

ADSORÇÃO, DIFUSÃO SUPERFICIAL E CRESCIMENTO DE FILMES

O processo de formação de filmes a vácuo pode ser visto como uma sequência de seis etapas:

1. Adsorção das espécies do vapor (átomos ou moléculas) na superfície do substrato, após a qual
2. As espécies adsorvidas difundem uma certa distância até serem incorporadas no filme. A incorporação envolve
3. Reação das espécies adsorvidas entre elas mesmo e a superfície formando ligações.
4. A agregação inicial geralmente ocorre formando núcleos.
5. Os núcleos crescem e coalescem formando um filme contínuo com uma morfologia (por ex., aspereza) e uma estrutura que pode ser poli ou monocristalina ou amorfa.
6. Interdifusão dos átomos entre o filme e o substrato.

1. Adsorção

Considere uma molécula da fase vapor que se aproxima de uma superfície, conforme mostra a Fig. 5.1.

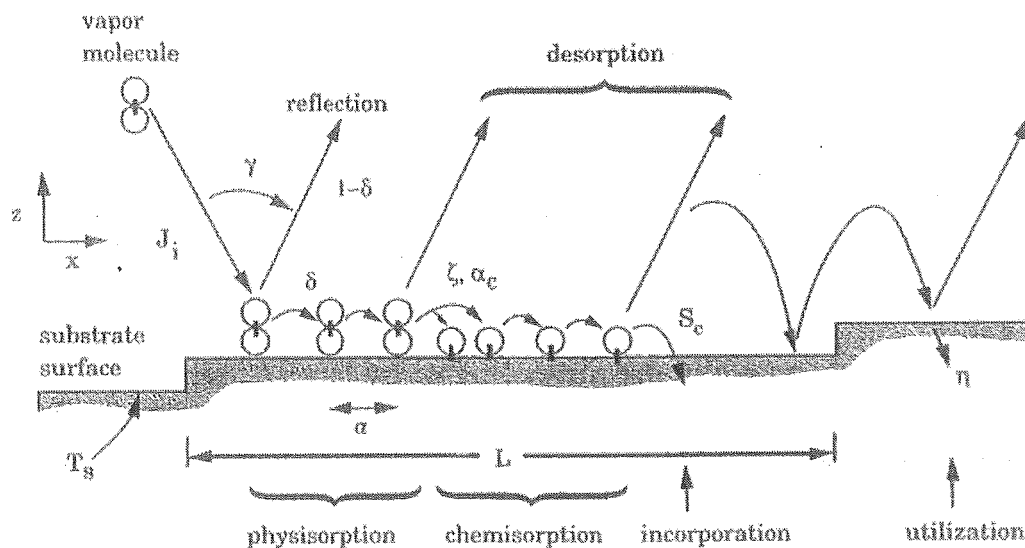


Figure 5.1 Adsorption processes and quantities. α_c is used only for condensation (adsorption of a material onto itself). A vertical connecting bar denotes a chemical bond.

Existem duas possibilidades: molécula é refletida ou adsorvida. A fração das moléculas adsorvidas é chamada de *probabilidade de captura*, δ ; a fração que reflete é $(1 - \delta)$.

Se adsorvida, dependendo de sua energia de interação, E , com a superfície, teremos:

- *Fisissorção* (interação fraca, forças de Van der Waals e London de interação entre dipolos entre dipolos). $E < 20 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- *Quimissorção* (interação forte, interpenetração das nuvens eletrônicas da molécula adsorvida e da superfície). $E > 20 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Molécula que adsorveu, pode:

- Difundir na superfície;
- Dessorver;
- Mudar o estado de adsorção: fisissorção \rightarrow quimissorção.
- Quando ambos existem, o estado de fisissorção recebe o nome de *estado precursor*.

Uma outra definição: *coeficiente de adesão*, S_c : é a fração do vapor incidente que permanece adsorvido. A Fig. 5.2 é uma representação esquemática (embora em escala de energia típica) de um processo de adsorção de uma molécula Y_2 e de Y que resulta da dissociação de Y_2 .

