

Processo de Deposição de Filmes Finos

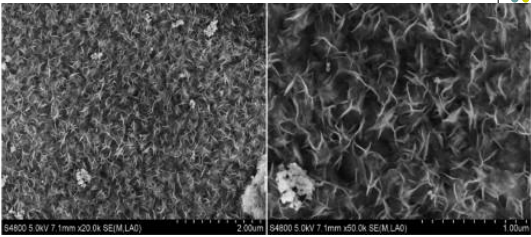
(Parte 2)

Prof. José Humberto Dias da Silva
POSMAT – Unesp

Na aula anterior (5.1)

2

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

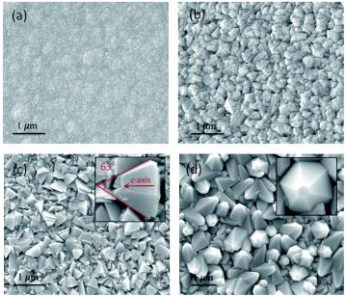


ZnO:Co – solvothermal – óxidos magnéticos

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

3

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

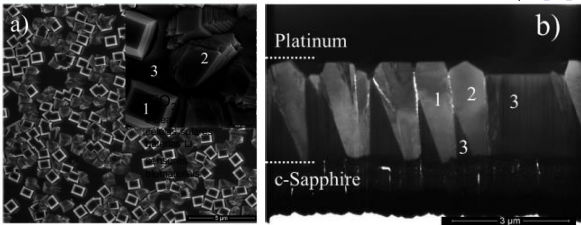


ZnO - CVD – células fotovoltaicas

DOI: 10.1039/c5ta00446b

4

Filmes Finos – Diferentes Morfologias



Favoring the Reactivity of TiO₂ Films with Ideal Arrangement of Anatase and Rutile Crystallites

†Jari S. Brandt,^{1,2} Daniel G. Stroppa,³ Paulo N. Lisboa-Filho,³ José H. D. da Silva,⁴ and André A. Pasa²

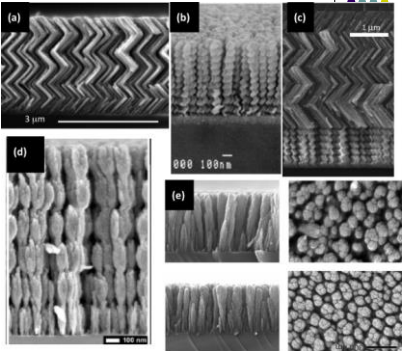
TiO₂
Sputtering
fotocatálise
células solares
sensores
biomateriais

DOI: 10.1021/acsam.8b02171

5

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

TiO₂
e-beam
células solares
baterias Li
sensores
biomateriais



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

Angeli Barreira, Ana Barros, Agostino R. Gonçalves, Elton P. R. Ribeiro, Polymers

Fig. 2.3. Selected SEM micrographs of CVD-synthesized TiO₂ thin films obtained by varying the substrate during deposition. Cross-sectional SEM images of (a) zig-zag microstructures obtained by back and forth alternate heating of the substrate (100 °C), (b) spiral microstructures obtained by continuous rotational rotation (360 °C), (c) spiral microstructures obtained by continuous rotational rotation (360 °C), (d) zig-zag microstructures obtained by continuous rotational rotation (360 °C), and (e) zig-zag microstructures obtained by continuous rotational rotation (360 °C).

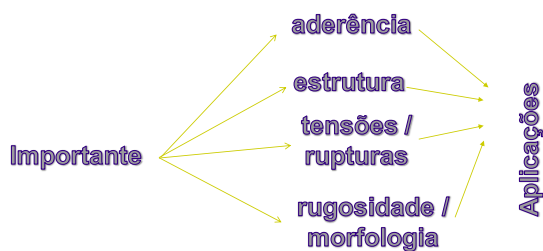
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003>

Por que os filmes finos apresentam diferentes morfologias?

