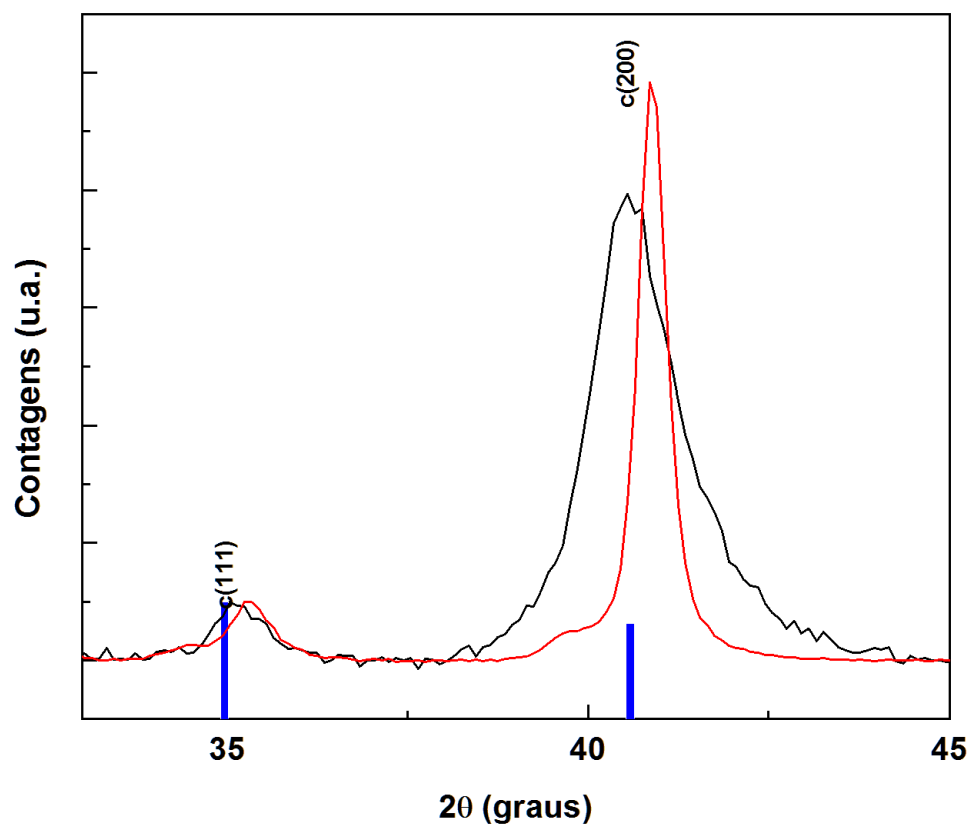


Figura 5.3: Difractogramas de amostras com 17% de nitrogênio, sem aquecimento "in situ" em preto e com aquecimento de 400° C em vermelho. Também está apresentado em azul a ficha padrão do pó 088-2404 para estrutura cúbica do NbN.

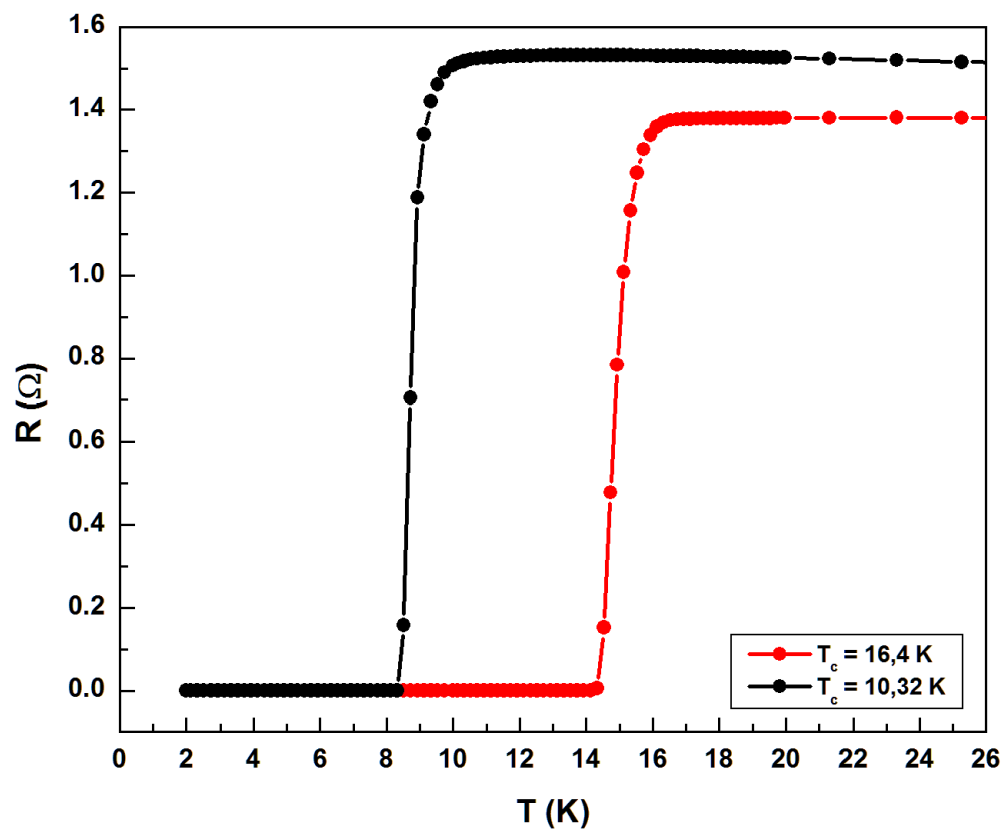


Figura 5.4: Medidas de resistência em função da temperatura realizadas na UFSCAR pela Prof(a). Ana Augusta Oliveira. Em vermelho é apresentada a medida do filme submetido a aquecimento "in situ" e em preto a medida da amostra padrão. Valores de T_c foram de 16,4 K para a amostra aquecida e 10,32 K para a "amostra de referência".

