

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

Angélica Daiane Schneider

**FORMAÇÃO DE TEXTURAS CRISTALOGRÁFICAS EM FILMES FINOS  
DE NbN**

Santa Maria, RS  
2017

**Angélica Daiane Schneider**

**FORMAÇÃO DE TEXTURAS CRISTALOGRÁFICAS EM FILMES FINOS DE NbN**

Dissertação de Mestrado apresentada ao 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. Lucio Strazzabosco Dorneles

COORIENTADOR: Prof. Luiz Fernando Schelp

Santa Maria, RS  
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Schneider, Angélica Daiane  
Formação de Texturas Cristalográficas em Filmes Finos  
de NbN / Angélica Daiane Schneider.- 2017.  
60 p.; 30 cm

Orientador: Lucio Strazzabosco Dorneles  
Coorientador: Luiz Fernando Schelp  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Física, RS, 2017

1. Texturas Cristalográficas 2. Estrutura Colunar 3.  
Espessura I. Strazzabosco Dorneles, Lucio II. Schelp,  
Luiz Fernando III. Título.

---

©2017

Todos os direitos autorais reservados a Angélica Daiane Schneider. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Avenida Roraima, n 1000. Prédio 13. Sala 1102. Bairro Camobi, Santa Maria, RS.

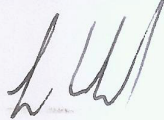
Fone (0xx) 55 3220 8618; End. Eletr.: angelicadschneider@gmail.com

**Angélica Daiane Schneider**

**FORMAÇÃO DE TEXTURAS CRISTALOGRÁFICAS EM FILMES FINOS DE NbN**

Dissertação de Mestrado apresentada ao 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.**

**Aprovado em 20 de dezembro de 2017:**



---

**Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



---

**Milton André Tumelero, Dr. (UFRGS)**



---

**Fábio Mallmann Zimmer, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, RS  
2017



## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, vó e irmãs!*

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao chegar ao fim desta etapa, agradeço a todos que me apoiaram, em especial:*

*-aos meus orientadores Schelp e Lucio, pelos valiosos ensinamentos, amizade e confiança;*

*-aos colegas e professores do LMMM, pela ajuda e pelos momentos de descontração: Paula, Junara, Vivian, Luciane, Julia, Manoela, Gazola, Rafael, Dugato, Denilson, Dieivase, Diego, Oreci, Wagner, Callegari, Artur, Ricardo, Juliano e Carara;*

*-aos meus pais, Valdir e Elveni Schneider, pela educação e incentivo;*

*-a minha vó e minhas irmãs, pelo apoio e pelos mimos;*

*-a minha irmã Viviane e meu cunhado Eduardo pela convivência e apoio incondicional.*

*Enfim, a todos aqueles que porventura não foram citados mas contribuem para tornar meus dias melhores.*

*Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.*

*(Isaac Newton)*

## RESUMO

### FORMAÇÃO DE TEXTURAS CRISTALOGRÁFICAS EM FILMES FINOS DE NbN

AUTORA: Angélica Daiane Schneider  
ORIENTADOR: Lucio Strazzabosco Dorneles  
COORIENTADOR: Luiz Fernando Schelp

Filmes finos de nitreto de nióbio (NbN) podem ter alta dureza e resistência ao desgaste mecânico e à atmosferas quimicamente reativas. Além disso, podem apresentar transição supercondutora para temperaturas relativamente altas se comparadas a de outros supercondutores BCS tradicionais. Entretanto, suas propriedades e seu desempenho em dispositivos depende muito, tanto da estrutura cristalográfica assumida pelo material, como da formação de texturas cristalográficas.

Neste trabalho avaliamos a formação de texturas em função da espessura em filmes finos preparados por *magnetron sputtering* reativo sobre substratos de Si mantidos durante a deposição a 300, 400 e 500°C. Uma imagem de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) mostra a formação de filmes com estrutura colunar. A estrutura cristalográfica e as texturas, para cada espessura e temperatura de deposição foram estabelecidas por difratometria de RX na configuração Bragg-Brentano.

Para todas as temperaturas, duas orientações preferenciais do NbN cúbico ((200) e (111)) aparecem, mas seus percentuais sobre o volume total da amostra variam com a espessura. Até uma espessura próxima de 300 nm, valor que dependente pouco da temperatura, a formação do filme com planos (111) paralelos ao substrato é favorecida. Para espessuras maiores o processo é invertido e os cristais com direção  $\langle 200 \rangle$  passam a predominar no crescimento. Este processo em duas etapas mantém mesmo a 500°C, onde é inversão é acompanhada da formação de NbN com estrutura hexagonal. Tal evolução em duas etapas, semelhante a outra identificada em TiN, não foi até aqui reportada na literatura para filmes finos de NbN.

Os resultados são discutidos em termos dos modelos tradicionalmente utilizados para explicar a formação de texturas em nitretos.

**Palavras-chave:** Nitreto de Nióbio. Orientação Preferencial. Filmes Finos.

## ABSTRACT

### FORMATION OF CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURES IN THIN FILMS OF NbN

AUTHOR: Angélica Daiane Schneider  
ADVISOR: Lucio Strazzabosco Dorneles  
CO-ADVISOR: Luiz Fernando Schelp

Niobium nitride (NbN) thin films can be hard and resistant not only to mechanical wear but also to chemically aggressive atmospheres. Additionally, they can present a superconducting transition in temperatures that are larger than classical BCS materials. But all these properties of the NbN thin film, and its performance in devices, strongly depends not only on its crystallographic structure, but also on the presence of crystallographic textures.

In this work we approach the texture formation as a function of the thickness, in NbN thin films prepared by reactive magnetron sputtering onto Si substrates held at 300, 400, and 500 °C. A transmission electron microscopy (TEM) image shows a columnar type morphology for the NbN deposited under our experimental conditions. The crystal structure and degree of texturization, for each thickness and temperature, were established by X-Ray diffractometry in the Bragg-Brentano configuration.

Independent of the temperature of the substrate, two crystallographic textures of the cubic NbN ((200) and (111)) can be identified, but with contributions to the total volume that depends on the film thickness. Up to 300 nm, value that is almost independent of the substrate temperature, the grow of NbN with (111) planes parallel to the substrate dominates. Above this point, the picture inverts, and the material is mainly deposited along the  $\langle 200 \rangle$  direction. This two-steps process is present even for the films deposited at 500 °C, where the inversion in the process occurs together with the formation of NbN with hexagonal symmetry. Although a similar behavior has been reported to TiN, this process was not up to now identified in NbN thin films.

The results are discussed in terms of the models traditionally used for explain the formation of textures in nitrides.

**Keywords:** Niobium Nitride. Preferred Orientation. Thin Films.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Visão geral da evolução da estrutura de grão durante a deposição de filmes policristalinos. ....	15
Figura 2.2 – Modelo proposto por Movchan e Demchishin. ....	16
Figura 2.3 – Modelo proposto por Thornton para revestimentos de metal pulverizado. ....	16
Figura 2.4 – Evolução de um filme com estrutura colunar. ....	19
Figura 2.5 – Simulação computacional do crescimento de um filme policristalino. Os eixos X e Y foram normalizados em relação a $d_0$ . ....	20
Figura 2.6 – Microscopia eletrônica de varredura mostrando a estrutura na superfície de um filme de diamante com textura (110). ....	20
Figura 2.7 – Mudança na orientação preferencial de um filme de TiN com a energia de bombardeamento das partículas. ....	22
Figura 2.8 – Padrões de difração de raios-X para filmes de TiN sobre substrato de $SiO_2$ a $350^\circ C$ e $J_i/J_{Ti} = 1$ variando a espessura. ....	23
Figura 2.9 – Estrutura cúbica de face centrada - $\delta$ (NbN). ....	24
Figura 2.10 – Estrutura hexagonal - $\delta'$ (NbN). ....	25
Figura 3.1 – Equipamento disponível no LMMM. ....	28
Figura 4.1 – Amostra depositada a $300^\circ C$ durante 30 minutos (500 nm). ....	30
Figura 4.2 – Difractogramas das amostras depositadas com substrato mantido a $300^\circ C$ . ....	33
Figura 4.3 – Difractogramas das amostras depositadas com substrato mantido a $400^\circ C$ . ....	34
Figura 4.4 – Difractogramas das amostras depositadas com substrato mantido a $500^\circ C$ . ....	35
Figura 4.5 – Evolução do percentual da orientação preferencial em função da espessura para a série de amostras depositadas a $300^\circ C$ . ....	36
Figura 4.6 – Evolução do percentual da orientação preferencial em função da espessura para a série de amostras depositadas a $400^\circ C$ . ....	36
Figura 4.7 – Evolução do percentual da orientação preferencial em função da espessura para a série de amostras depositadas a $500^\circ C$ . ....	37
Figura 4.8 – Gráfico da evolução do tamanho de grão com a espessura das amostras depositadas a $500^\circ C$ . ....	38
Figura 4.9 – Valores de $d_{hkl}$ em função do tempo de deposição para as duas orientações presentes nos filmes depositados com substrato mantido a $300^\circ C$ . ....	39
Figura 4.10 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra depositada durante 12 minutos (200nm) a $400^\circ C$ . Imagem disponibilizada pela Dra. Paloma Boeck Souza/LFFS-UFSC. ....	40
Figura 4.11 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de amostra de 300 nm depositada a $400^\circ C$ . Imagem disponibilizada pela Dra. Paloma Boeck Souza/LFFS-UFSC. ....	41
Figura 4.12 – Susceptibilidade AC de amostras depositadas a $400^\circ C$ durante: (a)6 minutos (100 nm), (b)12 minutos (200 nm), (c) 18 minutos(300 nm), (d) 30 minutos (500 nm) e (e)45 minutos (750 nm). Medida realizada e disponibilizada por Rafael Della Pace/ LFFS-UFSC. ....	42
Figura 4.13 – (a) Percentual volumétrico assumido pela orientação (111) em função do tempo para amostras depositadas a $400^\circ C$ . (b) (o) Volumes percentuais assumidos multiplicados pelo tempo. A linha contínua é uma ajuste obtido com polinômio de 3 ordem. (c) derivado do polinômio representando a	



taxa depositada para a orientação $\langle 111 \rangle$ . . . . .	47
Figura A.1 – Esquema de um sistema de magnetron sputtering DC. . . . .	57
Figura B.1 – Seção transversal de um tubo de raios-x selado (esquemático). . . . .	58
Figura B.2 – Efeito do stress uniforme e não uniforme na posição dos picos de difração. (a) amostra sem stress (b) amostra com stress uniforme e (c) stress não-uniforme. . . . .	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>AC</i>	Campo Alternado
<i>CIF</i>	Crystallographic Information File
<i>DC</i>	Corrente Contínua
<i>FCC</i>	Estrutura cúbica de face centrada
<i>ICSD</i>	Inorganic Crystal Structure Database
<i>LMMM</i>	Laboratório de Magnetismo e Materias Magnéticos
<i>MBE</i>	Epitaxia por Feixe Molecular
<i>NbN</i>	Nitreto de Nióbio
<i>PVD</i>	Deposição de vapor por Plasma
<i>RX</i>	Raios-X
<i>SCCM</i>	Centímetros cúbicos por minuto
<i>TiN</i>	Nitreto de Titânio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$d_{hkl}$	Distância interplanar dos planos cristalográficos
$E$	Módulo do estresse
$J_i$	Fluxo de íons na atmosfera
$J_{Ti}$	Fluxo de Titânio na atmosfera
$k$	Constante de Boltzman
$M_{hkl}$	Módulo biaxial efetivo para os índices hkl dos planos paralelos ao substrato
$n_{hkl}$	Número de ligações quebradas por centímetro quadrado
$N$	Elemento Nitrogênio
$Nb$	Elemento Nióbio
$S_{hkl}$	Energia de superfície
$T$	Temperatura
$T_m$	ponto de fusão do material
$Ti$	Elemento Titânio
$Si$	Elemento Silício
$U_{hkl}$	Energia elástica
$z$	Número de coordenação
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo dos feixes difratados
$\delta$	Estrutura cúbica de face centrada do NbN
$\delta'$	Estrutura hexagonal do NbN
$\Delta H_{sub}$	Entalpia de sublimação
$\varepsilon$	Magnitude do strain
$\nu$	Coeficiente de Poisson

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>CRESCIMENTO DE FILMES FINOS POLICRISTALINOS</b> .....	<b>14</b>
2.1	ESTRUTURA COLUNAR .....	15
2.2	TEXTURA OU ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL .....	17
2.3	NITRETO DE TITÂNIO .....	21
2.4	NITRETO DE NIÓBIO .....	23
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>27</b>
3.1	PRODUÇÃO DOS FILMES .....	27
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	28
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>30</b>
4.1	DIFRAÇÃO DE RX .....	30
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	40
4.3	SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA .....	41
4.4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	43
4.4.1	<b>Modelo Termodinâmico</b> .....	43
4.4.2	<b>Efeitos cinéticos</b> .....	45
4.4.3	<b>Recristalização</b> .....	45
4.4.4	<b>Crescimento evolucionário</b> .....	48
4.4.5	<b>Reorientação cristalográfica</b> .....	48
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	<b>52</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>53</b>
	<b>APÊNDICE A – MAGNETRON SPUTTERING REATIVO</b> .....	<b>56</b>
<b>A.0.1</b>	<b>Magnetron Sputtering</b> .....	56
<i>A.0.1.1</i>	<i>Sputtering Reativo</i> .....	56
	<b>APÊNDICE B – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</b> .....	<b>58</b>
	<b>APÊNDICE C – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO</b> .....	<b>60</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Em um corpo monocristalino finito as posições atômicas são invariantes frente a translações pelos vetores da rede cristalográfica ou combinações destes. Nos materiais policristalinos, por outro lado, os grãos cristalinos são orientados em direções completamente aleatórias, sendo muito pequena a probabilidade de encontrar uma determinada orientação idêntica para todas as direções do espaço.

Os materiais com textura encontram-se em uma situação intermediária. São policristalinos, mas as orientações das direções cristalográficas dos micro ou nanocristais que os compõem, no lugar de serem completamente aleatórias, apresentam valores preferenciais no espaço.

A formação de texturas é um fenômeno comum em filmes finos. Isto porque tanto para a formação de filmes monocristalinos epitaxiais quanto para a obtenção de camadas policristalinas completamente isotrópicas, as condições exigidas são muito estritas. Filmes epitaxiais demandam o uso de substratos monocristalinos sem a presença de camadas de óxidos nativos, compatibilidade cristalográfica entre algum plano do filme e a superfície do substrato, descasamentos (*mismatch*) de parâmetros de rede não muito superiores a 1 e taxas de deposição baixas. Filmes policristalinos com orientações completamente aleatórias, por seu turno, exigem energias livre de superfície idênticas para todos os planos cristalográficos o que, como discutido mais adiante, não ocorre.

A textura em filmes é não apenas comum. Ela influencia de maneira marcante as propriedades físicas dos filmes. É natural portanto que tenham sido buscados modelos para explicar a formação de orientações preferenciais em filmes, para aumentar o nosso conhecimento sobre a física da deposição do filme e com isto otimizar o processo e assim induzir as texturas desejadas. Estes modelos são altamente satisfatórios para filmes monoatômicos depositados, por exemplo, por evaporação térmica ou MBE. Nestes casos, quase sempre são favorecidas orientações que maximizam o número de átomos por unidade de área no plano do filme. Assim, em materiais com estrutura cristalográfica do tipo FCC, por exemplo, favorecem a formação de planos (111) paralelos ao substrato (WEN; ZHANG, 2007). Uma explanação mais detalhada sobre texturas encontra-se na seção 2.2.

