

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

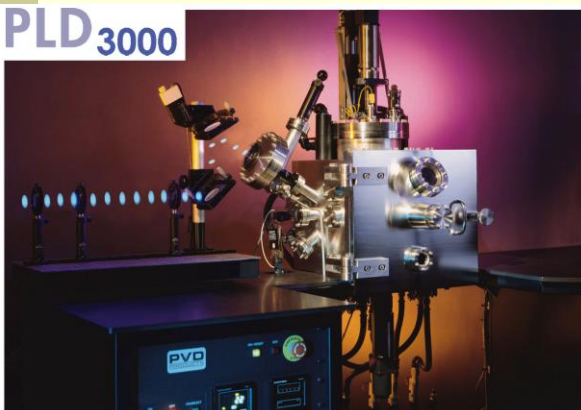
3

Motivação

■ Sistemas de evaporação

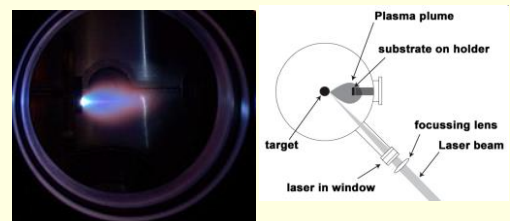
4

PLD 3000



PVD Products, Inc.

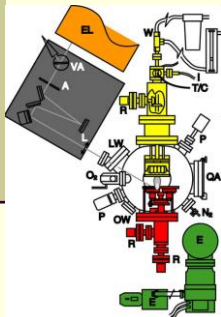
PLD – deposição por laser pulsado



Wiki - H.Parsons 2006 (UTC)

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

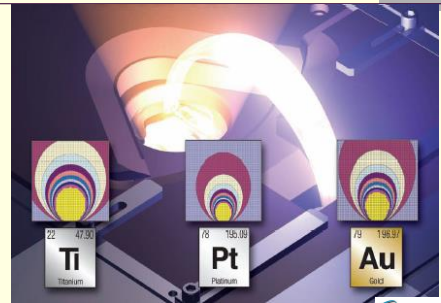
Câmara PLD



www.8k.6/Units/AE/Siprjects/piles/en/equipm/enr.htm

7

Evaporação por feixe eletrônico



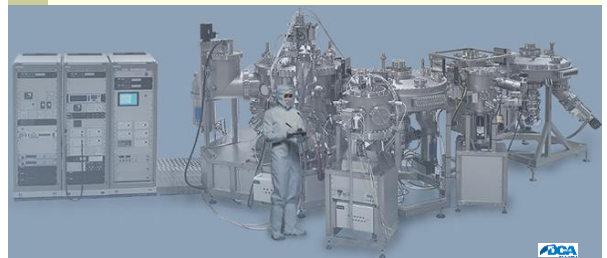
Tomcoval

8

Evaporação e-beam e convencional



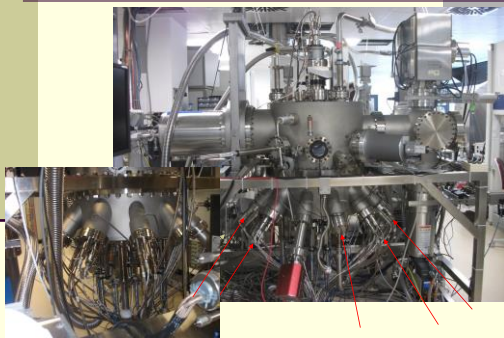
Micro Processadores / MQW-LEDs e LASERs:
várias etapas – em ultra-alto-vácuo



ROCA

10

MBE – células de efusão



11

Filmes por Evaporação Térmica

3 etapas

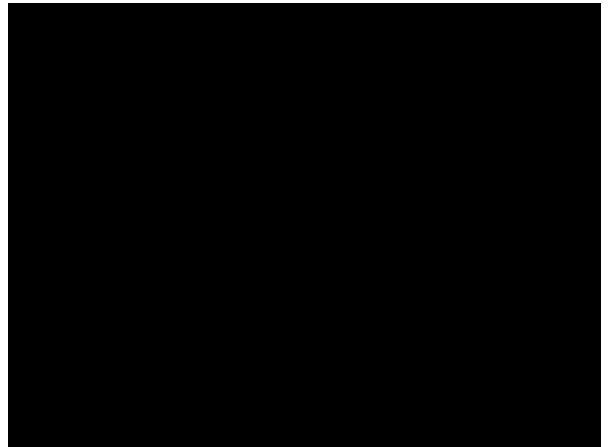
- 1: Transformação de fase
sólido ou líquido => vapor
- 2: Transporte
fonte => substrato
- 3: Condensação e crescimento do filme

