

## Crescimento de Filmes Finos - Parte 2 (V11c/2020)

### 5.3 Nucleação\*

Após a adsorção dos átomos a uma superfície e sua difusão, pode haver o encontro desses átomos. Esses aglomerados de átomos geralmente têm mobilidade menor que os átomos individuais e podem formar um centro de aglomeração fixo na superfície, iniciando o processo de nucleação, com a posterior formação de ilhas na superfície. Essa dinâmica é mostrada de maneira esquemática na figura a seguir.

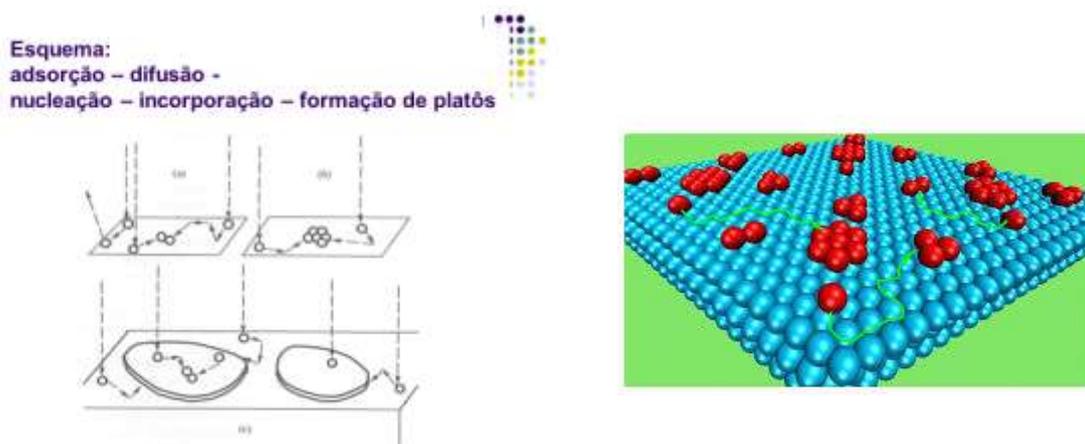


Fig. AA.1) Representação esquemática dos processos de nucleação.

Podemos analisar o processo de nucleação recorrendo também a uma situação real. A Fig. AA.2) mostra as imagens de microscopia de tunelamento (STM) do crescimento de 0,01 monocamada de Pb sobre uma superfície de Si(111) com reconstrução  $7 \times 7$  (Gomes Rodrigues et al.). Veja que há regiões mais claras na figura de formato triangular, enquanto a rede reconstruída do Si aparece como uma rede hexagonal, dividida em 6 triângulos com 7 átomos de Si cada. Por que aparecem esses triângulos mais claros, a que são devidos? Há indícios do início do processo de nucleação nessa figura?

---

\* Texto adaptado pelo Prof. José Humberto Dias da Silva para a disciplina Ciência e Tecnologia de Filmes Finos/ Posmat – Unesp, maio/2017. O intuito deste é auxiliar a tradução e a leitura de uma parte dos capítulos sobre crescimento do Smith, complementando com alguns trechos do Ohring. O presente texto não substitui a leitura completa e mais aprofundada desses capítulos. Correspondem a uma pequena parcela e tratam muito menos detalhes que aqueles.

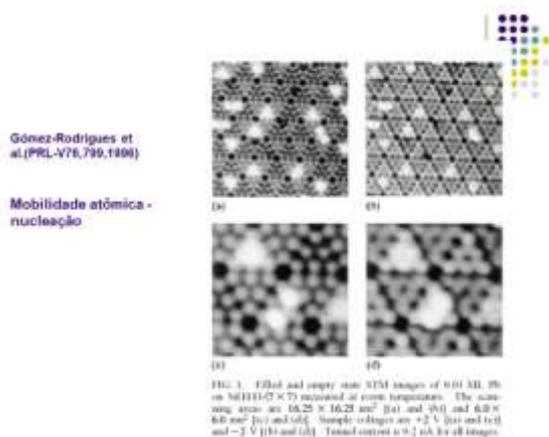


Fig.AA.2) Imagem de microscopia de tunelamento (STM) do crescimento de 0.01 monocamada de chumbo sobre uma superfície de Si (111) com reconstrução 7x7. No contraste os átomos de chumbo aparecem mais claros (Gomes Rodrigues et al.).

A imagem triangular, que aparece mais clara nas figuras, indica que os átomos de chumbo individuais são móveis e ficam aprisionados nos triângulos da reconstrução do Si. Quando os átomos de chumbo se encontram e estabelecem uma interação, sua mobilidade na superfície torna-se pequena e eles podem ser vistos como círculos imóveis durante a varredura. Esses pares de átomos fixos na superfície podem dar origem a núcleos estáveis que crescem com o tempo, ou seja constituem-se em centros de nucleação na superfície.

