



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)

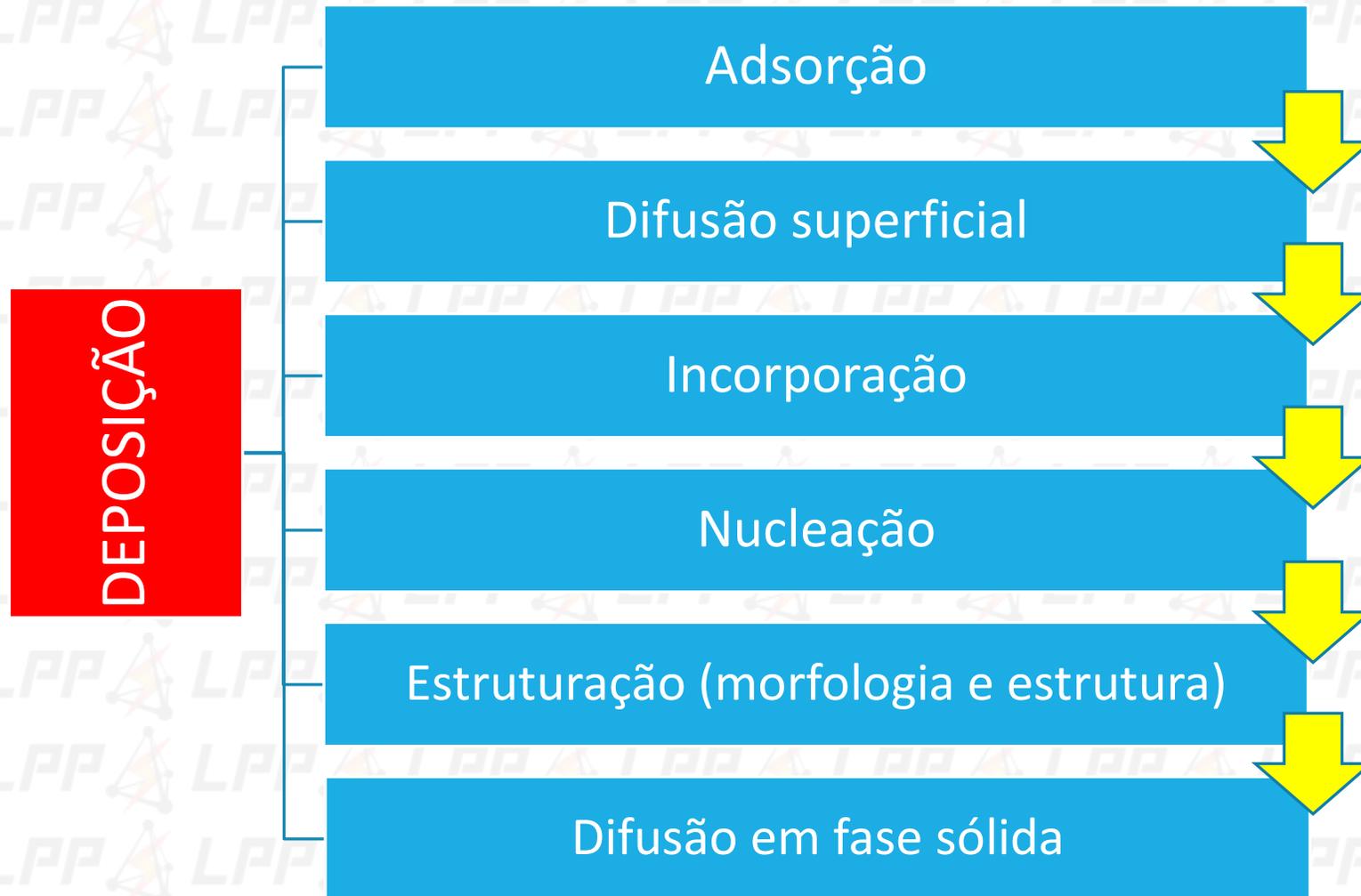
Sala LPP-203

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

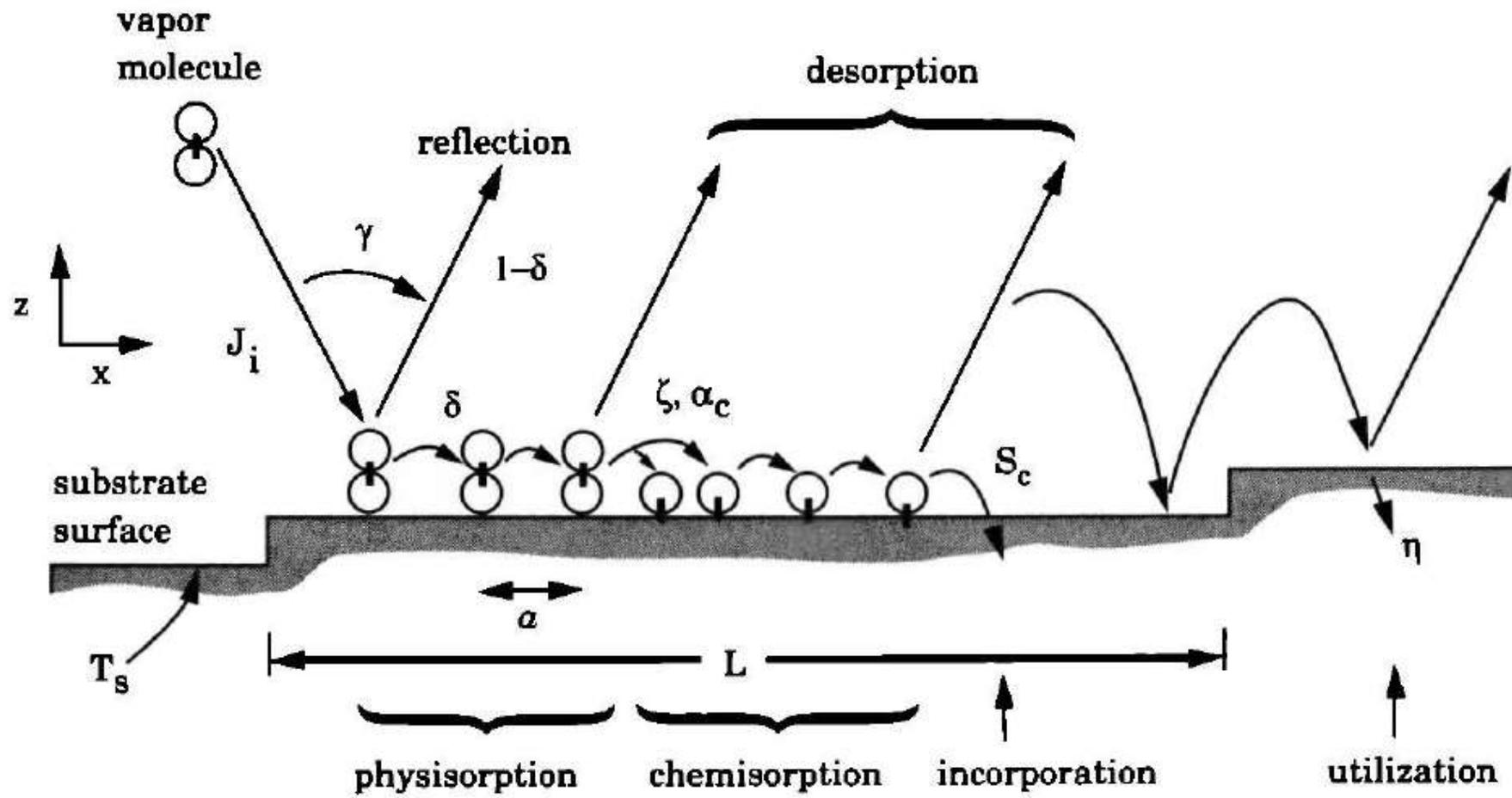
# Aula 05 – Deposição – parte 2

- Resumo Difusão/Nucleação
- Desenvolvimento de morfologia e estrutura
- Deposições Termicamente Ativadas
- Modelo Movchan e Demchishin
- Deposições Energéticas