A situação fica bem mais complexa quando materiais compostos de mais de um átomo (como ligas, mas principalmente óxidos e nitretos) são depositados, caso em que a natureza e as orientações das ligações químicas tornam mais difícil a determinação da energia livre de superfície. Ainda mais quando usamos técnicas como a de *sputtering* reativo, fazendo com que a deposição ocorra longe das condições de equilíbrio termodinâmico.

O estudo apresentado nesta dissertação aborda um caso dentro desta categoria. Propriedades do nitreto de nióbio como dureza ou temperatura crítica de transição super-

condutora são afetados diretamente pela estrutura cristalográfica e texturas com as quais o material cresce.

Escolhemos o nitreto de nióbio por ser um material com características interessantes do ponto de vista tecnológico, como alta inatividade química e boas propriedades mecânicas, e por não existir um modelo anterior que explique claramente os mecanismos que orientam seu crescimento, especialmente nos estágios iniciais. Exploramos melhor as características dele na seção 2.4.

Baseamos parte de nossa análise em outro nitreto binário, o nitreto de titânio, pois este material já foi muito mais estudado em vista da sua aplicação em larga escala para melhoramento mecânico de superfícies, especialmente em revestimentos de ferramentas. Além disso, o nitreto de titânio possui características semelhantes ao nitreto de nióbio e costuma apresentar as mesmas texturas (com evoluções diferentes), o que torna possível a comparação entre os dois. Uma revisão dos resultados para este nitreto é apresentada na seção 2.3.



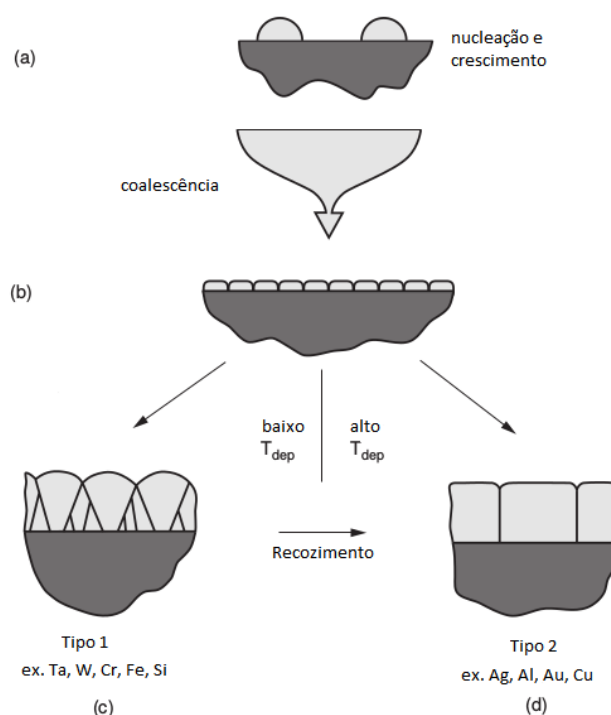
## 2 CRESCIMENTO DE FILMES FINOS POLICRISTALINOS

As características microestruturais dos filmes policristalinos influenciam fortemente as suas propriedades. Isto termina por ter forte impacto na performance e confiabilidade de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos, magnéticos, fotônicos, químicos ou micromecânicos que utilizem estes filmes (THOMPSON, 2000). Qualquer que seja a aplicação, a produção deve, portanto, ser passível de controle e reprodutibilidade. É natural então que modelos tentando reproduzir os aspectos principais dos processos de deposição tenham sido desenvolvidos ao longo do tempo. Estes modelos visam servir de guia para a otimização dos processos de deposição para a obtenção de filmes finos com propriedades específicas.

Alguns aspectos importantes da formação dos filmes sobre um substrato aparecem no esquema simplificado da da figura 2.1, que mostra evolução na estrutura de um filme policristalino. Nos estágios iniciais 2.1(a), há a formação de pequenos núcleos ou *clusters* de átomos que são adsorvidos na superfície do substrato. A densidade destes núcleos por unidade de área será fortemente dependente, não apenas das ligações químicas entre o material depositado e o substrato, como também das condições em que estes átomos atingem o substrato. Se os átomos chegam ao substrato com energias relativamente baixas e a temperatura deste substrato é também baixa, a difusão dos átomos na superfície do substrato é limitada e um grande número de centros ou pontos de nucleação é formado. Nos estágios posteriores, esta densidade alta de centros de nucleação gera filmes policristalinos com tamanhos médios de grãos pequenos. Se, por outro lado, os átomos que atingem o substrato possuem energia suficiente (seja porque atingiram o substrato com velocidade alta, seja porque este está aquecido), estes poderão se difundir sobre o substrato e acabar incorporados em centros de nucleação previamente formados. Neste caso, temos a tendência de formar filmes com tamanhos médio de grãos maiores. Eventualmente outros processos, como a incorporação de *clusters* menores pelos maiores (*coarsening*), são possíveis.

Qualquer que seja o caso, na sequência da deposição atingimos um ponto em que estes núcleos recobrem completamente o substrato e se tocam formando um filme contínuo. Neste ponto há a formação de fronteiras entre grãos que, via de regra, terão orientações diferentes para seus eixos cristalográficos. Embora em alguns casos a formação de novos pontos de nucleação seja possível (levando a formação de fronteiras de grãos também na direção perpendicular ao substrato) é comum que a maneira como o material depositado em etapas subseqüentes seja determinada pelo que foi formado nos estágios iniciais, de forma que estruturas colunares sejam formadas, como exemplificado nas figuras 2.1(c)e(d).

Figura 2.1 – Visão geral da evolução da estrutura de grão durante a deposição de filmes policristalinos.



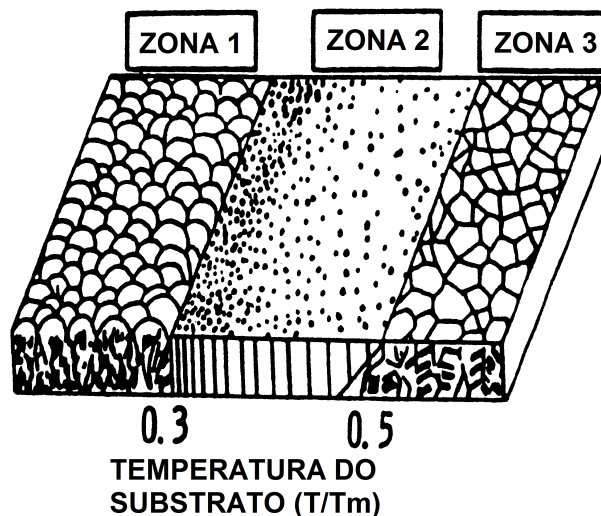
Fonte: Thompson (2000)

## 2.1 ESTRUTURA COLUNAR

Para filmes finos depositados por *sputtering*, o modelo mais geral foi proposto por Movchan e Demchinshin e depois expandido por Thornton (1977). De acordo com parâmetros de deposição, como pressão da atmosfera inerte e razão entre temperatura do substrato e temperatura de fusão do material depositado, os filmes recaem em quatro diferentes zonas (três no trabalhos de Movchan e Demchinshin). Neste contexto a formação ou não de grãos e, em caso afirmativo, a sua morfologia são determinadas pela pressão de pulverização e pela razão entre a temperatura de deposição e ponto de fusão do material.

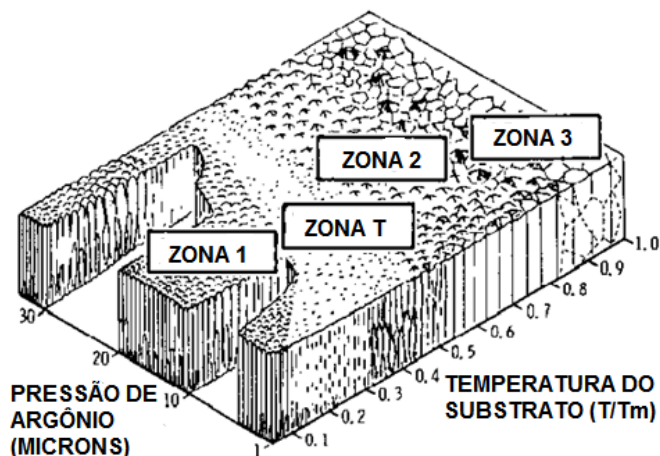
Os tipos de zonas dos modelos acima mencionados podem ser observados nas figuras 2.2 e 2.3.

Figura 2.2 – Modelo proposto por Movchan e Demchishin.



Fonte: Thornton (1977)

Figura 2.3 – Modelo proposto por Thornton para revestimentos de metal pulverizado.



Fonte: Thornton (1977)

A zona 1 é formada basicamente por grãos colunares finos, contendo grande quantidade de poros em seus contornos. A zona 2 é constituída por grãos colunares grandes e fortemente direcionados (alinhados). A zona T de transição, entre a zona 1 e a zona 2, obtida para uma faixa mais baixa de temperaturas de substrato entre  $0,1 \frac{T}{T_m}$  e  $0,4 \frac{T}{T_m}$  e pressões de gás entre 1 mTorr e 10 mTorr, pode ser caracterizada por um arranjo denso de grãos em forma de fibra e ausência de poros nos contornos de grão. Os filmes formados na

zona T são muito mais densos e menos rugosos e apresentam as melhores propriedades tribológicas.

Já a zona 3 é constituída de grãos cuja estrutura e as propriedades correspondem a um metal recozido. Os diâmetros dos grãos aumentam com  $\frac{T}{T_m}$ .

As estruturas da Zona 1 ocorrem em altas pressões de pulverização catódica onde o somatório atômico do fluxo domina a formação da coluna. Em pressões mais baixas, o bombardeamento por partículas energéticas do alvo promove uma transição para uma estrutura de zona T mais densa (WESTRA; BRETT; VANELDİK, 1990).

Embora, pelo menos qualitativamente, a validade do modelo de Thornton tenha sido confirmada em vários processos de deposição, principalmente com materiais monoatômicos, ele deixa algumas lacunas. Esse modelo funciona bem para filmes mais espessos ( $\propto \mu\text{m}$ ), com pouca ênfase nos estágios iniciais de crescimento, o que torna sua validade limitada para filmes mais finos (escala sub-micrométrica). Além disso, ele não estabelece critérios para a formação das texturas nas colunas.

## 2.2 TEXTURA OU ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL

Quase sempre, os filmes policristalinos são texturizados, ou seja, apresentam orientação preferencial com os cristais dos quais eles são compostos alinhados com sentidos cristalográficos específicos normais ao plano do filme.

Por exemplo, é comum, embora não seja necessário, que filmes de metais fcc tenham orientações cristalográficas com planos (111) paralelos à superfície do substrato. Neste caso, diz-se que os filmes têm uma textura (111). Como as direções dos eixos cristalográficos possuem orientações aleatórias no plano relativamente a rotações em torno dos eixos normais ao plano do filme, filmes perfeitamente texturizados podem ser pensados com sendo policristalinos em direções paralelas ao substrato, mas monocristalinos em direções normais a este.

Diferentes tipos de abordagens têm sido adotadas para explicar ou determinar a formação de texturas nos filmes.

A proposta mais simples, ou termodinâmica, propõe que a textura preferencial induzida é aquela que minimiza a soma das energias de superfície e elástica no filme. Esse modelo foi utilizado por Pelleg *et al* (1991) para explicar a formação de texturas no TiN.

A energia de superfície ( $S_{hkl}$ ) é dada pelo trabalho necessário para criar uma unidade de área nova, de um determinado plano cristalográfico. Como comentado anteriormente, para materiais monoatômicos crescidos sobre superfícies amorfas, este termo é minimizado com a máxima ocupação atômica por unidade de área.

Para materiais compostos de mais de um elemento, a quantidade número átomos/unidade de área deixa de ser útil mesmo como primeira aproximação, pois teríamos

que estabelecer a relevância de cada tipo de átomo em particular para a energia de superfície. Nestes casos, valores precisos para estas quantidades requerem cálculos de primeiros princípios. No entanto, boas estimativas podem ser obtidas a partir da entalpia de sublimação  $\Delta H_{sub}$ , ou seja

$$S_{hkl} = \Delta H_{sub} \frac{n_{hkl}}{z} \quad (2.1)$$

onde  $n_{hkl}$  é o número de ligações quebradas por centímetro quadrado e  $z$  é o número de coordenação.

Para filmes muito finos, ou mesmo filmes espessos mecanicamente relaxados, a textura privilegiada seria simplesmente aquela que minimiza a energia de superfície.

Ocorre que, tão frequente quanto a formação de textura, é a indução de estresses (tanto compressivos como tênsil) em filmes finos. Isto é particularmente verdadeiro na técnica de *sputtering*, onde o filme cresce sob constante bombardeamento de íons do gás inerte refletidos no substrato, átomos energéticos emitidos pelo alvo, impurezas da atmosfera residual, e elétrons secundários gerados pela descarga na atmosfera inerte.

Estresses contribuem com um termo dependente do volume, e portanto da espessura do filme, dado por

$$U_{hkl} = \varepsilon^2 M_{hkl} \quad (2.2)$$

onde  $\varepsilon$  é a magnitude do *strain* e  $M_{hkl}$  é o módulo biaxial efetivo para os índices  $hkl$  dos planos paralelos ao substrato. Valores para  $M_{hkl}$  são disponíveis na literatura para alguns poucos materiais. Mais uma vez estimativas podem ser feitas se assumirmos

$$M_{hkl} = E(1 - \nu) \quad (2.3)$$

onde  $\nu$  é o coeficiente de Poisson e  $E$  é o módulo do estresse, de forma que podemos escrever simplesmente

$$U_{hkl} = \varepsilon^2 E(1 - \nu). \quad (2.4)$$

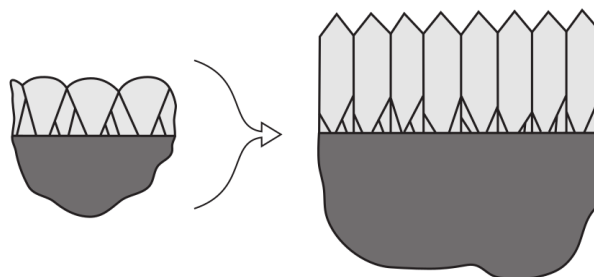
Se tal aproximação é aceita, podemos obter a elongação no plano (biaxial) a partir da elongação medida ao longo da normal ao plano, valor este que sai da difração de RX na configuração de Bragg-Brentano.

Na presença de estresses, a contribuição  $U_{hkl}$  aumenta e pode se tornar mais relevante que o termo de superfície, de forma que a textura para um filme fino evolui para outra, quando este é espesso. Como será visto mais adiante, isto ocorre com alguma frequência com o TiN.

Como consequência dessa competição no crescimento do filme há uma contínua mudança na morfologia, textura, e topografia da superfície como função da espessura do

filme. Isto pode resultar no desenvolvimento de estruturas colunares com limites paralelos, como mostrado esquematicamente na figura 2.4. Se o processo de oclusão ocorrer rapidamente, por exemplo quando as mobilidades dos adátomos são altas, a fase de crescimento competitivo pode ocorrer nos estágios iniciais do crescimento do filme, de modo que a estrutura colunar de limite paralelo domina a natureza do filme, especialmente em filmes espessos.

Figura 2.4 – Evolução de um filme com estrutura colunar.



Fonte: Thompson (2000)

O modelo acima apresentado, além de se basear em quantidades que são bem conhecidas para apenas uns poucos materiais, se baseia em algumas premissas que dificilmente podem ser garantidas na produção de filmes. O filme, ao crescer, poderá estar submetido a estresses que não são constantes ao longo de toda espessura, por exemplo.

