

Evaporação Térmica

Notas de Aula, Disciplina CTFE

Prof. José Humberto Dias da Silva

POSMAT – UNESP

Sumário

Introdução.....	1
Termodinâmica do Equilíbrio de Fases.....	2
Pressão de Vapor de Equilíbrio	3
Transporte do Evaporando ao Substrato	7
Fonte puntiforme e fonte esférica	7
Fonte em forma de disco	8
Determinação do Perfil de Espessura de Filmes Evaporados	10
Referências.....	12

Introdução

Evaporações térmicas são muito utilizadas em processos de filmes finos. Há diferentes métodos que as utilizam, tais como evaporação resistiva convencional, evaporação por feixe eletrônico (*electron beam*) e deposição por laser pulsado (PLD) (Smith 1995, Ohring 2002, Harsha 2006). Mesmo os crescimentos denominados epitaxia por feixe molecular (*molecular beam epitaxy* – MBE), que apresentam alto grau de controle e sofisticação, têm por base as evaporações térmicas.

Algumas questões que se colocam sobre o tema são: por que as substâncias evaporam/condensam? Qual a física e a química dos processos de evaporação? Qual a pressão de vapor de uma substância? Qual a temperatura de evaporação?

Pela sua grande importância dentro do tema crescimento de filmes finos, vamos estudar nesta seção os fundamentos da evaporação.

Termodinâmica do Equilíbrio de Fases

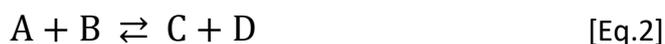
Sabemos que ao evaporar uma molécula necessita ter energia cinética suficiente para superar as forças de atração com as outras moléculas, e que ao condensar parte dessa energia é liberada em forma de calor, contribuindo para a manutenção do sistema em uma determinada temperatura. Dessa maneira o processo de evaporação é determinado pelas trocas energéticas entre moléculas e configurações moleculares que ocorrem em uma determinada temperatura, e pertence ao domínio da termodinâmica.

A função termodinâmica energia livre de Gibbs é uma medida da habilidade de um sistema em realizar trabalho. As transformações espontâneas em um sistema ocorrem no sentido de minimizá-la: se deixarmos um sistema variar por conta própria, sem modificar os agentes externos que nele atua, seu comportamento dinâmico será no sentido de minimizar G . Por isso ela tem uma grande importância para o entendimento do equilíbrio de fases na termodinâmica. A energia livre de Gibbs é definida como:

$$G = (U + pV) - TS = H - TS \quad [\text{Eq.1}]$$

Onde, $H = U + pV$ é a entalpia, T a temperatura termodinâmica (em Kelvin) e S a entropia. As transformações espontâneas ocorrem no sentido de minimizar G , seja a partir da minimização da sua entalpia ou do aumento da entropia. A variação de G entre as condições anteriores e posteriores de um processo é uma medida da energia liberada ($\Delta G < 0$) ou absorvida ($\Delta G > 0$) pelo sistema durante o processo.

Quando o processo é uma reação química, ΔG é útil para indicar se uma reação irá ou não ocorrer:



reagentes - produtos

$\Delta G = G_{\text{produtos}} - G_{\text{reagentes}} < 0 \Rightarrow$ reação ocorre no sentido de aumentar a concentração dos produtos

$\Delta G = G_{\text{produtos}} - G_{\text{reagentes}} > 0 \Rightarrow$ reação ocorre no sentido de aumentar a concentração dos reagentes

$\Delta G = G_{\text{produtos}} - G_{\text{reagentes}} = 0 \Rightarrow$ equilíbrio: concentração constante de reagentes e produtos

Situação completamente análoga ocorre em uma transformação de fases entre uma fase vapor e seu condensado.



No caso de equilíbrio de fases entre condensado e vapor, podemos deduzir que $G_{\text{vapor}} = G_{\text{condensado}}$, e que a quantidade de ambos permanece constante para uma dada temperatura. Portanto, na Fig.1, sobre a linha de equilíbrio vale a igualdade entre G_v e G_c , e as quantidades de vapor e condensado permanecem a mesma em cada temperatura. Caso haja um deslocamento vertical da pressão para uma dada temperatura (considerando que o volume total é constante) haverá uma precipitação total para a fase líquida, caso a pressão aumente, ou uma transformação total para a fase vapor, caso a pressão diminua. Somente no ponto de equilíbrio, em que a pressão iguala a pressão de vapor de equilíbrio, haverá coexistência das fases.