# Etapas do Processo de Deposição

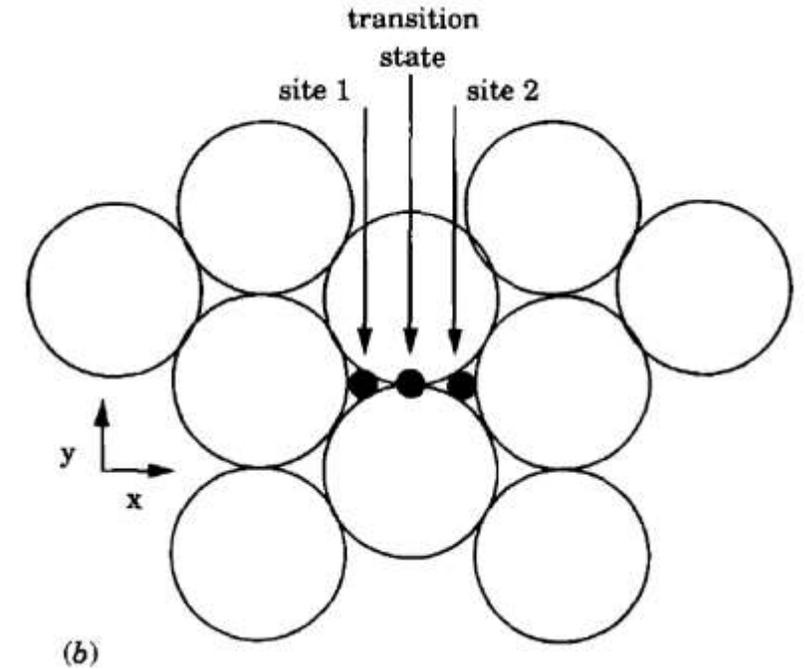
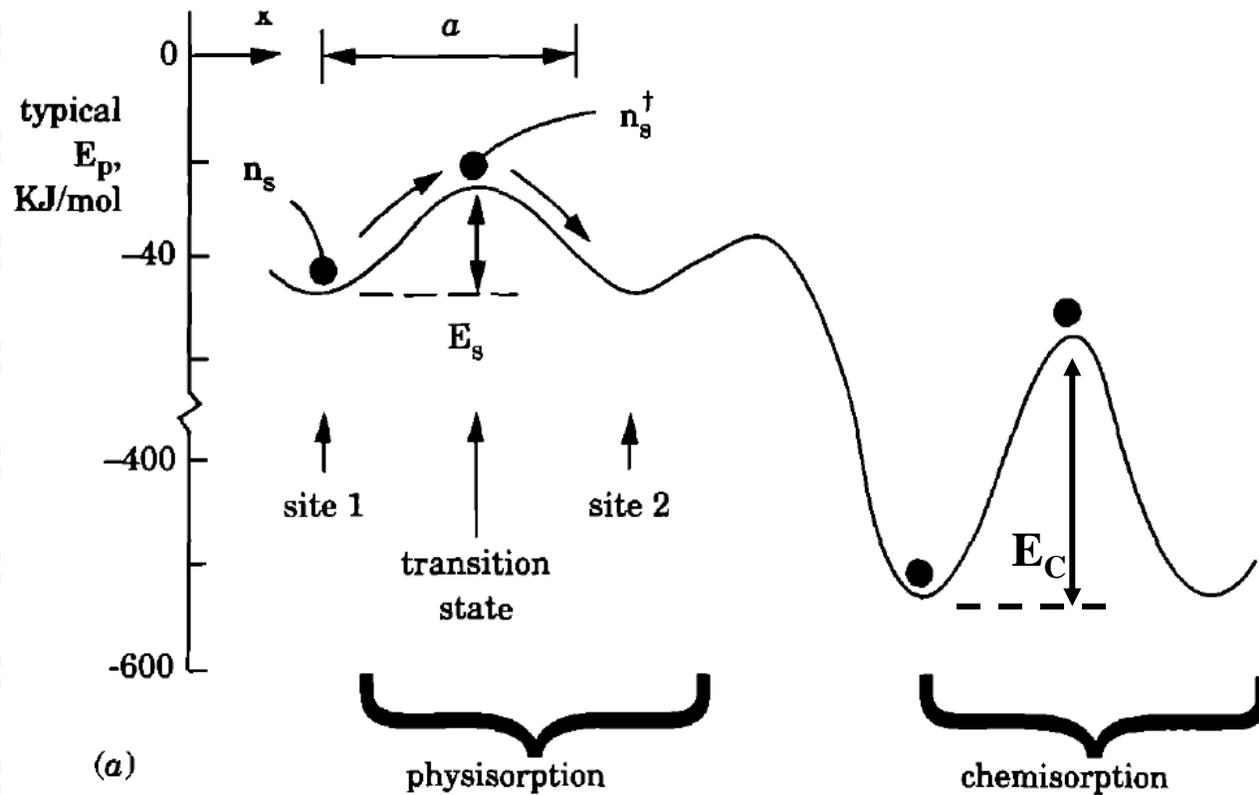


# Adsorção



# Difusão Superficial

## Processo de "hopping"



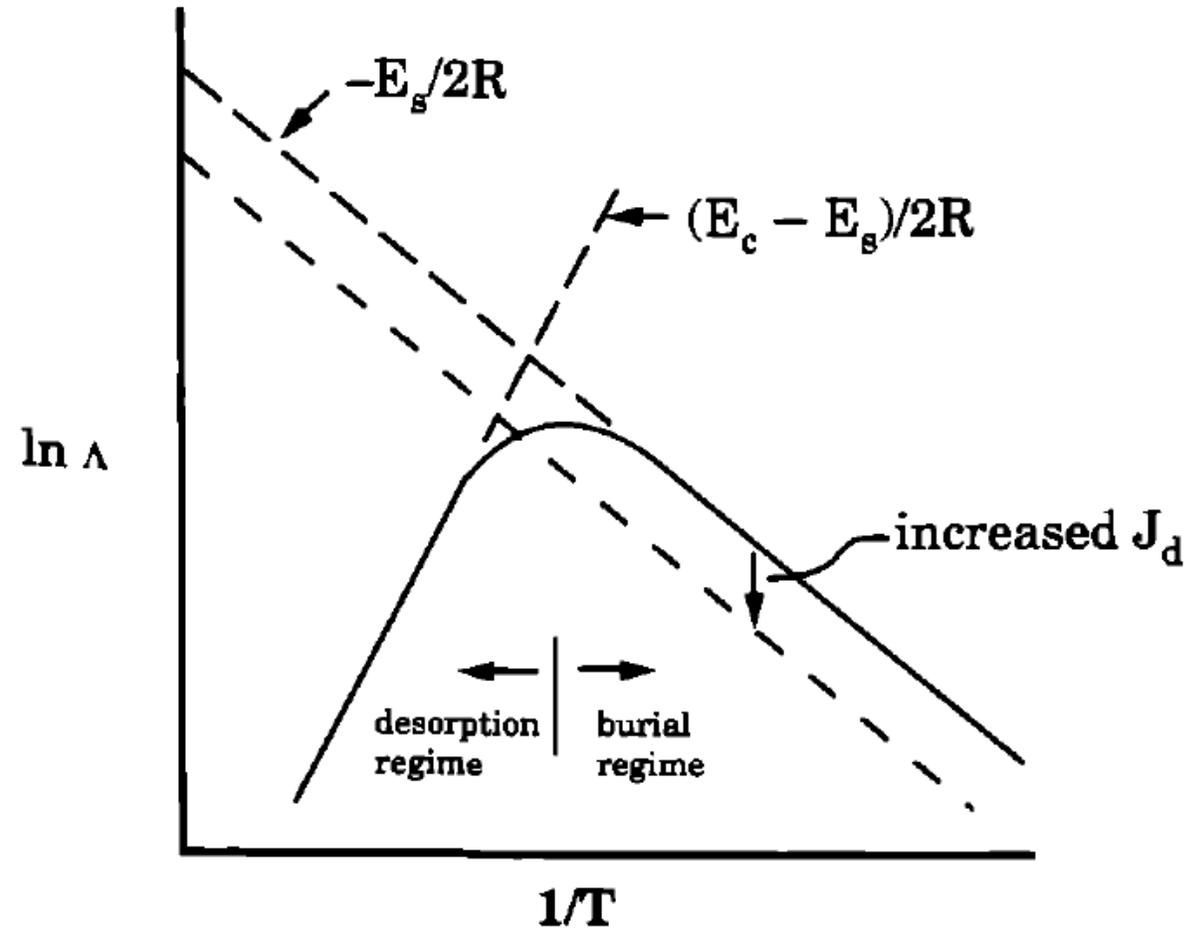
# Difusão Superficial

## Comprimento de difusão

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

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

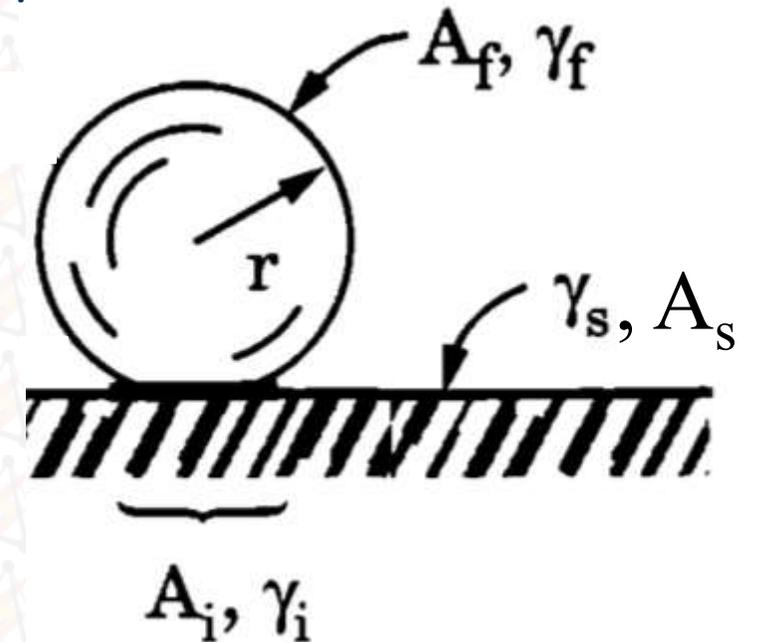
Obs:  $(E_c - E_s) > 0$  sempre



# 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

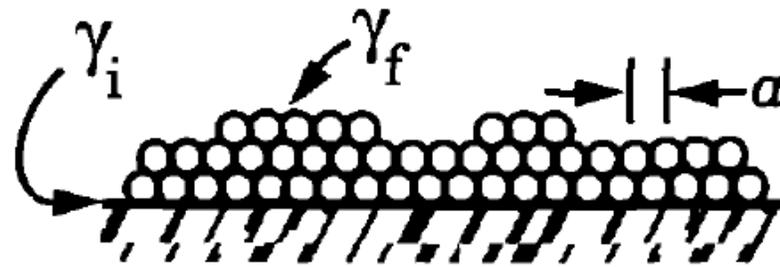
Duas situações:

➤ crescimento bidimensional

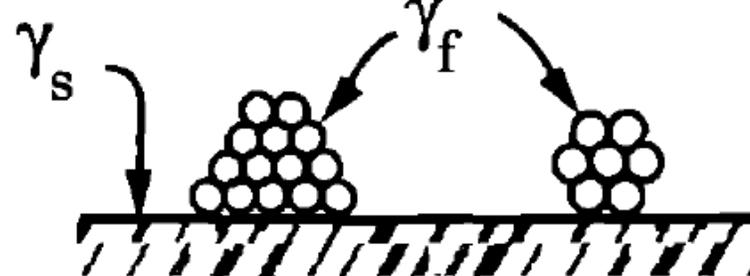
$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$$

➤ crescimento 3D (limite)

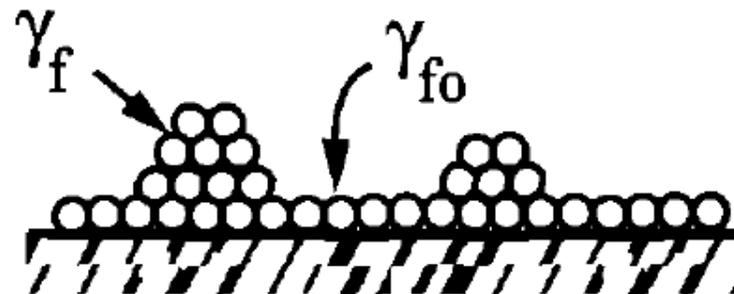
$$\gamma_i = \gamma_f + \gamma_s$$



Frank-van der Merwe



Volmer-Weber



Stranski-Krastanov

# Estruturação

- Depois de formadas as ilhas, no processo de nucleação, essas ilhas crescem e começam a coalescer, formando ilhas maiores
- Estruturas atômicas dos filmes começam a se definir
- Três tipos principais de crescimento
  - **Quenched Growth**
  - **Deposição Termicamente Ativada**
  - **Deposição Energética**

# Estruturação

## Quenched Growth

- Temperatura do substrato ( $T_s$ ) é baixa o suficiente para não permitir **nenhuma difusão superficial**
- O vapor “congela” onde toca a superfície do substrato/filme
- Materiais vítreos, amorfos com alta rugosidade e porosidade

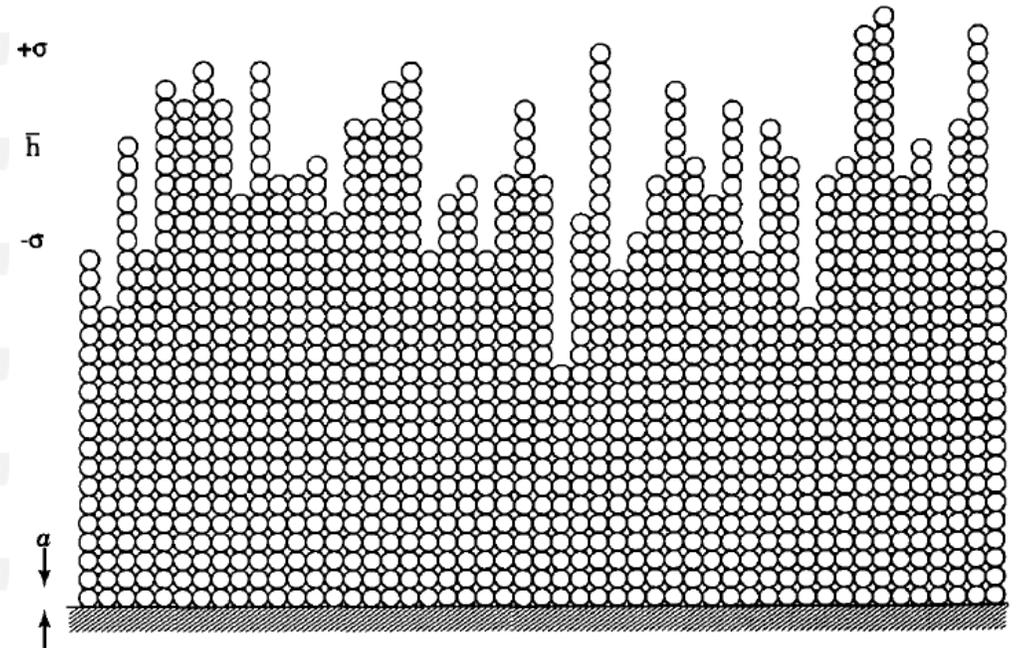
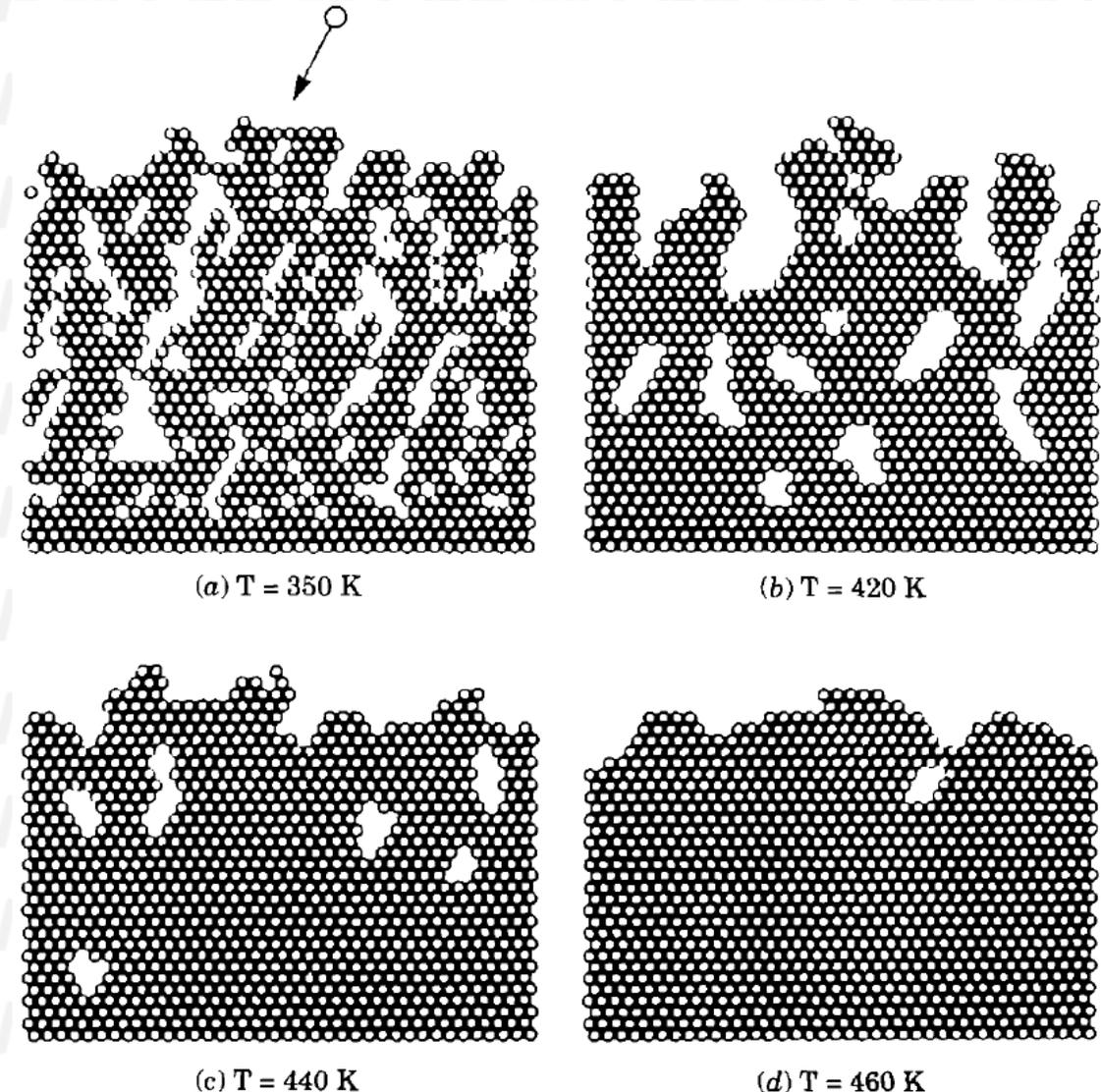


Figure 5.16 Statistical roughening in random ballistic deposition of a 25-atom-thick film. (Pascal solution courtesy of Jared Smith-Mickelson.)

