



INSTITUTO  
TECNOLÓGICO  
DE AERONÁUTICA



[www.lpp.ita.br](http://www.lpp.ita.br)

[www.ita.br](http://www.ita.br)

# MT-203

## Ciência e Tecnologia de Filmes Finos

Prof. Douglas M G Leite

[leite@ita.br](mailto:leite@ita.br)

Sala LPP-203

[www.lpp.ita.br/leite](http://www.lpp.ita.br/leite)

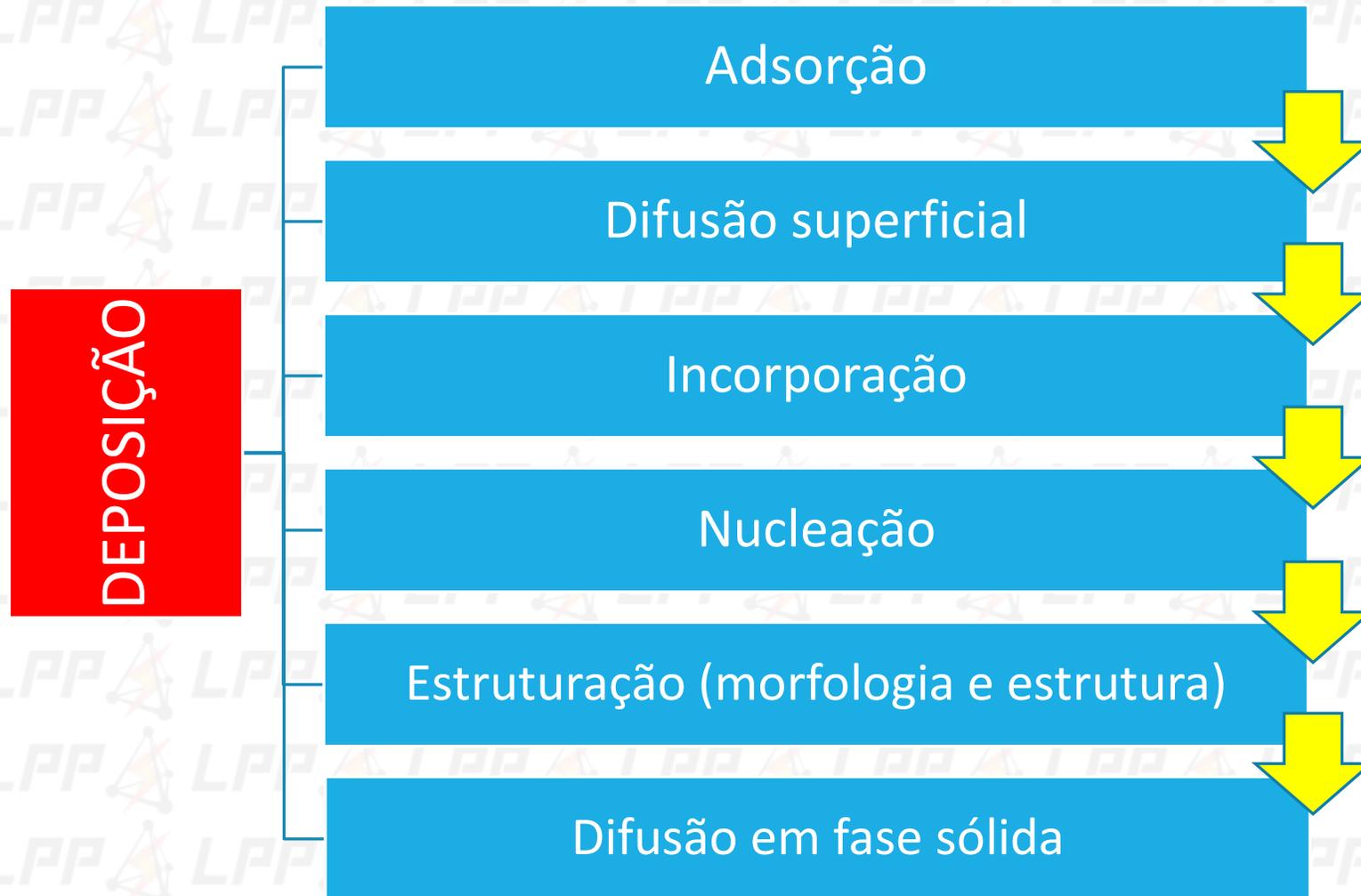
# Aula 04 – Deposição – parte 1

- Etapas do processo de deposição
- Adsorção
- Difusão superficial
- Comprimento de Difusão
- Nucleação
- Tensão Superficial

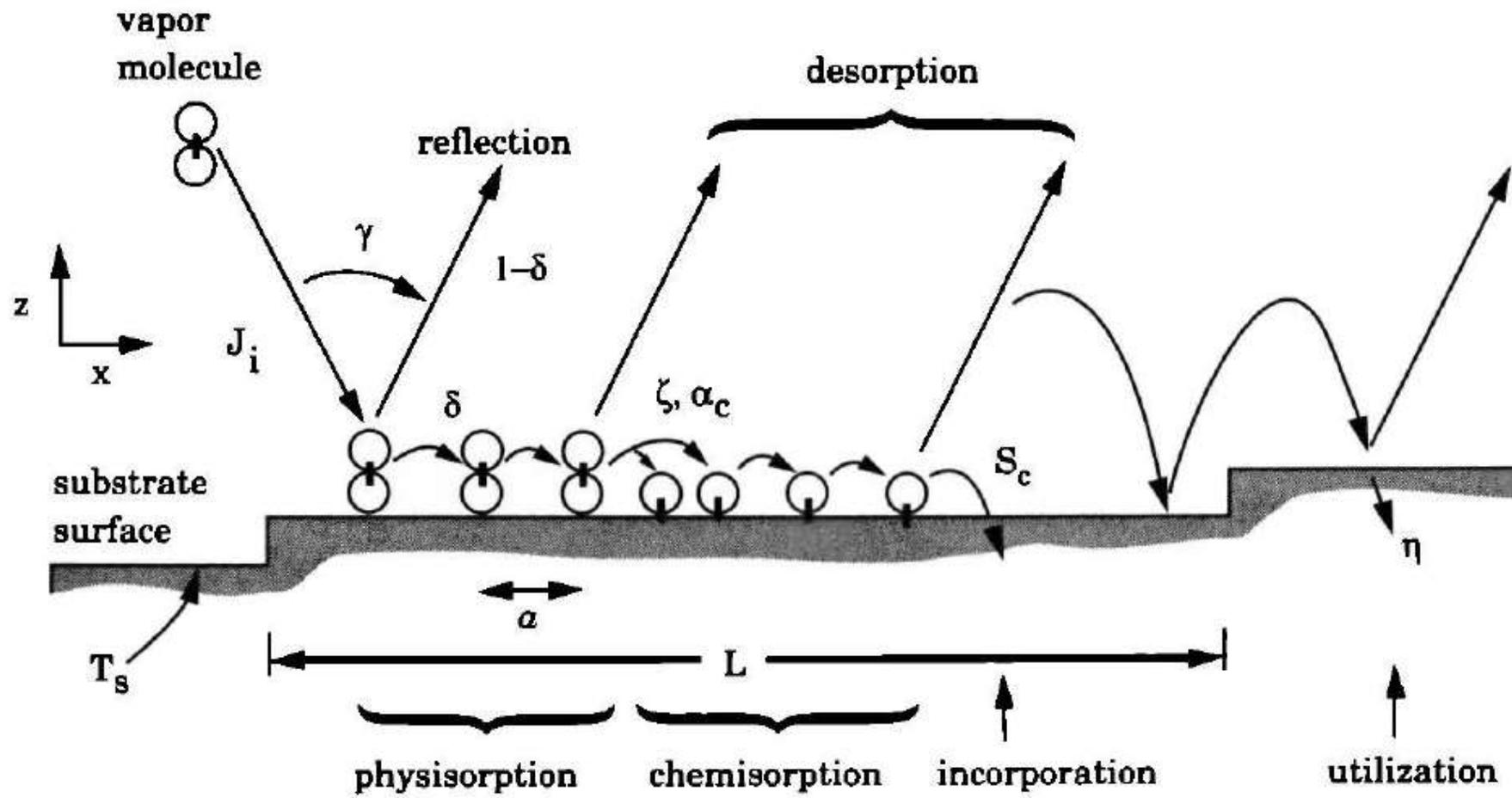
# Etapas do Processo de Crescimento de Filmes



