

Ciência e Tecnologia de Filmes Finos

Aula 02 - 2009

- **Cinética dos Gases (Cap.2/Smith) – (detalhes)**

• Cinética de Gases

- como os gases participam dos processos de crescimento de filmes ?
- quais as propriedades específicas de gases (e de vapores) são mais importantes para o crescimento?

- como os gases participam ?

- como os gases participam ?

(1)

fluxo de gás atinge superfície

sofre rearranjo

fixa-se (ou não) formando filme

...ou seja:

deposição = chegada e fixação de moléculas do gás em uma superfície

(2)

indiretamente no plasma, para arrancar átomos do alvo

(3)

interagindo com vapor ou com a própria superfície do substrato para formar filme

O entendimento do comportamento de gases e vapores é essencial para entendermos os processos de deposição de filmes

- quais as propriedades mais importantes?

livre caminho médio

distribuição de velocidades

taxa de incidência em uma superfície

regimes de fluxo :

- laminar/viscoso

transporte de massa e energia

2.1 Vapores e Gases

(diagramas de fase: gás x vapor - supersaturação)

Qual a diferença entre gás e vapor?

O que é temperatura crítica?

O que é ponto triplo?

Pressão de vapor ?

Pressão de vapor de saturação?

O que é supersaturação?

2.1 Vapores e Gases

(diagramas de fase: gás x vapor - supersaturação)

Diagrama p-V-T

para 1 mol (6.02×10^{23} moléculas) – número fixo

Conceitos:

- * T_c – **temperatura crítica** (acima de T_c não há transição de fase)
- * - **p_v de saturação**: acima dela só há líquido ou sólido!

* a diferença entre a pressão de vapor de equilíbrio e a pressão do vapor supersaturado é a **supersaturação**.

