

Ciência e Tecnologia de Filmes Finos

Prof. José Humberto Dias da Silva - POSMAT / Unesp

Introdução / Motivação

O interesse pelo tema “Ciência e Tecnologia de Filmes Finos” advém de diferentes fatores. Primeiramente, em relação aos aspectos científicos podemos destacar o fato de que as superfícies e as interfaces apresentam grande complexidade, em especial quando tratamos de filmes sólidos. A morfologia e a energética envolvida para os 10^{15} átomos por cm^2 presentes em uma superfície ou uma interface sólida constituem-se um desafio para a ciência atual. Essa complexidade acontece mesmo considerando que a superfície é estática. Nos cristais pode haver considerável rearranjo na superfície para minimizar a energia superficial. Reconstrução das ligações químicas, defeitos, e rugosidade são comuns. Além disso, quando analisamos os processos de crescimento de filmes, temos que considerar também a dinâmica dos átomos que chegam na superfície e interagem. É um desafio formidável e me atrevo a dizer que, mesmo com a avalanche de informações geradas a partir do início deste milênio, ainda conhecemos muito pouco sobre esse aspecto do arranjo dos átomos na superfície dos filmes finos em crescimento .

A caracterização e as aplicações dos filmes finos também têm merecido interesse destacado. Em nossa missão de conhecer cada vez mais, para ter maior controle sobre os filmes crescidos, as novas e as antigas e bem fundamentadas técnicas de caracterização desempenham papel central. Só para citar um dos aspectos básicos, a ampliação do nosso sentido visual sobre essas superfícies e interfaces foi possibilitada pelo desenvolvimento das microscopias. A microscopia de varredura por tunelamento (STM do inglês) vem permitindo o mapeamento com resolução sub-atômica das superfícies de interesse. Muito se conseguiu entender nos últimos anos usando essa técnica. As microscopias eletrônicas também se popularizaram e são comuns hoje os microscópios com resolução subatômica, e com sistema de análise química acoplado, permitindo não só a identificação morfológica mas também a composicional e energética das amostras analisadas. Há outras técnicas importantes de caracterização, tais como aquelas que envolvem absorção e difração de raios-X, emissão de fotoelétrons, técnicas ópticas, e tantas outras.

As aplicações dos filmes finos e multicamadas têm sido enormes, e vêm sofrendo ampliação considerável há décadas, e apresenta tendência de crescimento ¹⁻³. O uso de filmes finos abrange desde a produção de chips de computadores, tablets e celulares, passando pela produção de lasers e LEDs, células fotovoltaicas, e filtros ópticos, nos quais se aplica prioritariamente materiais semicondutores e isolantes, até os discos rígidos para armazenamento de informações, baseados em filmes metálicos, os recobrimentos com materiais biocompatíveis de superfícies de implantes e muitos outros.

Esta disciplina terá como tema central o estudo do crescimento de filmes finos e a caracterização de suas propriedades físicas e químicas. Alguns métodos de crescimento serão abordados e o entendimento dos processos envolvidos será privilegiado. A escolha de quais

métodos serão abordados entre tantos outros possíveis terá como motivação principal a abrangência das aplicações e o interesse do grupo de estudantes de cada turma.

Na sequência passamos a uma breve análise de aplicações selecionadas e os métodos de produção de filmes, a qual servirá como motivação para o estudo da disciplina.

Algumas Aplicações de Filmes Finos

Aplicações mecânicas

Os filmes finos podem ser utilizados para recobrimento de superfícies. Esses recobrimentos têm diversos objetivos. (i) Podem deixar as superfícies menos susceptíveis a riscos, como nas superfícies de displays e celulares (Fig.A). (ii) Podem servir para aumentar a dureza e a resistência mecânica à fricção como nos recobrimentos utilizados em superfícies de ferramentas de corte (Fig.B). Neste caso podem ser aplicadas camadas diamantadas como mostra a micrografia da Fig.C, na qual podem ser vistos cristaltos de diamante crescidos por deposição de vapores químicos ativados por plasma (PECVD). Os recobrimentos também podem ter função de proteção química e integração de biomateriais, como os utilizados para recobrimentos de implantes ósseos. O recobrimento da superfície de implantes ósseos com filmes de TiO_2 e/ou hidroxi-apatita (fosfato de cálcio) facilita a integração óssea e previne o ataque químico dos fluidos corpóreos ao metal dos implantes.



Fig. A Superfície de display recoberta com camada protetora.

