

Processo de Deposição de Filmes Finos

Prof. José Humberto Dias da Silva
POSMAT – Unesp

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

SEM images showing the morphology of ZnO:Co thin films. The left image shows a dense, granular surface, while the right image shows a more porous, fibrous structure. Both images include a 100 nm scale bar and technical parameters: S4800 5.0kV 7.1mm x20.0k SE(M,LAO).

ZnO :Co – solvothermal - óxidos magnéticos

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.066>

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

SEM images showing the morphology of ZnO thin films. (a) shows a smooth surface, (b) shows a granular surface, (c) shows a porous surface, and (d) shows a surface with large, rounded grains. A 1 μm scale bar is present in (a).

ZnO - CVD – células fotovoltaicas

DOI: 10.1039/c5ta00446b

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

Temperatura de deposição

SEM images showing the morphology of GaN thin films at different deposition temperatures. (a) shows a smooth surface, (b) shows a surface with small grains, and (c) shows a surface with larger, more defined grains. A 100 nm scale bar is present in (a).

GaN sputtering – LEDs azuis - uv

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4828873>

NANO LETTERS

Polarity-Induced Selective Area Epitaxy of GaN Nanowires

Ziani de Souza Schiaber,¹ Gabriela Calabrese,¹ Xiang Kong,¹ Achim Trampert,¹ Bernd Jenichen,¹ José Humberto Dias da Silva,¹ Luis Gethlar,¹ Oliver Brandt,¹ and Sergio Fernández-García²

SEM images showing the growth of GaN nanowires on Si(100) at different times: (a) t_s = 0 min, (b) t_s = 10 min, (c) t_s = 23.5 min, (d) t_s = 60 min, (e) t_s = 21.5 min, (f) t_s = 24 min, (g) t_s = 24 min, and (h) t_s = 24 min. A 1 μm scale bar is present in (a).

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

TiO₂/ Si(100)

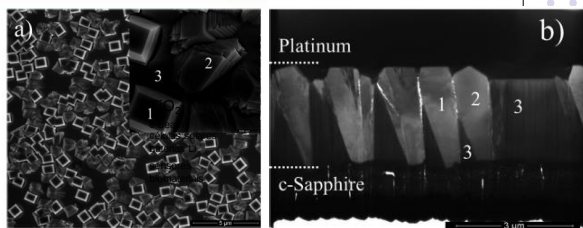
Sputtering fotocatalise células solares sensores biomateriais

TEM images showing the morphology of TiO₂ films on Si(100) at different O₂ flow conditions. (a) shows a smooth surface, (b) shows a surface with small grains, and (c) shows a surface with larger, more defined grains. A 5 nm scale bar is present in (a).

Enhancement of optical absorption by modulation of the oxygen flow of TiO₂ films deposited by reactive sputtering

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4724334>

Filmes Finos – Diferentes Morfologias



APPLIED
ENERGY MATERIALS

Favoring the Reactivity of TiO_2 Films with Ideal Arrangement of Anatase and Rutile Crystallites

J. S. Brando,^{1,2} Daniel G. Stroppa,³ Paulo N. Lisboa-Filho,³ José H. D. da Silva,⁴ and André A. Pasa¹

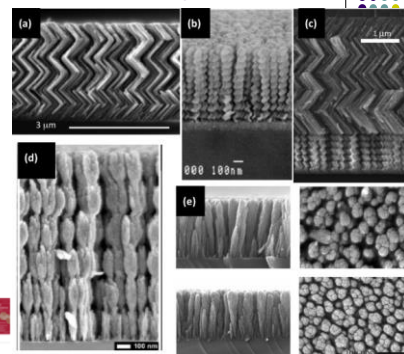
$\text{TiO}_2/\text{c-Al}_2\text{O}_3$

Sputtering
fotocatálise
células solares
sensores
biomateriais

DOI: 10.1021/acsaem.8b02171

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

TiO_2
e-beam
células solares
baterias Li
sensores
biomateriais



Progress in Materials Science
Volume 76, March 2016, Pages 59–123

Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices

Angel Bermejo, Ana Bermejo, Agustín S. González-España, R. W. Alberto Palomares

Fig. 2.2. Selected SEM micrographs of GAD-synthesized TiO_2 thin films obtained by moving the substrate during Deposition. Cross-sectional SEM images of (a) zig-zag nanowires obtained by back and forth angled sputtering of the substrate (10°), (b) spiral nanowires obtained by continuous azimuthal rotation (360°), (c) zig-zag plus spiral nanowires (combined), (d) nanowires with width modulation obtained for sequential rotation and back and forth.