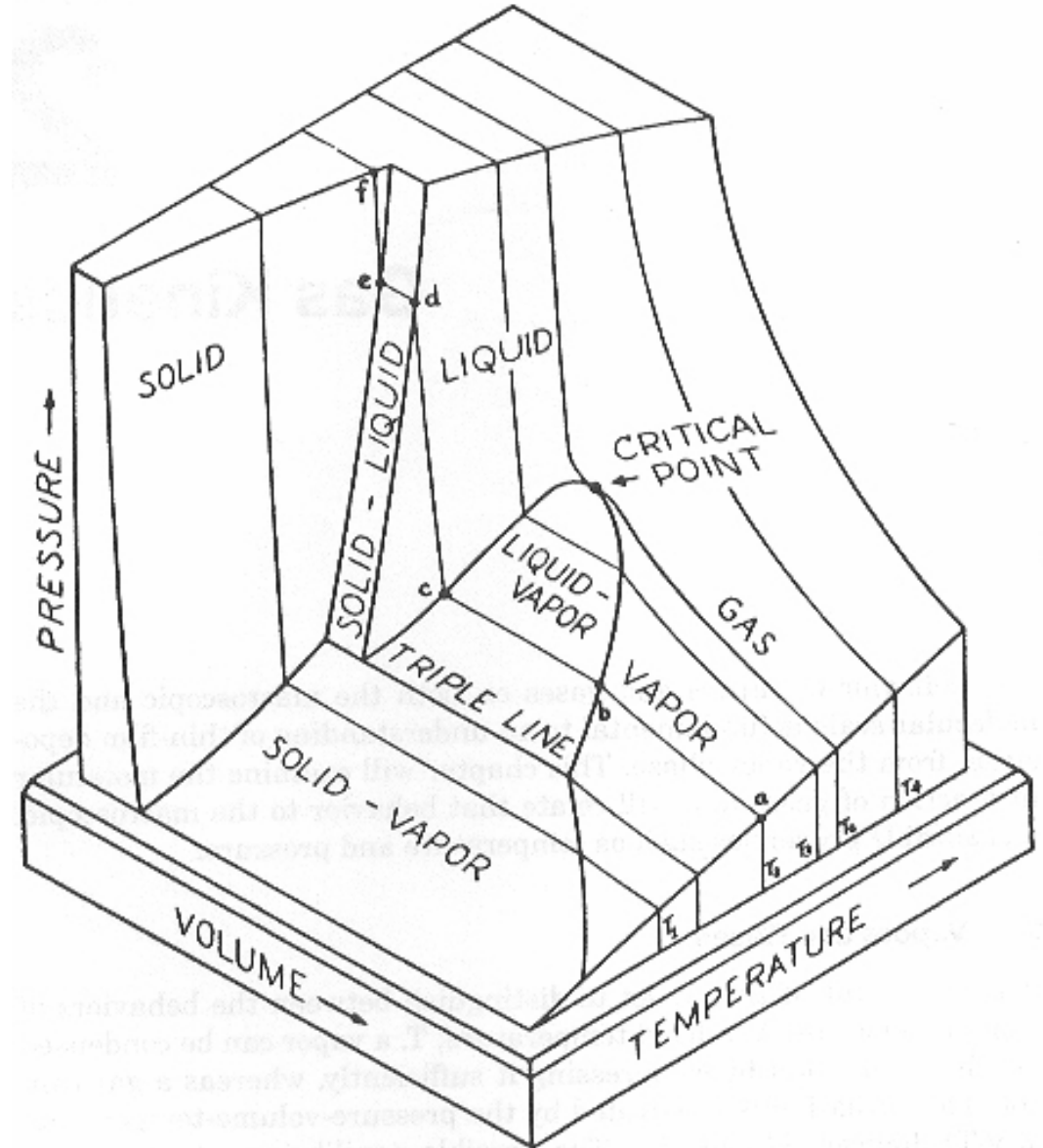


Figure 2.1 p-V-T diagram for a fixed amount of pure material. [Reprinted from Sears (1950) with permission of the publisher. © 1950, 1953 by Addison-Wesley Publishing]

- **gás x vapor:**
 - determinada substância é um **gás** a certa temperatura se independentemente da pressão aplicada este não sofre condensação.
 - é um **vapor** se naquela temperatura, ao aplicarmos pressão ele se condensa.
 - * linhas de fronteira da fase vapor – **curvas de p_v**