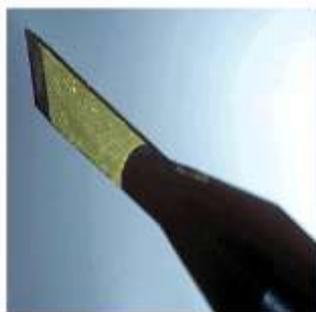


Fig. B Superfície de ferramenta de corte recoberta com filme protetor.

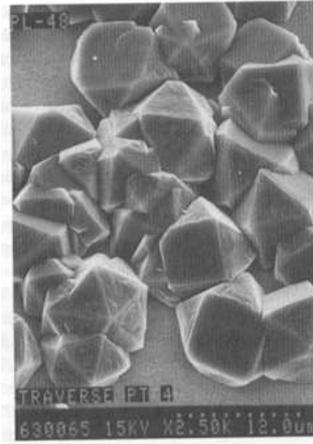


Fig. C Cristalitos de diamante crescidos em superfície de ferramenta de corte.

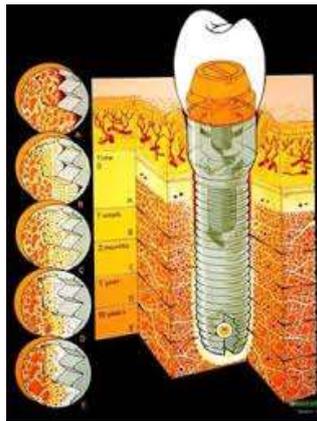


Fig. D Pino utilizado em implante dentário. O recobrimento da superfície com filmes de TiO₂ e ou hidroxiapatita (fosfato de cálcio) facilita a integração óssea e previne o ataque químico dos fluidos corpóreos ao metal dos implantes.

Aplicações ópticas

Os filmes finos são úteis em diversas aplicações ópticas. O recobrimento com camadas metálicas de superfícies de espelhos de alta precisão de telescópios, Fig. E, é feito por evaporação térmica.



Fig.E Superfícies de espelhos de alta precisão usados em telescópios.

Filmes finos não metálicos também podem ser utilizados para depositar camadas que refletem determinadas faixas de comprimentos de onda. Baseiam-se em combinações de filmes de diferentes espessuras e índices de refração, conforme ilustra a Fig. F. Quando os caminhos l_A e l_B diferem exatamente por um comprimento de onda há interferência construtiva, e a camada tem um máximo de refletância nesse comprimento de onda. Quando combinadas da maneira adequada essas camadas, ou mesmo filmes únicos sobre determinados substratos podem produzir o efeito contrário: camadas anti-refletoras podem ser criadas para recobrir superfícies de células fotovoltaicas, displays, câmeras e óculos, com o intuito de deixar entrar o máximo e refletir o mínimo de luz em determinada faixa de comprimentos de onda.

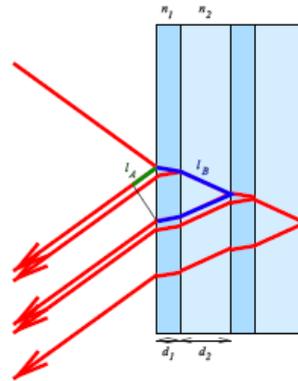


Fig. F (a) Edifício com janelas anti-refletoras não metálicas. (b) Esquema das reflexões em superfícies anti-refletoras não metálicas.

Aplicações eletrônicas

O transistor, constituinte fundamental dos circuitos eletrônicos atuais foi inventado a partir de materiais volumétricos. O primeiro transistor, construído em 1951, tinha dimensão de poucos centímetros (Fig. G(a)). Sua construção e a teoria de sua operação garantiu aos inventores o prêmio Nobel de Física (1956). Sua evolução para utilização em circuitos integrados deu-se a partir da miniaturização. Atualmente um processador comum i7, fabricado pela empresa Intel, utiliza 3 bilhões de transistores. A tendência de crescimento desse número para as novas gerações de processadores é grande. O papel dos filmes finos tem sido fundamental para a integração e miniaturização dos circuitos, e deu-se a partir criação de transistores de filmes finos cujo esquema é mostrado na Fig.G(b). A evolução e integração dos transistores de filmes finos possibilitaram o aparecimento dos computadores pessoais na década de 1970, dos telefones celulares na década de 1990, e dos tablets e smartphones atuais.



