

4 - Deposição de Filmes por Evaporação Térmica

1

Ponto importante da aula anterior

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

=> útil para deposições

2

Termodinâmica da Evaporação

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

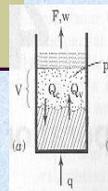
$$dp \cong p \cdot \frac{\Delta H_{vap}}{R \cdot T^2} dT$$

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

3

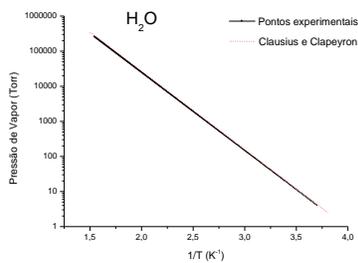
Termodinâmica da Evaporação

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



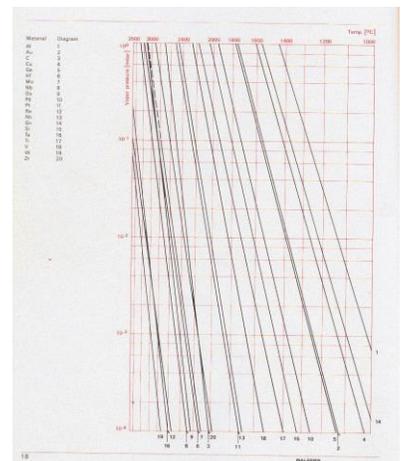
pressão de vapor de equilíbrio

4



5

Pressões de vapor – metais.
 Catálogo Balzers



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
- Aula de hoje:
 - Transporte,
 - Deposição no substrato
 - Monitoramento da deposição.

7

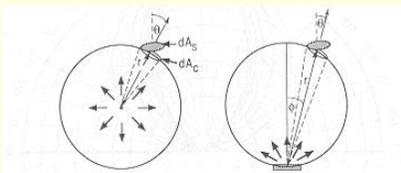
2. Transporte: Fonte => Substrato

Considerações/simplificações:

- regime de alto-vácuo (desprezadas as colisões entre moléculas)
- trajetórias retilíneas das partículas.
- trajetória segundo a linha de visão entre a fonte e o substrato.
- taxa de chegada ao substrato depende apenas da quantidade evaporada e de fatores geométricos.
- Funcionam bem na maioria das situações práticas de evaporação em vácuo

8

Transporte: Fonte => Substrato



fonte puntiforme

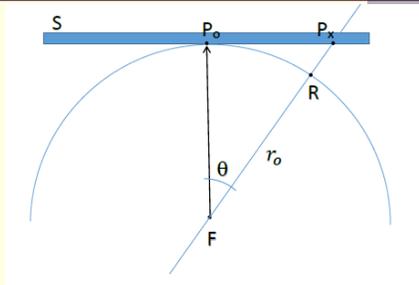
disco

9

Geometria: fonte - substrato

O que "vê" um observador colocado em um ponto P_x do substrato?

Geometria: fonte - substrato



Fonte puntiforme / esférica

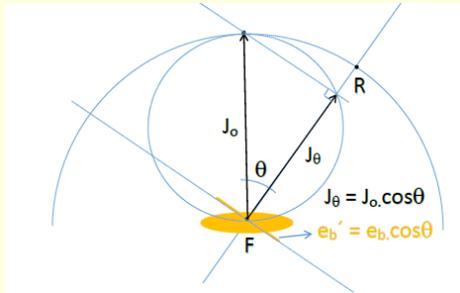
Frentes de deposição (r fixo)

$$J_{\theta} = J_o = \frac{Q}{4\pi r^2} \quad (\text{Fonte esférica})$$

$$Q = J_v \cdot A$$

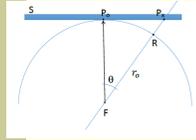
(Taxa total de evap de uma fonte de área A , emitindo fluxo J_v)

Disco



O observador em R (ou P_x) vê uma elipse, cujo semieixo menor é $r_F \cdot \cos \theta$

De R a P_x



- Considerando o triângulo FP_oP_x , vemos que:

$$r_x = r_o / \cos \theta \quad [\text{Eq. 31}]$$

- Se J inversamente proporcional a r^2 :

$$J_\theta \cdot \frac{1}{r_\theta^2} = J_x \cdot \frac{1}{r_x^2}$$

$$\therefore J_x = J_\theta \cdot \cos^2 \theta$$

14

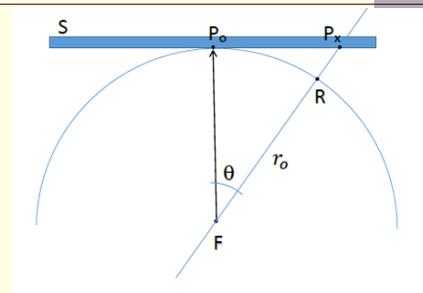
Fonte: disco

Frentes de deposição (r fixo)

