

CTFF – POSMAT / 2019

(aula 04)

4.1 Revisando pontos + importantes

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

4.2 Diagrama de fases: gases vs. vapores Pressão de vapor de equilíbrio Supersaturação

4.3 Introdução ao Cap. 3 (Tecnologia de Vácuo)

4.4 Exercícios – Cap.2

massa variável, T fixa

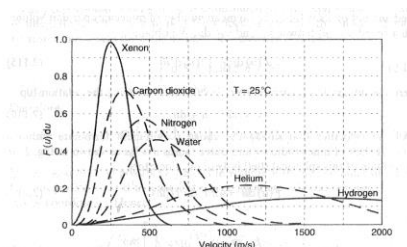


Figure 2.21: $F(u)$ as a function of u for several gases at 25°C.

[Harsha]

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

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

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 (1,38.10⁻²³ J/K)

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

Fluxo molecular incidente

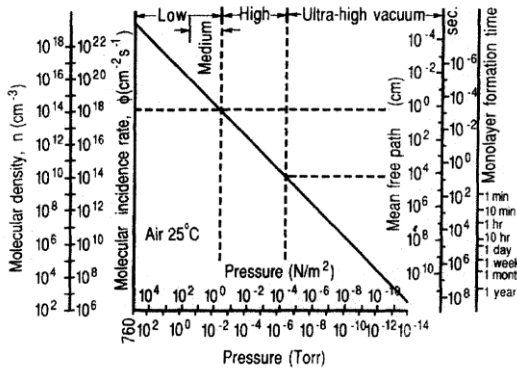
$$J_i = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

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

Equação de Knudsen / Deposição

$$J_r \left(\frac{\text{moléc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 1,67 \times 10^{16} \frac{\frac{dh}{dt} (\mu\text{m/h}) \cdot \rho (\text{g/cm}^3)}{M (\text{g/mol})}$$

Dedução: Exercício da lista (2.10)



$$\text{Proporção de contaminantes} = \frac{S_c(\text{impurezas}) \times J_i(\text{residual})}{J_r(\text{filme formado})}$$

Máxima proporção $S_c = 1.0$

8



Cinética dos Gases

3.1 Diagrama de Fases Gases, Vapores Líquidos Sólidos

gás x vapor
(qual a diferença?)

[perguntar, aguardar as respostas]

9



Diagrama p-V-T

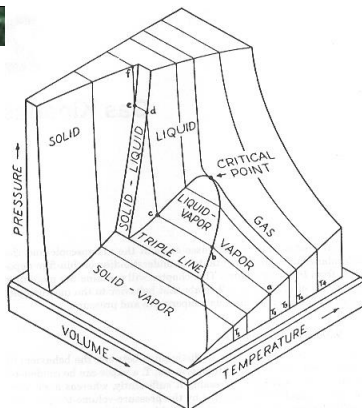
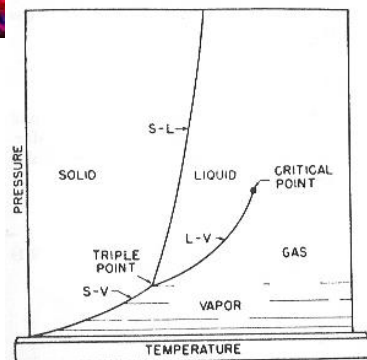


Diagrama p-V-T para uma quantidade fixa (1 mol) de material



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

12

Conceitos importantes:

- T_c – temperatura crítica

$$T > T_c - \text{gás}$$

$$T < T_c - \text{vapor}$$

acima de T_c não há transição de fase gás-condensado)

13

Conceitos importantes:

pressão de vapor de saturação – p_v
ou pressão de vapor de equilíbrio (p_{eq})

- é a pressão na qual existe equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida ou sólida

14

Conceitos importantes:

- T_c – temperatura crítica (acima de T_c não há transição de fase gás-condensado)
- p_v de saturação ou pressão de vapor de equilíbrio (p_{eq}) - é a pressão na qual existe equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida ou sólida

15

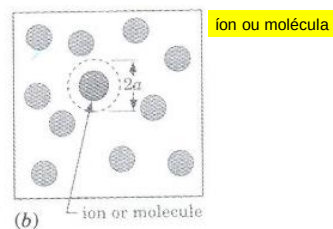
Conceitos importantes:

- Supersaturação: $p_v - p_{eq}$
- Razão de supersaturação: p_v / p_{eq}

16

Livre caminho médio (λ)

λ - distância média entre duas colisões sucessivas



18

- Livre caminho médio
- Número de Knudsen



Livre caminho médio (λ)

λ - distância média entre duas colisões sucessivas

molécula

$$\lambda_{molec} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi a^2}$$

$\bar{v}\sqrt{2}$ - velocidade de aproximação

πa^2 - seção transversal de espalhamento (scattering cross section)

n - densidade de moléculas (molec/cm³)

19

Exercício/Exemplo:

Qual o livre caminho médio de átomos de argônio (Ar) nas CNTP ?

