



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

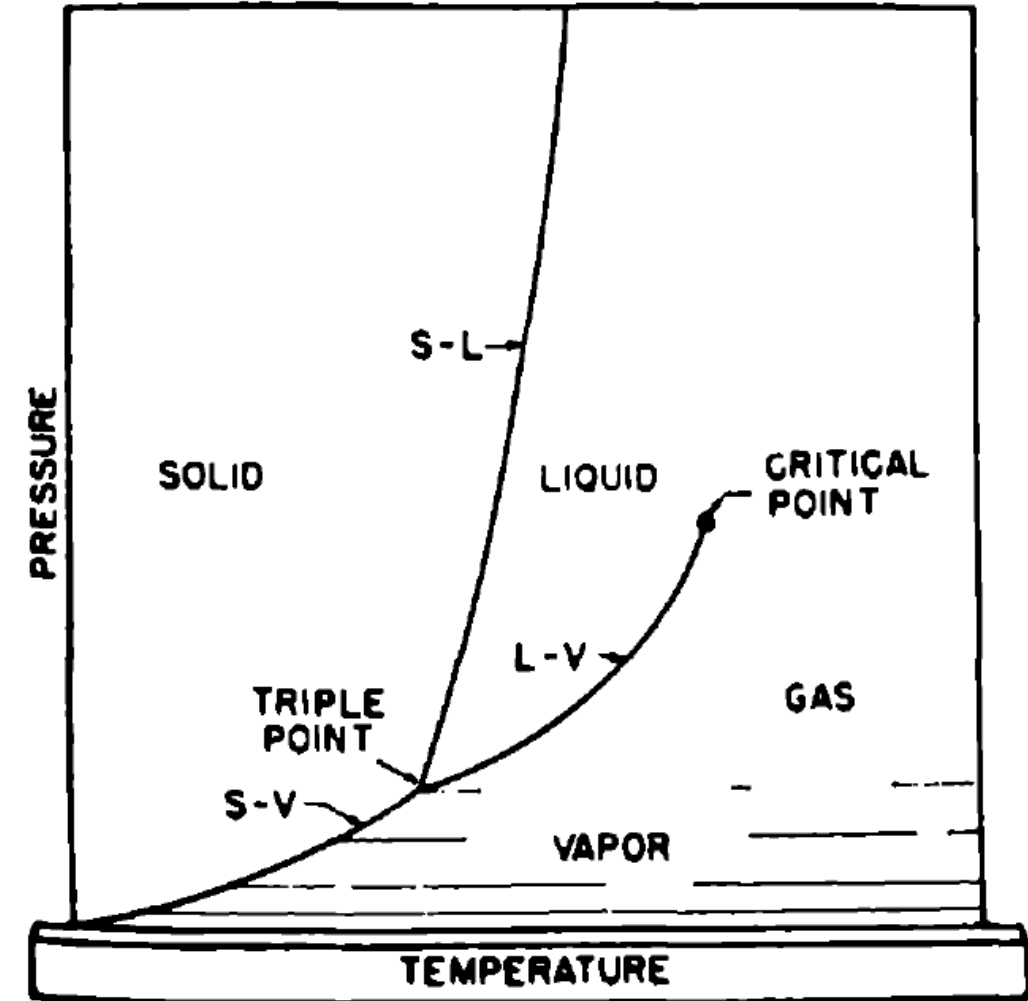
Aula 03 – Evaporação

- Termodinâmica da Evaporação
- Pressão de Vapor de Equilíbrio
- Evaporação de Ligas
- Evaporação de Compostos
- Fontes de Evaporação
- Transporte e Geometrias
- Monitoramento de Deposição

Relembrando

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

- Ponto Triplo (PT): 3 fases em equilíbrio
- T abaixo de PT: sublimação
- A linha delimitando a fase de vapor é conhecida por **curva de pressão de vapor**, ou **curvas p_v**
- **Diagrama é de EQUILÍBRIO TermodINÂMICO:**
 - Minimização de ENERGIA (p/ entropia constante)
 - Maximização de ENTROPIA (p/ energia constante)
- **Entropia e Energia** são fatores competitivos em um processo de equilíbrio
- Na **evaporação**, ambas Entropia e Energia estão variando



Energia Livre de Gibbs

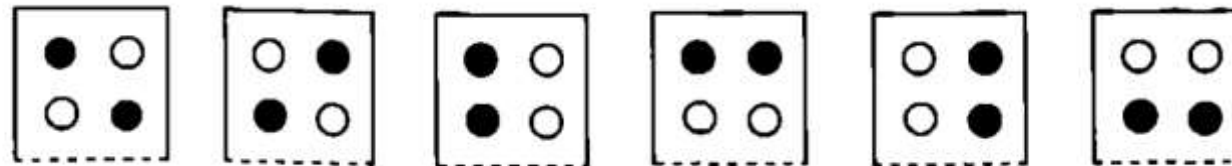
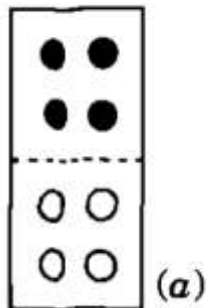
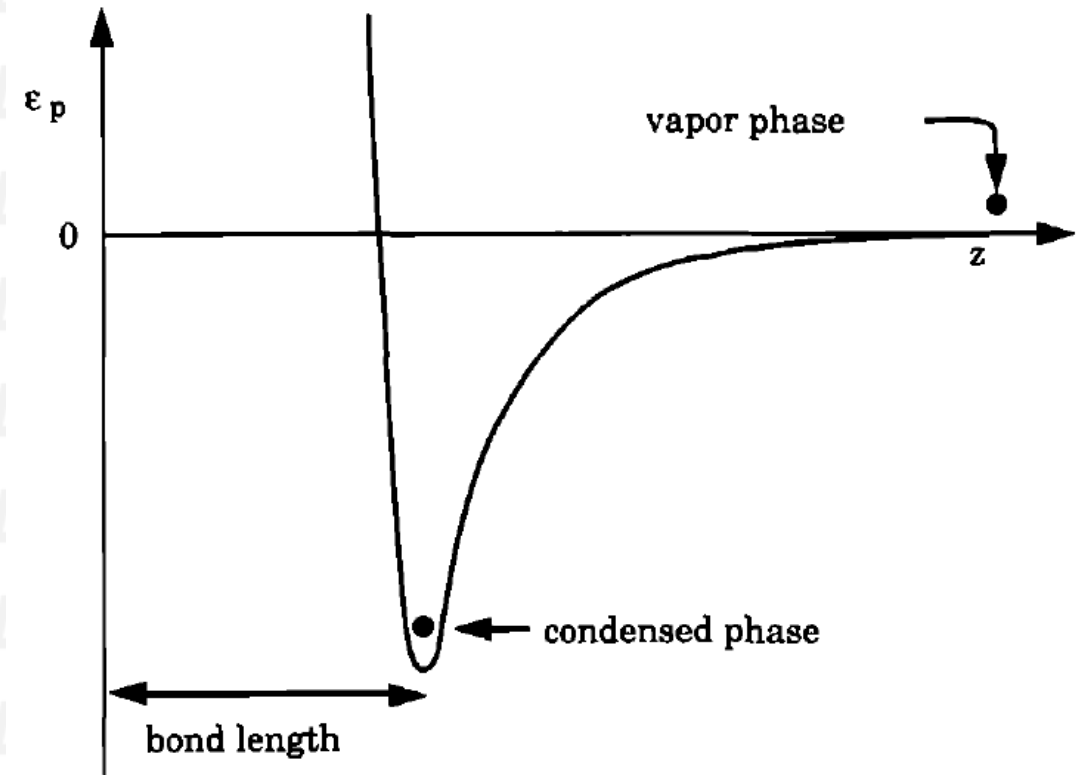
➤ Energia (U)