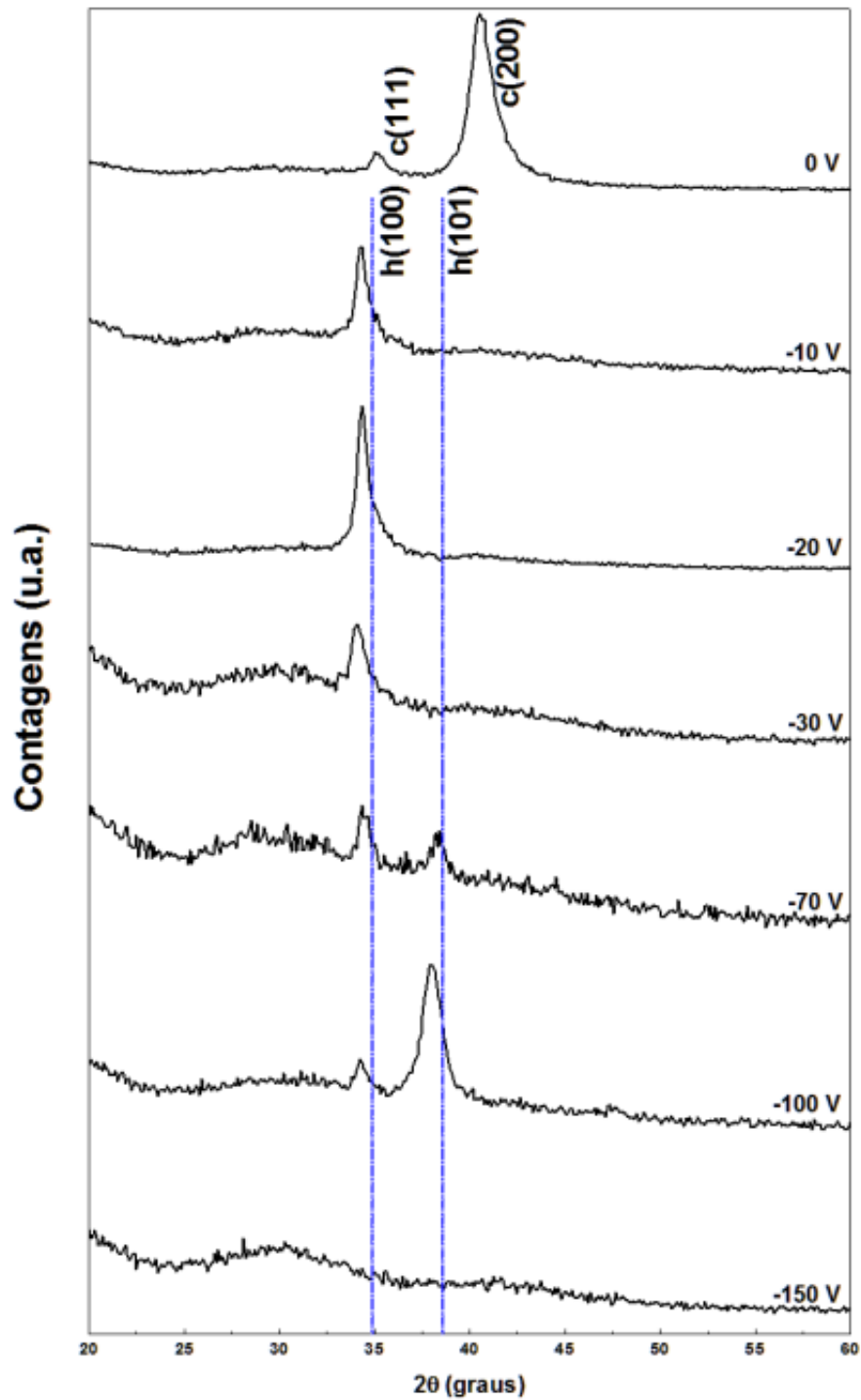


Figura 5.5: Difratomogramas dos filmes depositados com 17% de nitrogênio, sem aquecimento "in situ" e submetidos a bias aplicado de -10, -20, -30, -70, -100 e -150 V. Em azul estão indicadas as posições, segundo a ficha padrão NbN hexagonal simples 065-3417, dos picos de interesse.

