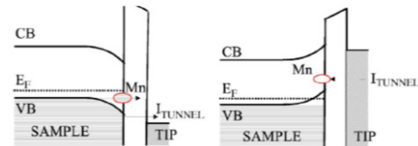
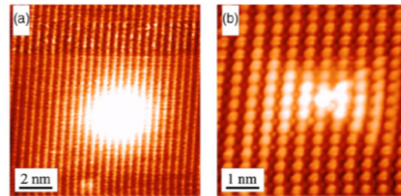
Cinética dos Gases

Motivação (?)





[Z.Ge, PhdThesis, Notre Dame, 2007]

Por que os processos a baixas pressões (e em vácuo) são importantes para a deposição de filmes finos?

Gases e Vácuo

- Alta pressão e soluções (+ complexidade):
  molécula ⇔ molécula ⇔ solvente ⇔ superfície
- Simplicidade (baixa pressão):
  molécula ⇔ superfície

Processos em solução:
alta complexidade

Processos em baixas pressões:
mais simples

5

- **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?**

6

Cinética dos Gases

- **Alguns pontos importantes....**

7

Diagrama p-V-T

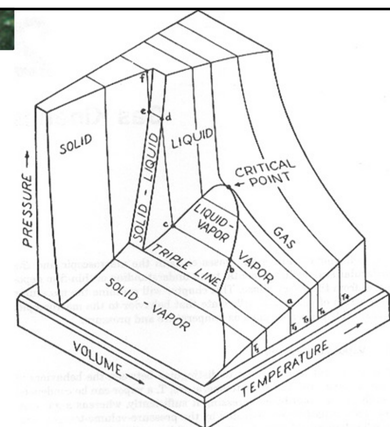
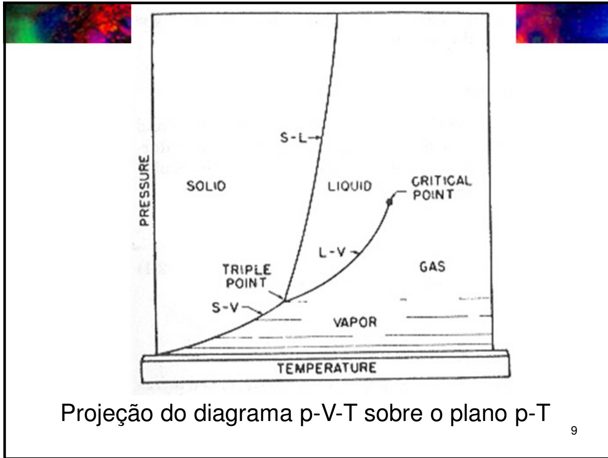


Diagrama p-V-T para uma quantidade fixa de material



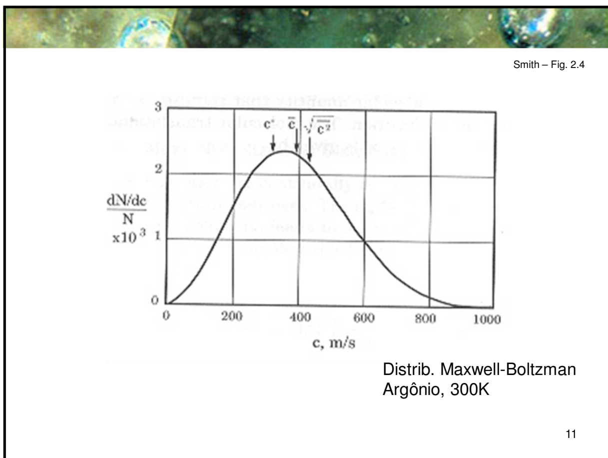
Projeção do diagrama p-V-T sobre o plano p-T

