

## **Crescimento de Filmes Finos\* - Parte 1 (V09b/2020)**

Temas abordados: Introdução, Adsorção e Difusão Superficial.

Os temas: Nucleação, Estruturação, e Difusão de Fase Sólida ficaram para a Parte 2.

### **Resumo**

As diferentes morfologias apresentadas pelos filmes e nanoestruturas depositados sobre substratos dependem diretamente das condições do crescimento. Portanto, o conhecimento dessas condições nos auxilia a obter as propriedades desejadas. Entretanto os processos envolvidos são extremamente complexos, pelo grande número de átomos envolvidos e pela complexidade das superfícies. Para ganharmos entendimento sobre as condições de crescimento, analisaremos neste capítulo alguns modelos relacionados com as principais etapas da formação de filmes finos. Essas etapas foram divididas em: adsorção, difusão superficial, incorporação, nucleação, estruturação, e difusão de fase sólida, descritas na sequência. No estudo tentaremos avaliar como o processo de formação define aspectos essenciais dos filmes, tais como: aderência ao substrato, taxa de crescimento, estrutura, tensões, rugosidade superficial, morfologia das camadas, entre outros. Portanto, o entendimento dos aspectos essenciais sobre a formação desempenha papel de central importância para as propriedades físicas e químicas apresentadas pelos filmes e para suas aplicações.

### **Introdução / Motivação**

Vejamos alguns exemplos de morfologia de filmes finos. Podemos observar que o ZnO preparado pelo método solvotermal, tem morfologia parecida com uma esponja (Fig. AA.a).

---

\* Adaptado para a disciplina Ciência e Tecnologia de Filmes Finos, a partir das referências citadas, em especial os textos do Smith e Ohring. Esse texto corresponde a um resumo dos capítulos correspondentes e serve para acrescentar alguns exemplos, enfatizar alguns pontos, e auxiliar na tradução dos principais termos. Não substitui completamente a leitura dos capítulos correspondentes. Prof. José Humberto Dias da Silva, Posmat – Unesp / Bauru 2019.

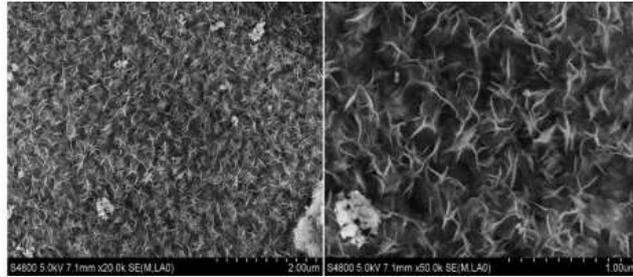


Fig. AA.a) Filme de ZnO preparado pelo método solvotermal<sup>1</sup>.

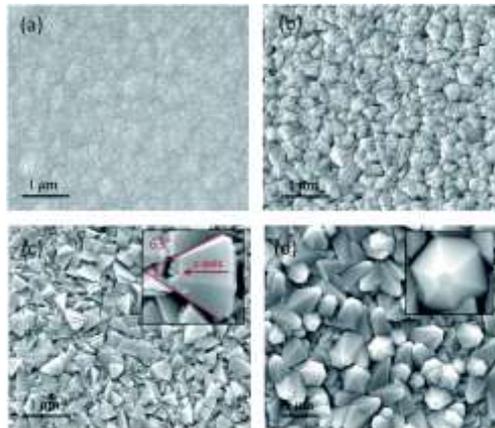


Fig.AA.b) Filme de ZnO depositado por CVD para aplicações fotovoltaicas<sup>2</sup>.

Ao mesmo tempo, filmes de ZnO depositados por CVD para aplicações fotovoltaicas apresentam superfície multifacetada com pirâmides de base hexagonal<sup>2</sup>.

Uma grande variedade de morfologias pode ser encontrada também para filmes de dióxido de titânio. Na Fig.AA.c) vemos resultados de filmes depositados por sputtering, com vistas a aplicações fotocatalíticas<sup>3</sup>, enquanto na Fig.AA.d) encontram-se resultados de filmes depositados por e-beam com incidência oblíqua e rotações do substrato<sup>4</sup>.

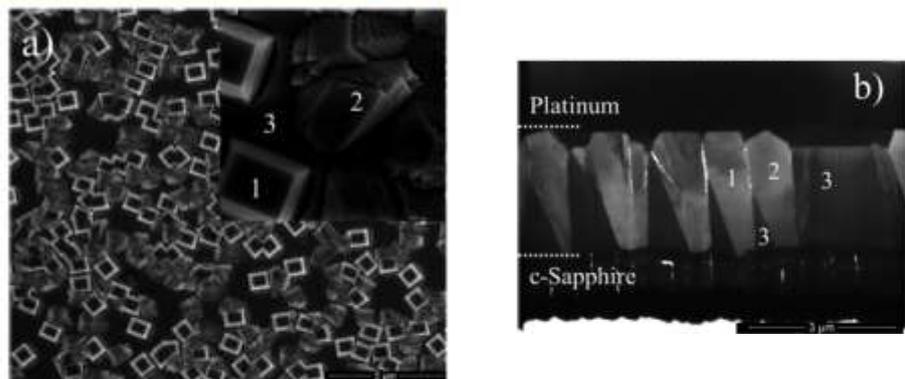


Fig.AA.c) Filmes de TiO<sub>2</sub> preparados por sputtering, contendo uma mistura das fases anatase e rutilo, são especialmente úteis para os processos de fotocatalise<sup>3</sup>

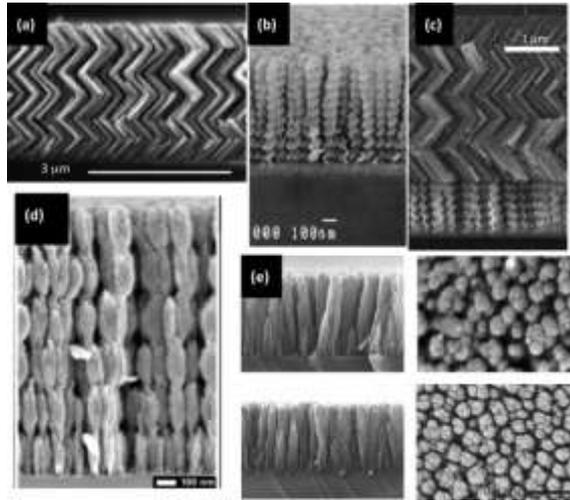


Fig. AA.d) Filme de TiO<sub>2</sub> depositado por e-beam com rotações para uso em célula solares<sup>4</sup>

A partir desses e muitos outros exemplos existentes, constata-se que filmes finos e nanoestruturas apresentam uma extensa variedade de morfologias as quais são fortemente dependentes dos parâmetros de crescimento.

Anteriormente mencionou-se que o processo completo de preparação de um filme fino poderia ser descrito genericamente em três passos: geração, transporte e deposição. Aqui vamos estudar esta última, referente à formação dos filmes. Este último passo é muito importante pois determina a aderência, a taxa de crescimento, a estrutura, as tensões existentes, a rugosidade, a morfologia, ou seja, praticamente todas as características relevantes dos filmes.