➤ Entropia (S)

A evaporação:

➤ Minimiza Energia de Gibbs (G)

$$G = (U + pV) - TS$$



Energia Livre de Gibbs

Olhando com mais calma:

$$G = (U + pV) - TS$$

- Energia de Gibbs equilibra a energia interna (U), o potencial de trabalho (pV) e a entropia do sistema (S), esta última ponderada pela temperatura (T);
- Pode também ser definida em termos da entalpia (H) de um processo:

$$G = H - TS$$

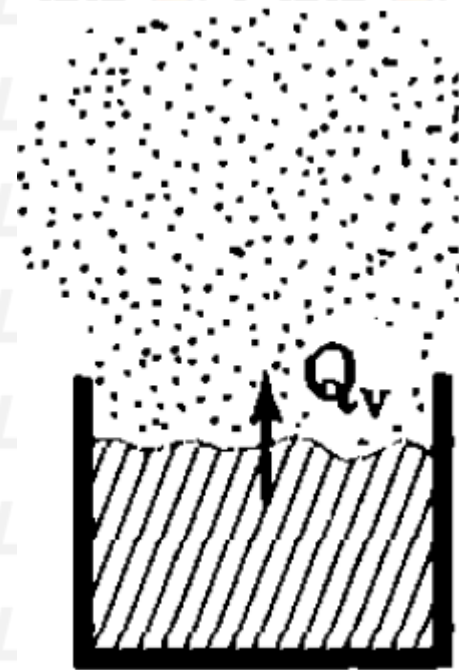
- De forma que a energia livre de Gibbs é minimizada na competição entre minimização da energia total do sistema (H) e a maximização da entropia (S) em uma dada temperatura (T)
- Como $S > 0$ (2ª Lei da Termodinâmica), em qualquer $T \neq 0$, G será mínimo enquanto houver uma taxa de evaporação constante, definindo assim uma **pressão de vapor (p_v)**, mesmo em temperaturas bem abaixo da evaporação ou sublimação do material

Evaporação

Portanto:

- Qualquer material está constantemente evaporando para o ambiente em qualquer $T \neq 0$.
- Sua TAXA DE EVAPORAÇÃO é fortemente dependente da temperatura

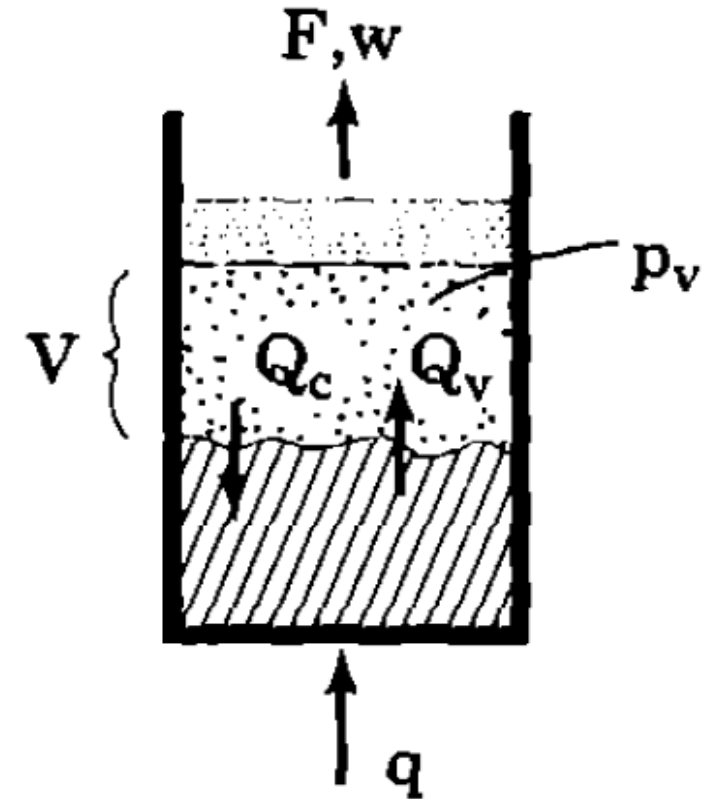
$$G = (U + pV) - TS$$



Pressão de Vapor

Definições:

- Pressão de Vapor = Pressão de Vapor de Equilíbrio = Pressão de Saturação
- EQUILÍBRIO é uma situação DINÂMICA na qual a taxa de condensação (Q_c) e a taxa de evaporação (Q_v) estão balanceadas



