



INSTITUTO
TECNOLÓGICO
DE AERONÁUTICA



www.lpp.ita.br

www.ita.br

MT-203

Ciência e Tecnologia de Filmes Finos

Prof. Douglas M G Leite

leite@ita.br

Sala LPP-203

www.lpp.ita.br/leite

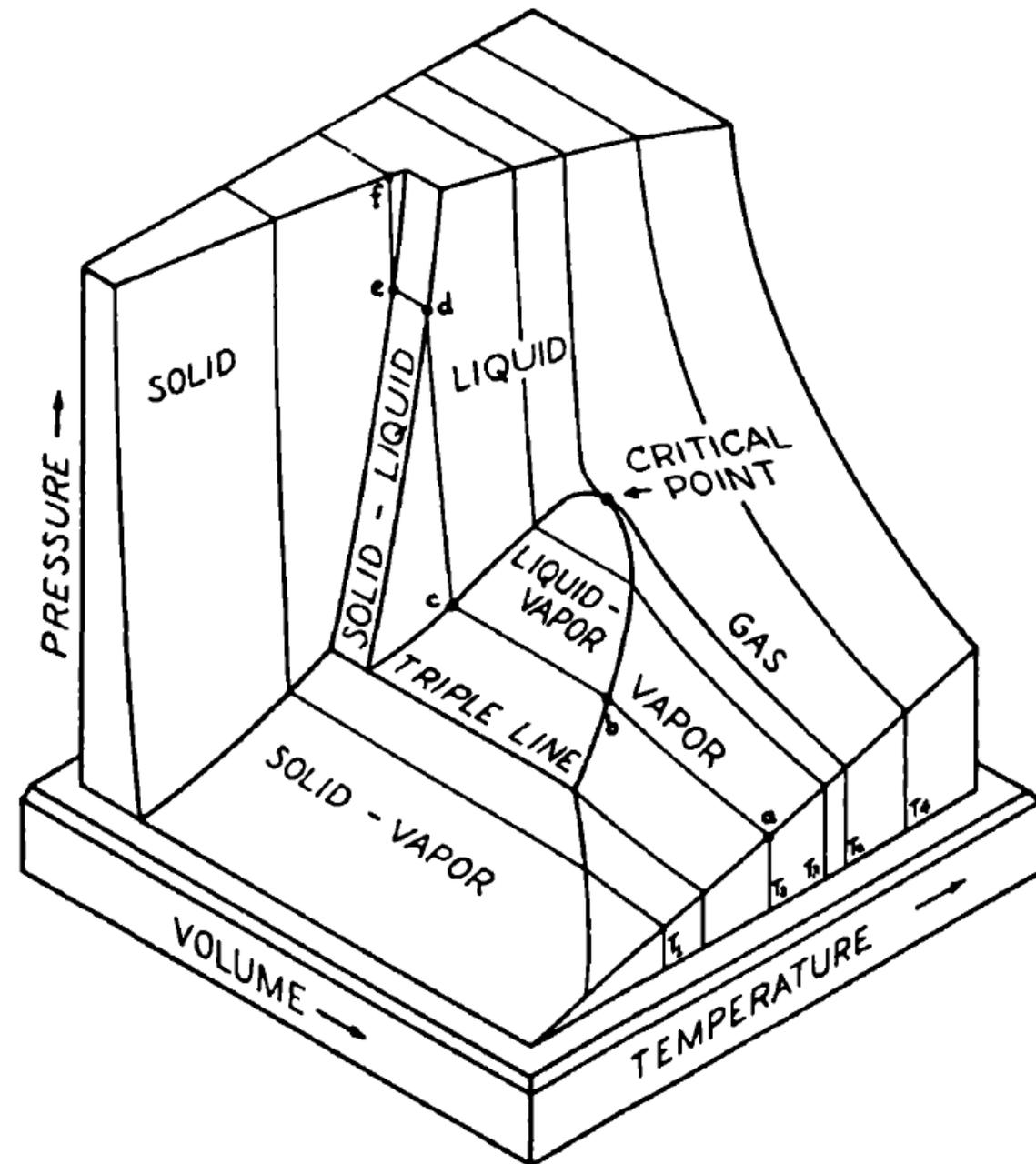
Aula 02 – Gases e Vácuo

- Cinética dos Gases
 - Conceitos Vapor-Gás
 - Molecular Impingement Flux (fluxo de impacto molecular)
 - Livre Caminho Médio
 - Número de Knudsen
 - Regimes Molecular e Fluido
- Tecnologia de Vácuo
 - Sistema genérico de Vácuo
 - Bombas de Vácuo
 - Medidores de Pressão
 - Cuidados e problemas

Vapores e Gases

Diagrama p-V-T:

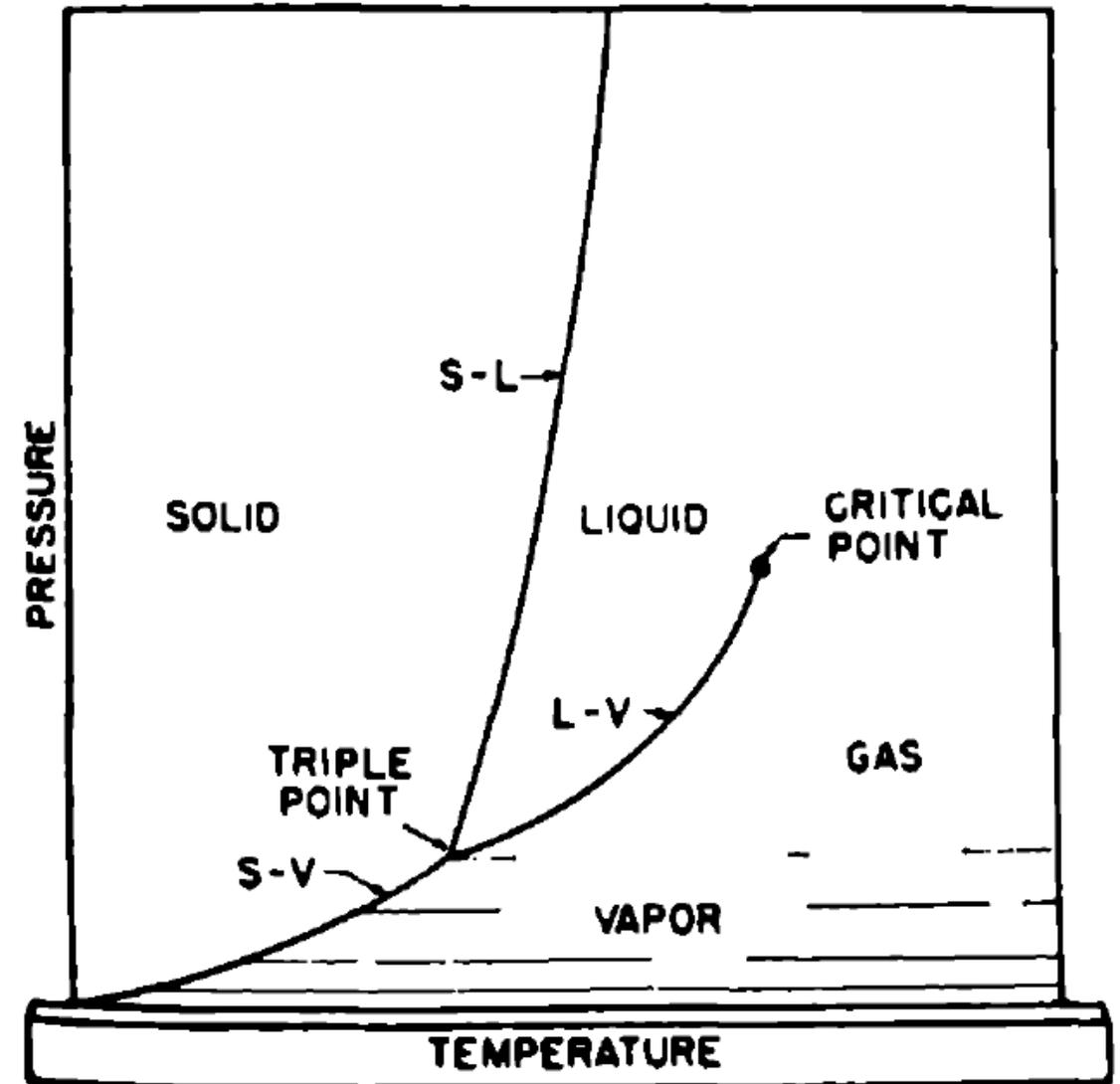
- Superfícies representam estados de equilíbrio
- Seguir corte em T_2 :
 - b -> c: condensação a pressão constante (p_v)
 - ΔV_{b-c} : variação do volume entre fase vapor e líquido
 - Maiores T: menores ΔV
 - Até que $\Delta V \rightarrow 0$ no Ponto Crítico (PC) com $T = T_c$
- Cortes de temperatura com T abaixo de T_c
 - Vapor -> líquido -> sólido
- Cortes de temperatura com T acima de T_c
 - Gás
- Acima de T_c o material não pode ser condensado, passando a se chamar de GÁS



Vapores e Gases

Diagrama p-V-T projetado em P-T:

- Ponto Triplo (PT): 3 fases em equilíbrio
- T abaixo de PT: sublimação
- Linha delimitando a fase de vapor é conhecida por **curva de pressão de vapor**, ou **curvas p_v** (de crucial importância para deposição de filmes)



Molecular Impingement Flux

Fluxo de Impacto Molecular (J_i) em uma superfície:

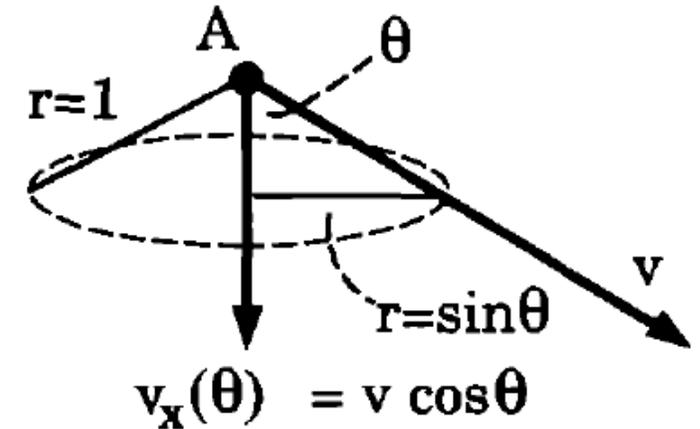
➤ Definido como:

$$J_i = \frac{1}{2} n v_x$$

➤ Após Lei dos Gases Ideais e Distribuição de Boltzmann:

$$J_i \left(\frac{\text{mc}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

$$J_i \left(\frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 2.63 \times 10^{20} \frac{p}{\sqrt{MT}}$$



n = concentração volumétrica de moléculas

mc = moléculas

N_A = Num. de Adogadro

R = const. gases = 8.31 J/mol.K

M = massa moléculas em kg

Molecular Impingement Flux

Fluxo de Impacto Molecular (J_i) em uma superfície:

$$J_i \left(\frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 2.63 \times 10^{20} \frac{p}{\sqrt{MT}}$$