Aqui são tratadas as etapas referentes a rotas de deposição em pressões menores que a pressão atmosférica, e diferem significativamente dos processos de crescimento por rotas químicas, já que neste caso há múltiplas interações atômicas e moleculares simultâneas entre os precursores e os solventes e destes com os substratos durante o crescimento. Aplicam-se bem aos processos de deposição física ou CVD a baixa pressão, nos quais a interação dos átomos e moléculas precursoras com a superfície do filme em formação se dá de forma praticamente isolada. Por isso a abordagem proposta aqui adquire caráter abrangente para os processos secos que ocorrem a pressões abaixo da atmosférica e permite o entendimento de filmes crescidos por diferentes processos, tais como MBE, CVD, evaporação e sputtering.

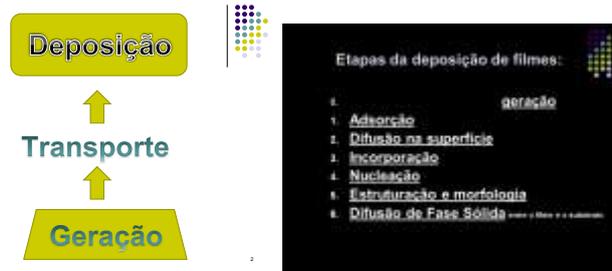


Fig.A1. Esquema do processo de deposição e etapas da formação de filmes finos.

Na atual abordagem, aplicada a processos de crescimento em baixas pressões, algumas questões que surgem são:

- O que acontece quando os átomos ou moléculas da fase vapor encontram uma superfície?
- Ocorre aderência? Por meio de quais processos?
- A aderência é forte? Ocorre ligação química ou a interação é física?
- A aderência ocorre de imediato ou demora?
- O átomo fica estacionado no local de chegada ou se movimentam?
- A deposição ocorre em ilhas que vão se formando, ou camada por camada?
- A superfície formada é rugosa ou lisa?
- A estrutura atômica do filme formado desordenada ou ordenada?
- O filme crescido fica exatamente como no término da deposição ou se modifica com o tempo após a deposição?

Para responder a essas questões vamos dividir o processo de deposição em 6 etapas, as quais serão descritas a seguir (você pode imaginar quais seriam essas etapas?).

## **Etapas da Deposição**

### **1. Adsorção**

- átomos e moléculas que chegam adsorvem na superfície

O crescimento de filmes finos e nanoestruturas tem início no momento em que átomos ou moléculas que compõem o filme e as nanoestruturas chegam ao substrato.

Dá-se o nome de adsorção, também chamada de fisissorção, à interação física (geralmente dipolar) que ocorre entre uma superfície e uma molécula. Quando as moléculas chegam próximas da superfície, a poucas distâncias interatômicas, começam a sentir uma interação com

as moléculas da superfície. Isso acontece até mesmo em moléculas simétricas e gases inertes, mesmo que esses não apresentem momento de dipolo elétrico permanente. Isso ocorre por que essas moléculas e átomos agem como dipolos oscilantes no tempo e esse comportamento cria interações de dipolo induzido conhecidas como forças de van der Waals ou forças de dispersão de London. As energias envolvidas são geralmente pequenas (décimos de eV), portanto a ligação é tênue. Moléculas polares, que têm dipolos permanentes, são atraídas mais fortemente.

Podem ocorrer diferentes processos com as moléculas que se aproximam de uma superfície. As moléculas que não adsorvem, ou seja, não aderem de imediato à superfície, sofrem reflexão. Enquanto a probabilidade de que haja adsorção (chamada de probabilidade de armadilhamento) é representada por  $\delta$ , a probabilidade de reflexão é  $1-\delta$  (Figura A).

As moléculas adsorvidas podem passar tempos maiores ou menores na superfície, dependendo da energia de interação entre a molécula e a superfície. Quando essa energia potencial de interação ( $E_b$ ) é maior que a energia térmica ( $k_B T$ ) a molécula tende a permanecer por tempos longos na superfície (os tempos de permanência são proporcionais<sup>5</sup> a  $e^{E_b/k_B T}$ ). Em etapa posterior as moléculas adsorvidas podem desorver e voltar para a fase vapor, ou sofrem dissociação e são quimisorvidas pela superfície. A probabilidade de reação de quimissorção é representada por zeta ( $\zeta$ ) nas ocasiões em que o vapor tem natureza diferente da superfície (como nas primeiras camadas de um filme crescendo em um substrato de material diferente). Nas ocasiões em que o vapor é do mesmo constituinte que a superfície, a probabilidade de quimissorção é mais convenientemente chamada de condensação, e representado pelo coeficiente de condensação,  $\alpha_c$ .

Em termos práticos o coeficiente de aderência  $S_c$ , ou *sticking coefficient*, é um dos mais utilizados no crescimento de filmes. Representa a fração dos átomos ou moléculas incidentes que permanecem no filme até o final da deposição. As definições dos principais coeficientes envolvidos no crescimento de filmes finos são apresentadas em anexo.

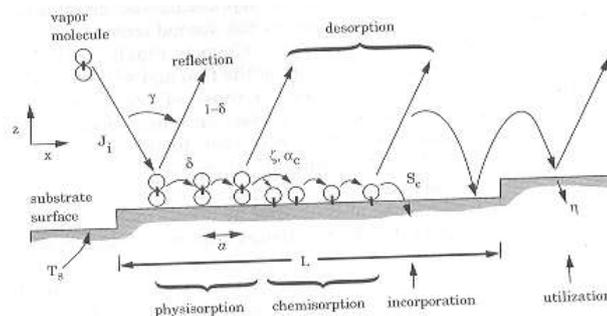


Figura A.2 [Smith<sup>6</sup>]. Diferentes possibilidades de interação das moléculas com superfícies e representação dos coeficientes correspondentes.

### Modelo de Quimissorção Dissociativa

A interação das moléculas com as superfícies é um tema complexo e difícil de ser tratado em detalhe por causa da complexidade das superfícies, mesmo com o auxílio dos melhores computadores atuais. Na falta de modelos quantitativos, ou por causa da complexidade, a interação das moléculas com a superfície pode ser descrita aproximadamente, de maneira genérica, pelo modelo de quimissorção dissociativa. Esse modelo simples, baseado no diagrama da Fig. B, é capaz de dar uma boa explicação semi-quantitativa de boa parte dos processos energéticos que ocorrem durante a incorporação de átomos ou moléculas à superfície dos filmes e nanoestruturas em formação.

Considerando uma molécula diatômica genérica  $Y_2$ , sua interação com a superfície pode ser representada pelas curvas de energia potencial em função da distância à superfície, Fig. B. Dependendo da natureza química da molécula e da superfície, as curvas de energia potencial têm diferentes comportamentos, sendo os principais tipos representados pelas trajetórias a e b. Em qualquer dos casos, quando se aproxima da superfície, a molécula acelera sob a ação do poço de potencial, até que passe pelo ponto correspondente ao seu fundo e seja repelida pela parte da subida rápida da energia potencial, causada pela repulsão mútua de suas nuvens eletrônicas mais internas e dos núcleos atômicos.