Pressão de Vapor

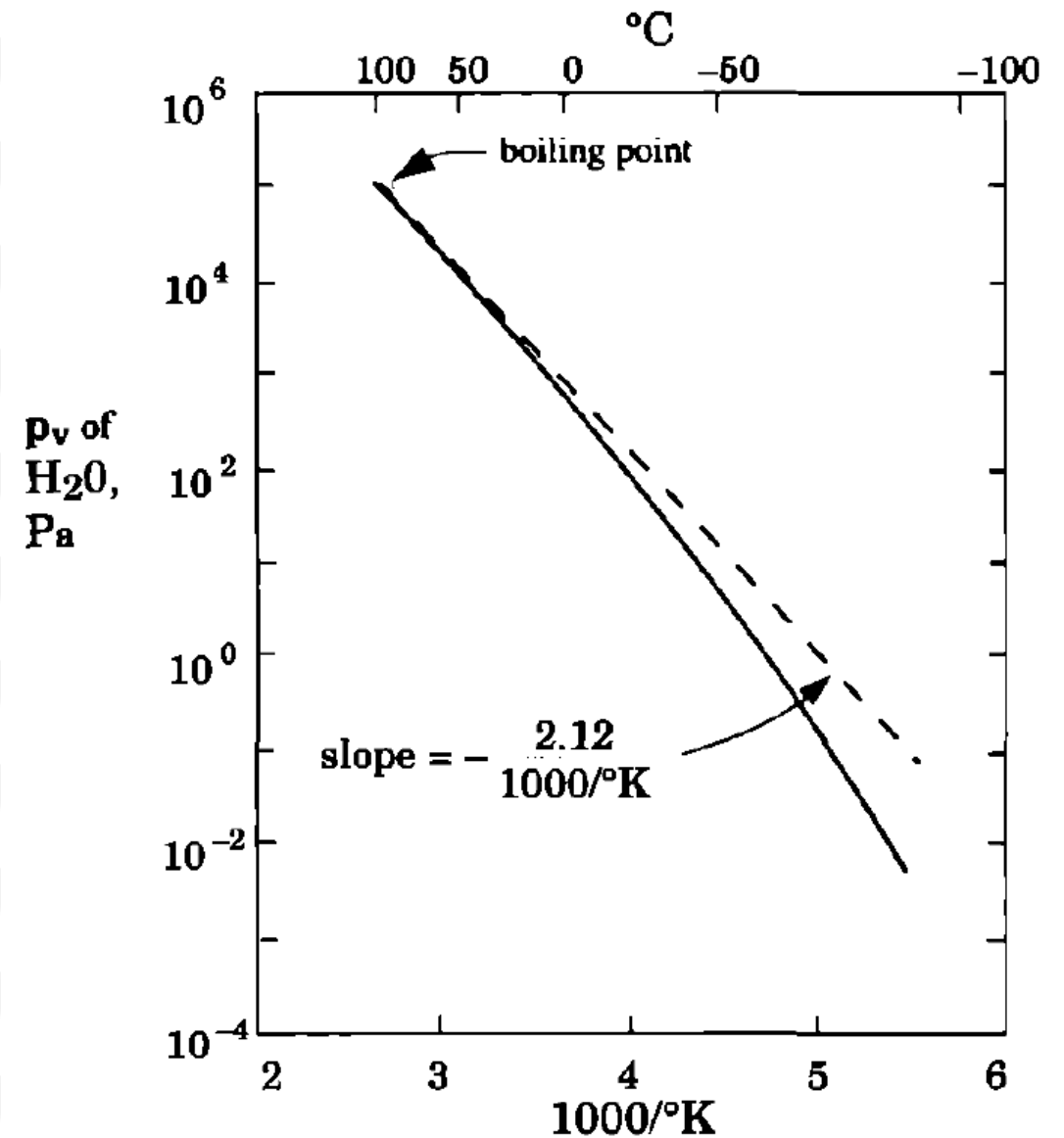
Dependência com Temperatura

➤ Equação de Clausius – Clapeyron

$$p_v = B' \exp(-\Delta_v H/RT)$$

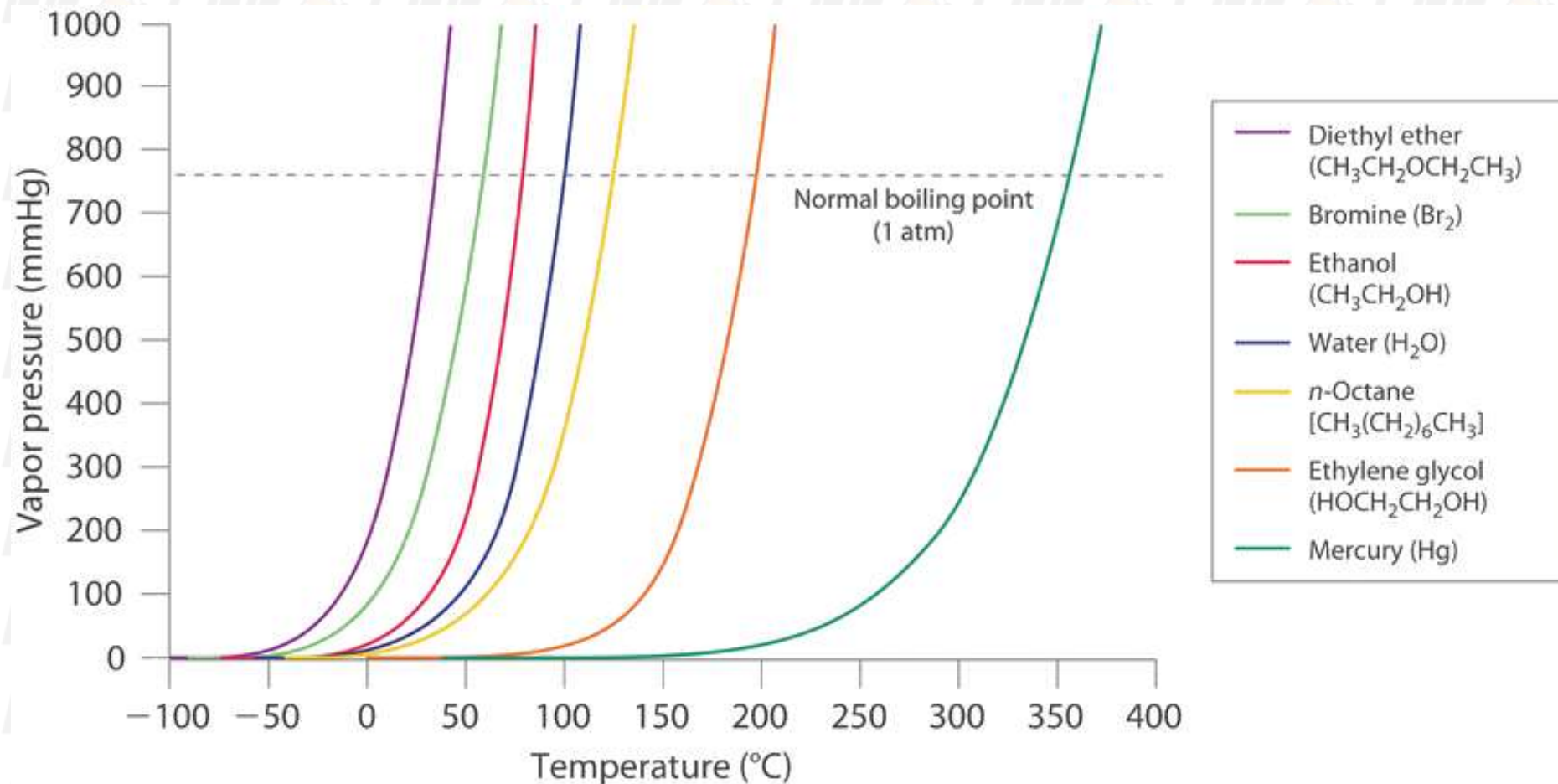
$\Delta_v H$ = calor latente de vaporização por mol

B' = constante



Pressão de Vapor

Dependência com Temperatura & Temperatura de Ebulição



Pressão de Vapor

Dependência com Temperatura

➤ Apêndice B do Smith...