Dados:

Diâmetro Ar: 0.369×10^{-9} m

$T = 273.16$ K (0°C)

$P = 1.013 \times 10^5$ Pa

20

Solução:

$$\lambda_{atom} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi a^2} \longleftrightarrow n = \frac{p}{k_B T}$$

$$\lambda_{atom} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}p\pi a^2} = 58.4 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\frac{\lambda_{atom}}{d_{atom}} = \frac{\lambda_{atom}}{a} \approx 160 \text{ vezes}$$

Obs: Bem mais rarefeito que a fig. anterior nas CNTP

21



3.3 Número de Knudsen

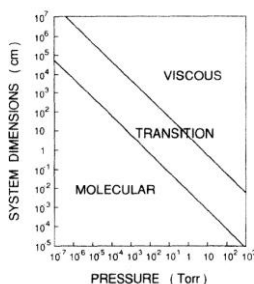
$$K = \frac{\lambda}{L} \quad \frac{\text{livre caminho médio}}{\text{dimensão recipiente}}$$

$K > 1$ (regime de vácuo)

$1 \geq K \geq 0.01$ (regime intermediário)

$K < 0.01$ (regime de fluido)

22



Regimes de fluxo de gás dominantes em função das dimensões do sistema e pressão [Ohring, Fig.2.3].

23



Grandezas importantes / unidades

Vazão

SCCM — standard cubic centimeter per minute
= 4.48×10^{17} moléc/s

m³/s — (SI)

Fluxo molecular

1 monocamada - 1×10^{15} moléculas (diâmetro ~0,3 nm)

24

Ciência e Tecnologia de Filmes Finos - Calendário 2ºSem. 2019					
Aula data	Tema				
1 07/mar	Introdução.				
2 11/mar	Cinética dos Gases 1				
3 14/mar	Cinética dos Gases 2				
4 18/mar	Cinética dos Gases 3 (resumo e exercícios)				
5 21/mar	Tecnologia de Vácuo 1				
6 25/mar	Tecnologia de Vácuo 2				
7 28/mar	Prática 1 - Tecnologia de Vácuo (experimento)				
8 01/abr	Tecnologia de Vácuo 3 (Resumo e exercícios)				
9 04/abr	Prática 1 - Tecnologia de Vácuo (relatório)				
10 08/abr	Atendimento de dúvidas				
11 11/abr	Avaliação 1				

25



Introdução – Cap.3

Tecnologia de Vácuo

26



Exercícios e Dúvidas

Cap. 2

27



Fim da Aula 04:

Grato pela atenção

28



Exercícios / Exemplos

29



- [Exercício Lista: 2.10]
- Deduza a partir de princípios básicos a equação do fluxo molecular de deposição em função da taxa de deposição em micrômetros/hora (Eq. 2.21 do Smith).

$$J_r \left(\frac{moléc}{m^2.s} \right) = 1,67 \times 10^{16} \frac{\frac{dh}{dt} (\mu m/h) . \rho (g/cm^3)}{M (g/mol)}$$

Dica: Uma das rotas possíveis seria usar a J_i e assumir que todas as moléculas que chegam aderem. Entretanto, isso assume uma hipótese forte. Há uma maneira mais básica, a partir da densidade e dM/dt.

30

Fluxo molecular de deposição vs. taxa de deposição.

Vimos anteriormente como o fluxo molecular incidente (J_i) pode ser determinado a partir da concentração e velocidade média das partículas.

Veremos na sequência como o fluxo molecular de deposição (número de moléculas que estão depositando por unidade de área / unidade de tempo) depende da taxa de deposição (variação da espessura do filme / unidade de tempo).

Podemos escrever a espessura do filme em termos da densidade, da massa molar e da área

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M}{Ah} \Rightarrow h = \frac{M}{A\rho}$$

$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$ - densidade
h (cm) - altura
A (cm²) - área
V (cm³) - volume
M (g) - massa

Assim a taxa de crescimento pode ser obtida derivando-se h (M) em relação a t

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{A\rho} \cdot \frac{dM}{dt}; \quad M = N.m_1$$

N - número de átomos/moléculas
m₁ - massa de um átomo/molécula

$\frac{dh}{dt} \left(\frac{cm}{s} \right)$ - taxa de deposição (crescimento) do filme

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} \cdot m_1 \cdot \left(\frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} \right) = \frac{m_1}{\rho} \cdot J_r$$