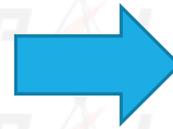
Equação de Knudsen

- Uma das mais importantes relações na Tecnologia de Filmes Finos
- É válida tanto no Regime Fluido como no Regime Molecular de vácuo
- Aplicações:
 - interação entre uma superfície e o gás/vapor
 - taxa de deposição/adsorção (sabendo os devidos coeficientes de aproveitamento)
 - fluxo de efusão através de um orifício (células de efusão do MBE)

Molecular Impingement Flux

Fluxo de Impacto Molecular (J_i) em uma superfície:

$$J_i \left(\frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 2.63 \times 10^{20} \frac{p}{\sqrt{MT}}$$



Equação de Knudsen

➤ Se COEFICIENTE DE APROVEITAMENTO = 1 $\rightarrow J_i = J_r$ (fluxo de deposição molecular) \rightarrow TAXA DE DEPOSIÇÃO (dh/dt)

$$J_r = \frac{dh}{dt} \left(\frac{\rho_m N_A}{M} \right)$$

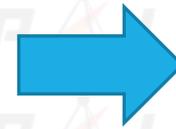
where J_r = molecular deposition flux, $\text{mc}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$

ρ_m = film density, kg/m^3

Molecular Impingement Flux

Fluxo de Impacto Molecular (J_i) em uma superfície:

$$J_i \left(\frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 2.63 \times 10^{20} \frac{p}{\sqrt{MT}}$$



Equação de Knudsen

➤ Se COEFICIENTE DE APROVEITAMENTO = 1 $\rightarrow J_i = J_r$ (fluxo de deposição molecular) \rightarrow TAXA DE DEPOSIÇÃO (dh/dt)

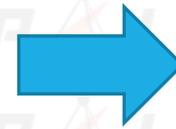
$$J_r \left(\frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 1.67 \times 10^{16} \frac{\frac{dh}{dt} (\mu\text{m}/\text{h}) \rho_m (\text{g}/\text{cm}^3)}{M (\text{g}/\text{mol})}$$

Molecular Impingement Flux

Fluxo de Impacto Molecular (J_i) em uma superfície:

$$J_r = \frac{dh}{dt} \left(\frac{\rho_m N_A}{M} \right)$$

$$J_i \left(\frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 2.63 \times 10^{20} \frac{p}{\sqrt{MT}}$$



Equação de Knudsen

- Exemplo: Se $J_i = J_r$, para depositar a $2,6 \mu\text{m/h}$ ($2,4$ monocamadas/s) $\rightarrow p = 10^{-8} \text{ atm} = 10^{-5} \text{ Torr} !!!$
- Se seu gás residual (oxigênio, vapor de água, etc...) reage fácil com seu filme, para obter filme $99,9\%$ puro @ $2,6 \mu\text{m/h}$, sua pressão residual (condição de vácuo pré-deposição) deve ser 10^{-8} Torr (UHV) !!!
- Ainda bem que nem sempre é esse o caso!

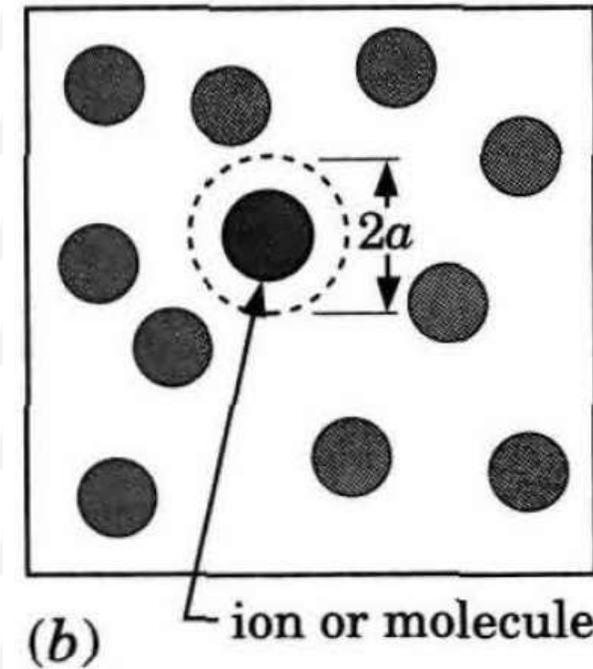
Livre Caminho Médio

Definição:

- Distância média que uma partícula percorre entre duas colisões consecutivas com moléculas de um gás
- Caso da molécula em um gás (termalizado):

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\alpha^2 n}$$

n = concentração do gás (mc/m³)



Livre Caminho Médio

Resumindo:

(elétron)
$$l_e = \frac{1}{\sigma_m n} = \frac{1}{(\pi/4) a^2 n}$$

(íon)
$$l_i = \frac{1}{\pi a^2 n}$$

(molécula/átomo)
$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \pi a^2 n}$$

Livre Caminho Médio

Simplificando:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi a^2 n} + n = \frac{pN_A}{RT} \rightarrow l \propto \frac{1}{p}$$

Para $T = 25 \text{ C}$ (temperatura ambiente, e moléculas pequenas):

$$l(\text{cm}) \approx \frac{1}{p (\text{Pa})}$$

Exemplo: gás a 1 Pa (10^{-2} Torr) $\rightarrow l \sim 1 \text{ cm}$

Número de Knudsen (Kn)

Definição:

$$\text{Kn} = l/L$$

- L = menor dimensão interna do sistema (largura, distância entre eletrodos, etc...)
- $\text{Kn} > 1$ → sistema está em **regime molecular**
- $\text{Kn} < 0,01$ → sistema está em **regime fluido** (viscoso)
- $0,01 \leq \text{Kn} \leq 1$ → sistema está em **regime de transição** (intermediário)

Obs: Processos de deposição a plasma normalmente operam no regime de transição

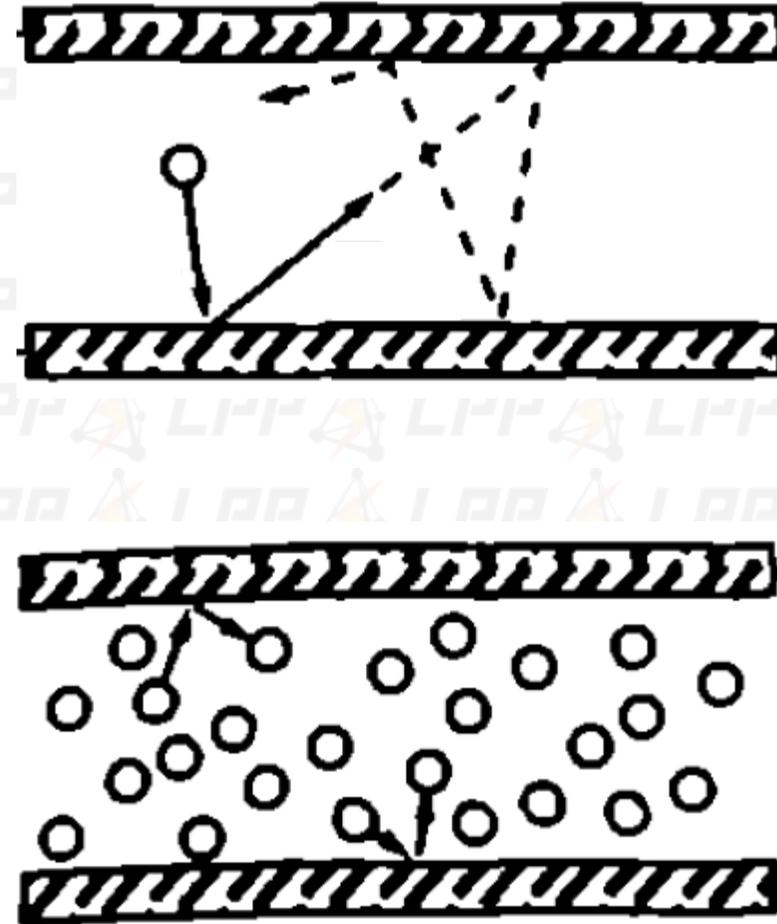
Regimes de Vácuo

Definição:

- Regime Molecular ($Kn > 1$)
 - Colisões com as paredes do sistema dominam

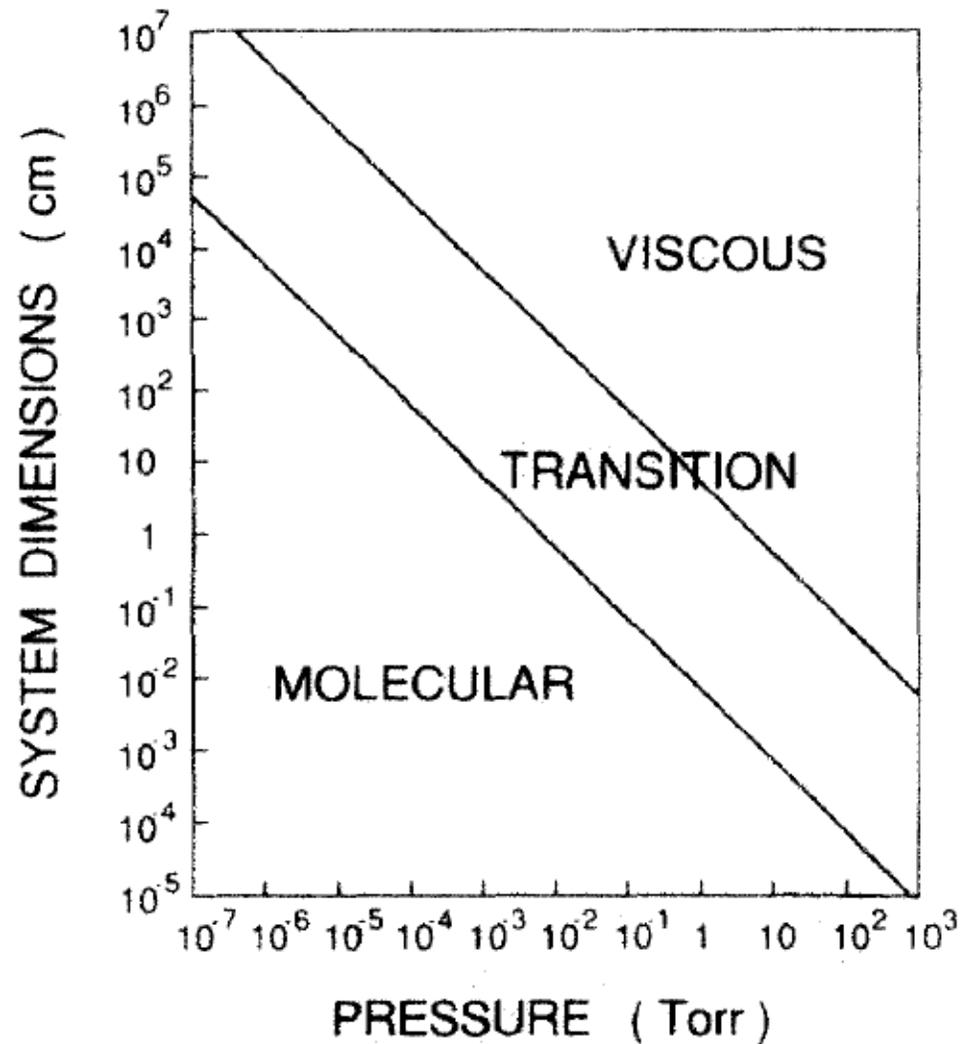
- Regime Fluido ($Kn \ll 1$)
 - Colisões com as o gás dominam