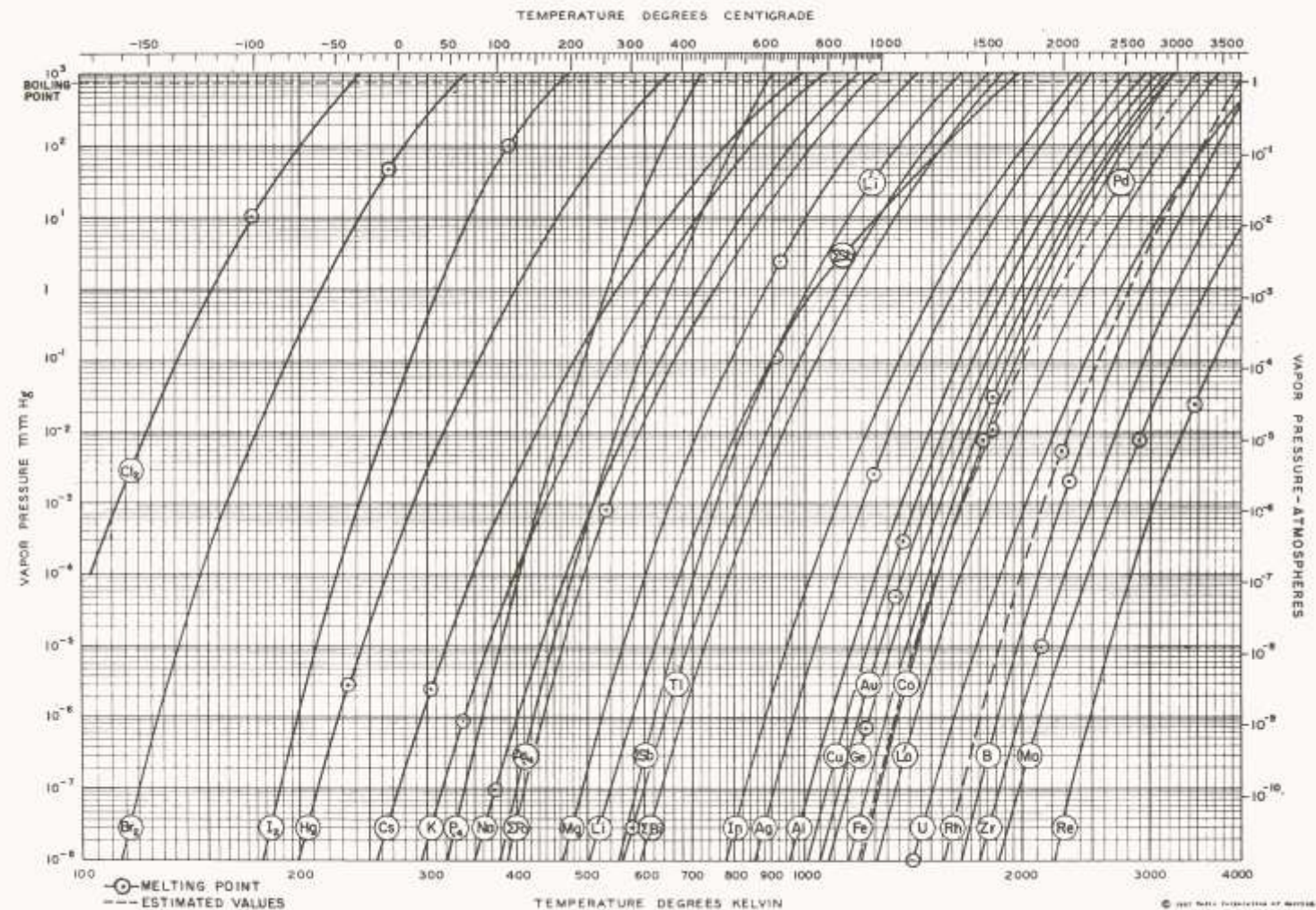
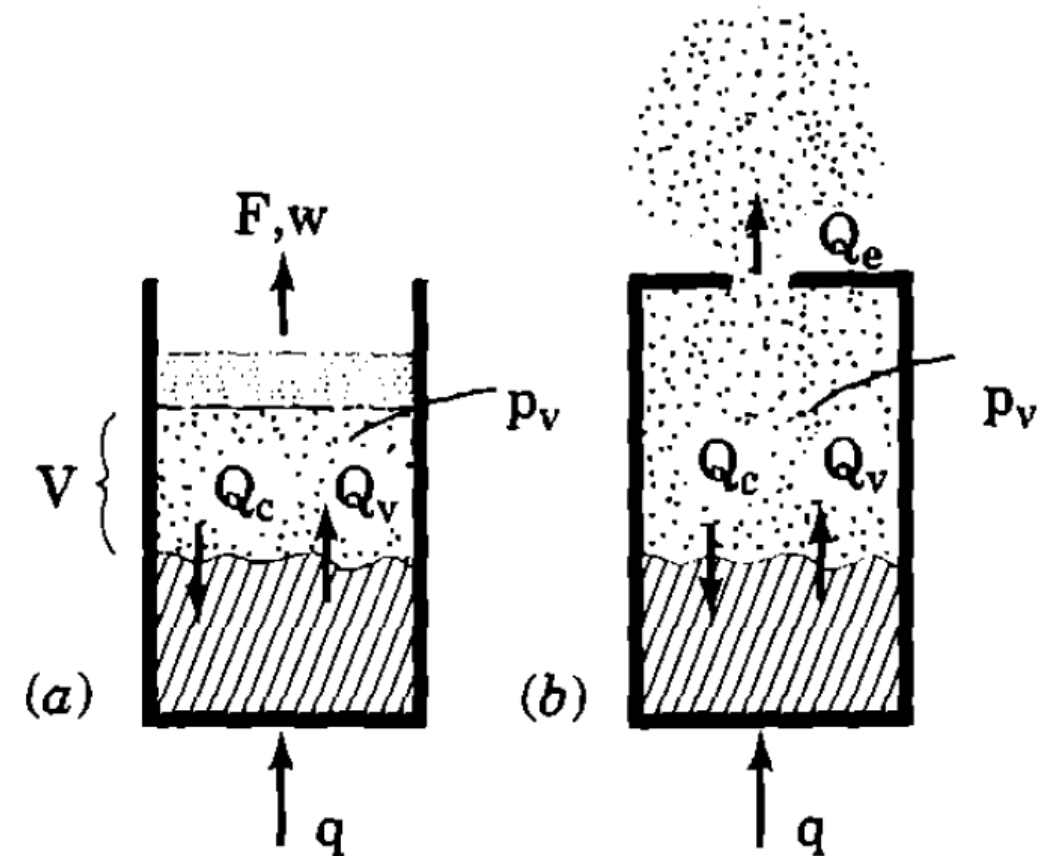


Figure A1(a). Vapor pressure curves for the more common elements. After Honig (Ref. 5:14). (Courtesy RCA)

Célula de Knudsen

Definição e propriedades:

- Em uma CÉLULA DE EFUSÃO, ou célula de Knudsen, é garantida o mesmo equilíbrio (pressão de vapor) de um sistema fechado
- Parte móvel é substituída por um orifício
- O orifício é tão pequeno tal que $Kn > 1$ (regime molecular no orifício)
- Assim, assegura-se que $Q_e \ll Q_v$ mesmo que o ambiente externo sendo de UHV



Célula de Knudsen

Determinação de Q_e :

- Equação 3.5 (fluxo através de uma válvula ou orifício):

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

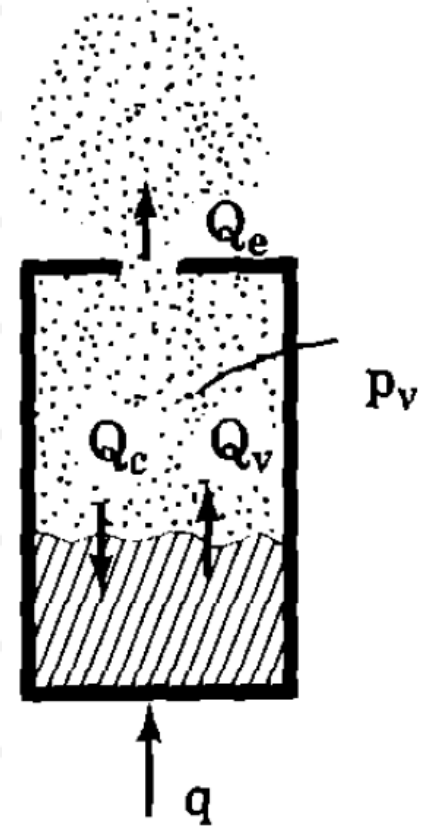
Em sistema UHV, $p_1 \rightarrow 0$

$p_2 = p_v$ (pressão de vapor de equilíbrio à temperatura T)

A = área do orifício

C_2 = condutância do orifício para gás com massa molar M

- Fácil dosagem de J_i durante os processos de deposição em UHV $\rightarrow$ MBE



Evaporação de Ligas e Compostos

- **Complicante:** Em materiais não elementares, a composição da fase de vapor geralmente difere da composição da fase condensada!
- **Mais complicante:** cada situação abaixo se comporta de forma diferente no processo de evaporação:
 - **Ligas:** mistura de fase ou solução sólidas: ampla faixa de composição ($\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}$)
 - **Compostos:** estequiometria específica (GaAs , SiO_2)
 - **Ligas de Compostos:** $(\text{AlAs})_x(\text{GaAs})_{1-x} = \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
 - **Compostos Ternários:** ABC_2 (CuInSe_2)

Evaporação de Ligas

Liga metálica binária (B_xC_{1-x}), a partir da fase líquida:

- A relação entre os fluxos de vapor de cada componente será:

$$\frac{J_{vB}}{J_{vC}} = \frac{x}{1-x} \frac{p_{vB}}{p_{vC}} \sqrt{\frac{M_C}{M_B}}$$

Conclusão:

- Fase de vapor sempre será mais rica do elemento mais volátil que a fase líquida
- Fase líquida tem sua composição modificada temporalmente
- Nunca chegará a um estado de equilíbrio!
- Gradiente de composição no filme produzido na direção do crescimento