=> Vamos estudar os principais mecanismos envolvidos no crescimento

R: Por que há diferentes mecanismos envolvidos no crescimento

Formação de Filmes



Etapas da deposição de filmes:

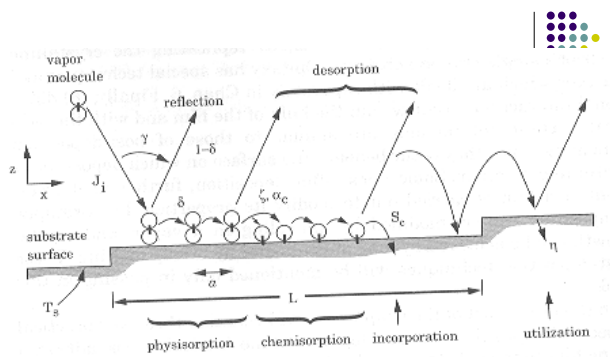
0. geração
1. Adsorção
2. Difusão na superfície
3. Incorporação
4. Nucleação
5. Estruturação e morfologia
6. Difusão de Fase Sólida entre o filme e o substrato

Aula passada (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

1. adsorção

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

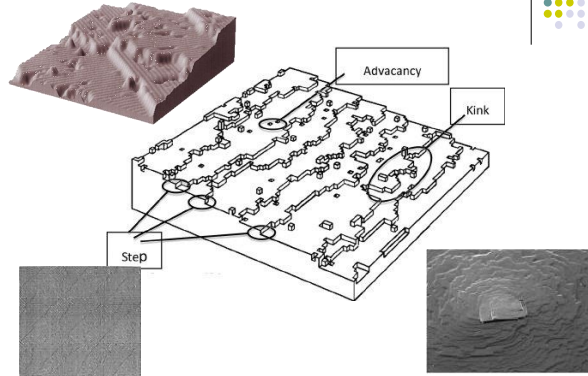


Coeficientes do Crescimento

- 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

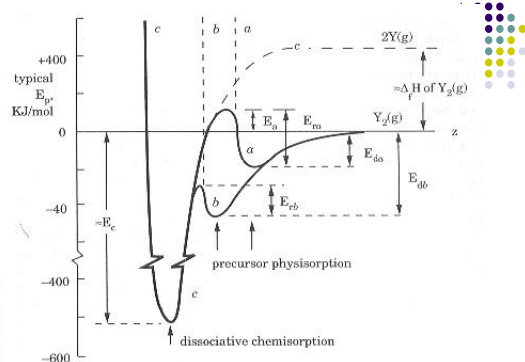
14

Complexidade das superfícies

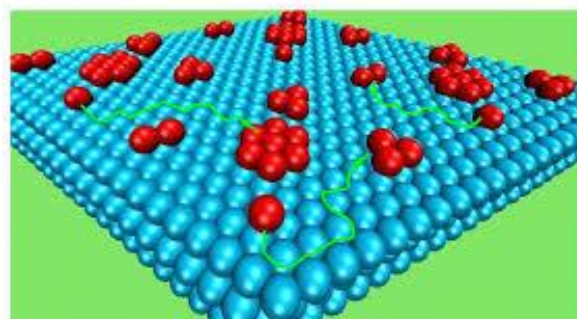


Modelo de quimisorção dissociativa

16



Adsorção (fisorção) ↔ Ligação (quimisorção)



18

- 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)

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

Tempo de permanência de uma molécula na superfície

$$\tau_o \cong 10^{-13} s$$

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)