# Etapas do Processo de Deposição



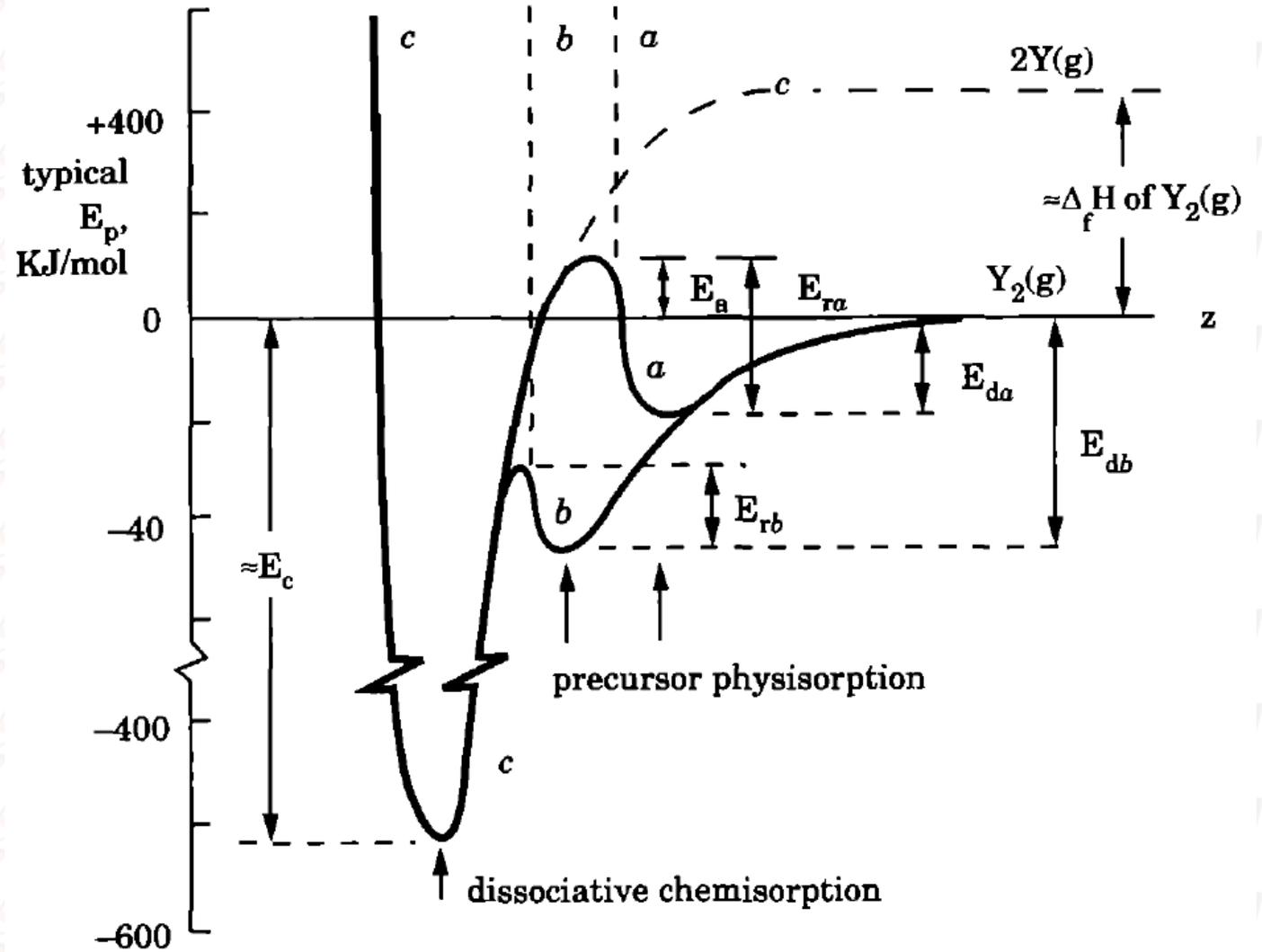
# Adsorção



# Adsorção

- Átomos e/ou moléculas chegam, interagem e aderem à superfície (ADSORBATOS)
- Dois tipos de Adsorção:
  - FISISSORÇÃO – interação física FRACA (Força de van der Waals, Força de London)
  - QUIMISSORÇÃO – interação química FORTE (compartilhamento/troca eletrônica)
- DESSORÇÃO: processo de “ESCAPE” do adsorbato de volta para a atmosfera antes de ser incorporado
- Reações podem acontecer (CVD, ALD, sputtering reativo por exemplo)
  - $N_2 \rightarrow 2N^*$

# Adsorção



# Difusão Superficial

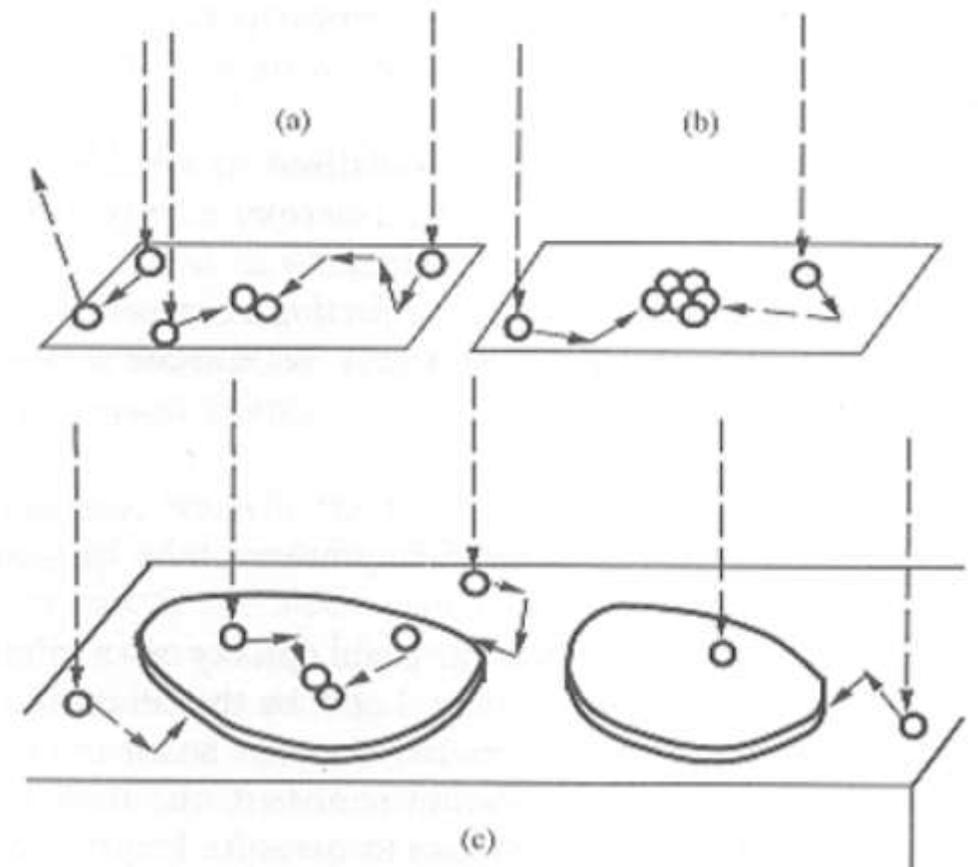
## Conceitos Gerais:

- Átomos e/ou moléculas adsorvidas se movimentam entre os sítios superficiais
- Mobilidade dos ADSORBATOS depende de vários fatores:
  - Temperatura
  - Forma de interação com a superfície
  - Barreira de energia entre os sítios
  - Oferta de novos ADSORBATOS
  - Densidade de sítios
- Algumas características:
  - COMPRIMENTO DE DIFUSÃO
  - TEMPO DE DIFUSÃO
  - REGIMES BURIAL E DE EVAPORAÇÃO

# Difusão Superficial

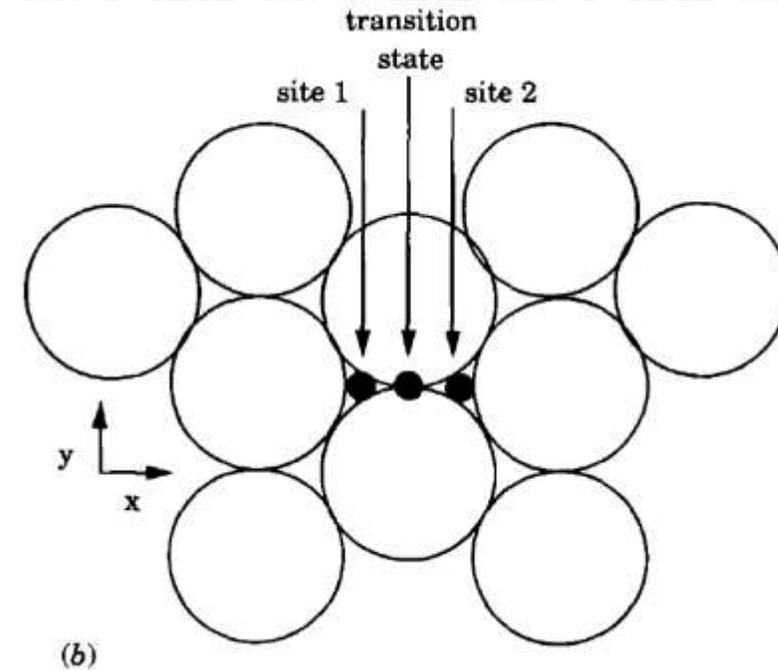
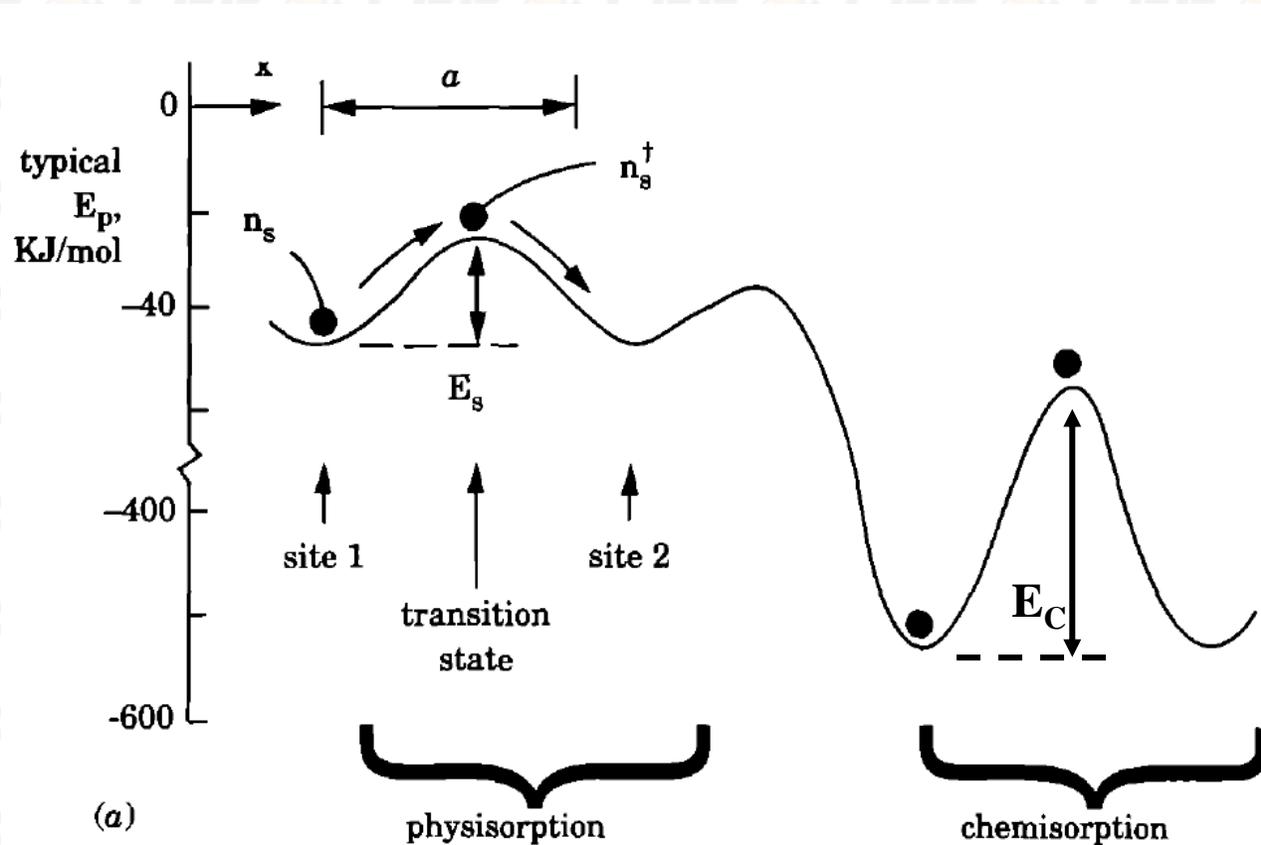
## Conceitos Gerais:

- A difusão superficial é um dos mais importantes determinantes da estrutura dos filmes
- Possibilita as espécies em adsorção encontrarem-se entre si, e também encontrarem os sítios mais ativos na superfície, e, em algumas circunstâncias especiais, os sítios epitaxiais.



