

CTFF – POSMAT / 2020

(aula 01) 04/03/2019

1.1 Motivação

1.2 Programa da disciplina

1.3 Introdução

(aula 02) (05/03/2020)

2.0 Processos Físicos de Deposição de FF

Esquema: etapas da deposição

2.1 Cinética dos gases (início)

- distribuição de Maxwell-Boltzmann

- velocidade média

- **fluxo molecular incidente (Eq. de Knudsen)**

2.2 Tarefas para a próxima aula

1

(aula 02) (05/03/2020)

2.0 Processos Físicos de Deposição de FF

Esquema: etapas da deposição

Por que vamos centrar nossos estudos nos processos físicos ?

Resp:

Porque são mais simples!!

2

1

2

Como assim mais simples??!!!

3

3

- Altas pressões e soluções

molécula $\Leftrightarrow$ molécula $\Leftrightarrow$ solvente $\Leftrightarrow$ superfície

=> **grande complexidade**

- Baixa pressão:

molécula $\Leftrightarrow$ superfície

=> **mais simples**

4

4

Processos em solução:
alta complexidade

Processos em baixas pressões:
mais simples

5

5

Quais as etapas básicas genéricas dos processos de deposição de filmes?

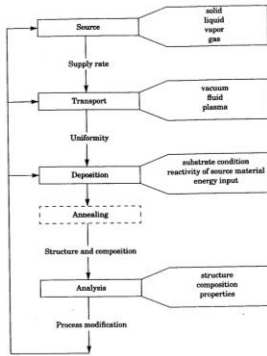
[Tempo para pensar/teste de leitura]

6

6

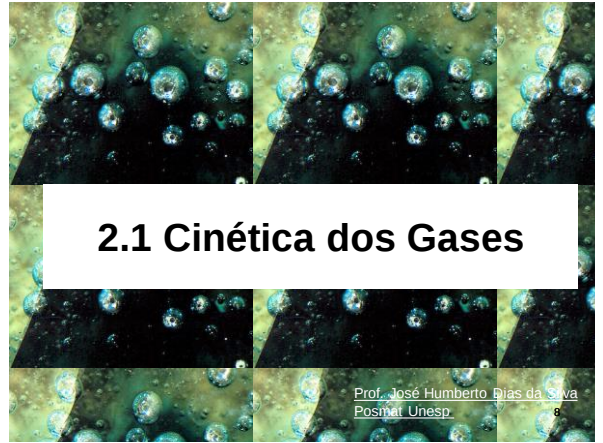


Esquema: Deposição de filmes finos



7

7



2.1 Cinética dos Gases

Prof. José Humberto Dias da Silva
Posmat Unesp

8



[Cap1 (introdução) => Cap.2 (Cinética dos Gases)]

- como os gases e vapores participam dos processos de crescimento de filmes ?
- quais as propriedades específicas de gases (e de vapores) são mais importantes para o crescimento?

9

9

Cinética dos Gases

Motivação:

Onde usamos gases / vapores(?)

10

10



11



12



13

13



14

Quais são as condições para os vapores condensarem e os líquidos evaporarem?

15

15

C & T
onde usamos gases/vapores?

- Crescimento de cristais bulk
- Difusão em sólidos
- Tratamentos térmicos / superfícies
- Deposição de filmes por plasmas
- Evaporação reativa
- Deposição de vapores químicos
- Limpeza/secagem de superfícies
- ... até para respirar!!!

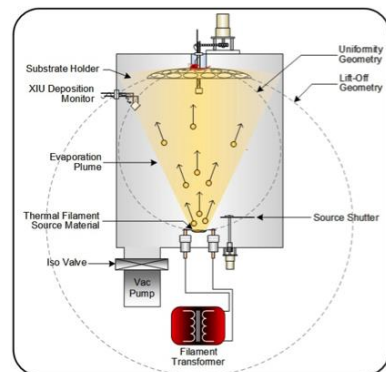
16

Gases / Vapores

Fundamentais em vários processos

⇒ filmes

⇒ materiais em geral



18

17

18

Reator Simples

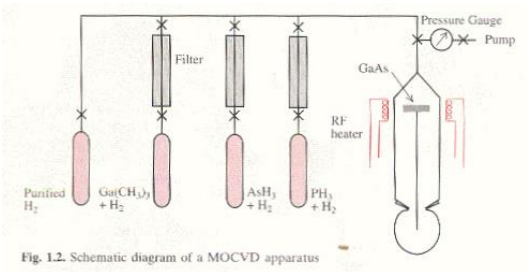


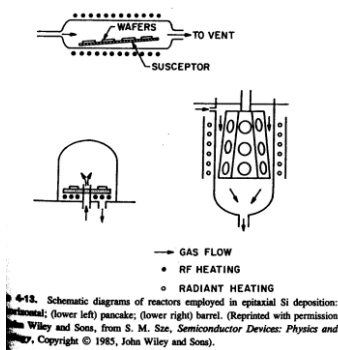
Fig. 1.2. Schematic diagram of a MOCVD apparatus

Yu-Cardona

19

19

Forma de reatores (Si)