<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003>

Vejam que pode haver uma grande variedade de morfologias para filmes depositados 🙌

Por que os filmes finos apresentam diferentes morfologias?

R: Por que há diferentes mecanismos envolvidos no crescimento

Quais são os mecanismos envolvidos no crescimento?

Quais as principais etapas do crescimento?

Formação de Filmes



Aula 2





13

Nucleação, Crescimento e Evolução Estrutural de Filmes Finos

O que acontece quando os átomos ou moléculas da fase vapor encontram uma superfície ?

De que depende a interação átomo/molécula ↔ superfície

- Energia cinética da molécula ?
- Energia (potencial) da superfície?
- Afinidade química entre molécula e superfície?
- Temperatura da superfície do substrato?
- Libera / absorve calor ?
- Reage ? Qual a prob. de reação?
- Quanto tempo permanece ?
(de que depende o tempo de permanência?)

15

Principais etapas do crescimento

16

6 etapas

17

Etapas da deposição de filmes:

0. geração

=> etapa prévia, evaporação da fonte, geração de material

Etapas da deposição de filmes:



1. adsorção

=> átomos chegam, interagem com a superfície e aderem (fracamente), adsorção física ou fisissorção

Etapas da deposição de filmes:



2. difusão na superfície

=> átomos movimentam-se entre os sítios superficiais

Etapas da deposição de filmes:



3. incorporação

=> ligações químicas são estabelecidas ou novas camadas são formadas soterrando os átomos adsorvidos

Etapas da deposição de filmes:



4. nucleação

=> átomos adsorvidos encontram-se e estabelecem ligações

Etapas da deposição de filmes:



5. estruturação

=> Com a união de vários núcleos forma-se o filme e a estrutura atômica é definida.

Etapas da deposição de filmes:



6. difusão de fase sólida

=> após o término da deposição pode haver difusão de espécies

Etapas da deposição de filmes:

0. geração
1. Adsorção
2. Difusão na superfície
3. Incorporação
4. Nucleação
5. Estruturação e morfologia
6. Difusão de Fase Sólida entre o filme e o substrato

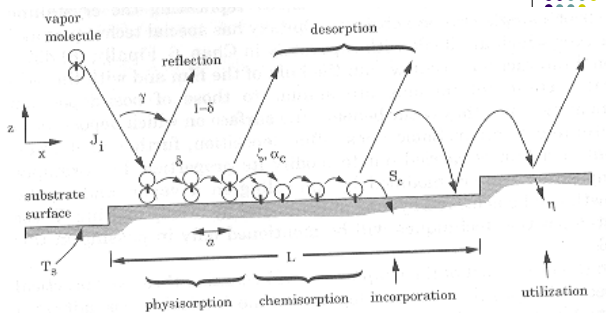
Hoje (Aula 5.1):

0. geração
1. Adsorção
2. Difusão na superfície
3. Incorporação
4. Nucleação
5. Estruturação e morfologia
6. Difusão de Fase Sólida entre o filme e o substrato

Detalhes de cada etapa...

1. adsorção

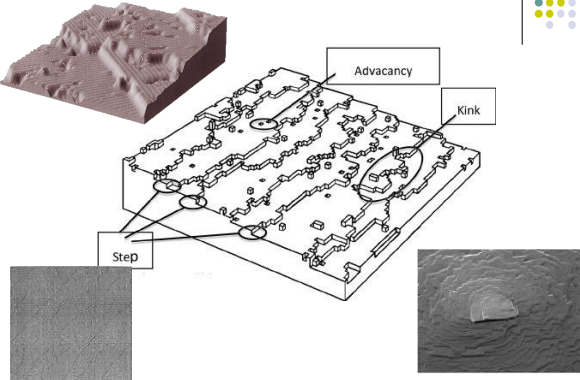
- átomos e moléculas chegam na superfície e interagem
parte adsorve na superfície



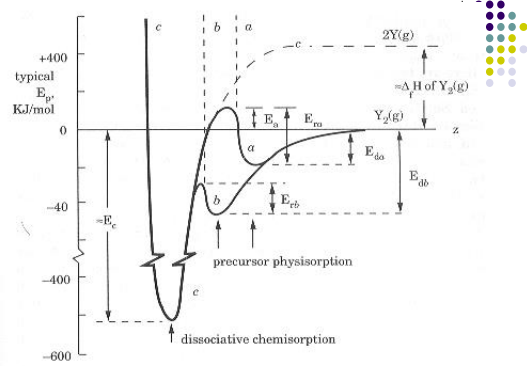
Coefficientes do Crescimento

- δ - probabilidade de armadilhamento
- $1-\delta$ - probabilidade de reflexão
- α_c - coeficiente de condensação (quimisorção)
- ζ - probabilidade de reação de quimisorção
- S_c - coeficiente de aderência ("sticking coefficient")
- η - coeficiente de utilização