# Difusão Superficial

## Processo de "hopping"



# Difusão Superficial

## Processo de “hopping”

- modelado como problema “random walking”
- Cada salto (hopping) tem probabilidade igual de ser para frente ou para trás em qualquer direção da superfície, não há movimento efetivo em qualquer direção.
- Ao passar do tempo, a molécula tem probabilidade maior de ser encontrada distante do seu ponto de partida.
- Para um grande número de saltos  $N_o = k_s t \gg 1$ , ( $k_s$  = taxa de saltos) as moléculas estarão dispersas em uma distribuição Gaussiana.
- O desvio padrão,  $\sigma$ , estará relacionado com o tamanho de cada salto ( $r = a$ ) por  $\sigma = r\sqrt{N_o}$ .
- $\sigma$  será uma medida do comprimento de difusão,  $\Lambda$ , da molécula no tempo  $t$ :

$$\Lambda = r\sqrt{N_o} = \beta a\sqrt{N_o} \approx a\sqrt{N_o} = a\sqrt{k_s t}$$

# Difusão Superficial

## Processo de “hopping”

- Comprimento de Difusão,  $\Lambda$ , modelado como problema “random walking”

$$\Lambda = a \sqrt{k_s t}$$

- $K_s$  (taxa de saltos) descrita como uma “taxa de reação” (expressão de Arrhenius):

$$k_s = \nu_{os} e^{-E_s/RT}$$

$$\nu_{os} = k_B T/h \text{ (} 10^{13} \text{s}^{-1} \text{ at } 960\text{K)}$$

$E_s$  = barreira de energia entre os sítios

# Difusão Superficial

## Processo de “hopping”

$$\Lambda = a \sqrt{k_s t}$$

- Supondo  $a = 0,3 \text{ nm}$  (típico),  $t = 1 \text{ s}$  e  $T_s = 960 \text{ K}$ ,
- **Fisissorção:**  $E_s$  de  $20 \text{ kJ/mol}$  ( $\sim 0,2 \text{ eV}$ )  $\rightarrow k_s = 1,6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \rightarrow \Lambda = 380 \mu\text{m} \text{ !!!}$   
(100 a 10.000 vezes maior que a espessura típica de um filme)
- **Quimissorção:**  $E_s \rightarrow E_c$  de  $200 \text{ kJ/mol}$  ( $\sim 2,1 \text{ eV}$ )  $\rightarrow k_s = 2,6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\rightarrow \Lambda = 4,8 \text{ nm}$   
(algumas dezenas de diâmetros atômicos)
- $RT$  ( $T = 960 \text{ K}$ ) =  $8 \text{ kJ/mol} = 82 \text{ meV}$
- $RT$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) =  $2,5 \text{ kJ/mol} = 26 \text{ meV}$

# Difusão Superficial

**Mas enquanto o precursor passeia na superfície, o filme está crescendo:**

➤ Para um filme de 500 nm de Si (100) – estrutura diamante - crescido em 2 horas:

- $dh/dt = 0,25\mu\text{m}/\text{h} = 250\text{nm}/3600\text{s} = 0,0694\text{ nm/s}$
- Parâmetro de rede do Si = 0,543 nm
- São 4 camadas atômicas (100) por cela
- Espessura da camada atômica =  $0,543/4 = 0,136\text{ nm}$
- $t$  (monocamada (100)) = 1,95 s

▪ Outra forma de calcular:

$$J_r \left( \frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 1.67 \times 10^{16} \frac{\frac{dh}{dt} (\mu\text{m}/\text{h}) \rho_m (\text{g}/\text{cm}^3)}{M (\text{g}/\text{mol})}$$

# Difusão Superficial

## Em outras palavras:

- O modelo de “hopping” permite determinar o comprimento de difusão
- Mas o tempo de difusão depende de outros fatores, como o tempo de formação de uma camada
- **limite máximo de tempo de difusão → tempo de formação de uma monocamada**
- Adsorbatos são forçados a se incorporar no filme por SOTERRAMENTO

## Por outro lado:

- Se  $T$  é muito alto ( $T \sim T_{\text{fusão}}$ ), a probabilidade de DESSORÇÃO dos adsorbato se torna maior que a probabilidade de soterramento
- **limite máximo de tempo de difusão → tempo de DESSORÇÃO**

# Difusão Superficial

## REGIME DE SOTERRAMENTO (ou Burial):

- no qual  $t$  é o tempo entre a adsorção e o soterramento pela próxima monocamada da deposição;

$$t = \frac{n_0}{J_r}$$

$n_0$  = densidade superficial de sítios ( $\text{cm}^{-2}$ )

$J_r$  = fluxo molecular de deposição ( $\text{mc}/\text{cm}^2.\text{s}$ )

## REGIME DE EVAPORAÇÃO (OU Dessorção):

- no qual o quimissorvido tem maior probabilidade de desorver (reevaporar) do que de ser soterrado.

$$t = \frac{1}{k_c} = \frac{1}{v_{oc}} e^{E_c/RT}$$

$k_c$  = taxa de saltos para quimissorção

$E_c$  = Energia de reevaporação (ou desorção)

$v_{oc} = \sim(10 \text{ a } 10^3)k_B T/h$  ( $\sim 10^{13}$  a  $10^{16} \text{ s}^{-1}$ )

(índice “c” de *chemisorbed* - quimissorvido)

# Difusão Superficial

Comprimento de difusão (regime de soterramento ou Burial)

$$\Lambda = a \sqrt{k_s t}$$

$$t = \frac{n_0}{J_r}$$

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os} n_0}{J_r}} e^{-E_s/2RT}$$

$a$  = distância entre os sítios (cm)

$n_0$  = densidade superficial de sítios (cm<sup>-2</sup>)

$v_{OS} = k_B T/h$  ( $\sim 10^{13}$  s<sup>-1</sup>) at 960K

$J_r$  = fluxo molecular de deposição (mc/cm<sup>2</sup>.s)

$E_s$  = barreira de energia entre os sítios de fisissorção

$$J_r \left( \frac{mc}{cm^2 \cdot s} \right) = 1.67 \times 10^{16} \frac{\frac{dh}{dt} (\mu m/h) \rho_m (g/cm^3)}{M (g/mol)}$$

# Difusão Superficial

Comprimento de difusão (regime de evaporação – altas Temperaturas)

$$\Lambda = a \sqrt{k_s t}$$

$$t = \frac{1}{k_c} = \frac{1}{v_{oc}} e^{E_c/RT}$$

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

$a$  = distância entre os sítios

$v_{os} = k_B T/h$  ( $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$  at 960K)

$v_{oc} = \sim (10 \text{ a } 10^3) k_B T/h$  ( $\sim 10^{13}$  a  $10^{16} \text{ s}^{-1}$ )

$E_s$  = barreira de energia entre os sítios de fisissorção ( $\sim 20 \text{ kJ/mol}$  ou 0)

$E_c$  = Energia de reevaporação (ou dessorção) – equivalente à energia de quimissorção

