

# Processo de Deposição de Filmes Finos

CTFF2011 – Posmat  
Prof. José Humberto Dias da Silva

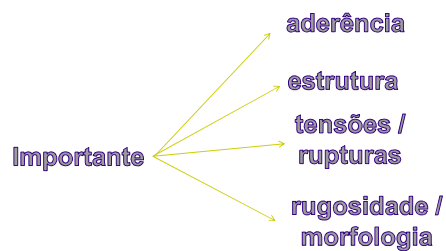
Deposição

↑  
Transporte

↑  
Geração

2

## Formação de Filmes



3

## Processo de Deposição

⇒ Formação de filmes

⇒ Geral: vale para diferentes tipos de crescimento (MBE, CVD, evap, sputt, etc...)

4

# Processo de Deposição de Filmes Finos

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

## átomo/molécula ⇔ superfície

- Será que eles aderem?
- A aderência é forte?  
...faz ligação química?
- Ocorre de imediato ou demora?
- O átomo fica parado no local ou se movimenta?

6

## Formação do filme

- A deposição ocorre em ilhas que vão se formando....  
.... ou camada por camada? (superfície rugosa ou lisa?)
- A estrutura do filme formado desordenada ou ordenada?
- O filme fica exatamente como no término da deposição ou se modifica com o tempo?

7

## Quais são as etapas da formação de um filme?

8

## 6 etapas

9

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)

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:



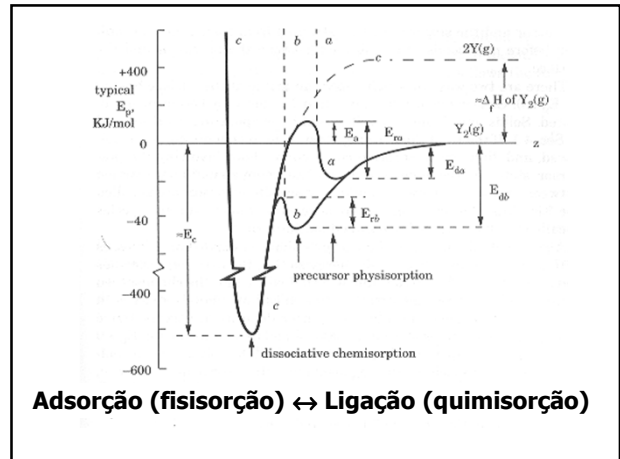
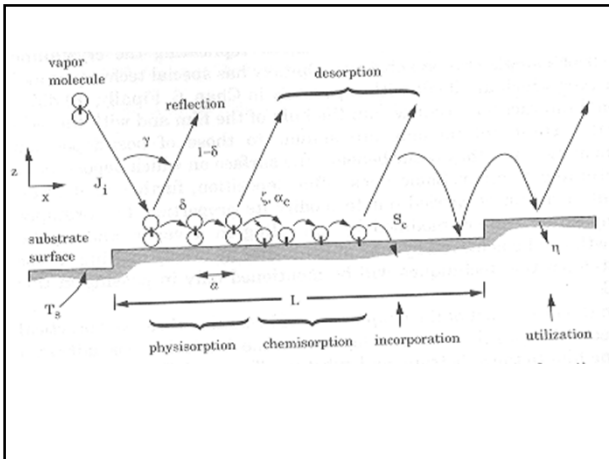
0. geração
1. adsorção
2. difusão na superfície
3. incorporação
4. nucleação
5. estruturação e morfologia
6. difusão (de fase sólida) entre o filme e o substrato

17

### 1. adsorção

- átomos e moléculas que chegam adsorvem na superfície

18



**Taxa de reação com a superfície (molec/cm<sup>2</sup>.s)**

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

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

**constante/taxa de reação**

**R<sub>r</sub> Taxa de reação com a superfície**

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

**J<sub>i</sub> = fluxo incidente**  
**δ = fração adsorvida**  
**k<sub>d</sub> = taxa de dessorção**  
**k<sub>r</sub> = taxa de reação**  
**ζ = probabilidade de quimisorção**

**2. difusão**

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

23

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

Adsorção (fisisorção) ↔ Ligação (quimisorção)