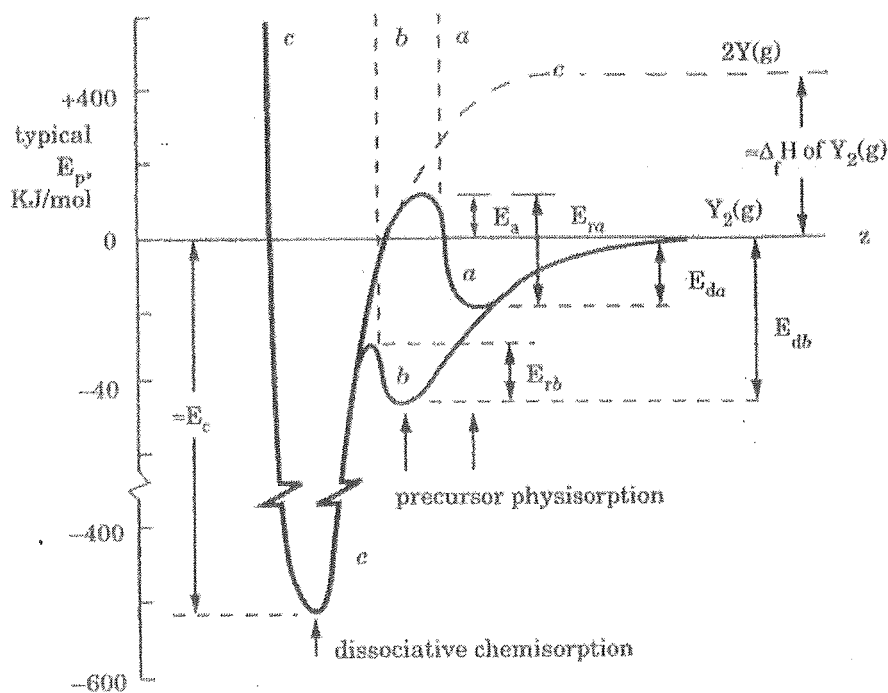


Figure 5.2 Energetics of the precursor adsorption model. Energy scale is typical only.

A figura mostra dois estados de adsorção de Y_2 (linhas a e b) com energias de adsorção E_{da} e E_{db} . Para que a molécula passe ao estado de quimissorção é necessária a energia de ativação (E_{ra} ou E_{rb}). E_c é a energia de quimissorção para Y (átomo dissociado de Y_2).

Em processos deposição com temperatura de substrato controlada, tais como deposição por vapor químico (CVD), ou mesmo evaporação térmica, conforme as energias de ativação e de dessorção, a molécula poderá ser dessorvida ou quimissorvida. A competição entre esses dois efeitos é básica para a formação do filme.

Tanto o processo de dessorção como o de mudança de estado de adsorção de fisissorção para quimissorção envolve quebra de ligações químicas. Portanto, podemos chamar esses processos de *reações químicas* e aplicar as leis da *cinética química*.

Considerando reação química de primeira ordem tanto para as reações de quimissorção e de dessorção, podemos escrever

$$R_k = k_k n_s = k_k n_{s0} \theta \quad (1)$$

R_k = taxa da k-ésima reação por unidade de área ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

k_k = constante de reação (s^{-1})

n_s = concentração superficial do reagente (cm^{-2})

n_{s0} = concentração superficial da monocamada (cm^{-2})

θ = cobertura (razão n_s/n_{s0})

Equação de Arrhenius para a constante de reação

$$k_k = v_{0k} \exp[-E_k/RT] \quad (2)$$

v_{0k} = fator de frequência (s^{-1})

E_k = energia de ativação para a reação (kJ/mol)

Assumindo a simplificação de que n_s é constante e que as reações só ocorrem em uma direção, teremos

$$J_i \delta (1 - \theta) = (R_r + R_d) = (k_r + k_d) n_{s0} \theta \quad (3)$$

J_i = fluxo molecular incidente (cm^{-2})

R_r = taxa de reação de quimissorção ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

R_d = taxa de reação de dessorção ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

k_r e k_d = constantes de reação para quimissorção e dessorção (s^{-1})

$n_{s0} \theta$ = concentração superficial do precursor (cm^{-2})

δ = probabilidade de captura

Explicitando θ e substituindo na Eq. 1, teremos

$$R_r = k_r n_{s0} \theta = (J_i \delta k_r) / (J_i \delta / n_{s0} + k_r + k_d) \quad (4)$$

Para pequenos J_i e θ

$$R_r = J_i \delta / (1 + k_d/k_r) = J_i \{ \delta / [1 + (v_{0d}/v_{0r}) \exp(-E_r - E_d)] \} = J_i \zeta \quad (6)$$