Distribuição de velocidades

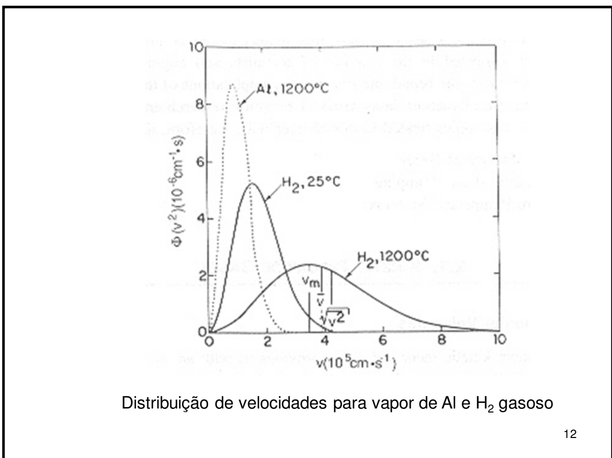
$$\frac{1}{N}\frac{dN}{dv} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{(1/2)mv^2}{k_B T}\right)$$

v(m/s); T(K); m(kg); k_B (1,38.10^{23}J/K)

Smith – Fig. 2.4



Distrib. Maxwell-Boltzman
Argônio, 300K



Distribuição de velocidades para vapor de Al e H_2 gasoso

quantas moléculas atingem uma superfície / $cm^2.s^1$?

(gás (m); T (K))

taxa de deposição de filmes

13

Fluxo molecular incidente

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

J_i - moléculas/($m^2.s$)
n – moléculas/($m^3.s$)

14

Fluxo molecular incidente

$$p = nk_BT = n.\left(\frac{1}{3} m < v^2 >\right)$$

$$p \quad <=> \quad \bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2} m < v^2 > \quad <=> \quad \frac{3}{2} k_B T$$

pressão ⇔ energia cinética de translação ⇔ energia térmica

15

Fluxo molecular incidente / Equação de Knudsen

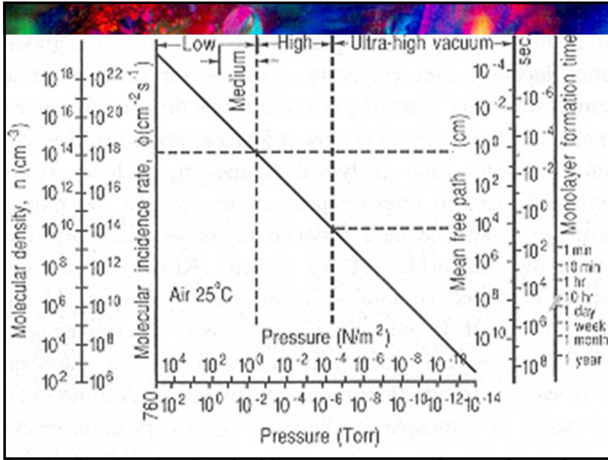
$$J_i\left(\frac{moléc}{m^2.s}\right) = \frac{N_A \cdot p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad \text{(SI)}$$

N_A= 6,02x10^{23}

$$\boxed{J_i\left(\frac{moléc}{cm^2.s}\right) = 3{,}51\times10^{22}\frac{p}{\sqrt{MT}}}$$

(torr, g, K)

16

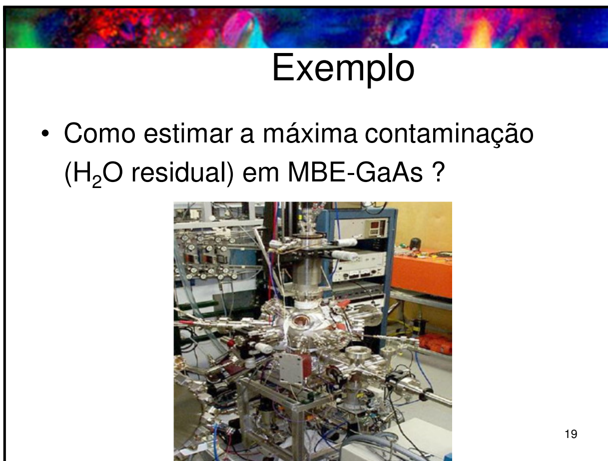


Equação de Knudsen / Deposição

$$J_r\left(\frac{moléc}{m^2.s}\right)=1{,}67\times10^{16}\,\frac{\frac{dh}{dt}(\mu m/h).\rho(g/cm^3)}{M(g/mol)}$$

Exemplo

- Como estimar a máxima contaminação (H_2O residual) em MBE-GaAs ?