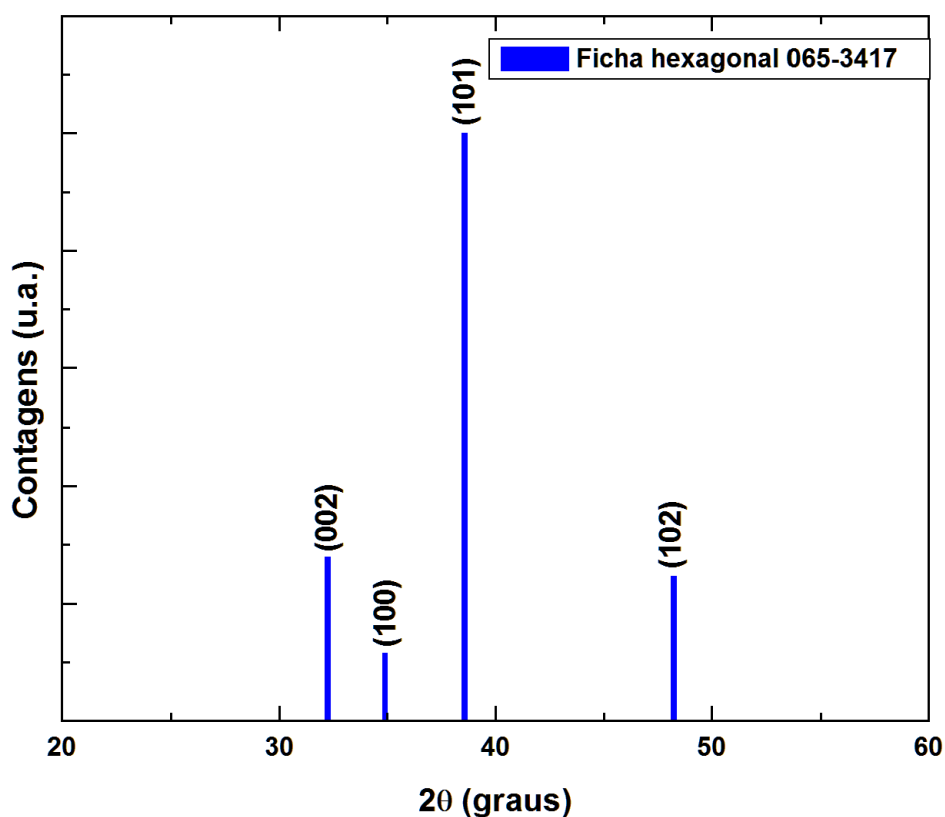


Figura 5.6: Ficha padrão de difração para o NbN hexagonal simples 065-3417 apenas para o intervalo de interesse.

Os filmes foram produzidos com a aplicação de bias de -10, -20, -30, -70, -100 e -150 V, e seus difratogramas estão apresentados na figura 5.5 juntamente com a "amostra de referência" (representando a situação a 0 V) e com a indicação da posição dos picos da ficha padrão NbN-hexagonal 065-3417. É possível ver que a "amostra referência" se apresenta na fase cúbica e a amostra produzida já com -10 V apresenta sua estrutura completamente hexagonal. Amostras produzidas com valores mais altos de bias negativo mantêm a estrutura hexagonal, alternando apenas sua orientação preferencial. Wong et al. [17] observaram a mesma alteração estrutural, mas para valores abaixo de -50 V a fase cúbica ainda estava presente nas amostras.

Por comparação com o padrão do pó vemos que os filmes produzidos a -10, -20 e -30 V se apresentam texturizados na direção (100). Para o filme depositado a -70 V a maior parte dos grãos do filme ainda estão orientados na direção (100) mas agora surge uma parcela de grãos orientados numa nova direção (101). No filme depositado a -100 V essa orientação (101) tende a ser ainda mais reforçada. É possível que haja algum valor de bias entre -100 e -150 V para o qual uma texturização completa na direção (101) seja atingida.

Para o filme produzido a -150 V o potencial aplicado parece ser alto o suficiente para que a taxa de re-sputtering seja maior ou igual à taxa de deposição do material sobre o substrato. Dessa forma todo material que se deposita sobre ele é arrancado pelas colisões dos espécies, como os íons e moléculas.

Assertivas sobre a intensidade relativa dos picos obtidos para diferentes filmes, depositados a diferentes valores de bias, não são possíveis devido à diferença de espessura entre eles. É sabido [23] que a aplicação do bias altera a taxa de deposição pois promove o re-sputtering do material. Quanto mais alto o valor de bias aplicado mais íons de Ar e N₂ serão atraídos para o substrato e virão a colidir fazendo com que mais material depositado seja arrancado.

Também vê-se através da figura 5.5 que quando o substrato é submetido a um bias negativo, o difratograma se desloca para valores menores de 2θ em comparação com o padrão de difração do pó, indicando que os filmes estão crescendo sujeitos a um stress compressivo biaxial. Segundo autores [13] filmes produzidos por magnetron sputtering reativo que se apresentam na estrutura hexagonal possuem valores de dureza muito maiores que filmes que apresentam estrutura cúbica. Bendavid et al. [27] mostraram que filmes que apresentam stress compressivo possuem os maiores valores de dureza.

Não dispomos da instrumentação necessária para medidas diretas de dureza no entanto, pelo menos para filmes produzidos por PVD [29], a dureza é diretamente proporcional à densidade dos filmes. Através de simulações do ângulo de reflexão externa total dos difratogramas de raios x a baixos ângulos (figura 5.7), foram medidas as densidades em função do bias aplicado. Essas simulações são realizadas com o software WinGixa da Philips. Na figura 5.8 podemos ver que a densidade aumenta consideravelmente do filme a 0 V para o filme a -10 V e, que para valores mais negativos de bias os filmes apresentam aumento na densidade até um máximo em torno de -70 V. Podemos, portanto, afirmar que o bias promove o aumento da densidade dos filmes.

Na figura 5.9 são apresentadas imagens 2D e 3 D de microscopia de força atômica da superfície do filme com bias de 0 (amostra de referência) e -20 V. É possível ver que o tamanho médio de grãos diminuiu consideravelmente com a aplicação do bias, o que está de acordo com dados da literatura [23]. A diminuição no tamanho médio de grão está ligado à densidade do NbN e, por consequência acabada estando ligada a sua dureza. Resulta que o bias torna os filmes mais densos, com tamanho médio de grão menor e mais duros.