$$Kn = l/L$$



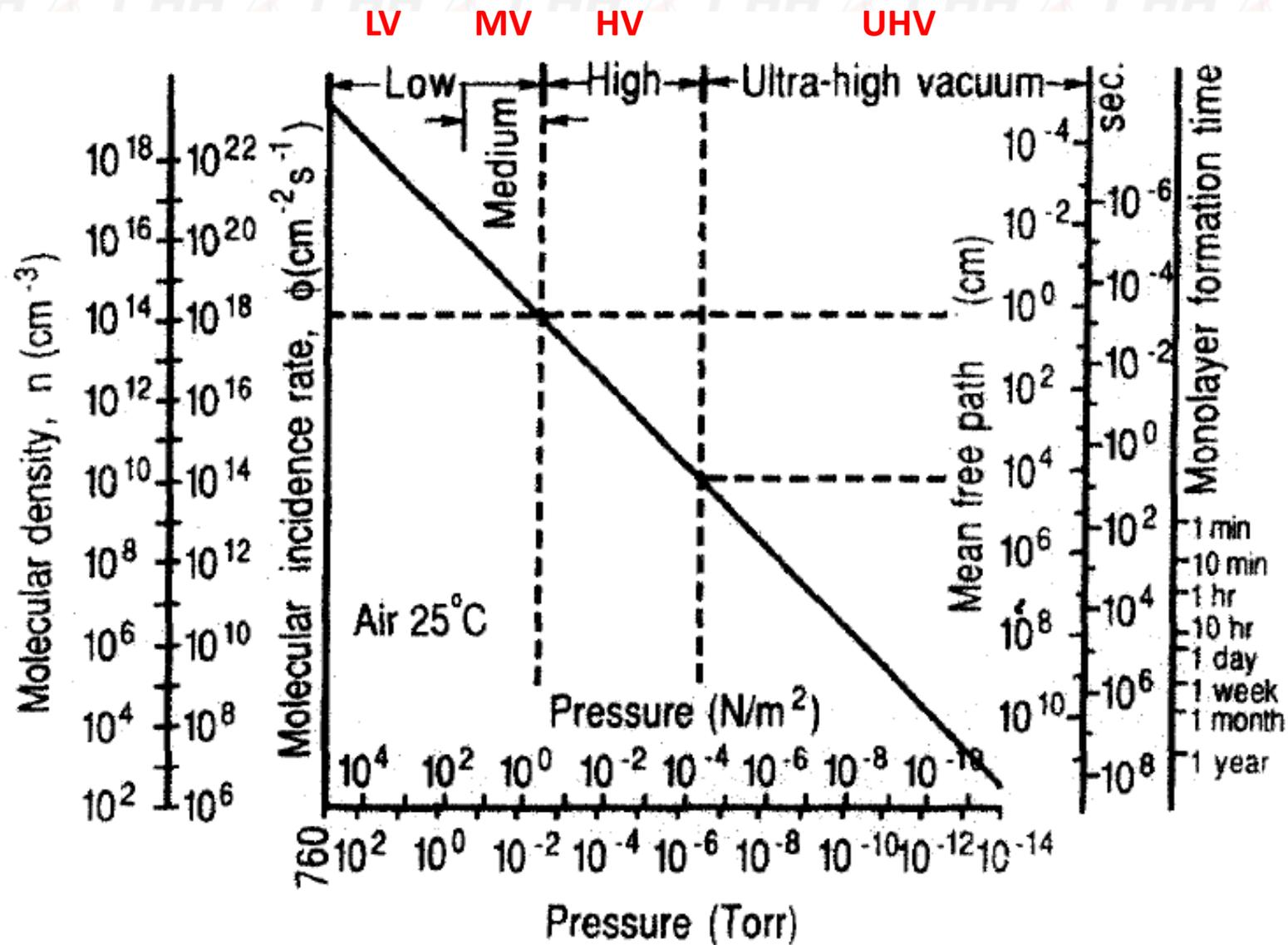
Regimes de Vácuo

Resumindo:



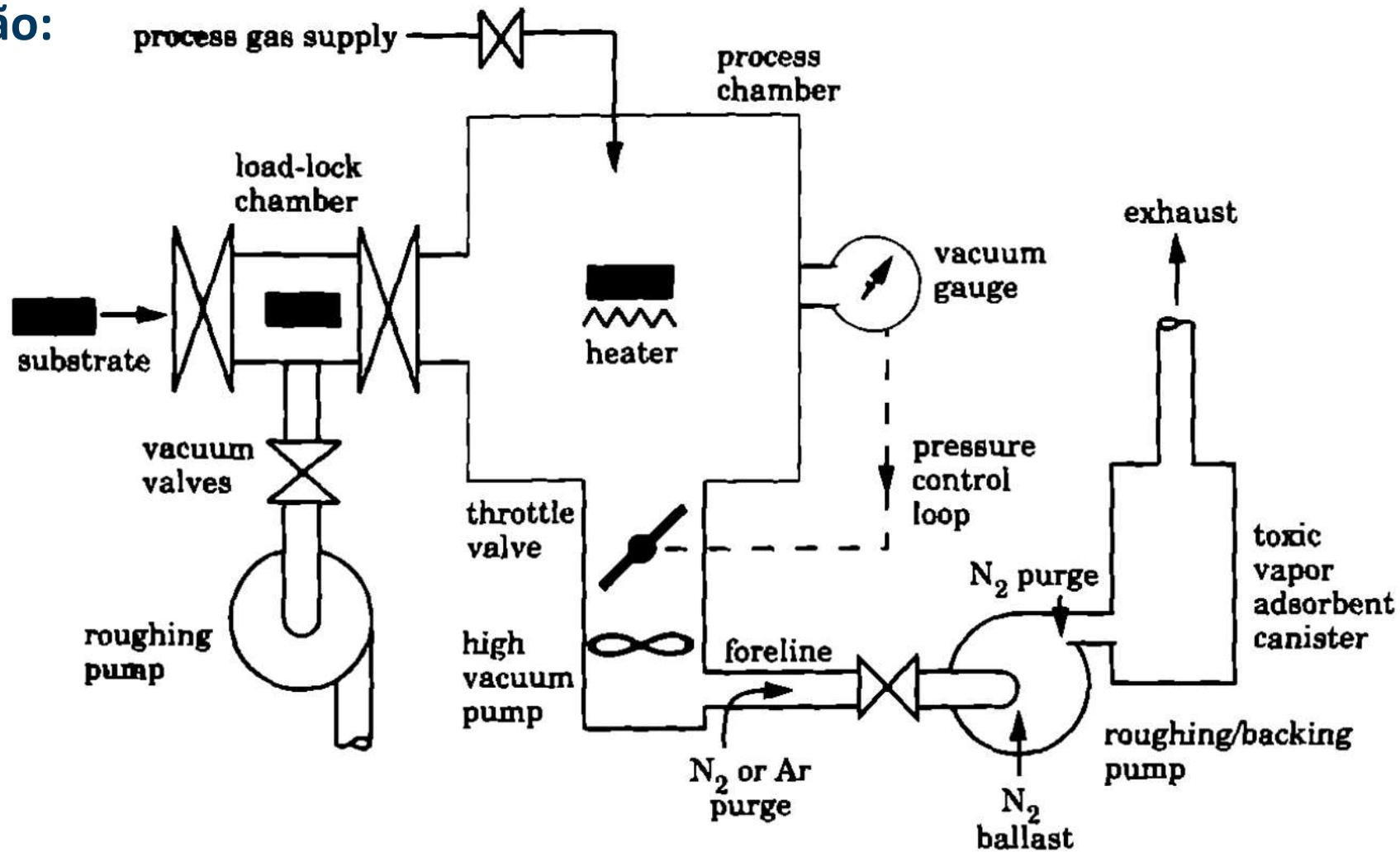
Cinética dos Gases

Resumindo:



Tecnologia de Vácuo

Sistema típico de deposição:



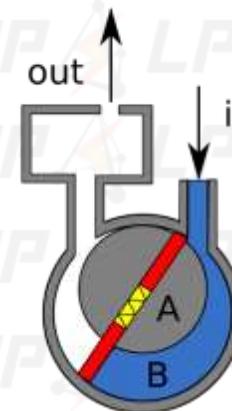
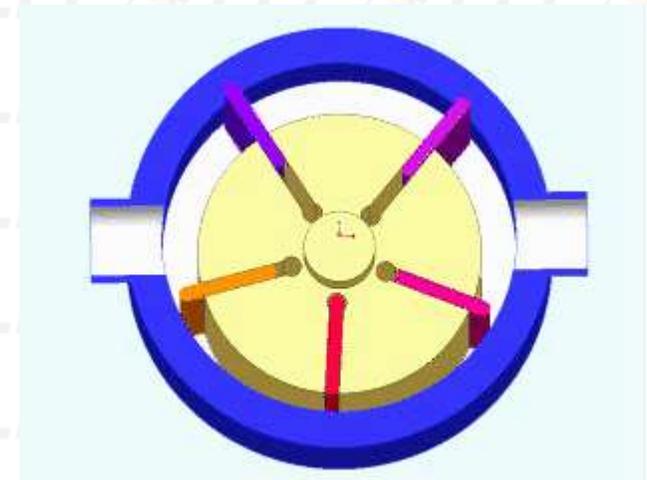
Tecnologia de Vácuo

