

4 - Deposição de Filmes por Evaporação Térmica

1

Motivação

■ Aplicações

- Evaporação de metais - contatos elétricos/espelhos
- Multicamadas ópticas / filtros interferométricos
- Deposição de semicondutores e isolantes: dispositivos:
 - Processamento
 - Memória
 - LEDs / Lasers

2

Motivação

- Tecnologias / sistemas utilizados
 - Sistemas de MBE – multicamadas eletrônicas
 - Deposição por laser pulsado (PLD)
 - Deposição por feixe eletrônico (e-beam)
 - Deposição de compostos e ligas (flash)
 - Evaporação térmica convencional

3

Motivação

■ Sistemas de evaporação

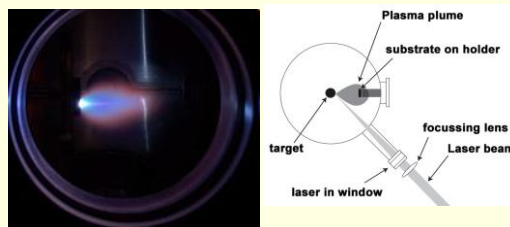
4

PLD 3000



PVD Products, Inc.

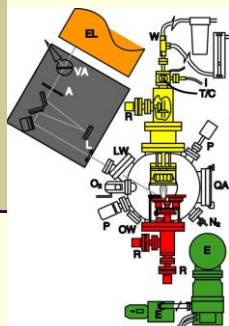
PLD – deposição por laser pulsado



Wiki - H.Petrov 2006 (UTC)

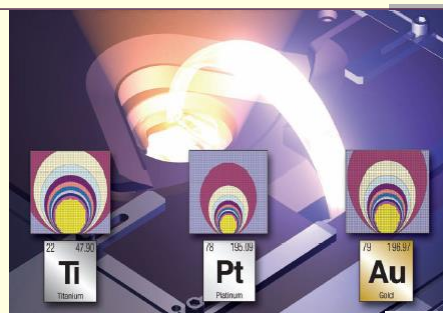
Breakthrough: 1987 - Dijkkamp / Venkatesan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Câmara PLD



7

Evaporação por feixe eletrônico

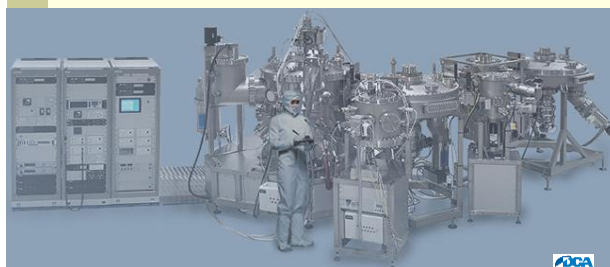


8

Evaporação e-beam e convencional

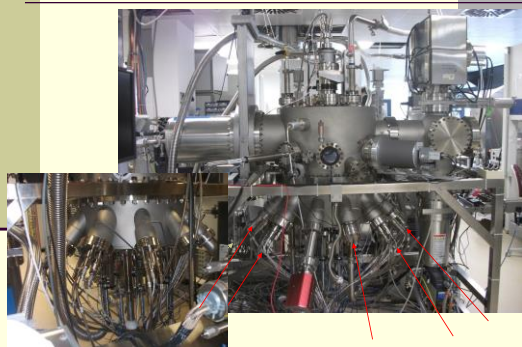


Micro Processadores / MQW-LEDs e LASERS: várias etapas – em ultra-alto-vácuo



10

MBE – células de efusão



11

Filmes por Evaporação Térmica

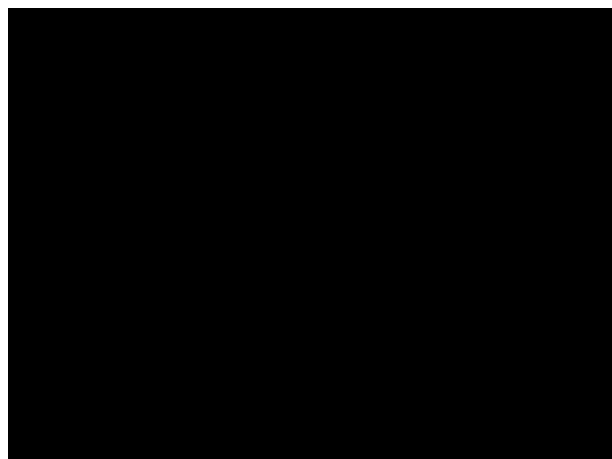
- 3 etapas
 - 1: Transformação de fase
sólido ou líquido => vapor
 - 2: Transporte
fonte => substrato
 - 3: Condensação e crescimento do filme