Complexidade das superfícies



Modelo de quimissorção dissociativa



Adsorção (fisorção) ↔ Ligação (quimissorção)

- Van der Waals
(interação tipo dipolar – fraca ~ 0.1 eV/molec)

X

- Reação covalente
(troca de elétrons – forte > 1 eV/molec)

- Eley-Rideau → reação direta (trajetória c)

- Langmuir-Hinshelwood
→ adsorção – reação
(trajetórias a ou b – depois c)

$$R_i = k_i n_s = k_i n_{so} \Theta$$

R_i - taxa de reação da i -ésima espécie com a superfície (reações/cm².s)

$$k_i = \nu_{oi} e^{-E_i / RT}$$

constante/taxa de reação

n_s = número de sítios ocupados / cm²

n_{so} = número de sítios na superfície / cm²

Θ = taxa de ocupação

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E_{lig}}{k_B T}\right)}$$

Tempo de permanência de uma molécula na superfície

$$\tau_0 \cong 10^{-13} \text{ s}$$

to	1,00E-13 e(Eb/kBT) t(s)=
Eb(vanWaals)=	0,1 54,59815 5,46E-12
Eb(ligquims)=	1 2,35E+17 2,35E+04
kBT(eV)=	0,025 (T ambiente = 300 K)

37

R_r **Taxa de reação com a superfície**

$$R_r = \frac{J_i \delta}{1 + k_d / k_r} = J_i \left[\frac{\delta}{1 + \frac{\nu_{od}}{\nu_{or}} e^{-(E_r - E_d) / RT_s}} \right] = J_i \zeta$$

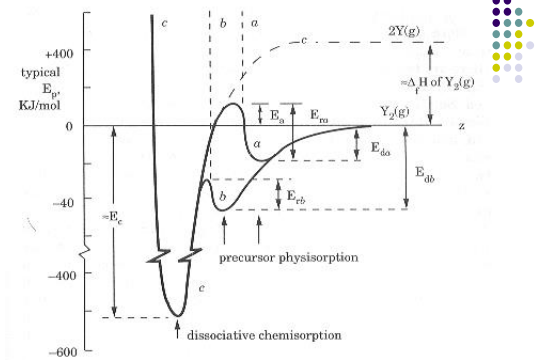
J_i = fluxo incidente

δ = fração adsorvida

k_d = taxa de dessorção

k_r = taxa de reação

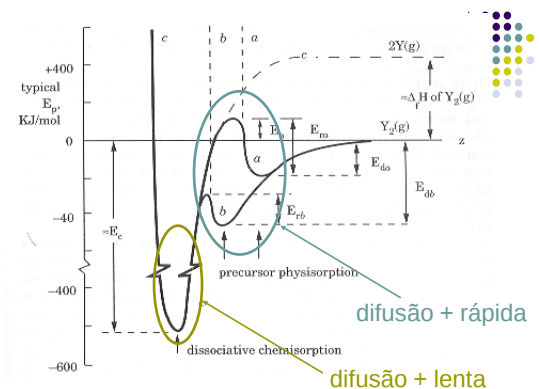
ζ = probabilidade de quimisorção



Adsorção (fisorção) ↔ Ligação (quimisorção)

2. difusão

- átomos ou moléculas se movimentam pela superfície
difundem alguma distância, antes de serem incorporados pelo filme.



41

$$R_i = k_i n_s = k_i n_{so} \Theta$$

Taxa de reação com a superfície (molec/cm².s)

$$k_i = \nu_{oi} e^{-E_i / RT}$$

constante/taxa de reação

- Eley-Rideau → reação direta (trajetória c)
- Langmuir-Hinshelwood
→ adsorção – reação
(trajetórias a ou b – depois c)
- Sticking coefficient - S_c

Exemplos de crescimento Ex: Filmes de Si por CVD

1. CVD (Deposição de Vapor Químico)

- (a) Vapores supridos adsorvem como moléculas
- (b) Moléculas sofrem reações que quebram suas ligações.
- (c) Ligações quebradas formam novas ligações com a superfície do filme.
- $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \dots \rightarrow \text{SiH}_4(\text{a}) \rightarrow \text{Si}(\text{c}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
(a) = adsorvido (b) = condensado (g) = gás / vapor

Exemplo: Compostos ZnSe : Fontes Zn(g) e Se(g)

2. Deposição de Compostos

- (a) Fontes separadas de suprimento (Ex: AB, ZnSe)
- (b) O vapor que adsorve liga-se na superfície muito mais fortemente ao outro componente