Se uma parte suficiente da componente do momento linear perpendicular à superfície for dissipada para a superfície durante essa interação, a molécula não conseguirá escapar do poço de potencial após ser repelida. Entretanto, ainda será capaz de migrar ao longo da superfície. Essa molécula estará armadilhada em um estado fracamente adsorvido conhecido como adsorção física ou fisissorção.

As moléculas adsorvidas são móveis na superfície, exceto a temperaturas criogênicas. Para temperaturas finitas, deslocamentos por saltos (“*hopping*”) ocorrem entre os sítios atômicos, conforme esquematizado na Fig.A.2.

Para um determinado tipo de interação a adsorção na superfície pode ser representada pelo potencial do poço  $a$ . Nesse caso a energia necessária para que a molécula sofra uma quimissorção dissociativa é dada  $E_{ra}$ , enquanto a energia necessária para que esta sofra dessorção é  $E_{da}$ . Como nesse caso  $E_{da} > E_{ra}$ , quando energia térmica é entregue ao sistema molécula superfície, a probabilidade de que a molécula dessorva é maior que a probabilidade de que ela reaja com a superfície. O aumento da temperatura produz majoritariamente a evaporação das moléculas adsorvidas.

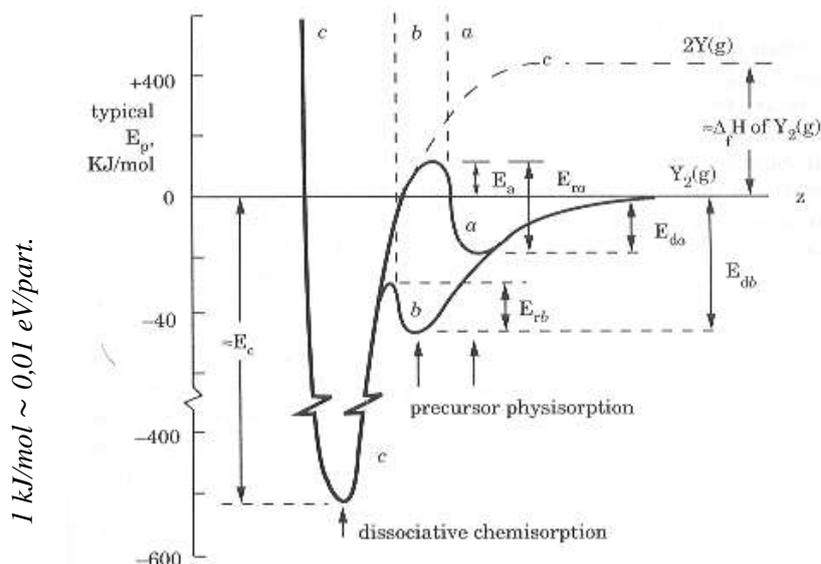


Fig. B. Esquema de energia do modelo de quimissorção dissociativa.[Smith<sup>6</sup>].

Situação diferente ocorre quando o poço de potencial que representa a interação entre a molécula e a superfície é dado por  $b$ . Nesse caso  $E_{rb} < E_{db}$ , de maneira que a probabilidade de haver uma reação química com a superfície é maior que a de dessorver. Quando é fornecida energia térmica aos átomos adsorvidos estes tendem a reagir quimicamente com átomos da superfície. A quimissorção envolve o compartilhamento de elétrons em novos orbitais moleculares e é muito mais forte que a fisorção. Essas ligações podem ocorrer com um substrato de composição diferente do vapor, um substrato com a mesma composição que o vapor, ou com a superfície do filme em formação.

Os pontos  $a$  e  $b$ , os quais correspondem a energias fracas de ligação com a superfície ( $\sim 20$  a  $40$   $\text{kJ/mol} \equiv \sim 0,2$  a  $0,4$   $\text{eV/partícula}$ ) representam a fisorção, enquanto o ponto  $c$  representa a quimissorção, ou seja uma interação muito mais forte com a superfície ( $\sim 500$   $\text{kJ/mol} \equiv \sim 5$   $\text{eV/átomo}$ ).

Uma rota alternativa mais rápida para a quimissorção envolve a dissociação da molécula antes da sua colisão com a superfície. Nesse caso deve haver um fornecimento de energia igual ou maior que a energia de formação de dois átomos separados de  $Y$ , a partir da molécula,  $\Delta_f H$ , antes que esta interaja com a superfície. Nesse caso os átomos dissociados  $Y$ , ou a molécula ativada, que atinge a superfície segue a trajetória  $c$ , estabelecendo rapidamente a ligação química com a superfície. Como resultado os átomos  $Y$  ficam fortemente ligados e alojados em distâncias menores da superfície (ponto  $c$ ). Essa

situação é típica de processos que utilizam plasmas ou colisões de elétrons para dissociar as moléculas dos gases ou vapores utilizados na deposição.

## 2. Difusão Superficial<sup>6</sup>

- Átomos adsorvidos movimentam-se pela superfície.

A difusão superficial é um dos mais importantes determinantes da estrutura dos filmes por possibilitar às espécies em adsorção encontrarem-se entre si, e também encontrarem os sítios mais ativos na superfície. Em algumas circunstâncias especiais, permitem também que os átomos adsorvidos encontrem os sítios de mínima energia, os quais promovem o crescimento epitaxial.

O papel da difusão superficial em filmes finos é geralmente inferido das observações da sua estrutura. Mais recentemente o estudo detalhado da difusão vem sendo feito a partir de medidas de microscopia de tunelamento (STM).

Será desenvolvida aqui uma expressão para a taxa de difusão superficial usando o a teoria de taxa de reação absoluta. Esse modelo não pode prover uma descrição quantitativa da difusão, mas é muito bom para estimar a taxa de difusão e prover um insight a respeito dos fatores que determinam essa taxa. A Fig. B mostrou que os átomos adsorvidos ou moléculas residem em poços de potencial na superfície, mas ela não considera as variações de profundidade com a posição  $x$ , ao longo da superfície. A Fig. C mostra elementos importantes para o desenvolvimento desse modelo. O gás adsorvido (chamado aqui de adsorbato) na superfície é descrito como um gás bidimensional em equilíbrio térmico, no qual as velocidades das moléculas estão distribuídas de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Enquanto o esquema da Fig.B refere-se ao movimento das moléculas na direção  $z$ , vamos estudar agora (Fig.C) a movimentação das moléculas no plano  $x$ - $y$ . Em particular vamos ver o corte transversal na direção  $x$ . A Fig. C.a mostra que esse poço é periódico, ou corrugado, com uma altura de barreira  $E_s$ , entre os sítios da superfície. O topo da barreira é considerado um estado de transição entre estados de superfície, na linguagem da teoria de taxa de ligação. A Fig. C.b ilustra uma situação de adsorbato típica que leva a essa corrugação. Representa uma rede hexagonal de empacotamento denso, na qual os sítios de adsorção estão no centro de triângulos formados pelos átomos da superfície, e o ponto de transição é o “ponto de cela” entre eles. Outras situações de ligação levam os sítios de adsorção a outros pontos, tais como os centros de cada átomo na superfície.