# Estruturação

## Deposição Termicamente Ativada

- Ocorre quando a energia térmica oferecida pelo substrato (temperatura  $T_s$ ) é a principal fonte de energia para o processo difusional dos adsorbatos
- Quando a temperatura é baixa, o filme cresce com uma densidade alta de espaços vazios,
- À medida que o substrato é aquecido a **frações significativas do ponto de fusão do material**, o filme torna-se mais compacto
- Nesse último caso a mobilidade e o comprimento de difusão dos átomos que chegam na superfície é grande.



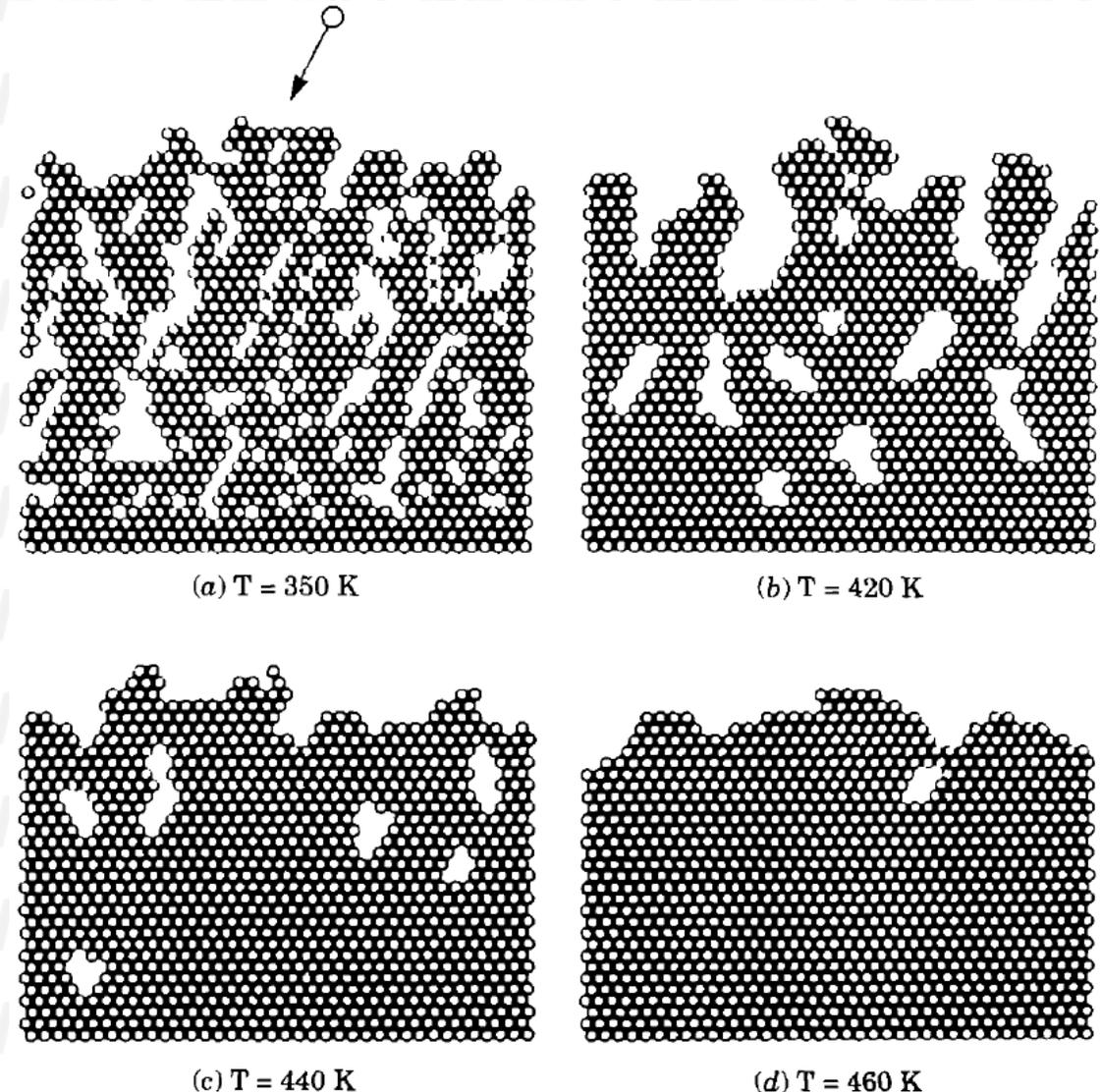
**Figure 5.20** Two-dimensional computer simulation of the effect of substrate  $T$  on void filling by surface diffusion. (Source: Reprinted from Ref. 22 by permission.)

# Estruturação

## Deposição Termicamente Ativada

Qual o valor de  $T$  no qual esta transição ocorre?

- Como vimos,  $\Lambda$  varia exponencialmente com  $T$
- Portanto com uma pequena variação de  $T$ ,  $\Lambda$  pode variar muito e dar condição para um crescimento mais compacto
- Esta transição pode residir em uma pequena janela de  $T$
- Empiricamente: transição ocorre para  $T \sim 0,3 T_m$



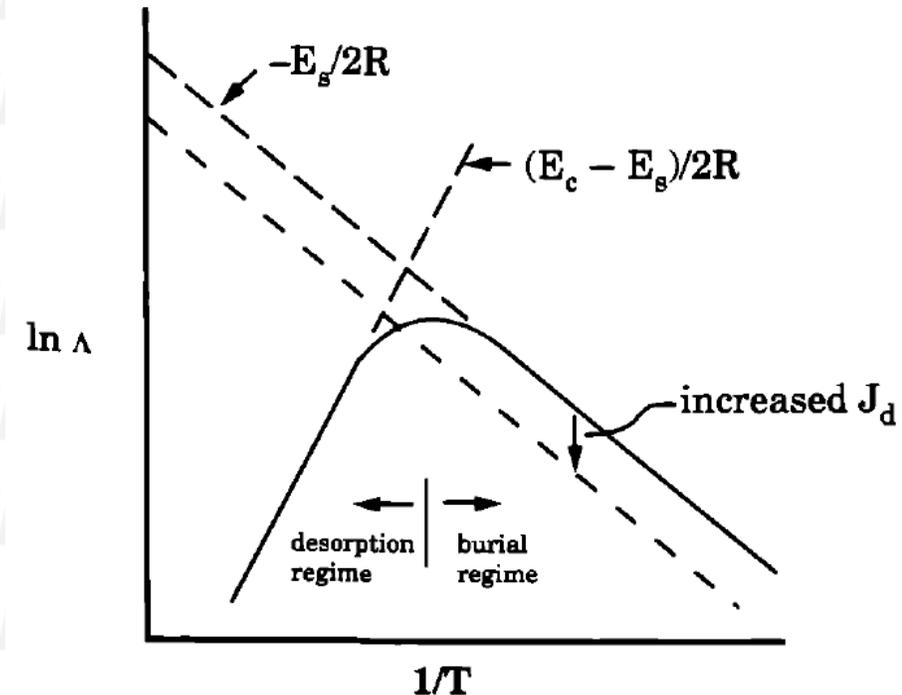
**Figure 5.20** Two-dimensional computer simulation of the effect of substrate  $T$  on void filling by surface diffusion. (Source: Reprinted from Ref. 22 by permission.)

# Estruturação

## Deposição Termicamente Ativada

- Correlação  $T_m$  vs DIFUSÃO SUPERFICIAL:
  - ambos dependem da **ENERGIA DE LIGAÇÃO**
- De forma aproximada, pode-se considerar  $E_s = B T_m$  (B cte)
- Termo exponencial de  $\Lambda$  se torna proporcional a  $T_m/T$
- CUIDADO: muitos fatores podem fazer com que essa aproximação seja ruim!
- Mas, como forma de entender os possíveis modos de desenvolvimento de morfologia e estrutura, principalmente de metais...