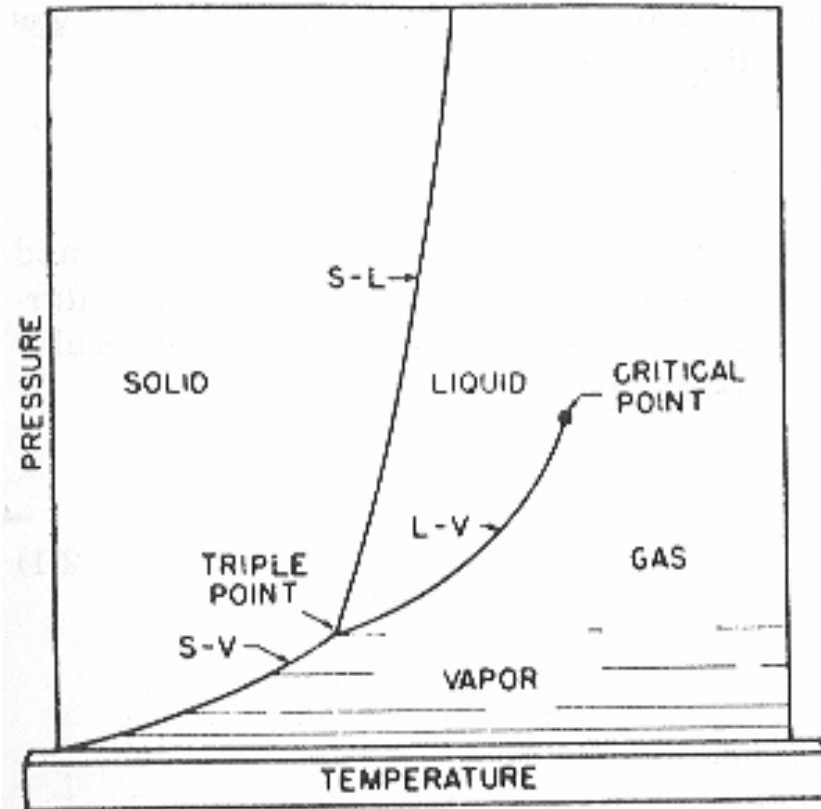


Figure 2.2 Projection of the p - V - T surface of Fig. 2.1 on the p - T plane. [Reprinted from Sears (1950) with permission of the publisher; "triple point" label added. ©

2.2 Distribuição de Maxwell-Boltzmann

O que é a distribuição de M-B ?

$$\frac{dN/dc}{N} = 4\pi c^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mc^2}{k_B T} \right) \quad (2.1)$$