O processo de difusão na superfície requer a quebra parcial das ligações entre o adsorbato e o sítio da superfície, de maneira que o adsorbato pode mudar para um sítio vizinho e formar novas ligações lá. Esse processo pode ser visto como uma forma elementar de reação química, porque qualquer reação envolve a quebra parcial de ligações dos reagentes e a formação parcial das reações dos produtos durante o movimento através do estado de transição. Portanto os princípios a serem discutidos a seguir aplicam-se a quaisquer reações químicas, incluindo-se aquelas que ocorrem nos processos de deposição química de vapor (CVD).

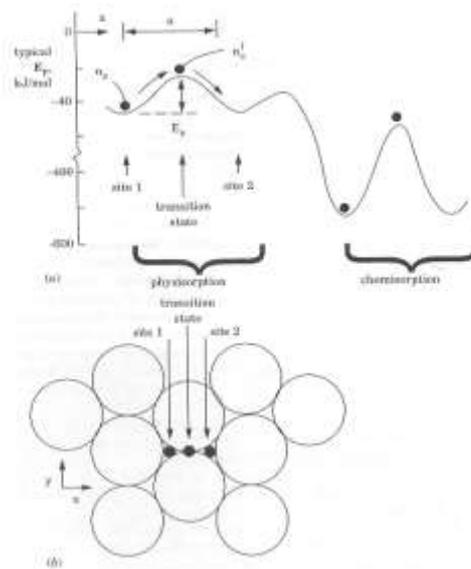


Fig. C Difusão superficial: (a) energia potencial vs. posição  $x$  ao longo da superfície. (b) Sítios de adsorção típicos em um retículo superficial.

A taxa de reação superficial absoluta é dada por<sup>†</sup> :

$$R_s = n_s \left( \frac{k_B T}{h} \right) e^{-E_s/RT} = n_s \nu_{os} e^{-E_s/RT} = n_s k_s \quad \text{E5.16}$$

a qual corresponde ao principal resultado da teoria de taxa de reação absoluta. Note que na segunda igualdade chegamos à expressão de Arrhenius E(5.2) para a constante de reação,  $k_s$  ( $s^{-1}$ ), de uma reação química. Para essa reação particular, o fator pré-exponencial é  $\frac{k_B T}{h}$ . Para termos uma noção de valor  $k_s = 2 \times 10^{13} s^{-1}$  a 960 K, por

<sup>†</sup> A dedução dessa equação foi deixada para o apêndice.

exemplo. A constante de reação aqui corresponde à frequência com que uma molécula individual de adsorbato “salta” para um sítio adjacente.

O resultado importante acima nos dá uma noção a respeito do significado de  $\nu_{os}$ . Em particular note que  $\nu_{os}$  não é a frequência de nenhuma componente vibracional  $\nu_k$  do adsorbato, embora tal implicação seja feita algumas vezes na literatura. Isso ocorreria apenas se  $k_B T \gg h\nu_k$  na E(5.13), caso no qual  $Z_v$  se tornaria igual a  $k_B T/h\nu_k$ . Então, já que haveria uma mais componente vibracional no estado adsorvido que no estado de transição esse  $k_B T/h\nu_k$  acabaria no denominador de E(5.12), cancelando o  $k_B T/h$  e deixando o fator pré-exponencial igual a  $\nu_k$ . Entretanto, em qualquer T razoável, não teremos  $k_B T \gg h\nu_k$ , como foi salientado depois da E(5.13). Note também que foi assumido para a E(5.16) que apenas uma componente translacional, adquirida por entrar no estado de transição, foi aquela na direção da coordenada de reação. Essa é uma boa hipótese se os sítios 1 e 2 forem idênticos, como na Fig.C.a. Entretanto, se o adsorbato estiver se movendo de um sítio de quimissorção para um sítio de fisorção no curso da difusão, pode haver um acréscimo tão grande quanto um componente translacional adicional, o qual produziria um acréscimo de  $\nu_{os}$  por um fator tão grande quanto  $10^3$  na avaliação de E(5.14). Portanto,  $\nu_{os}$  poderá variar de  $10^{13}$  para  $10^{16}$  e pode não ser simplesmente assumido constante em  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  como se faz com frequência.

A taxa de difusão superficial também cresce exponencialmente com T e com o decréscimo de  $E_s$ , conforme pode ser visto em E(5.16).  $E_s$  a energia de ativação para difusão superficial, conforme a Fig.C.a, é sempre consideravelmente menor que a energia de ativação para dessorção, as quais são  $E_c$  ou  $E_d$ , dependendo se as espécies em questão estão quimisorvidas ou fisorvidas (veja a Fig.B).  $E_s$  é menor por que as ligações são apenas parcialmente quebradas durante a difusão, enquanto elas são completamente quebradas na re-evaporação. Portanto, quando a temperatura de deposição T aproxima-se do início da re-evaporação, na qual  $\exp(-\frac{E_c}{RT})$  está se tornando significativo, podemos esperar uma alta taxa de difusão superficial. Esta é uma das maneiras principais pelas quais a temperatura do substrato T afeta a estrutura dos filmes, como será visto na Seção 5.4. A razão  $E_s/E_c$  é algumas vezes conhecida como “razão de corrugação” e é menor para metais que para semicondutores por causa da ausência de direcionalidade das ligações nos metais.

#### Regimes de soterramento (burial) e dessorção (evaporação)

Temos agora que relacionar a taxa molecular de hopping,  $k_s$ , da E5.16, à distância que a molécula de adsorbato viaja durante a deposição dos filmes. Essa será uma adaptação do problema de caminhada aleatória<sup>‡</sup>. Já que cada salto tem probabilidade igual de ser para frente ou para trás em qualquer direção da superfície, não há movimento efetivo em qualquer direção. Entretanto, à medida que o tempo passa, a molécula tem probabilidade maior de ser encontrada distante do seu ponto de partida. Isso é equivalente a dizer que se houver um grande número de tentativas de difundir uma molécula a partir de um ponto único em  $t=0$ , então, com o acréscimo do tempo, as localizações finais dessas moléculas tornam-se mais dispersas do ponto de partida.

De fato, para  $t$  correspondente a um grande número de saltos  $N_o$  ( $N_o = k_s t \gg 1$ ), as moléculas estarão dispersas em uma distribuição Gaussiana (normal), cuja mediana encontra-se no ponto de partida. A largura da Gaussiana é caracterizada por um desvio padrão,  $\sigma$ , que é o desvio quadrático médio (rms) a partir da mediana, e é também a largura média da curva em formato de sino no seu ponto de inflexão. Para uma molécula em difusão, se  $r$  for a mudança rms em distância por salto em relação ao ponto de partida, então verifica-se que  $\sigma = r\sqrt{N_o}$ . Para difusão em uma dada rede bidimensional,  $r$  está relacionada com a distância do salto,  $a$ , por um fator geométrico,  $\beta$ , que depende dos ângulos entre as possíveis direções de salto na rede, mas para os presentes propósitos assumiremos  $\beta \approx 1$ . Se considerarmos  $\sigma$  como uma medida do comprimento de difusão,  $\Lambda$ , da molécula no tempo  $t$ , podemos escrever

$$\Lambda = r\sqrt{N_o} = \beta a\sqrt{N_o} \approx a\sqrt{N_o} = a\sqrt{k_s t} \quad \text{E5.17}$$