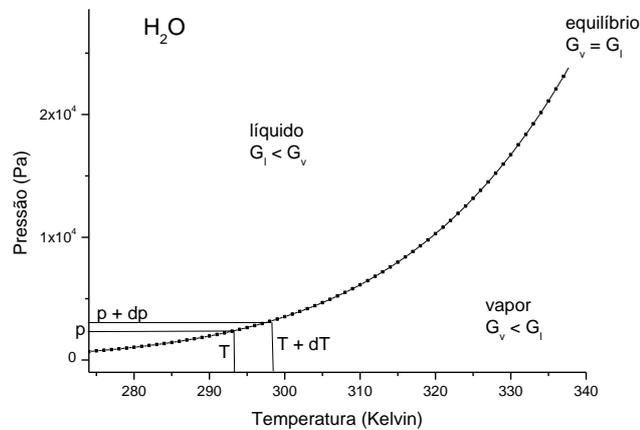


Figura.1 Curva pressão vs temperatura para a água. A pressão é chamada de pressão de vapor de equilíbrio da água. Os termos G_v e G_l correspondem às energias livres de Gibbs das fases vapor e líquida respectivamente.

Pressão de Vapor de Equilíbrio*

* Sistema em equilíbrio: não mudam as grandezas envolvidas (p, T, V, N). Em um recipiente fechado em equilíbrio a quantidade de condensado e a quantidade de vapor se mantêm constantes ao longo do tempo.

Iniciaremos esse tema analisando as propriedades de uma substância com propriedades bem conhecidas.

Quando deixo um copo com água sobre a mesa, o que acontece? O volume do líquido se altera com o tempo? Como? Por que?

E quando a água está dentro de uma garrafa fechada? (suponhamos que à temperatura constante). Qual a diferença em relação à questão anterior?

Parte dessas questões podem ser abordadas analisando o comportamento do diagrama pressão vs. temperatura da água (Fig.1). Esse diagrama, no qual a pressão em um recipiente fechado contendo apenas água é medida em função da temperatura, tem uma forma característica que depende das propriedades físicas e químicas da água. As pressões medidas são chamadas de pressões de vapor de equilíbrio da água.

Veremos na sequência que a relação entre a pressão e a temperatura em um sistema de fase líquida ou sólida em equilíbrio com seu vapor possuem uma dependência dada por:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} dT \quad [\text{Eq.23}]$$

(Eq. de Clausius e Clapeyron)

onde (ΔH_{vap}) é a variação de entalpia do processo de vaporização, também conhecida como calor latente de vaporização (L_{vap}) . A solução desta equação, pode ser escrita como:

$$p(T) = p_o \cdot e^{-L_{vap}/RT} \quad [\text{Eq.27}]$$

(Eq. pressão de vapor de equilíbrio)

Para verificar se essa equação da pressão de vapor de equilíbrio representar bem o diagrama da Fig.1, vamos representa-lo de outra forma, em uma região mais ampla de temperaturas para a água (Fig.2.a) e para algumas substâncias simples (Fig.2.b):

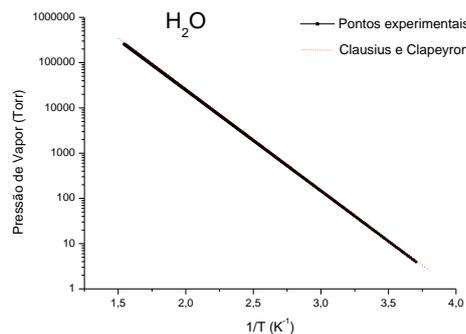


Figura 2. (a) Pressão de vapor de equilíbrio para a água entre os pontos triplo e crítico em função do inverso da temperatura absoluta ($1000/T(K)$).