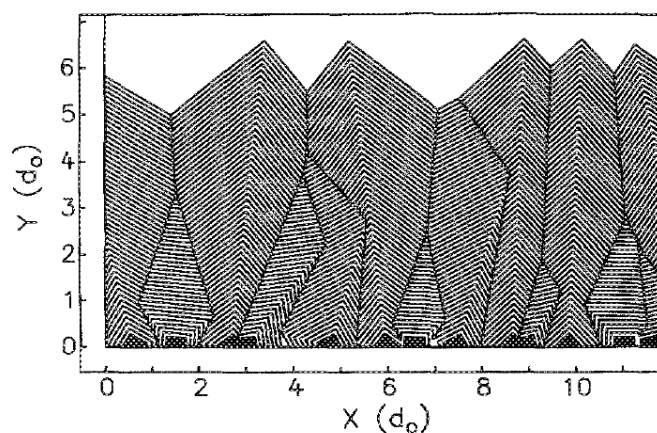
Mais fundamental, no entanto, parece ser o fato que, salvo raríssimas exceções, a deposição ocorre fora do equilíbrio termodinâmico. Como comentado antes, isto é particularmente verdadeiro no caso do *sputtering*.

Se no equilíbrio, por exemplo, um plano (111) possui uma menor energia de superfície, apenas grãos com a direção  $\langle 111 \rangle$  perpendicular ao substrato devem subsistir nos estágios iniciais. Há casos importantes, no entanto, em que isto não ocorre. No crescimento de diamante, por métodos químicos, diferentes planos possuem probabilidades similares de ocorrerem nos estágios iniciais de formação do filme. Modelos evolucionários foram aplicados com sucesso nestes sistemas. Neste tipo de modelo, os grãos se formam com orientações aleatórias, mas crescem, preferencialmente em direções perpendiculares a certos planos. A projeção desta taxa de crescimento em relação à normal do filme, faz com que com o aumento da espessura, algumas orientações sejam suplantadas por outras, orientações que terminam predominando na composição final.

Uma simulação do mecanismo evolucionário aparece na figura 2.5



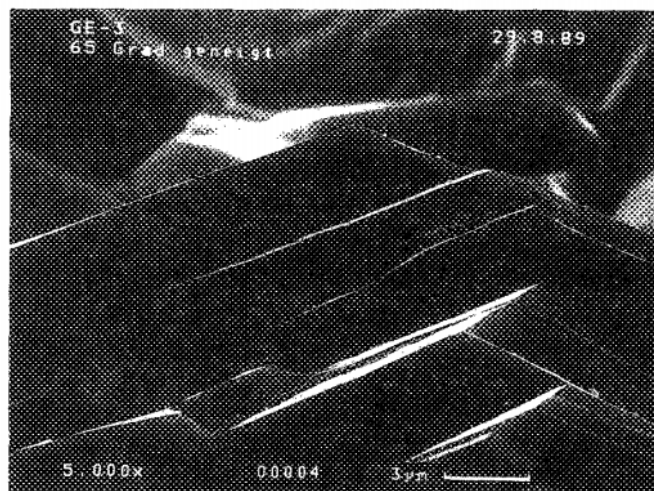
Figura 2.5 – Simulação computacional do crescimento de um filme policristalino. Os eixos X e Y foram normalizados em relação a  $d_0$ .



Fonte: Wild, Herres e Koidl (1990)

O modo de crescimento evolucionário se reflete na topologia da superfície do filme, como mostrado na figura 2.6. É importante ressaltar que nenhuma contribuição de estresse é requerida, e que neste modo de crescimento, a minimização da energia de superfície para um plano (hkl) pode levar a formação de textura em outra direção.

Figura 2.6 – Microscopia eletrônica de varredura mostrando a estrutura na superfície de um filme de diamante com textura (110).



Fonte: Wild, Herres e Koidl (1990)

Para abordar a formação de filmes fora do equilíbrio, alguns trabalhos levantam o papel desempenhado por mecanismos cinéticos na formação do filme. Isto pode ser exemplificado para alguns nitretos, que, dependendo da superfície, oferecem mais ou me-

nos sítios para a incorporação de átomos expúrios (Ar ou átomos contaminantes de C) (GOLDFARB et al., 1991). Interessante notar que este processo seletivo de impurezas gera estresses não biaxiais, mas hidrostáticos, com aumento do tamanho da célula em todas as direções.

### 2.3 NITRETO DE TITÂNIO

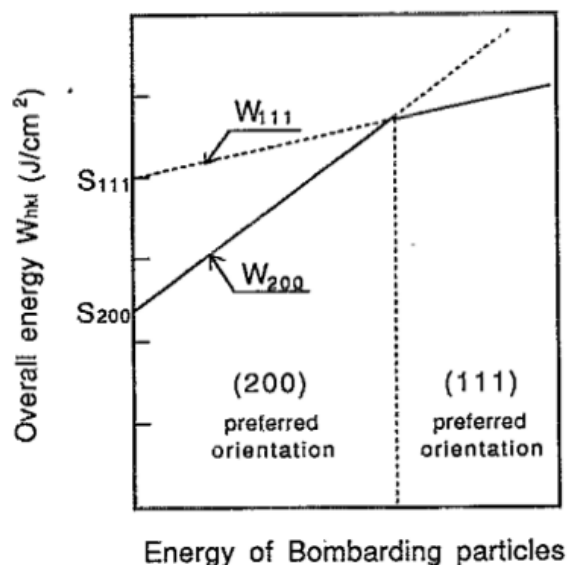
Um sistema em que os modelos acima apresentados foram testados e confrontados é o nitreto de titânio (TiN). Ele é um nitreto binário, assim como o nitreto de nióbio e apresenta a mesma família de estruturas cristalográficas (cúbica ou hexagonal). Mas devido as suas propriedades mecânicas (alta dureza, grande resistência tribológica e condutibilidade térmica relativamente alta) ele é utilizado em larga escala no revestimento de ferramentas de usinagem, para citar um exemplo apenas. Como o desempenho do material depende, não apenas da estrutura cristalográfica mas também das texturas formadas, é natural que tenha havido um grande esforço para explorar os mecanismos que orientam seu crescimento. A formação de texturas no TiN é muito mais bem conhecida do que no NbN.

Como as texturas que aparecem no TiN ((111) e (200) quando a estrutura é cúbica fcc) são as mesmas reportadas para o NbN, é interessante focar no sistema mais conhecido e tentar traçar um paralelo entre eles, contrapondo o que já é conhecido para o nitreto de titânio com os resultados encontrados para o nitreto de nióbio.

Muitos autores se debruçaram sobre este problema e testaram a formação de texturas em função de diferentes parâmetros de deposição na técnica de *sputtering*. Alguns destes parâmetros são: Pressão parcial de  $N_2$  na atmosfera de Ar, potencial bias, potencial aplicado entre ânodo-cátodo e temperatura do substrato durante a deposição. Também foram estudados o efeito da razão  $J_i/J_{Ti}$  (fluxo de íons na atmosfera e fluxo de Ti) sobre o substrato, estudo este que requer o uso de equipamentos específicos (*dual beam sputtering*). Por último, foram testadas as texturas em função não de característica da deposição, mas de propriedades do filme, como espessura.

Pelleg *et al* (1991) e mais tarde Oh e Je (1993) propõe que o crescimento do material se dá pelo processo termodinâmico competitivo de minimização das energias de superfície e elástica (*strain*). Segundo os autores, enquanto nos estágios iniciais de crescimento dos filmes a energia de superfície favorece a orientação (200), conforme aumenta a espessura do filme o termo de energia elástica (*strain*) vinculado a direção  $\langle 111 \rangle$  faz com que a energia total do sistema seja minimizada favorecendo a orientação (111), tal como ilustrado na figura 2.7.

Figura 2.7 – Mudança na orientação preferencial de um filme de TiN com a energia de bombardeamento das partículas.



Fonte: Oh e Je (1993)

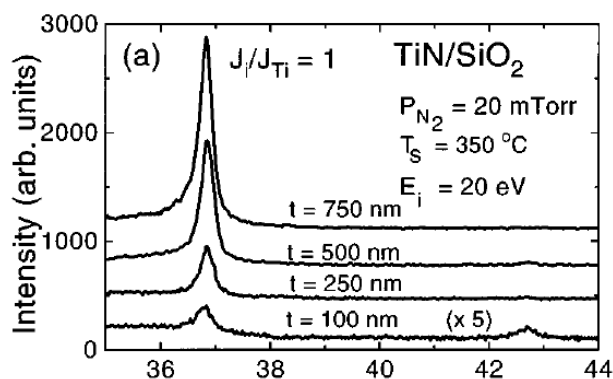
A explicação apresentada por Pelleg *et al* foi motivo de muita discussão. Parte do problema se relaciona com a maneira como os valores para as energia de superfície e energia elástica (*strain*) foram estimados.

Greene e colaboradores (1995), utilizando condições experimentais que tornam a contribuição da energia elástica (*strain*) pouco significativa, concluíram que a presença e/ou mudanças no estado da energia elástica (*strain*) com respeito a espessura do filme não são requisitos para obter transições na orientação preferencial. Sob essas condições os filmes conteriam *voids* e apresentariam estrutura colunar, com um importante papel desempenhado pela energia de superfície das superfícies internas das colunas.

Outros resultados empíricos não são bem explicadas pelo modelo termodinâmico. Nas fases iniciais, várias orientações podem aparecer, o que aparentemente diminui a importância da energia de superfície na determinação da textura que irá se sobressair.

Além disto, variando o fluxo de íons e titânio ( $J_i/J_{Ti}$ ), foi mostrado que diferentes texturas podem ser privilegiadas, mesmo em amostras sem estresse, o que poria em dúvida a importância do termo de energia elástica (*strain*). Alguns resultados mostram que com o aumento da espessura do filme, a texturas evoluem para aquelas orientações que apresentam os maiores afastamento de seus parâmetros de rede do seu valor para o TiN massivo.

Figura 2.8 – Padrões de difração de raios-X para filmes de TiN sobre substrato de  $SiO_2$  a  $350^\circ C$  e  $J_i/J_{Ti} = 1$  variando a espessura.



Fonte: Wild, Herres e Koidl (1990)

## 2.4 NITRETO DE NIÓBIO

O nitreto de nióbio (NbN), como outros nitretos binários se caracteriza por apresentar, principalmente quanto assume estrutura hexagonal, alta dureza e resistência mecânica. Adicionalmente o NbN mostra grande estabilidade frente à ataque químico. Sendo assim, revestimentos de NbN são adequados para a proteção de componentes de rolamento em ambientes extremos como aqueles encontrados em motores de turbina e veículos espaciais (HAVEY; ZABINSKI; WALCK, 1997).

Além disso possui outras propriedades como alta condutividade elétrica e alto ponto de fusão que tornam viável seu uso em microeletrônica, principalmente para a produção de barreiras anti-difusão (CÁCERES; OLAYA; ALFONSO, 2012).

Na fase cúbica, o NbN ainda apresenta uma temperatura crítica para transição supercondutora pouco abaixo de 20 K, aliada a campos críticos relativamente altos, o que o torna candidato a aplicações em junções Josephson (WANG et al., 1996). Para este caso, a indução de textura com orientações  $\langle 200 \rangle$  é interessante porque maximiza o valor da temperatura crítica (em torno de 19 K).

Este material pode ser sintetizado através de diversas técnicas, tanto físicas como químicas. o foco desse trabalho entretanto é analisar o comportamento de filmes finos produzidos a partir da técnica de *magnetron sputtering* reativo. Como acontece em outros nitretos, propriedades como estequiometria, estrutura cristalina e morfologia dos filmes resultantes são fortemente afetadas pelas condições de deposição.

O  $NbN_x$  assume muitas estruturas cristalográficas, incluindo  $\gamma$ - $Nb_4N_3$  (tetragonal),  $\delta$ -NbN (cúbica de face centrada),  $\delta'$ -NbN (hexagonal),  $\varepsilon$ -NbN (hexagonal),  $\eta$ -NbN (hexa-

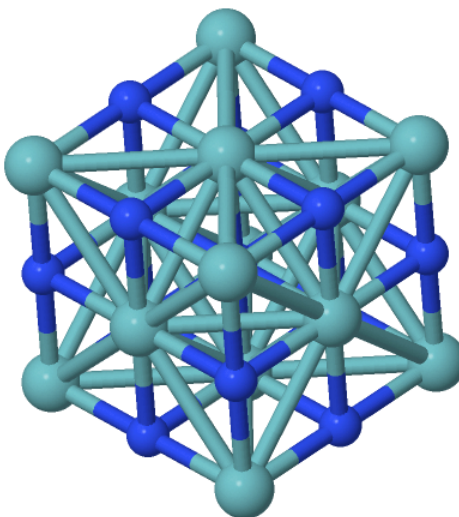
gonal), and  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>N (hexagonal). Filmes finos de NbN<sub>x</sub> podem ser sintetizados em cada uma dessas fases ou misturas delas.

Entre a várias fases, duas são as mais interessantes e estão presentes nas amostras que produzimos e estudamos, a fase  $\delta$  e a  $\delta'$ .

A fase  $\delta$  - NbN possui estrutura cúbica de face centrada, como mostrado na figura 2.9.

Figura 2.9 – Estrutura cúbica de face centrada -  $\delta$  (NbN).

HM:F m -3 m #225  
a=4.410Å  
b=4.410Å  
c=4.410Å  
 $\alpha=90.000^\circ$   
 $\beta=90.000^\circ$   
 $\gamma=90.000^\circ$

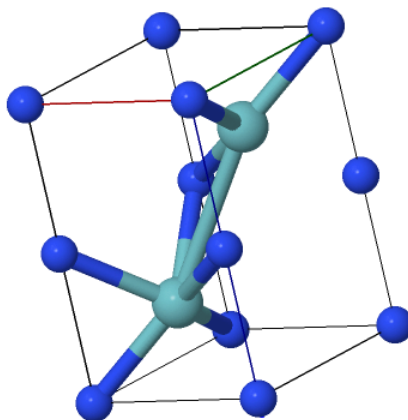


Fonte: Jmol.

Já a fase hexagonal  $\delta'$  - NbN se forma com estrutura hexagonal simples, como mostrado na figura 2.10.

Figura 2.10 – Estrutura hexagonal -  $\delta'$  (NbN).

HM:P 63/m m c #194  
 a=2.967Å  
 b=2.967Å  
 c=5.538Å  
 $\alpha=90.000^\circ$   
 $\beta=90.000^\circ$   
 $\gamma=120.000^\circ$



Fonte: Jmol.

A fase em que o material se encontra tem uma influência direta nas suas propriedades, logo é importante controlá-la, bem como sua textura.

Filmes de NbN na fase  $\delta$  com a textura (200) possuem as maiores temperaturas de transição supercondutora (próximo a 20 K)(WANG et al., 1996). Como consequência disso, vários trabalhos podem ser encontrados na literatura abordando este problema, onde a estratégia principal é variar os parâmetros de deposição afim de favorecer a textura (200).

Havey (1997) mostrou que filmes de NbN variando a estrutura cristalina e microestrutura podem ser sintetizados pela variação de  $PN_2$  e bias aplicado ao substrato. Wen (2008a) verificou que fluxo de  $N_2$  tem uma influência significativa na taxa de deposição, orientação preferencial fase e dureza dos filmes obtidos.

Ao aplicar bias ao substrato ( $V_b$ ) Wen (2008b) verificou que  $V_b$  tem influência significativa sobre o stress residual, orientação preferencial, transição de fase e propriedades mecânicas para filmes de NbN. O stress residual no filme é tensionado à medida que  $V_b$  está em tensão flutuante, e se torna compressivo à medida que o substrato é polarizado negativamente.

Com o intuito de explicar a formação de texturas em filmes de NbN, Wen *et al*(2008b) usaram o mesmo modelo termodinâmico de competição entre energia de superfície e energia elástica que já foi utilizado no TiN, para explicar o crescimento de filmes de NbN sob aplicação de bias ao substrato. Neste caso, o estresse intrínseco desempenha um importante papel no crescimento do filme.