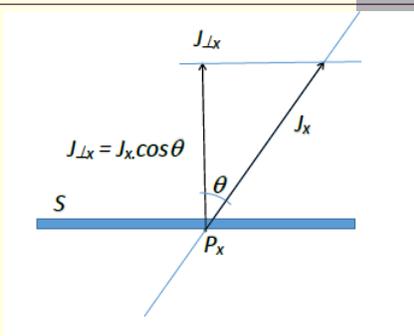
$$J_\theta = J_o \cos(\theta)$$

(Disco, distribuição cossenoidal de fluxo)

Geometria: fonte - substrato



Ponto de chegada do vapor P_x



Fluxo no substrato

$$J_{P_x} = J_\theta \cos^2(\theta)$$

$$J_{\perp x} = J_o \cos^4(\theta) = \frac{Q \cos^4(\theta)}{\pi r_o^2}$$

18

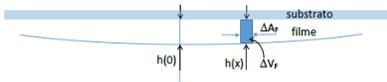
Quantidade que chega no substrato é igual à quantidade que adere?

19

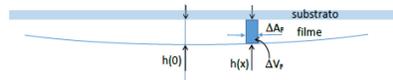
S_c -coef. de aderência
(sticking coefficient)

☞ $S_c = \frac{\text{num. de átomos que aderem (até o final)}}{\text{num. incidente}}$

Determinação de $h(x)$



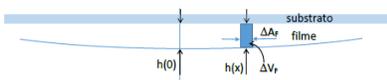
$h(x)$



$$h(x) = \frac{M_{evap}}{4\pi\rho} \frac{r_o}{(r_o^2 + x^2)^{3/2}}$$

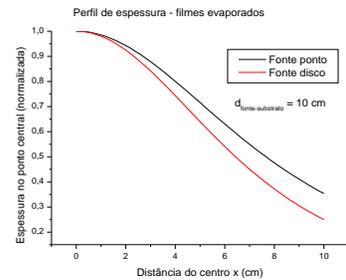
fonte puntiforme

$h(x)$



$$h(x) = \frac{M_{evap}}{\rho\pi} \frac{r_o^2}{(r_o^2 + x^2)^2}$$

fonte em forma de disco



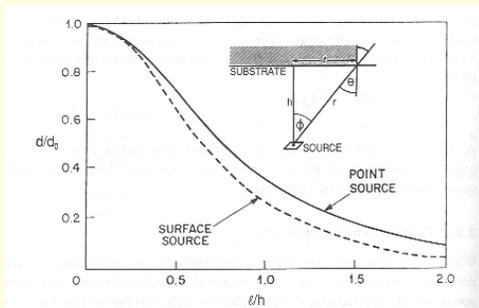


Figure 3-5. Film thickness uniformity for point and surface sources. (Insert) Geometry of evaporation onto parallel plane substrate.

3. Material => substrato formação do filme

- Monitoramento da espessura
- Morfologia/estruturação do filme (prox. Cap)

26

Monitoramento da taxa de deposição

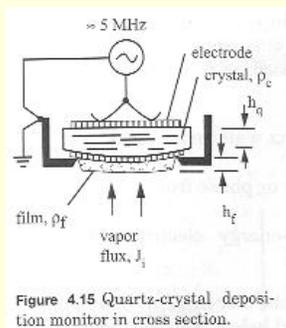


Figure 4.15 Quartz-crystal deposition monitor in cross section.

27

Refletância no filme

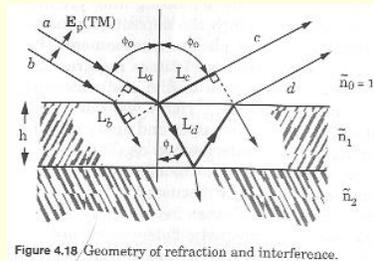


Figure 4.18. Geometry of refraction and interference.

28

Temas estudados – Cap.4

Todos menos:

- 4.5.3 (controle de temperatura)
- Elipsometria (págs. 108-114).