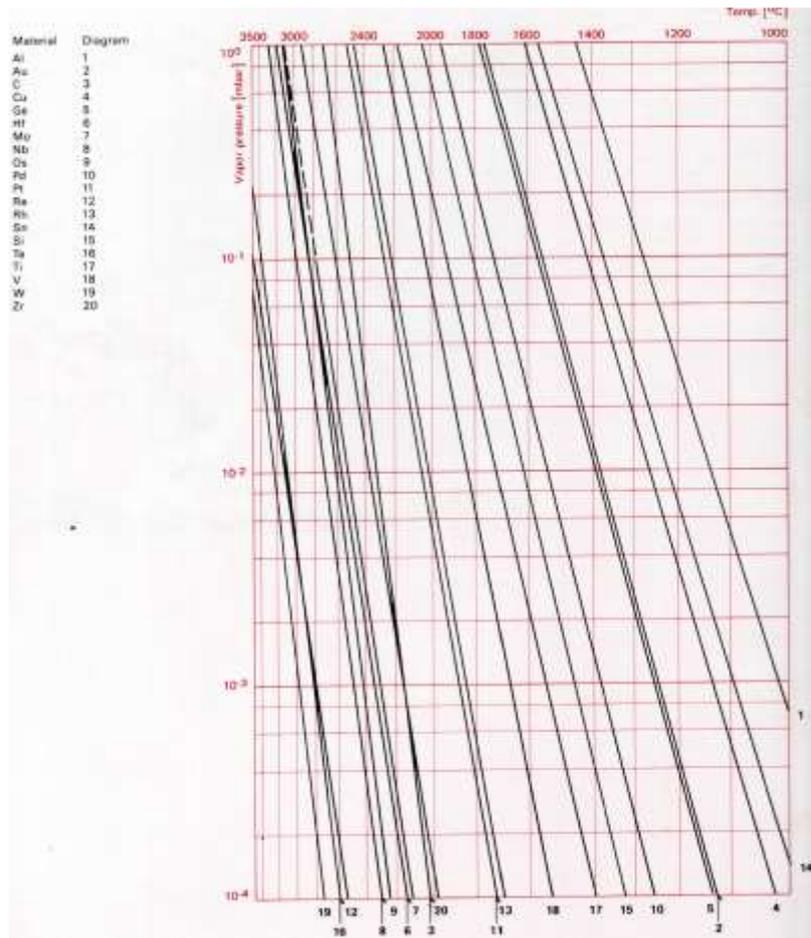


Fig.2b. Pressão de vapor de equilíbrio de várias substâncias em função do inverso da temperatura Kelvin.

A eq. de Clausius e Clapeyron, pode ser deduzida a partir de argumentos termodinâmicos básicos, e contém duas aproximações importantes. A primeira é que o volume molar do condensado é muito menor que o volume molar da fase vapor ($V_v - V_c \cong V_v$), e a outra é a relação de Clapeyron para os gases ideais ($V_v = nRT/p$), as quais supõe-se válidas na faixa de temperaturas analisadas. Apesar dessas aproximações, pode-se verificar que as retas apresentadas nos gráficos da Fig.2, que a concordância com os dados experimentais é muito boa. As retas observadas nos gráficos aproximam-se muito bem da [Eq.27], de maneira que os valores da inclinação dessas retas fornecem os valores de L_{vap}/R .

Você pode tentar deduzir a equação de Clausius e Clapeyron [Eq. 23] usando a relação de igualdade entre G_v e G_l sobre pontos da curva de equilíbrio (Fig.1), e tentando estabelecer a relação entre variações infinitesimais de pressão e volume também sobre a curva de equilíbrio, e outras relações termodinâmicas conhecidas. Essa dedução é deixada como exercício (problema 5), e pode ser encontrada em diversos textos sobre termodinâmica das transformações de fase.

Formação de Filmes por Evaporação/Condensação.

O processo de deposição de filmes finos por evaporação térmica compreende a evaporação de material aquecido de uma fonte e sua condensação sobre a superfície de um substrato frio. Esses processos devem ocorrer de maneira independente e em condições significativamente fora do equilíbrio para que ocorram em tempos “finitos”, nos quais as aplicações práticas estejam garantidas. Apesar disso a referência as condições de evaporação e condensação em equilíbrio são indispensáveis para modelarmos o crescimento dos filmes por evaporação.