Entretanto, esse modelo possui vários problemas, como discutido adiante. Iremos abordar esse modelo e outros propostos para o TiN afim de descrever os mecanismos que definem com que textura o material irá evoluir.

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 PRODUÇÃO DOS FILMES

Foram depositados filmes finos de nitreto de nióbio pela técnica de *magnetron sputtering* reativo DC, que é descrita no apêndice A. Nesta técnica um alvo metálico de Nb (99,99 at/%) em uma atmosfera composta de uma mistura de gases Ar e N<sub>2</sub>. Os filmes foram crescidos sobre substratos de silício monocristalino (100), sem a remoção da camada de óxido nativo deste.

Na deposição dos filmes de NbN, primeiro a câmara é evacuada até uma pressão de base de  $5 \times 10^{-7}$  Torr. O Argônio é então introduzido na câmara e tem sua pressão mantida em 2,3 mTorr. Tal pressão é obtida controlando a entrada de gás na câmara através de controlador de fluxo e a abertura diferencial entre a bomba de vácuo e a câmara. Em seguida, uma diferença de potencial é aplicada ao alvo ativando o plasma, situação que é mantida à baixa potência (20 W) por 10 minutos para que eventuais camadas de óxido que estejam sobre o alvo sejam ejetadas (*pré-sputtering*).

Após esse processo, o gás reativo, N<sub>2</sub>, é introduzido na câmara. A pressão parcial de N<sub>2</sub> (PN<sub>2</sub>) é controlada através do fluxo deste gás e monitorada com um analisador de gás residual, um espectrômetro de massa do tipo quadripolo. Os filmes foram depositados com um fluxo de Ar de 15 sccm (centímetros cúbicos por minuto), potência de 100 W um fluxo de nitrogênio tal que a pressão parcial de N<sub>2</sub> corresponda a 17 % da pressão total na câmara. Estes parâmetros foram adotados porque, como mostrado em trabalho anterior realizado no LMMM (SOUZA, 2013), são os que levam a estequiometria N:Nb para valores próximos de 1. Durante o processo de deposição, a temperatura do substrato é mantida por um aquecedor com controle PID.

Foram produzidas, com os parâmetros acima descritos, três séries de amostras, cada série para uma temperatura diferente do substrato durante a deposição. Estas temperaturas foram: 300 °C, 400 °C e 500 °C. Para cada uma das séries, foram usados tempos de deposição entre poucos minutos e um hora, de forma a gerar filmes com diferentes espessuras.

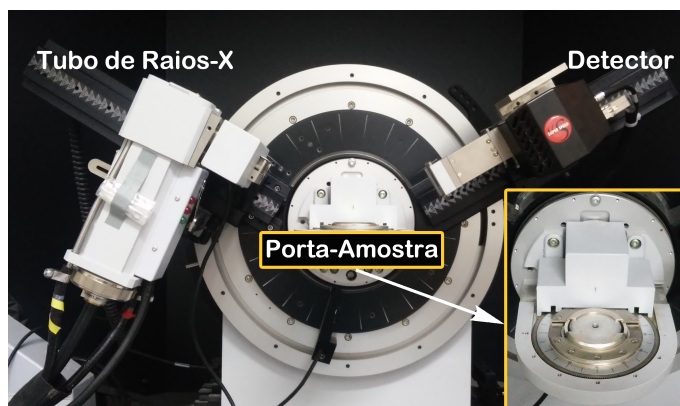
A calibração da espessura em função do tempo de deposição foi obtida através das franjas de Kiessig obtidas em RX a baixos ângulos (modo de reflexão) para algumas amostras. A mesma taxa de calibração foi utilizada para todas as temperaturas baseado em resultado anterior mostrando que, nesta faixa de temperaturas, seu efeito sobre a taxa de deposição é pequena.



### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A determinação das fases cristalográficas presentes nas amostras, bem como a orientação preferencial das mesmas, foi obtida utilizando a técnica de difração de raio - X na configuração Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ), com a direção do vetor momento  $q$  perpendicular ao plano do substrato. O equipamento utilizado foi um Bruker D8-Advance, com detector linear de estado sólido, disponível no LMMM, mostrado na figura 3.1. As medições foram realizadas com uma intensidade de corrente de 40 mA, 40 kV, com uma varredura de  $20^\circ$  a  $60^\circ$  ( $2\theta$ ), com uma velocidade de passo 2 passos/segundo e um tamanho de passo 0,01 ( $2\theta$ ), em modo contínuo. Testes realizados mostraram pouca dependência com a orientação das amostras no plano, de forma que as medidas foram realizadas sem girar o plano das amostras.

Figura 3.1 – Equipamento disponível no LMMM.



Fonte: Autora.

No equipamento disponível, a fonte de RX é um tubo com alvo de cobre. São utilizados filtros para eliminar o comprimento de onda característico  $K_\beta$  do cobre. Como não foi utilizado monocromador, as contribuições  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$  estão incluídas nos espectros medidos. A contribuição  $K_{\alpha 2}$  pode ser retirada de maneira computacional após a realização das medidas. Mais detalhes sobre a técnica encontram-se no apêndice B.

A determinação das quantidades percentuais das diferentes orientações foi feita com o auxílio do software TOPAS Diffrac, versão Plus 3.0, desenvolvido pela empresa Bruker. Este programa faz parte da família de programas derivados do método de refinamento Rietveld de medidas experimentais de RX. Usando esse software é possível comparar os dados experimentais com arquivos CIF (Crystallographic Information File), obtidos na ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e a partir disso, determinar através de simulações o percentual de cada textura presente na amostra além de outras grandezas, como tamanho de grão.

Algumas amostras depositadas a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  foram caracterizadas pela

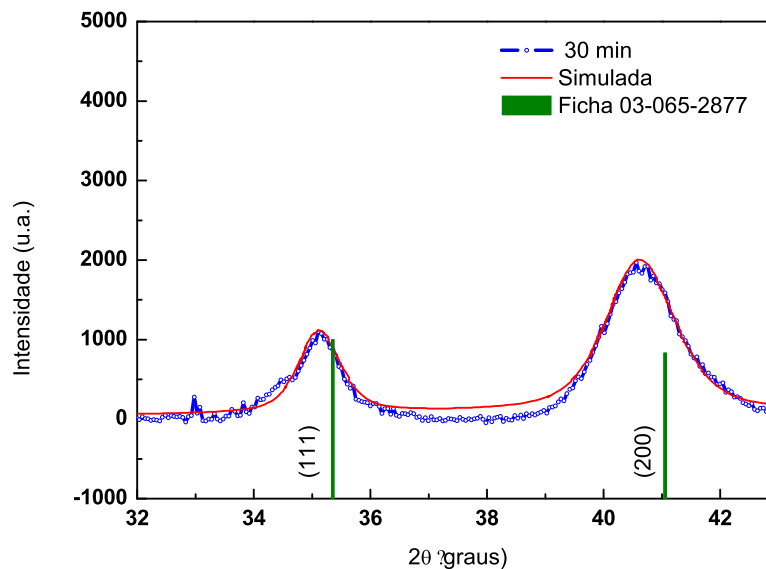
técnica de microscopia eletrônica de transmissão e medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura(através de colaboração com outros centros), afim de que fosse possível verificar a morfologia do filme e sua temperatura de transição supercondutora. Maiores detalhes sobre a técnica de microscopia eletrônica de transmissão podem ser encontrados no apêndice C.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RX

Uma curva típica de difração de RX aparece na figura 4.1. Esta curva foi obtida em uma amostra depositada por 30 minutos (500 nm) com substrato mantido a 300 °C. Embora a medida tenha sido realizada variando  $2\theta$  entre 20 (15 em alguns casos) e 60 graus, apenas uma pequena janela é mostrada porque esta contém todas as principais características observadas, não apenas nesta amostra em particular, mas em todas as outras.

Figura 4.1 – Amostra depositada a 300°C durante 30 minutos (500 nm).



Fonte: Autora.

Como as medidas de RX foram realizadas não apenas com o mesmo passo, mas quase sempre com o mesmo tempo de contagem para cada ponto, a relação sinal-ruído em geral segue o tempo de deposição, ou seja, ela é menor do que a mostrada na figura para tempos menores e maior para tempos maiores. Ainda, ao observarmos o difratograma 4.1, podemos constatar a presença do pico referente ao substrato de Si ( $2\theta=33.204^\circ$ ). Esse pico está presente em praticamente todas as medidas, embora nem sempre com a mesma intensidade. Embora esta intensidade dependa também da espessura do NbN deposi-

tado (pela atenuação linear do feixe ao penetrar na amostra), ela depende principalmente da orientação do substrato de Si no goniômetro, pois o lote de substratos disponível no laboratório não possui faces cristalográficas perfeitas (*miscut*). Qualquer que seja a sua intensidade, sua posição serve de teste para o correto alinhamento das amostras no goniômetro.

O primeiro aspecto importante é a presença de picos referentes a apenas duas orientações perpendiculares ao substrato, ambas associadas à estrutura  $\delta$  - NbN. Estas são as direções  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 002 \rangle$  que aparecem, com maior ou menor intensidade, em todas as amostras produzidas. Estes picos são largos (largura à meia altura (FWHM) pouco menor do que  $2^\circ$  em  $2\theta$ ) o que decorre da limitação no tamanho médio de grãos, principalmente ao longo da direção normal ao substrato na configuração utilizada  $\theta - 2\theta$ .

Outra característica geral é que os picos do NbN, para ambas as texturas, estão deslocados e posicionados à esquerda dos valores esperados para o NbN massivo (que aparecem representados em verde no gráfico). Estes deslocamentos são comuns em nitretos (como TiN e NbN), especialmente quando depositados por *sputtering* (OH; JE, 1993). O deslocamento para ângulos menores indica um aumento na distância entre planos atômicos sucessivos, para cada uma das texturas, ao longo da direção normal ao substrato, e está associado à presença de estresses. Um procedimento comum é ligar o aumento das distâncias normais entre planos a estresses biaxiais compressivos (através do módulo de Poisson) no plano da amostra. Este, de fato, parece ser o caso em muitos nitretos preparados por técnicas físicas.

Vale lembrar, no entanto, que o aumento das distâncias entre planos normais pode decorrer de pressão hidrostática, com a expansão da célula unitária em todas as direções. Um mecanismo plausível para a geração de estresse hidrostático é a incorporação de átomos da atmosfera inerte (Ar) ou impurezas (como O ou C da atmosfera residual) em posições intersticiais, mecanismo este designado *shot peening*. Foi proposto (GOLDFARB et al., 1991) que no TiN o *shot peening* é dependente da orientação da superfície, devido ao número maior de sítios para incorporar impurezas nos planos (111) do que nos planos (200) (MCKENZIE et al., 1996). Na consideração de abordagens termodinâmicas isto pode ser relevante, pois na presença de estresses biaxiais, a energia elástica depende da orientação, o que não ocorre com estresse hidrostático.

Na figura 4.1 aparece a simulação que melhor reproduz o espectro experimental. Esta simulação é obtida com o software TOPAS e dela são retirados os valores percentuais (sobre o volume total da amostra) para cada uma das orientações preferenciais. O critério adotado na simulação é visual e não fruto de convergência computacional, onde a minimização do erro é realizada automaticamente pela otimização de um grupo de parâmetros. Tal opção decorre do número pequeno de picos e da janela relativamente estreita da medida. Sendo a simulação ajustada aos dados experimentais por procedimento "manual" é conveniente destacar alguns detalhes desta etapa.

Como vemos na figura, tanto a posição, como a intensidade e a largura de ambos os picos são satisfatoriamente reproduzidos. Isto é possível tornando o parâmetro de rede e o tamanho de grãos independentes para cada uma das duas texturas. Embora por vezes estejamos lidando com material que apresenta apenas uma fase, a fase  $\delta$ -NbN, permitimos que este material assumira valores diferentes para o parâmetro de rede e tamanho médio de grãos para cada textura porque os picos experimentais são produzidos por regiões diferentes da amostra. Todos os demais parâmetros, que não são variados no ajuste (como correções instrumentais do equipamento, grupo de simetria do cristal, fatores de espalhamentos atômicos para N e Nb) são naturalmente idênticos.

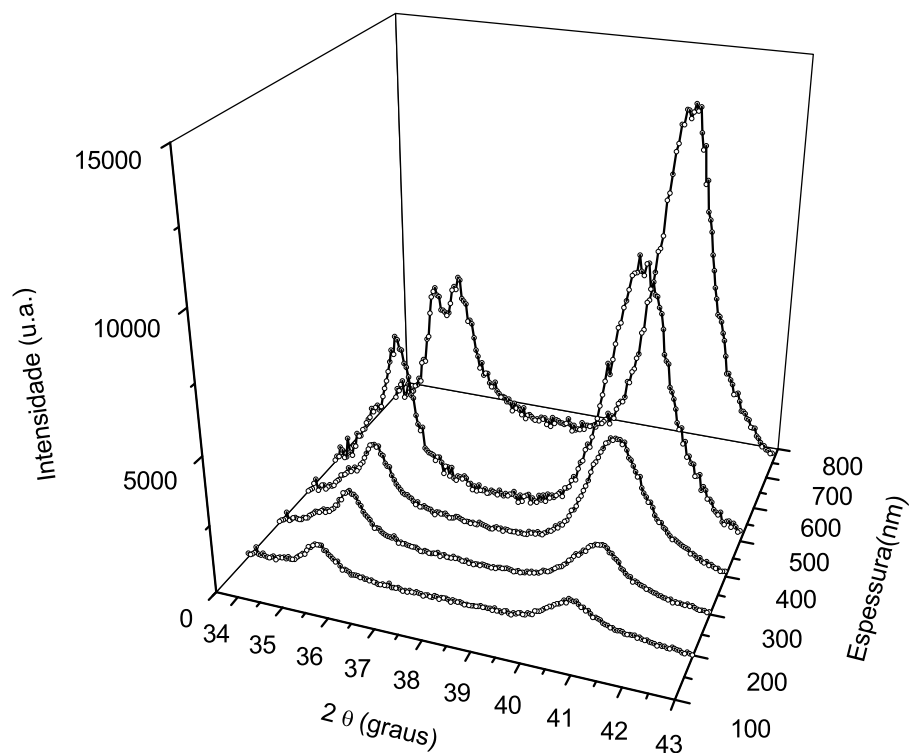
Em algumas situações, o ajuste na região entre os picos, ou mesmo a forma do pico é apenas razoável, como pode ser visto na mesma figura. Alguns testes, no entanto, mostraram que variações importantes no percentual na composição da amostra para cada uma das texturas só ocorrem quando intensidade e largura dos picos simulados se afastam claramente dos dados experimentais. Esta variação nos percentuais é relativamente baixa (3%) mesmo repetindo tanto a medida como a simulação, após alguns meses, em uma amostra que já apresentava sinais de oxidação. Este teste foi realizado incluindo na simulação os dados do óxido (ficha CIF do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e verificou-se, nesta nova simulação, que houve pequena interferência na porcentagem do obtidas para as direções  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 200 \rangle$  do NbN.

Nas amostras analisadas, observou-se que conforme aumentamos a espessura, as intensidades relativas e a largura e formato dos picos se modificam. As mudanças nos formatos e largura se relacionam com grandezas como tamanho médio de grãos (principalmente ao longo da normal ao filme) e micro estresses não homogêneos. A posição dos picos, por seu turno, é dada pelo parâmetro de rede da estrutura, sendo portanto influenciado por *strains* homogêneos. Já a mudança nas intensidades relativas (e da integral de sua área) reflete o percentual sobre o volume total da amostra para cada orientação.