Evaporação de Ligas

Formas de se contornar

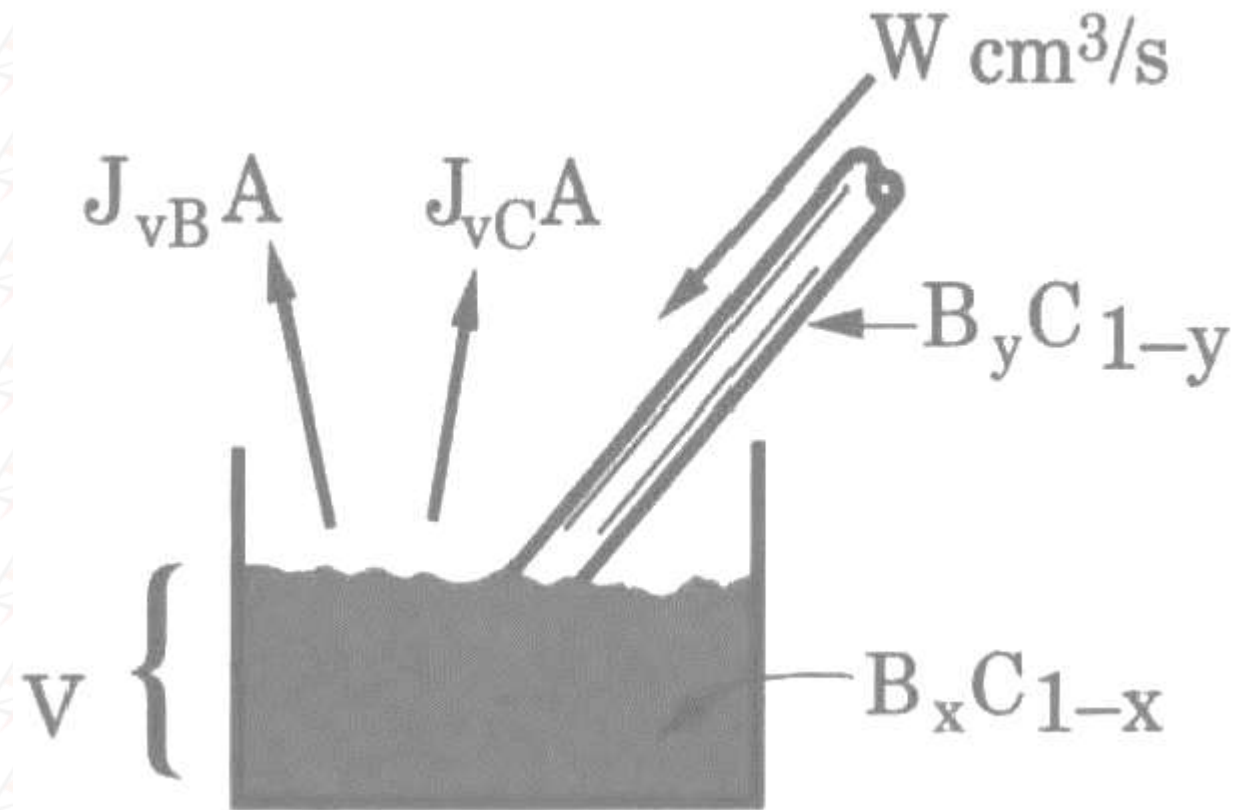
- Usar duas fontes independentes para cada componente (B e C)
 - **Vantagens:** controle individual dos fluxos (cada fonte com T diferente)
 - **Problemas:** direcionamento dos fluxos, gradiente composicional transversal ao crescimento
necessidade de rotação dos substratos (pode ser complicado e caro)
- Alimentação do cadinho (por um fio ou bastão) de composição B_yC_{1-y}
 - **Vantagens:** estado estacionário (equilíbrio) com líquido na composição B_xC_{1-x} fixa
relação atômica do fluxo de vapor fixo é dado por $y/(1-y)$
 - **Problemas:** transiente inicial pode ser bem longo (o qual pode ser evitado com um shutter ou partindo-se do líquido com já com composição B_xC_{1-x})

Evaporação de Ligas

Alimentação do cadinho (por um fio ou bastão) de composição B_yC_{1-y}

➤ x de equilíbrio na fase líquida:

$$x_B = \frac{1}{1 + \left(\frac{1-y}{y} \right) \left(\frac{p_{vB}}{p_{vC}} \right) \sqrt{\frac{M_C}{M_B}}}$$



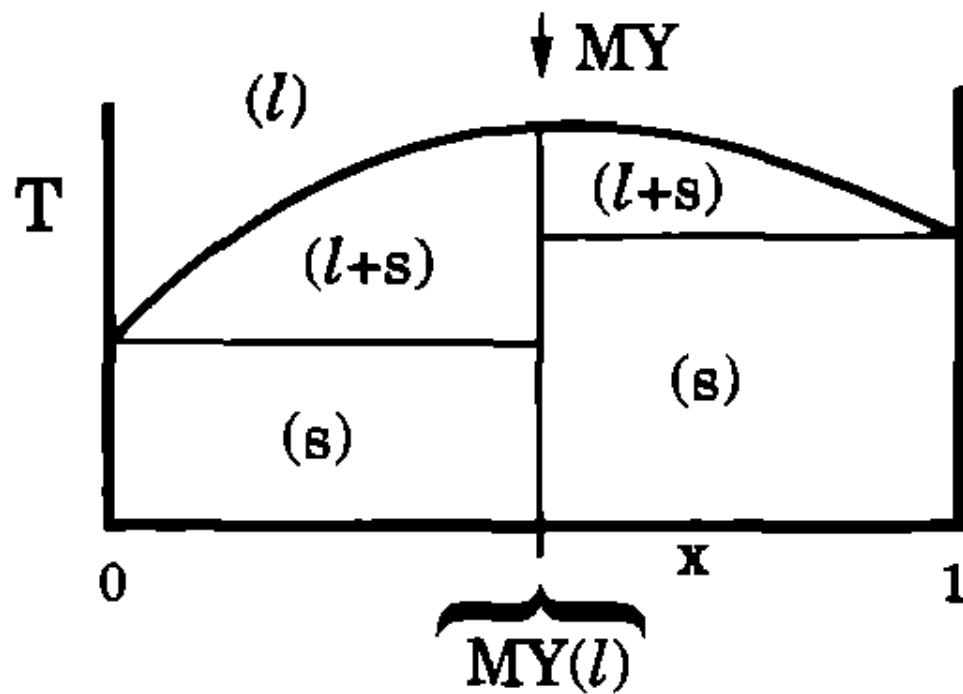
Evaporação de Compostos

- Evaporam de forma bem diferente das ligas!
- Alguns evaporam com a mesma composição da fase condensada (H_2O e compostos iônicos como MgF_2), e são tratados como evaporação de 1 único componente
- Alguns evaporam se decompondo totalmente ($\text{GaAs}^{(s)} \rightarrow \text{Ga}^{(v)} + \frac{1}{2}\text{As}_2^{(g)}$)
- Óxidos podem se decompor parcialmente ($\text{SiO}_2^{(s)} \rightarrow \text{SiO}^{(v)} + \frac{1}{2}\text{O}_2^{(g)}$)

