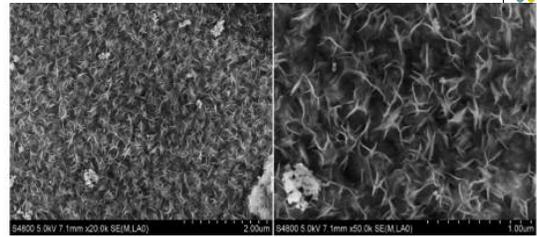


Processo de Deposição de Filmes Finos

Prof. José Humberto Dias da Silva
 POSMAT – Unesp

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

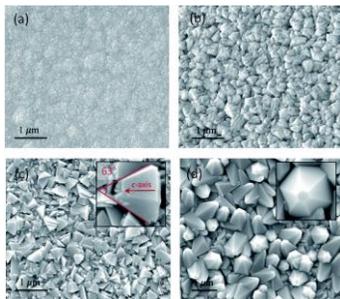


ZnO :Co – solvothermal - óxidos magnéticos

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

2

Filmes Finos – Diferentes Morfologias



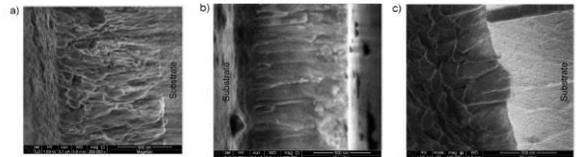
ZnO - CVD – células fotovoltaicas

DOI: 10.1039/c5ta00446b

3

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

Temperatura de deposição



GaN sputtering – LEDs azuis - uv

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



Effects of substrate temperature, substrate orientation, and energetic atomic collisions on the structure of GaN films grown by reactive sputtering

Ziani S. Schaber, Douglas M. G. Leite, José R. R. Borbeto, Paulo N. Lisboa-Filho, and José H. D. da Silva

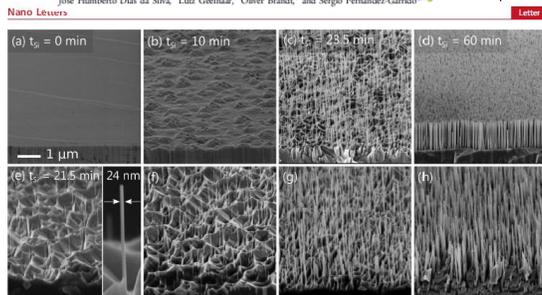
Citation: J. Appl. Phys. 114, 183515 (2013); doi: 10.1063/1.4828873

4

NANO LETTERS

Polarity-Induced Selective Area Epitaxy of GaN Nanowires

Ziani de Souza Schaber,¹ Gabriele Calabrese,¹ Xiang Kong,¹ Achim Trampert,¹ Bernd Jenichen,¹ José Humberto Dias da Silva,¹ Luis Gosálvez,² Oliver Brandt,¹ and Sergio Fernández-Garrido^{1,2}



5

Filmes Finos – Diferentes Morfologias

TiO₂ / Si(100)
 Sputtering fotocatalise células solares sensores biomateriais

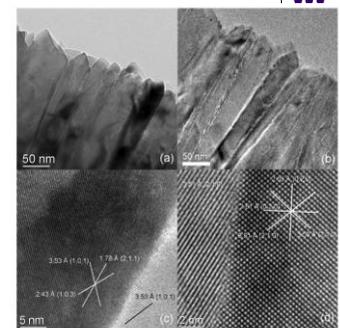


FIG. 1. Transmission electron microscopy of films deposited onto Si(100) sites using different O₂ gas flow conditions. (a) Interrupted O₂ flow

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

João L. J. Pereira, Paulo N. Lisboa-Filho, Jean-Alexis Vanhulst, Ian S. Barral, André A. Páez et al.