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

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

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

constante de reação

n_s = número de sítios ocupados / cm²

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

Θ = taxa de ocupação

R_r **Taxa de reação com a superfície**

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

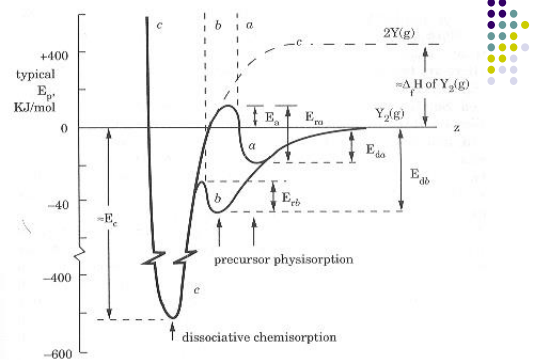
J_i = **fluxo incidente**

δ = **fração adsorvida**

k_d = **taxa de dessorção**

k_r = **taxa de reação**

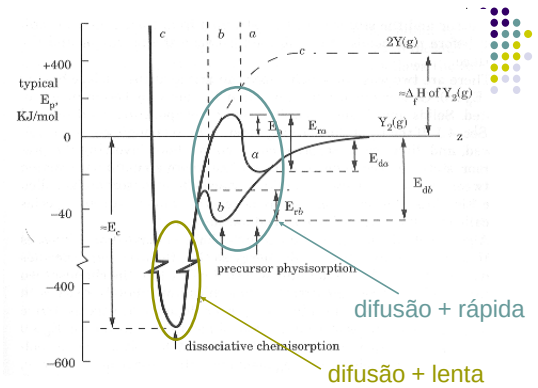
ζ = **probabilidade de reação de quimisorção**



Adsorção (fisorção) ↔ Ligação (quimisorção)

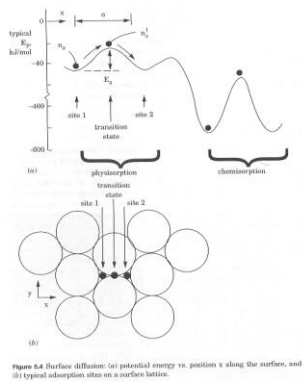
2. difusão

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



25

Adsorção (fisorção) ↔ Ligação (quimisorção)



comprimento de difusão na superfície (cm)

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os} n_o}{J_r}} \cdot e^{-E_s / 2RT}$$

regime de soterramento (burial)

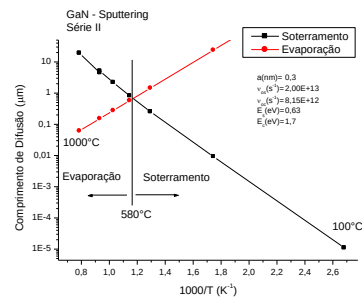
comprimento de difusão na superfície (cm)

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os}}{v_{oc}}} \cdot e^{(E_c - E_s) / 2RT}$$

regime de desorção (evaporação)

Mostrar simulação do programa do Douglas, para os regimes burial e evaporação

Exemplo



Hoje Aula (5.2):

Geracão

- 0.
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

Etapas da deposição de filmes:

nucleação

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

- Agregação inicial na superfície do substrato

Gómez-Rodrigues et al. (PRL-V76,799,1996)

Mobilidade atômica - nucleação

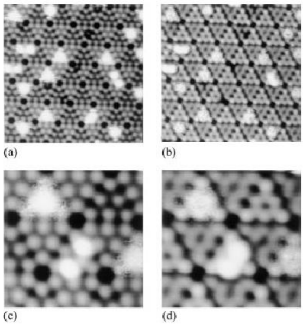
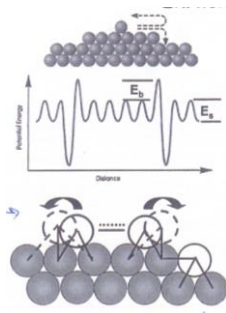


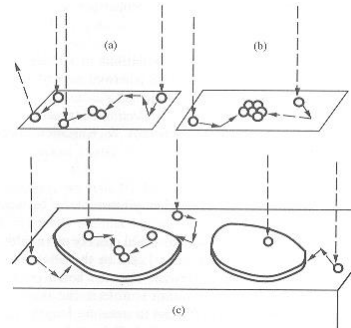
FIG. 1. Filled and empty state STM images of 0.01 ML Pb on Si(111)-(7×7) measured at room temperature. The scanning areas are 16.25 × 16.25 nm² [(a) and (b)] and 6.0 × 6.0 nm² [(c) and (d)]. Sample voltages are +2 V [(a) and (c)] and -2 V [(b) and (d)]. Tunnel current is 0.2 nA for all images.