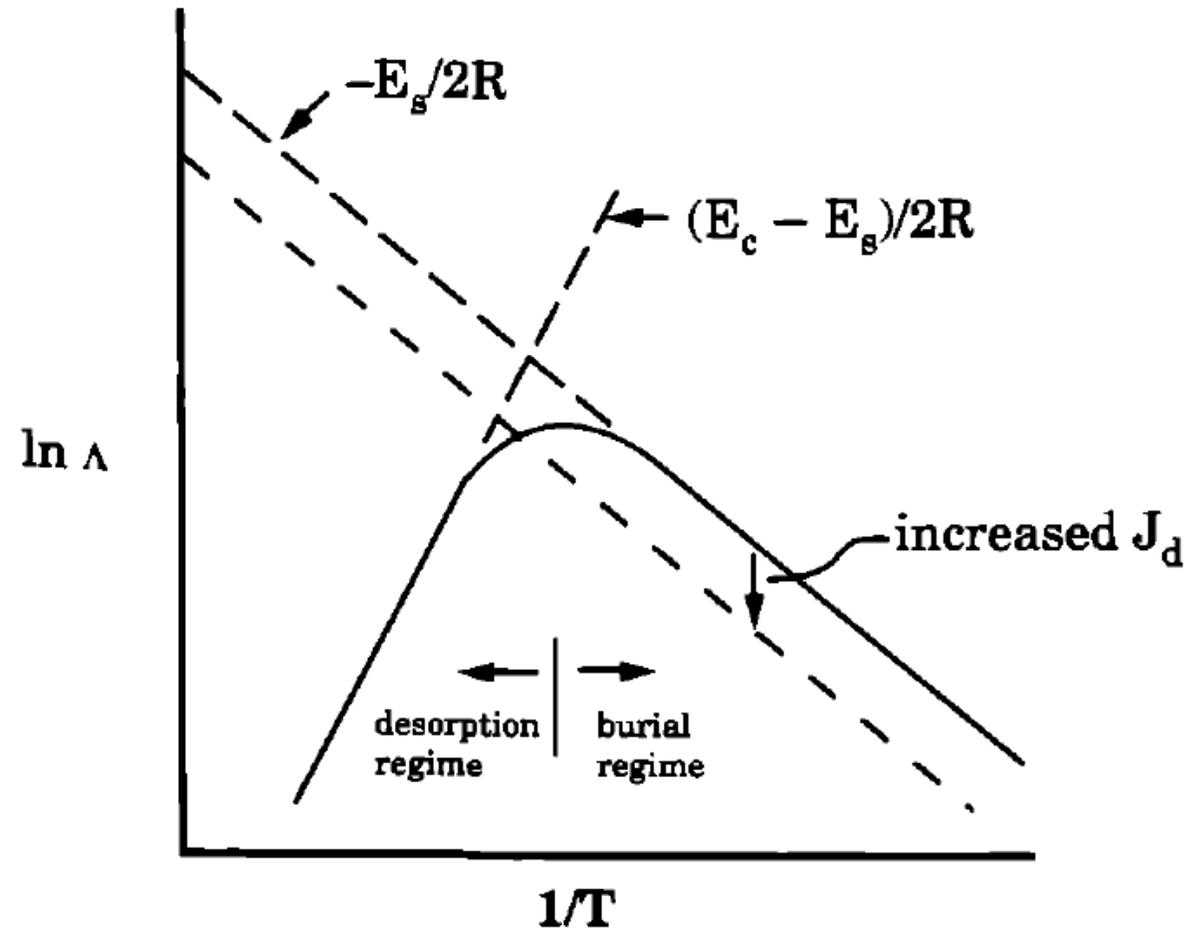
# Difusão Superficial

## Comprimento de difusão

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

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

Obs:  $(E_c - E_s) > 0$  sempre



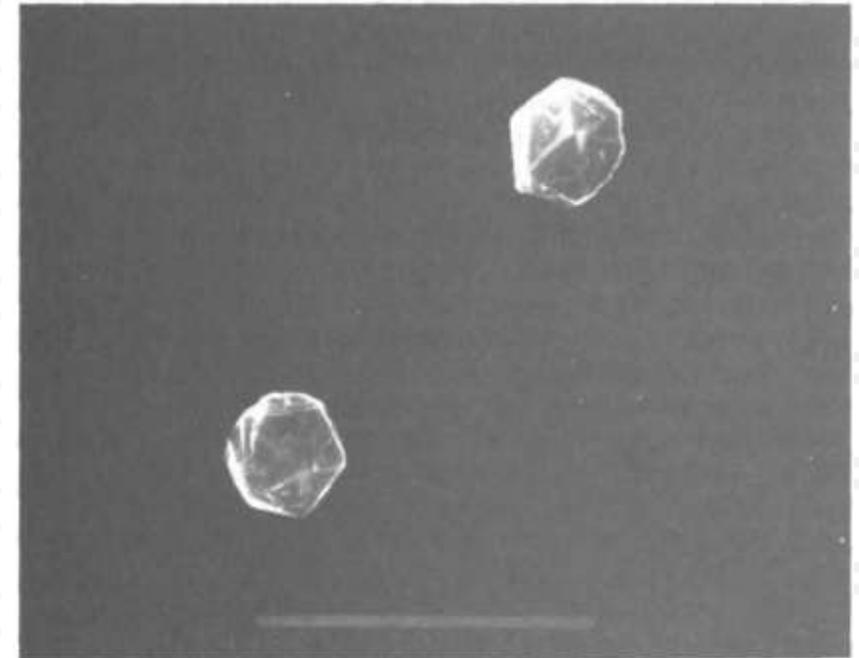
# Difusão Superficial

## Conclusões:

- Máximo de  $\Lambda$  ocorre em uma T próxima do início de uma re-evaporação significativa
- Veremos (Desenvolvimento de Estrutura e Morfologia) que  $\Lambda$  longo leva a filmes com superfícies mais suaves, mais homogêneos, e com uma menor densidade 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**.
- Re-evaporação = pressão de vapor ( $p_v$ ) > taxa de colisão ( $J_i$ )

# Nucleação

- Forma com a qual os precursores ADSORVIDOS/QUIMSSORVIDOS se ESTRUTURAM para serem então INCORPORADOS no filme em crescimento
- Força de atração entre os adsorvidos condensados
- Tensão superficial