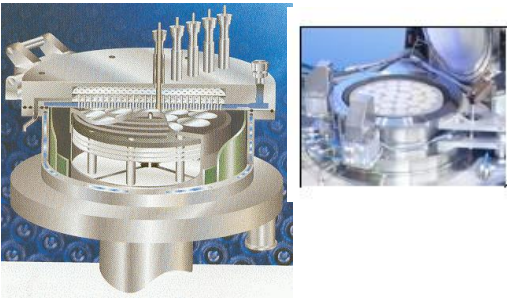


4-13. Schematic diagrams of reactors employed in epitaxial Si deposition: horizontal; (lower left) pancake; (lower right) barrel. (Reprinted with permission John Wiley and Sons, from S. M. Sze, Semiconductor Devices: Physics and Technology, Copyright © 1985, John Wiley and Sons).

20

20

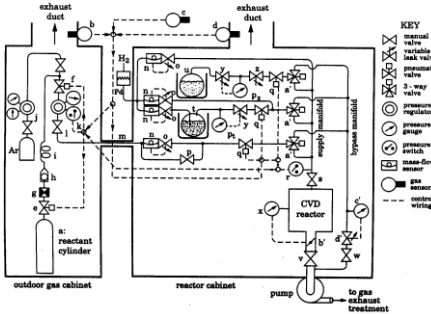
CVD - Reator complexo (comercial)



21

21

+ complexidade :
esquema de um reator real



22

22

PECVD
lab



23

Reator PECVD - Wikipedia

23

sputtering reativo : Ar + O₂



24

24

cinética dos gases e vapores

=> muito importante para entendermos os processos que ocorrem durante o crescimento de filmes finos

25

25

Cinética dos Gases

Por que os processos a baixas pressões (e em vácuo) são importantes para a deposição de filmes finos?

26

26

- 
- Altas pressões e soluções
molécula $\Leftrightarrow$ molécula $\Leftrightarrow$ solvente $\Leftrightarrow$ superfície
=> grande complexidade
 - Baixa pressão:
molécula $\Leftrightarrow$ superfície
=> mais simples

27

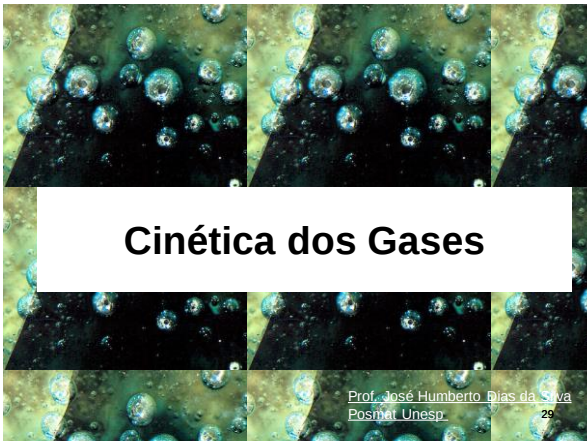
27

Processos em solução:
alta complexidade

Processos em baixas pressões:
mais simples

28

28



Cinética dos Gases

Perguntas centrais para o crescimento:

- Quantas moléculas atingem uma superfície imersa em um vapor por cm^2/s ?
- Quantas ficam aderidas até o fim do crescimento dos filmes?

29

Prof. José Humberto Dias da Silva
Posmat Unesp

29

30

30

↓ Distribuição de velocidades moleculares

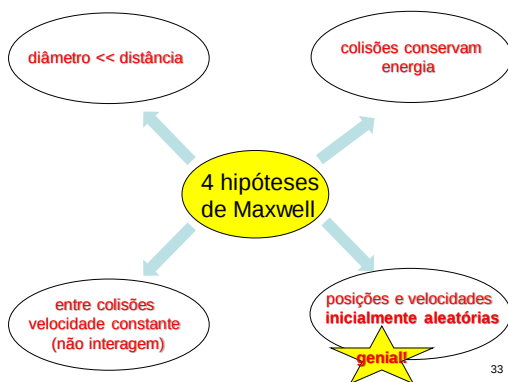
31

Distribuição de velocidades

Dado um número de partículas N ($\sim 10^{20}$),
como estão distribuídas as velocidades das moléculas?

James Clerk Maxwell (Escócia, 1860)

32



33

Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

$$\frac{dN}{N} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{k_B T}} dv$$

v (m/s); T (K); m (kg); k_B ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

$\frac{dN}{N}$ – probabilidade de encontrar
uma partícula com velocidade entre v e $v + dv$

34

Distribuição de energias

- A energia é distribuída de modo a ter o máximo número de maneiras de arranjar o grupo de moléculas entre os estados de energia disponíveis.