Difusão superficial - barreira de Schoebel-Ertlich



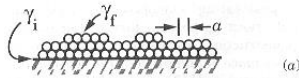
37

Esquema:
adsorção – difusão -
nucleação – incorporação – formação de platôs

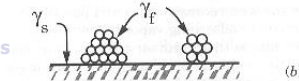


Regimes de crescimento

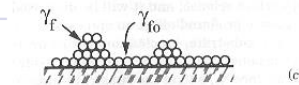
Van der Merwe –
camada por camada



Volmer Weber – ilhas



Stranski-Krastanov –
intermediário: ilhas
sobre camadas

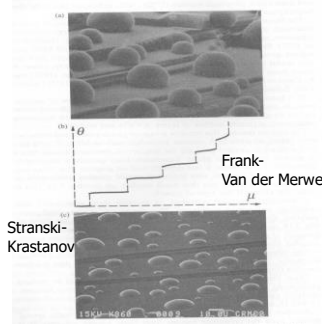


γ- tensão superficial (J/m²)

39

Volmer - Weber

Pb/Grafite



Stranski-
Krastranov

Pb/Ge(111)

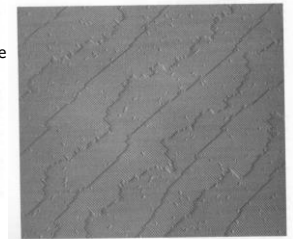
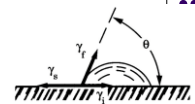
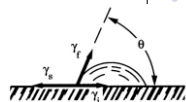


Fig. 1.1. [110] steps on a (001) vicinal silicon face. Terrace width: about 100 Å. Note the alternation of steps of different roughness, which will be explained in chapter 9. Experimental technique: scanning tunneling microscopy (STM) (Lagally et al. 1998, with the kind permission of the authors).

Nucleação 3D - Modelo capilar



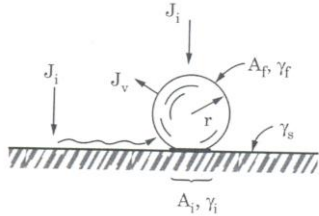
- Importância da tensão superficial

$$\gamma_s \leftrightarrow \gamma_i + \gamma_f \cos(\theta)$$

**Crescimento de gotas em
superfícies – raio crítico**

42

$$\mu_v - \mu_c = RT \ln \frac{p}{p_v} = RT \ln \frac{J}{J_v}$$



$$\Delta G = -(\mu_v - \mu_c) \frac{V}{V_{mc}} + \gamma_f A_f$$

$$\Delta G = -RT \ln(p/p_v) \left(\frac{4/3 \pi r^3}{V_{mc}} \right) + \gamma_f 4\pi r^2$$

Modelo capilar – Raio crítico

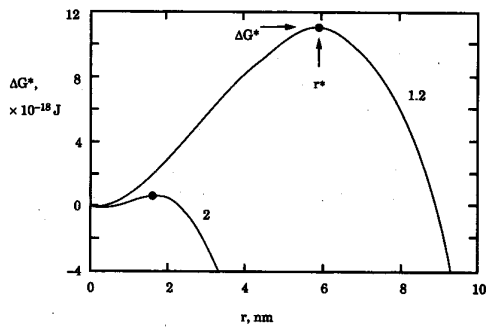


Figure 5.10 Classical nucleation behavior of water for two values of the supersaturation ratio (* denotes critical-cluster condition).