Para ter uma noção das magnitudes envolvidas aqui, assumiremos que E5.16 seja válida e que a temperatura de substrato seja 960K, de maneira que  $\nu_{os} = \frac{k_B T}{h} = 2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Se a molécula estiver fisorvida e portanto apresentar um  $E_s$  relativamente pequeno de, digamos, 20 kJ/mol, então  $k_s = 1,6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Para os valores típicos  $a = 0,3 \text{ nm}$  e  $t = 1 \text{ s}$ ,  $\Lambda = 380 \mu\text{m}$ , que é bem grande comparado com as dimensões topográficas de filmes finos. Em contraste, para uma molécula quimissorvida, a qual tem um  $E_s$  de 200 kJ/mol,  $k_s = 2,6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ , e  $\Lambda = 4,8 \text{ nm}$ , que corresponde a apenas dezenas de diâmetros

---

<sup>‡</sup> Do inglês “*random walk*”.

atômicos. Claramente,  $\Lambda$  varia enormemente com as condições de ligação com a superfície.

Escolhemos arbitrariamente  $t = 1\text{ s}$  no exemplo acima, mas  $t$  variará consideravelmente com as condições de deposição. Para termos uma noção do processo em diferentes condições de crescimento, precisamos considerar dois regimes principais: um no qual  $t$  é o tempo entre a adsorção e o soterramento pela próxima monocamada da deposição, e o outro no qual o adsorbato tem probabilidade maior de desorver do que de ser soterrado.

Para o regime de soterramento (também chamado de regime burial),

$$t = \frac{n_o}{J_r} \quad \text{E5.18}$$

$n_o = \text{número de sítios de adsorção/cm}^2$

$$J_r = \text{fluxo de deposição} \left( \frac{\text{moléc.}}{\text{cm}^2\text{s}} \right)$$

inserindo isso e a expressão para  $k_s$  (E5.16) em E5.17, temos

$$\Lambda = a \sqrt{v_{os} \left( \frac{n_o}{J_r} \right)} \cdot e^{-E_s/2RT} \quad \text{E5.19}$$

comprimento de difusão no regime de soterramento (burial)

ou seja,  $\Lambda$  cresce exponencialmente com  $T$ . Esse comportamento aparece como uma linha reta com inclinação negativa de  $-E_s/2R$  no gráfico de Arrhenius de  $\ln\Lambda$  vs.  $1/T$  na Fig. 5.5.

Em contraste, quando  $T$  é alta o suficiente a re-evaporação do filme torna-se significativa, e as espécies em difusão têm probabilidade maior de desorver antes de ficarem soterradas. Portanto, neste caso  $t$  representa o tempo de vida da espécie adsorvida. Para simplificar a estimativa, negligenciaremos o estado precursor, cuja concentração pode provavelmente ser desprezada nessa temperatura alta, e consideraremos apenas a desorção a partir do estado quimissorvido. Neste caso,

$$t = \frac{1}{k_c} = \frac{1}{v_{oc}} e^{E_c/RT} \quad \text{E5.20}$$

onde  $t$  é o tempo de vida, e o subscrito  $c$  denota estado quimissorvido, como representado na Fig.5.2. Inserindo isso e a expressão para  $k_s$  (E5.16) na E5.17, temos:

$$\Lambda = a \sqrt{v_{os} \left( \frac{1}{v_{oc}} \right)} \cdot e^{(E_c - E_s)/2RT} \quad \text{E5.21}$$

comprimento de difusão no regime de desorção (evaporação)

como  $(E_c - E_s)$  é sempre positivo, conforme salientado anteriormente, a inclinação do gráfico de Arrhenius é positiva nesse regime, conforme mostrado na Fig.5.5. Note que isso leva a um máximo em  $\Lambda$  em uma  $T$  próxima do início de uma re-evaporação significativa. Veremos na Seção 5.4 que  $\Lambda$  longo leva a filmes com superfícies mais suaves, mais homogêneos, e com uma densidade menor de defeitos cristalográficos. Portanto, verifica-se empiricamente que os filmes de melhor qualidade são frequentemente obtidos a temperaturas logo abaixo do ponto de re-evaporação.

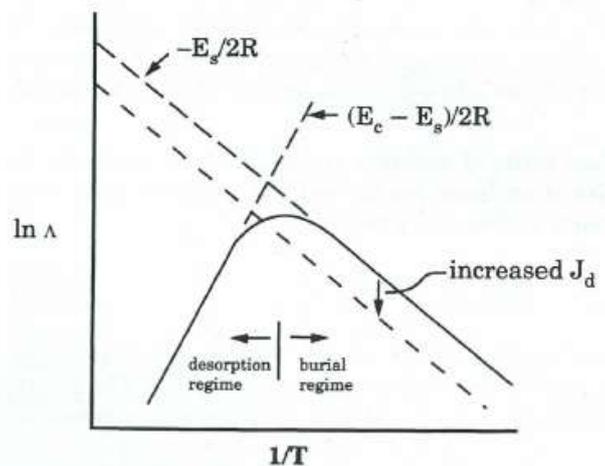
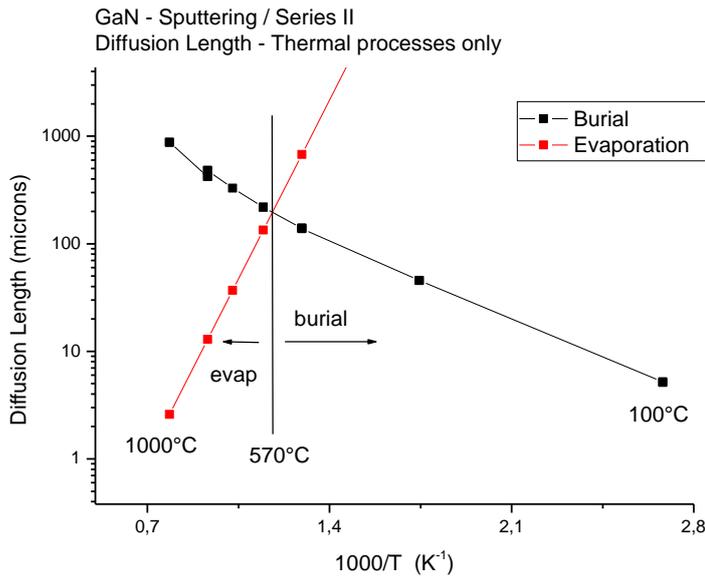


Fig.5.5 Comportamento do comprimento de difusão,  $\Lambda$ , com o inverso da temperatura de substrato.

Exemplo de aplicação: Utilizamos as equações propostas anteriormente para analisar os comprimentos de difusão na deposição de filmes de GaN. Os resultados encontram-se no gráfico a seguir.