where N = total number of molecules in the distribution

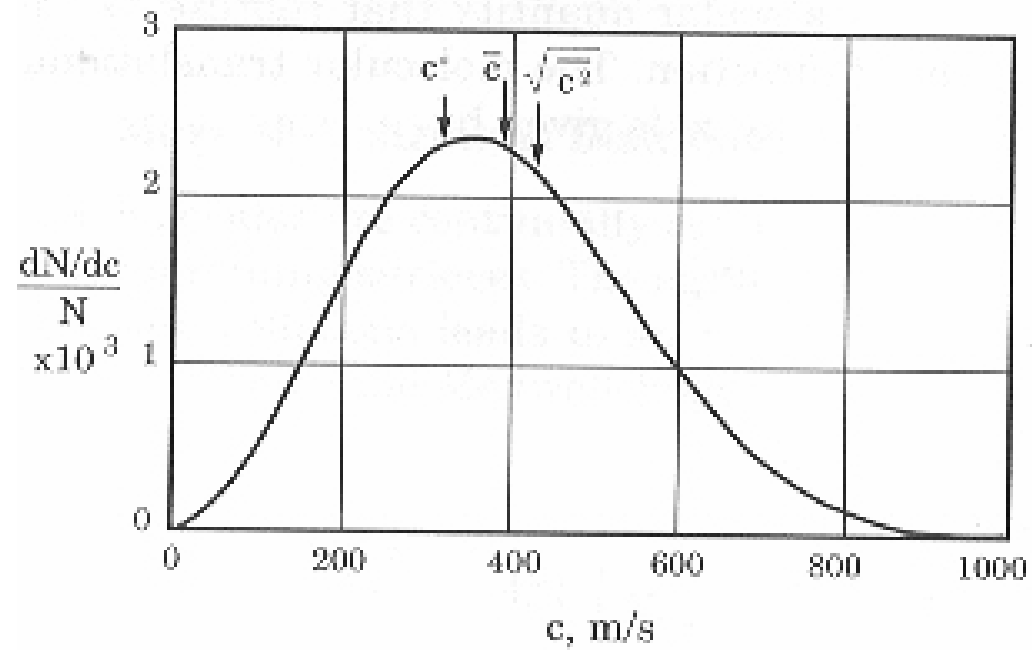
c = molecular speed, m/s

dN/dc = incremental number of molecules dN within the speed increment dc

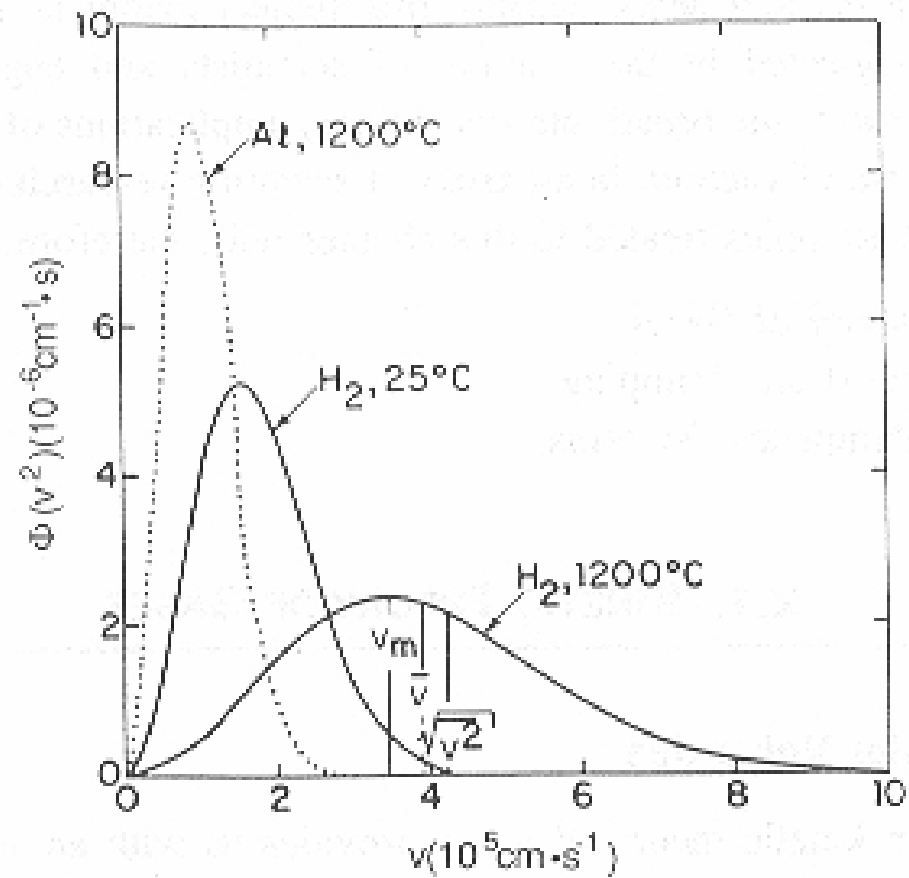
m = molecular mass, kg

k_B = Boltzmann's constant = 1.38×10^{-23} J/K

T = absolute temperature, K



R: distribuição de velocidades moleculares
Relação entre v (microscópica) e T (macroscópica).



Velocity distributions for Al vapor and H₂ gas. (Reprinted

2.3 Fluxo molecular incidente

(número de moléculas que chegam a uma superfície)

taxa de deposição de filmes

⇔ fluxo molecular incidente

$$J_i = \frac{1}{4}nv = \frac{1}{4}n\bar{c} = \frac{1}{4}n\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$J_i = \frac{1}{2}nv_x \quad [J_i] = \text{moléculas}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

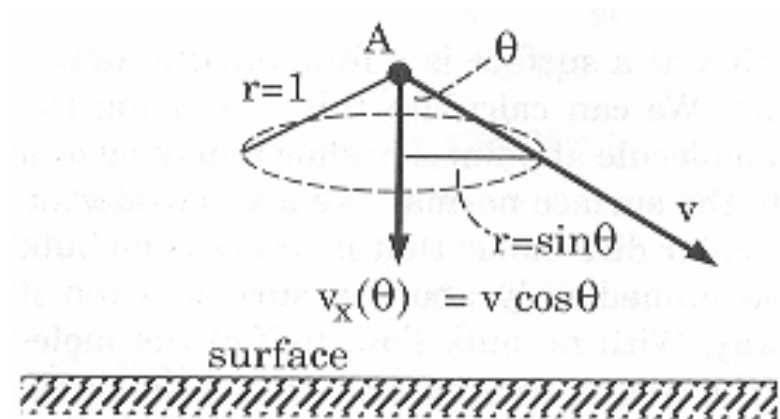


Figure 2.5 Geometry of molecular impingement.

