

4 - Deposição de Filmes por Evaporação Térmica

1

• Fervendo água com gelo:

https://www.youtube.com/watch?v=i0FrX_bPsT8



2

Termodinâmica da Evaporação

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

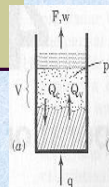
$$dp \cong p \cdot \frac{\Delta H_{vap}}{R \cdot T^2} dT$$

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

3

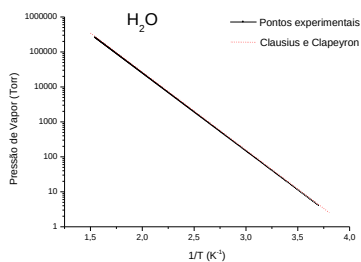
Termodinâmica da Evaporação

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



pressão de vapor de equilíbrio

4



5

Evaporação Térmica

- Importância da Evaporação em C & T / sistemas
- Termodinâmica da Evaporação / Condensação
- Evaporação em equilíbrio <=> não equilíbrio
- Evaporação de ligas e compostos
- Aula de hoje:
 - Transporte,
 - Deposição no substrato
 - Monitoramento da deposição.
- Exercícios / dúvidas
- Colisões das moléculas de água (Ex.4.2)
- Demonstr. da Eq. de Clausius e Clapeyron (Ex.4.5)

6

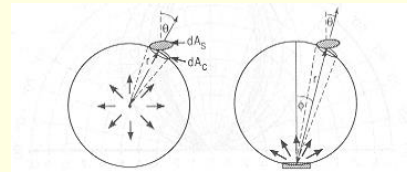
2. Transporte: Fonte => Substrato

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

7

Transporte: Fonte => Substrato



fonte puntiforme

disco

Livro: Ohring

8

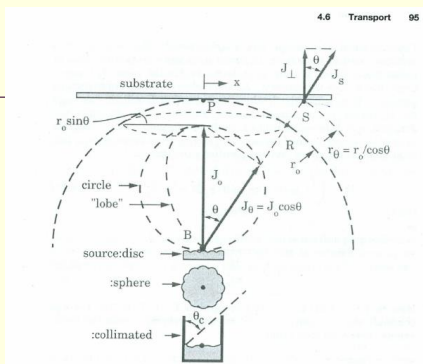
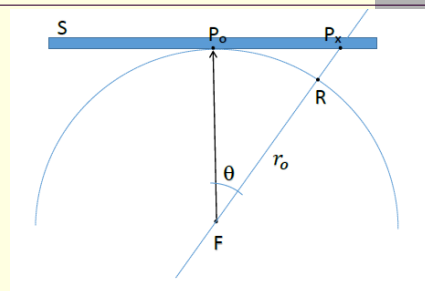


Figura Smith: mistura de formas!

9

Geometria: fonte - substrato



Fonte puntiforme / esférica

Frentes de deposição (r fixo)

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

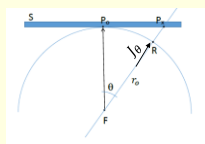
$$Q = J_v \cdot A$$

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

Geometria: fonte - substrato

Que fluxo molecular “vê” um observador colocado em um ponto P_x do substrato?

Em R

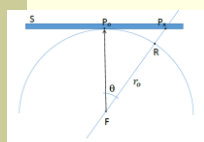


$$J_{\theta} = J_o = \frac{Q}{4\pi r_o^2}$$

$$J_x = \frac{Q}{4\pi r_x^2}$$

13

De R a P_x



■ Considerando $\Delta(FP_oP_x)$:

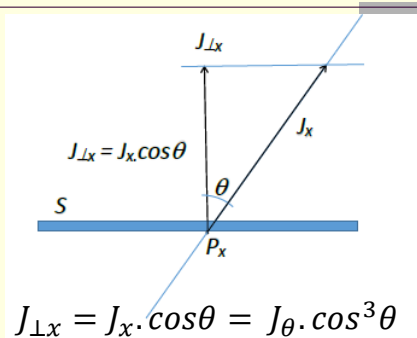
$$r_x \cos \theta = r_o \rightarrow r_x = \frac{r_o}{\cos \theta}$$

$$J_x = \frac{Q}{4\pi r_x^2} = \left(\frac{Q}{4\pi r_o^2} \right) \times \cos^2 \theta$$

$$J_x = \underbrace{\left(\frac{Q}{4\pi r_o^2} \right)}_{J_{\theta}=J_o} \times \cos^2 \theta \quad (\text{em } P_x)$$