UHV HV MV LV Pressure ranges	Name	Category	Approx. \$/(l/s)	Backing pump req'd?	Oil present?		Problematic gases and vapors	Other comments	
					Inlet	Outlet			
<p>ultimate limits process operation</p> <p>molecular transition fluid</p> <p>log of pump inlet pressure</p> <p>-10 -5 0 5 Pa 0 Torr 1 atm</p>	Dry rotary	Displacement	1000	No	No	Yes	Condensables require gas ballasting; see text	Common for roughing/backing	
	Oil-sealed rotary		300	No	Yes	Yes			
	Roots blower		70	Yes	No	Yes	Oil contam. unless foreline purged		
	Molecular drag		35	Yes	No	Yes*		Low compression ratio for H ₂ and He	
	Turbo-molecular		40	Yes	No	Yes*			
	Oil diffusion		5	Yes	Yes	Yes	Greatest risk of oil contam.		
	Cryosorption	Trapping	450	No	No	(No outlet)		Explosion danger with flammables	For dry roughing
	He-cycle cryopump		7	No	No	No†			
	Sputter-ion		25	No	No	(No outlet)	Poor for inerta		

Tecnologia de Vácuo

Alguns tipos de bombas:

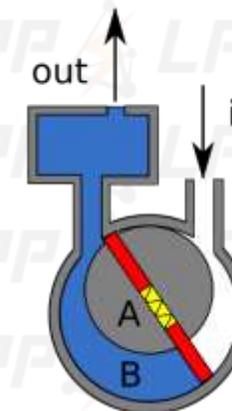
- ▶ Bomba Mecânica Rotativa (LV e MV)
 - Vácuo primário



(a)



(b)



(c)

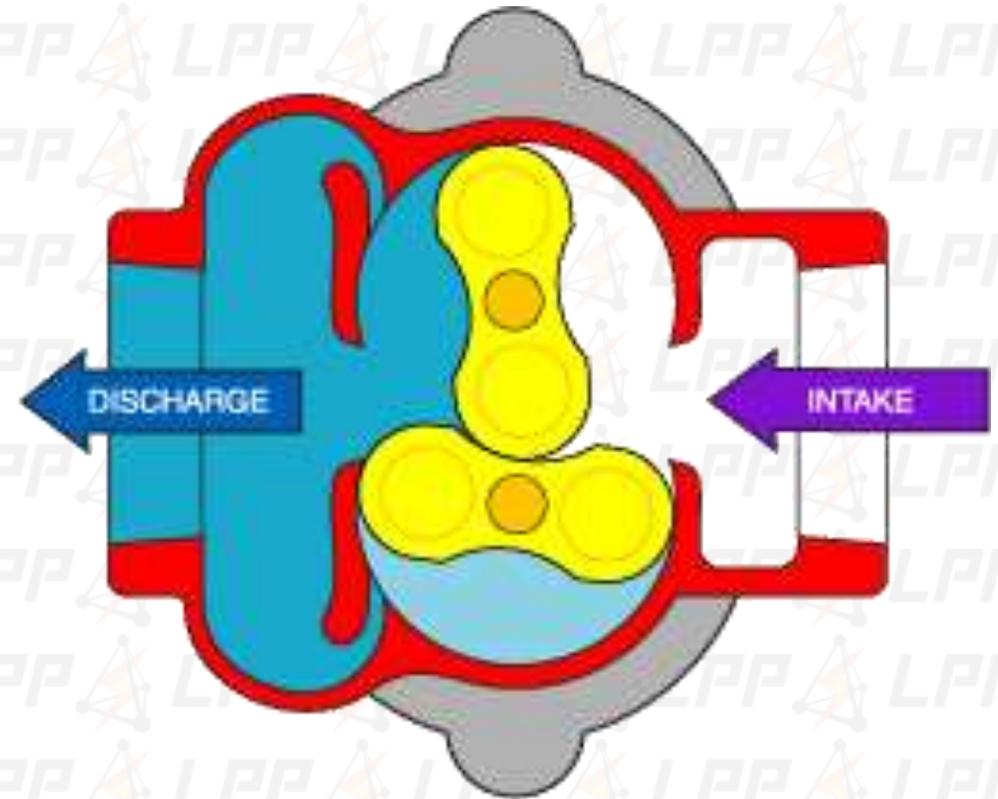
A: excêntrico

B: câmara com volume variável

Tecnologia de Vácuo

Alguns tipos de bombas:

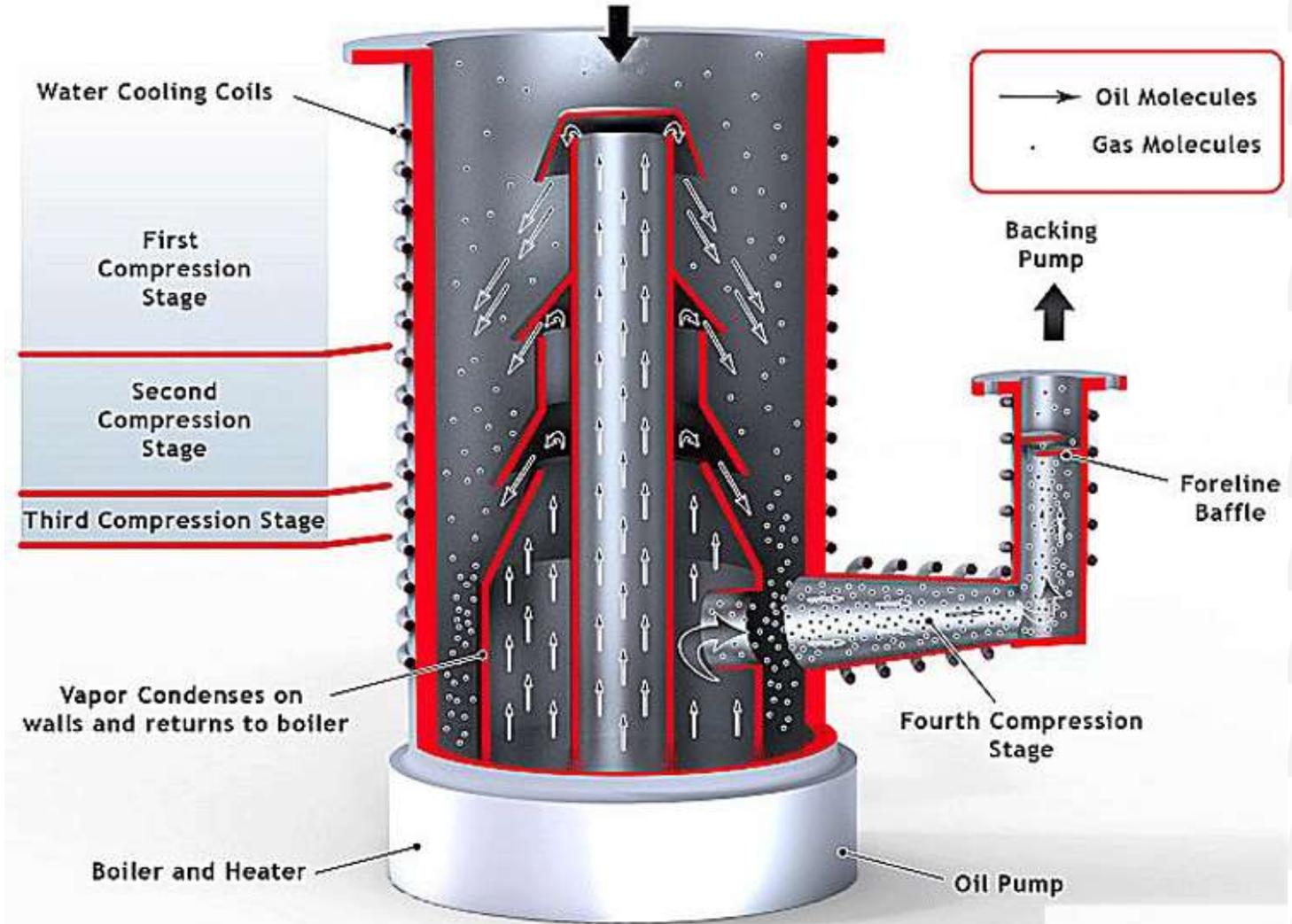
- ▶ Bomba Roots (MV)
 - Alta vazão



Tecnologia de Vácuo

Alguns tipos de bombas:

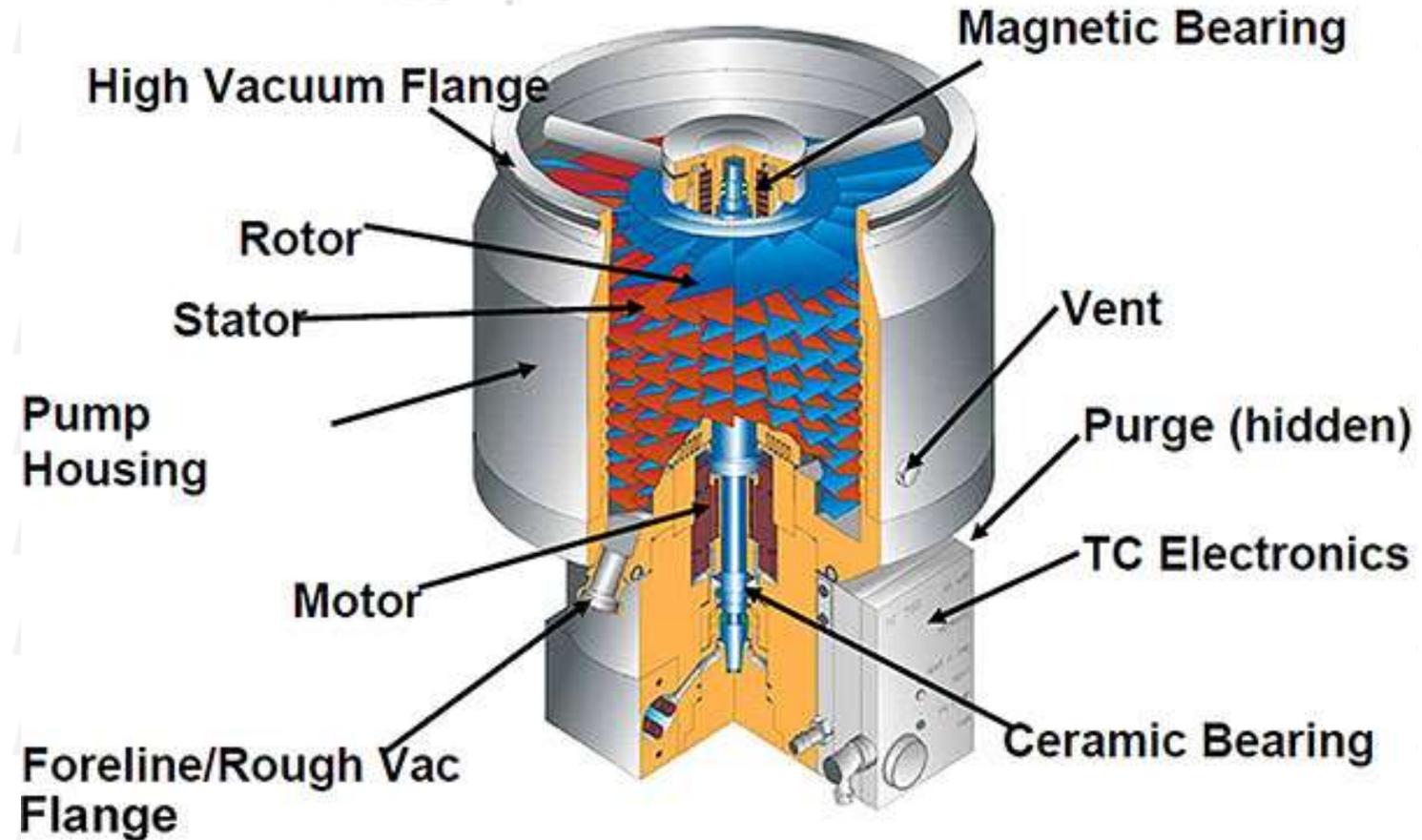
- ▶ Bomba Difusora (HV)
 - Ótimo custo benefício