2. Difusão superficial

Esquema da difusão de um átomo nos potenciais periódicos de uma superfície

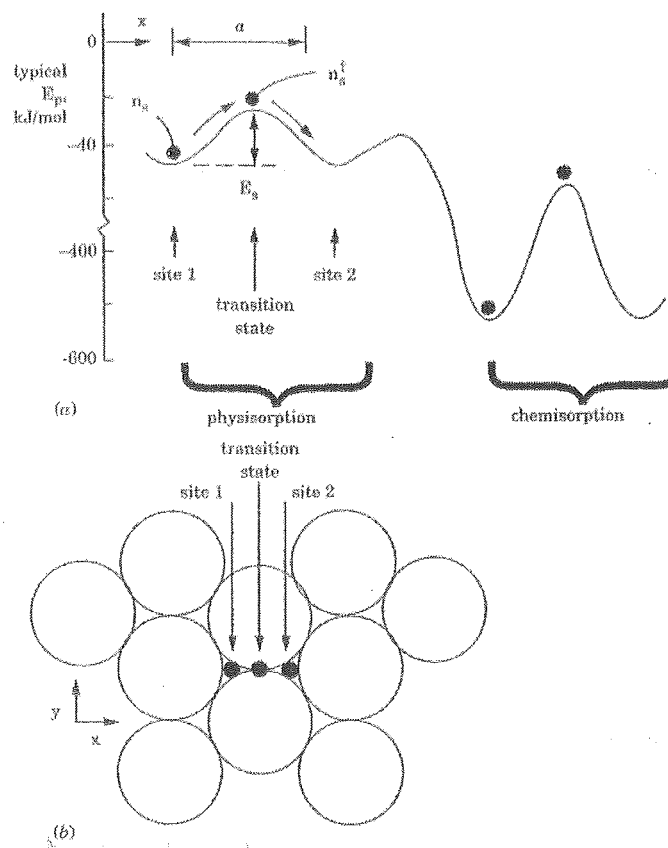


Figure 5.4 Surface diffusion: (a) potential energy vs. position x along the surface, and (b) typical adsorption sites on a surface lattice.

Taxa de cruzamento da barreira E_s por moléculas por unidade de área da superfície:

$$R_s = J_s/a \text{ (mc/cm}^2 \text{ s)} \quad (7)$$

J_s = fluxo transversal (mc/cm) na direção x

a = distância entre dois sítios de adsorção adjacentes

Considerando o adsorbato como um gás bidimensional, a distribuição de Maxwell-Boltzmann se aplica para o movimento translacional. Portanto, podemos adaptar a equação de Frenkel para o movimento bidirecional:

$$R_s = n_s v_{0s} \exp[-E_s/RT] = n_s k_s \quad (8)$$

n_s = concentração de moléculas nos sítios de adsorção;

v_{0s} = fator de frequência

$k_s = v_{0s} \exp[-E_s/RT]$ = frequência com que uma molécula do adsorbato pula para o sítio adjacente.