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



# Deposição Termicamente Ativada

Modelo qualitativo Movchan e Demchishin:

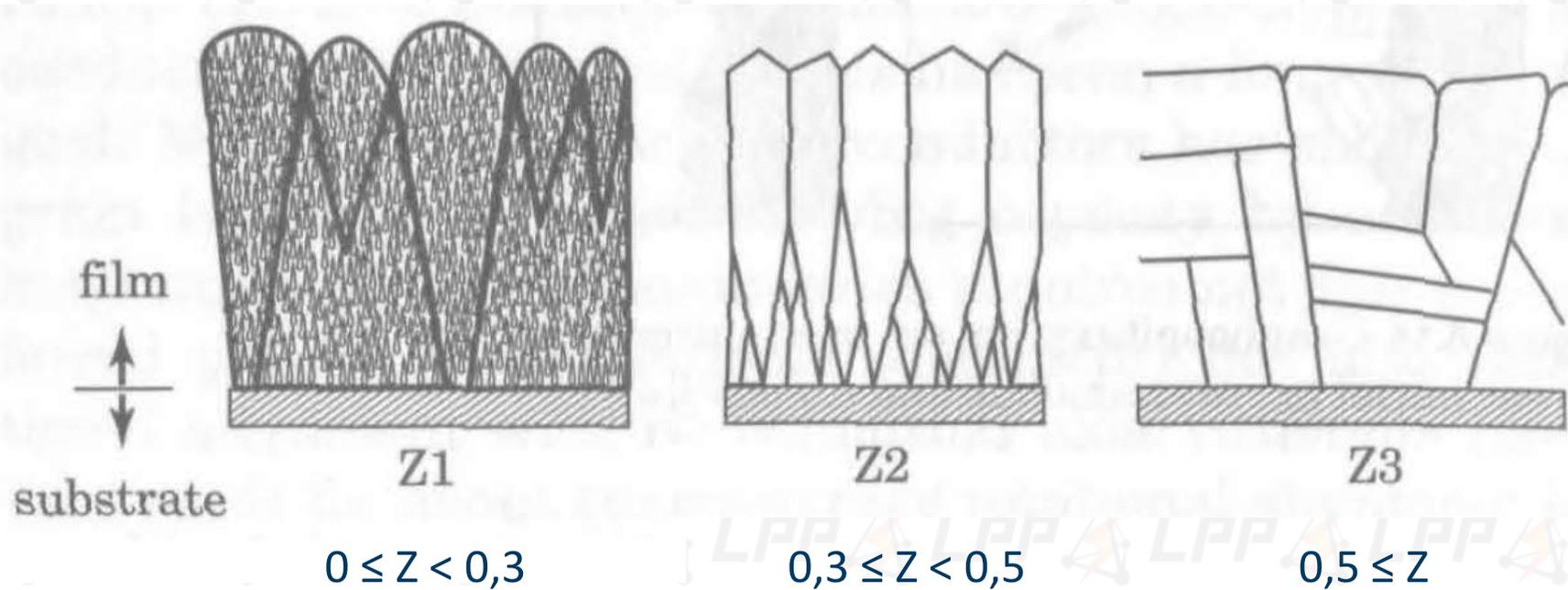
$$Z = T_s/T_m$$

onde  $T_s$  = temperatura de substrato

e  $T_m$  = temperatura de fusão do material (*melting point*)

# Deposição Termicamente Ativada

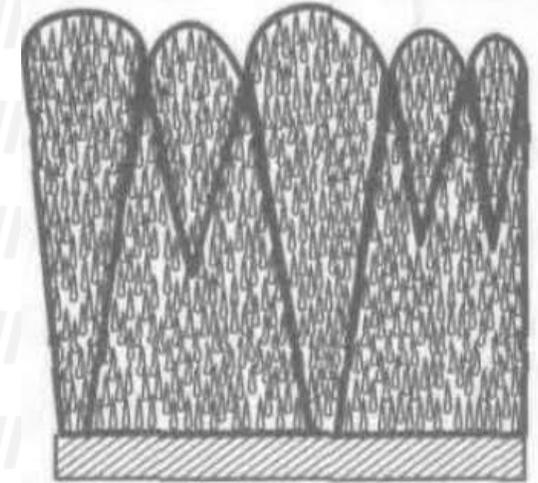
➤ De forma que são definidas as 3 principais zonas:



# Deposição Termicamente Ativada

## Zona Z1

- correspondente a temperaturas de crescimento baixas, os valores de  $Z$  estão entre 0 e 0,3
- Estruturas amorfas que contém também espaços vazios (*voids*) em seu interior.

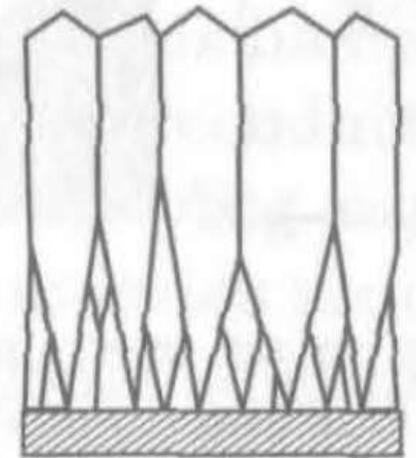


Z1

# Deposição Termicamente Ativada

## Zona Z2

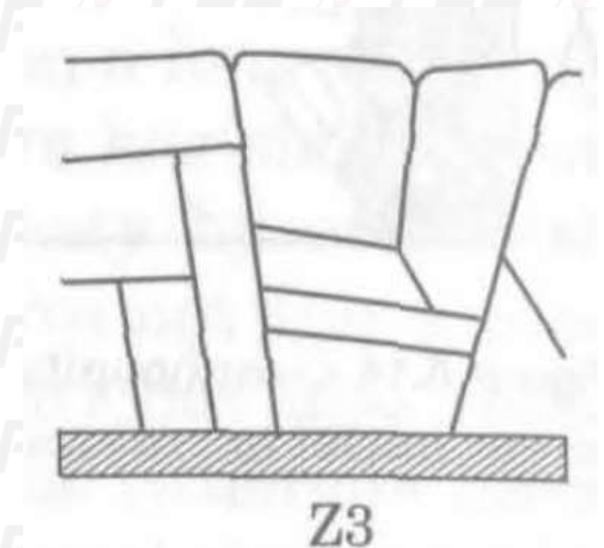
- Z se encontra na faixa entre 0,3 e 0,5
- interface filme/substrato é composta por cristais muito pequenos.
- Ao longo da direção de crescimento esses cristalitos menores dão espaço a cristalitos maiores alongados na direção do crescimento, de maneira que existe tendência a formar **uma morfologia colunar**,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



# Deposição Termicamente Ativada

## Zona Z3

- $0,5 \leq Z$  - compreende cristais grandes e superfícies mais planas.
- O processo de crescimento ocorre com altos comprimentos de difusão dos precursores, possibilitando o crescimento dos cristais.



# Deposição Termicamente Ativada

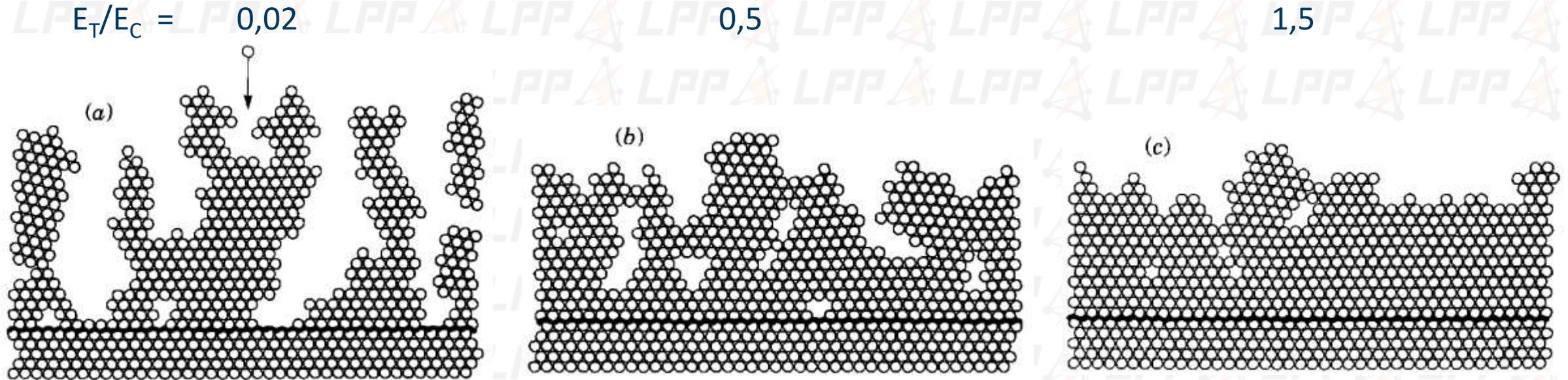
- Modelo de Movchan e Demchishin: **os comprimentos de difusão das espécies que formarão o filme dependem fortemente da energia térmica  $kT$**
- Aplica-se bem a filmes metálicos e filmes de óxidos, processos nos quais as energias envolvidas são de origem térmica, principalmente pela temperatura do substrato.
- Por outro lado, 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 estes processos se dá o nome de **DEPOSIÇÃO ENERGÉTICA**

# Deposição Energética

- Ocorre quando a energia cinética dos precursores ( $E_T$ ) é mais importante para a difusão superficial do que a energia térmica oferecida pelo substrato
- Quando a energia cinética dos precursores ( $E_T$ ) é maior que a energia de quimissorção ( $E_C$ ), a deposição é chamada “ENERGÉTICA” e resulta em filmes mais compactos
- Comum em evaporações energéticas, na qual o fluxo de vapor emerge a grandes velocidades
- Mais comum ainda nas deposições por sputtering onde o campo elétrico fornece energia para as partículas que chegam na superfície em crescimento

# Deposição Energética

➤ Resultado de Dinâmica Molecular com  $T_s = 0$  K (linha preta = interface filme/substrato)



**Figure 5.18** Two-dimensional molecular-dynamics simulation of the deposition of energetic atoms impinging perpendicularly onto a substrate held at 0 K. The horizontal line is the substrate interface. Normalized impinging energy  $E_t/E_p$ , as defined in text, is (a) 0.02, (b) 0.5, and (c) 1.5. (Source: Reprinted from Ref. 19 by permission.)