Tecnologia de Vácuo

Alguns tipos de bombas:

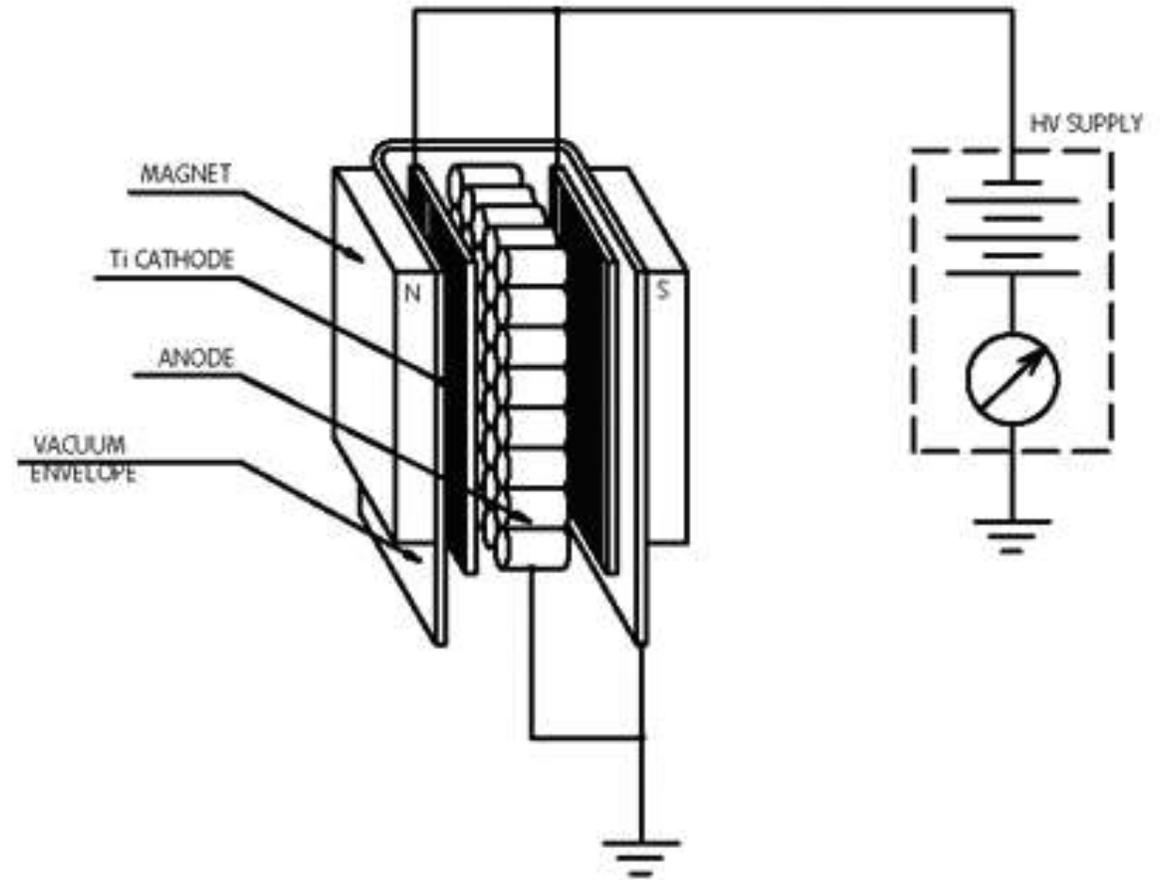
- ▶ Turbo Molecular (HV e UHV)
 - Alta eficiência e livre de contaminação



Tecnologia de Vácuo

Alguns tipos de bombas:

- ▶ Iônica ou Criogênica (UHV)
 - Baixíssimas pressões (baixa manutenção)

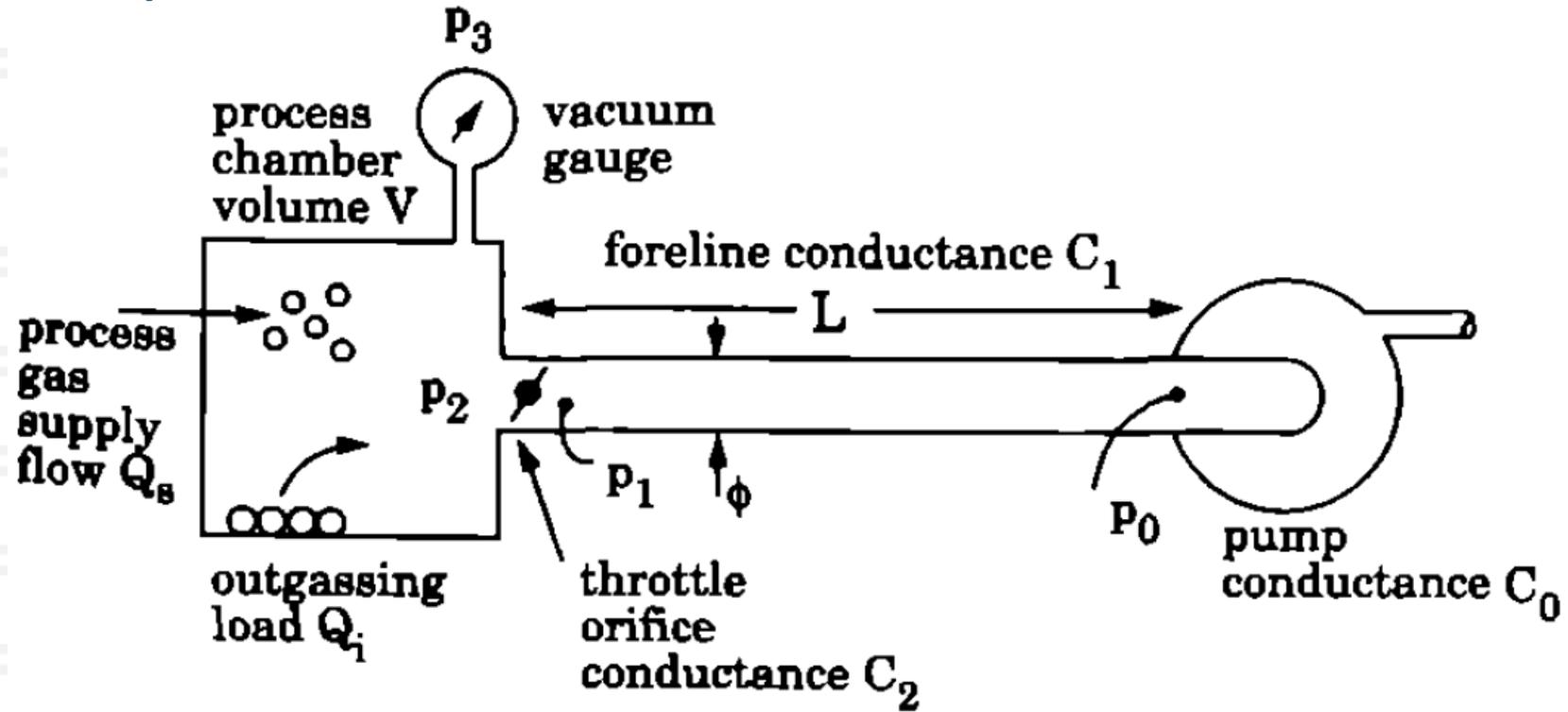


Vasão de Gases

Vasão de gases (ou fluxo de massa)

$$Q = C \Delta p$$

Diferença de pressão (Pa ou Torr)
Condutância (l/s)
Vasão (Pa.l/s ou Torr.l/s)