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

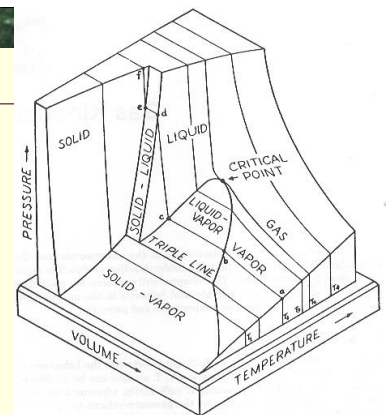
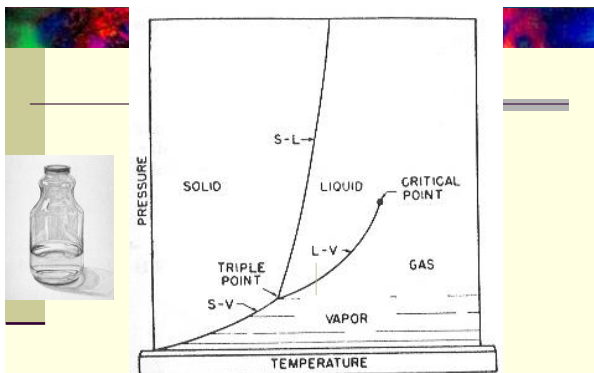


Diagrama p-V-T para uma quantidade fixa (1 mol) de material

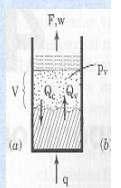


Projeção do diagrama p-V-T sobre o plano p-T

23

Condição de Equilíbrio (!)

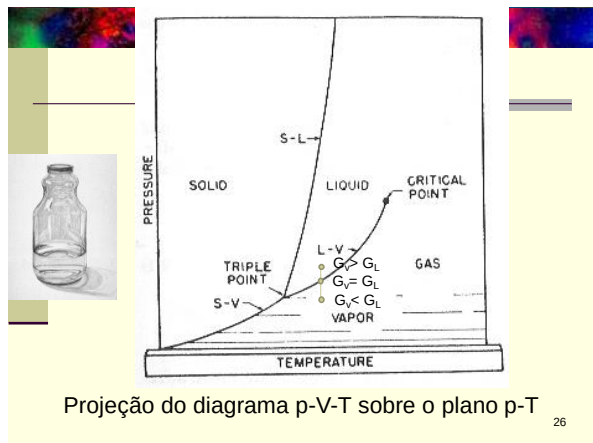
- Como são a física e a química das transformações de fase?
- ⇒ Começaremos a abordar esse problema quando há equilíbrio de fases. (+ simples)
- ⇒ Depois veremos as condições de não equilíbrio => deposição de filmes (+ complexa)



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



26

Termodinâmica da Evaporação

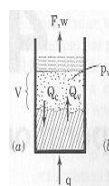
- Equação de Clausius e Clapeyron – (dedução => lista)

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

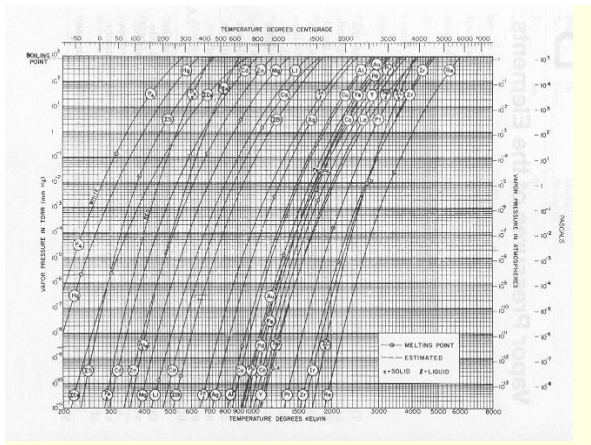
$$p(T) = p_o \cdot e^{-L_{vap}/RT}$$

p(T) - pressão de vapor de equilíbrio

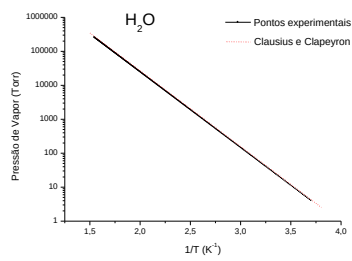
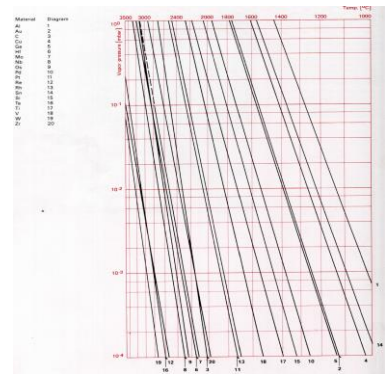
28

Será que funciona bem?