Evaporação de Compostos

Evaporação dissociativa de compostos

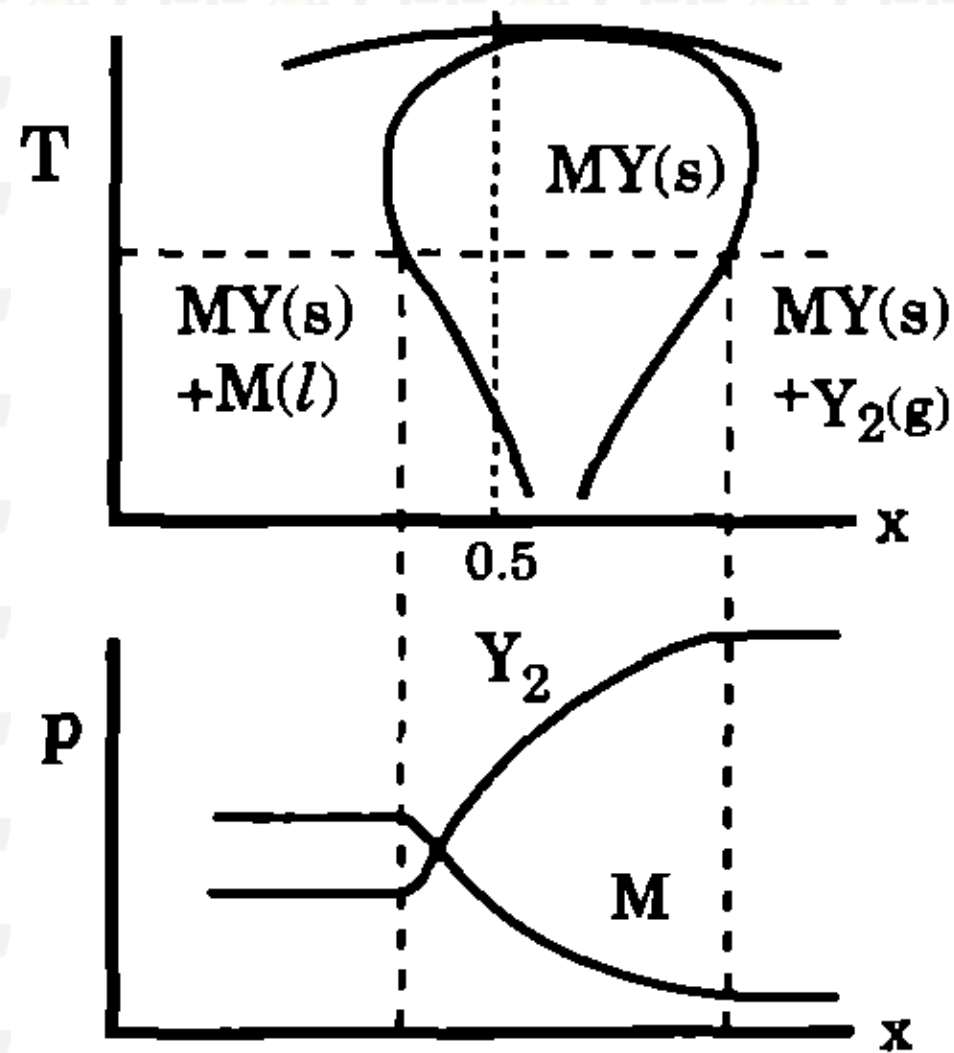
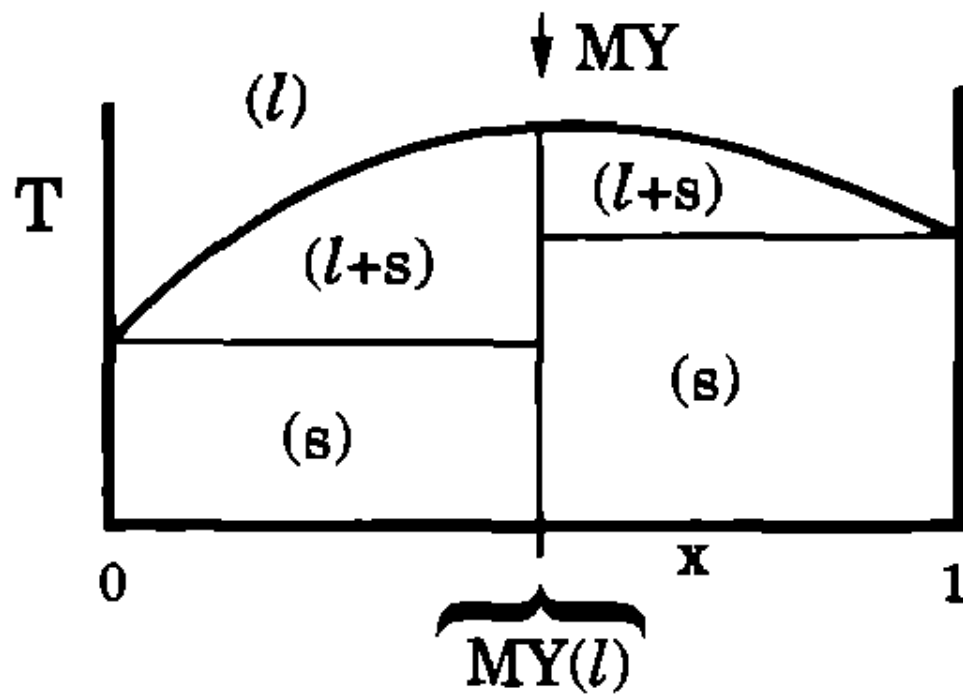
➤ Diagrama de fases