Na Fig.3 podemos ver uma representação que nos permite analisar as quantidades evaporadas em uma fonte em uma situação de equilíbrio, Fig. 3(a), e em duas situações de não equilíbrio, Fig. 3(b) e 3(c). Na Fig. 3(a) o fluxo de moléculas evaporadas Q_v é igual ao fluxo de moléculas condensadas Q_c de maneira que a quantidade total de condensado e vapor não se alteram. Em 3(b) uma pequena quantidade de moléculas na fase vapor Q_e saem da célula através de um pequeno orifício no recipiente e não retornam à fase vapor. Essa é uma condição fora do equilíbrio, mas que pode estar muito próxima dessa condição, caso $Q_e \ll Q_v$. Este tipo de evaporação é utilizada nas células de Knudsen, empregadas nos sistemas de MBE para realizar evaporações com alto grau de controle (Harsha 2006). Exemplos práticos dessas células são mostradas nas Fig.3(d).

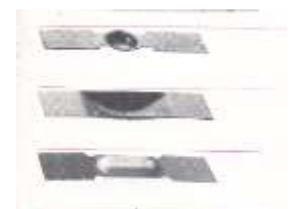
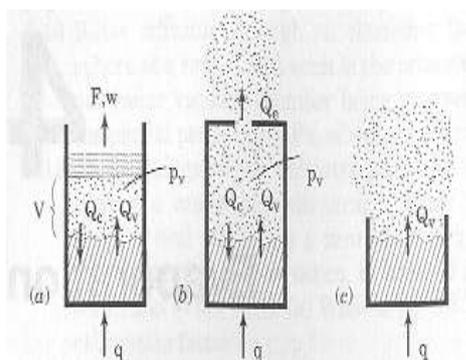


Fig.3. Esquemas de evaporação (a-c) e exemplos de células de evaporação (d-e). (a) Evaporação de equilíbrio em sistema fechado. (b) Sistema com orifício, no qual uma parcela Q_e é perdida para o ambiente (célula de Knudsen). (c) Sistema aberto. Em (d) exemplos práticos de células de Knudsen. (e) Cadinhos convencionais para evaporação resistiva aberta.

Transporte do Evaporando ao Substrato

Vamos considerar aqui que o transporte ocorre em regime de alto-vácuo, no qual podem ser desprezadas as colisões entre moléculas, e que portanto as trajetórias das partículas sejam retilíneas. Nessas condições nada impede a trajetória das partículas evaporadas, e a trajetória ocorre segundo a linha de visão entre a fonte e o substrato. Assim a taxa de chegada ao substrato depende apenas da quantidade evaporada e de fatores geométricos. Essas condições atendem bastante bem à maioria das situações práticas das evaporações em vácuo.

Consideraremos a geometria da Fig. 3. Para considerar o fluxo emergente da fonte F , é interessante imaginar a área fonte o que veria um observador situado em um ponto R sobre uma esfera de raio r_o , olhando para a fonte de evaporação.

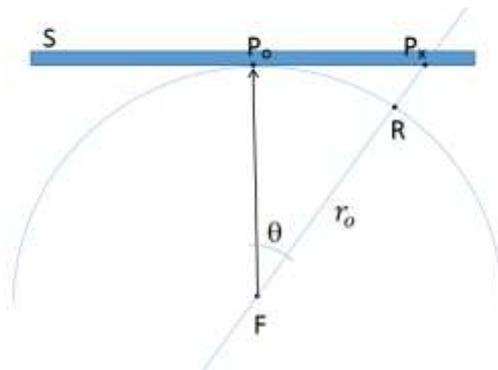


Fig. 3. Geometria das evaporações em vácuo.
 S – substrato, F – fonte, r_o – distância substrato fonte.

Fonte puntiforme e fonte esférica

No caso das fontes puntiforme e da fonte esférica o observador em R veria sempre a mesma área, independente do ângulo θ . Para uma taxa de evaporação total Q :

$$J_{\theta} = J_o = Q / 4\pi r_o^2 \quad [\text{Eq. 28}]$$

Q pode ser calculado usando o fluxo evaporado da superfície da fonte J_v e a área da superfície da fonte A_F :

$$Q = J_v A_F \quad [\text{Eq. 29}]$$

Por sua vez J_v pode ser estimado, se soubermos a temperatura da fonte usando a pressão de vapor de equilíbrio $p(T)$ [Eq.27].