Outra alteração importante na morfologia dos filmes produzidos foi na rugosidade superficial. Ela diminuiu bruscamente de 11,8 para 2,21 nm no filme com bias de -20 V. A rugosidade é uma das características que pode ser antevista a partir da teoria. A minimização da

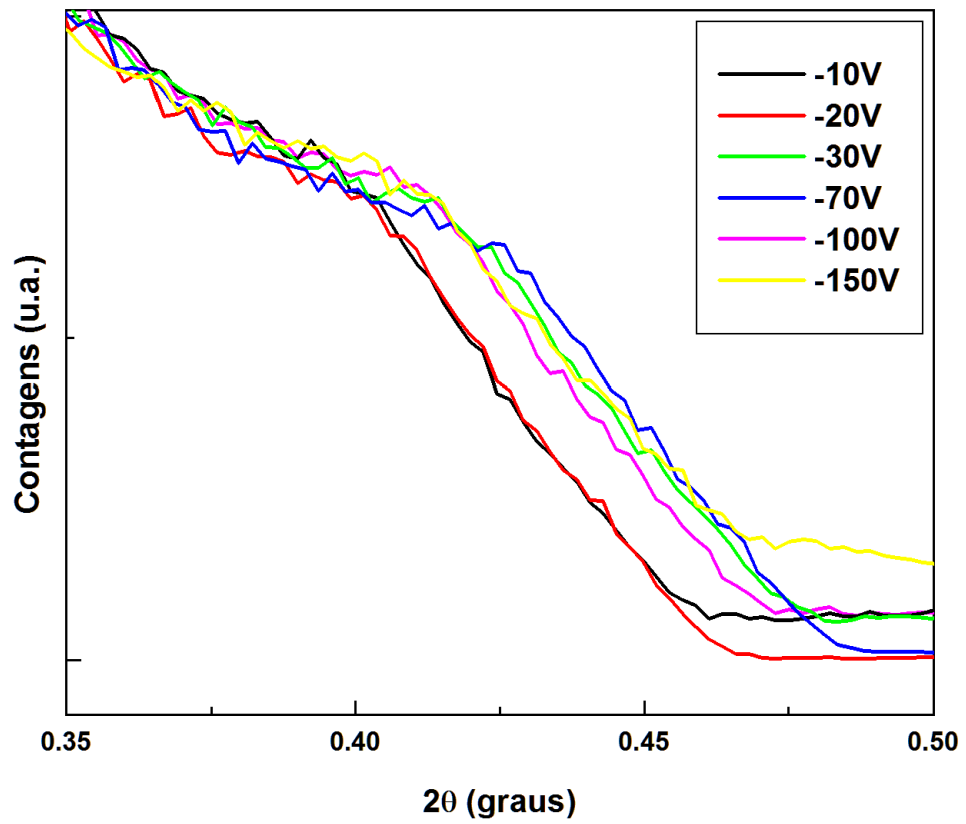


Figura 5.7: Região do ângulo de reflexão externa total para as medidas de raios x a baixos ângulos dos filmes com bias negativo de 10, 20, 30, 70, 100 e 150 V.

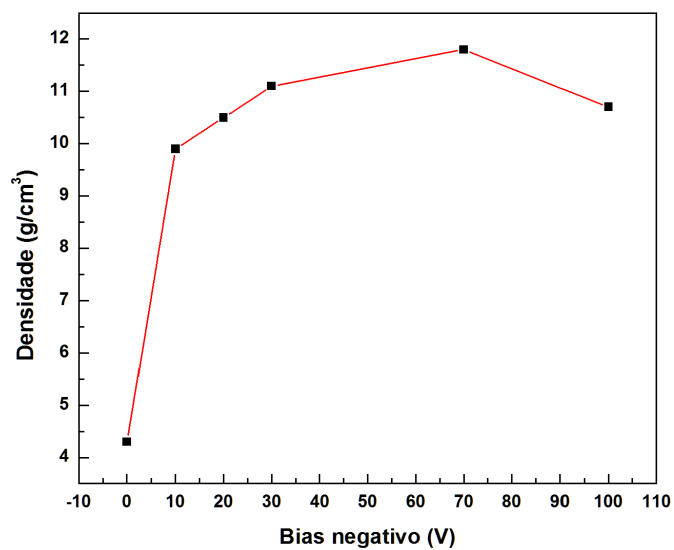


Figura 5.8: Densidade dos filmes em função do bias aplicado, a linha representa apenas uma guia para os olhos.