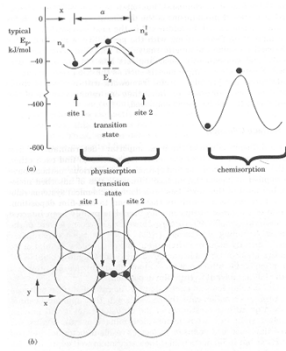


Figure 5.4 Surface diffusion: (a) potential energy vs. position  $x$  along the surface, and (b) typical adsorption sites on a surface lattice.

comprimento de difusão na superfície (cm)

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

3. incorporação

- envolve a **reação química das espécies adsorvidas com a superfície** do filme em formação ou o soterramento por novos átomos que chegam

27

4. nucleação

- Agregação inicial na superfície do substrato**
- Possível: existência de sítios especiais mais ativos para adsorção – crescimento preferencial

28

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

Mobilidade atômica - nucleação

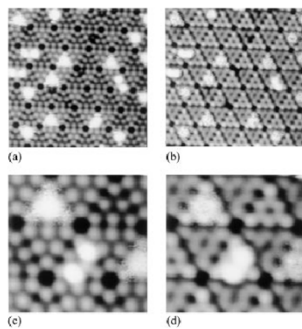


FIG. 1. Filled and empty state STM images of 0.01 ML Pb on Si(111)-(7x7) measured at room temperature. The scanning areas are  $16.25 \times 16.25 \text{ nm}^2$  [(a) and (b)] and  $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$  [(c) and (d)]. Sample voltages are +2 V [(a) and (c)] and -2 V [(b) and (d)]. Tunnel current is 0.2 nA for all images.

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

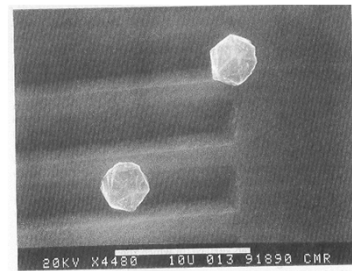
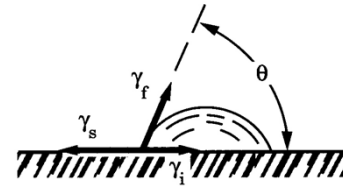


Figure 5.3 SEM photograph of two diamond nuclei growing on a patterned single-crystal Si substrate. The CVD of diamond from  $1\% \text{ CH}_4$  in  $\text{H}_2$  at 4000 Pa was activated by a  $\sim 2000^\circ \text{C}$  Ta filament positioned 8 mm above the  $500\text{--}1000^\circ \text{C}$  substrate. (Previously unpublished photo courtesy of Paul A. Denzig from the laboratory of David A. Stevenson, Stanford University.)

## 5. desenvolvimento da estrutura

- Tensão superficial
- líquidos
- sólidos

31



32

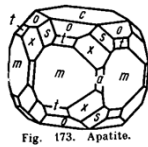


Fig. 173. Apatite.

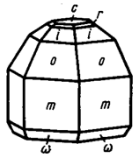


Fig. 175. Greenockite.

### Construção de Wulff

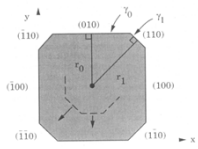
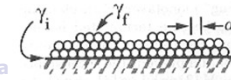


Figure 5.14 Wulff construction for a needle crystal oriented along the  $x$  axis (perpendicular to the paper).

33

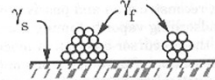
## Regimes de crescimento

Van der Merwe – camada por camada



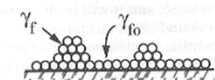
(a)

Volmer Weber – ilhas



(b)

Stranski-Krastanov – intermediário: ilhas sobre camadas



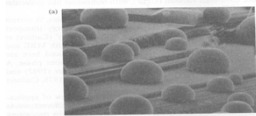
(c)

Figure 5.8 Film growth modes: (a) Frank-Van der Merwe (layer), (b) Volmer-Weber (island), and (c) Stranski-Krastanov.

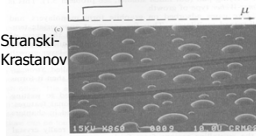
34

Volmer - Weber

Pb/Grafite



Frank-Van der Merwe



Pb/Ge(111)

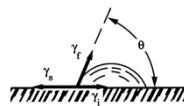


Fig. 5.1. [110] steps on a (001) vicinal silicon face. Terrace width: about 100 Å. Note the alternation of steps of different roughness, which will be explained in chapter 9. Experimental technique: scanning tunneling microscopy (STM) at resolution of 2000-Å with the 4-rod microscope of the author.