Na sequência tratamos da energia de superfície e do modelo da capilaridade, itens essenciais para o entendimento dos processos de nucleação.

### 5.3.1 Energia de superfície <sup>1</sup>

Para entender a nucleação precisamos introduzir o conceito de energia de superfície. O experimento familiar de retirar uma membrana líquida de uma mistura de água com sabão em um anel de arame é ilustrada na Fig. A1.

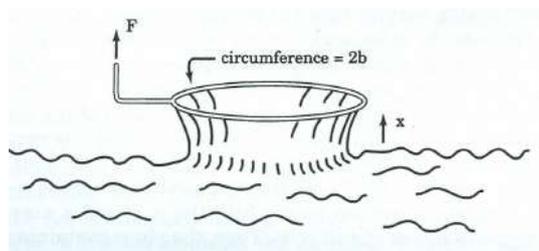


Fig. A1. Tensão superficial de uma membrana líquida.

A força requerida para suportar a membrana por unidade de comprimento da membrana é conhecida como tensão superficial,  $\gamma$ , a qual é expressa em N/m em unidades do SI. Para um anel de arame de circunferência  $b$ , o comprimento da superfície é  $2b$ , já

que a membrana tem uma superfície interna e uma externa. Portanto a força total requerida para suportar a membrana é  $F = 2b\gamma$ . Como a membrana foi estendida para cima na direção  $x$ , o trabalho  $F \cdot \Delta x$  (N.m ou J) foi feito para criar a nova superfície, e a área superficial criada é  $A = 2b \cdot \Delta x$ , assumindo por simplicidade uma circunferência constante ao longo da membrana. O trabalho está armazenado como energia superficial (a exemplo do que ocorre em uma mola esticada), portanto a energia de superfície por unidade de área da superfície é:

$$\frac{F \cdot \Delta x}{A} \left( \frac{N \cdot m}{m^2} \right) = \frac{(2b\gamma)\Delta x}{2b \cdot \Delta x} = \gamma \left( \frac{N}{m} \text{ ou } J/m^2 \right)$$

Portanto, a tensão superficial (N/m) ou a energia superficial por unidade de área ( $J/m^2$ ) são idênticas, pelo menos para líquidos. Para sólidos a  $T > 0 K$ , a energia livre de Gibbs é reduzida por um fator de entropia [Eq.4.5], o qual depende no grau de desordem da superfície. Para sólidos há também uma quantidade chamada de stress superficial, o qual difere da energia superficial por um termo de deformação elástica superficial. Os líquidos não podem suportar tal deformação, pois os átomos se rearranjam para eliminar essa deformação.

A energia superficial existe por que as moléculas de uma fase condensada são atraídas umas para as outras, o que também é a causa da condensação. A criação da superfície envolve a remoção das moléculas localizadas acima da superfície (quebra de ligações) e, portanto, envolve aporte de energia. Conseqüentemente, movimentos atômicos que possam ocorrer na fase condensada, acontecerão no sentido de minimizar a energia superficial total,  $\gamma A$ . Na membrana líquida, na qual  $\gamma$  é constante, a condição anterior significa minimizar  $A$ . Portanto quando o fio é erguido uma altura suficiente, a membrana colapsa para o círculo no plano do anel, e quando uma bolha é soprada seu formato é esférico. No caso dos sólidos a energia superficial caminha para minimizar a si própria por difusão superficial, e esse processo é fundamental para o desenvolvimento da estrutura de filmes finos. No crescimento de filmes finos, tanto  $A$  quanto  $\gamma$  variam. A área depende da topografia da superfície e  $\gamma$  depende de muitas propriedades da superfície exposta, incluindo composição química, orientação cristalográfica, reconstrução atômica, e rugosidade em escala atômica. Em materiais que não têm uma dependência da

orientação em determinada propriedade, aquela propriedade é dita isotrópica. Entretanto, na maioria dos sólidos  $\gamma$  não é isotrópica, mas é anisotrópica<sup>†</sup>.