Os grupos de difratogramas em função da espessura para cada temperatura de deposição aparecem nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4.

A figura 4.2 mostra a evolução das orientações nas amostras produzidas a 300 °C. Neste caso não temos a informação referente a amostra de 100 nm pois não observamos o aparecimento de nenhum pico no difratograma, o que pode vir tanto de um filme amorfo como de um com cristais tão pequenos que não geram picos nas condições usadas. Nota-se neste caso um início em que a orientação (111) é favorecida, seguido de uma inversão e subsequente aumento da porcentagem com orientação (200) conforme aumentamos a espessura do filme.

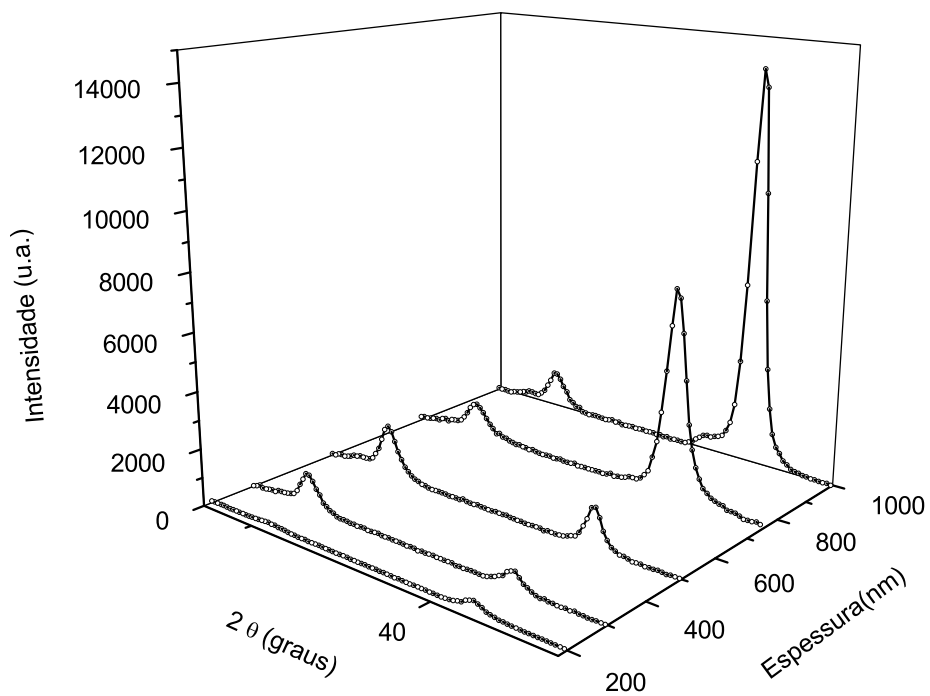
Figura 4.2 – Difratomogramas das amostras depositadas com substrato mantido a 300°C.



Fonte: Autora.

A figura 4.3 mostra a evolução das orientações nas amostras produzidas a 400°C. É possível observar que os filmes começam a crescer com orientações mais ou menos aleatórias seguido da evolução da orientação (111) em detrimento da orientação (200). Em certo ponto este cenário se inverte, fazendo que para filmes mais espessos tenhamos uma maior presença da orientação (200).

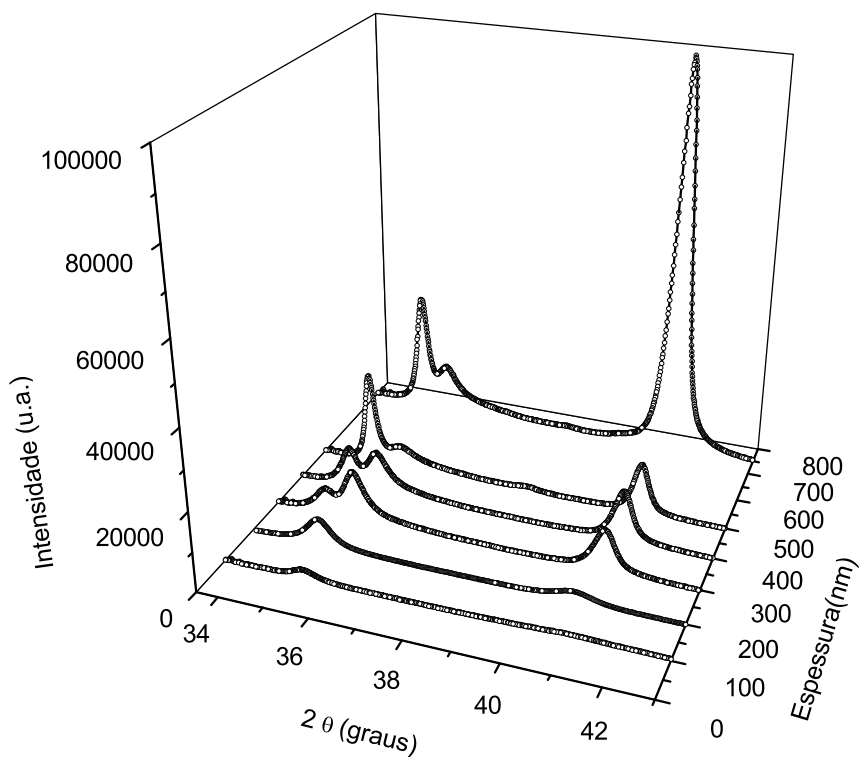
Figura 4.3 – Difratogramas das amostras depositadas com substrato mantido a 400°C.



Fonte: Autora.

Já nos filmes produzidos a 500°C, observamos o aparecimento da fase hexagonal  $\delta'$  coexistindo com a fase cúbica. Nos filmes de 6 e 12 minutos (100 e 200 nm) entretanto, verificamos a presença apenas da fase cúbica, o que sugere que a nucleação de outra estrutura cristalográfica ocorre exatamente no ponto de inversão para as texturas da fase cúbica.

Figura 4.4 – Difratogramas das amostras depositadas com substrato mantido a 500°C.



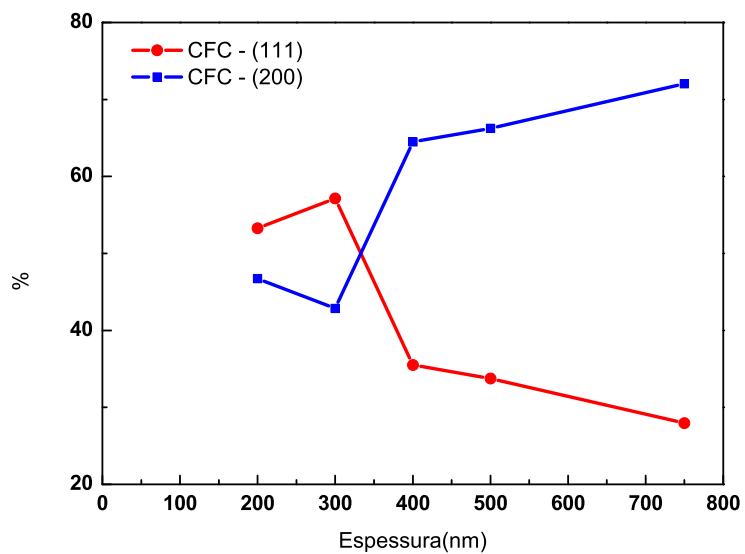
Fonte: Autora.

Os difratogramas das figuras anteriores foram simulados com o uso do software Topas e a ficha CIF das estruturas  $\delta$  - NbN e  $\delta'$  - NbN. Tamanhos de grão, distâncias interplanares e percentual sobre o volume total para cada espessura foram utilizados para reproduzir os difratogramas experimentais para as três temperaturas.

Os percentuais obtidos em função da espessura, conforme descrito acima, aparecem nas figuras 4.5 (série produzida a 300°C), 4.6 (série produzida a 400°C) e 4.7 (série produzida a 500°C).

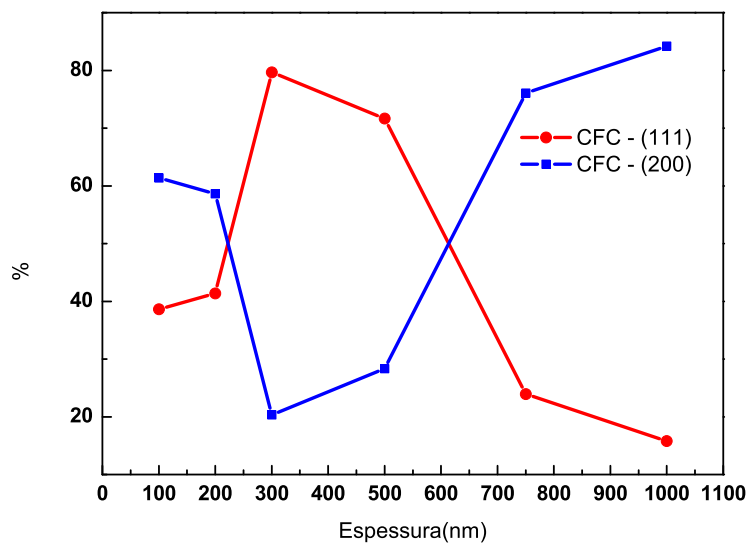


Figura 4.5 – Evolução do percentual da orientação preferencial em função da espessura para a série de amostras depositadas a 300 °C.



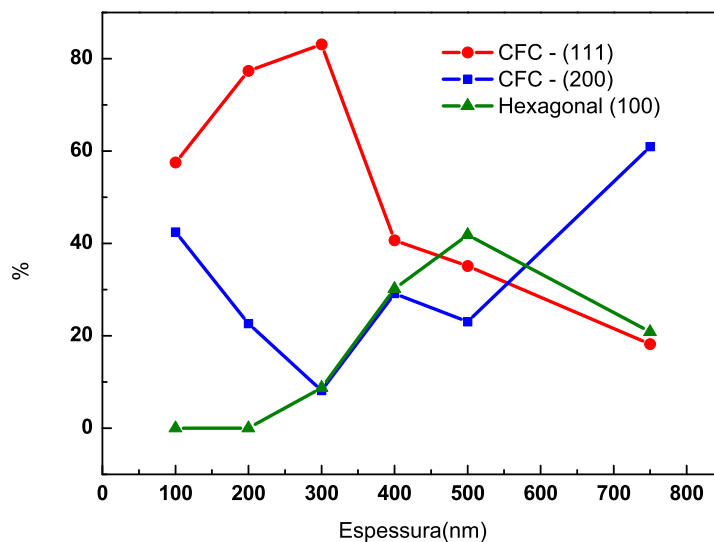
Fonte: Autora.

Figura 4.6 – Evolução do percentual da orientação preferencial em função da espessura para a série de amostras depositadas a 400 °C.



Fonte: Autora.

Figura 4.7 – Evolução do percentual da orientação preferencial em função da espessura para a série de amostras depositadas a 500 °C.



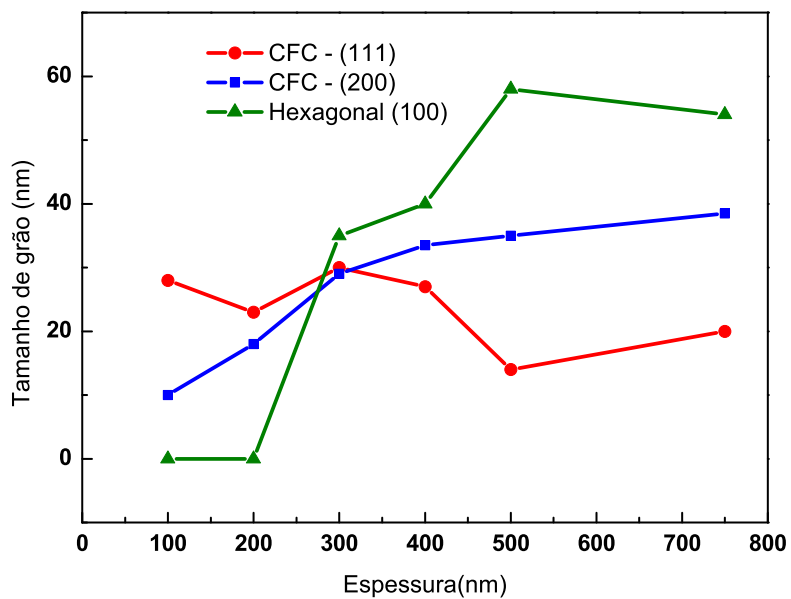
Fonte: Autora.

Nas amostras produzidas com as temperaturas de 300 °C e 400 °C houve apenas a formação de NbN com estrutura  $\delta$  - NbN. Para as amostras produzidas a 500 °C, pudemos notar a partir 300 nm a evolução da estrutura  $\delta'$ , que passou a coexistir com a estrutura  $\delta$  - NbN.

Embora a técnica de difração de RX não seja apropriada para analisar os estágios iniciais de formação do filme no substrato, para nenhuma das temperaturas parece haver a formação preferencial de alguma textura da fase  $\delta$  - NbN nos filmes mais finos. A orientação, nos estágios iniciais parece randômica ou aleatória, pelo menos para as duas orientações que depois são observadas para as espessuras maiores. Um comportamento que se repete para todas as temperaturas, entretanto, é que a partir dos estágios iniciais até 300 nm a orientação (111) torna-se claramente mais proeminente. A partir daí, o crescimento do filme com orientação (200) é favorecido.

A partir da curva simulada obtivemos os valores de tamanho médio de grão de cada filme. A evolução pode ser observada, por exemplo, para 500 °C, na figura 4.8.

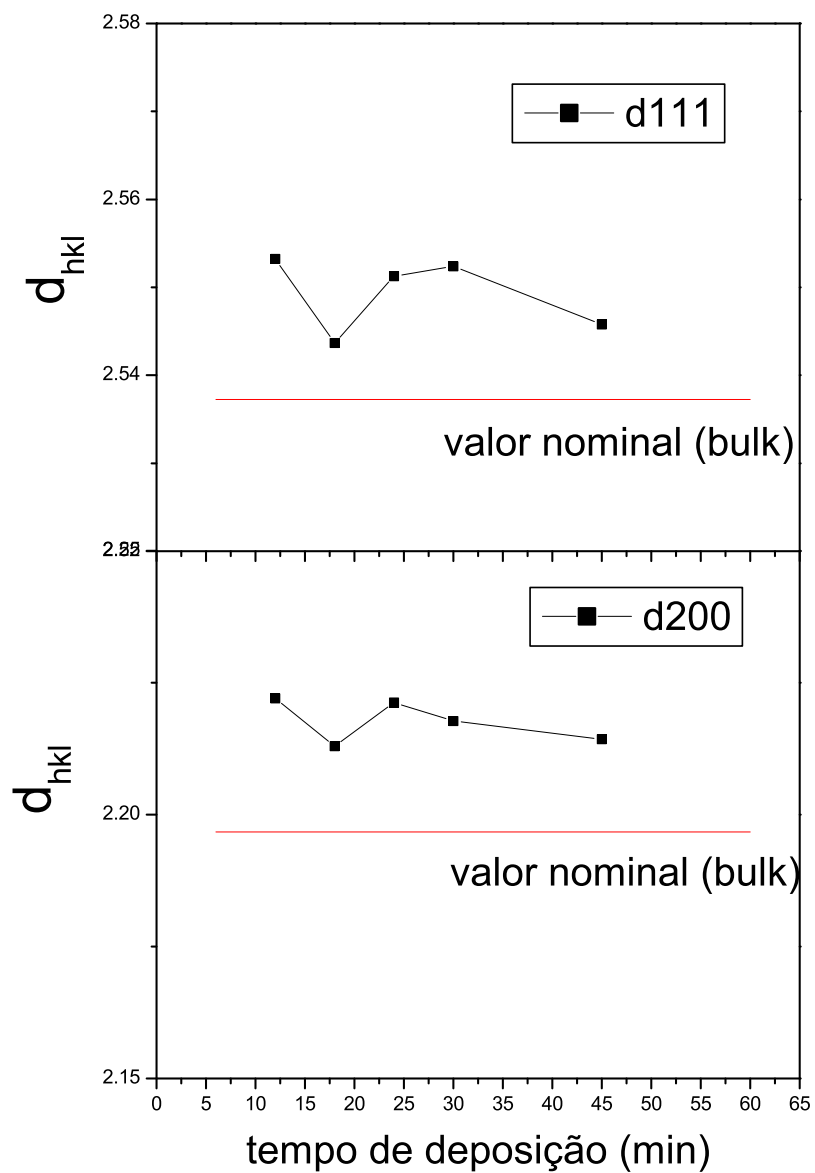
Figura 4.8 – Gráfico da evolução do tamanho de grão com a espessura das amostras depositadas a 500 °C.