Raio crítico

$$r^* = \frac{2\gamma_f}{\left(\frac{RT}{V_{mc}} \right) \cdot \ln \left(\frac{p}{p_v} \right)}$$

Energia de Gibbs do Núcleo Crítico

$$\Delta G^* = \frac{(16/3)\pi\gamma_f^3}{\left(\frac{RT}{V_{mc}} \right) \cdot \ln \left(\frac{p}{p_v} \right)}$$

Sítios especiais

- Possível: existência de sítios especiais mais ativos para adsorção – crescimento preferencial

Exemplo: Diamante sobre Si.
 Rugosidade da superfície => papel importante na nucleação
 em torno de **sítios especiais** favoráveis

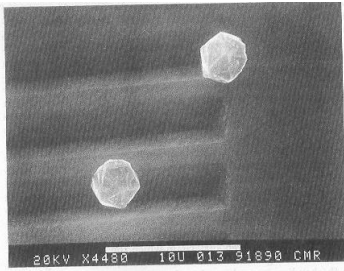
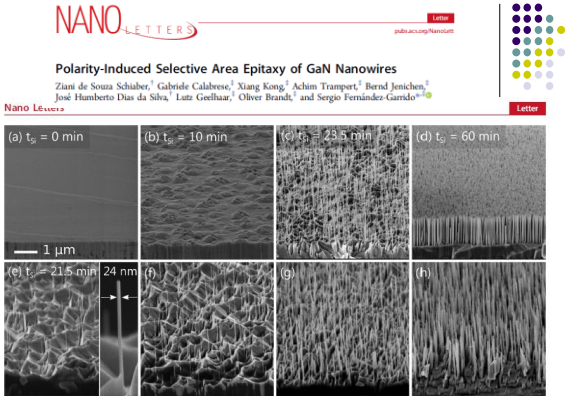
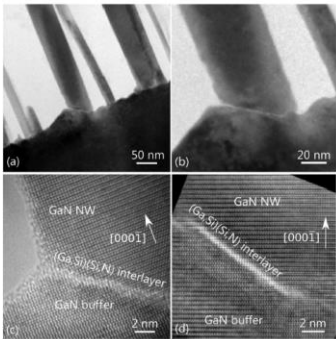


Figure 5.2 SEM photograph of two diamond nuclei growing on a patterned single-crystal Si substrate. The CVD of diamond from 1% CH₄ in H₂ at 4000 Pa was activated by a ~2000° C Ta filament positioned 8 mm above the 900–1000° C substrate. (Previously unpublished photo courtesy of Paul A. Denning from the laboratory of David A. Stevenson, Stanford University.)



50



51

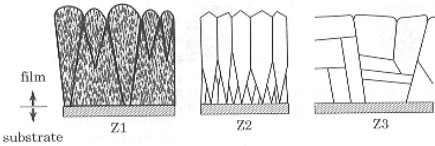
Etapas da deposição de filmes:

5. estruturação

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

crescimento: **Modelo de Movchan – Demichishin**

$$T_{\text{substrato}} / T_{\text{fusão}}$$



$$0 \leq Z_1 < 0.3 ; \quad 0.3 \leq Z_2 < 0.5 ; \quad 0.5 \leq Z_3$$

$$Z = \frac{T_s}{T_{\text{fusão}}}$$

Importante:

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

54

Deposição termicamente ativada

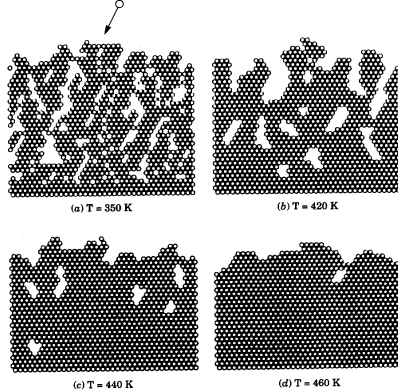
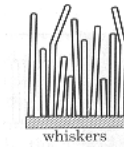


Figure 5.20 Two-dimensional computer simulation of the effect of substrate T on void filling by surface diffusion. (Source: Reprinted from Ref. 22 by permission.)