Uma das fontes de anisotropia de  $\gamma$  é a anisotropia das direções das ligações químicas. Por exemplo, note na Fig.5.7 que os átomos no plano (111) da rede fcc estão em configuração hexagonal com empacotamento denso. Ou seja, todos têm seis átomos vizinhos no plano da rede, considerando que a rede se estende para as células unitárias vizinhas. Esse arranjo maximiza as possibilidades de ligação no plano, e conseqüentemente as minimiza na direção perpendicular ao plano. Portanto uma face (111) de cristal fcc que fica exposta tem menos ligações insatisfeitas (ligações pendentes<sup>‡</sup>), projetando-se para fora da superfície que as outras faces. Conseqüentemente a face (111) tem a tendência de ter  $\gamma$  menor que as outras faces. Em cristais que têm ligações iônicas, tais como o  $\text{CaF}_2$ , ou ligações polares, como o GaAs,  $\gamma$  também tende a ser menor em faces com igual número de cátions (Ca, Ga) e ânions (F,As), já que essa condição resulta em neutralidade de carga na superfície. Essas faces são chamadas de não polares. Em materiais que têm uma estrutura de camadas, tais como grafite e  $\text{MoS}_2$ , não há ligações químicas entre as camadas atômicas e o plano basal. O deslizamento desses planos sobre os outros pode explicar a aplicação desses materiais como lubrificantes secos. As facetas de baixa energia para várias estruturas cristalinas são listadas na Tab. 5.1. Exceto as hexagonais de empacotamento denso (hcp), todas as listadas são cúbicas e distinguem-se das outras apenas pela posição dos átomos na célula unitária.

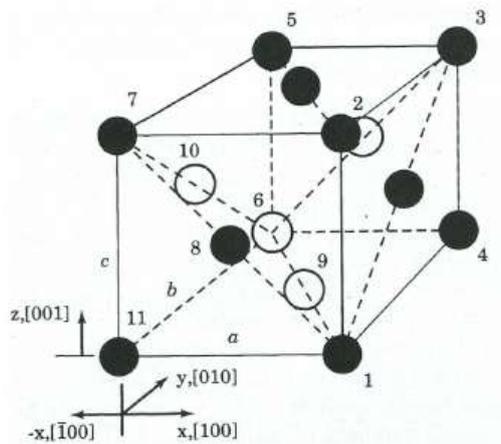


Fig.5.7 Geometria de um cristal cúbico de face centrada.

<sup>†</sup> Deixamos de lado aqui a tradução da parte do Smith que define índices de Miller. Se você não está familiarizado com eles veja o trecho do livro.

<sup>‡</sup> Em inglês são chamadas de "dangling bonds".

Tabela 5.1 Facetas de energia mais baixa para várias estruturas cristalinas

Structure	Examples	Low- $\gamma$ facets
Body-centered cubic (bcc)	Cr, Fe	{110}
Face-centered cubic (fcc)	Au, Al	{111}
Hexagonal close-packed (hcp)	Zn, Mg	{0001}
Diamond	Si, Ge	{111}
Zinc blende	GaAs, ZnSe	{110}
Fluorite	MgF <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub>	{111}
Rock salt	NaCl, PbTe	{100}

Para a maioria das superfícies de um cristal  $\gamma$  é menor que seria previsto pela densidade de ligações pendentes que resultaria do corte geométrico a superfície do cristal. Isso ocorre por que as ligações pendentes e os átomos da superfície tornam-se distorcidos em relação à posição e ângulos da rede do cristal perfeito, em virtude de reorganização que ocorre na superfície, justamente para minimizar a energia de superfície. O resultado é uma superfície “reconstruída” a qual apresenta padrões de posições atômicas e ligações de superfície que são diferentes daquelas do cristal volumétrico (*bulk*), e que podem ter  $\gamma$  reduzido até pela metade. Além disso a redução de  $\gamma$  pode resultar da adsorção de uma monocamada “passivadora” de um elemento com o qual as ligações pendentes reagem para se tornarem ligações terminais. *Um caso típico de elemento passivador de ligações pendentes é o hidrogênio.* Esse meio é mais efetivo que a reconstrução em termos de diminuir  $\gamma$  por que há menos deformação das ligações, e portanto pode substituir ou evitar as reconstruções. Por exemplo Si pode ser passivado por H ou As, e GaAs pode ser passivado por S. A propósito, a reconstrução e a passivação podem gerar barreiras de energia para evitar a adsorção de vapor para o interior do *bulk*, e isso torna o modelo de adsorção de precursor da Seção 5.1 aplicável até mesmo para a condensação de vapores de materiais puros. Os estudos experimentais e teóricos da reconstrução superficial estão entre os principais ramos da ciência de superfícies, e serão discutidos com mais detalhe no Cap.6, porque têm um efeito profundo sobre os crescimentos epitaxiais.