Fonte: Autora.

Os picos referentes as texturas (111) e (200), se comparados as fichas padrão de difração para pó, apresentam um deslocamento para a esquerda. Os valores das posições na ficha 03-065-2877 são  $35,353^\circ$  para o pico referente a textura (111) e  $41,050^\circ$  para o pico referente a textura (200). Essa diferença pode ser observada na figura 4.9.

Figura 4.9 – Valores de  $d_{hkl}$  em função do tempo de deposição para as duas orientações presentes nos filmes depositados com substrato mantido a  $300^{\circ}$  C.

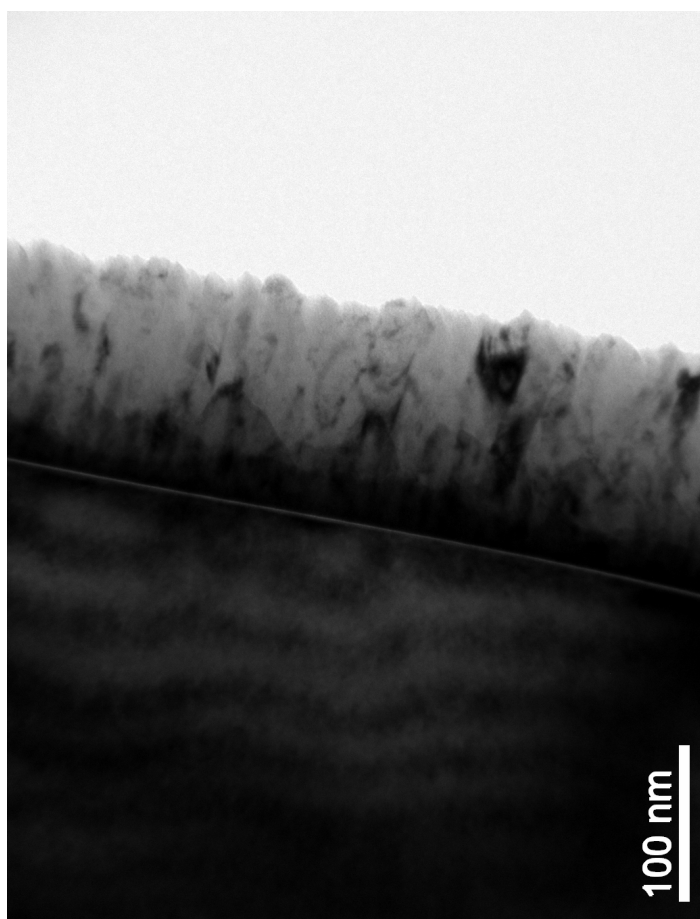


Fonte: Autora.

## 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Nas poucas amostras submetidas a microscopia eletrônica de transmissão a formação de uma estrutura colunar pode ser claramente identificada conforme exemplificado nas imagens de microscopia presentes nas figuras 4.10 e 4.11. Estas colunas, em alguns locais, aparecem inclinadas ou mesmo torcidas. A presença das colunas se manifesta também na silhueta fortemente facetada da superfície superior do filme.

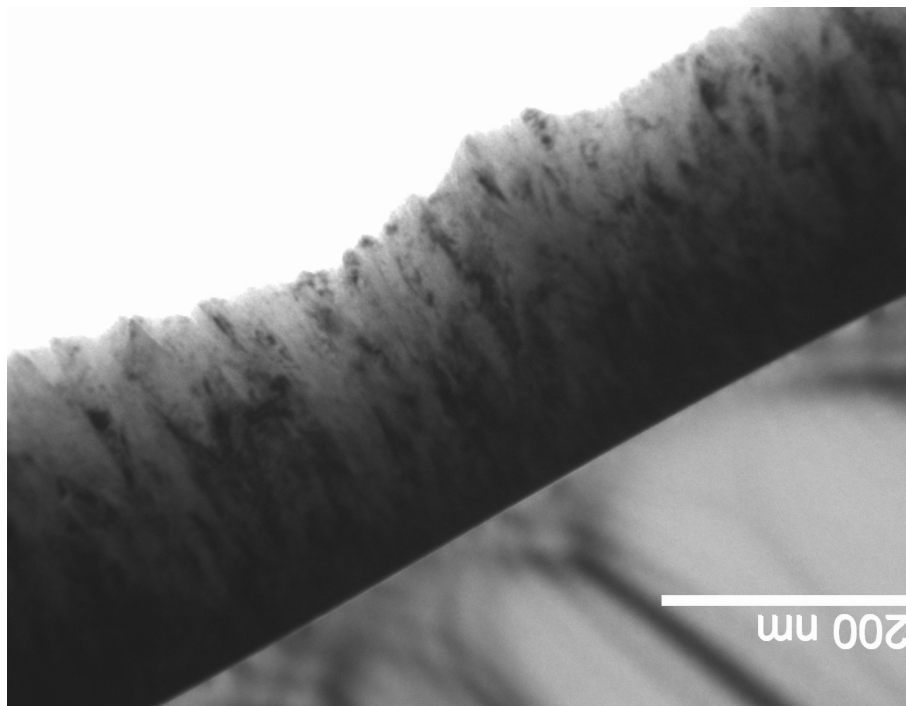
Figura 4.10 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra depositada durante 12 minutos (200nm) a 400°C. Imagem disponibilizada pela Dra. Paloma Boeck Souza/LFFS-UFSC.



Fonte: Autora.

De acordo com o modelo de zonas proposto por Thornton (THORNTON, 1977), para o NbN depositado em temperaturas de até 500°C duas possíveis estruturas colunares poderiam ser esperadas, a saber: zona 1, com uma estrutura colunar designada aberta, ou zona T, uma estrutura densa e fibrosa. A morfologia aqui observada parece se aproximar da zona 1, com uma estrutura colunar aberta.

Figura 4.11 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de amostra de 300 nm depositada a 400 °C. Imagem disponibilizada pela Dra. Paloma Boeck Souza/LFFS-UFSC.



Fonte: Autora.

### 4.3 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

As medidas de susceptibilidade magnética AC em função da espessura para a temperatura de 400 °C podem ser observadas na figura 4.12. Para todas as espessuras temos transições supercondutoras para valores próximos ou pouco acima de 10 K. Tomando duas extrapolações lineares, acima e abaixo da transição, podemos obter os valores quantitativos apresentados nas figuras para as diferentes espessuras.

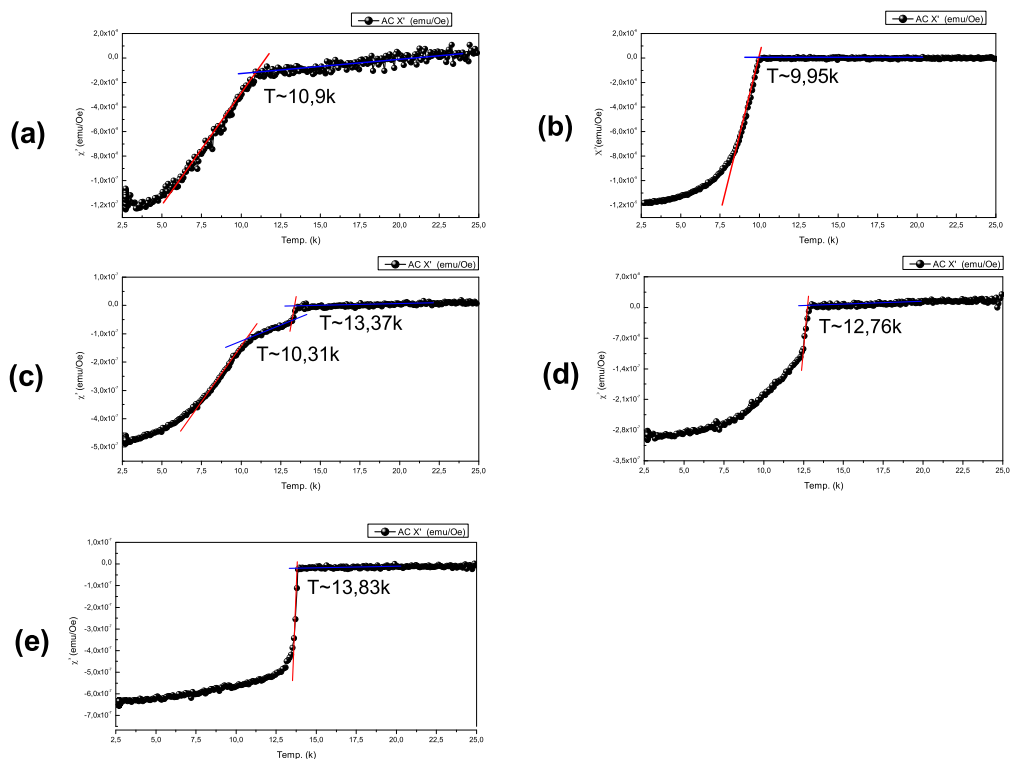
Como comentado anteriormente, a temperatura de transição está intimamente relacionada com a orientação preferencial (200). Se a textura da amostra é completamente (200) valores máximos de até 19,5 K para a temperatura crítica podem ser esperados segundo a literatura. Mas este valor só é atingido com estequiometrias próximas de 1:1, sendo o valor máximo menor para estequiometrias ligeiramente diferentes.

Como nenhuma das amostras onde a susceptibilidade AC foi medida era completamente texturizada na direção  $\langle 200 \rangle$  (a amostra depositada por 45 minutos (750 nm) apresenta um percentual com textura (200) pouco abaixo de 80 %) o valor máximo não é esperado aqui. Embora valor muito próximo do máximo tenha sido obtido em medidas

de resistividade em função da temperatura para uma amostra depositada em condições semelhantes (SOUZA, 2013), efeitos de flutuações na estequiometria sobre a temperatura crítica de transição supercondutora não podem ser completamente descartados.

Mesmo que as variações na temperatura crítica sejam pequenas, elas mostram a tendência de aumentar com o aumento percentual da orientação (200). Parece relevante destacar que, coincidindo com a espessura de *crossover* na textura, ocorre um *split* na curva de susceptibilidade que parece refletir uma transição em duas etapas.

Figura 4.12 – Susceptibilidade AC de amostras depositadas a 400°C durante: (a) 6 minutos (100 nm), (b) 12 minutos (200 nm), (c) 18 minutos (300 nm), (d) 30 minutos (500 nm) e (e) 45 minutos (750 nm). Medida realizada e disponibilizada por Rafael Della Pace/ LFFS-UFSC.



Fonte: Autora.

## 4.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O número de trabalhos abordando a formação de texturas em NbN, se comparado com os estudos em TiN, é ainda reduzido. Em particular, não é do nosso conhecimento nenhum trabalho avaliando a evolução de texturas em função da espessura ou tempo de deposição. O comportamento observado nas condições experimentais aqui utilizadas, ou seja, de um crescimento em duas etapas, com um *crossover* de um estágio inicial com crescimento preferencial em uma direção  $\langle 111 \rangle$ , para uma etapa em que predomina a formação de texturas na direção  $\langle 002 \rangle$  não possui nenhuma evidência empírica prévia e, conseqüentemente, nenhum modelo proposto para justificá-la.

Dado a semelhança entre os dois nitretos, é conveniente discutir a aplicabilidade dos vários modelos propostos para o TiN ao NbN.

### 4.4.1 Modelo Termodinâmico

No caso do TiN, uma parte dos resultados experimentais foi explicado com o modelo termodinâmico, ou seja, uma competição entre a energia de superfície e a energia elástica, visando a minimização da energia total. Como a energia elástica depende da espessura depositada, e tal não ocorre com a energia de superfície, este mecanismo poderia ser adequado para situações em que, como no nosso caso, não apenas há estresses no filme como também uma evolução das texturas a medida que o filme se torna mais espesso.

No entanto, o modelo termodinâmico parece inadequado para o caso do NbN aqui estudado. Em primeiro lugar, algumas das premissas do modelo não são justificáveis, como já acontecia para parte dos resultados com o TiN. Como mostrado pelas imagens de TEM, os filmes de NbN apresentam uma morfologia claramente colunar. Em tal tipo de estrutura, lacunas ou *voids*, que podem se formar principalmente no estágios iniciais do filme, tornam difícil a quantificação da contribuição elástica para cada textura diferente, pois nenhuma hipótese de estresse homogêneo pode ser assumida. Adicionalmente, na estrutura colunar temos, além da superfície plana do filme e daquela junto ao substrato, todas as superfícies das fronteiras inter-colunas, dispostas mais ou menos normais ao substrato. Com os dados experimentais que dispomos, não há nenhuma possibilidade de incluir tal contribuição na energia total do filme. Mesmo a contribuição de superfície é difícil de ser incluída diretamente, pois ao contrário do que é assumido no modelo, a superfície dos filmes colunares de NbN não é plana (ver figura 4.11).

O principal problema do uso do modelo nos dados aqui apresentados é na ordem em que ocorre a transição. Se esse modelo competitivo entre as energias fosse tomado como o único mecanismo que controla o crescimento dos filmes de NbN, o comportamento que seria observado, para qualquer temperatura, para as menores espessuras a orientação



que deveria se sobressair seria a (200), o que é exatamente o oposto do observado em nossos resultados. O NbN tem a mesma estrutura cristalográfica e os mesmos números de coordenação, de forma que, mesmo com entalpia de formação diferente do TiN, deve ter os menores energias associadas aos mesmos planos (200). Wen *et al*(2008b) adotam a energia de superfície das duas orientações que predominam na fase  $\delta$ ,  $S_{200}$  e  $S_{111}$  como 1,68 e 2,92  $J/m^2$ , respectivamente(WEN et al., 2008b). Este termo de energia poderia, nos estágios iniciais ter alguma importância, mas a extrapolação de nossos resultados para espessuras próximas de 0 não garante nenhuma predominância clara de planos (200) paralelos ao substrato neste limite. Mais importante ainda, de forma alguma tais valores justificariam o aumento do volume percentual observado, em todas as temperaturas, para a orientação  $\langle 111 \rangle$  abaixo de 300 nanômetros. Por último, tampouco poderia explicar a predominância das direções  $\langle 200 \rangle$  exatamente para as maiores espessuras, onde o termo de superfície teria a menor relevância.

Também a contribuição da energia elástica para a formação das texturas é controversa. Com exceção dos filmes depositados por 6 minutos (que nem sempre apresentaram picos de difração de RX) para todas as espessuras, tanto o material com orientação  $\langle 111 \rangle$  como aquele com orientação  $\langle 200 \rangle$  mostram parâmetros na direção normal maiores que os nominais (para NbN massivo), como pode ser visto na figura 4.9 para amostras depositadas a 300 °C.