Citation: J. Appl. Phys. 111, 113102 (2012); doi: 10.1063/1.3654334

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

6



13

Nucleação, Crescimento e Evolução Estrutural de Filmes Finos

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

De que depende a interação átomo/molécula ↔ superfície



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

15

Principais etapas do crescimento



16

6 etapas



17

Etapas da deposição de filmes:

0. geração

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

Etapas da deposição de filmes:



1. adsorção

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

Etapas da deposição de filmes:



2. difusão na superfície

=> átomos movimentam-se entre os sítios superficiais

Etapas da deposição de filmes:



3. incorporação

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

Etapas da deposição de filmes:



4. nucleação

=> átomos adsorvidos encontram-se e estabelecem ligações

Etapas da deposição de filmes:



5. estruturação

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

Etapas da deposição de filmes:



6. difusão de fase sólida

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

Etapas da deposição de filmes:

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

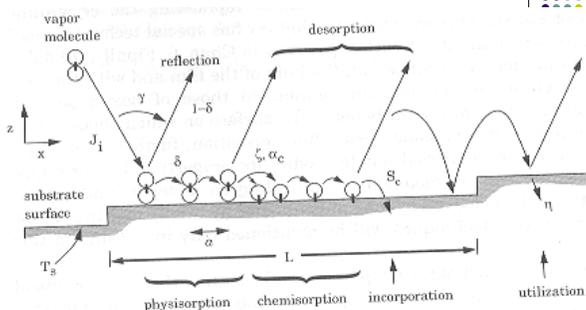
Hoje (Aula 5.1):

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

Detalhes de cada etapa...

1. adsorção

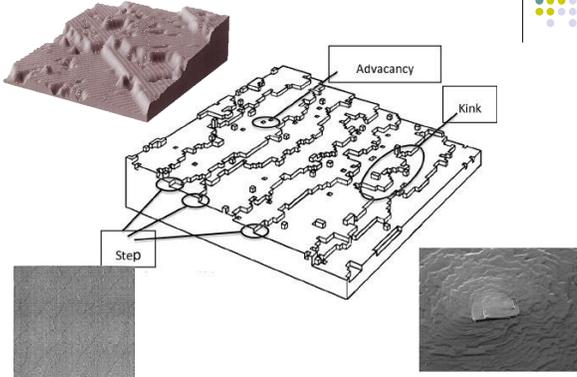
- átomos e moléculas chegam na superfície e interagem
parte adsorve na superfície



Coefficientes do Crescimento

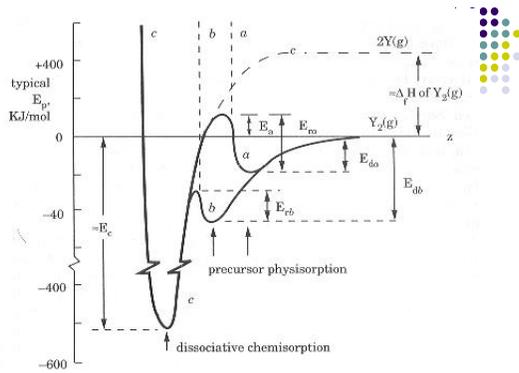
- δ - probabilidade de armadilhamento
- $1-\delta$ - probabilidade de reflexão
- α_c - coeficiente de condensação (quimisorção)
- ζ - probabilidade de reação de quimisorção
- S_c - coeficiente de aderência ("sticking coefficient")
- η - coeficiente de utilização

Complexidade das superfícies



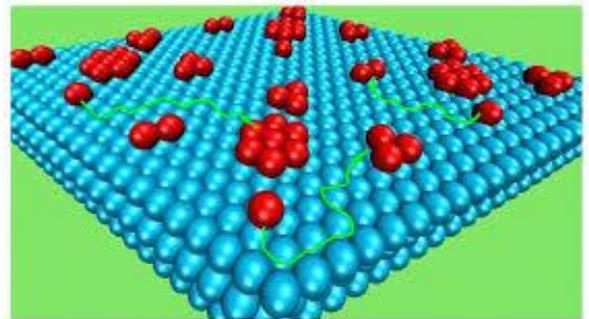
Modelo de quimissorção dissociativa

32



Adsorção (fisorção) ↔ Ligação (quimissorção)

34



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

X

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

35

- Eley-Rideau → reação direta (trajetória c)