Vasão de Gases

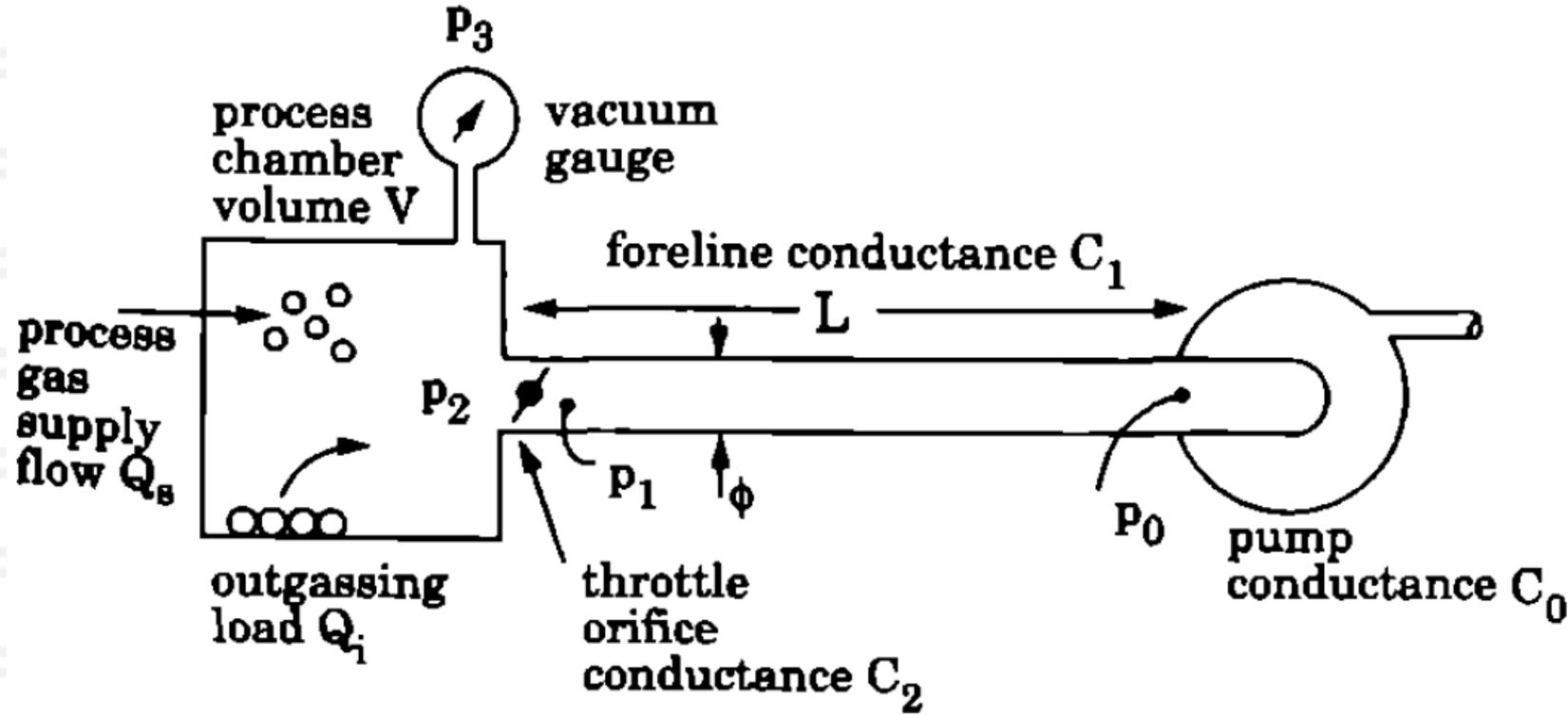
Continuidade

$$Q = C\Delta p$$

for $Q_i \ll Q_s$:

$$Q_s + Q_i \approx Q_s = C_2(p_2 - p_1) = C_1(p_1 - p_0) = C_0 p_0$$

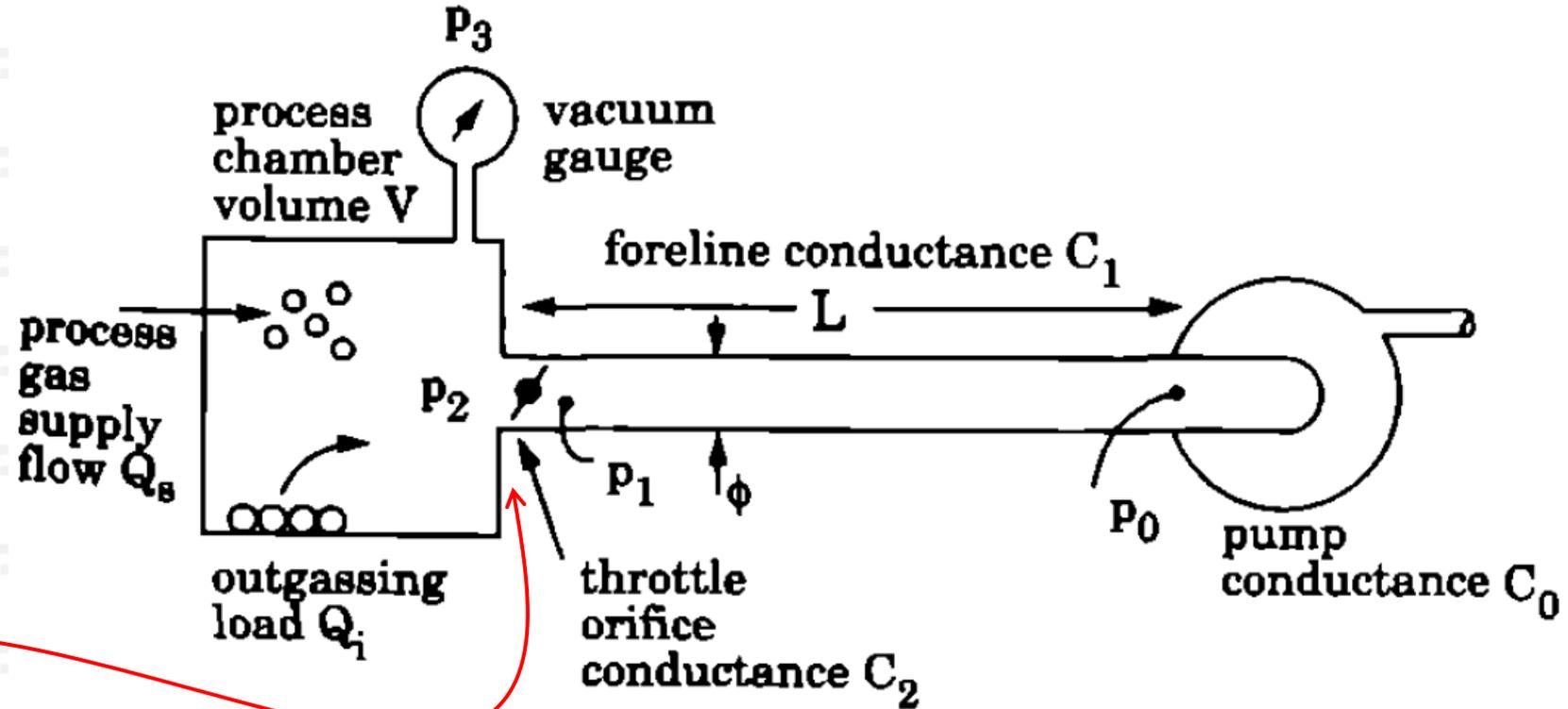
$$\text{input} + \text{generation} = \text{output} + \text{accumulation}$$



Vasão de Gases

Vasão em válvula de abertura A

$$Q = C\Delta p$$



$$Q_2 = (J_{i2} - J_{i1}) A = \left[\frac{N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \right] A (p_2 - p_1) = C_2 (p_2 - p_1)$$

Vasão de Gases

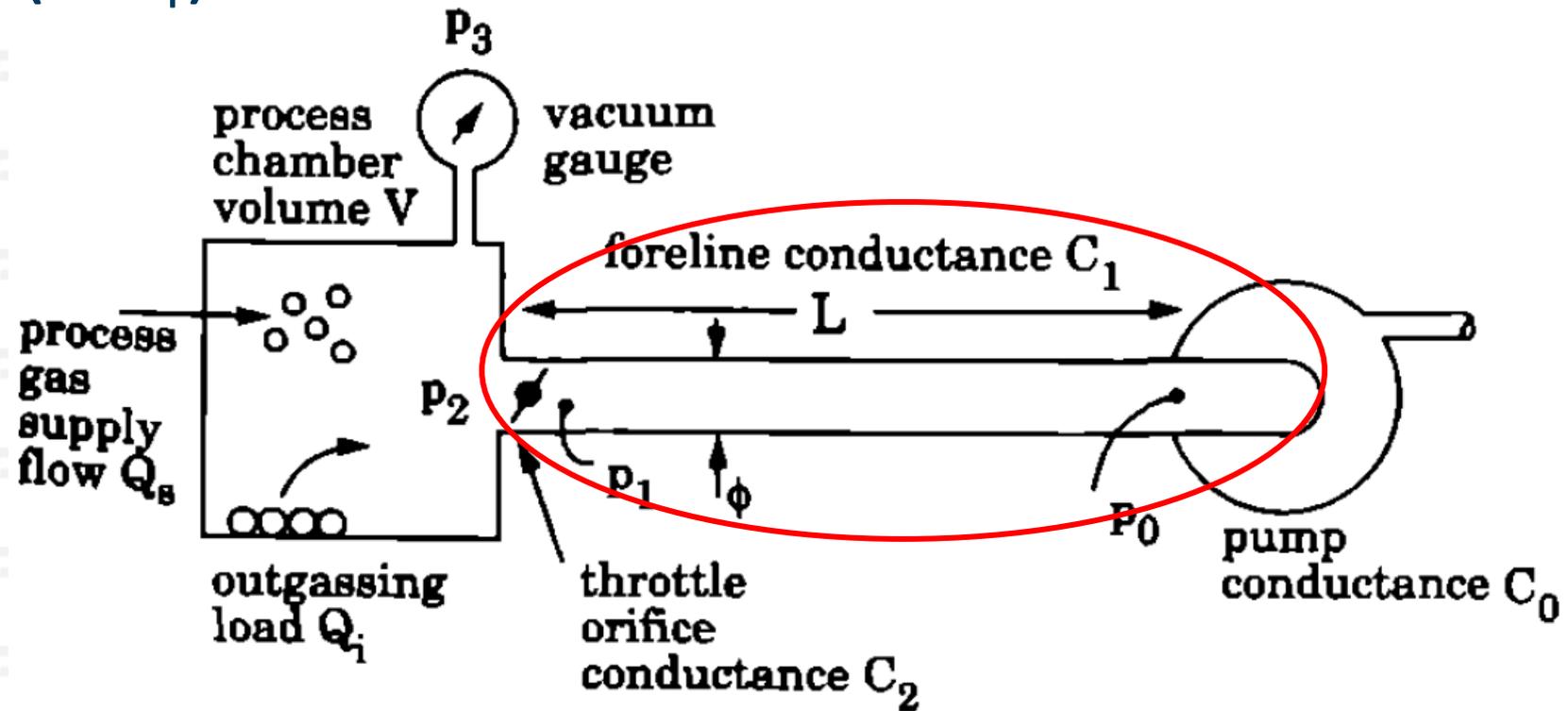
Condutância de tubos longos ($L \gg \phi$)