Esta forma de fonte é uma boa aproximação para a situação prática muito comum na qual um fio curto em forma de V invertido de material a ser evaporado é colocado sobre um fio de resistência (em geral de W, Ta ou Mo) que é aquecido pela passagem da corrente de evaporação.

Fonte em forma de disco

Consideremos uma fonte em forma de disco de raio r_F cuja evaporação ocorre apenas na superfície superior. Esta pode ser considerada a forma mais comum de fonte de evaporação, a qual representa bem o evaporando distribuído em uma barquinha rasa, ou em um cadinho bem cheio de material a ser evaporado.

Neste caso o observador verá uma elipse, cujo semieixo menor e_b' diminui com o aumento do ângulo θ , proporcionalmente a $\cos\theta$, Fig.4. A área da elipse será $\pi \cdot e_a \cdot e_b \cos\theta$, onde $e_a = e_b = r_F$, ou seja é a área do círculo multiplicada por $\cos\theta$. A variação de J_θ é portanto proporcional a $\cos\theta$:

$$J_\theta = J_o \cos\theta \quad [\text{Eq. 30}]$$

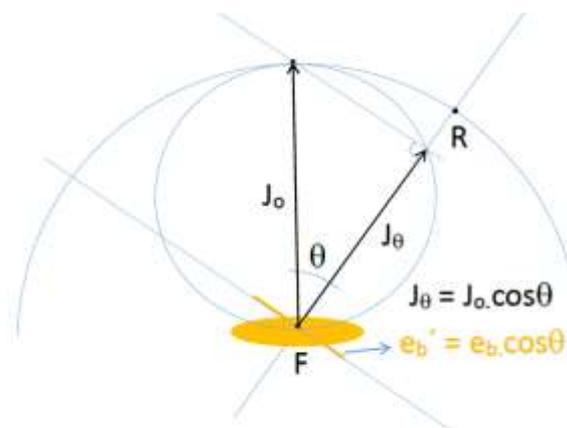


Fig.4 Geometria da fonte em forma de disco.

Na geometria da Fig.3, J_θ é o fluxo molecular incidente no ponto R. Cabe-nos determinar agora qual seria o fluxo molecular incidente no ponto S. Considerando o triângulo FP_oP_x , vemos que o comprimento $\overline{FP_o} = r_o$ é o cateto adjacente, cuja hipotenusa é $\overline{FP_x} = r_\theta$. Assim:

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

Sendo J inversamente proporcional a r^2 , temos:

$$J_\theta \cdot \frac{1}{r_\theta^2} = J_x \cdot \frac{1}{r_o^2} \quad \therefore \quad J_x = J_\theta \cdot \cos^2\theta \quad [\text{Eq. 32}]$$

A chegada do fluxo de material evaporando no ponto P_x se dá em um ângulo θ com a normal à superfície. Para calcular o fluxo perpendicular ao substrato $J_{\perp x}$, ou seja o fluxo que contribui para a espessura do substrato no ponto x, vemos que mais uma vez aparece um fator $\cos\theta$:

$$J_{\perp x} = J_x \cdot \cos\theta \quad [\text{Eq. 33}]$$

Conforme representado na Fig.5.

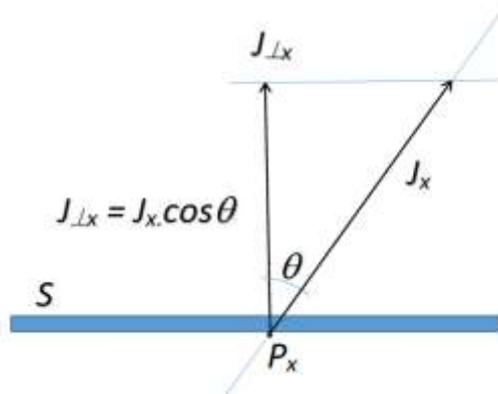


Fig. 5. Fluxo molecular incidente no ponto P_x .