2.4 Lei dos Gases Ideais

Perguntas:

Num gás ideal qual a relação entre

- 1) pressão – número de moléculas / V – temperatura ?**
- 2) pressão – velocidade média das moléculas ?**
- 3) quanta energia é necessária para aumentarmos um grau na temperatura ?**

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{c^2} = n k_B T = n_m R T = \frac{N_m R T}{V} = \frac{R T}{V_m} \quad (2.10)$$

where p = pressure, N/m^2 [$N/m^2 = Pa$ (pascals); N = newtons
= $kg \cdot m/s^2$]

n = molecular concentration, $mc/m^3 = N/V$

n_m = molar concentration, mol/m^3
= n/N_A ($= 2.4 \times 10^{14} p$ mc/cm^3 at $25^\circ C$)

N_m = N/N_A = number of moles of gas

V = volume, m^3

V_m = molar volume = $22,400$ cm^3/mol at $0^\circ C$ and 1 atm (“stand-
ard” conditions)

pressão \Leftrightarrow energia cinética de translação \Leftrightarrow energia térmica

$$p \Leftrightarrow \bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2} m \bar{c}^2 \Leftrightarrow \frac{3}{2} k_B T$$

Capacidade Calorífica a Volume Constante

Quanta energia preciso para elevar 1°C temperatura de um Mol de gás?

Tabela 2.1 Capacidades caloríficas molares de alguns gases a 15°C e 1 atm

Gás	C_p (cal/mol-grau)	C_p/R
Ar	2,98	1,50
He	2,98	1,50
CO	4,94	2,49
H ₂	4,87	2,45
HCl	5,11	2,57
N ₂	4,93	2,49
NO	5,00	2,51
O ₂	5,04	2,54
Cl ₂	5,93	2,98
CO ₂	6,75	3,40
CS ₂	9,77	4,92
H ₂ S	6,08	3,06
N ₂ O	6,81	3,42
SO ₂	7,49	3,76

$$R = 1,987 \text{ cal/mol-grau}$$

Extraído de J. R. Partington e W. G. Shilling, *The Specific Heats of Gases*, Londres: Ernest Benn, Ltd., 1924.

Observe a tabela

Quais as razões para o comportamento observado?

Graus de liberdade : Translacionais – Rotacionais – Vibracionais
Eqüipartição da energia: energia distribuída entre os graus de liberdade

$$\frac{c_v}{N_A} = \frac{d\varepsilon_m}{dT} = \frac{d(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v)}{dT}$$

where c_v = molar heat capacity at constant volume, J/mol·K

ε_m = total kinetic energy content per molecule

$\varepsilon_r, \varepsilon_v$ = rotational, vibrational energy content

gases mono-atômicos:

$$c_V = \frac{3}{2}R$$

gases diatômicos simples (halteres):

$$c_V = \frac{5}{2}R$$

gases complexos/mais graus :

$$c_V = \frac{7}{2}R$$

2.6 Equação de Knudsen

número de moléculas incidentes numa superfície ⇔ pressão temperatura

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

$$J_i \left(\frac{mc}{cm^2 \cdot s} \right) = 2.63 \times 10^{20} \frac{p}{\sqrt{MT}} \quad [cm^2, Pa, g, K]$$

Equação de Knudsen

- Válida em regime de vácuo e tb em regime de fluido
- Valores baixos de p – calcular o fluxo através de um orifício

Exemplo:

$$M = 40, T = 25^\circ\text{C}, p = 10^{-3}\text{Pa} \Rightarrow J_i = 2,4 \times 10^{15} \text{ mc/cm}^2.\text{s}$$