➤ Regime Molecular

$$C_m = 12.3\phi^3/L$$

➤ Regime Fluido

$$C_f = 1.41\phi^4 \bar{p} / L$$



Vasão de Gases

$$Q_0 = C_0 P_0$$

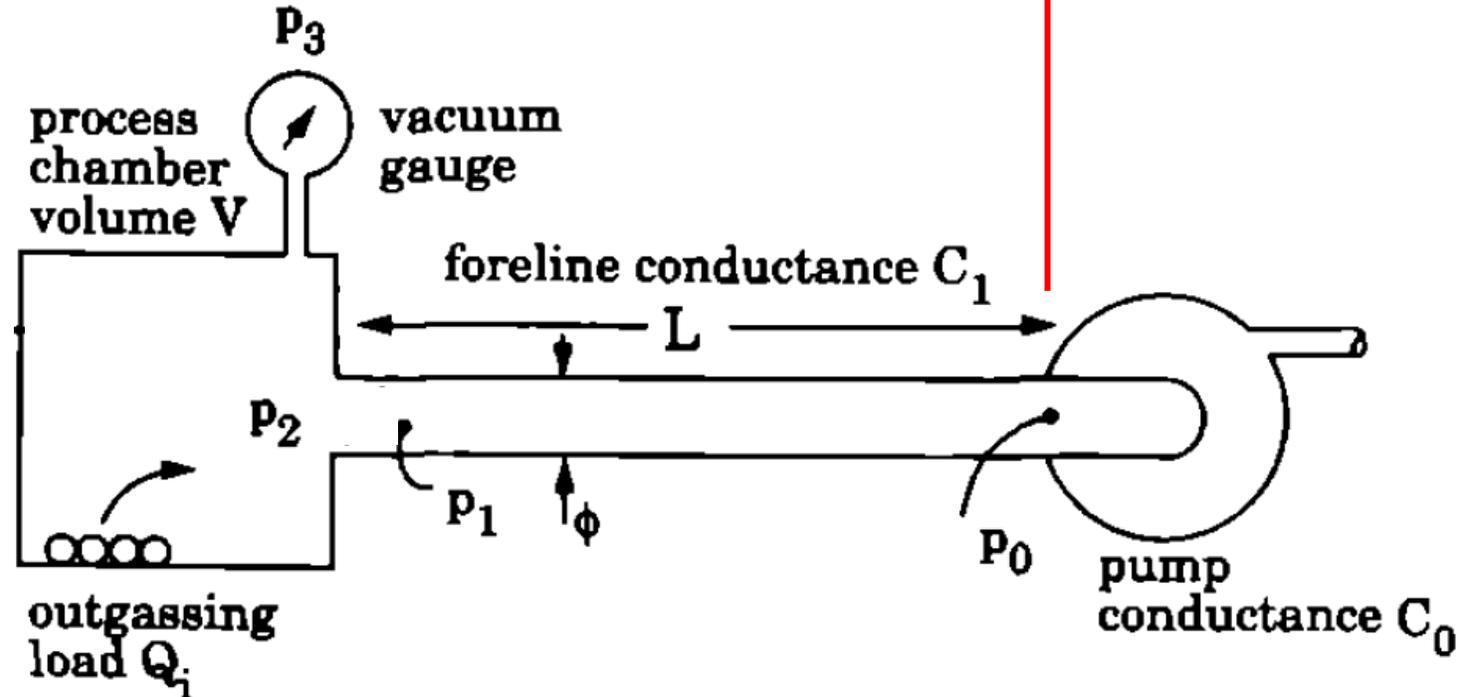
Pressão Residual (p_i)

- Se:
 - válvula da bomba (C_2) totalmente aberta
 - fecha fluxo de gases ($Q_s = 0$)

$$P_i = Q_i / C_0$$

Vazamento e dessorção das paredes

Velocidade de bombeamento da bomba (l/s)



Na condição de equilíbrio e se C_1 não for exageradamente pequena:
 $p_2 = p_1 = p_0 = p_i =$ pressão residual

Vasão de Gases

$$Q_0 = C_0 P_0$$

Pressão Residual (p_i)

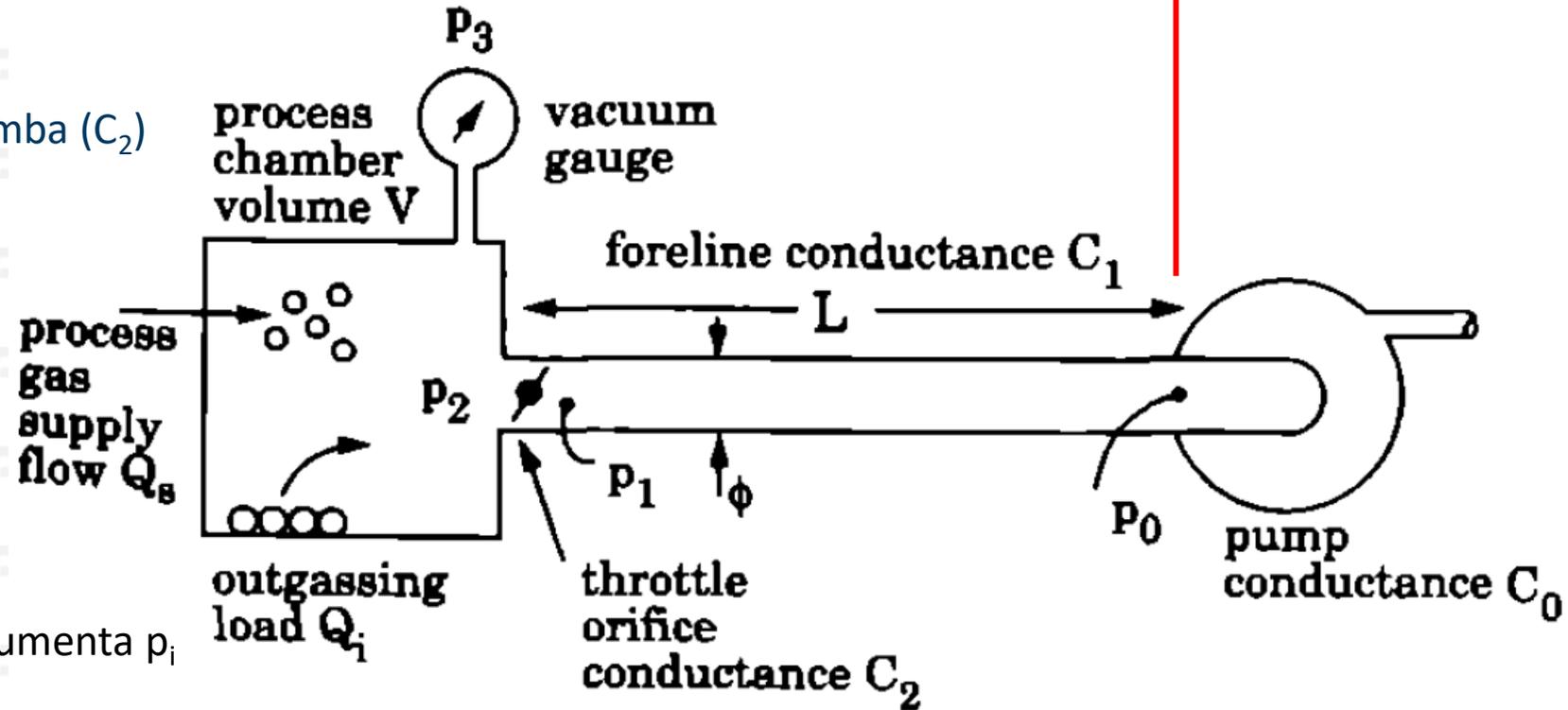
Se:

- Fecha parcialmente válvula da bomba (C_2)
- Admite gases de trabalho (Q_s)

$$\frac{p_i}{p_2} = \frac{Q_i}{Q_i + Q_s} \approx \frac{Q_i}{Q_s}$$

Pureza final do filme

Fechar C_2 aumenta p_2 mas também aumenta p_i



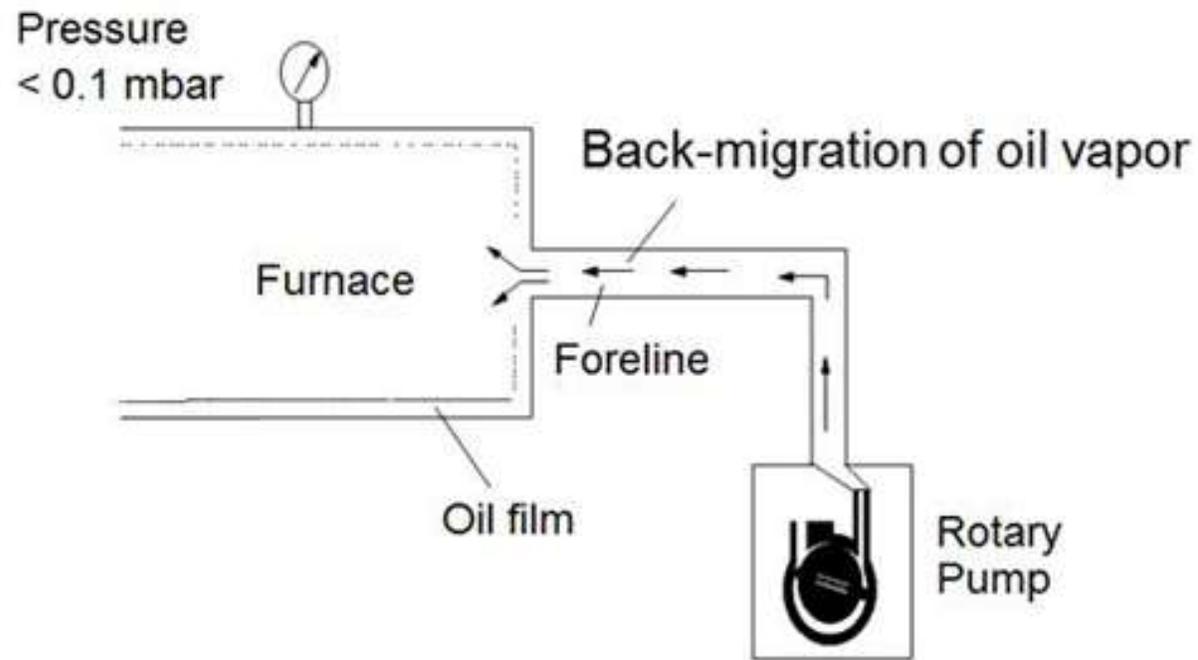
Conclusão:

- Aumentar p_2 (pressão de trabalho) aumentando Q_s (fluxo dos gases de trabalho) aumenta pureza
- Aumentar p_2 fechando a válvula da bomba (C_2) diminui pureza

Fontes de Contaminação

Retorno de vapor de óleo (Oil Backstreaming)