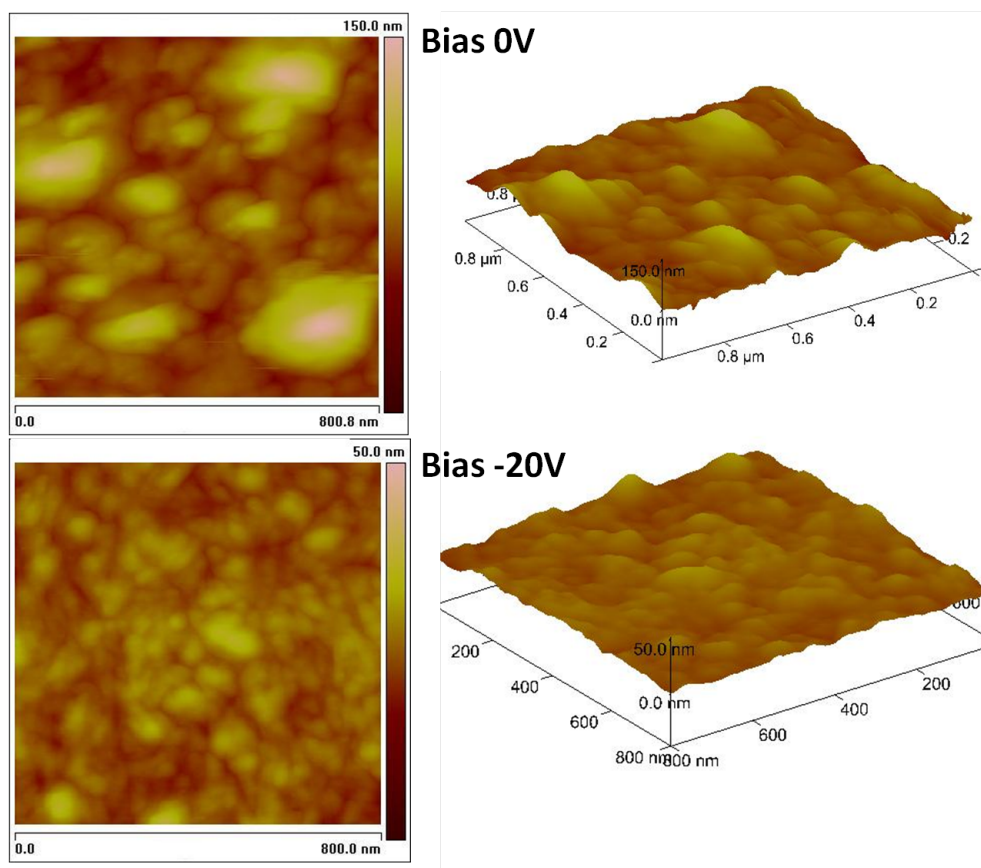


Figura 5.9: Imagens 2D e 3D de microscopia de força atômica, realizadas no laboratório de Magnetismo da UFRGS, para o filme submetido a 0 V de bias e a -20 V. Valores de rugosidade são de 11,8 e 2,21 nm para os filmes produzidos a 0 e -20 V respectivamente.

energia durante o processo de coalescência, levando em consideração o termo adicional do bias aplicado, induz uma forma "achatada" aos grãos e aumentando a área superficial. É portanto razoável dizer que a aplicação do bias diminua a rugosidade superficial.

Variação da estrutura cristalográfica com a espessura

A espessura de filmes finos é fundamental na determinação de várias propriedades. A resistividade, por exemplo, aumenta drasticamente se a espessura do filme é da ordem ou menor que o livre caminho médio dos portadores. A espessura também é importante na transição supercondutora. Para filmes de NbN o T_c tende a cair significativamente para espessuras menores que 1000 Å[7]. A espessura também é capaz de alterar a adesão do material, o desgaste e seu módulo de Young.

Mesmo as amostras produzidas com aplicação de bias que possuem espessura menor que as produzidas sem bias, não se apresentaram finas o suficiente para que pudéssemos determinar suas espessuras através de reflectometria de raios x. Para isto realizamos um novo grupo de deposições, composto por 4 filmes, todos com atmosfera reativa de 17% de nitrogênio, sobre substrato silício (100), potência de 100 W DC, pressão total de 2,3 mTorr e tempo de deposição

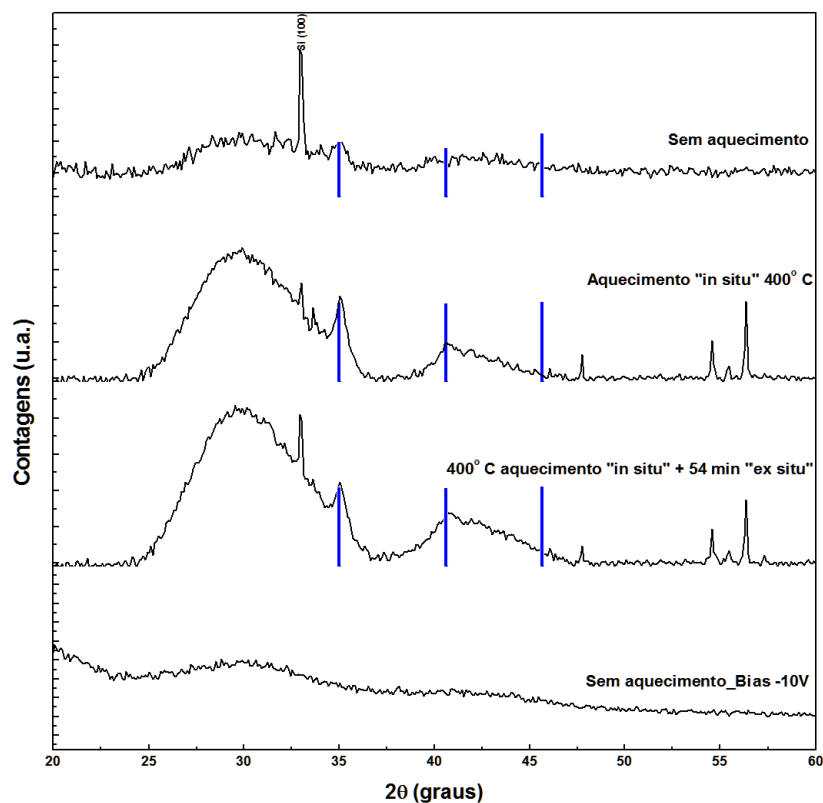


Figura 5.10: Difratogramas das amostras produzidas com 17% de nitrogênio depositadas por 6 minutos. De cima para baixo: depositada a temperatura ambiente espessura de 994 Å; aquecida "in situ" a 400°C com 1021 Å de espessura; aquecida "in situ" a 400°C e tratada "ex situ" por 54 minutos a 400°C com 1189 Å de espessura; e depositada a temperatura ambiente com aplicação de bias de -10 V. Também é apresentada a ficha padrão 088-2404 para o NbN na fase cúbica.

de 6 minutos.

O primeiro filme foi depositado a temperatura ambiente, o segundo sob aquecimento "in situ" de 400°C, o terceiro sob aquecimento "in situ" e posteriormente tratado "ex situ" a 400°C por 54 minutos e, o último, depositado sem aquecimento mas com aplicação de um bias de -10 V. Na figura 5.10 estão apresentados os difratogramas dos filmes.

A espessura dos filmes foi determinada através de medidas de reflectometria de raios x, apresentadas na figura 5.11, utilizando a periodicidade das franjas de Kiessig presentes nas medidas. Para os filmes submetidos a aquecimento a espessura foi de aproximadamente 1000 Å para o filme depositado a temperatura ambiente foi de 1190 Å. A menor espessura dos filmes submetidos a aquecimento pode ser explicada pelo fato da temperatura de 400°C, neste sistema, ser suficiente para causar alguma re-evaporação do material do filme.