Se todas aderem à superfície, e supondo $d \sim 0,3\text{nm}$

<1 monocamada (ML) $\sim 10^{15}$ moléculas>

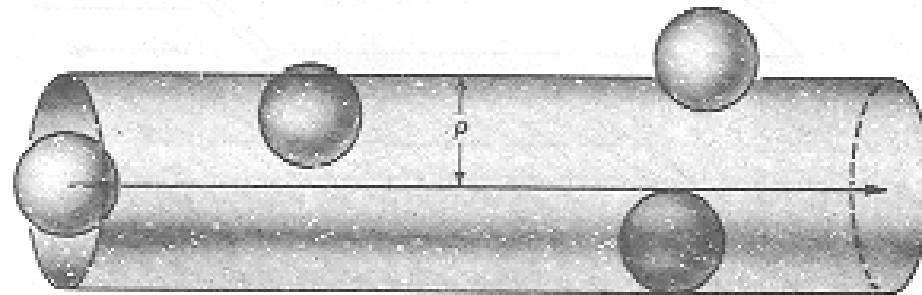
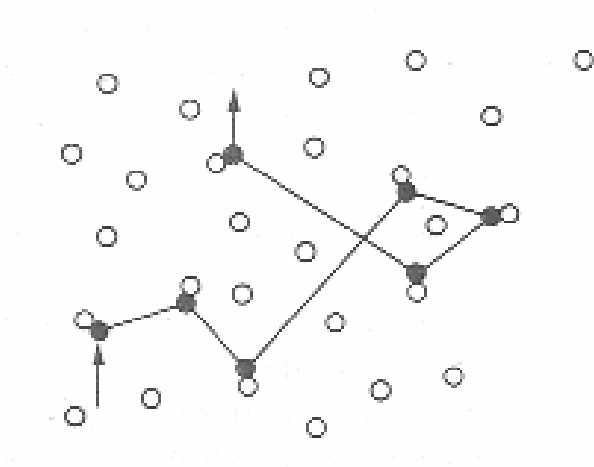
$$J_i \Rightarrow 2,4 \text{ ML/s} = 2,6 \mu\text{m/h}$$

Filme de pureza 99.9% - taxa de $2,6 \mu\text{m/h} \Rightarrow p = 10^{-6} \text{ Pa}$

(1 torr = 133 Pa, $10^{-6} \text{ Pa} \sim 10^{-8}$ torr)

2.7 Livre caminho médio

distância média entre duas colisões



Cilindro de colisão percorrido por uma molécula. As moléculas cujos centros estão no interior do cilindro sofreram colisão.

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

[a= diâmetro da molécula]

Exemplo:

$a = 0,3 \text{ nm}$, $p = 1 \text{ Pa}$ ($\sim 10^{-2} \text{ torr}$), $T = 25^\circ\text{C}$

$\Rightarrow n = 2,43 \times 10^{20} \text{ mc/m}^3 \Rightarrow l = 1,03 \times 10^{-2} \text{ m} = 1,03 \text{ cm}$

.....

Livre caminho médio – importante para a deposição de filmes:

Regime de alto-vácuo (molecular) ou regime de fluxo de fluido (viscoso)?

Dominam colisões molécula-molécula ou molécula-paredes?

Quais as condições nas quais um fluxo de gás é tranquilo, e assemelha-se a um estado estacionário (molecular ou laminar)?

Quais as condições nas quais o fluxo do gás é turbulento e ocorre com velocidades diferentes em diferentes partes ?

Respostas:

$$Kn = \frac{l}{L}$$

l = livre caminho médio
L = tamanho do sistema

Número de Knudsen

Kn > 1 – alto vácuo, colisões molécula-paredes

Kn << 0,01 – fluxo de fluido, colisões molécula-molécula

0.01 << Kn < 1 – regime intermediário

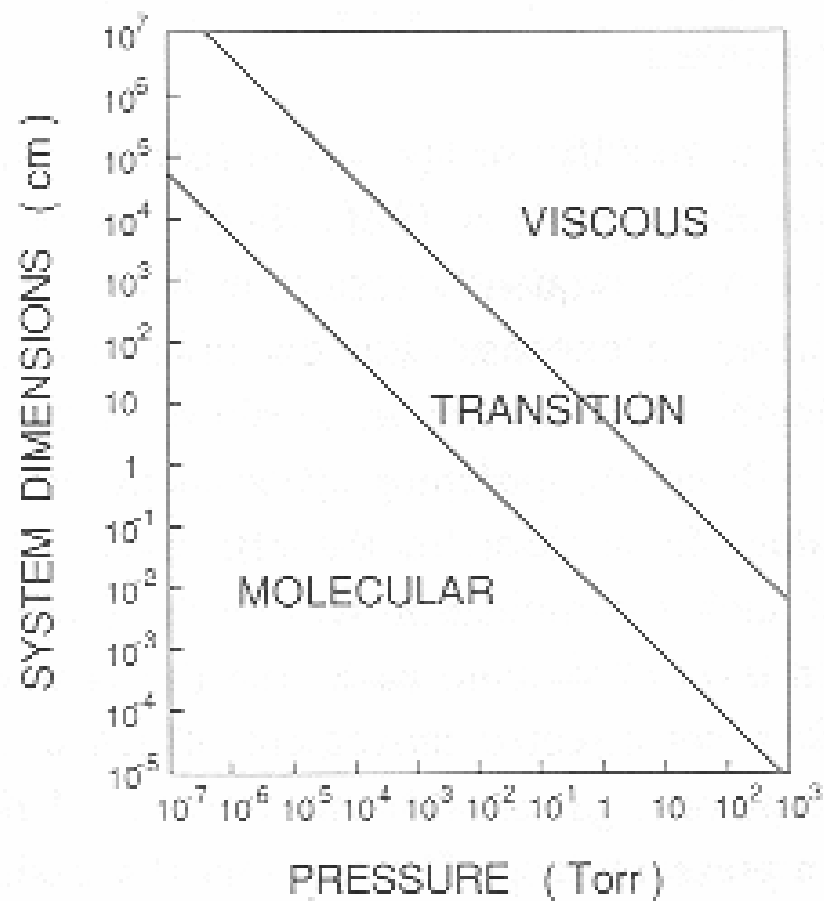


Figure 2-3. Dominant gas flow regimes as a function of system dimensions and pressure.

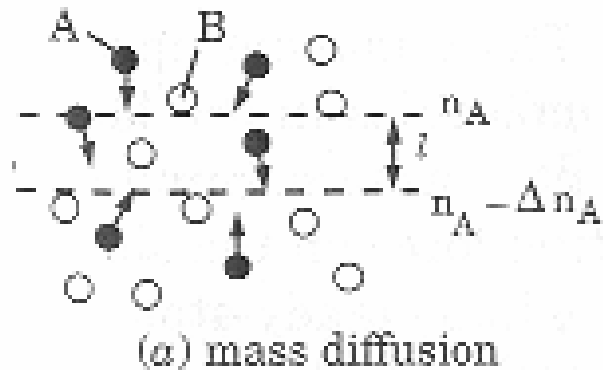
2.8 Propriedades de transporte

- **Taxa de transporte de massa => difusão importante para o crescimento**
- **Taxa de transporte de momento => cisalhamento viscoso importante para o transporte de gás, bombeamento**
- **Taxa de transporte de energia => condução de calor importante para o controle da temperatura do processo**

Comportamento geral:

Fluxo de A = - (fator de proporcionalidade) X (gradiente de A)

Difusão:



$$J_A (\text{net}) = J (\text{down at } x) - J (\text{up at } x + l) = \frac{1}{4} \Delta n_A \bar{c}$$

∴ $\Delta n_A = l(-dn_A/dx)$, we have

$$J_A = - \left(\frac{1}{4} \bar{c} l \right) \frac{dn_A}{dx} = -D_{AB} \frac{dn_A}{dx}$$