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

36



$$R_i = k_i n_s = k_i n_{s0} \Theta$$



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

Tempo de permanência de uma molécula na superfície

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

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

37

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

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

constante (da taxa) de reação

n_s = número de sítios ocupados / cm²

n_{s0} = número de sítios na superfície / cm²

Θ = taxa de ocupação

R_r **Taxa de reação com a superfície**

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

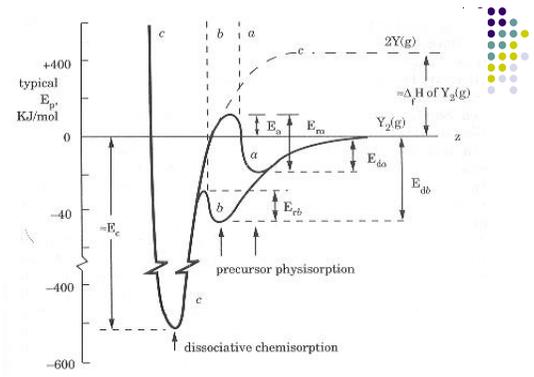
J_i = fluxo incidente

δ = fração adsorvida

k_d = taxa de desorção

k_r = taxa de reação

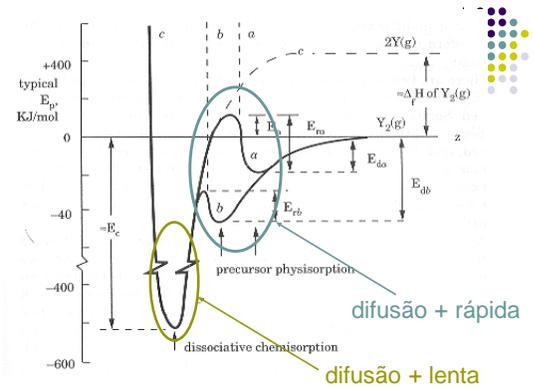
ζ = probabilidade de quimisorção



Adsorção (fisorção) ↔ Ligação (quimisorção)

2. difusão

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



41

Adsorção (fisorção) ↔ Ligação (quimisorção)

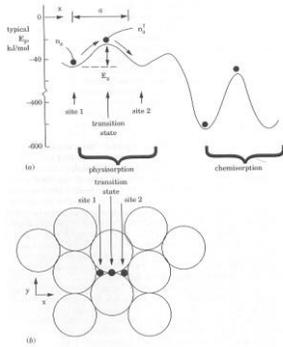
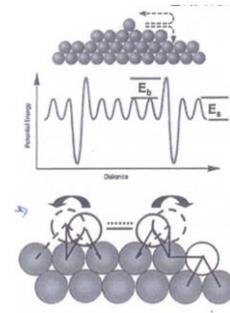


Figure 8.4 Surface diffusion: (a) potential energy vs. position x along the surface, and (b) typical adsorption sites on a surface lattice.

Difusão superficial - barreira de Schoebel-Erlich



44

comprimento de difusão na superfície (cm)

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

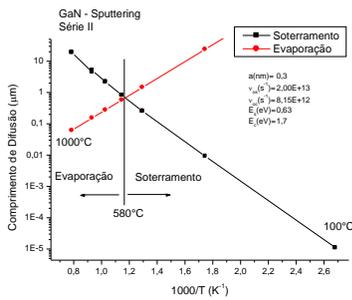
regime de soterramento (burial)

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)

Exemplo



Incorporação



$$R_i = k_i n_s = k_i n_{s0} \Theta$$

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

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

constante (de taxa) de reação

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

50

Exemplos de crescimento Ex: Filmes de Si por CVD

1. CVD (Deposição de Vapor Químico)

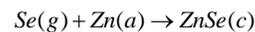
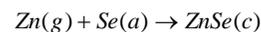
- (a) Vapores supridos adsorvem como moléculas
- (b) Moléculas sofrem reações que quebram suas ligações.
- (c) Ligações quebradas formam novas ligações com a superfície do filme.
- $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \dots \rightarrow \text{SiH}_4(\text{a}) \rightarrow \text{Si}(\text{c}) + 2\text{H}_2(\text{g})$

(a) = adsorvido (b) = condensado (g) = gás / vapor

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

2. Deposição de Compostos

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



Proxima Aula (5.2):

Geração

- 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