Para deposição em substrato com composição diferente da fase vapor, chamada de nucleação heterogênea, a nucleação é fortemente influenciada pela  $\gamma$  do substrato. Aqui, temos que considerar tanto  $\gamma$  da superfície livre do substrato,  $\gamma_s$ , como a da interface substrato filme,  $\gamma_i$ , em relação à energia da superfície livre do filme  $\gamma_f$ . Todos os três valores irão depender em geral da orientação cristalográfica, da passivação e de alguns outros fatores. Assumamos que haja difusão superficial suficiente, de maneira que o

material que está depositando possa se rearranjar para minimizar  $\gamma$ , ou seja, assumamos que a nucleação não é limitada pela cinética e que possa se aproximar do equilíbrio. Para isso devemos ter  $\Lambda \gg a$ . No caso oposto,  $\Lambda < a$ , os átomos grudam no lugar onde chegam, e o crescimento é chamado de “congelado”<sup>§</sup>. O crescimento “congelado” produz sua própria estrutura característica<sup>\*\*</sup>. Na outra condição  $\Lambda \gg a$ , há duas situações de nucleação em relação à superfície do substrato, conforme mostram as Figs. 5.8a, e 5.8b. Em (a) os filmes espalham-se pela superfície ou “molham” o substrato, porque

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s \quad \text{E(5.36)}$$

Ou seja, a energia superficial total é menor para o substrato recoberto que para o substrato livre. Isso produz crescimento suave, camada atômica por camada atômica o qual algumas vezes é chamado de crescimento Frank-van der Merwe. Para esse tipo de crescimento ocorrer deve haver ligações suficientemente fortes entre o filme o substrato para reduzir  $\gamma_i$  a valores tais que E(5.36) seja satisfeita. Se não ocorrer qualquer ligação então  $\gamma_i = \gamma_f + \gamma_s$ , de maneira que o recobrimento do substrato irá sempre produzir crescimento da energia superficial por  $2\gamma_i$ , como no caso da membrana livre autossustentada (Fig. A.1). Portanto se a ligação com o substrato for insuficiente, a E(5.36) não é satisfeita, e o filme não recobre o substrato mas, de maneira oposta, forma ilhas tridimensionais (3D), mostradas na Fig.5.8b. Esse modo de crescimento é geralmente chamado de Volmer-Weber.

Existe um terceiro modo de crescimento, Stranski-Krastanov, mostrado na Fig.5.8c, no qual o crescimento troca de camada para ilha depois que uma monocamada ou duas foram crescidas. Este é devido a uma mudança nas condições de energia com as monocamadas sucessivas. Esse modo é associado a crescimentos epitaxiais<sup>††</sup>. Para líquidos em contato com sólidos, o grau de recobrimento (“*wetting*”) é mais facilmente observado pela subida ou pela depressão de uma coluna de líquido no interior de um tubo estreito (um capilar). Portanto, análise da nucleação em termos do grau de “*wetting*” é conhecido como o modelo de capilaridade.

---

<sup>§</sup> Do inglês “*quenched*”.

<sup>\*\*</sup> Examinada em maior detalhe na seção 5.4.

<sup>††</sup> Mais informações sobre esse modo na Seção 6.7.

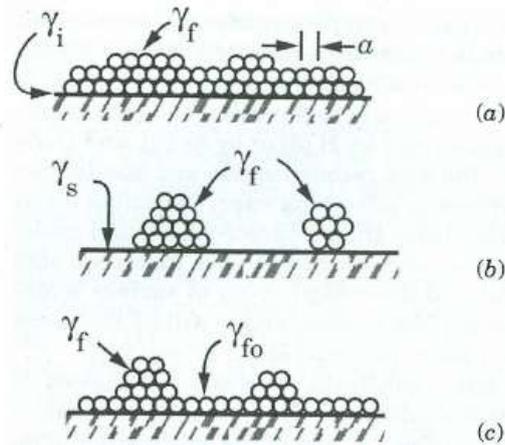


Fig. 5.8 Modos de crescimento de filmes: (a) Frank-van der Merwe (b) Volmer-Weber (c) Stranski-Krastanov

### 5.3.2. Nucleação 3D. Modelo da Capilaridade e Taxa de Nucleação no Crescimento de Filmes Finos<sup>2</sup> \*\*

Quando a fronteira crítica separando regiões de fases estáveis em diagramas de equilíbrio de fase é atravessada, novas fases aparecem. Isso ocorre mais frequentemente quando há uma redução da temperatura. Esta redução pode, por exemplo, desencadear condensação de fase vapor, solidificação, ou transformações de estado sólido de gases, líquidos ou matrizes sólidas agora instáveis por causa da redução de temperatura. Quando essa transformação ocorre, uma nova fase com diferente estrutura e composição emerge das fases anteriores. Conhecido como nucleação, esse processo ocorre durante os estágios iniciais da mudança de fase. É importante em filmes finos porque a estrutura de grão que se desenvolve em um determinado processo de deposição é muitas vezes influenciada por aquilo que acontece durante o passo de nucleação do filme.