Para o filme depositado com aplicação do bias de -10 V é possível notar que não estão presentes picos de difração característicos, isto mostra que o tempo de deposição de 6 minutos não foi suficiente para que algum material se depositasse sob o substrato sendo todo arrancado por re-sputtering. Isto comprova que a taxa de deposição cai bruscamente com a aplicação de um bias, mesmo para valores pequenos deste, tornando os filmes mais finos para os mesmo tempos de deposição.

Através dos difratogramas é possível ver que a estrutura dos filmes com e sem aquecimento permanece cúbica e com os mesmos picos de difração vistos nos filmes anteriores e correspondentes aos planos (200) e (111) mas, a relação de intensidade entre eles não é mais a mesma. Nas amostras mais finas a intensidade do pico que corresponde ao plano (200) é obscurecido em relação ao pico (111). Sabemos que a quantidade de material orientado em determinada direção depende da área do pico respectivo, pode-se afirmar que mesmo nas amostras mais finas existe uma grande quantidade de grãos orientados no plano (200) devido a sua área grande em comparação com o pico (111). A largura de meia altura do pico do plano (200) é muito maior do que a do plano (111), assim podemos dizer que o tamanho médio dos grãos nesta direção é muito menor. Então, nas amostras mais finas a textura (200) está presente, no entanto seus grãos são muito menores do que nas amostras mais grossas.

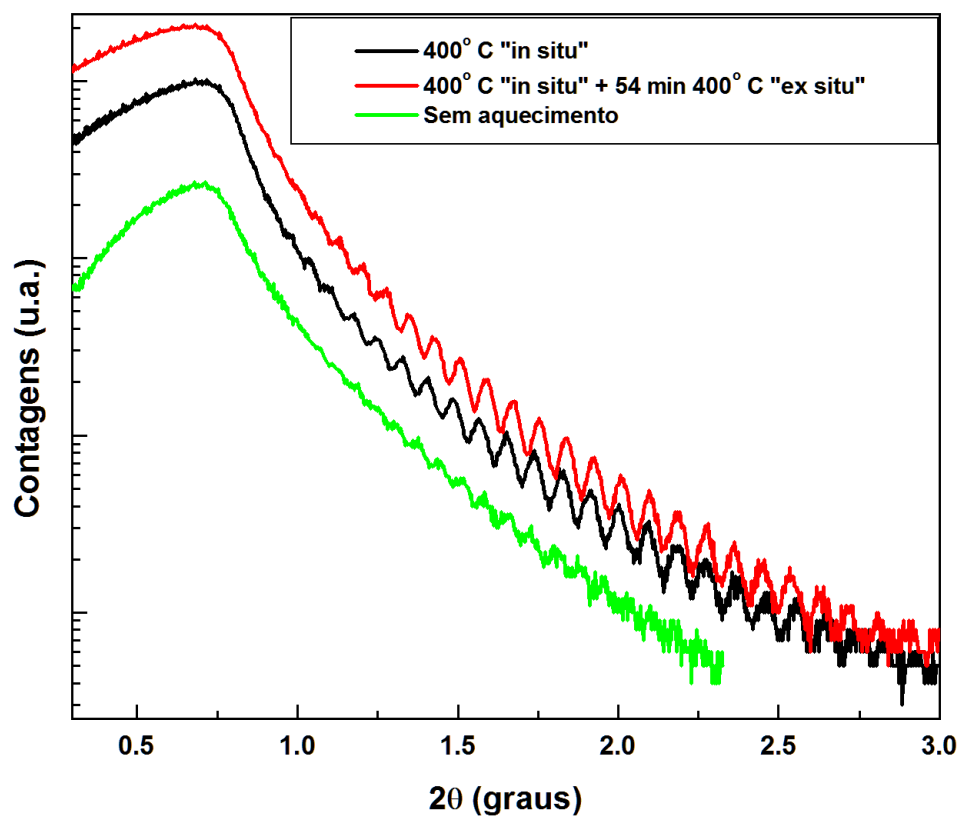


Figura 5.11: Difractogramas de raios x a baixos ângulos para amostras produzidas sob aquecimento "in situ" de 400° C, com espessura de 994 ; com aquecimento "in situ" e tratamento "ex situ" de 400° C, com espessura de 1021 Å; e amostra depositada sem aquecimento com 1189 Å de espessura.

6 CONCLUSÕES

Nosso estudo foi voltado para a análise estrutural e morfológica de filmes de nitreto de nióbio produzidos variando os parâmetros de deposição. As amostras foram produzidas variando pressão parcial de nitrogênio, temperatura do substrato durante a deposição, bias aplicado ao substrato e tempo de deposição.

Todos filmes depositados variando a pressão parcial de nitrogênio cresceram com estrutura cristalográfica cúbica. Já sua orientação preferencial mudou claramente de (111) (para pressões de 13% de nitrogênio) para (200) (para porcentagem de nitrogênio igual ou maior que 17%). A amostra produzida com 17% de nitrogênio apresentou maior grau de texturização no plano (200) e maior tamanho médio de grão nesta direção. No entanto, alguns do filmes apresentaram problemas de descolamento do substrato após a sua retirada da câmara. Esse problemas foi posteriormente resolvido, seja pelo aquecimento do substrato, seja por aplicação de tensão "bias".

Os filmes produzidos com aquecimento do substrato "in situ" apresentaram aumento no tamanho médio de grãos correspondente à direção (200), fato devido ao aumento do tamanho crítico dos núcleos no estágio de adsorção do material no substrato. Apresentaram também, um aumento na diferença da intensidade relativa do pico do plano (200) demonstrando o aumento do grau de texturização dos filmes. Esta texturização e o aumento do tamanho se refletem nas medidas de T_c , que no filme aquecido apresentou valor muito maior (16,4 K) do que o do filme não aquecido (10,32 K). Valor esse que está próximo do T_c para o bulk de cerca de 17 K. Valores tão altos de T_c não foram encontrados na literatura para filmes finos.