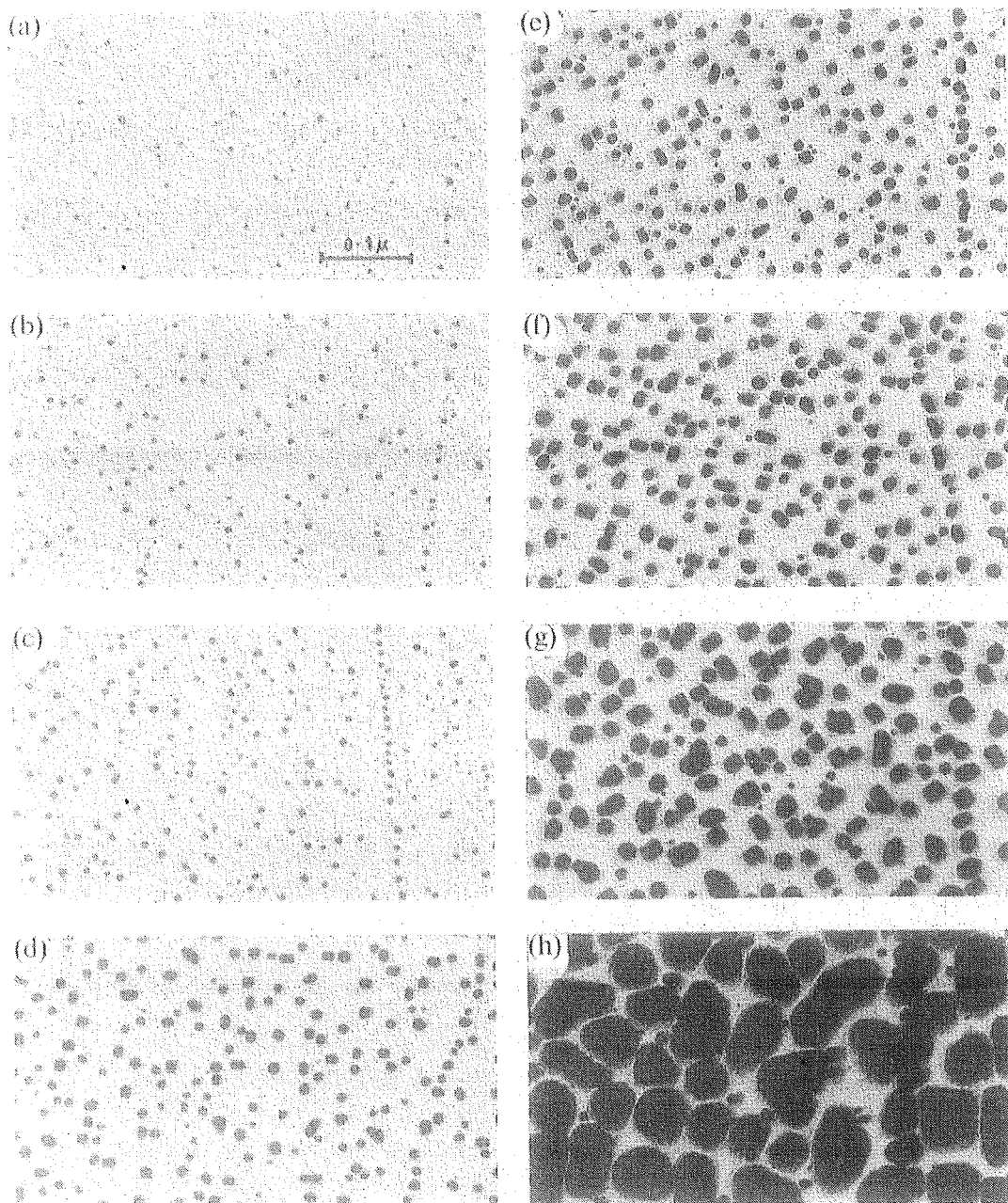


Figure 5.8. TEM micrographs of Au/NiCl(001) formed at $T = 250^\circ\text{C}$, $R = 1 \times 10^{13}$ atoms cm^{-2} s^{-1} and deposition times of (a) 0.5, (b) 1.5, (c) 4, (d) 8, (e) 10, (f) 15, (g) 30 and (h) 85 min (from Donohoe & Robins 1972, reproduced with permission).

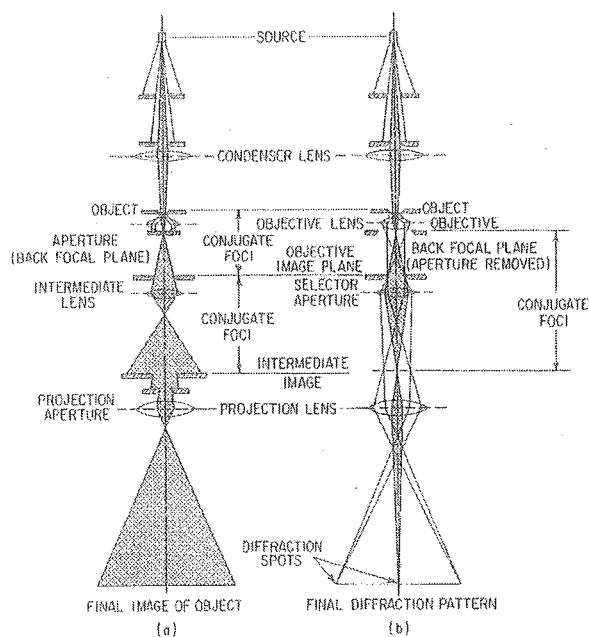


Fig. 6 Ray diagrams for double condenser, three-stage electron microscope. (a) Normal image formation. (b) Selected-area diffraction operation. (Courtesy of R. D. Heidenreich and Interscience Publishers.)