31

$J_i \left(\frac{molec}{cm^2.s} \right)$ - fluxo molecular de deposição¹

$$J_i \left(\frac{molec}{cm^2.s} \right) = \frac{\rho}{m_1} \frac{dh}{dt} = \frac{\rho.N_A}{M_m} \frac{dh}{dt} \left(\frac{cm}{s} \right); \quad M_m = m_1.N_A$$

N_A - número de Avogadro

M_m - massa molar

$$\frac{1cm}{s} = \frac{10^7 \mu m}{9600 h} = 3.6 \times 10^7 \frac{\mu m}{h} \Rightarrow \frac{dh}{dt} \left(\frac{cm}{s} \right) = \frac{1}{3.6 \times 10^7} \frac{dh}{dt} \left(\frac{\mu m}{h} \right)$$

$$J_i \left(\frac{molec}{cm^2.s} \right) = \frac{\rho}{M_m} \frac{6.02 \times 10^{23}}{3.6 \times 10^7} \frac{dh}{dt}$$

$$J_r \left(\frac{molec}{cm^2.s} \right) = 1.67 \times 10^{16} \frac{\frac{dh}{dt} (\mu m/h) \rho (g/cm^3)}{M_m (g/mol)}$$

Portanto, o fluxo molecular de deposição pode ser deduzido diretamente do conceito de densidade e outros conceitos básicos. J_r é um dos parâmetros mais importantes da deposição de filmes finos. Entre outras coisas, a estrutura e a morfologia dos filmes estão diretamente relacionadas com esse parâmetro. A viabilidade econômica de um processo também depende fortemente da taxa de deposição (dh/dt) e consequentemente de J_r .

32

Quantidade de Impurezas ??

Dada uma taxa de crescimento (ou a espessura final de um filme e o tempo que demorou a deposição), como poderíamos estimar a quantidade máxima de impurezas devidas ao processo de deposição de um filme?

Exercício / Exemplo

[Exercício Lista 2.5]

- Um filme de Al está sendo depositado a uma taxa de 5µm/h em uma pressão de fundo de 1x10⁻⁷ torr de O₂. Qual é a máxima porcentagem de oxigênio atômico que pode ser incorporada no filme?

Solução: Ex. 2.5

Al, taxa 5µm/h

p(O₂) = 1.0x10⁻⁷ torr

% O₂ máx no filme = ?

$J_i \left(\frac{molec}{cm^2.s} \right) = 3,51 \times 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}}$

(quantas molec. de O2 colidem/s)

$J_r \left(\frac{molec}{cm^2.s} \right) = 1,67 \times 10^{16} \frac{\frac{dh}{dt} (\mu m/h) \cdot \rho (g/cm^3)}{M (g/mol)}$

(quantos átomos de Al depositam)

Para achar a máxima contaminação vamos Supor que todos os O2 aderem:

$$\frac{J(O)}{J(Al)} = \frac{2 \times J(O_2)}{J(Al)} = \frac{2 \times 3.50 \times 10^{13}}{8.35 \times 10^{15}}$$

$$\frac{J(O)}{J(Al)} = 8.6 \times 10^{-3} = 0.86 \%$$

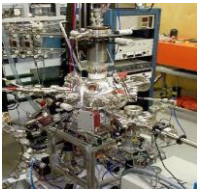
R: Aprox. 1% de oxigênio

36

Exercício / Exemplo

[Lista: 2.13]

- Estime a máxima contaminação por oxigênio para um filme de GaAs crescido por MBE, a uma taxa de 1 micron/hora em pressões residuais de H₂O de (a) 1x10⁻⁶ torr, (b) 1x10⁻⁸ torr, (c) 1x10⁻¹⁰ torr. (d) Compare os níveis de contaminação obtidos com níveis típicos de dopagem (intencional) em semicondutores.



37

Exemplo

- Máxima contaminação (H₂O residual) em MBE-GaAs

Deposição dh/dt (μm/h)	J _r (molec/cm ² .s)	Monoc/s	s/Monoc		
1	1,19E+15	1,19E+00	8,38E-01		
0,28 nm/s					
2,8 Å/s					
Pressão residual H ₂ O p(torr)	J _i (molec/cm ² .s)	Monoc/s	s/Monoc	J _i /J _r	Impurezas pureza%
1,00E-06	4,78E+14	4,78E-01	2,09E+00	4,00E-01	59,957
1,00E-08	4,78E+12	4,78E-03	2,09E+02	4,00E-03	99,600
1,00E-10	4,78E+10	4,78E-05	2,09E+04	4,00E-05	99,996

1 monocamada ~ 1x10¹⁵(molec/cm²)

Nível de pureza (%) estimado

Nível de dopagem (%) típico

Referência
Nível de dopagem
5,00E+22 1,00E+18
(%) 0,002

38