14

Ponto de chegada do vapor P_x



$$J_{\perp x} = J_x \cdot \cos \theta = J_{\theta} \cdot \cos^3 \theta$$

Fluxo molecular incidente

$$J_x = \underbrace{\left(\frac{Q}{4\pi r_o^2} \right)}_{J_{\theta}=J_o} \times \cos^2 \theta$$

$$J_{\perp x} = J_x \cdot \cos \theta = J_{\theta} \cdot \cos^3 \theta$$

16

Fluxo molecular incidente
=> fonte puntiforme / esférica

$$J_{\perp x} = J_o \cdot \cos^3 \theta$$

$$\underbrace{\left(\frac{Q}{4\pi r_o^2} \right)}_{J_{\theta}=J_o}$$

17

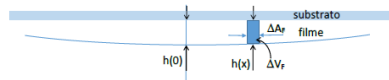
Quantidade que chega no substrato
é igual à quantidade que adere?

18

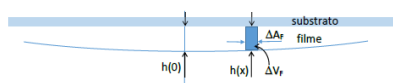
S_c -coef. de aderência
(*sticking coefficient*)

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

Determinação de $h(x)$



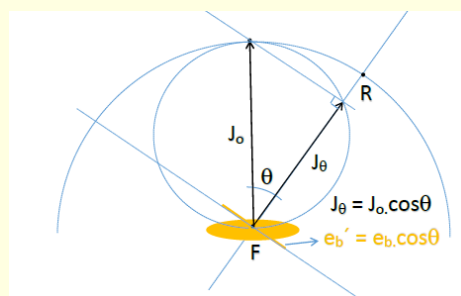
$h(x)$



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

fonte puntiforme

Disco



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

Fonte: disco

Frentes de deposição (r fixo)

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

(Disco, distribuição cossenoidal de fluxo)

Fluxo no substrato

$$J_{\perp x} = J_x \cdot \cos \theta = J_\theta \cdot \cos^3 \theta$$

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

Fonte em forma de disco

24

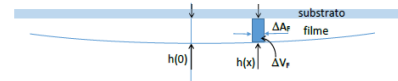
Fluxo no substrato

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

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

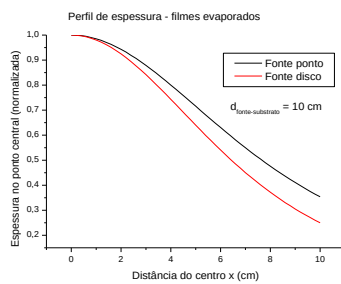
25

$h(x)$



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

fonte em forma de disco



27

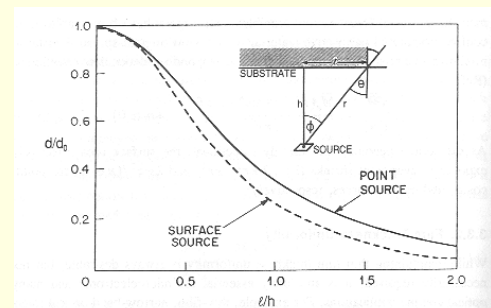


Figure 3-5. Film thickness uniformity for point and surface sources. (Insert) Geometry of evaporation onto parallel plane substrate.

3. Material => substrato formação do filme

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

29

Monitoramento da taxa de deposição

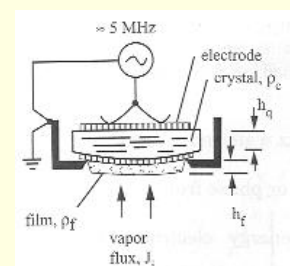


Figure 4.15 Quartz-crystal deposition monitor in cross section.