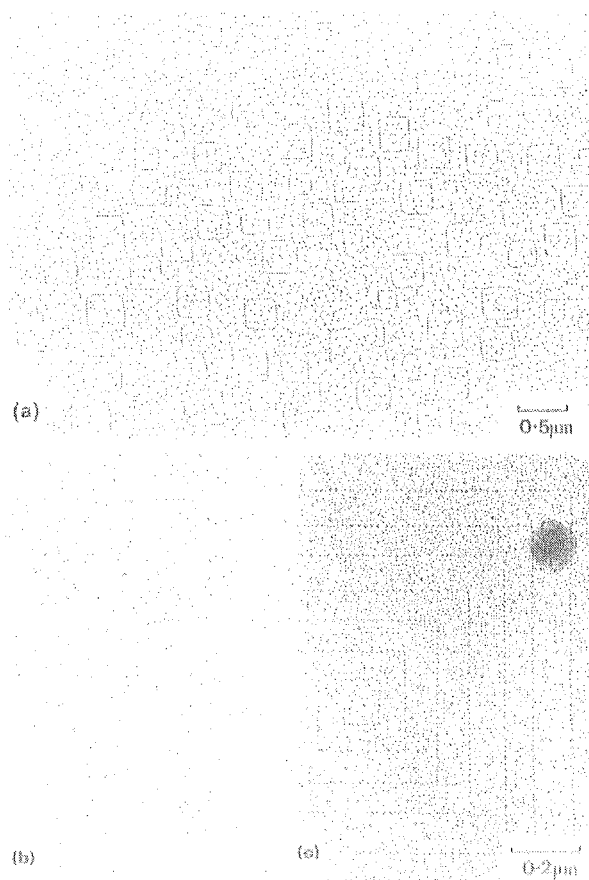


Figure 5.15. Steps on $k\text{Cl}(001)$ revealed by the decoration technique: (a) single height pit; (b) single height and (c) double height dislocation spirals (from Venables *et al.* 1984, reproduced with permission from Mitton *et al.* 1975 and Meyer & Stein 1980).

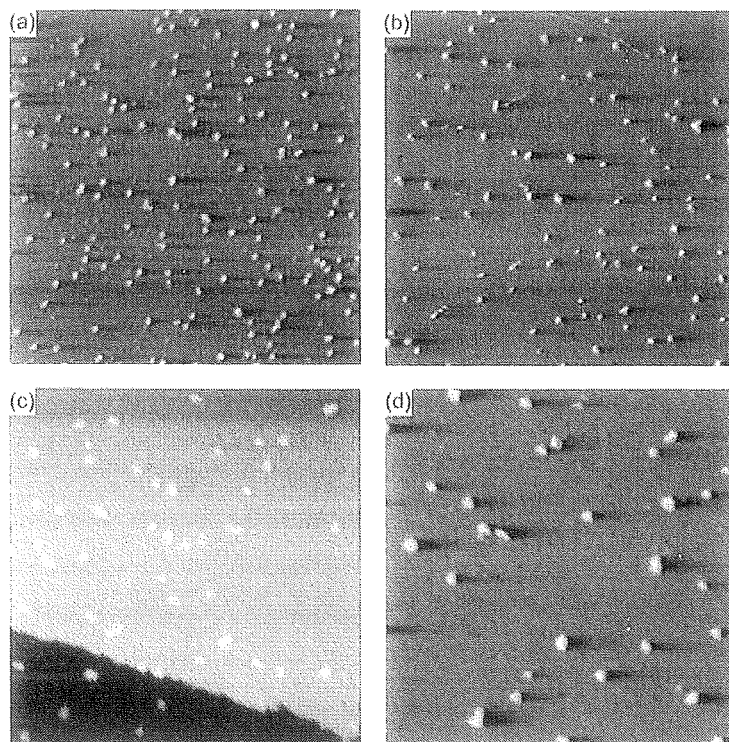


Figure 5.15. STM pictures of a Pt(111) surface after deposition of 0.0042 ML at sample temperatures of (a) 23 K, (b) 115 K, (c) 140 K and (d) 160 K. Each picture is 48 nm wide and was taken at 20 K (after Boff *et al.* 1996, reproduced with permission).