12

Evaporação térmica

- Usada em diferentes processos
- Várias aplicações
- Importante para C & T

13



Evaporação Térmica

- Importância da Evaporação em C & T / sistemas
 - Termodinâmica da Evaporação / Condensação
 - Evaporação em equilíbrio $\leftrightarrow$ não equilíbrio
 - Evaporação de ligas e compostos
 - Demonstração da Eq. de Clausius e Clapeyron
 - Exercícios / dúvidas
- Próxima aula:
- Transporte,
 - Deposição no substrato
 - Monitoramento da deposição.

15

Evaporação Térmica

- Importância da Evaporação em C & T / sistemas
- Termodinâmica da Evaporação / Condensação
- Evaporação em equilíbrio $\leftrightarrow$ não equilíbrio
- Evaporação de ligas e compostos
- Demonstração da Eq. de Clausius e Clapeyron
- Exercícios / dúvidas

16

Evaporação Térmica

- Por que as substâncias evaporam / condensam?

17

1. Transformação de fase

Questões:

- Copo com água, Tamb. Evapora ? Por que?
- Forma de gelo – congelador. O que acontece ?
- Outra substância (Al, Au, Fe, Si....)



18



19

condensação



20

- Sob quais condições a substância tem tendência de evaporar?
- “ “ “ tendência de condensar?

21

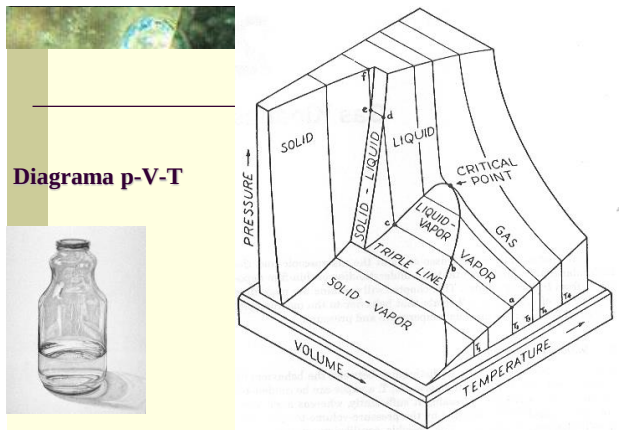
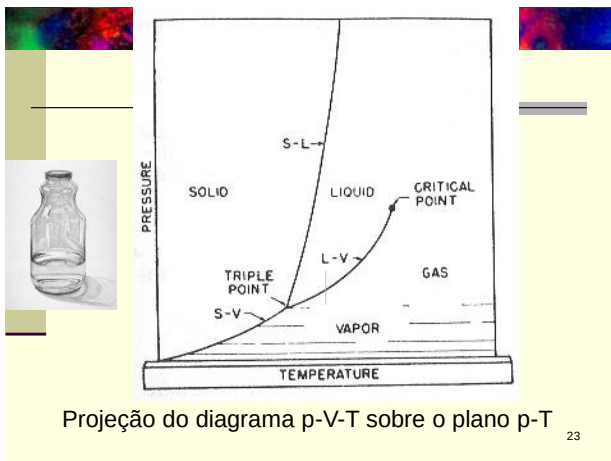


Diagrama p-V-T

Diagrama p-V-T para uma quantidade fixa (1 mol) de material

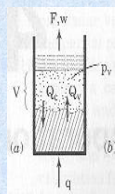


Projeção do diagrama p-V-T sobre o plano p-T

23

Condição de Equilíbrio (!)