Evaporação de Compostos

Evaporação dissociativa de compostos

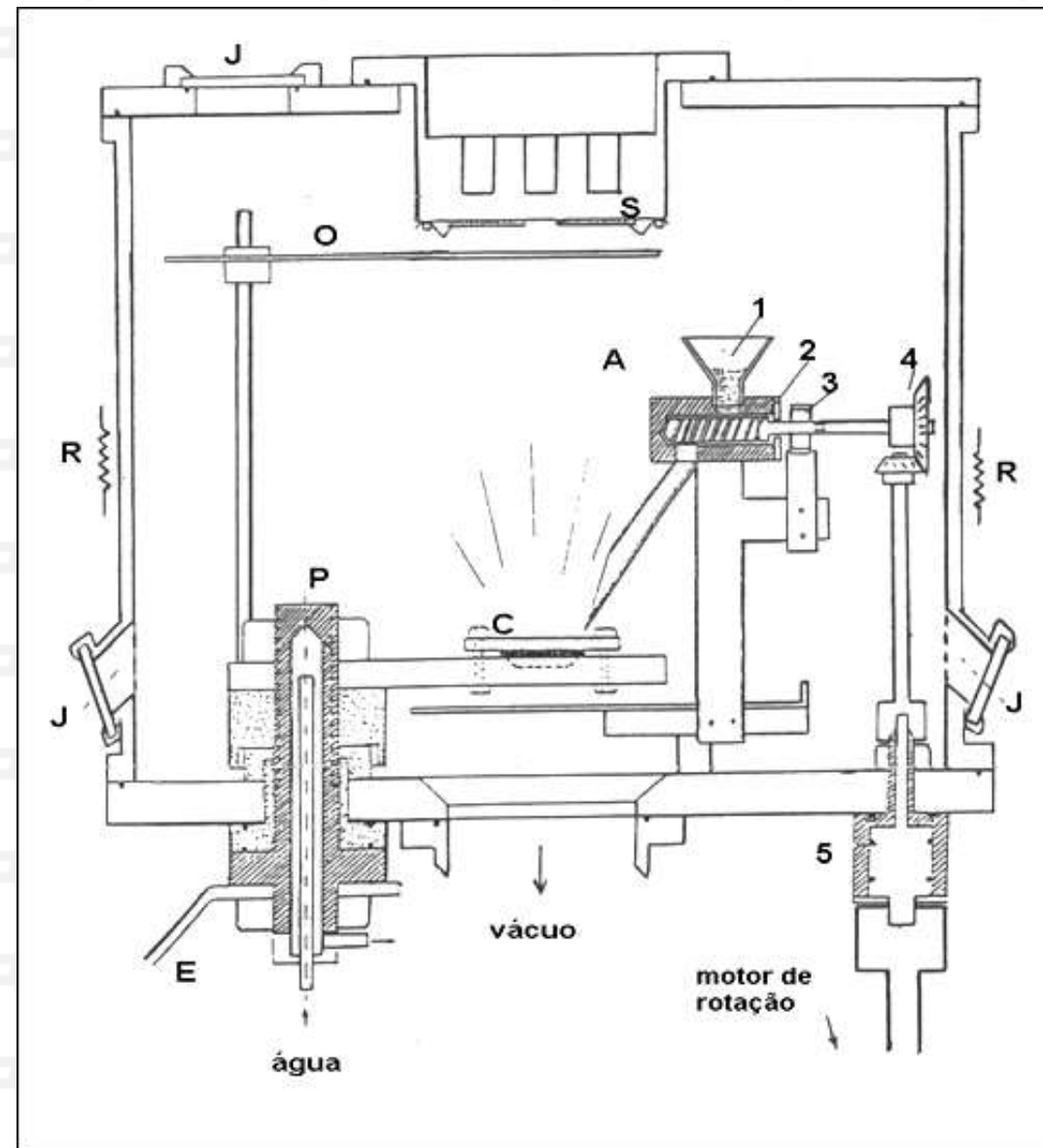
➤ Diagrama de fases



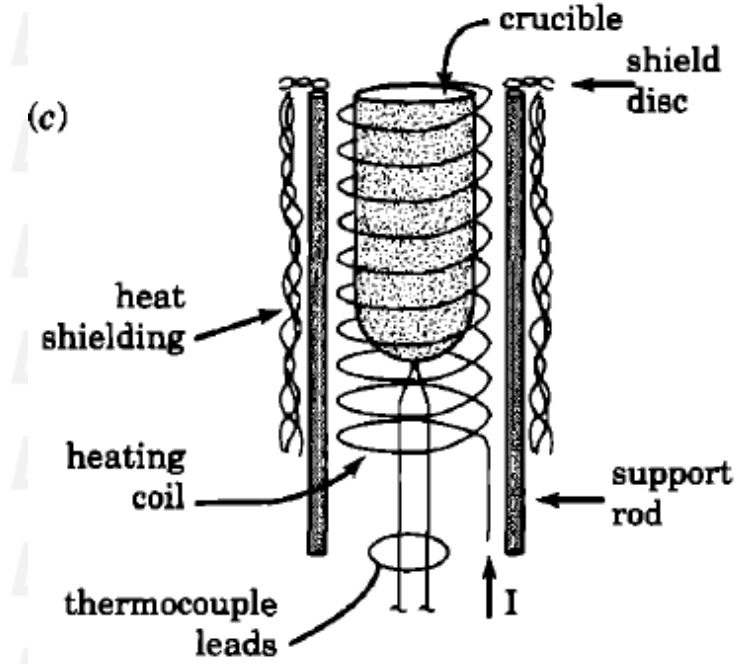
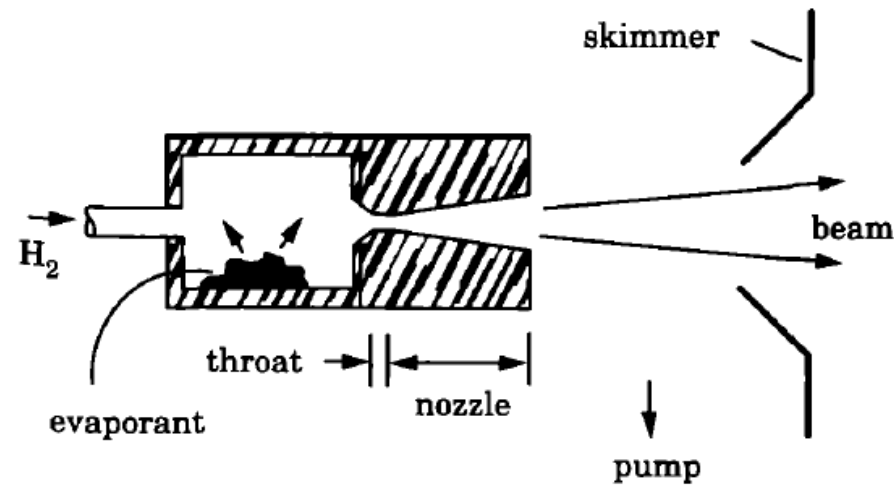
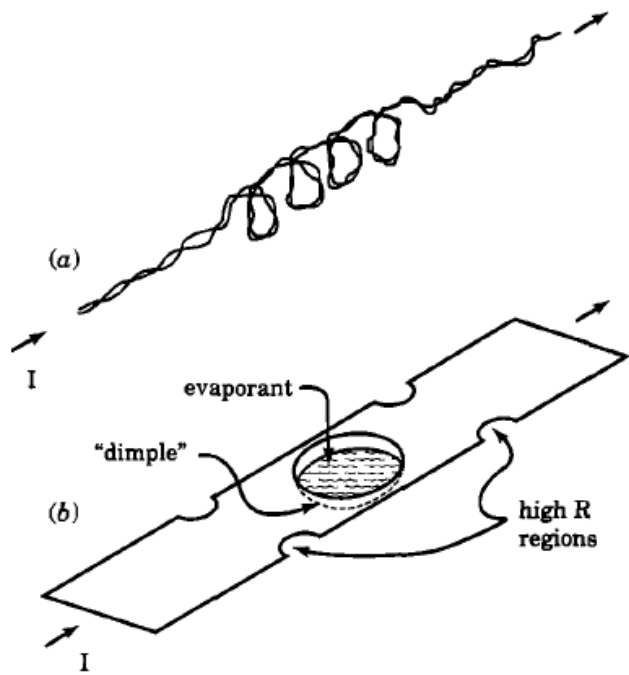
Evaporação de Compostos

Como evitar isso?

- Deposição por Evaporação “Flash”



Fontes de Evaporação



Transporte e Geometrias

Para os casos em que $Kn > 1$ (regime molecular)