Outro parâmetro que provocou grandes alterações estruturais nas amostras foi a aplicação de um bias ao substrato. Todos os filmes produzidos com a aplicação de um bias cresceram com estrutura hexagonal em contraste com a estrutura cúbica dos filmes depositados sem bias.

Para os filmes com bias a orientação preferencial variou de acordo com o valor do bias aplicado, indo de filmes completamente texturizados na direção (100), para bias de -10, -20 e -30V, a filmes com a presença das direções (100) e (101) para valores de bias de -70 e -100V. Os

filmes de -70 e -100V possuem mais grãos orientados na direção (100) do que na direção (101) mas, de -70 para -100 V a contribuição na quantidade dos grãos da direção (101) aumentou. Os espectros de raios x mostram que valores de cerca de -150V de bias aplicado impedem a formação do filme sobre o substrato. Isto ocorre porque a taxa de re-sputtering é igual ou maior que a taxa de deposição para todas orientações.

Verificou-se também que todos filmes com bias apresentaram um stress biaxial compressivo, que se manifesta pelo deslocamento dos picos de difração para valores menores de 2θ do que aqueles em amostras relaxadas. A densidade foi alterada fortemente atingindo um máximo em torno de -70V, o que está de acordo com observações de que filmes sob stress compressivo são mais densos. As imagens de AFM mostram grãos menores na amostra com bias do que na amostra sem bias. Isto sugere que as amostras produzidas com bias sejam mais duras.

As imagens de AFM mostram também a rugosidade dos filmes obtidos com e sem bias aplicado. Para o filme produzido sem aplicação de bias a rugosidade foi de 11,8 nm enquanto que para o filme com bias de -20 V foi de 2,21 nm. Os filmes submetidos a bias apresentam superfície mais plana, ou menos rugosa, devido a deformação das ilhas na tentativa de minimizar a energia adicional do bias durante os primeiros estágios de formação de filme.

A texturização (200), que é clara nas amostras mais espessas, é obscurecida nas amostras mais finais pelo tamanho médio de grãos extremamente pequenos para os clusters na orientação (200). Como a quantidade de material nesta textura é proporcional à área do pico correspondente, a largura de meia intensidade de quase quatro graus diminui a máxima intensidade do pico (200), tornando semelhante a do pico (111). O fato de que a área do pico (200) é bem maior do que a do pico (111) indica, portanto, que mesmo para os filmes bem mais finos a texturização (200) já está presente. Mas o tamanho médio dos grãos na textura predominante é muito menor tanto do valor encontrado no mesmo filme para a direção (111) de crescimento, quanto daquele presente na mesma orientação (200) em filmes mais grossos.

Para o filme depositado por 6 minutos e submetido a bias não foi possível identificar nenhum pico de difração o que reflete que a quantidade de material que se depositou sobre o substrato foi muito menor do que nos filmes depositados sem bias. Isto mostra que existe uma significativa queda na taxa de deposição quando um bias é aplicado.

Em síntese, fomos capazes de produzir filmes com excelentes características supercondutoras e tribológicas. Através da variação da pressão parcial de nitrogênio e aquecimento do substrato foi possível otimizar filmes que crescem na fase cúbica e com orientação preferencial (200), com T_c de aproximadamente 16,4 K. E, através da aplicação de um bias ao substrato levamos os filmes para a fase hexagonal, apresentando stress compressivo bilateral

e alta densidade. Estas últimas características tornam os filmes bons candidatos para serem usados em produtos que exijam alta resistência a desgaste mecânico e alta dureza.

7 PERSPECTIVAS

- Medidas de T_c nos filmes com diferentes quantidade de nitrogênio para mapear a evolução;
- Realizar medidas de AFM dos filmes com diferentes quantidades de nitrogênio para observar a evolução do tamanho médio dos grãos;
- Produzir novos filmes sobre diferentes "buffer's" para observar a alteração do grau de texturização;
- Determinar a espessura dos filmes produzidos com aplicação de "bias";
- Medidas de dureza por nanoindentação dos filmes produzidos com "bias" aplicado;
- Realizar SEM em corte transversal das amostras para observar se os grãos apresentam estrutura colunar e, sob quais condições eles apresentam essa estrutura. Através dessas imagens também será possível determinar o modo de crescimento dos grãos para diferentes espessuras.

REFERÊNCIAS

- [1] SMITH, D. L. **Thin-Film deposition - Principles Practice**. U.S.A.: McGraw-Hill, 1995.
- [2] OHRING, M. **The materials science of thin films**. Stevens Institute of Technology, New Jersey, U.S.A.: Academic Pres, 1992.
- [3] BUNSHAH, R. F. **Handbook of deposition technologies for films and coatings**. University of California at Los Angeles, Los Angeles, U.S.A.: Noyes Publications, 1994.
- [4] WANG, C. et al. First-principles calculations on the mechanical properties of niobium nitrides. **Solid State Communications**, v. 149, p. 725–728, 2009.
- [5] BAKER, H. **Alloy phase diagrams**. [S.l.]: AMS International.
- [6] BENKAHOUL, M. et al. Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal nb_xn thin films. **Surf. & Coat. Technol.**, v. 180-181, p. 178–183, 2004.
- [7] KANG, L. et al. Suppression of superconductivity in epitaxial nb_xn ultrathin films. **J. Appl. Phys.**, v. 109, p. 033908, 2011.
- [8] THAKOOR, S. et al. High t_c superconducting nb_xn films deposited at room temperature. **J. Appl. Phys.**, v. 58, p. 4643, 1985.
- [9] CUKAUSKAS, E. J. The effects of methane in the deposition of superconducting niobium nitride thin films at ambient substrate temperature. **J. Appl. Phys.**, v. 54, p. 1013, 1983.
- [10] CARTER, W. L. et al. Effects of rf bias on the superconducting and structural properties of rf magnetron sputtered nb_xn . **J. Appl. Phys.**, v. 59, p. 2905, 1986.
- [11] ZEN, N. et al. Niobium superconducting strip line detectors (ssld) for time-of-flight mass spectroscopy (tof-ms). **Physica C**, v. 469, p. 1684–1687, 2009.
- [12] FONTALVO, G. A.; TERZIYSKA, V.; MITTERER, C. High-temperature tribological behaviour of sputtered nb_xn thin films. **Surf. & Coat. Technol.**, v. 202, p. 1017–1022, 2007.
- [13] SANDU, C. S. et al. Morphological, structural and mechanical properties of nb_xn thin films deposited by reactive magnetron sputtering. **Surf. & Coat. Technol.**, v. 200, p. 6544–6548, 2006.
- [14] WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin film materials technology**. U.S.A.: William Andrew, Inc., 2004.
- [15] CHOPRA, K. L. **Thin film phenomena**. University of Michigan, U.S.A.: McGraw-Hill, 1969.
- [16] LENGAUER, W. et al. Phase reactions in the $\text{nb}-\text{n}$ system below 1400°C . **Acta Materialia**, v. 48, p. 2633–2638, 2000.