Modelos simples de nucleação envolvem primeiramente questões relacionadas a considerações de energia de formação de um único núcleo estável. Quando a nucleação é possível, é comum tentar especificar a taxa de nucleação ( $\dot{N}$ ), ou seja, número de núcleos estáveis que formam por unidade de volume por unidade de tempo. Como exemplo considere a nucleação homogênea de uma fase sólida esférica de raio  $r$  a partir de uma fase vapor supersaturada. Nucleação totalmente homogênea é rara, entretanto é mais fácil de modelar, uma vez que ocorre sem a presença de sítios heterogêneos complexos que existem quando uma superfície de substrato acomoda a nucleação.

\*\* [Adaptado de M. Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Academic Press, San Diego EUA, 1992, Cap.1.7].

Em tal processo as transformações gás-sólido resultam em redução da energia livre do sistema dada por  $(4/3)\pi r^3 \Delta G_v$ , onde  $\Delta G_v$  corresponde à mudança da energia livre por unidade de volume. A reação de condensação vapor  $\rightarrow$  sólido, indica que

$$\Delta G_v = \frac{kT}{\Omega} \ln \left[ \frac{p_v}{p} \right] = -\frac{kT}{\Omega} \ln \left[ \frac{p}{p_v} \right] \quad (1)$$

onde<sup>§§</sup>  $p_v$  é a pressão de vapor sobre o sólido (pressão de vapor de equilíbrio) e  $p$  é a pressão do vapor supersaturado, e  $\Omega$  é o volume atômico. Uma outra maneira de escrever a Eq. 1 é

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln [1 + S] \quad (2)$$

onde  $S$  é a supersaturação de vapor, definida por  $(p - p_v)/p_v$ . Sem supersaturação,  $S=0$  e  $\Delta G_v = 0$ , de maneira que a nucleação é impossível. Em nosso exemplo,  $p > p_v$  e  $\Delta G_v$  é negativo, o que é consistente com o conceito de redução de energia. Simultaneamente à condensação, novas superfícies e interfaces são formadas. Isso resulta em um acréscimo da energia livre de superfície do sistema, dada por  $4\pi r^2 \gamma$ , onde  $\gamma$  é a energia interfacial sólido-vapor por unidade de área. A energia livre total de formação do núcleo é portanto dada por

$$\Delta G = (4/3)\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (3)$$

A minimização de  $\Delta G$  com respeito a  $r$ , ou seja  $d(\Delta G)/dr = 0$ , resulta em um tamanho de equilíbrio  $r$  igual a  $r^*$ , e  $r^* = -2\gamma/\Delta G$ . A substituição deste na Eq. 3 resulta em  $\Delta G = 16\pi\gamma^3/3(\Delta G_v)^2$ . As quantidades  $r^*$  e  $\Delta G^*$  são mostradas na Fig. 1, onde fica evidente que  $\Delta G^*$  representa uma energia de barreira para o processo de nucleação<sup>\*\*\*</sup>. Se um cluster sólido tipo esférico de átomos forma-se momentaneamente por alguma flutuação termodinâmica, mas com raio menor  $r^*$ , o cluster será instável e irá encolher

<sup>§§</sup> Para manter a notação usada anteriormente, os símbolos  $P_S$  e  $P_V$  do texto original foram substituídos respectivamente por  $p_v$  e  $p$ . Veja que o símbolo  $\omega$  está relacionado o  $J$  anteriormente usado.

<sup>\*\*\*</sup> É interessante consultar também a expressão de  $r^*$  do Smith, que aparece como função da razão  $(p/p_v)$ .

perdendo átomos. Clusters maiores que  $r^*$  ultrapassaram a barreira de energia para nucleação e são estáveis. Eles tendem a ficar maiores diminuindo a energia total do sistema.

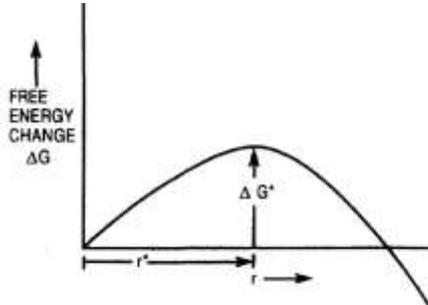


Fig. 1. Variação da energia livre em função do raio dos núcleos em crescimento.

A taxa de nucleação é essencialmente proporcional ao produto de três termos:

$$\dot{N} = N^* A^* \omega \quad (\text{núcleos/cm}^2 \cdot \text{s}) \quad (4)$$

$N^*$  é a concentração de equilíbrio (núcleos/cm<sup>2</sup>) de núcleos estáveis,  $\omega$  é a taxa de incidência de átomos (átomos/cm<sup>2</sup>-s) sobre o núcleo de área crítica  $A^*$  (cm<sup>2</sup>). Baseado em experiência prévia de associar a concentração provável de uma entidade com sua energia característica através de um fator de Boltzmann, é apropriado considerar

$$N^* = n_s e^{-\Delta G^*/kT}$$

onde  $n_s$  é a densidade de todos os possíveis sítios de nucleação. O fluxo de átomos incidente é igual ao produto da concentração de átomos de vapor e a velocidade na qual eles colidem com o núcleo.