Contando os cossenos das Eqs. 30, 32 e 33, temos:

$$J_{\perp x} = J_x \cdot \cos\theta = J_\theta \cdot \cos^2\theta \cdot \cos\theta = J_o \cos\theta \cdot \cos^2\theta \cdot \cos\theta \quad [\text{Eq.34}]$$

$$\therefore \quad J_{\perp x} = J_o \cdot \cos^4\theta \quad [\text{Eq.35}]$$

Podemos determinar agora J_o em termos do número de moléculas evaporadas da fonte por segundo, Q . Pode-se demonstrar (Smith 1995), integrando J_θ anéis de largura $r_o d\theta$ sobre todo hemisfério de evaporação, que:

$$Q = \pi r_o^2 \cdot J_o \quad \therefore \quad J_o = \frac{Q}{\pi r_o^2} \quad [\text{Eq.36}]$$

$$\therefore \quad J_{\perp x} = \frac{Q}{\pi r_o^2} \cdot \cos^4 \theta \quad [\text{Eq.37}]$$

(Eq. do fluxo molecular incidente perpendicular ao substrato no ponto x, proveniente de um disco evaporando)

Determinação do Perfil de Espessura de Filmes Evaporados

Supondo que a densidade do material do filme (ρ) seja a mesma do sólido correspondente, temos[†]:

$$\rho = \frac{\Delta M_F}{\Delta V_F} = \frac{\Delta M_F}{h(x) \Delta A_F} \Rightarrow h(x) = \frac{\Delta M_F}{\rho \Delta A_F} \quad [\text{Eq. 38}]$$

onde ΔM_F , ΔV_F e ΔA_F são respectivamente a massa, o volume e a área de superfície de um elemento de filme no ponto x, ponto no qual a espessura é $h(x)$, conforme esquematizado na Fig.6. Nessa expressão temos:

$$\frac{\Delta M_F}{\Delta A_F} \left[\frac{g}{cm^2} \right] = J_{\perp x} \left[\frac{molec}{cm^2 s} \right] \cdot \Delta t [s] \cdot m_1 [g] \quad [\text{Eq. 39}]$$

onde m_1 é a massa de uma molécula ou átomo evaporando, e Δt o tempo total da deposição.

$$h(x) = \frac{1}{\rho} J_{\perp x} \cdot \Delta t \cdot m_1 \quad [\text{Eq. 40}]$$

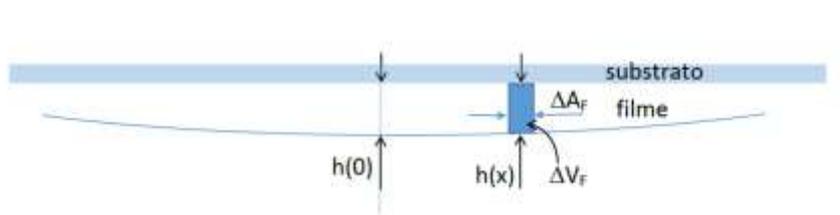


Fig.6 Representação esquemática de elemento de massa ao longo da seção transversal de um filme evaporado.

Para uma fonte em forma de ponto ou de partícula esférica, temos que

$$\therefore \quad J_{\perp x} = \frac{Q}{4\pi r_o^2} \cdot \cos^3 \theta \quad [\text{Eq. 41}]$$

[†] Geralmente a densidade dos filmes é um pouco menor que dos materiais volumétricos por causa de defeitos tais como “voids” que são pequenos espaços vazios que podem ocorrer no interior dos filmes.

$$J_{\theta} = J_o = \frac{Q}{4\pi r_o^2} \quad [\text{Eq. 42}]$$

$$h(x) = \frac{1}{\rho} \frac{Q}{4\pi r_o^2} \cdot \cos^3 \theta \cdot \Delta t \cdot m_1 \quad [\text{Eq. 43}]$$

sendo

$$Q \left[\frac{\text{molec}}{\text{s}} \right] \cdot \Delta t [\text{s}] \cdot m_1 [\text{g}] = M_{\text{evap}} [\text{g}] \quad \text{e} \quad \cos \theta = \frac{r_o}{\sqrt{r_o^2 + x^2}} \quad [\text{Eq. 44}]$$

$$h(x) = \frac{M_{\text{evap}}}{4\pi \rho} \frac{r_o}{(r_o^2 + x^2)^{3/2}} \quad [\text{Eq. 45}]$$