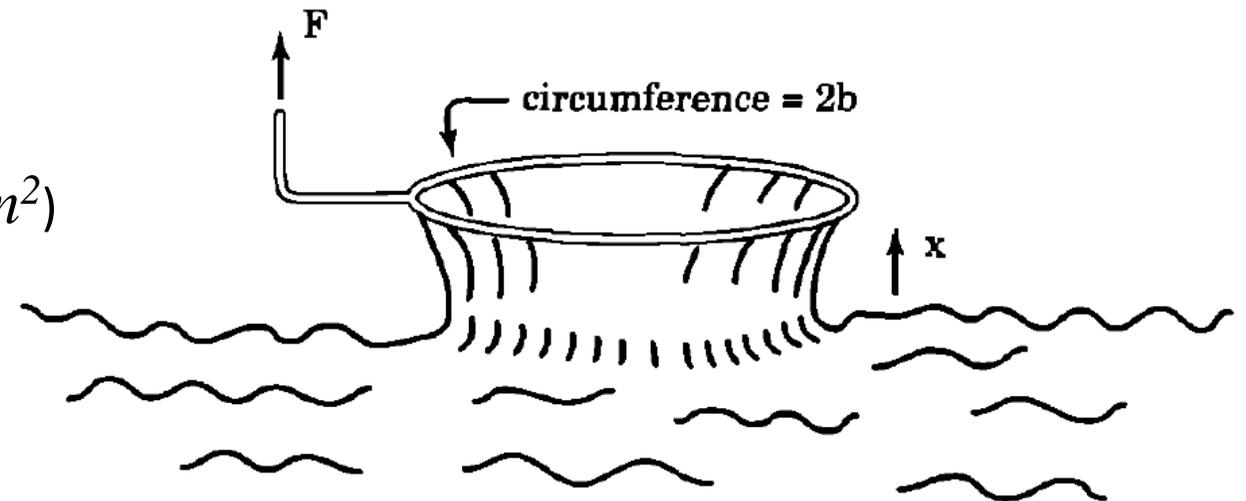


**Figure 5.3** SEM photograph of two diamond nuclei growing on a patterned single-crystal Si substrate. The CVD of diamond from 1% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub> at 4000 Pa was activated by a ~2000° C Ta filament positioned 8 mm above the 900–1000° C substrate. (Previously unpublished photo courtesy of Paul A. Denig from the laboratory of David A. Stevenson, Stanford University.)

# Tensão Superficial

- Moléculas de uma fase condensada são atraídas umas para as outras, o que também é a causa da condensação
- 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  $A$

$$\gamma = \frac{\text{Tensão Superficial (N/m)}}{\text{Energia Superficial por unid. de área (J/m}^2\text{)}}$$



**Figure 5.6** Surface tension of a liquid membrane.

# Tensão Superficial

- **No caso dos sólidos** a energia superficial caminha para minimizar a si própria **por difusão superficial**
- **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,
  - rugosidade em escala atômica.

# Tensão Superficial

- 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**
- Uma das principais fontes de anisotropia de  $\gamma$  é a anisotropia das direções das ligações químicas – **PLANOS CRISTALINOS!**

# Tensão Superficial

Por exemplo, considere plano (111) da rede FCC:

- ▶ Átomos em configuração hexagonal com empacotamento denso
- ▶ Cada átomo tem seis átomos vizinhos no plano
- ▶ Maximiza as possibilidades de ligação no plano,
- ▶ Minimiza ligações na direção perpendicular ao plano.

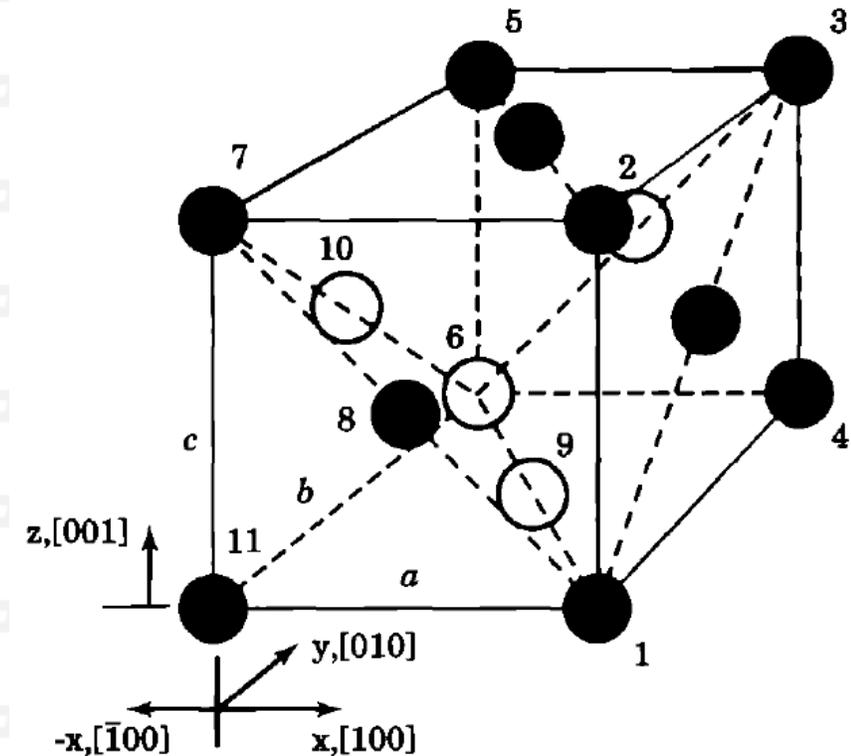


Figure 5.7 Geometry of a face-centered cubic crystal.

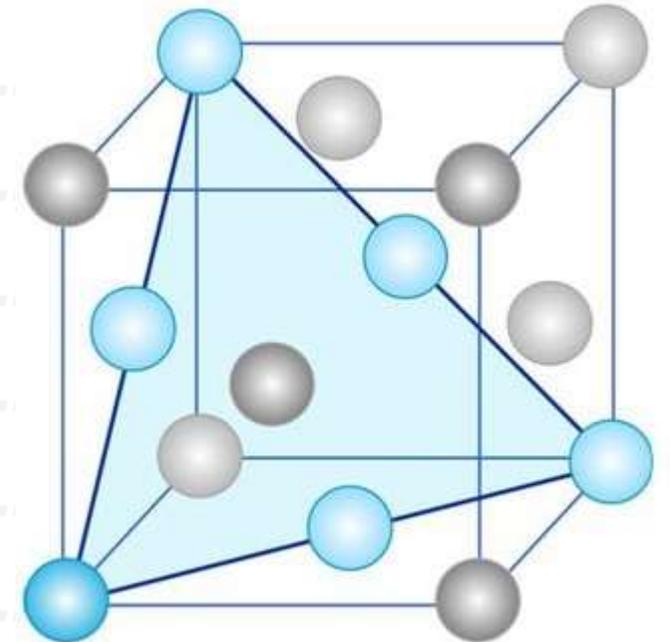
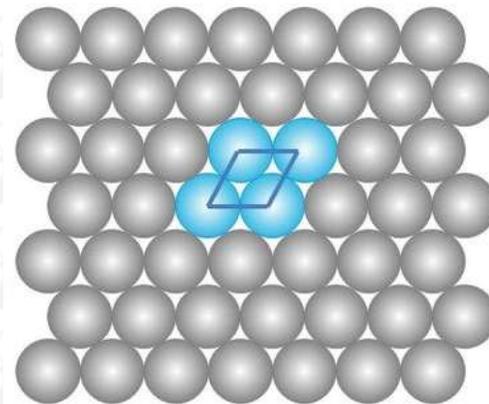
# Tensão Superficial

Portanto uma face (111) de cristal fcc que fica exposta:

- Menor número ligações insatisfeitas (ligações pendentes – *dangling bonds*), projetando-se para fora da superfície que as outras faces.
- Consequentemente a face (111) tem a tendência de ter  $\gamma$  menor que as outras faces.

**Conclusão:**

- Planos mais densos  $\rightarrow$  menor  $\gamma$



# Tensão Superficial

- 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 e ânions
- Isso ocorre já que essa condição resulta em **neutralidade de carga na superfície**. Essas faces são chamadas de não polares.