Conforme pode ser demonstrado esse fluxo é efetivamente dado por  $\alpha(p - p_v)N_A / \sqrt{2\pi MRT}$ , onde  $M$  é a massa atômica  $N_A$  é o número de Avogadro, e  $\alpha$  é

a probabilidade de condensação<sup>†††</sup>. Como os átomos de gás incidem sobre a superfície esférica, a área do núcleo é simplesmente  $4\pi r^2$ . Combinando os termos obtemos:

$$\dot{N} = n_s e^{-\Delta G^*/kT} \cdot 4\pi r^2 \cdot \frac{\alpha(p - p_v)N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (5)$$

O termo mais importante nessa expressão é o fator exponencial. Ele contém  $\Delta G^*$ , o qual por sua vez é em última instância função de  $S$ . Quando a supersaturação de vapor é suficientemente pequena, a nucleação homogênea do gás é possível. Este fenômeno é problemático em processos de deposição química de vapor já que qualquer partícula sólida nucleada pode alojar-se e ser incorporada dentro dos filmes em crescimento, destruindo sua integridade. A nucleação heterogênea de filmes é um assunto mais complicado, já que outras interações estão presentes entre o depósito e o substrato. Os sítios de nucleação na superfície neste caso são quinas, degraus, deslocamentos, etc, os quais servem para estabilizar os núcleos de diferentes tamanhos. A teoria capilar será aplicada nos próximos capítulos para modelar processos de nucleação heterogêneos. No momento é suficiente dizer que quando  $\dot{N}$  é alta durante as deposições e muitos cristalitos irão nuclear e resultarão em filmes com fina granulação. Por outro lado, se a nucleação for suprimida, condições favoráveis à formação de poucos núcleos ou até mesmo um filme mono-cristalino são favorecidos.

### **Modelo de Crescimento por Ilhas<sup>†††</sup>**

O crescimento por ilhas é um modelo físico para deposição de filmes e deposição de vapores químicos. Considere uma situação onde os átomos são depositados numa superfície plana a um ritmo muito lento. O primeiro átomo depositado realiza um deslocamento aleatório na superfície. Eventualmente um segundo átomo é depositado e pode eventualmente encontrar o primeiro átomo, dado tempo suficiente. Uma vez que os dois átomos se encontram eles podem se ligar para formar uma partícula com uma massa maior e menor velocidade de deslocamento aleatório. Porque as partículas ligadas são

---

<sup>†††</sup> O texto do Ohring<sup>[a]</sup> define o símbolo  $\alpha$  como sticking coefficient. Preferimos usar probabilidade de condensação (pois o núcleo pode ser desfeito durante a deposição).

<sup>†††</sup> Traduzido de wikipedia [http://en.wikipedia.org/wiki/Island\\_growth](http://en.wikipedia.org/wiki/Island_growth)

agora mais estáveis e menos móveis do que antes, elas são chamadas de "ilha". Átomos subsequentes depositados sobre o substrato eventualmente encontram as ilhas e se ligam a elas, aumentando ainda mais seu tamanho e estabilidade. Finalmente a ilha pode crescer até ocupar todo o substrato com um grão único grande.

Se os átomos estiverem sendo depositados num ritmo mais acelerado, haverá muitos átomos presentes no substrato antes que sejam formadas quaisquer ilhas grandes estáveis. À medida que esses átomos se encontram, eles irão se ligar a seus vizinhos próximos antes de ter a oportunidade de migrar para uma ilha distante. Desta forma um grande número de ilhas separadas são formadas e podem crescer independentemente. Finalmente as ilhas separadas irão crescer para se tornar grãos no filme final.

O modelo de ilhas de crescimento é utilizado para explicar como as técnicas de deposição rápida (tais como sputtering) pode produzir filmes com muitos grãos orientados aleatoriamente, enquanto técnicas lentas deposição (como MBE) tendem a produzir maiores grãos com estrutura mais uniforme.

## 5.4 Estruturação

Durante a deposição de filmes, depois de formadas as ilhas, no processo de nucleação, essas ilhas crescem e começam a coalescer, formando ilhas maiores. Nesta etapa também as estruturas atômicas dos filmes começam a se definir. Um dos modelos qualitativos que descreve bem a estruturação dos filmes é o modelo de Movchan e Demchishin<sup>3</sup>. Nesse modelo o parâmetro mais importante é a relação entre a temperatura de crescimento e a temperatura de fusão do material depositado:

$$Z = \frac{T}{T_f}$$

onde os valores das temperaturas são expressos em Kelvin (K).