### 3. Reação e Incorporação

Há duas maneiras pelas quais um vapor pode chegar a uma superfície tendo um  $E_p > 0$ . Moléculas gasosas tem um  $E_p$  aumentado quando são dissociadas. Sólidos e líquidos têm a energia potencial aumentada por evaporação. Se a  $E_p$  do vapor é alto o suficiente a curva c da Fig.X é seguida e a quimissorção pode ocorrer sem envolver um estado precursor. Na linguagem da química de superfície uma reação direta entre as espécies que chegam e um sítio na superfície, ou adsorbato, é chamado de mecanismo de Eley-Rideal, enquanto reações entre espécies é chamado de mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

A vantagem principal das deposições com acréscimo energético é que essas podem prover energia suficiente para que as moléculas que chegam possam superar a barreira  $E_a$  e adsorver diretamente para o estado quimissorvido. Em outras palavras, as moléculas que chegam reagem imediatamente com a superfície para formar os filmes. Nas deposições por sputtering as partículas chegam com energias cinéticas médias típicas de 1000 kJ/mol ( $\sim 10$  eV/partícula) e também têm  $E_p > 0$  por terem sido vaporizadas. Nas deposições incrementadas por plasmas, moléculas de vapor tornam-se dissociadas no plasma e, portanto, chegam ao longo da curva c, sobre a barreira  $E_a$ . Portanto processos com acréscimo energético podem suprir  $E_a$ , para as espécies que chegam, como energia cinética de moléculas aceleradas e também como energia potencial de moléculas dissociadas.

Em contraste, nos processos controlados termicamente, tais como CVD e evaporação, os vapores frequentemente adsorvem primeiramente no estado precursor, ou seja, ele atinge o fundo do potencial das curvas a ou b. Dessa maneira, ele pode tanto quimisorver pela superação da barreira  $E_{r(a,b)}$ , mostrada na Fig.X, ou pode desorver superando o calor de fisorção que é aproximadamente  $E_{d(a,b)}$ . A competição entre essas duas reações resulta em uma taxa efetiva de quimissorção, cujo comportamento queremos descrever, dado que esta é a reação básica de formação de filmes. Começamos com a expressão convencional da taxa para uma reação química de primeira ordem<sup>§</sup>:

$$R_k = k_k n_s = k_k n_{so} \theta$$

$R_k$  = taxa da  $k^{ésima}$  reação superficial por unidade de área (molec/cm<sup>2</sup>.s)

$k_k$  = constante de reação (s<sup>-1</sup>)

$n_s$  = concentração de reagente na superfície (molec/cm<sup>2</sup>)

$n_{so}$  = concentração superficial de monocamada (molec/cm<sup>2</sup>)

$\theta$  = recobrimento fracional pelo reagente

A constante de reação segue a equação de Arrhenius:

$$k_k = \nu_{ok} e^{-E_k/RT}$$

$\nu_{ok}$  = é o fator de frequência ou fator pré-exponencial

$E_k$  = energia de ativação da reação (kJ/mol)

Para simplificar podemos supor que  $n_s$  seja constante no tempo (estado estacionário) e que a reação de quimissorção ocorra apenas no sentido direto. Na prática de deposição de filmes finos a reversão da quimissorção ocorre apenas quando a temperatura do processo é bem alta, quando o filme começa a se decompor. Podemos agora escrever o balanço de massa para o precursor fisorvido:

$$J_i \delta (1 - \theta) = R_r + R_d = (k_k + k_d) n_{so} \theta$$

$J_i$  = fluxo molecular incidente (molec/cm<sup>2</sup>.s)

$R_r$  = taxa de reação (quimissorção) (molec/cm<sup>2</sup>.s)

$R_d$  = taxa de desorção (molec/cm<sup>2</sup>.s)

$n_s$  = concentração superficial do precursor (molec/cm<sup>2</sup>)

---

<sup>§</sup> Primeira ordem significa uma taxa proporcional à concentração de um único reagente.

Assumimos também que a adsorção não ocorre na área já ocupada pelo adsorbato. Rearranjando a expressão anterior:

$$\theta = \frac{J_i \delta / n_{so}}{J_i \delta / n_{so} + k_r + k_d}$$

E substituindo na expressão da taxa de quimissorção, temos:

$$R_r = k_r n_{so} \theta = \frac{J_i \delta k_r}{J_i \delta / n_{so} + k_r + k_d}$$

Com isso podemos escrever uma expressão analítica aproximada\*\* para o coeficiente de aderência:

$$S_c = R_r / J_i$$

Note que, nessa aproximação,  $S_c$  depende de  $J_i$  e da constante de reação; essas dependências têm consequências para a conformação do filme em relação à topologia dos substratos††.

No casos de  $J_i$  pequenos e portanto de pequenos  $\theta$ , a  $R_r$  pode ser escrita como

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

Essa equação‡‡ serve para definir  $\zeta$ , a probabilidade de reação de quimissorção, que é a fração de vapor que incide nos sítios desocupados do substrato ( $1 - \theta$ ) que torna-se quimissorvido, em lugar de ser refletido ou dessorvido. Para  $\theta \ll 1$ ,  $S_c \approx \zeta$ , mas para  $\theta$  maior,  $S_c < \zeta$ .

---

\*\* Embora o Smith não mencione, essa é uma expressão válida apenas para o caso particular em que todas as partículas do filme foram incorporadas tendo realizado uma reação química, no momento em que estavam na superfície. Embora seja uma aproximação boa em determinados tipos de crescimento, tais como os processos CVD nas temperaturas adequadas, no meu entendimento o coeficiente de aderência tem um significado mais amplo. Mesmo as partículas que ficaram armadilhadas no filme, sem terem realizado uma ligação química, devem ser contabilizadas no  $S_c$ . Isso ocorre claramente nos processos onde a temperatura de deposição é muito menor que a temperatura de evaporação. Por outro lado, nos processos em temperaturas altas, próximas da temperatura de evaporação, mesmo que átomos tenham reagido com a superfície, eles podem dessorver, tornando o  $S_c$  menor que o indicado na expressão.

†† O Smith discute isso com maior detalhe na seção 7.3.3.

‡‡ Veja que o sinal do expoente do denominador está trocado em relação à equação do Smith. Acredito que o livro tenha se equivocado em relação a esse sinal, como indicam as equações anteriores e também a discussão da equação que ele faz na sequência.

Para o caso especial de deposição de um único vapor que tenha a mesma composição do filme em formação  $\zeta \equiv \alpha_c$ , o coeficiente de condensação. Para o caso mais complicado de deposição de um filme composto a partir de múltiplos vapores, a hipótese de cinética de primeira ordem assumida nas equações anteriores não é sempre válida por que mais de um reagente está envolvido††.

A quantidade  $R_r$  governa a taxa de deposição de filmes quando  $k_r$  é o mesmo de sítio para sítio ao longo da superfície e quando  $T_s$  não é tão alto que a decomposição ou re-evaporação do filme esteja ocorrendo. Pela equação anterior,  $R_r$  irá crescer quando o termo exponencial de energia no denominador ( $E_r - E_d$ ) decrescer. Se esse termo for positivo, existirá uma energia de ativação,  $E_a$ , para quissorção, conforme mostrado na curva a da Fig.B, onde  $E_a = E_{ra} - E_{da} > 0$ . Se  $E_d$  for muito alta, o filme não crescerá a menos que  $T_s$  seja aumentada para diminuir o termo exponencial. Por outro lado, quando a quimissorção não for ativada,  $E_r < E_d$  como na curva b,  $R_r$  decrescerá com o aumento de  $T_s$ . Portanto  $R_r$  poderá ter comportamentos distintos com  $T_s$ , dependendo da energética da superfície.