29

Conclusões

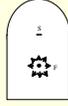
- Equação de Clausius-Clapeyron (p_v)
- Equação de Knudsen ($J_v(p, M, T)$)
- Evap. aberta => $J_v \sim J_{v-eq}$
- Compostos – ligas (Flash)
- Transporte (ponto – $\cos^3\theta$)
- Transporte (disco – $\cos^4\theta$), perfil $h(x)$
- Monitoramento taxa (mec./opt.)

30

Lista de Exercícios

Evaporação

- (Smith 4.2) A temperatura de sublimação T do TiF_4 é 284°C . A sua temperatura T , $A, H_v = -16394 \text{ J/mol}$ e $A, H_s = -15514 \text{ J/mol}$. (a) Escreva a equação para p (Pa) em função de T (K), sendo T a única incógnita. (b) Determine p , para $T = 25^\circ\text{C}$. (c) Qual é a taxa de efluxo do TiF_4 de uma célula de Kambara ideal a temperatura ambiente, com orifício de diâmetro de 1 mm ?
- (Smith 4.3) Para água em equilíbrio com seu vapor a 100°C . Qual é o tempo médio entre as chegadas de moléculas de vapor dentro de um raio de três distâncias interatômicas (cerca de 1 nm) de um sítio particular na superfície? Quanto tempo leva uma molécula incidente, em média, para atravessar as últimas 3 distâncias interatômicas acima da superfície? Qual a probabilidade de que haja uma molécula incidente dentro de 3 distâncias interatômicas da superfície, em relação a um determinado sítio?
- (Smith 4.13) Quanto cm^3 de MgF_2 deve ser colocado em um cadinho para depositar $10 \mu\text{m}$ de filme em um substrato colocado perpendicular ao eixo do cadinho e centrado em relação a esse eixo, a uma distância de 30 cm . Assuma efluxão do tipo cosseno, S_c unitário, e que apenas 80% do MgF_2 seja consumido.
- (M.8.) No desenho ao lado F representa uma fonte de vapor condensada por uma esfera de metal de 5 mm de diâmetro. A bola B é aquecida a uma temperatura T_B tal que sua pressão de vapor seja de $1 \times 10^{-5} \text{ torr}$. Nessas condições ela emite vapor isotropicamente dentro de uma câmara de vácuo e um filme do metal vai se depositar no substrato S , constituído por um pequeno quadrado de cerca de 5 mm de lado, distando 50 cm de F . Considere os casos em que a fonte F emita:
 - a temperatura da bola correspondente à pressão de vapor $1 \times 10^{-5} \text{ torr}$;
 - a taxa de evaporação da bola ($\text{em g/cm}^2 \cdot \text{s}$);
 - a taxa de deposição no substrato ($\text{em g/cm}^2 \cdot \text{s}$);
 - a taxa de deposição no substrato ($\text{em átomos/cm}^2 \cdot \text{s}$);
 - a taxa de crescimento do filme (em Angstroms).



Utilizar as seguintes aproximações: que todo átomo que atinge o substrato se condensa; que $n_s = 1$ nas fórmulas que dão a taxa de evaporação (o que geralmente é muito boa aproximação); que o tamanho da bola praticamente não varia durante a experimento; que a densidade do filme no substrato seja a mesma do material que lhe deu origem.

5. Deduza a equação de Clausius e Clapeyron utilizando as leis da termodinâmica e as aproximações de que o volume de um mol da substância na da fase vapor seja muito maior que o volume de um mol na fase condensada, e supondo válida a equação de estado dos gases ideais.

Exercícios – Cap.4

Fazer - 4.3

(Smith 4.13) Quantos cm^3 de MgF_2 deve ser colocado em um cadinho para depositar $10 \mu\text{m}$ de filme em um substrato colocado perpendicular ao eixo do cadinho e centrado em relação a esse eixo, a uma distância de 30 cm . Assuma efluxão do tipo cosseno, S_c unitário, e que apenas 80% do MgF_2 seja consumido.

Exercícios – Cap.4

Fazer - 4.2

- (Smith 4.3) Para água em equilíbrio com seu vapor a 100°C , pede-se: (a) Qual é o tempo médio entre as chegadas de moléculas de vapor dentro de um raio de três distâncias interatômicas (cerca de 1 nm) de um sítio particular na superfície? (b) Quanto tempo leva uma molécula incidente, em média, para atravessar as últimas 3 distâncias interatômicas acima da superfície? (c) Qual a probabilidade de que haja uma molécula incidente dentro de 3 distâncias interatômicas da superfície, em relação a um determinado sítio?