Dentro do modelo, o crescimento pode ser dividido em três zonas, as quais correspondem a estruturas semelhantes. A primeira ( $Z_1$ ), correspondente a temperaturas de crescimento baixas, os valores de  $Z$  estão entre 0 e 0,3 (Fig. XX). Nessa zona o

crescimento dá origem a estruturas amorfas que contém também espaços vazios (*voids*) em seu interior.

A zona  $Z_2$ , na faixa de temperaturas entre  $0,3 T_f$  e  $0,5T_f$ , corresponde a filmes cuja interface filme/substrato é composta por cristais muito pequenos. Ao longo da direção de crescimento esses cristalitos menores dão espaço a cristalitos maiores alongados na direção do crescimento, de maneira que existe tendência a formar uma morfologia colunar, à medida que a espessura dos filmes aumenta. A morfologia da superfície dos filmes nessa zona geralmente apresenta facetas.

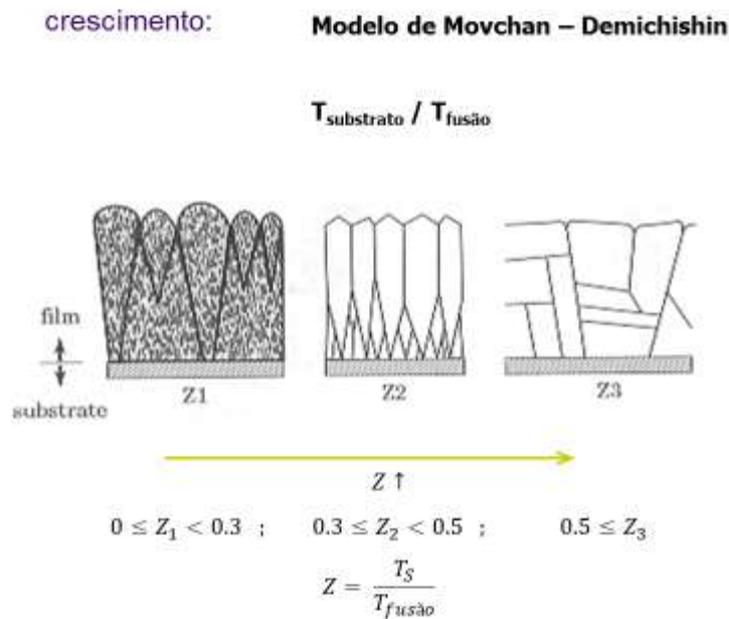


Fig. XX. Esquema de crescimento segundo zonas de temperatura do modelo de Movchan e Demichishin.

A zona  $Z_3$ , com temperaturas maiores que  $0,5T_f$ , compreende cristais grandes e superfícies mais planas. O processo de crescimento ocorre com altas comprimentos de difusão dos precursores, possibilitando o crescimento dos cristais.

Podemos entender as características apresentadas pelos filmes nesse esquema analisando a variação dos os comprimentos de difusão com a temperatura de crescimento, que foi feita anteriormente. Sumariamente, quanto maior a movimentação térmica das espécies na superfície durante a deposição, buscando uma condição de equilíbrio mais estável, maior a tendência a formar filmes mais compactos com cristalitos maiores, ou seja maior o tamanho final dos cristais presentes nos filmes.

### Importante:

A estrutura dos filmes formados muda fortemente com a quantidade de energia térmica disponível para os precursores durante o crescimento



A dependência forte da estrutura com a temperatura presente no modelo de Movchan e Demchishin de deposição é reflexo do fato de que os comprimentos de difusão das espécies que formarão o filme dependem fortemente da energia térmica  $kT$ . Em consequência o modelo aplica-se bem a filmes metálicos e filmes de óxidos produzidos por evaporação, processos nos quais as energias envolvidas são de origem térmica. Em contraposição, filmes produzidos por processos nos quais a energia dos átomos e moléculas que formam o filme é aumentada de alguma forma, em especial em processos que envolvem plasmas, nos quais as partículas são aceleradas pela presença de campos elétricos, apresentam um esquema diferente. A modelagem das deposições energéticas, proposta foi por Thornton<sup>1,4</sup>, e incluí uma nova ZT intermediária entre  $Z_1$  e  $Z_2$ . Nessa zona a tendência é produzir filmes compactos com cristalitos pequenos e estrutura colunar. Nesse tipo de crescimento a energia para difusão na superfície é proveniente em grande parte da energia cinética dos átomos e íons energéticos que colidem com a superfície.