**D_{AB} –
coeficiente de difusão
(dep. de c e l)**

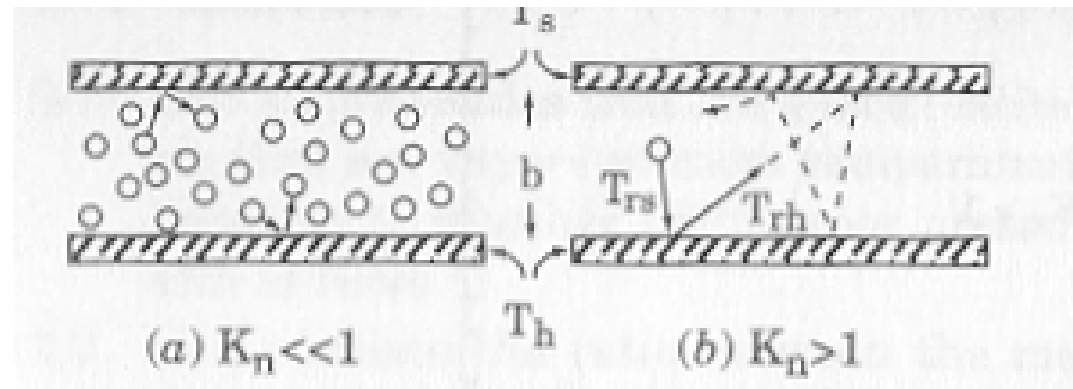
Condução de Calor:

T_h – alta temperatura (no sistema)

T_s – temperatura de substrato (de crescimento do filme)

b – separação entre placas

$$K_n = l/b$$



dois regimes distintos (K_T diferentes)

$$\Phi = -K_T \frac{dT}{dx} = \frac{K_T}{b} (T_h - T_s)$$

Conclusões: Cap. 2

- ◆ *Vimos conceitos a respeito de gases e vapores que vão ser úteis quando estudarmos o crescimento de filmes.*
 - ◆ *Ao depositar filmes controlamos os parâmetros macroscópicos p e T , porém estes estão diretamente ligados ao parâmetros microscópicos (livre caminho médio, velocidade, energia da molécula, etc...) os quais serão importantes para entendermos o crescimento.*
-

2.10 Exercises

- ✓ 2.1 List six molecules that are gases (excluding the noble gases) and six that are vapors at room temperature. Distinguish the vapors listed as to whether their vapor pressures are above or below 1 atm at room T.
- 2.2 (a) Calculate the ratio between the mean molecular speed and the rms speed in the Maxwell-Boltzmann distribution. (b) Calculate the ratio between the mean speed and the most probable speed (the peak of the distribution).
- 2.3 Show that $1 \text{ sccm} = 4.48 \times 10^{17} \text{ mc/s}$.
- 2.4 Show that the proportionality factor is indeed 2.63×10^{20} in Eq. (2.19).
- 2.5 An Al film is being deposited at $5 \mu\text{m/h}$ in a background of 1×10^{-7} torr of O_2 . What will be the maximum atomic percent oxygen in the deposit?
- 2.6 For a gas of 0.3 nm diameter molecules at 1 bar pressure and 25°C : (a) What fraction of the total volume is occupied by the molecules? (b) What is the ratio of the mean free path to the molecular diameter?
- 2.7 Show how R enters into $c_p = c_v + R$ by differentiating the ideal gas law.
- 2.8 Show that the molecular concentration is $2.69 \times 10^{19} \text{ mc/cm}^3$ at stp.
- ✓ 2.9 Single-crystal Si is being deposited at $1.0 \mu\text{m/h}$ onto one face of a 4 inch diameter heated substrate in a CVD process by pyrolysis (thermal decomposition) of the reactant dichlorosilane (SiH_2Cl_2) flowing at 10 sccm. What fraction of the reactant is being utilized in the deposition?
- 2.10 Show that $\gamma' = \gamma/(2 - \gamma)$ for the geometry of Fig. 2.8, assuming that γ is the same at both surfaces. To simplify the algebra, normalize the temperatures to $T_h = 1$ and $T_s = 0$.