## Modelo capilar – Raio crítico

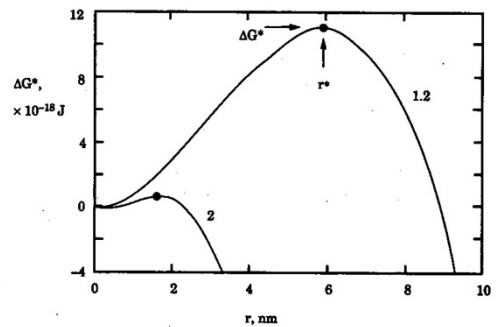


Figure 5.10 Classical nucleation behavior of water for two values of the supersaturation ratio (\* denotes critical-cluster condition).

## crescimento visto de cima

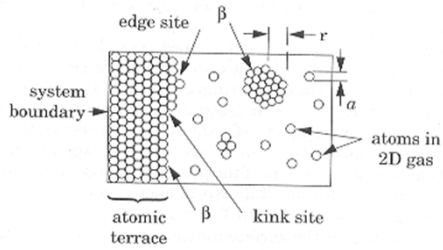


Figure 5.13 Geometry of 3D nucleation, looking down at the surface.

crescimento:

colunar aberto (wiskers) vs compacto

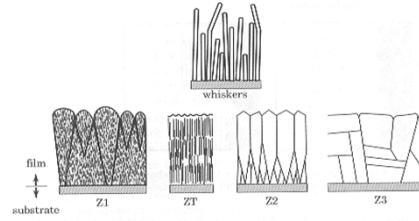
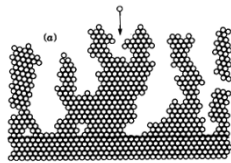


Figure 5.16 Characteristics of the four basic structural zones and of whiskers, in cross section. The ratio of substrate T to film melting T ( $T_s/T_m$ ) increases in the direction Z1 → Z2 → Z3.

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

$$E_t / E_c$$

0.02



0.5



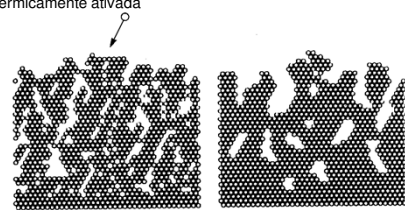
1.5



Deposição energética (T=0 K)

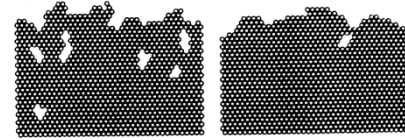
39

Deposição termicamente ativada



(a) T = 350 K

(b) T = 420 K



(c) T = 440 K

(d) T = 460 K

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.)

40

## 6. difusão (de fase sólida)

posterior / entre o filme e o substrato

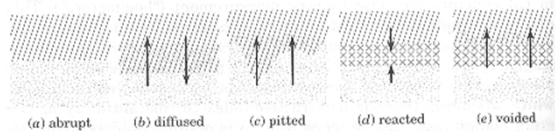


Figure 5.27 Interface types. (Arrows indicate direction of diffusion.)

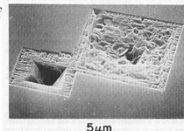


Figure 5.29 Etch pits in Si(100) substrate after removing an Al film. (Source: Reprinted from Ref. 27 by permission.)

## Exemplos de crescimento Ex: Filmes de Si por CVD

### 1. CVD (Deposição de Vapor Químico)

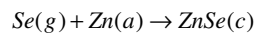
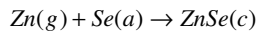
- (a) Vapores supridos adsorvem como moléculas
- (b) Moléculas sofrem reações que quebram suas ligações.
- (c) Ligações quebradas formam novas ligações com a superfície do filme.



(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**



**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?

$(\delta, S_c, \eta, \gamma)$

44

**Conclusões**  
**/ processos de crescimento**

- Dependem muito da superfície e do precursor
- Etapas vistas: válidas para a maioria dos processos de crescimento
- => Na próxima aula vamos analisar com mais detalhe a questão da tensão superficial e raio crítico

45

**Bibliografia**

- Cap. 5 do Smith (crescimento)
- Cap. 6 do Smith (epitaxia)