► Disco

- Fluxo perpendicular ao disco

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

- Fluxo em um ângulo θ

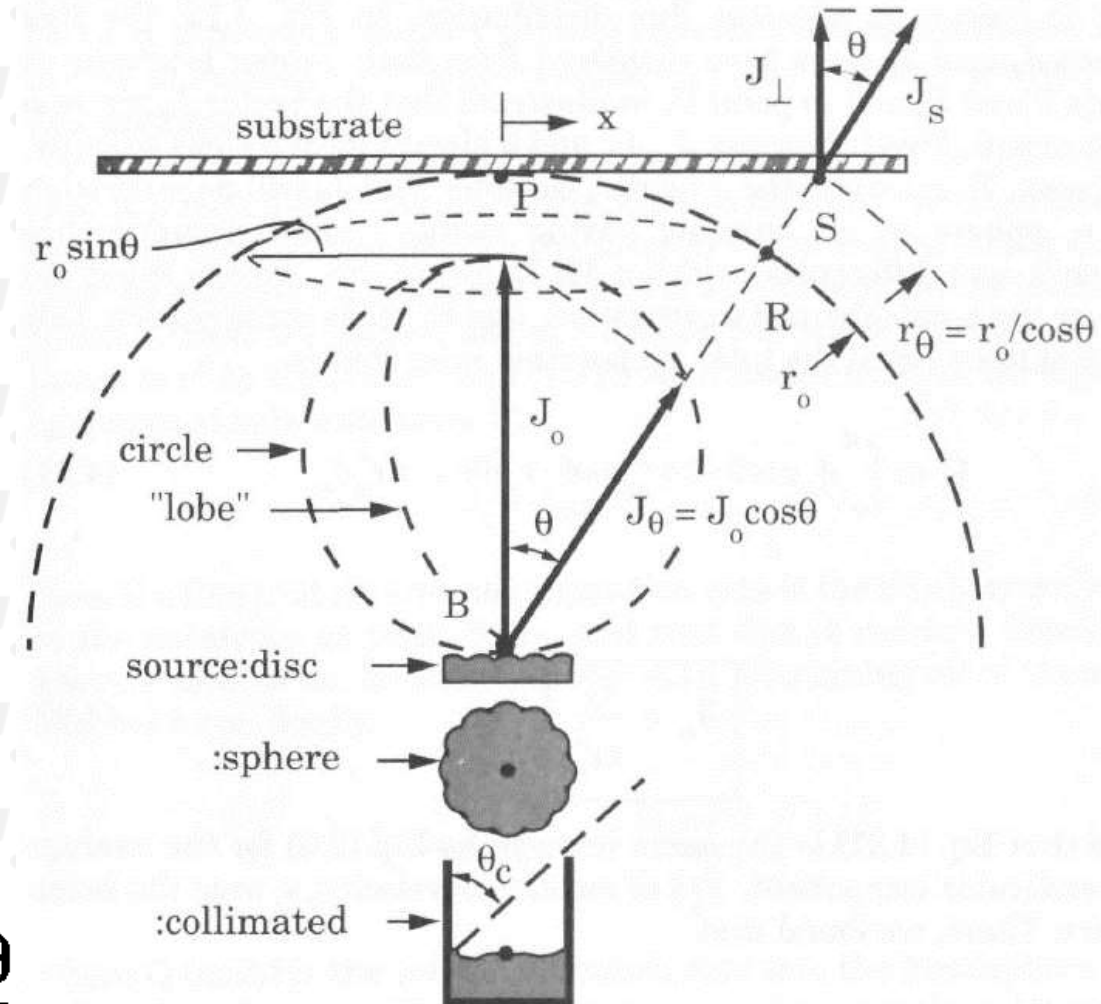
$$J_\theta = J_o \cos \theta$$

- Fluxo em um substrato plano (θ)

$$J_s = J_\theta \cos^2 \theta$$

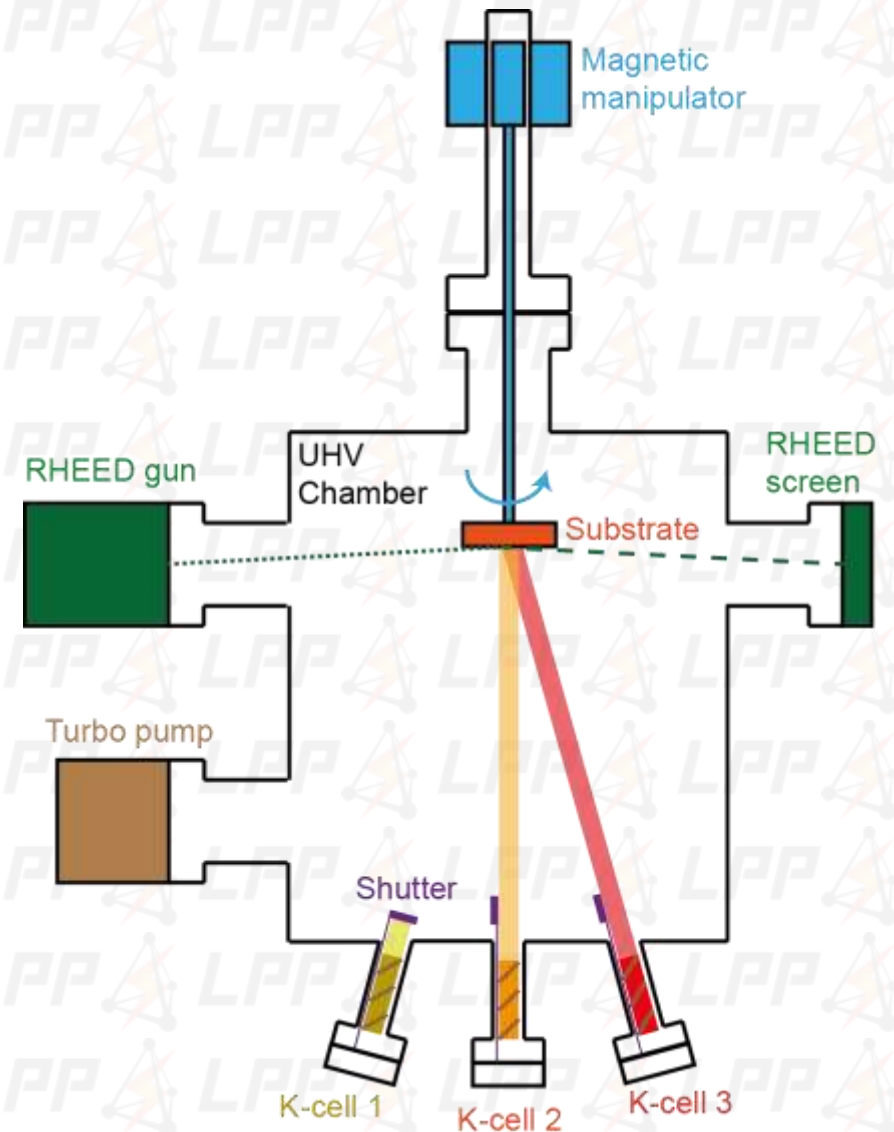
- Fluxo perpendicular ($J_f = J_i$)

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



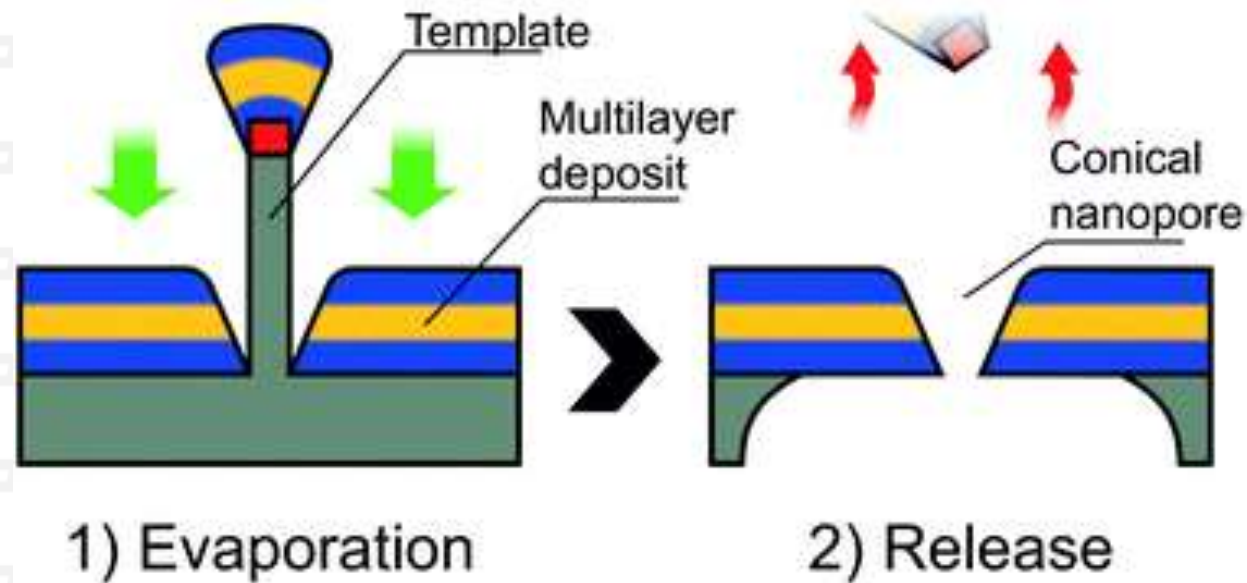
Epitaxia de Feixe Molecular - MBE

- A técnica “MAIS LIMPA” de deposição de filme
- Maior grau de controle entre as técnicas disponíveis
- Deposição de **camada-por-camada** atômica
- Modelagem e Equacionamento SIMPLES
- APARATO **complexo e caro**
- Pureza evaporantes > 99,999% (>5N)
- Vácuo UHV (10^{-8} a 10^{-11} Torr)



Epitaxia de Feixe Molecular - MBE

- Deposição balística/direcional (efeito de sombra)



Epitaxia de Feixe Molecular - MBE

➤ Foto de um sistema real



Exercícios

Cap 4

➤ Exercícios 7, 8, 11 e 13