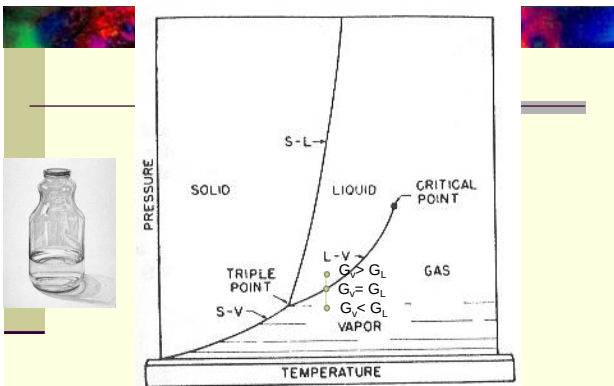
- Como são a física e a química das transformações de fase?
- ⇒ Começaremos a abordar esse problema quando há equilíbrio de fases. (+ simples)
- ⇒ Depois veremos as condições de não equilíbrio => deposição de filmes (+ complexa)



Questões:

- O que determina a evaporação / condensação / equilíbrio ?
- Como se define a temperatura de evaporação de uma substância ?
- Será que posso deduzir uma expressão que relaciona a pressão de vapor de equilíbrio com a temperatura ?

25



Projeção do diagrama p-V-T sobre o plano p-T

26

Termodinâmica da Evaporação

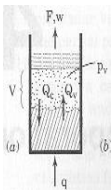
- Equação de Clausius e Clapeyron – (dedução => lista)

No equilíbrio :

$$dp \cong p \cdot \frac{\Delta H_{vap}}{R \cdot T^2} dT$$

$\Delta H_{vap} = L_{vap}$, calor latente de vaporização

27



$$\frac{dp}{p} \cong \frac{L_{vap}}{R \cdot T^2} dT \quad \text{Clausius e Clapeyron}$$

Integração

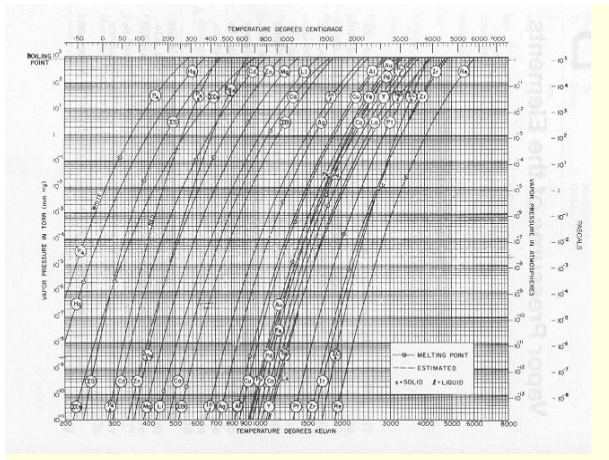
$$p(T) = p_o \cdot e^{-L_{vap}/RT}$$

p(T) - pressão de vapor de equilíbrio

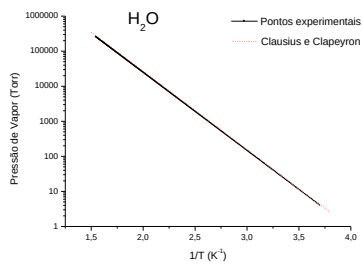
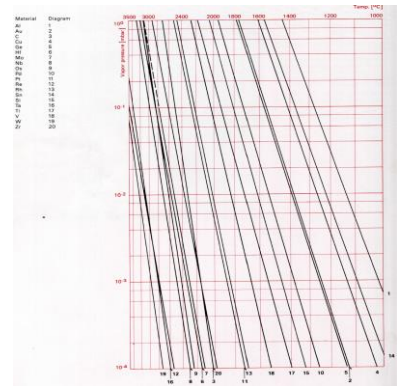
28

Será que funciona bem?

Será que funciona bem?



Pressões de
vapor – metais.
Catálogo
Balzers



“temperatura de evaporação”

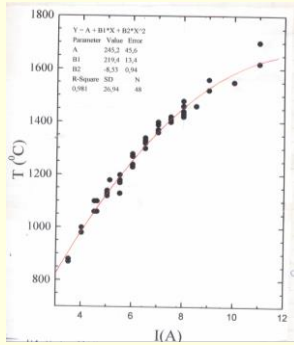
[illegible]

Na prática:
(Ex: manual Balzers)