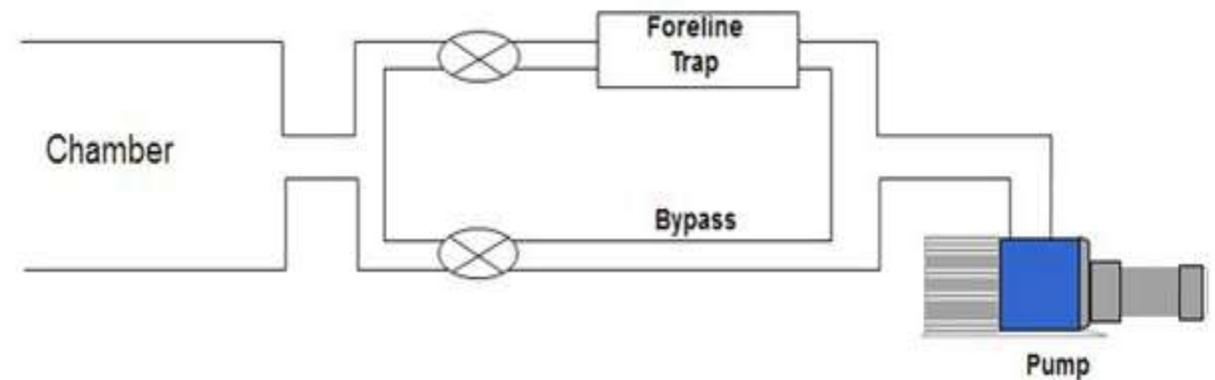
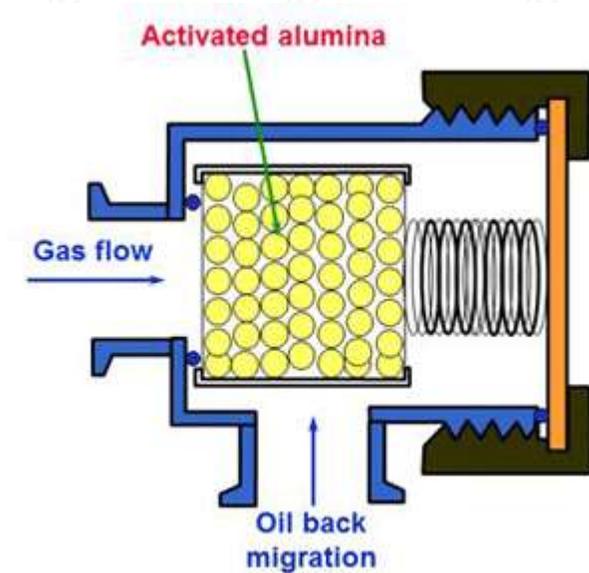
- ▶ Pressão de valor (pv) de óleo típico de bomba mecânica:
 - 10^{-6} Torr @ 25 C
 - 10^{-3} Torr @ 85 C (temperatura de trabalho da bomba)



Fontes de Contaminação

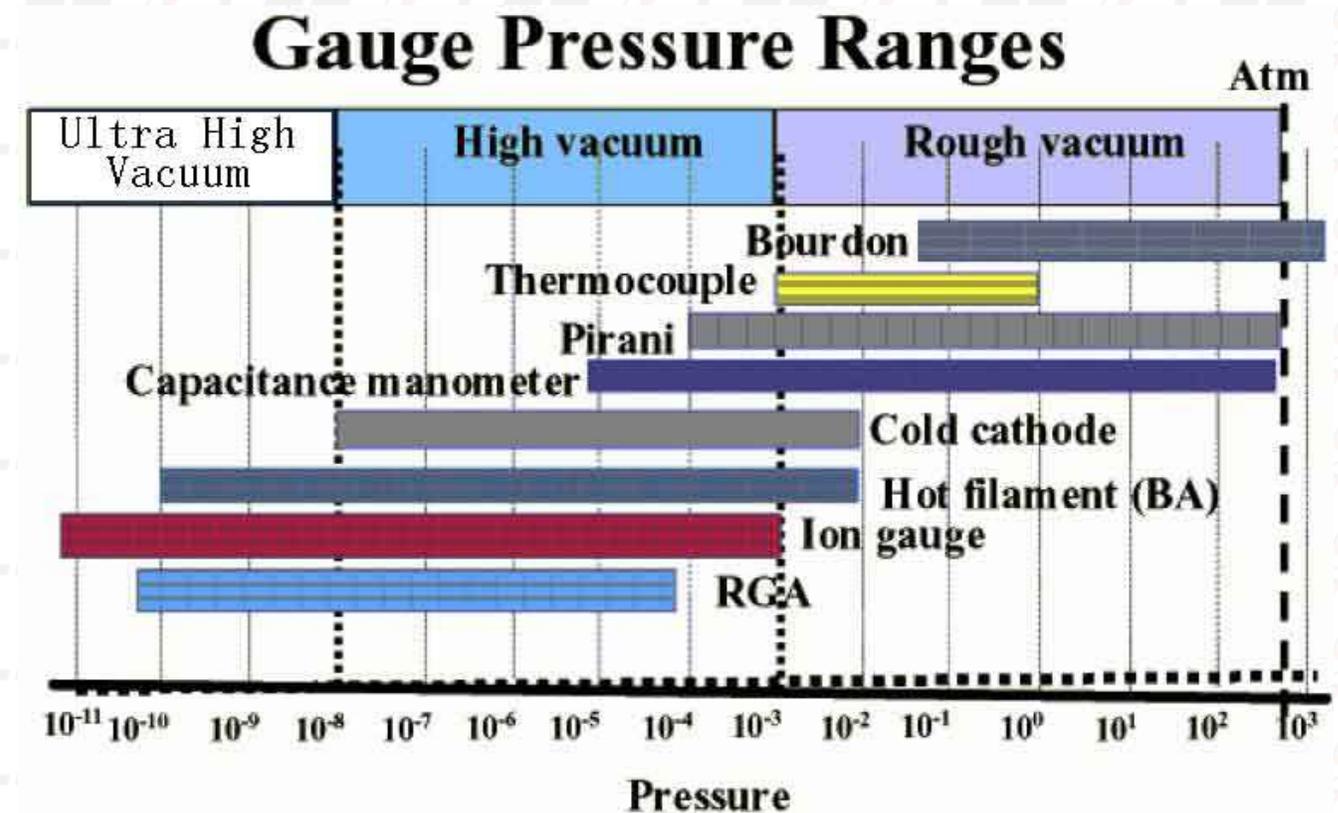
Retorno de vapor de óleo (Oil Backstreaming)

- ▶ Pressão de valor (pv) de óleo típico de bomba mecânica:
 - 10^{-6} Torr @ 25 C
 - 10^{-3} Torr @ 85 C (temp de trabalho da bomba)
- ▶ Soluções:
 - Trap
 - Ventilação controlada



Medidores de Pressão

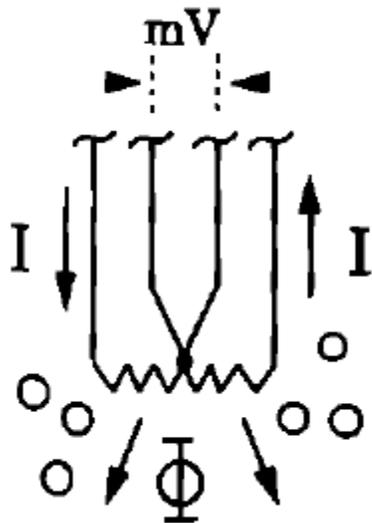
Tipos e faixas de operação



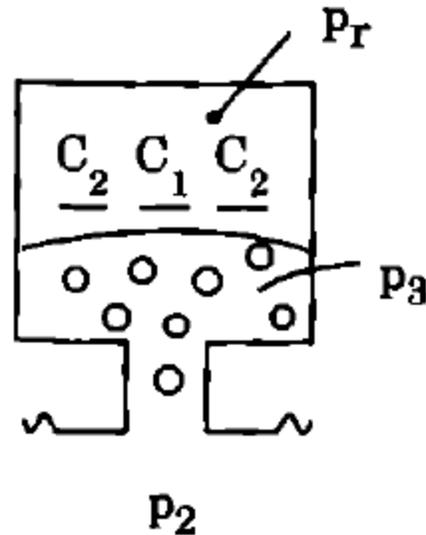
Medidores de Pressão

Princípios de operação

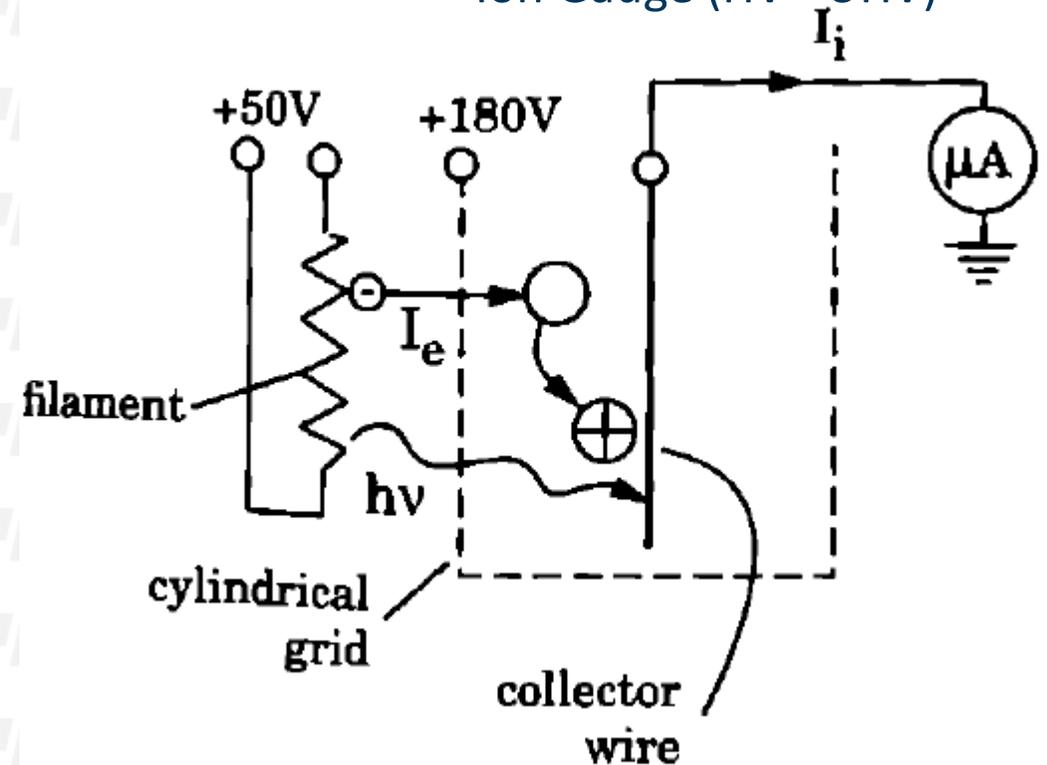
Pirani (LV – MV)



Manômetro Capacitivo (MV)



Ion Gauge (HV - UHV)



Exercícios

LISTA 1:

➤ Cap 2: 1, 3, 5, 6, 9

➤ Cap 3: 3, 4, 5, 9,