Na ausência de estresses hidrostáticos, a informação do estado mecânico do filme no plano da amostra é dado pela razão de Poisson, e o aumento de  $d$  (comum em nitretos) indica estresse biaxial compressivo para ambas as orientações cristalográficas. A dependência do módulo de Young com a orientação do estresse é esperada para a estrutura cristalográfica cúbica e foi analisada em detalhe para o caso do TiN (MCKENZIE et al., 1996). Mas não sabemos a que ponto o resultado desta análise pode ser transportado para o NbN. O que emerge diretamente dos dados da difração é que a elongação percentual ( $\Delta d/d$ ) no NbN é sistematicamente maior para a direção  $\langle 200 \rangle$  do que para aquela do  $\langle 111 \rangle$ . No contexto do modelo termodinâmico este resultado parece apontar para uma energia elástica maior exatamente para a textura que predomina para espessuras grandes. É importante notar, no entanto, que este aparente contrassenso foi também identificado em filmes do TiN, onde o pico associado a textura (111), que normalmente predomina para filmes mais espessos, aparece mais deslocado dos valores nominais que o pico (200).

Na presença de estresse hidrostático, aumentos de  $d_{hkl}$ , decorrem da expansão da célula unitária como um todo. Este tipo de estresse é gerado pela inclusão de átomos da atmosfera reativa em posições intersticiais (ou mesmo substitucionais, no caso de impurezas) na rede. Foi proposto, para nitretos, que esta incorporação é favorecida para certos planos (SUNDGREN, 1985), mas as evidências empíricas são controversas.

Parte do problema pode vir do fato de que a pressão hidrostática aparece misturada com estresses biaxiais e a separação destas duas contribuições é difícil do ponto de vista

experimental (GOLDFARB et al., 1991). Além disto, a energia associada a inclusão de cada tipo de impureza em cada posição depende não só da simetria do cristal mas dos átomos envolvidos. A rigor apenas cálculos de primeiros princípios para os adátomos poderiam servir como critério, mas com exceção do TiN, não há simulações deste tipo disponíveis.

Como as medidas aqui apresentadas foram feitas com o vetor de transferência de momento perpendiculares ao substrato, não há como abordar a presença ou não de estresse hidrostático no NbN. Mas é importante ter em mente que parte da expansão observada na direção  $\langle 200 \rangle$  pode ser de natureza hidrostática. Isto pode ser relevante na formação de textura porque, ao contrário do estresse biaxial, a energia elástica (*strain*) não depende da orientação quando a pressão é de natureza hidrostática.

#### 4.4.2 Efeitos cinéticos.

Os efeitos cinéticos (associados à energia dos átomos incidentes e a sua mobilidade nas diferentes superfícies) sobre a formação das texturas são inquestionáveis no TiN e também no NbN. Eles podem ser ampliados ou restritos alterando a potência, a distância alvo substrato, a pressão parcial na câmara, o potencial bias e, em menor grau, a temperatura do substrato, durante a deposição. Em arranjos experimentais específicos, a formação de texturas específicas para o NbN foram obtidas variando a razão da incidência de átomos de Ti e N. Mas tomados individualmente, os efeitos cinéticos não podem ser os responsáveis pela dependência das texturas com a espessura, pois os parâmetros são mantidos constantes durante todo o processo de deposição.

#### 4.4.3 Recristalização

A evolução de uma textura para outra após a condensação do material no substrato, mas ainda durante o processo de crescimento do filme, foi proposta como uma das possibilidades para explicar a presença de um *crossover* no TiN.

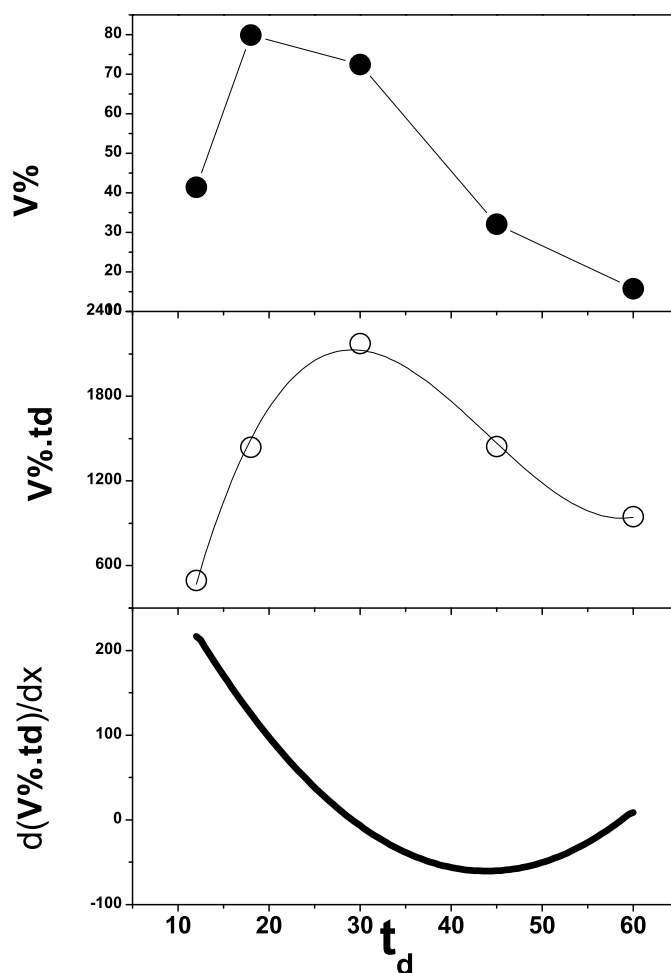
A presença de recristalização no NbN dificilmente pode ser abordada com medidas *ex situ* como as aqui apresentadas, ou seja, obtidas depois que o processo de formação do filme já foi concluído.

Ainda assim, de maneira especulatória, pode-se tentar obter como ocorre o crescimento na superfície do filme em função do tempo, a partir dos volumes percentuais produzidos. Se na superfície do filme, o material condensado assume, ao longo do processo, apenas uma determinada direção, na ausência de qualquer recristalização tal orientação evidentemente assumirá 100 % do volume. De uma maneira mais geral, o volume percentual assumido por alguma textura pode ser escrito como

$$V\%(t) = \frac{\int_0^t A\%(t)dt}{t} \quad (4.1)$$

onde  $A\%(t)$  é o percentual da superfície recoberto por uma textura específica em função do tempo de deposição (que por sua vez é diretamente proporcional à espessura).  $A\%(t)$  pode ser estimado de  $V\%(t)$  a partir da derivada de  $V\%(t).t$ . Na figura 4.13 este procedimento é aplicado à orientação  $\langle 111 \rangle$  na série de filmes de NbN depositados a 400 °C. Os valores de  $A\%(t)$  apresentados no item (c) da figura foram obtidos pela derivação de um polinômio de ordem 3 que ajusta razoavelmente os dados experimentais e é apresentado no item (b) da figura.

Figura 4.13 – (a) Percentual volumétrico assumido pela orientação (111) em função do tempo para amostras depositadas a 400°C. (b) (o) Volumes percentuais assumidos multiplicados pelo tempo. A linha contínua é uma ajuste obtido com polinômio de 3 ordem. (c) derivado do polinômio representando a taxa depositada para a orientação  $\langle 111 \rangle$ .



Fonte: Autora.

O valor de  $A\%$  para a textura  $\langle 111 \rangle$  é grande nos estágios iniciais e diminui a medida que a deposição avança. Interessante no entanto, na curva (c) da figura 4.13, é que o recobrimento percentual assume valores negativos após os 30 minutos de deposição (500 nm), o que só seria aceitável se houvesse conversão da textura (111) para a (200) (recristalização) e/ou *resputtering* seletivo nos planos (111) da superfície do NbN por bombardeamento do substrato. Nas condições experimentais utilizadas (potência e pressão total na

câmara), espera-se que (a menos de um pequeno número de partículas ocupando a cauda para valores altos na distribuição de energia) o fluxo seja de partículas com energias baixas demais para provocar *resputtering*, quanto mais *resputtering* seletivo. Tal abordagem, ainda que bastante indireta, não recomenda que se descarte a recristalização como um dos processos atuando para gerar um *crossover* no NbN.

#### 4.4.4 Crescimento evolucionário

O modelo de crescimento evolucionário baseia-se na taxa de crescimento vertical do filme. Essa taxa depende da orientação, e aquela orientação que possuir a maior taxa, terá maior probabilidade de sobreviver. Ou seja, nos estágios iniciais do crescimento do filme os núcleos estão randomicamente orientados, e conforme o filme se torna contínuo a orientação que possuir a maior taxa de crescimento vertical irá suplantar as outras.

De acordo com simulações obtidas para esse modelo em duas dimensões, o comportamento esperado seria um domínio dos cristais crescidos em direção perpendicular ao substrato. Assim, a direção favorecida para um cristal cúbico seria a  $\langle 111 \rangle$ . Para fins de extrapolação foram consideradas situações limite como difusão superficial infinita e fornecimento isotrópico (DRIFT, 1967).

Para filmes de TiN a orientação que é favorecida, segundo esse modelo é a orientação  $\langle 111 \rangle$ , na estrutura  $\delta$ . Visto que os filmes de NbN apresentam a mesma estrutura, com a presença das mesmas texturas, os dois sistemas possuem a mesma geometria. Logo, se esse mecanismo fosse mesmo determinante na formação de texturas no NbN observaríamos a textura (111) dominar a natureza do filme para filmes mais espessos, o que não acontece. Entretanto, se analisarmos a topologia dos nossos filmes, como por exemplo na figura 4.11, podemos observar a presença de superfícies facetadas, o que é previsto pelo crescimento evolucionário.

Além disso, neste modelo nenhuma menção é feita a contribuições de estresse na definição das texturas presentes no filme. Se usarmos ele para explicar a evolução dos filmes de NbN, seria de se esperar que os picos do NbN estivessem posicionados exatamente nos locais indicadas nas fichas padrão de difração, o que está em desacordo com nossos resultados.

#### 4.4.5 Reorientação cristalográfica

A reorientação cristalográfica foi proposta (JE et al., 1997) para explicar o cruzamento de um crescimento com textura  $\langle 200 \rangle$  para outro  $\langle 111 \rangle$  a partir de uma certa espessura para o TiN. Neste quadro, o crescimento inicial ocorre com a direção  $\langle 200 \rangle$  perpendi-

cular ao substrato, situação que é inicialmente favorecida pela menor energia de superfície para os planos (200). A partir de certa espessura no entanto, uma minimização da energia elástica (relaxação) é atingida inclinando o eixo de crescimento em relação à normal e criando uma modulação na superfície. O crescimento, portanto, continuaria ocorrendo normal aos planos (200) mas estes inclinar-se-iam em relação à normal.

Mesmo que este modelo, como reconhecem os próprios proponentes, seja complexo, é interessante notar que os resultados experimentais usados para sustentá-lo são, em certo sentido, os que mais se aproximam da evolução aqui observada para o NbN. A formação de texturas em duas etapas, por exemplo, aparece para a menor potência utilizada ( $6\text{W}/\text{cm}^2$ ) e desaparece quando esta aumenta para 10 ou  $12\text{W}/\text{cm}^2$ . A potência usada no trabalho aqui apresentado para a deposição de NbN foi de  $2\text{W}/\text{cm}^2$ , mas se tomarmos a diferença na distância alvo-substrato (10 cm para o TiN e 4 cm para o NbN) podemos estimar a chegada do material ao substrato com energia/átomo não muito diferentes nos dois casos. Isto sugere que o *crossover* em função da espessura está associado a processos de deposição com baixa difusividade nas superfícies crescidas (energia/átomo de no máximo poucas dezenas de eV/at., temperaturas moderadas, ausência de potencial bias, etc). Se tal paralelo entre TiN e NbN é válido, o *crossover* seria suprimido também no NbN usando, por exemplo, potências mais altas, algo que não foi testado.

Mesmo com semelhanças nas condições de deposição e na presença de uma transição na textura formada, uma diferença crucial entre o caso do TiN e o do NbN é a ordem em que esta transição ocorre. Enquanto a textura do TiN em função da espessura evolui na ordem  $MIX \rightarrow (200) \rightarrow (111)$ , no NbN temos uma sequência  $MIX \rightarrow (111) \rightarrow (200)$ . Esta inversão no aparecimento das texturas levanta dúvidas severas sobre a viabilidade da proposta de reorientação cristalográfica. De fato, sendo a menor energia de superfície aquela dos planos (200) tanto para o TiN como para o NbN, não haveria no contexto de reorientação cristalográfica a menor justificativa para o fortalecimento da textura (111) no estágio inicial para o NbN. Poderia-se especular sobre o crescimento na direção  $\langle 200 \rangle$ , mas assumindo esta direção inclinada em relação à normal do filme. Neste caso, no entanto, não estaríamos falando de reorientação mas voltando ao mecanismo evolucionário. Também, não nos ocorre nenhum mecanismo através do qual a direção  $\langle 200 \rangle$  sofresse uma reorientação e se alinhasse paralelamente à normal ao substrato.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, acompanhamos por difração de RX a formação de texturas cristalográficas em filmes finos de NbN. As amostras foram depositadas pela técnica de *sputtering* de alvo metálico de Nb em atmosfera reativa contendo N<sub>2</sub>. Parâmetros da deposição como pressão parcial na câmara, percentual de N<sub>2</sub> na atmosfera reativa, distância alvo-substrato e potência foram mantidos constantes para todas as filmes. Amostras com diferentes espessuras foram preparadas para três diferentes temperaturas do substrato (300 °C, 400 °C ou 500 °C).

Todos os filmes depositados a 300 °C ou 400 °C cresceram exclusivamente com a estrutura  $\delta$ , apresentando uma coexistência de texturas (111) e (200). A quantidade de NbN no filme assumindo cada uma destas orientações evolui em função da espessura depositada (tempo de deposição). Após os estágios iniciais, caracterizados por uma mistura mais ou menos aleatória das duas orientações, a formação de material com a direção  $\langle 111 \rangle$  normal ao substrato é favorecida, assumindo um máximo de porcentagem do volume próximo de 300 nm. Esta espessura não depende claramente da temperatura na faixa testada. Tal etapa é seguida da formação de NbN com claro domínio da orientação  $\langle 200 \rangle$ . A progressiva predominância da textura é compatível com a evolução da temperatura crítica para transição supercondutora observada nas medidas de susceptibilidade AC em função da espessura para amostras depositadas a 400 °C. Esta tendência geral mantém-se essencialmente a mesma nas amostras depositadas com temperatura do substrato em 500 °C, mas na região próxima à transição, ocorre a formação de material com estrutura cristalográfica hexagonal. Os resultados aqui apresentados são a primeira observação de tal evolução no NbN.

Exceto para as menores espessuras depositadas, tanto o pico (111) quanto o (200) da fase cúbica aparecem à esquerda dos valores tabelados para o NbN *bulk*, o que corresponde a distâncias interplanares  $d_{hkl}$  maiores. Tal resultado reproduz outros reportados na literatura e não decorre de desvios da estequiometria 1:1 (que diminuem o parâmetro de rede do material) e, se descartados estresses hidrostáticos, corresponde a compressões biaxiais do NbN no plano da amostra. Em todas as amostras o afastamento dos valores tabelados é percentualmente maior ( $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ ) para a orientação (200) do que para a (111).

Com os dados experimentais obtidos, não foi possível comprovar ou refutar de maneira definitiva (no caso específico do NbN aqui estudado) a validade de nenhum dos mecanismos básicos normalmente usados para explicar a formação de texturas em filmes filmes, nem tampouco propor outros. Tomados em seu conjunto, no entanto, os resultados sugerem direções em que tais mecanismos devem ser buscados.

Os efeitos cinéticos de superfície e o modelo termodinâmico, duas abordagens usa-

das no passado para explicar a formação de texturas no TiN (nitreto com simetria cristalográfica idêntica ao NbN) não conseguem, individualmente ou em conjunto, explicar de maneira satisfatória a evolução da textura com a espessura aqui observada no NbN.