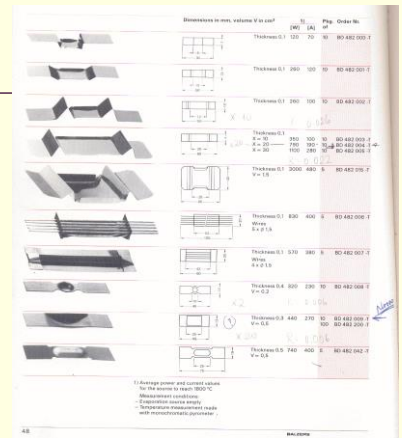
$$1 \times 10^{-2} \leq p_v \leq 1 \times 10^{-1} \text{ torr}$$

“temperatura de evaporação”
(definição prática)

- Calibração (corrente no primário vs temperatura) – cadinho BD 482009-T



37



Evaporação Térmica – Aula 02

- CTFF – Aula 13 – 15/04/2020

39

Evaporação Térmica

- Importância da Evaporação em C & T / sistemas
- Termodinâmica da Evaporação / Condensação
- Evaporação em equilíbrio ↔ não equilíbrio
- Evaporação de ligas e compostos
- Demonstração da Eq. de Clausius e Clapeyron
- Exercícios / dúvidas

40

Ponto importante da aula anterior

A expressão da pressão de vapor de equilíbrio é válida para uma grande quantidade de materiais

=> útil para deposições

41

Termodinâmica da Evaporação

- Equação de Clausius e Clapeyron – (dedução => lista)

$$dp \cong p \cdot \frac{\Delta H_{vap}}{R \cdot T^2} dT$$

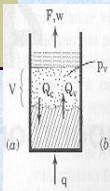
$\Delta H_{vap} = L_{vap}$, calor latente de vaporização

42

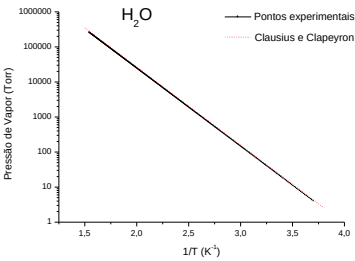
Termodinâmica da Evaporação

$$p(T) = p_o.e^{-L_{vap}/RT}$$

pressão de vapor de equilíbrio

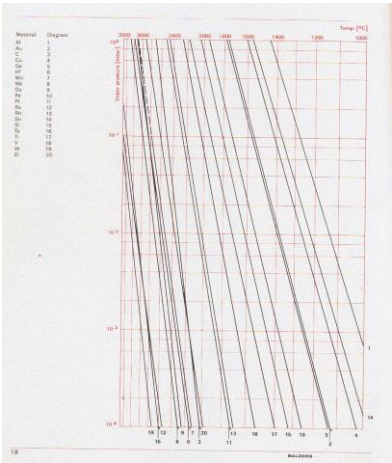


43



44

Pressões de vapor – metais.
Catálogo Balzers



Equação de Clausius e Clapeyron

- Todas as substâncias evaporam! (mesmo em equilíbrio há uma dinâmica)
- Equilíbrio vs. evaporação efetiva

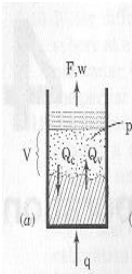
46

Evaporação Térmica

- Importância da Evaporação em C & T / sistemas
- Termodinâmica da Evaporação / Condensação
- Evaporação em equilíbrio ↔ não equilíbrio
- Evaporação de ligas e compostos
- Demonstração da Eq. de Clausius e Clapeyron
- Exercícios / dúvidas

47

Evaporação: equilíbrio

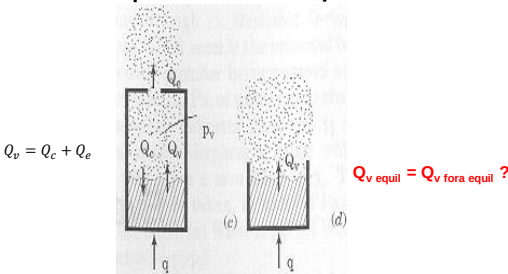


$$Q_v = Q_c$$

48

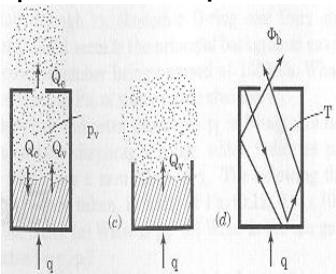
Evaporação:

| fora do equilíbrio



Evaporação:

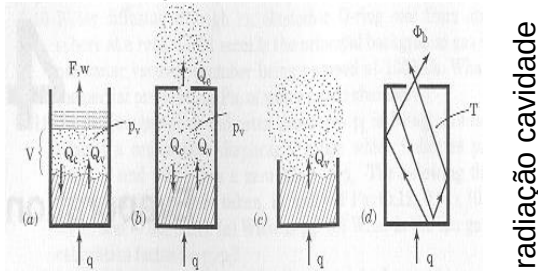
| fora do equilíbrio



radiação cavidade

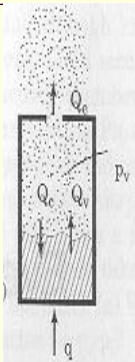
Evaporação:

equilíbrio | fora do equilíbrio



radiação cavidade

Evaporação – célula de Knudsen

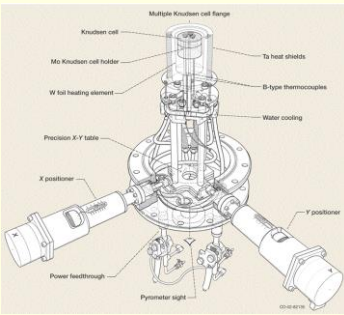


$Q_v = Q_c + Q_e$

Célula de Knudsen



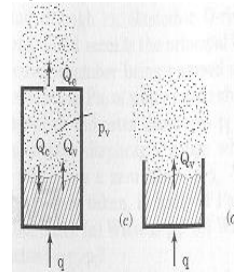
Célula de Knudsen - esquema



- Cadinho aberto : sistema mais simples
- Quais os potenciais problemas/desvantagens?

Evaporação:

| fora do equilíbrio



Sistema fechado vs sistema aberto

- A taxa de evaporação muda muito?
- Problema da lista / exemplo
=> evaporação da água em ebulição.



Pontos a acrescentar

α_v - coef. de evaporação

α_c - coef. de condensação

S_c -coef. de aderência
(sticking coefficient)

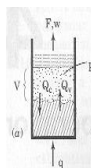
α_v - coef. de evaporação

$$J_v = \alpha_v \cdot J_{v0}$$



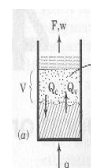
$$Q_v = \text{área} \times J_v$$

J_v - fluxo de evap. fora do equilíbrio
 J_{v0} - fluxo de evap. no equilíbrio



α_c - coef. de condensação

$$J_c = \alpha_c \cdot J_i$$



$$Q_c = \text{área} \times J_c$$

J_i - incidente
 J_c - condensado

pontos importantes - evaporação

- a evaporação depende fortemente da temperatura e do calor latente de vaporização
- é praticamente independente da incidência de moléculas de condensação
=> podemos usar as pressões de vapor de equilíbrio para calcular as taxas de evaporação, cuidando do α_c

Proximo: Evaporação de compostos e ligas

Evaporação de compostos e ligas

- Ligas
- Compostos

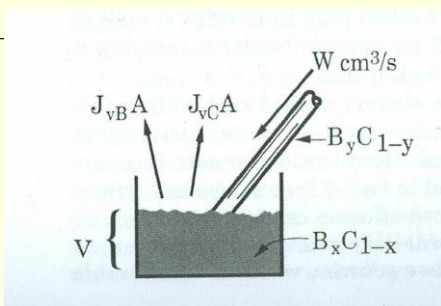
63

LIGAS (A_xB_y)

Nas ligas geralmente os constituintes evaporam separadamente, com pressões de vapor distintas

64

Evaporação de ligas



$$J_{vB}/J_{vC} \text{ (cte)} \neq y/(1-y) \neq x/(1-x)$$

65

COMPOSTOS (A_mB_n)

Nos compostos há casos em que moléculas são evaporadas mantendo a estequiometria, e outros em que os constituintes evaporam separadamente

66

Evaporação de compostos

- Compostos que mantêm a estequiometria (+ simples)
- Compostos que evaporam fora da estequiometria (complicados)

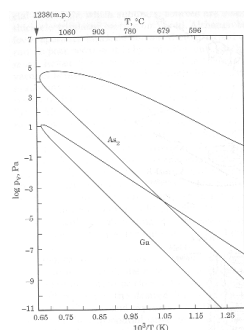
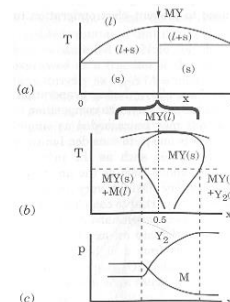


Figure 4.7 Equilibrium vapor pressures of Ga and As₂ along the GaAs liquidus, as functions of T. (Source: Reprinted from Ref.