# Deposição Energética

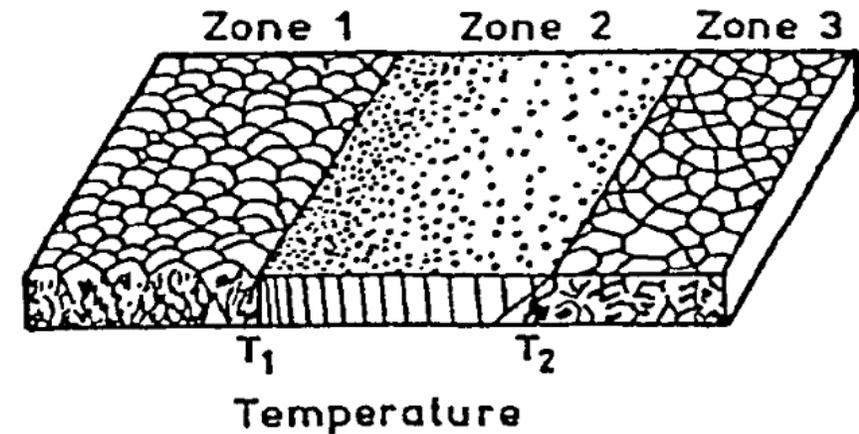
- A modelagem das deposições energéticas, proposta por Thornton, inclui uma nova de transição (**ZT**) entre  $Z_1$  e  $Z_2$ .
- Nessa zona a tendência é produzir filmes compactos com cristalitos pequenos e estrutura colunar.
- Nesse tipo de crescimento a energia para difusão na superfície é proveniente em grande parte da energia cinética dos átomos e íons energéticos que colidem com a superfície.



# Resumo Estruturação & Morfologia

## Somente Termicamente Ativado (Movchan e Demchishin):

- 3 Zonas bem definidas em termos de  $T_s$  para metais e óxidos

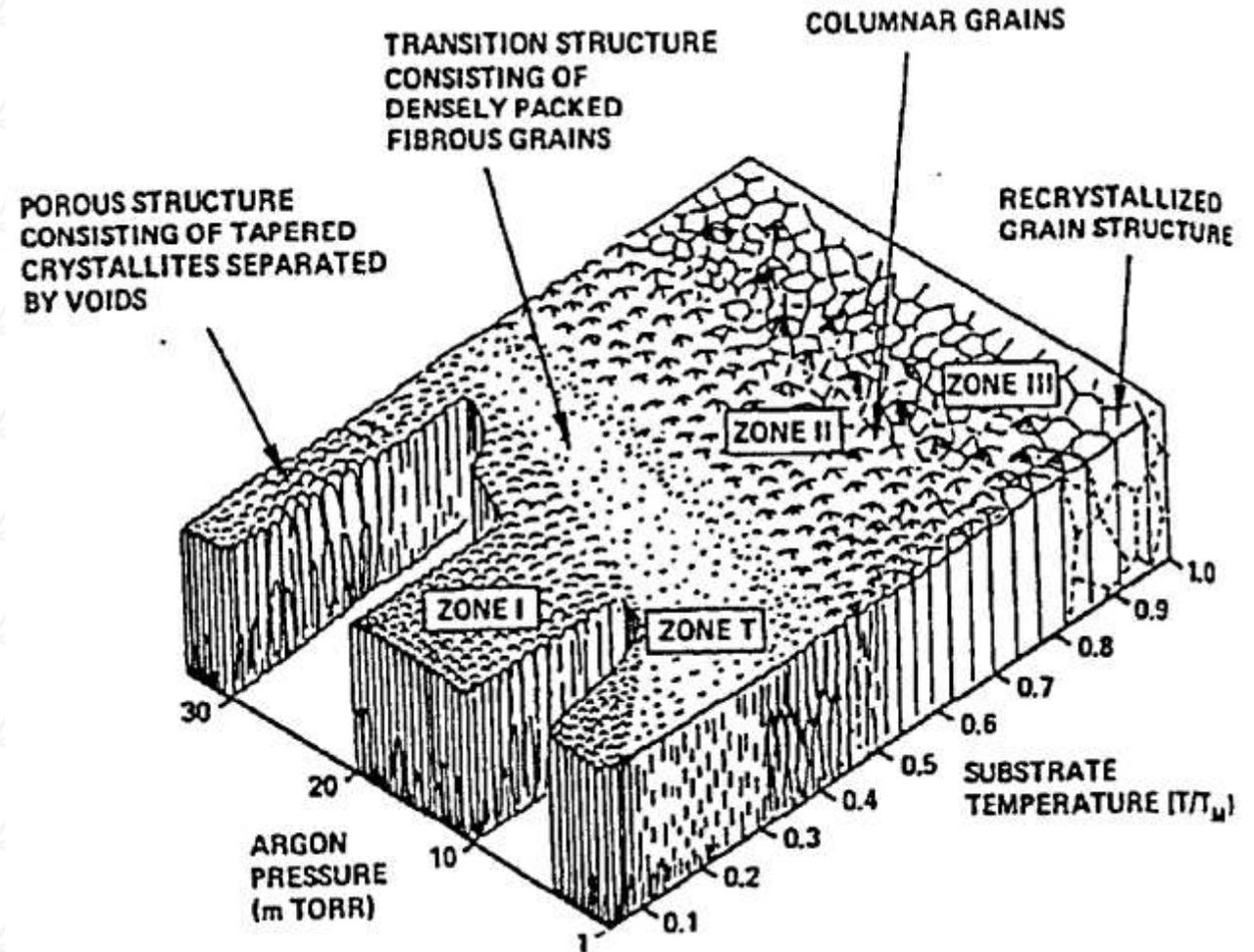


	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Metals	$< 0.3 T_m$	$0.3 - 0.45 T_m$	$> 0.45 T_m$
Oxides	$< 0.26 T_m$	$0.26 - 0.45 T_m$	$> 0.45 T_m$