crescimento:  
casos especiais



Alta  $\gamma_i$  - whiskers



Thornton  
Crescimento  
energético

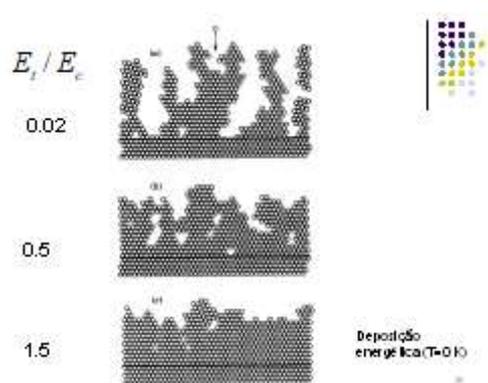
Fig. XY. Casos de crescimento especiais, não abrangidos pelo modelo de Movchan e Demchishin.

Outra condição de crescimento que foge aos padrões do modelo de Movchan e Demchishin é a formação de agulheiros (*wiskers*). Os *wiskers* são formados em condições nas quais existe uma preferência extrema pelo crescimento ao longo da direção vertical em oposição ao crescimento de filmes bidimensionais. Nessas condições a energia da

interface é elevada, e o evaporando não molha os substratos, dando origem a pontos de nucleação separados espacialmente. O processo de formação dos *wiskers* é favorecido ainda mais quando a chegada dos precursores é direcionada perpendicularmente aos substratos.

#### \* Deposição Energética

A estrutura dos filmes formados é fortemente dependente da relação entre a energia cinética de translação dos precursores que chegam e a energia de quimissorção destes com a superfície. Energias mais baixas tendem a produzir um crescimento no qual as moléculas ficam empilhadas na posição de chegada, produzindo uma grande quantidade de regiões defeituosas ocas nos filmes (*voids*), Figura XA (a). Quando os átomos que chegam apresentam energias maiores que a energia de quimissorção, a deposição é chamada de energética e a estrutura formada é mais compacta, Figura XA (c). Esse tipo de processo pode ocorrer em evaporações energéticas, na qual o fluxo de vapor emerge a grandes velocidades, ou mais comumente nas deposições por sputtering e descarga luminescente nos quais o campo elétrico provê a energia para aceleração das partículas.

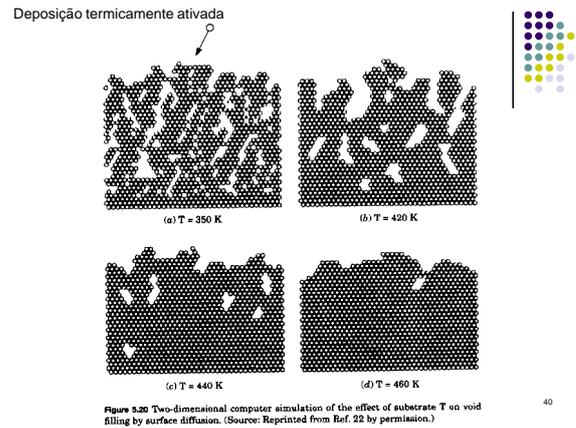


*Fig. XA Variação da estrutura do filme com a energia das espécies que chegam.*

#### \* Deposição termicamente ativada

As deposições energéticas, nas quais o substrato está geralmente frio e a energia extra provém das moléculas incidentes, contrasta com as deposições termicamente ativadas, nas quais a energia dos precursores não é grande, mas a temperatura do substrato pode prover a energia térmica necessária para a difusão superficial das partículas. Neste último processo, representado na Fig. XB, a partícula incidente apresenta baixa energia, e a energia térmica é fornecida pelo contato com a superfície de crescimento, a qual está aquecida. Quando a temperatura é baixa, Fig. XB(a), o filme cresce com uma densidade alta de espaços vazios, e à medida que o substrato é aquecido a frações significativas do ponto de fusão do material, o filme torna-se mais compacto Fig. XB(d). Nesse último

caso a mobilidade e o comprimento de difusão dos átomos que chegam na superfície é grande.



*Fig. XB Variação da estrutura do filme com a temperatura da superfície de crescimento.*

## Referências

1. Smith, D. L., *Thin Film Deposition*. McGraw-Hill: Boston, MA, 1995; p 616.
2. Ohring, M., *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press: London, 2002; p 794.
3. Movchan, B. A.; Demchishin, A. V., Study of the structure of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide, zirconium dioxide. *Fiz. metal. metalloved.* **1969**, 28, 653-660.
4. Thornton, J. A.; Hoffmann, D. W., STRESS-RELATED EFFECTS IN THIN FILMS. *Thin Solid Films* **1989**, 171, 5-31.