55

crescimento:
casos especiais

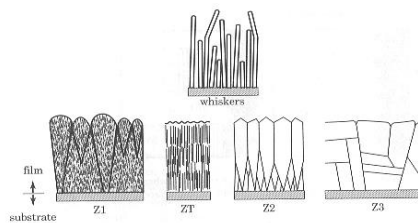


Alta γ_1 - whiskers



Thornton
Crescimento
energético

Crescimento resumo:



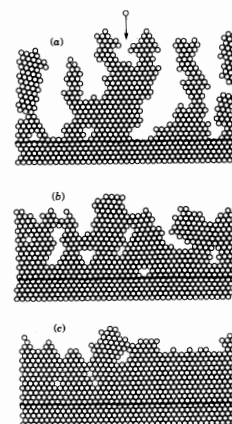
crescimento compacto => $T_{\text{Substrato}} / T_{\text{fusão}}$ - estrutura

$$E_t / E_c$$

0.02

0.5

1.5



Deposição
energética ($T=0$ K)

58

Deposições com acréscimo energético:

A estrutura depende da distribuição de energias* das partículas energéticas que chegam ao filme em crescimento

* muito acima da energias térmicas
=> em geral de natureza elétrica
exemplo típico: sputtering

59

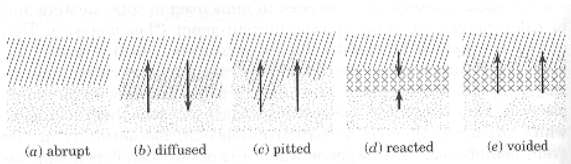
Etapas da deposição de filmes:

6. difusão de fase sólida

=> após o término da deposição pode haver difusão de espécies na interface filme - substrato

difusão (de fase sólida)

posterior / entre o filme e o substrato



61

difusão (de fase sólida)

posterior / entre o filme e o substrato

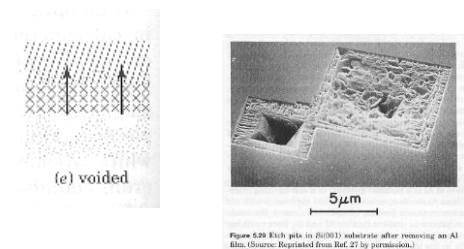
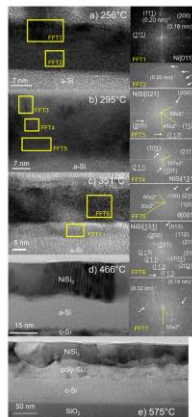


Figure 5.28 Etch pits in Si(001) substrate after removing an Al film. (Source: Reprinted from Ref. 27 by permission.)

62

Filme Ni / filme a-Si

- Difusão sólida, diferentes temperaturas
- P. T. Tremblay et al. J. Vac. Sci. Technol. B 31(5), 051213-1, 2013.



63

172405-3 Abbas et al.

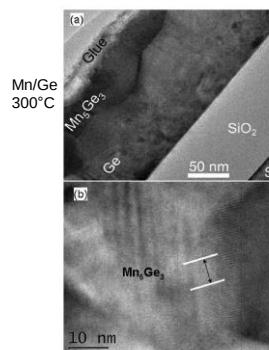


FIG. 4. TEM cross-section views of the sample annealed up to 300 °C: (a) large view and (b) high resolution image of a Mn_3Ge_3 grain.

Appl. Phys. Lett. 103, 172405 (2013)

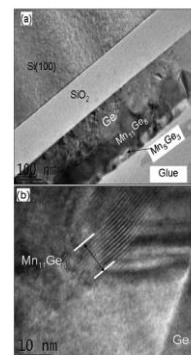


FIG. 5. TEM cross-section views of the sample annealed up to 350 °C: (a) large view and (b) high resolution image obtained between Ge and Mn_3Ge_3 .

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

Exercícios – Cap. 5

66

Problema – 5.1 Smith

- Uma molécula tem coeficiente de condensação $\alpha_c = 0.2$ para deposição de um filme em sua própria fase sólida. Para esta molécula quais são os valores máximo e mínimo dos coeficientes de crescimento? (δ , S_c , η , γ)

67

- Ex. Lista 5.2 (difusão)
- Ex. Lista 5.14 (dedução da Eq. R_r e ζ)

- Ex. Lista 5.2 (difusão)

- Ex. Lista 5.14 (dedução da Eq. R_r e ζ)

Algumas animações sobre crescimento

- ALD
<https://www.youtube.com/watch?v=HUsOMnV65jk>

71