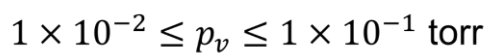
Será que funciona bem?



Pressões de
vapor – metais.
Catálogo
Balzers



“temperatura de evaporação”

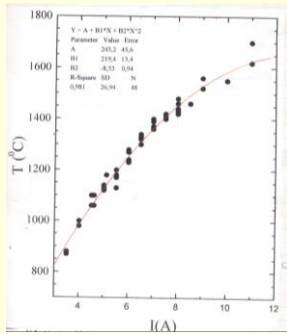


“temperatura de evaporação”
(definição prática)

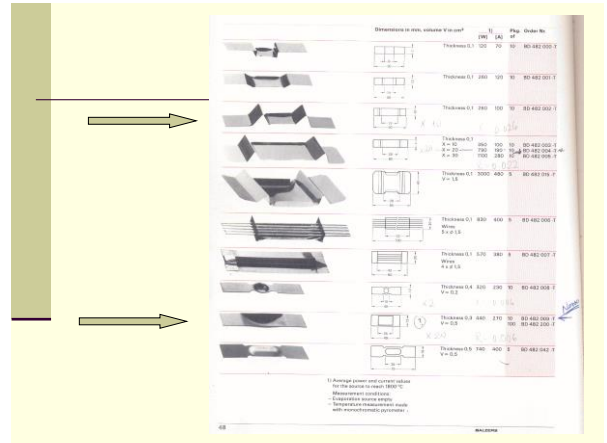
Technical data for evaporation and sputter coating									
Substrate Chem., Symbol	Density g/cm ³	Boiling point °C	Melting point °C	Temperature in °C of water plasma in sputter	Reflectance of water plasma in sputter 100 - S.D.	Evaporative Source			Sputtering Target type
						W	Mo	Si, other	
Aluminum Al	2.7	960	2467	1400	1270	—	●	●●●●	DC 1, 2, 3, 4
Aluminum Al ₂ O ₃	3.9	—	—	—	—	—	—	—	—
Aluminum Al ₂ SiO ₅	2.7	—	—	—	—	—	—	—	—
Aluminum Al ₂ SiO ₅	2.7	—	—	—	—	—	—	—	—
Aluminum Al ₂ O ₃	4.0	2040	2090	2000	2000	1.0	—	—	RF reactive DC 1
Aluminum Al ₂ O ₃ 2H ₂ O	2.7	—	—	—	—	—	—	—	—
Aluminum Al ₂ O ₃ + H ₂ O + H ₂ SiO ₃	2.7	—	—	—	—	—	—	—	DC 1
Antimony Sb	6.7	830	1380	840	750	—	—	—	DC RF
Antimony Sb ₂ O ₃	5.2	660	1050	860	820	2.1	—	—	—
Antimony Sb ₂ O ₃	5.2	660	1150	850	—	3.2	—	—	—
Antimony Sb ₂ O ₃	4.6	800	—	—	—	—	—	—	3
Antimony Sb ₂ O ₃	4.6	800	391	489	825	—	—	—	—
Barium Ba	3.5	1280	2280	1900	1210	1.3	—	—	—
Barium BaF ₂	4.8	1080	—	—	—	2.4	—	—	—
Barium BaF ₂	4.8	1080	—	—	—	2.4	—	—	RF
Barium BaO	3.5	2150	2230	2220	2400	—	—	—	RF reactive
Barium BaO	3.5	2150	440	490	—	—	—	—	DC 1
Barium BaO	3.5	2150	360	—	—	1.7	—	—	—
Barium BaO	3.5	2150	1840	1860	—	1.9	—	—	RF reactive

1 From 8-gal with C-100
 2 From with W
 3 In sputter
 4 Minimum use over sputter pictures on the
 5 In sputter
 6 In sputter
 7 Thermal decomposition
 8 In sputter