(espessura em um ponto x do substrato de filme evaporado, fonte em puntiforme ou esférica)

Para a fonte em forma de disco deve-se usar o $J_{\perp x}$ da Eq.37. Obtém-se assim:

$$h(x) = \frac{1}{\rho} \frac{Q}{\pi r_o^2} \cdot \cos^4 \theta \cdot \Delta t \cdot m_1 = \frac{1}{\rho} \frac{Q \Delta t \cdot m_1}{\pi r_o^2} \cdot \left[\frac{r_o}{\sqrt{r_o^2 + x^2}} \right]^4 \quad [\text{Eq. 46}]$$

$$h(x) = \frac{\widehat{M_{\text{evap}}}}{\rho \pi} \frac{r_o^2}{(r_o^2 + x^2)^2} \quad [\text{Eq.47}]$$

(espessura em um ponto x do substrato de filme evaporado, fonte em forma de disco)

onde M_{evap} (g) é a massa total evaporada, ρ (g/cm³) a densidade, e $h(x)$ a espessura em cm do filme no ponto x .

Vê-se das Eqs.45 e 47, que a espessura não é homogênea ao longo do perfil do substrato, e que existe um compromisso entre o aproveitamento de material (para ro pequeno) e a homogeneidade em espessura do filme (diferença entre $h(0)$ e $h(x)$). Na Tabela 1, e na Fig.7, verifica-se também que para geometrias semelhantes uma massa de material produz espessuras $h(0)$ significativamente maiores quando uma fonte em forma de disco é utilizada, em comparação com uma fonte puntiforme. Em relação ao perfil, quanto mais distante da fonte, maior a homogeneidade em espessura para a mesma dimensão do substrato, porém ao nos afastarmos da fonte os filmes ficam mais finos. Uma das maneiras de minimizar esse problema é usar porta-substratos com vários locais de fixação, com formato de calota esférica e movimento planetário. Esse tipo de deposição melhora consideravelmente o aproveitamento de material e a homogeneidade em espessura.

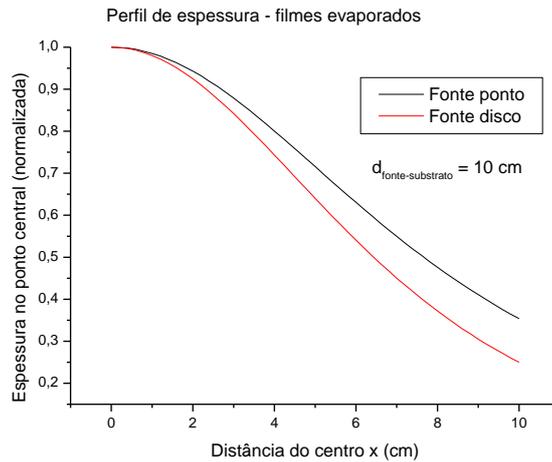


Fig.7 Perfil de espessura normalizado de filmes evaporados, para uma distância fonte substrato de 10 cm. Representação esquemática de elemento de massa ao longo da seção transversal de um filme evaporado.

Tabela 1: Cálculos de espessura em função de x para um filme de alumínio em condições típicas de deposição. Os valores de $h(x)$ estão em cm.

Material: Al			
Mevap (g)	0,1		
densid (g/cm ³)	2,7		
d(fonte-subst) [cm]	10		
x _o	0		
x _f	10		
Tipo de fonte		Ponto	Disco
	x	h(x)	h(x)
	0,0	2,95E-05	1,18E-04
	0,2	2,95E-05	1,18E-04
	0,4	2,94E-05	1,18E-04
	0,6	2,93E-05	1,17E-04

Referências

- Harsha, K. S. S. (2006). Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films. Amsterdam, Elsevier.
 Ohring, M. (2002). The Materials Science of Thin Films. London, Academic Press.
 Smith, D. L. (1995). Thin Film Deposition. Boston, MA, McGraw-Hill.