

tempo de formação de 1 camada molecular

$$t_{1c} \propto \frac{\text{numero de sítios na superfície}}{\text{Fluxo molecular de deposição } (J_r)}$$

sítios em superfície

$$t_{1c} = \frac{1 \times 10^{15}}{J_r}$$

t_{1c} - tempo de formação de 1 camada

J_r - fluxo molecular de deposição

1

2

1

2

sítios em superfície

$$t_{1c} = \frac{1 \times 10^{15}}{3.513 \times 10^{22}} \cdot \frac{\sqrt{M(g)T(K)}}{p(\text{torr})}$$

t_{1c} - tempo de formação de 1 camada

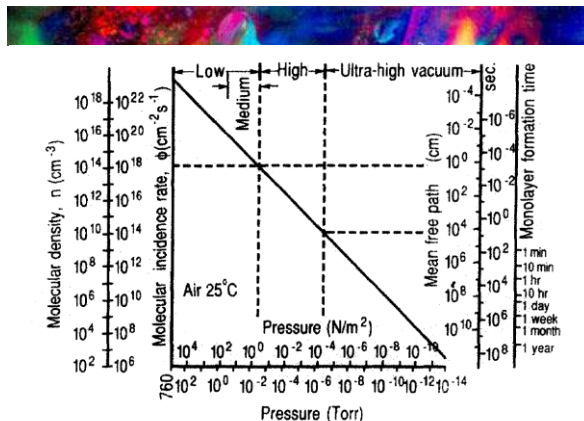
Langmuir

$$1L \equiv 1 \times 10^{-6} \text{ torr} \times s$$

~ 0.38 monocamada

3

4



3

CTFF – POSMAT / 2020

(aula 04) 12/03/2020

2.3 Revisando pontos + importantes

- fluxo molecular de deposição, (Eq. de Knudsen)
- Formação de monocamada / Langmuir

2.4 Diagrama de fases:

- Gases vs. Vapores
- Temperatura crítica
- Pressão de vapor de equilíbrio
- Supersaturação

2.5 Regimes de escoamento de gases

número de Knudsen

2.6 Exercícios – Cap.2 (lista)

5

massa variável, T fixa

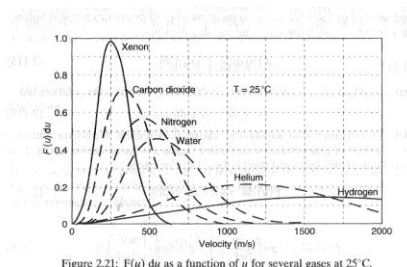


Figure 2.21: $F(u)/du$ as a function of u for several gases at 25°C.

[Harsha]

6

5

6

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

M – massa molar em kg
 $R = k_B N_A$ – constante universal dos gases (8,31 J/mol.K)
 k_B – 1,38x10⁻²³ J/K, N_A – 6,02x10²³ 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 (1,38.10⁻²³J/K)

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

7

8

7

8



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

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

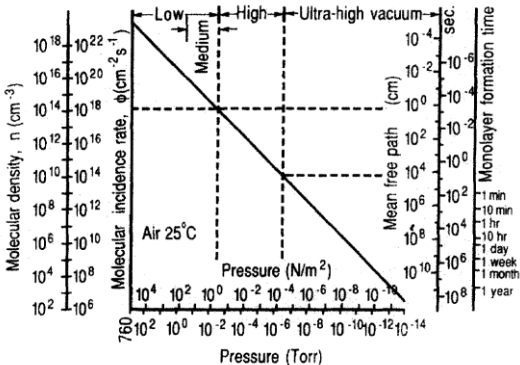
Dedução: Exercício da lista (2.10)

9

10

9

10



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

Máxima proporção $S_c = 1.0$

12

11

12

Cinética dos Gases

2.4 Diagrama de Fases Gases, Vapores Líquidos Sólidos

13

**gás x vapor
(qual a diferença?)**

[perguntar, aguardar as respostas]

13

14

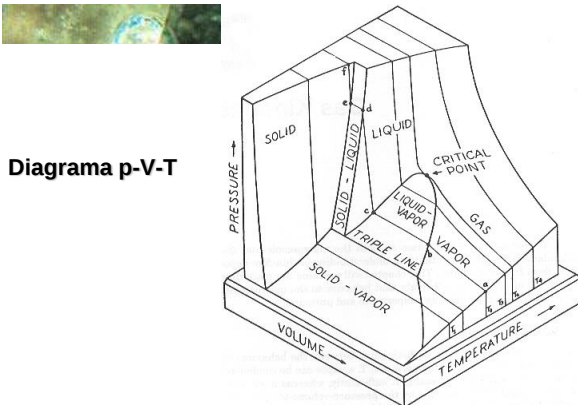
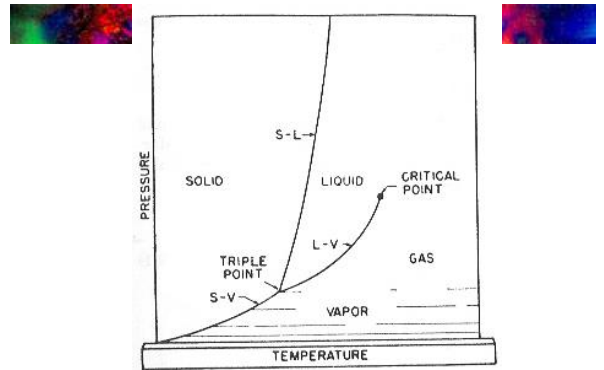