O caso ativado é muito comum no CVD. Por exemplo o Si é depositado a partir do silano ( $\text{SiH}_4$ ) a altas temperaturas, mas não a temperatura ambiente. Naturalmente se a  $T_s$  tornar-se muito alta o fluxo evaporado da própria superfície de Si ( $J_v$ ) irá exceder  $R_r$  e a deposição não acontecerá. O fluxo efetivo de deposição de Si será dado por

$$J_r = R_r - J_v$$

Nesse caso existe uma “janela” entre a ativação da reação e a re-evaporação, dentro da qual a deposição pode ser efetivada. O caso oposto, no qual a  $R_r$  decresce com a  $T_s$  é mais difícil de identificar por que há outros fatores que causam o acréscimo de  $J_r$  com o decréscimo de  $T_s$ , mesmo após  $J_v$  ficar desprezível, tais como a nucleação.

A nucleação é uma complicação frequentemente necessária a adicionar ao modelo apresentado, o qual havia assumido cinética idêntica para todos os sítios.

Os tópicos:

4. Nucleação

5. Estruturação

6. Difusão de Fase Sólida

serão tratados na sequência, em outro texto (Parte 2).

## Referências

1. Wang, T.; Liu, Y.; Fang, Q.; Xu, Y.; Li, G.; Sun, Z.; Wu, M.; Li, J.; He, H., Morphology and optical properties of Co doped ZnO textured thin films. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 9116– 9122.
2. Chen, S.; Wilson, R. M.; Binions, R., Synthesis of highly surface-textured ZnO thin films by aerosol assisted chemical vapour deposition. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (11), 5794-5797.
3. Brandt, I. S.; Pasa, A. A.; Lisboa Filho, P. N.; da Silva, J. H. D., Favoring the Reactivity of TiO<sub>2</sub> Films with Ideal Arrangement of Anatase and Rutile Crystallites. *ACS Applied Energy Materials* **2019**, *2*, 2579-2584.
4. Barranco, A.; Borrás, A.; Gonzalez-Eliphe, A. R.; Palmero, A., Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices. *Progress in Materials Science* **2016**, *76*, 59-153.
5. Harsha, K. S. S., *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Elsevier: Amsterdam, 2006; p 1058.
6. Smith, D. L., *Thin Film Deposition*. McGraw-Hill: Boston, MA, 1995; p 616.

## Anexos

### i) Alguns coeficientes associados à deposição de filmes finos

#### *$\delta$ - probabilidade de armadilhamento*

A probabilidade de armadilhamento ( $\delta$ ) corresponde à razão entre o número de moléculas que são adsorvidas (fisorvidas) e o número de moléculas que incidem na superfície. As moléculas fisorvidas podem posteriormente sofrer dessorção, mas mesmo assim são contabilizadas em  $\delta$ . A fração de moléculas que incide na superfície e é diretamente refletida, sem haver adsorção, é  $(1-\delta)$ .

#### *$\alpha_c$ – coeficiente de condensação*

O coeficiente de condensação ( $\alpha_c$ ) corresponde à fração do vapor incidente em uma superfície que torna-se não apenas armadilhado, mas também quimisorvido, ou seja liga-se quimicamente com o filme em formação, em vez de ficar apenas atraído fisicamente, como no caso da interação dipolar ou de Van der Waals, característica da fisorção. Este coeficiente é utilizado quando a composição do filme em formação é semelhante à do vapor. Para analisar a deposição das primeiras camadas de um vapor em um substrato de composição diferente, o coeficiente  $\zeta$  é utilizado, em vez de  $\alpha_c$ .

#### *$\zeta$ - probabilidade de reação de quimissorção*

$\zeta$  representa a probabilidade de que uma molécula incidente, em uma superfície de composição diferente, torne-se quimicamente ligada à superfície.

#### *$S_c$ – coeficiente de aderência (“sticking coefficient”)*

O coeficiente de aderência ( $S_c$ ) é a fração das moléculas que aderem à superfície e permanecem aderidas enquanto dura o processo de deposição (descontadas portanto as moléculas que aderem à superfície mas depois, por algum motivo, deixam novamente a superfície do filme em formação. Já que o tempo de deposição é variável,  $S_c$  é uma grandeza menos fundamental que  $\delta$  e  $\alpha_c$ .

#### *$\eta$ - fator de utilização*

O fator de utilização ( $\eta$ ) é a fração de vapor que entra no reator (geralmente CVD) e torna-se incorporada pelo filme em vez de ser bombeada para fora e eliminada do processo. Já que, dependendo das condições de deposição, pode haver muitos encontros entre a molécula e a superfície do filme em formação,  $\eta$  pode ser alto ( $\sim 1$ ), mesmo quando as outras frações ( $S_c$ ,  $\alpha_c$ ,  $\delta$ ) são pequenas ( $\sim 0$ ).

#### *$\gamma_T$ - Coeficiente de acomodação térmica*

O coeficiente de acomodação térmica ( $\gamma_T$ ) representa o grau em que uma molécula acomoda-se à temperatura  $T_h$  da superfície na qual é refletida. Para a maioria das combinações molécula-superfície  $\gamma_T$  é próximo da unidade, mas para o He  $0.1 \leq \gamma \leq 0.4$ . O coeficiente  $\gamma_T$  é definido como:

$$\gamma_T = \frac{T_{rs} - T_{rh}}{T_{rs} - T_h}$$

Onde  $T_{rs}$  e  $T_{rh}$  são as temperaturas das moléculas após refletirem respectivamente no substrato ou na plataforma aquecida (h), e  $T_h$  é a temperatura da plataforma aquecida.

### ii) Dedução da Equação da Taxa de Reação Absoluta

Algum fluxo de adsorbato,  $J_s$  (*molec/cm.s*), existirá através da barreira  $E_s$  entre os sítios 1 e 2 na direção  $x$ , da Fig. C.b. O fluxo aqui está em unidades de superfície, que é por centímetro linear de distância transversal,  $y$ , em lugar das unidades anteriores de fluxo volumétrico. Se a distância entre sítios for  $a$ , então a taxa de cruzamento da barreira por moléculas no estado de transição, por unidade de área de superfície, será

$$R_s(\text{molec/cm}^2\text{s}) = \frac{J_s}{a} \quad \text{E5.9}$$

$J_s$  (*molec/cm.s*) - fluxo de adsorbato que atravessa a barreira  $E_s$  (em um cm linear perpendicular ao fluxo).