# Resumo Estruturação & Morfologia

## Incluindo ZT (após Thornton)

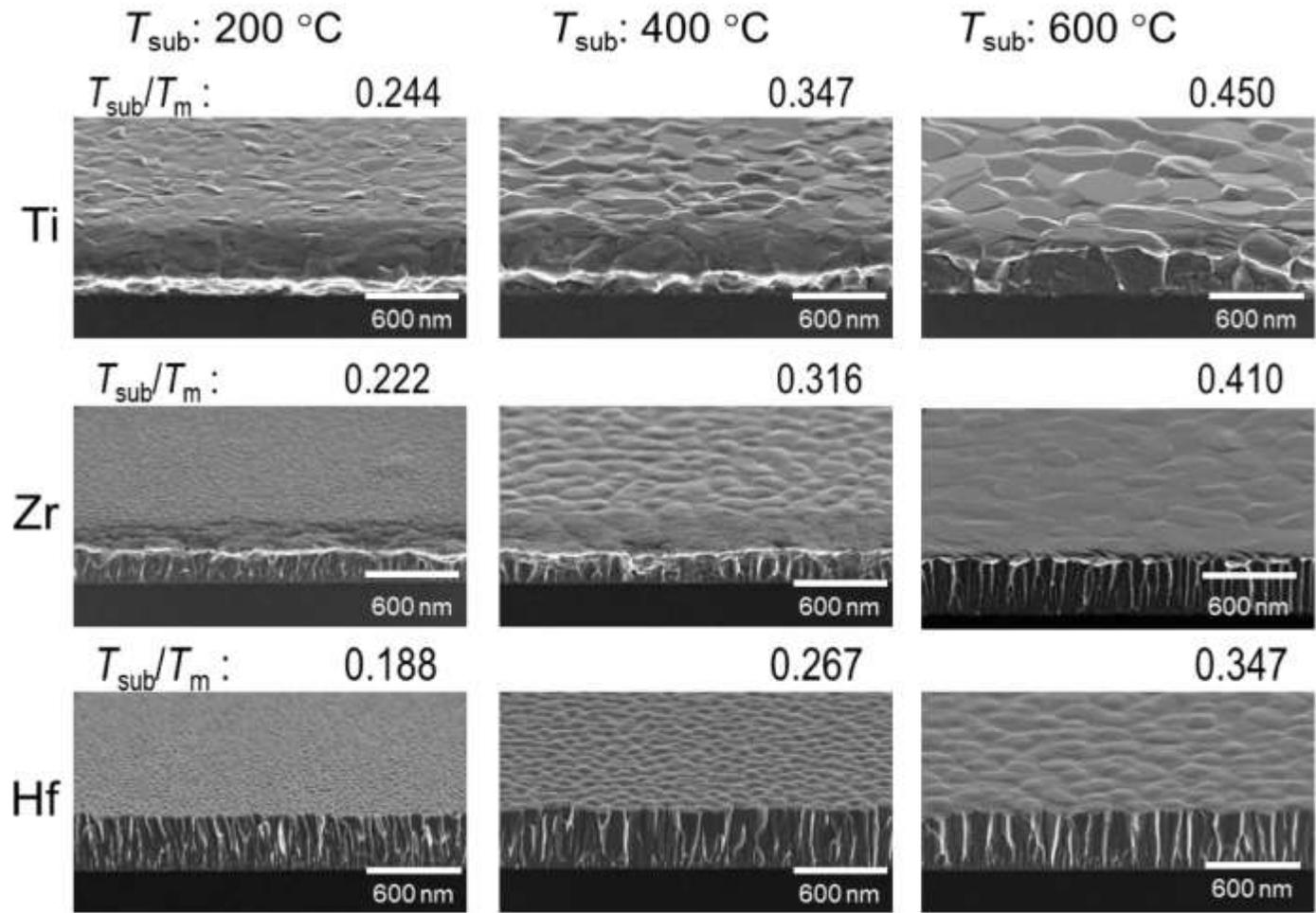
- A pressão dos precursores e gases que colidem com a superfície é tomada como uma segunda variável



# Resumo Estruturação & Morfologia

## Exemplos

ASCT  
Appl. Sci. Comput. Technol. 20(6): 179-185 (2019)  
<https://doi.org/10.5757/ASCT.2019.20.6.179>  
Review Paper  
Structure-Zone Modeling of Sputter-Deposited Thin Films: A Brief Review  
e-ISSN : 2288-6558



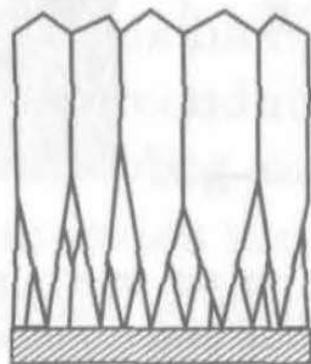
# Resumo Estruturação & Morfologia

## Exemplos

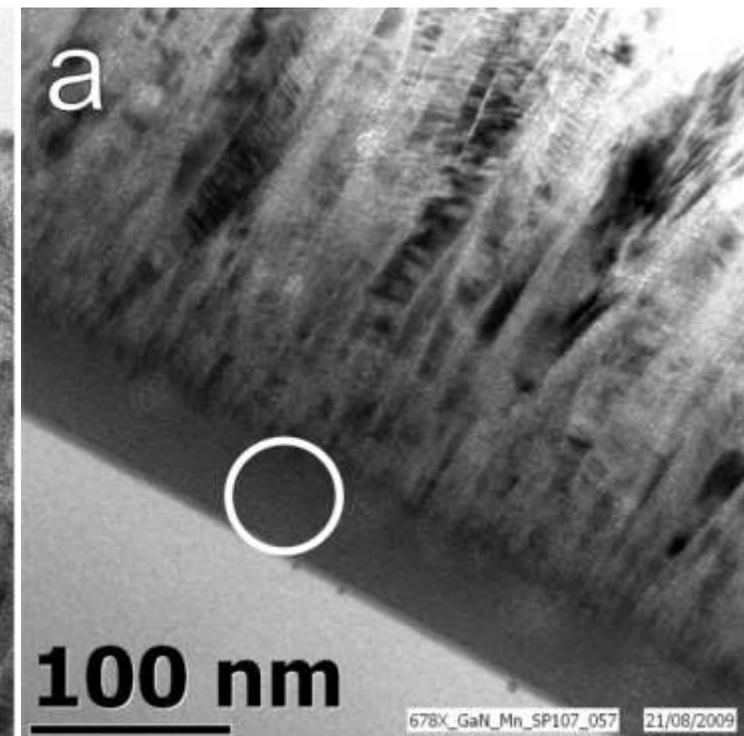
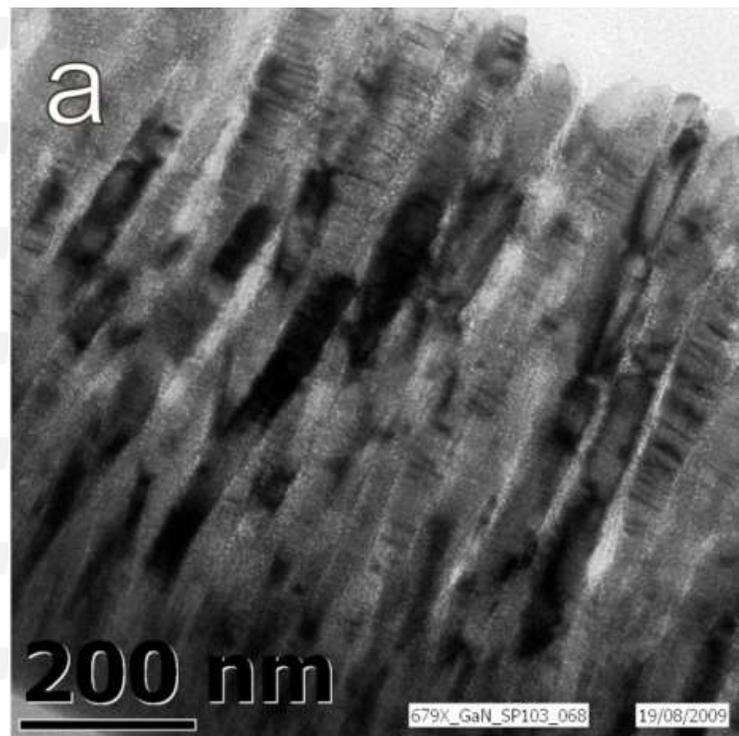
Journal of Crystal Growth 327 (2011) 209–214

Columnar microstructure of nanocrystalline  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  films deposited by reactive sputtering

D.M.G. Leite<sup>a,\*</sup>, T. Li<sup>b</sup>, T. Devillers<sup>b</sup>, Z.S. Schiaber<sup>a</sup>, P.N. Lisboa-Filho<sup>a</sup>, A. Bonanni<sup>b</sup>, J.H. Dias da Silva<sup>a</sup>

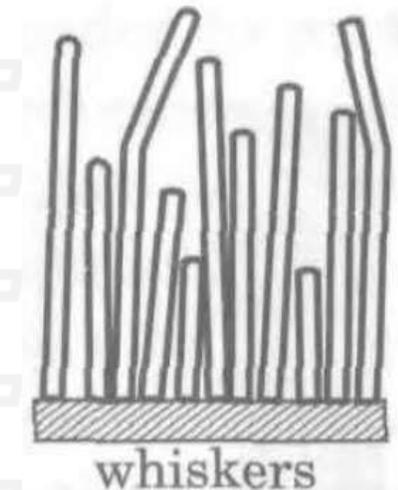


Z2



# Outras Morfologias

- Outra condição de crescimento que foge aos padrões do modelo de Movchan e Demchishin é a formação de agulheiros (*wiskers*).
- Formados quando há uma preferência extrema pelo crescimento ao longo da direção vertical em oposição ao crescimento de filmes bidimensionais.
- Energia da interface é elevada, e o evaporando não molha o substrato, dando origem a pontos de nucleação separados espacialmente
- É favorecido ainda mais quando a chegada dos precursores é direcionada perpendicularmente aos substratos.
- Exemplo: crescimento catalisado de Nanofios Nanorods