67

68

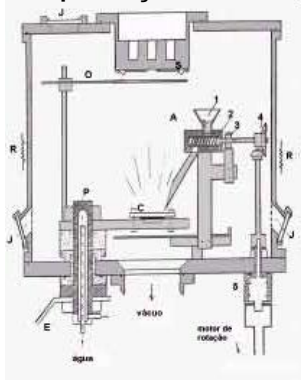


69



70

Evaporação Flash



Na prática:
(Ex: manual Balzers)

Technical data for evaporation and sputter coating										
Substance Class	Symbol	Density at 20 °C g/cm ³	Melting point °C	Boiling point °C	Temperature in °C at vapor pressure 10 ⁻² mbar	Reduction factor at 500 nm	Evaporation Source	Evaporation Control / Compatible	Sputtering Target type	Gas Atmos.
Aluminum	Al	2,3	960	2467	1460	1270	●	□	SiAl ₄	DC 1, N, Si
Aluminum alloy		2,8	128	—	820	860	1,4	—	—	Si, Al
Aluminum Al ₂ O ₃		3,9	2050	2980	1900	1900	—	—	—	—
Aluminum Al ₂ SiO ₅		2,7	—	—	—	—	—	□	—	DC 1
Aluminum Al ₂ O ₃ oxide		4,0	2048	2980	2000	2000	1,63	—	—	RF reactive
Aluminum Al ₂ O ₃ 2mg		2,7	—	—	—	—	—	□	—	DC 1
Aluminum Al ₂ O ₃ + 2mg		2,7	—	—	—	—	—	□	—	DC 1
Aluminum Al ₂ O ₃ + 2mg + 2mg		2,7	—	—	—	—	—	□	—	DC 1
Antimony	Sb	6,0	580	1380	840	750	—	—	—	—
Antimony Sb ₂ O ₃		5,3	608	1560	860	820	3,1	—	—	DC RF
Antimony Sb ₂ S ₃		5,6	560	—	—	—	3,2	—	—	—
Antimony Sb ₂ O ₃		5,3	608	1560	860	—	—	—	—	—
Antimony Sb ₂ S ₃		5,6	560	—	—	—	—	—	—	—
Antimony Sb ₂ O ₃		5,3	608	1560	860	820	—	—	—	—
Barium	Ba	3,4	930	767	485	425	—	—	—	—
Barium BaO		4,9	1280	2280	1040	1210	1,3	—	—	—
Barium BaF ₂		4,8	1280	2280	1040	1210	1,3	—	—	—
Barium BaF ₂ oxide		6,0	1600	—	—	—	2,4	—	—	—
Barium BaO		3,9	2530	4120	2220	2460	—	—	—	RF reactive
Barium BaO		3,9	2530	4120	2220	2460	—	—	—	RF reactive
Bismuth	Bi	9,8	271	1560	480	570	—	—	—	—
Bismuth BiF ₃		5,3	727	330	420	—	1,7	—	—	—
Bismuth Bi ₂ O ₃		9,3	820	1890	1050	—	1,9	—	—	—

1) From E-gun with C-Gear
2) From sputter
3) Sublimation
4) Material: low volatile particles can be sprayed using
5) From evaporation
6) From sputter
7) Thermal Evaporation
8) From sputter

9) From E-gun with C-Gear
10) From sputter
11) From sputter
12) From sputter
13) From sputter
14) From sputter
15) From sputter
16) From sputter
17) From sputter
18) From sputter

71

Conclusões

- Equação de Clausius-Clapeyron ($p_v - T$)
- Temp. de Evap $\Rightarrow p_v \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ torr
- Evap. aberta $\Rightarrow J_v \sim J_{v\text{-eq}}$
- Compostos e ligas – diferentes p_v
 $\Rightarrow$ flash, PLD

73

Provocação / pergunta:

- A física da evaporação e condensação em um equipamento de MBE é mais complicada ou mais simples do que acontece em sua cozinha ?
... explique seus argumentos...

74

Exercícios – Cap 4.

75

Fim da parte 1 - Exercícios