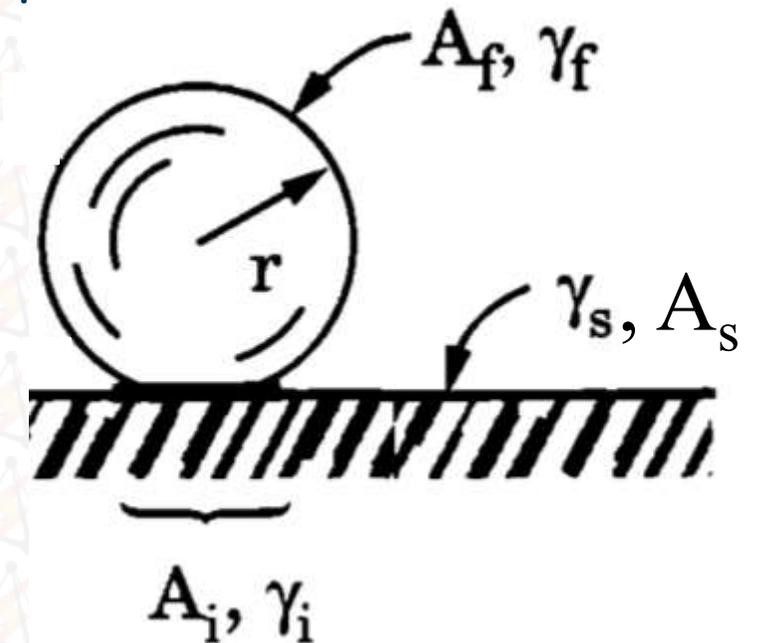
**TABLE 5.1 Facets of Lowest Surface Energy for Various Crystal Structures**

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	$\text{MgF}_2$ , $\text{CaF}_2$	{111}
Rock salt	NaCl, PbTe	{100}

# Formação dos Núcleos

\*Supondo  $\Lambda \gg a$

- De forma geral, o processo de nucleação\* é regido pela competição:
  - $A_s \gamma_s$  - energia livre total de superfície do substrato
  - $A_f \gamma_f$  - energia livre total de superfície do filme
  - $A_i \gamma_i$  - energia livre total de interface filme/substrato
- De forma que a energia total de superfície do sistema seja minimizado\*!



# Formação dos Núcleos

\*Supondo  $\Lambda \gg \alpha$

De forma geral, os núcleos vão se desenvolver respeitando\*:

- Minimização da tensão superficial total:

$$\sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} = \text{minimum}$$

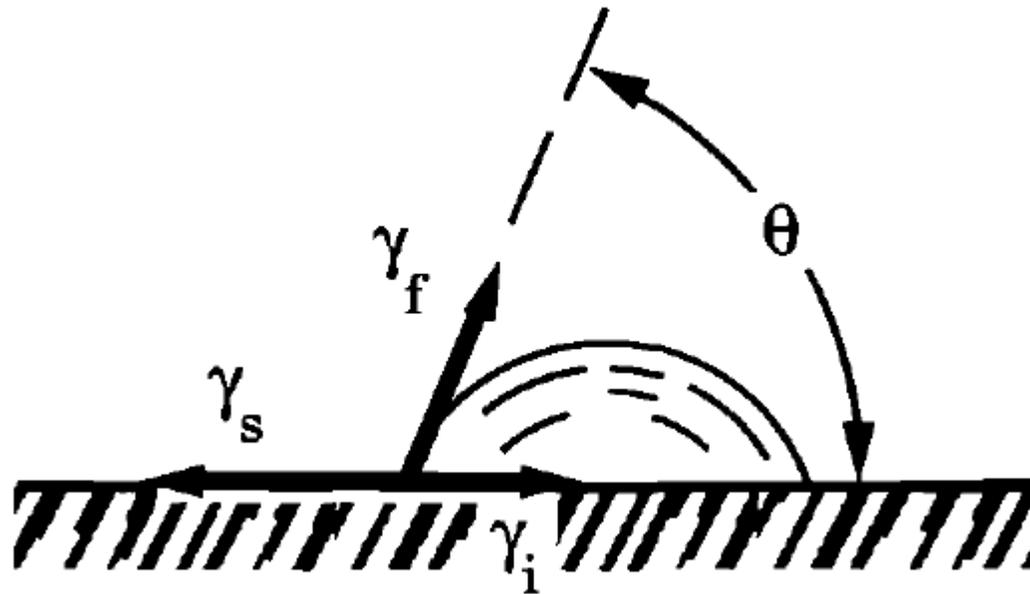
# Formação dos Núcleos

\*Supondo  $\Lambda \gg a$

De forma geral, os núcleos vão se desenvolver respeitando\*:

➤ Equação de Young:

$$\gamma_i + \gamma_f \cos \theta = \gamma_s$$



# Formação dos Núcleos

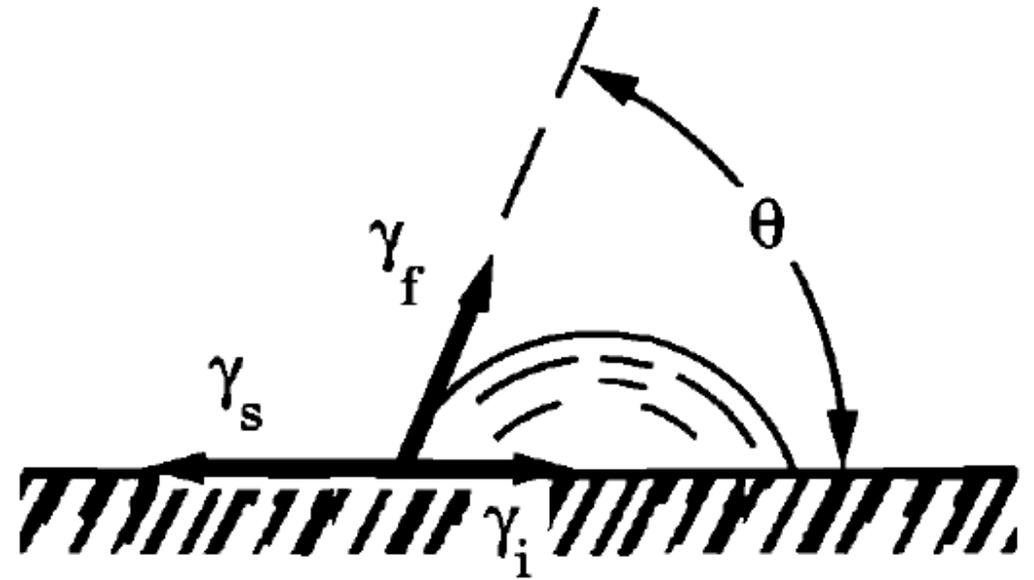
Duas situações:

- crescimento bidimensional – filme “molha” o substrato

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$$

- crescimento 3D (limite)

$$\gamma_i = \gamma_f + \gamma_s$$



# Formação dos Núcleos

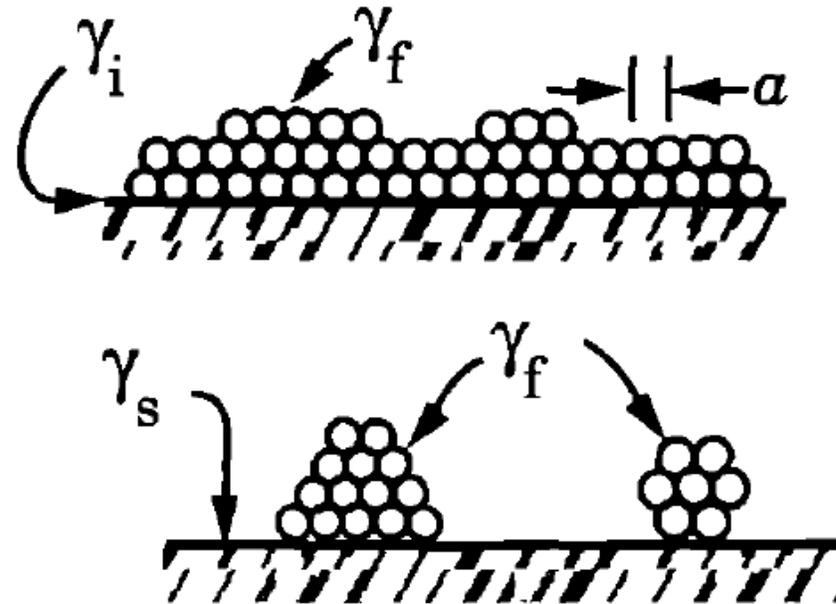
Duas situações:

➤ crescimento bidimensional

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$$

➤ crescimento 3D (limite)

$$\gamma_i = \gamma_f + \gamma_s$$



# Formação dos Núcleos

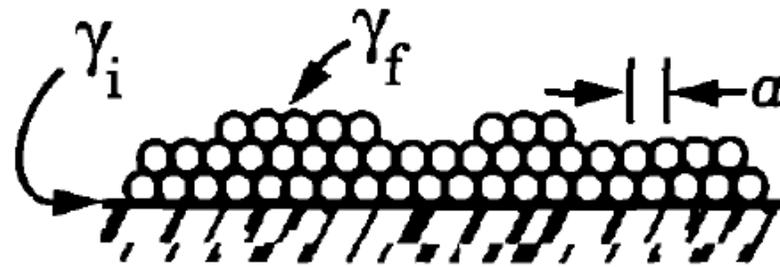
Duas situações:

➤ crescimento bidimensional

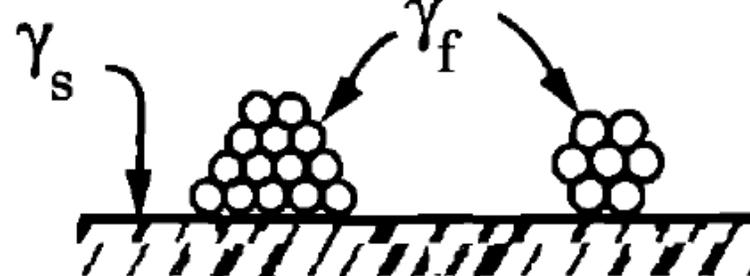
$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$$

➤ crescimento 3D (limite)

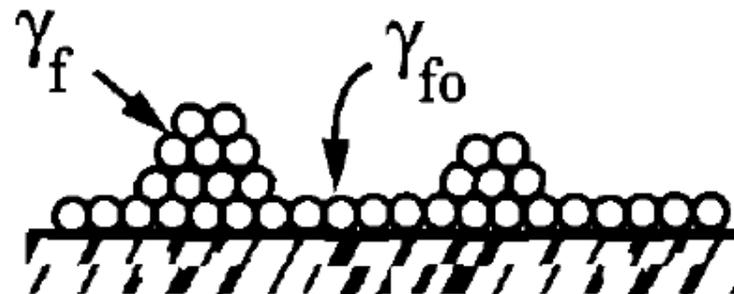
$$\gamma_i = \gamma_f + \gamma_s$$



Frank-van der Merwe



Volmer-Weber

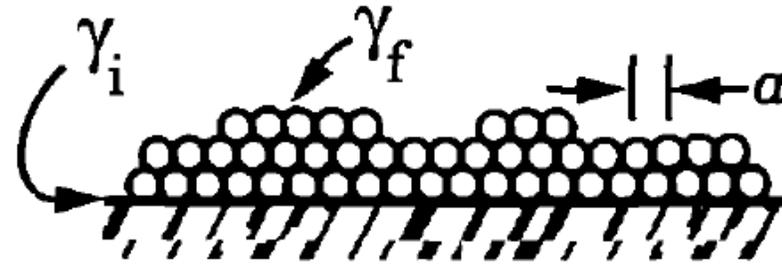


Stranski-Krastanov

# Tensão Superficial

## Crescimento bidimensional

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$$



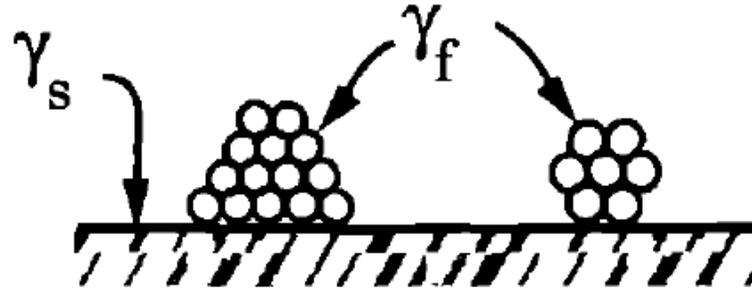
Frank-van der Merwe

- Crescimento suave,
- Camada por camada atômica
- ligações suficientemente fortes entre o filme (redução de  $\gamma_i$ )

# Tensão Superficial

## Crescimento 3D

$$\gamma_i = \gamma_f + \gamma_s$$

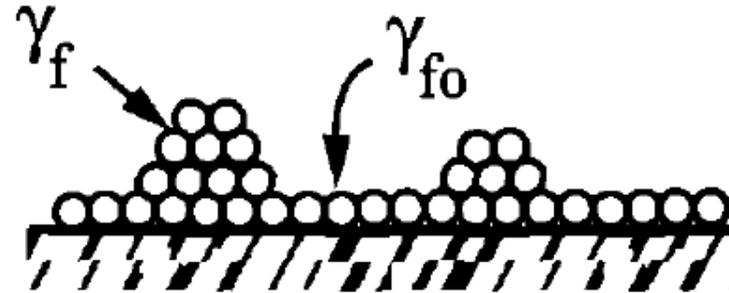


Volmer-Weber

- Não ocorre ligação química estável entre o filme e o substrato
- O recobrimento do substrato irá sempre produzir crescimento da energia superficial por  $2\gamma_i$
- Portanto o filme não recobre o substrato, mas de maneira oposta forma ilhas tridimensionais (3D)

# Tensão Superficial

## Crescimento Misto



*Stranski-Krastanov*

- 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 epitaxia

# Exercícios

1) Sabendo que um filme de 500nm de silício cristalino é crescido em 2horas. Qual o tempo médio para formação de 1 camada atômica (monocamada) de Si no filme em crescimento? Suponha crescimento bidimensional no plano (111).

Dados:

$$\rho = 2.330 \text{ kg/m}^3 = 2,33 \text{ g/cm}^3$$

$$M = 28,1 \text{ uma} = 28,1 \text{ g/mol}$$

$$a \text{ (parâmetro de rede)} = 0,543 \text{ nm}$$

# Exercícios

## Do Livro

▶ Cap5: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 13