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



37



Equação de Clausius e Clapeyron

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

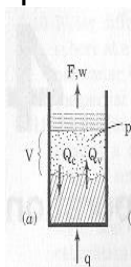
29

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

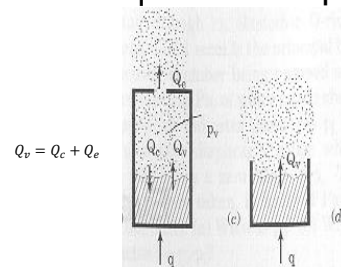
Evaporação: equilíbrio



$$Q_v = Q_c$$

41

Evaporação: | fora do equilíbrio

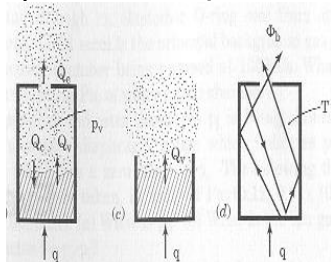


$$Q_v = Q_c + Q_e$$

$$Q_{v \text{ equil}} = Q_{v \text{ fora equil}} ?$$

Evaporação:

| fora do equilíbrio

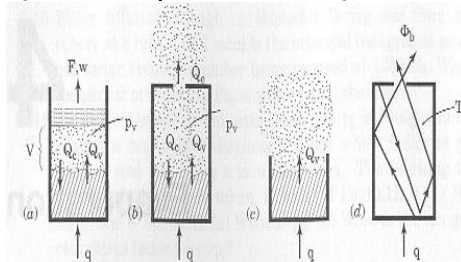


radiação cavidade

43

Evaporação:

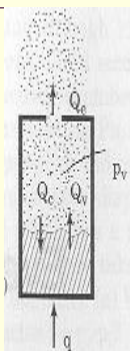
equilíbrio | fora do equilíbrio



radiação cavidade

44

Evaporação – célula de Knudsen



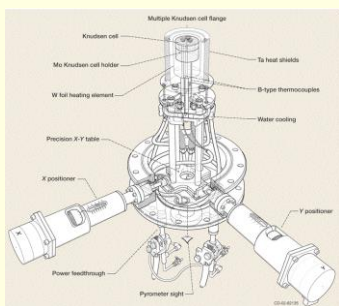
$$Q_v = Q_c + Q_e$$

45

Célula de Knudsen



Célula de Knudsen - esquema

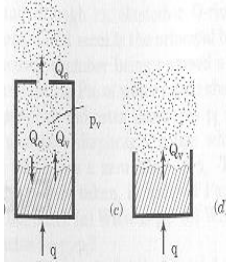


47

- 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

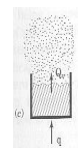
α_v - coef. de evaporação

α_c - coef. de condensação

S_c -coef. de aderência
(sticking coefficient)

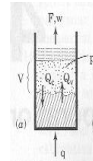
α_v - coef. de evaporação

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



$$Q_v = \text{área} \times J_v$$

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

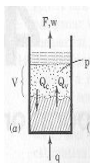


pontos importantes - evaporação

- 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

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

Proximo: Evaporação de compostos e ligas

Evaporação de compostos e ligas

- Ligas
- Compostos

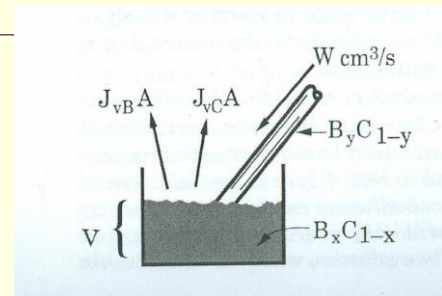
56

LIGAS (A_xB_y)

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

57

Evaporação de ligas



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

58

COMPOSTOS (A_mB_n)

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

59

Evaporação de compostos

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

60

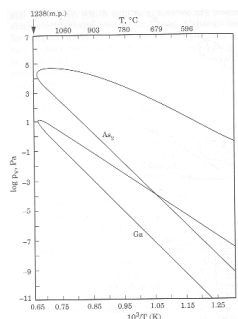
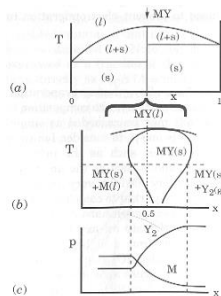
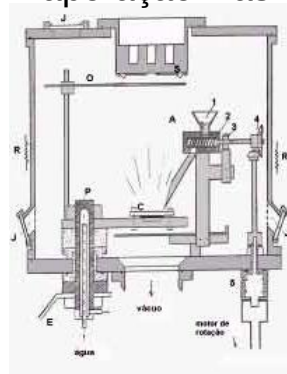


Figure 4.7 Equilibrium vapor pressures of Ga and As₂ along the GaAs liquidus, as functions of T. (Source: Reprinted from Ref.



Evaporação Flash

[illegible]

Na prática:
(Ex: manual Balzers)

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

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...

67

Exercícios – Cap 4.

68