Diagrama p-V-T para uma quantidade fixa (1 mol) de material

15



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

16

16

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)

17

17

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

18

18

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

19

19

Conceitos importantes:

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

20

20



- Livre caminho médio
- Número de Knudsen

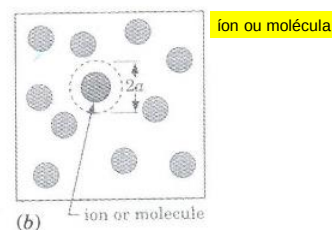
21



22

Livre caminho médio (λ)

λ - distância média entre duas colisões sucessivas



22

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)

23

23

Exercício/Exemplo:

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

Dados:

Diâmetro Ar: 0.369×10^{-9} m

$T = 273.16$ K (0°C)

$P = 1.013 \times 10^5$ Pa

24

24

Solução:

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

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

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

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

25

25



2.5 Número de Knudsen

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

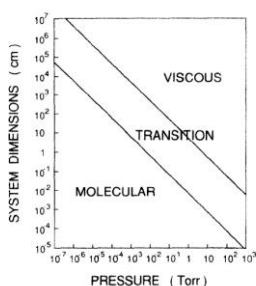
$$K > 1 \quad (\text{regime de vácuo})$$

$$1 \geq K \geq 0.01 \quad (\text{regime intermediário})$$

$$K < 0.01 \quad (\text{regime de fluido})$$

26

26



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

27

27



Grandezas importantes / unidades

Vazão

SCCM — standard cubic centimeter per minute
= 4.48 × 10¹⁷ moléc/s

m³/s — (SI)

Fluxo molecular

1 monocamada - 1 × 10¹⁵ moléculas (diâmetro ~0,3 nm)

28

28



Tarefas (final da aula 04):

Para a próxima 4ª feira (18/03)
Ler Smith 2.1 a 2.7

Tente fazer os exercícios da Lista
2.4, 2.5, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11
+ Extras: B, C, D, F.

Você encontra o material no site:

<https://silvajhd.wixsite.com/meusite>
=> CTFE

29

29



Exercícios / Exemplos

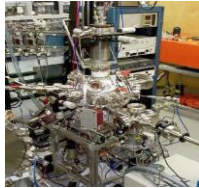
30

30



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.



31

31



Exemplo

- Máxima contaminação (H₂O residual) em MBE-GaAs

Deposição dh/dt (μm/h)	J _r (molec/cm ² .s)	Monoc/s	s/Monoc	J/J _R	Impurezas-pureza%	Referência Nível de dopagem
1 0,28 nm/s 2,8 Å/s	1,19E+15	1,19E+00	8,38E-01			
Pressão residual H ₂ O p(torr)	J _i (molec/cm ² .s)	Monoc/s	s/Monoc	J/J _R	Impurezas-pureza%	Nível de dopagem
1,00E-06	4,78E+14	4,78E-01	2,09E+00	4,00E-01	59,957	5,00E+22
1,00E-08	4,78E+12	4,78E-03	2,09E+02	4,00E-03	99,600	1,00E+18
1,00E-10	4,78E+10	4,78E-05	2,09E+04	4,00E-05	99,996	2,00E-05

1 monocamada ~ 1x10¹⁵ (molec/cm²)

Nível de pureza (%) estimado

Nível de dopagem (%) típico

32

32



Fim da Aula 04:

Grato pela atenção

33

33

Exercício / Exemplo

[Exercício Lista 2.5]

- Um filme de Al está sendo depositado a uma taxa de 5 μm/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?

34

Solução: Ex. 2.5

Al, taxa 5 μm/h

p(O₂) = 1.0x10⁻⁷ torr

% O₂ máx no filme = ?

$$J_r \left(\frac{\text{moléc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 3,51 \times 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}} \quad (\text{quantas molec. de O}_2 \text{ colidem/s})$$

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

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

35

36



[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).

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

Dica: Uma das rotas possíveis seria usar a Ji 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.

37

37

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. Vemos 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

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

$\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$ - densidade
 $h (\text{cm})$ - altura
 $A (\text{cm}^2)$ - área
 $V (\text{cm}^3)$ - volume
 $M (\text{g})$ - massa

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

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{A \rho} \frac{dM}{dt} ; M = N n_i$$

N - número de átomos/moléculas
 n_i - massa de um átomo/molécula
 $\frac{dh}{dt} \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right)$ - taxa de deposição (crescimento) do filme

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

38

38

$J_i \left(\frac{\text{moléc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right)$ - fluxo molecular de deposição/

$$J_i \left(\frac{\text{moléc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{\rho}{m_i} \frac{dh}{dt} = \frac{\rho N_A}{M_m} \frac{dh}{dt} \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right) ; M_m = m_i N_A$$

N_A - número de Avogadro

$$\frac{1 \text{ cm}}{\text{s}} = \frac{10^7 \mu\text{m}}{3600 \text{ h}} = 3,6 \times 10^7 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}} \Rightarrow \frac{dh}{dt} \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right) = \frac{1}{3,6 \times 10^7} \frac{dh}{dt} \left(\frac{\mu\text{m}}{\text{h}} \right)$$

$$J_i \left(\frac{\text{moléc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{\rho}{M_m} \frac{6,02 \times 10^{23}}{3,6 \times 10^7} \cdot \frac{dh}{dt}$$

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

Por tanto, o fluxo molecular de deposição pode ser deduzido diretamente do conceito de densidade e outros conceitos básicos. J_i 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_i .

39

39



Introdução – Cap.3

Tecnologia de Vácuo

40

40

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?

41