Considerando-se que o adsorbato seja um gás bidimensional em equilíbrio térmico, a distribuição de Maxwell-Boltzmann aplica-se a essas moléculas em translação. Portanto podemos usar as equações anteriores para o fluxo de moléculas incidindo sobre uma barreira e para a velocidade média.

$$J_i = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (\text{E.2.7}) \quad \text{e} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{E.2.3})$$

Por simplicidade ignoraremos aqui as pequenas mudanças nos fatores de proporcionalidade que ocorrem quando passamos do caso tridimensional para o bidimensional. De qualquer maneira esses fatores acabam se cancelando, de maneira que o resultado final não será afetado. Inserindo essas equações em E5.9, temos:

$$R_s = \frac{1}{4} \frac{n_s^+}{a} \bar{v} = \frac{n_s^+}{a} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi M}}$$

$n_s^+$  (*molec/cm<sup>2</sup>*) - concentração superficial de adsorbato no estado de transição.

Agora temos que encontrar uma relação entre  $n_s^+$  e  $n_s$ , sendo este último a concentração de moléculas em sítios de adsorção. Em equilíbrio térmico a mecânica estatística diz que a concentração de moléculas em um dado estado é proporcional ao número total de maneiras de distribuir a energia térmica disponível entre um grande número de moléculas naquele estado. Para cada tipo de energia cinética que contribui para a energia térmica, o número de maneiras,  $Z$ , é igual à soma sobre todos os estados de energia quantizados,  $\epsilon_j$ , dos seguintes produtos: o

fator de Boltzmann para cada nível de energia vezes o número de maneiras de distribuir a energia naquele nível (ou seja a degenerescência ou a multiplicidade do nível,  $g_j$ ). Portanto:

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j / k_B T} \quad \text{E5.11}$$

$g_j$  - multiplicidade (ou a degenerescência) do estado  $j$ .

$\epsilon_j$  – energia do estado  $j$

A quantidade  $Z$  é chamada de “*função de partição*” e o produto das quantidades  $Z$  para todos os tipos de energia envolvidos em um dado estado será proporcional à concentração de moléculas naquele estado; portanto, para *quaisquer* dois estados,

$$\frac{n_s^+}{n_s} = \frac{Z_r^+ Z_v^+ Z_t^+}{Z_r Z_v Z_t} e^{-E_s / k_B T} \quad \text{E5.12}$$

$r$  - rotacional,  $v$  - vibracional,  $t$  – translacional

O fator de Boltzmann final na E5.12 leva em conta a diferença de energia potencial entre o sítio de adsorção  $n_s$  e o estado de transição  $n_s^+$ . Negligenciamos a excitação eletrônica  $Z_e$  que ocorre apenas em temperaturas extremamente altas. Precisamos agora determinar a razão de  $Z$ 's de E5.12 para determinar  $n_s^+$ . Já que os níveis rotacionais da molécula são eliminados, ou ao menos frustrados pela adsorção, podemos escrever  $Z_r^+ = Z_r = 1$ . Para a energia vibracional a função de partição derivada da mecânica quântica para um oscilador harmônico é dada por

$$Z_{vk} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_k / k_B T}} \quad \text{E5.13}$$

$h$  – constante de Planck,  $\nu_k$  – frequência do  $k$ -ésimo modo vibracional.

[Frequentemente,  $Z_{vk}$  é escrito com o fator de energia “residual” ou fator de “ponto zero”,  $e^{-h\nu_k / 2k_B T}$ , incluído no numerador, mas aqui este foi levado em conta no fator energia potencial da E5.12]. Os comprimentos de onda das bandas de absorção óptica para vibração das ligações dos adsorbatos encontram-se no infravermelho. Para um valor típico de  $\lambda = 30 \mu m$  ou  $\frac{1}{\lambda} = 333 \text{ cm}^{-1}$ , temos  $\nu_k = \frac{c}{\lambda} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , que significa que em uma temperatura

típica de deposição,  $\frac{h\nu_k}{k_B T} > 1$ , e  $Z_{vk} \sim 1$ . Em outras palavras, os modos vibracionais encontram-se em seus estados estacionários, por que os estados excitados estão apenas começando a ter presença em temperaturas ordinárias.

Em todas as reações o único componente de vibração que está alinhado com a coordenada de reação (aqui denotada por  $x$ ) é transformada em uma componente translacional de travessia da barreira. A perda dessa componente vibracional transformada de  $Z_v^+$  no numerador da E(5.12) não faz diferença no presente cálculo, já que seu valor é próximo da unidade. Contrariamente o recém criado  $Z_t^+$  irá produzir acréscimo no valor do numerador, já que os níveis de energia translacionais são muito mais próximos em energia, e portanto serão muito mais acessíveis em temperaturas ordinárias. A função de partição para energia translacional é

$$Z_{tx}^+ = a \frac{\sqrt{2\pi k_B T}}{h} \quad \text{E5.14}$$

Note aqui que o valor de  $Z_{tx}^+$  é proporcional à dimensão linear  $a$ . Se a componente  $x$  é a única componente translacional que cresce no movimento para o estado de transição, então a E(5.12) torna-se

$$n_s^+ = n_s Z_{tx}^+ e^{-E_s/RT} \quad \text{E5.15}$$

Inserindo-se as duas últimas equações em E(5.10), temos, finalmente:

$$R_s = n_s \left( \frac{k_B T}{h} \right) e^{-E_s/RT} = n_s \nu_{os} e^{-E_s/RT} = n_s k_s \quad \text{E5.16}$$

a qual corresponde ao principal resultado da teoria de taxa de reação absoluta.

### iii) Coefficiente de Difusão

As deduções anteriores relacionadas à difusão superficial foram baseadas no exame do movimento individual das moléculas adsorvidas. É útil verificar como essas quantidades relacionam-se às grandezas macroscópicas encontradas na teoria de transporte e na termodinâmica. Primeiramente a difusão superficial pode ser expressa na forma da equação de transporte (E.2.26); ou seja,

$$J_s = -D \frac{dn_s}{dx} \quad \text{E5.22}$$

$$\text{unidades: } J_s \left( \frac{\text{moléc}}{\text{cm.s}} \right), \quad n_s \left( \frac{\text{moléc}}{\text{cm}^2} \right), \quad D \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

Para o caso volumétrico, encontramos na Seção 2.8.1 que

$$D = \frac{1}{4} \bar{v} l$$

$\bar{v}$  = velocidade média,  $l$  = livre caminho médio

Adaptando essa expressão para o caso de difusão superficial, ignoraremos novamente as pequenas mudanças em fatores numéricos. O livre caminho médio,  $l$ , torna-se aqui a distância dos saltos,  $a$ , e a velocidade média,  $\bar{v}$ , será  $k_s a$ . Portanto,

$$D = \frac{1}{4} k_s a^2$$

$$\Lambda = a \sqrt{k_s t} = 2 \sqrt{Dt} \quad \text{E5.25}$$

Agora, usando a E5.16 para  $k_s$ , podemos expressar  $D$  na forma de Arrhenius:

$$D = \frac{1}{4} v_{os} a^2 e^{-E_s/RT} = D_o e^{-E_s/RT} \quad \text{E5.26}$$

$D$  é geralmente a quantidade que aparece nos experimentos de difusão de adsorbato, enquanto  $\Lambda$  é a quantidade de interesse na deposição de filmes finos<sup>§§</sup>.

---

<sup>§§</sup> As equações que relacionam os parâmetros de difusão com a entropia feitas pelo Smith não foram colocadas aqui.