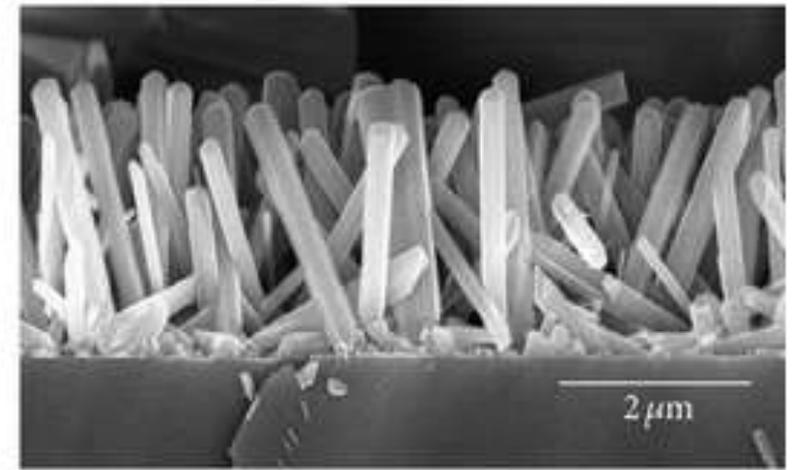
# Outras Morfologias

## Exemplos

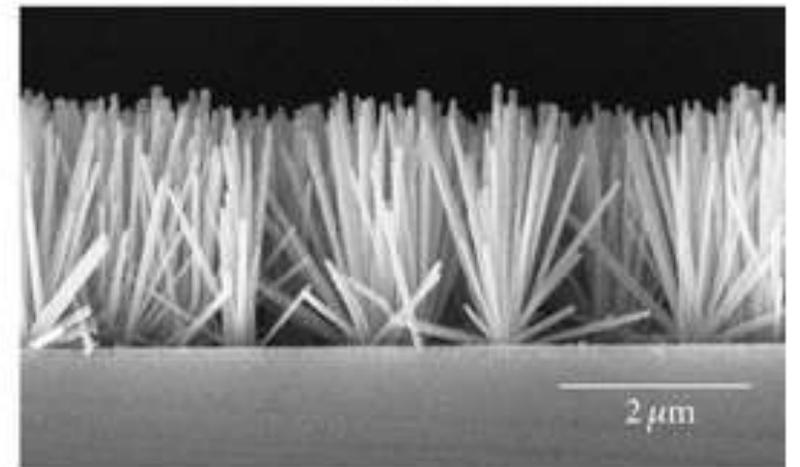
Hindawi Publishing Corporation  
International Journal of Photoenergy  
Volume 2013, Article ID 130541, 7 pages  
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/130541>

### Annealing Effect of ZnO Seed Layer on Enhancing Photocatalytic Activity of ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanostructure

Woo-Young Kim,<sup>1</sup> Soon-Wook Kim,<sup>1</sup> Dae-Hwang Yoo,<sup>1,2</sup>  
Eui Jung Kim,<sup>3</sup> and Sung Hong Hahn<sup>1,2</sup>



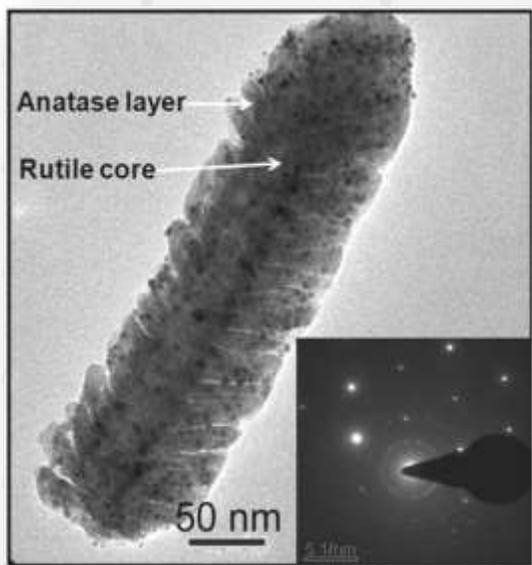
(g)



(h)

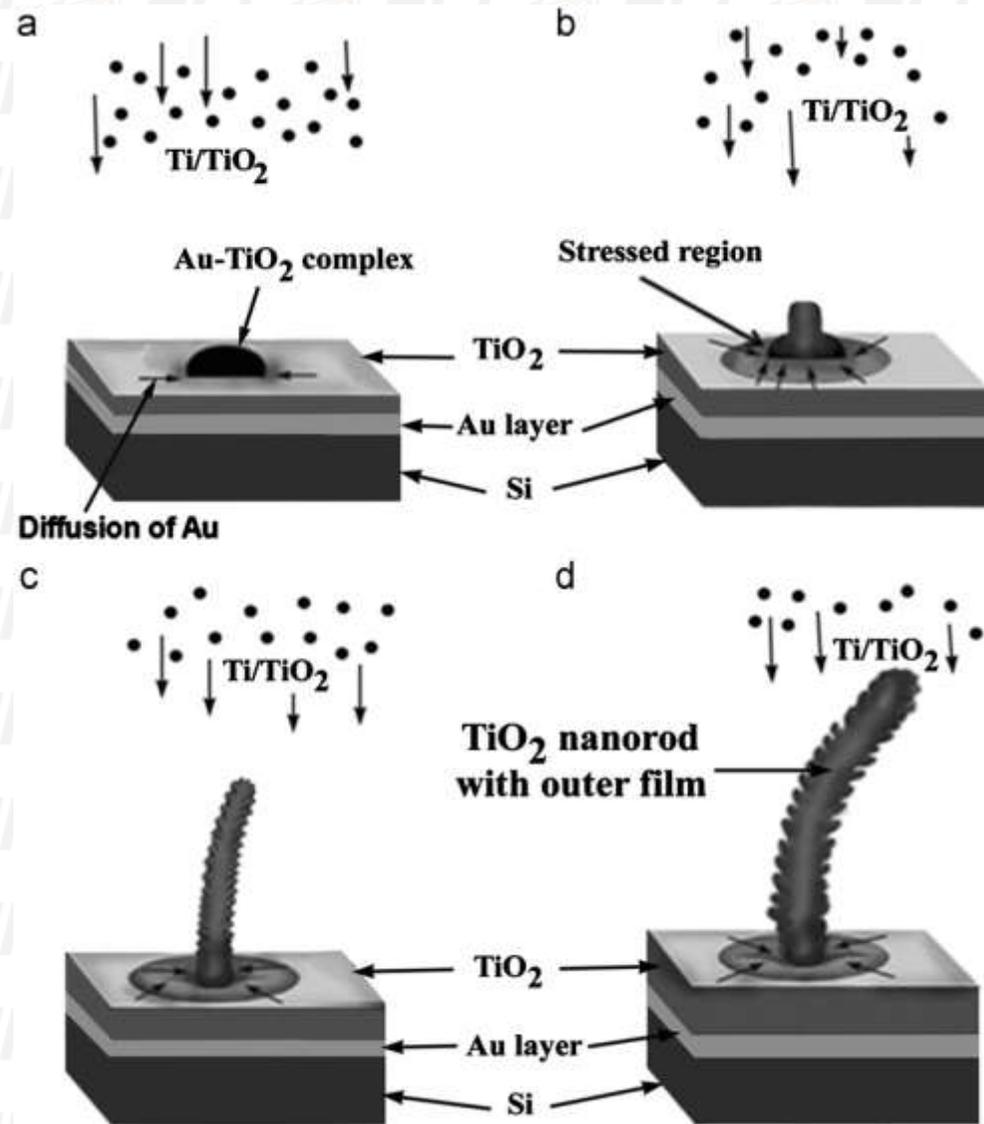
# Outras Morfologias

## Exemplos



Root growth of TiO<sub>2</sub> nanorods by sputtering

S.S. Pradhan et al. / Journal of Crystal Growth 330 (2011) 1-4



# Exercícios

1. Qual a Energia Térmica em meV por átomo associada à Temperatura de Fusão ( $T_m$ ) dos seguintes materiais:

- a) Al
- b) Si
- c)  $\text{TiO}_2$
- d) AlN

2. Considerando um material em que  $E_s = B T_m$ , com  $B = 0,2 \text{ meV/K}$ , estime as razões:

- a)  $\Lambda (Z = 0,3) / \Lambda (Z = 0,1)$
- c)  $\Lambda (Z = 0,5) / \Lambda (Z = 0,3)$

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

# Exercícios

3. Em dois processos de deposição(I e II), átomos são ejetados de uma fonte com energia cinética média de 100 eV. Sabendo que a distância fonte–substrato é de 10 cm, e que as pressões utilizadas em cada processo são:

I)  $p = 60 \text{ mTorr}$  ( 8,0 Pa)

II)  $p = 3,0 \text{ mTorr}$  (0,4 Pa)

a) Estime a energia média com que os átomos da fonte chegam à superfície do substrato nas duas condições.

b) Qual a temperatura associada às energias médias obtidas em cada caso?

c) Considerando a temperatura de substrato de 1000 C, indique qual tipo de deposição (**termicamente ativada** ou **deposição energética**) está dominando em cada caso.

d) Qual tipo de estrutura/morfologia é esperada para cada condição de pressão? Explique.

(considere que, a cada colisão com as moléculas do gás, os átomos provenientes do alvo perdem 50% de sua energia cinética, e que o gás entre o alvo e substrato se encontra à temperatura ambiente)

# Exercícios

## Do Livro

▶ Cap5: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 13