No contexto do modelo termodinâmico, seria inexplicável a predominância da textura com menor energia de superfície somente para as maiores espessuras e vice versa. Adicionalmente, o fato de que exatamente a textura com maior *strain* predomine nos filmes mais espessos parece também constituir um contrassenso. Tais inconsistências só seriam removidas se as constantes elásticas e de energia de superfície fossem invertidas com relação ao valores do TiN, o que parece improvável. Mais plausível é que o modelo simplesmente não se aplique porque as nossas condições experimentais geram NbN com morfologia colunar, onde a sua aplicação não é recomendável. Vale ressaltar que isto sugere que tal modelo deveria ser descartado também no caso de filmes de TiN com morfologia colunar, onde a inconsistência é menos evidente.

Também a abordagem baseada na cinética de superfície é insuficiente. A evolução da textura em duas etapas aqui observada, e observada também para o TiN, ocorre quando os parâmetros de deposição são tais que a difusão na superfície dos átomos incidentes é limitada. Além disto, dado que os parâmetros foram mantidos constantes durante a deposição, efeitos cinéticos tomados isoladamente não poderiam levar a nenhum processo de formação de texturas em duas etapas como o observado.

Embora não possam ser testados com os dados de que dispomos, mecanismos como crescimento evolucionário, recristalização, renucleação ou reorientação parecem mais plausíveis. De fato uma série de singularidades ocorre próximo do ponto em que a orientação preferencial formada sofre inversão. Colunas torcidas ou inclinadas podem ser identificadas nas imagens de microscopia de transmissão, bem como uma transição supercondutora em duas etapas nas medidas de susceptibilidade AC. A diminuição do tamanho médio de grãos para a textura  $\langle 111 \rangle$  com o aumento do tempo de deposição pode tanto ser evidência de recristalização, quanto um erro induzido pela deterioração no alinhamento desta textura em relação à normal do filme. O fato de que, em 500 °C, a formação de fase hexagonal inicie exatamente no ponto de *crossover*, sugere que novos centros de nucleação possam surgir mesmo quando o filme já recobre totalmente o substrato.



## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como ainda não temos uma resposta definitiva sobre quais mecanismos determinam a formação de texturas no NbN, algumas medidas como microscopia de varredura, *rocking curves* e medidas de difração de RX para  $n(s)$  maiores que 1 ainda serão realizadas. Com essas medidas esperamos analisar a superfície dos filmes, seu alinhamento e mensurar as contribuições da energia elástica no filme e assim comparar mais esses resultados com os modelos supracitados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIAS, G. et al. Interdependence between stress, preferred orientation, and surface morphology of nanocrystalline tin thin films deposited by dual ion beam sputtering. **Journal of applied physics**, AIP, v. 99, n. 11, p. 113519, 2006.

CÁCERES, A.; OLAYA, J.; ALFONSO, J. Comportamiento de corrosión-erosión en recubrimientos de nbn depositados mediante sputtering magnetron. **Ingeniare. Revista chilena de ingeniería**, SciELO Chile, v. 20, n. 2, p. 220–229, 2012.

CULLITY, S. S. B. **Elements of X-Ray Diffraction**. Third. [S.l.]: Pearson Education Limited, 2014. ISBN 978-1-269-37450-7.

DRIFT, A. Van der. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. **Philips Res. Rep**, v. 22, n. 3, p. 267, 1967.

GOLDFARB, I. et al. Lattice distortion in thin films of ivb metal (ti, zr, hr) nitrides. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 200, n. 1, p. 117–127, 1991.

GREENE, J. et al. Development of preferred orientation in polycrystalline tin layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 67, n. 20, p. 2928–2930, 1995.

HANSON, R. M. Jmol—a paradigm shift in crystallographic visualization. **Journal of Applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 43, n. 5, p. 1250–1260, 2010.

HAVEY, K.; ZABINSKI, J.; WALCK, S. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered nbn thin films. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 303, n. 1-2, p. 238–245, 1997.

ILIN, K. et al. Ultra-thin nbn films on si: crystalline and superconducting properties. In: IOP PUBLISHING. **Journal of Physics: Conference Series**. [S.l.], 2008. v. 97, n. 1, p. 012045.

JE, J. et al. Preferred orientation of tin films studied by a real time synchrotron x-ray scattering. **Journal of applied physics**, AIP, v. 81, n. 9, p. 6126–6133, 1997.

KELLY, P.; ARNELL, R. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, Elsevier, v. 56, n. 3, p. 159–172, 2000.

KIM, S.; CHA, B.; YOO, J. Deposition of nbn thin films by dc magnetron sputtering process. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 177, p. 434–440, 2004.

LITINSKII, L. The band structure of hexagonal nbn. **Solid state communications**, Elsevier, v. 71, n. 4, p. 299–305, 1989.

MARTÍNEZ, C. M. P.; WOENSDREGT, C. F. Hartman–perdok analysis of crystal morphology and interface topology of  $\beta$ -linaso4. Elsevier Science BV, 2001.

MARWOTO, P.; SUGIANTO, S.; WIBOWO, E. Growth of europium-doped gallium oxide (ga2o3: Eu) thin films deposited by homemade dc magnetron sputtering. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, Springer, v. 6, n. 1, p. 17, 2012.

MCKENZIE, D. et al. The orientation dependence of elastic strain energy in cubic crystals and its application to the preferred orientation in titanium nitride thin films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 8, n. 32, p. 5883, 1996.

OH, U.; JE, J. H. Effects of strain energy on the preferred orientation of tin thin films. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 74, n. 3, p. 1692–1696, 1993.

OH, U.; JE, J. H.; LEE, J. Y. Change of the critical thickness in the preferred orientation of tin films. **Journal of materials research**, Cambridge University Press, v. 10, n. 3, p. 634–639, 1995.

OLAYA, J.; RODIL, S.; MUHL, S. Comparative study of niobium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 516, n. 23, p. 8319–8326, 2008.

OYA, G.-i.; ONODERA, Y. Transition temperatures and crystal structures of single-crystal and polycrystalline nbn x films. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 45, n. 3, p. 1389–1397, 1974.

PADILHA, A. F. Microscopia eletrônica de transmissão. **Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da EPUSP**, 2013.

PELLEG, J. et al. Reactive-sputter-deposited tin films on glass substrates. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 197, n. 1-2, p. 117–128, 1991.

RAMANATH, G.; GOINDI, H.; BERGSTROM, D. Thin-film deposition and treatment. **Intermetallic Compounds-Principles and Practice: Progress, Volume 3**, Wiley Online Library, p. 663–680, 2002.

RYLAND, A. L. **X-ray diffraction**. [S.l.]: ACS Publications, 1958.

SCHEERER, B. Preparation of nbn single crystals. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 49, n. 1, p. 61–66, 1980.

SOUZA, P. B. **Crescimento de Filmes Finos de NbN por Magnetron Sputtering Reativo**. 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

SUNDGREN, J.-E. Structure and properties of tin coatings. **Thin solid films**, Elsevier, v. 128, n. 1, p. 21–44, 1985.

THOMPSON, C. Structure evolution during processing of polycrystalline films. **Annual review of materials science**, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 30, n. 1, p. 159–190, 2000.

THORNTON, J. A. High rate thick film growth. **Annual review of materials science**, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 7, n. 1, p. 239–260, 1977.

WANG, Z. et al. Superconducting properties and crystal structures of single-crystal niobium nitride thin films deposited at ambient substrate temperature. **Journal of applied physics**, AIP, v. 79, n. 10, p. 7837–7842, 1996.

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. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 42, n. 3, p. 035304, 2008.

\_\_\_\_\_. Effects of substrate bias on the preferred orientation, phase transition and mechanical properties for nbn films grown by direct current reactive magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 104, n. 2, p. 023527, 2008.

WEN, Y.-N.; ZHANG, J.-M. Surface energy calculation of the fcc metals by using the ma-eam. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 144, n. 3, p. 163–167, 2007.

WESTRA, K.; BRETT, M.; VANELDIK, J. Properties of reactively sputtered nbn films. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, AVS, v. 8, n. 3, p. 1288–1293, 1990.

WILD, C.; HERRES, N.; KOIDL, P. Texture formation in polycrystalline diamond films. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 68, n. 3, p. 973–978, 1990.

WONG, M. et al. Reactive magnetron sputter deposition of niobium nitride films. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, AVS, v. 11, n. 4, p. 1528–1533, 1993.

ZHITOMIRSKY, V. et al. Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited nbn coatings. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 326, n. 1, p. 134–142, 1998.

ZOU, G. et al. Ultrathin epitaxial superconducting niobium nitride films grown by a chemical solution technique. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, n. 45, p. 6022–6024, 2008.

## APÊNDICE A – MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

### A.0.1 Magnetron Sputtering

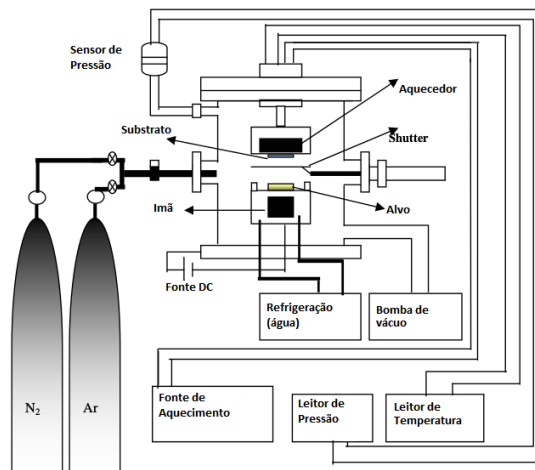
Magnetron sputtering é um processo de revestimento por plasma através do qual o material pulverizado é ejetado pelo bombardeamento de íons na superfície do alvo. A câmara de vácuo da máquina de revestimento PVD é preenchida com Argônio. Aplicando uma tensão elevada, um plasma é criado, resultando em aceleração de íons até a superfície do alvo. Os íons de Argônio irão ejetar material da superfície do alvo, resultando em uma camada de revestimento pulverizada em frente ao alvo.

Elétrons secundários são também emitidos a partir da superfície do alvo como resultado do bombardeamento de íons, e esses elétrons desempenham uma função importante na manutenção do plasma (KELLY; ARNELL, 2000).

#### A.0.1.1 *Sputtering Reativo*

Frequentemente um gás adicional como o nitrogênio ou o oxigênio é usado, o qual irá reagir com o material ejetado (sputtering reativo). Uma ampla variedade de revestimentos é possível com esta técnica de revestimento PVD. A tecnologia de magnetron sputtering é muito vantajosa para revestimentos decorativos (por exemplo Ti, Cr, Zr e nitrato de Carbono), pela sua natureza regular. As mesmas vantagens fazem do magnetron sputtering ser amplamente usado para revestimentos tribológicos no mercado automotivo (por exemplo CrN, Cr<sub>2</sub>N ou outras combinações).

Figura A.1 – Esquema de um sistema de magnetron sputtering DC.



Fonte: Marwoto, Sugianto e Wibowo (2012)

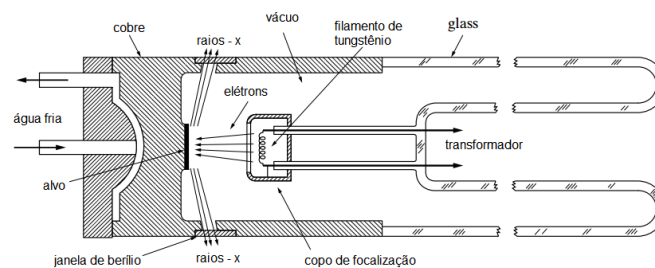
Em um sistema de magnetron sputtering, para qualquer conjunto de condições de deposição, a corrente iônica entregue ao crescimento do filme depende da força e design do arranjo magnético no magnetron.

## APÊNDICE B – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Raios-x consistem em radiação eletromagnética da mesma natureza que a luz visível, só que com um comprimento de onda muito menor. A unidade de medida na região dos raios-x é o angstrom ( $\text{\AA}$ ), e os raios-x usados na difração tem comprimento de onda na faixa de 0.5-2.5  $\text{\AA}$ .

No difratômetro de raios-x essa radiação é produzida por um tubo, que consiste em um vidro evacuado que isola o ânodo em uma extremidade do cátodo na outra, sendo o cátodo um filamento de tungstênio e o ânodo um bloco de cobre, refrigerado por água, contendo o metal alvo desejado como uma pequena inserção em uma extremidade, conforme a figura B.1.

Figura B.1 – Seção transversal de um tubo de raios-x selado (esquemático).



Fonte: Cullity (2014)

Quando o filamento de Tungstênio do cátodo é aquecido, liberam-se elétrons, por efeito termoiônico, que são acelerados através do vácuo pela diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, ganhando, assim, energia cinética. Quando os elétrons se chocam com o alvo metálico de cobre, liberam-se raios-X. Contudo, a maior parte da energia cinética é convertida em calor, pelo que o alvo metálico tem de ser resfriado exteriormente.

Todos os tubos de raio-x tem uma potência máxima que não pode ser excedida sem danificar o tubo. Este limite é fixado pela quantidade de calor que pode ser dissipada pelo alvo e é usualmente indicada pelo fabricante em termos da máxima corrente no tubo (em mA) para uma dada voltagem no tubo (em kV) (CULLITY, 2014).

Dado que os comprimentos de onda dos raios-X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios-X se choca com um sólido cristalino, podem produzir-se picos reforçados de radiação, de diversas intensidades.

Condições geométricas necessárias para causar feixes difratados ou reforçados de raios-X refletidos:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (\text{B.1})$$

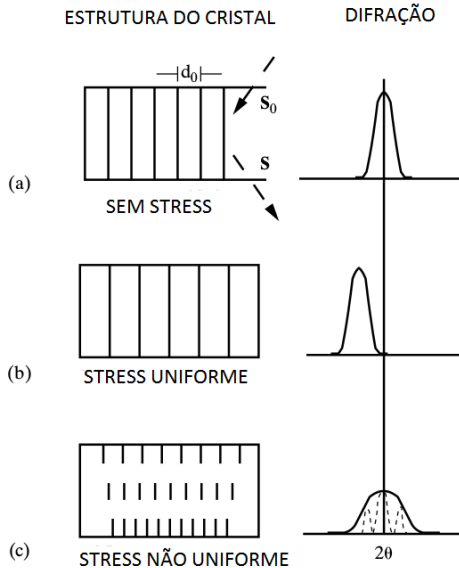
Esta equação, conhecida como lei de Bragg, dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados reforçados, em termos do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raios-X incidente e da distância interplanar  $d_{hkl}$  dos planos cristalográficos. Na maior parte dos casos, usa-se difração de primeira ordem, em que  $n = 1$ ; neste caso, a lei de Bragg toma a forma

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (\text{B.2})$$

À medida que o contador se move num goniômetro circular que está sincronizado com a amostra, um registador representa automaticamente a intensidade do feixe difratado, numa gama de valores  $2\theta$ . Deste modo, podem registar-se, simultaneamente, os ângulos dos feixes difratados e as respectivas intensidades.

Esses picos podem sofrer um deslocamento devido a fatores como stress na amostra.

Figura B.2 – Efeito do stress uniforme e não uniforme na posição dos picos de difração. (a) amostra sem stress (b) amostra com stress uniforme e (c) stress não-uniforme.



Fonte: Cullity (2014)

A natureza não destrutiva da técnica faz com que ela seja particularmente valiosa pela frequente necessidade de obter uma grande quantidade de informação sobre uma amostra relativamente pequena de material (RYLAND, 1958).



## APÊNDICE C – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase;

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de  $10^{-5}$  Torr.

Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra.

Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica (PADILHA, 2013).