30

Refletância no filme

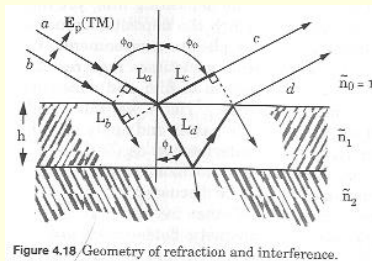


Figure 4.18 Geometry of refraction and interference.

31

Temas estudados – Cap.4

Todos menos:

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

32

Conclusões

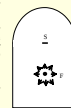
- Equação de Clausius-Clapeyron (p_v)
- Equação de Knudsen ($J_v(p, M, T)$)
- Evap. aberta $\Rightarrow J_v \sim J_{v-eq}$
- Compostos – ligas (Flash)
- Transporte (ponto – $\cos^3\theta$)
- Transporte (disco – $\cos^4\theta$), perfil $h(x)$
- Monitoramento taxa (mec./opt.)

33

Lista de Exercícios

Evaporação

- (Smith 4.2) A temperatura de sublimação T do TiF_4 é 284°C . A essa temperatura T , $\Delta_v H_f = -16284 \text{ J/mol}$ e $\Delta_v H_g = -15514 \text{ J/mol}$. (a) Escreva a equação para p_v (P_v) em função de T (K), sendo T a única incógnita. (b) Determine p_v para $T = 25^\circ\text{C}$. (c) Qual é a taxa de efusão do TiF_4 de uma célula de Knudsen 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) 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 efusão do tipo cosseno, N unitário, e que apenas 80% do MgF_2 seja consumido.
- (M.B.) No desenho ao lado F representa uma fonte de vapor consumida por uma esfera de metal de 7 mm de diâmetro. A bola F aquecida a uma temperatura T tal que sua pressão de vapor seja de $1 \times 10^{-2} \text{ torr}$. Nessas condições há muito vapor interaparente dentro de uma câmara de vácuo e um filme de metal vai se depositar no substrato S , constituindo por um pequeno quadrado de cerca de 5 mm de lado, distante 50 cm da fonte F . Considere os casos em que a fonte F é constituída por Al, Au e W. Encontre essas taxas:
 - a temperatura da bola correspondente à pressão de vapor $1 \times 10^{-2} \text{ torr}$;
 - a taxa de evaporação da bola ($\text{em g/cm}^2 \cdot \text{s}$);
 - a taxa de evaporação da bola ($\text{em átomos/cm}^2 \cdot \text{s}$);
 - 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).



Utilize as seguintes aproximações: que todo átomo que atinge o substrato se condensa; que $n_v = 1$ 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 experiência; 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 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 efusão do tipo cosseno, N unitário, e que apenas 80% do MgF_2 seja consumido.

35

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?

36

2. Transporte: Fonte => Substrato

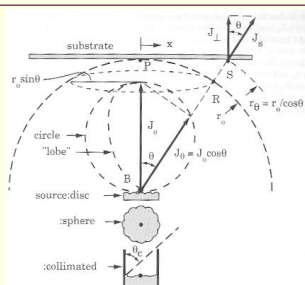


Figure 4.52 Geometry of vacuum evaporation. The flux ratio J_{θ}/J_0 shown is for the "cosine distribution" characteristic of the disc-shaped source centered at point B; alternate source shapes shown below would have different flux distributions when positioned at B.

37

Observações:

- O arquivo word sobre evaporações está melhor que os slides – nas próximas aproveitando o arquivo word pode melhorar os slides.

Referencias – Links uteis.

■ Vídeo simples:

diferença entre evaporação e ebulição:

https://www.youtube.com/watch?v=qL2ct9d_cMc

Perda de energia por evaporação (sopro sobre a mão molhada e mão seca e agitação de termômetro em pano molhado):

<https://www.youtube.com/watch?v=VEbSgkbCiFk>

Simulação simples, grupo de moléculas de água:

<https://www.youtube.com/watch?v=4PSw6xKaCps>

39