Transistor de Filme Fino

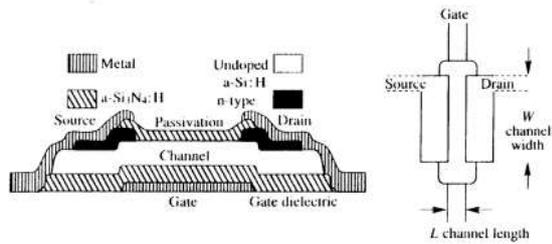


Fig. G(a) Primeiro transistor, construído pelos cientistas J.Bardeen, W.Shockley, W.Brattain. (b) Transistor de filme fino constituído por filmes semicondutores de Si:H, filmes isolantes de SiN:H e contatos metálicos.

Além do processamento de sinais eletrônicos, a combinação de diferentes camadas de filmes finos vem sendo utilizada na geração e recepção de sinais utilizados em comunicações ópticas. Na Fig.H(a) vê-se um laser miniatura de alta potência emitindo luz através do buraco de uma agulha. Na Fig.H(b) encontra-se o esquema de um laser azul de cavidade vertical. Sua região ativa constitui-se de um conjunto de 14 camadas de InGaN/GaN com espessuras de 2,5 e 7,5 nm respectivamente. O fato de que a cavidade é vertical facilita a integração: um conjunto grande pode ser montado em uma única lâmina, colocando os lasers lado a lado em uma arranjo bidimensional de alta integração. Este pode ser utilizado para transmitir o sinal para um feixe de fibras ópticas, ou para gerar um display de alta resolução e altíssimo brilho.

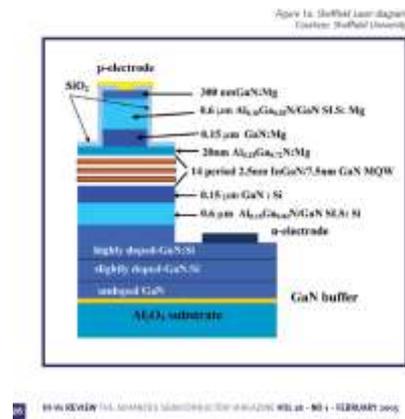


Fig. H(a) Laser azul miniatura emitindo através do buraco de uma agulha. H(b) Esquema do laser azul de cavidade vertical criado por pesquisadores da Universidade de Sheffield.

Filmes finos também são amplamente utilizados em geração de energia. Para citar duas dessas aplicações mencionamos a hidrólise da água para produção de H_2 e O_2 ⁴, e a energia fotovoltaica, ambas a partir da interação da luz do Sol com filmes finos semicondutores. Na Fig. I apresenta-se a aplicação dos filmes finos em células CIGS.

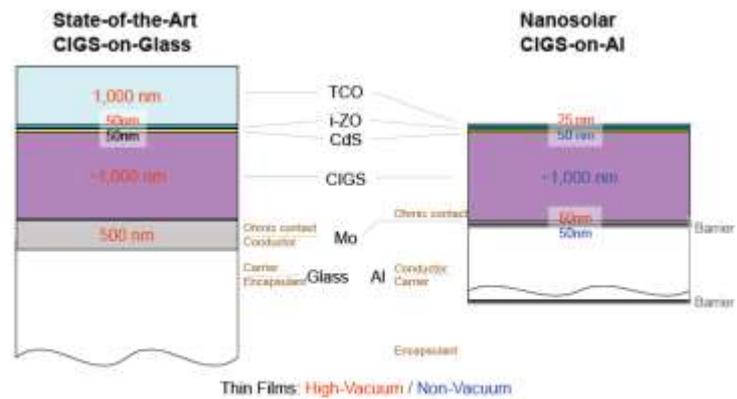


Figure 4: Comparison of State-of-the-Art CIGS versus Nanosolar's CIGS-on-Aluminum. Thickness numbers in red indicate depositions using a high-vacuum deposition technique. The state-of-the-art stack requires close to 3000nm of high-vacuum processing whereas Nanosolar's stack requires less than a tenth of that.

Fig. 1(a) Instalação de conjunto de painéis fotovoltaicos para geração de energia. (b) Esquema das camadas usadas nas células fotovoltaicas do tipo "CIGS".

Neste ponto, desafio o leitor a lembrar-se de outras aplicações dos filmes finos. Há muitas!

Essa ampla gama de aplicações é permeada pelo interesse científico dos processos que ocorrem nos filmes finos e, mais diretamente pelos interesses tecnológicos e econômicos ligados a elas. A presente disciplina é um espaço adequado para discutirmos e aprofundarmos o entendimento sobre esses temas. Vamos a ela!

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. Sarkar, J., *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*. Elsevier: Oxford, UK, 2014; p 603.
4. Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D., TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* **2008**, 63 (12), 515-582. [doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001]