- [17] WONG, M. S.; SPROUL, W. D. Reactive magnetron sputter deposition of niobium nitride films. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 11, p. 1528, 1993.
- [18] HAVEY, K. S.; ZABINSKI, J. S.; WALCK, S. D. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered nbn thin films. **Thin solid films**, v. 303, p. 238–245, 1997.
- [19] KIM, S. K.; CHA, B. C.; YOO, J. S. Deposition of nbn thin films by dc magnetron sputtering process. **Surf. & Coat. Technol.**, v. 177-178, p. 434–440, 2004.
- [20] WEN, M. et al. Effects of nitrogen flow rate on the preferred orientation and phase transition for niobium nitride films grown by direct current reactive magnetron sputtering. **J. Appl. Phys.**, v. 42, p. 035304, 2009.
- [21] SINGH, K.; KRISHNAMURTHY, N.; SURI, A. K. Adhesion and wear studies of magnetron sputtered nbn films. **Tribology International**, v. 50, p. 16–25, 2012.
- [22] SHY, Y. M.; TOTH, L. E.; SOMASUNDARAM, R. Superconducting properties, electrical resistivities, and structure of nbn thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 44, p. 12, 1973.
- [23] WEN, M. et al. Effects of substrate bias on the preferred orientation, phase transition and mechanical properties for nbn films grown by direct current reactive magnetron sputtering. **J. Appl. Phys.**, v. 104, p. 023527, 2008.
- [24] KNAU, H. et al. Sputtered nbn-films for rf applications. **Physica C**, v. 182, p. 39–46, 1991.
- [25] BACON, D. D. et al. Properties of nbn thin films deposited on ambient temperature substrates. **J. Appl. Phys.**, v. 54, p. 6509, 1983.
- [26] XIN-KANG, D. et al. Microstructure and optical characterization of magnetron sputtered nbn thin films. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 20, p. 140–144, 2007.
- [27] BENDAVID, A. et al. The deposition of nbn and nbc thin films by filtered vacuum cathodic arc deposition. **Surf. & Coat. Technol.**, v. 163-164, p. 347–352, 2003.
- [28] SINGH, K.; BIDAYE, A. C.; SURI, A. K. Magnetron sputtered nbn films with electroplated cr interlayer. **Vacuum**, v. 86, p. 267–274, 2011.
- [29] BULL, S. J. Correlation of microstructure and properties of hard coatings. **Vacuum**, v. 43, p. 387, 1992.

APÊNDICE A - APÊNDICE 1

A.1 Apêndice 1

A termodinâmica estabelece os eventos que podem ou não ocorrer num dado sistema, ou seja, quais processos são termodinamicamente impossíveis. Segundo a termodinâmica a medida da viabilidade de uma reação é dada pela energia livre de Gibbs

$$G = H - TS \quad (\text{A.1})$$

onde H é a entalpia, S a entropia e T a temperatura absoluta.

Quando o sistema muda de um estado inicial (i) para um estado final (f) a temperatura constante, a mudança é dada por

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{A.2})$$

onde ΔH e ΔS correspondem à mudança na entropia e entalpia.

A entalpia H é dada por

$$H = U + PV \quad (\text{A.3})$$

onde U é a energia interna, P a pressão e V o volume.

Uma consequência da segunda lei da termodinâmica é que reações espontâneas ocorrem à temperatura e pressão constantes quando $\Delta G < 0$. Esta condição implica em que o sistema irá naturalmente tender a minimizar sua energia livre e ir sucessivamente de um valor G_i para um valor mais negativo G_f , até que não seja mais possível reduzir G. Neste momento $\Delta G = 0$ e o sistema alcançou o equilíbrio.

Se as contribuições dos sítios complexos que existem para acomodar os núcleos na

superfície do substrato são desprezadas, pode-se dizer que uma nucleação é homogênea. Considerando uma nucleação esférica de raio r advinda de um vapor supersaturado, a alteração na energia de Gibbs por unidade de volume ΔG_v é dada por

$$\Delta G_v = - \left(\frac{kT}{\Omega} \right) \ln(1 + S) \quad (\text{A.4})$$

onde S é o vapor de supersaturação definido como $(P_v - P_s)/P_s$. P_v é a pressão do vapor supersaturado e P_s a pressão do vapor na superfície do sólido e Ω é o volume atômico. Sem a supersaturação, ΔG_v é zero e a nucleação é impossível. Se $P_v > P_s$, ΔG_v é negativo, o que é consistente com a minimização de energia, resultando assim em formação de novas superfícies.