Ludwig Boltzmann (Alemanha, 1871)

35

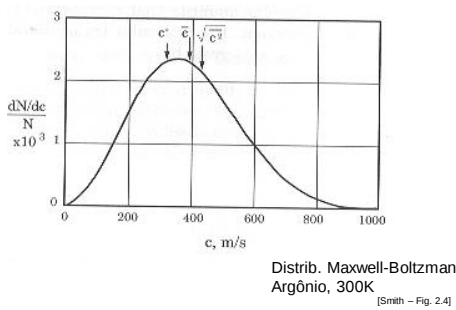
$$P(\vec{r}, \vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v} \propto e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T} d^3\vec{r} d^3\vec{v}$$

$P(\vec{r}, \vec{v})$ – probabilidade de encontrar
uma partícula em torno de $(\vec{r})$ com velocidade entre v e $v + dv$

36

35

36



37

Como calcular a velocidade média?

38

37

38

Cálculo de valor médio

$$\bar{Q} = \int Q(x)P(x)dx$$

$P(x)$ – probabilidade
 $Q(x)$ – valor da grandeza
 $\bar{Q}$ – valor médio

$$\bar{v} = \int vP(v)dv$$

39

$$\bar{v} = \int vP(v)dv$$

$$\bar{v} = \int_0^\infty v \cdot 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{(1/2)mv^2}{k_B T} \right) dv$$

Usando:

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

40

39

40

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

M – massa molar em kg
 $R = k_B N_A$ – constante universal dos gases (8,31 J/mol.K)
 $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K, $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ molec/mol

41

massa variável, T fixa

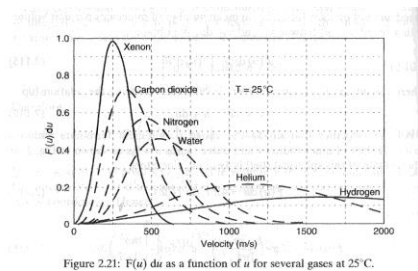


Figure 2.21: $F(u) du$ as a function of u for several gases at 25°C.

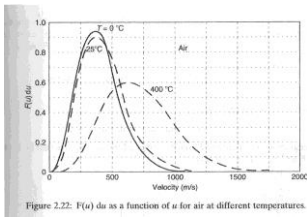
[Harsha]

42

41

42

massa total fixa (moléculas de ar), **T variável**



[Harsha]

43

43



Permutas 2

44



quantas moléculas atingem
uma superfície / m².s¹ ?

(gás (m); T (K))

=> taxa de deposição de filmes

45

45



Fluxo molecular incidente ➡ (importante!!)

$J_i = \frac{1}{2} n v_x$ J_i - moléculas/(m².s)
 n - moléculas/m³

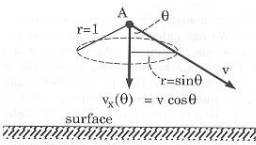


Figure 2.5 Geometry of molecular impingement.

[Smith]

$J_i = \frac{1}{4} n v$

46

46



Fluxo molecular incidente

[Smith]

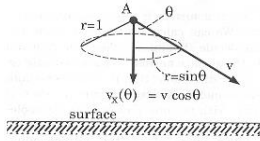


Figure 2.5 Geometry of molecular impingement.

J_i - moléculas/(m².s)
 n - moléculas/(m³.s)

$J_i = \frac{1}{2} n v_x$ $J_i = \frac{1}{4} n v$

$$v_x = \frac{\int_0^{\pi/2} v_x(\theta) 2\pi \sin\theta d\theta}{\int dA} = \frac{1}{2} v$$

47

47



Fluxo molecular incidente

$J_i = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

J_i - moléculas/(m².s)
 n - moléculas/(m³.s)

48

48

$$J_i(n, M, T)$$

$$\downarrow$$

$$J_i(p, T)$$

49

49

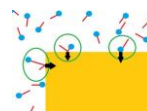


Relação pressão $\Leftrightarrow$ Energ. Cinética $\Leftrightarrow$ Temperatura

$$p = nk_B T = n \left(\frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle \right)$$

$$p \Leftrightarrow \bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \Leftrightarrow \frac{3}{2} k_B T$$

pressão $\Leftrightarrow$ energia cinética de translação $\Leftrightarrow$ energia térmica



50

50

Fluxo molecular incidente

$$J_i \left(\frac{\text{molec}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{\text{número de moléculas incidentes}}{\text{unid.de área} \cdot \text{intervalo de tempo}}$$

51

51

Fluxo molecular incidente / Equação de Knudsen

$$J_i \left(\frac{\text{molec}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{N_A \cdot p}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (\text{SI})$$

$$N_A = 6,02 \times 10^{23}, R = 8,31 \text{ J/mol.K}$$

$$J_i \left(\frac{\text{molec}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 3,51 \times 10^{22} \frac{p(\text{torr})}{\sqrt{M(g)} T(K)}$$

52

52

Como você faria para determinar o tempo para formar uma camada molecular em uma dada superfície, para uma dada pressão de vapor?

(3 min para pensar...)

53

53

2.2 Tarefas

- 1. Responder o que você já sabia (antes de começar a disciplina).
- 2. Pensar na questão monocamada
- 3. Ler Cap. 1 do Smith
- 4. Ler 2.1 a 2.3 e 2.6

54

54

Exemplo:

Podemos usar J_s para calcular tempo de formação e uma monocamada de gás em uma superfície