Exemplo

- Máxima contaminação (H_2O residual) em MBE-GaAs

Deposiçao

dh/dt (µm/h)	Jr(molec/cm2.s)	Monoc/s	s/Monoc
1	1,19E+15	1,19E+00	8,38E-01
0,28 nm/s			
2,8 A/s			

Pressão residual H2O

p(torr)	Ji (molec/cm2.s)	Monoc/s	s/Monoc	Impurezas	Pureza% =	Referência 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+18
1,00E-08	4,78E+12	4,78E-03	2,09E+02	4,00E-03	99,600		2,00E-05
1,00E-10	4,78E+10	4,78E-05	2,09E+04	4,00E-05	99,996	(%)	0,002

1 monocamada = 1×10^{15}(molec/cm^2)

Sumário

Estudamos conceitos básicos sobre cinética de gases que são importantes para a deposição de filmes

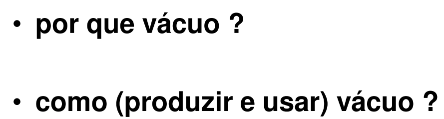
- Fluxo molecular incidente
- Formação de monocamada – vácuo: interação molécula superfície (isolada).
- Processos CVD: importante regime de escoamento / uniformidade

21

Lista de exercícios/pausa ou vácuo

Tecnologia de Vácuo

23



- **por que vácuo ?**
- **como (produzir e usar) vácuo ?**

24

Vácuo

- Fundamental para a deposição de filmes de alta pureza (=> semicondutores)
- Exemplo anterior:
  p ~ 10^{-10} torr / 1 µm/h
  => 2×10^{18} impurezas/cm^3 (~dopagem)

25

Próximos:

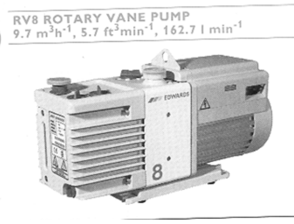
Tecnologia de Vácuo
Regimes de Escoamento
Tratamento de Superfícies

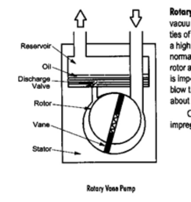
26

Tecnologia de Vácuo

27

... do mais simples....





Bomba mecânica – palhetas rotativas

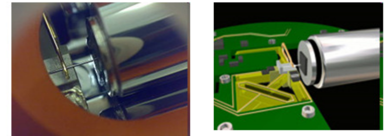
28

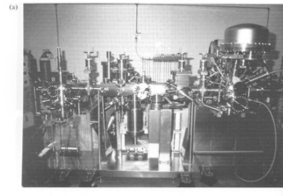
STP MAGNETICALLY LEVITATED TURBOMOLECULAR PUMPS

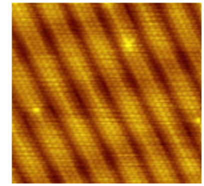
... ao mais sofisticado....

5-axis control The STP600, STP1000, STP2001 and all the high throughput pumps (H-C), utilise a full 5 active axis system with electromagnets for all bearings. This patented, fully active system allows an automatic balancing system to be used.

STM – microscópio de tunelamento







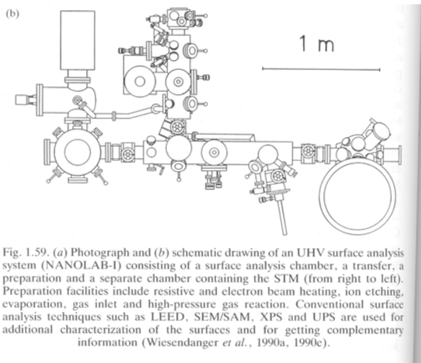
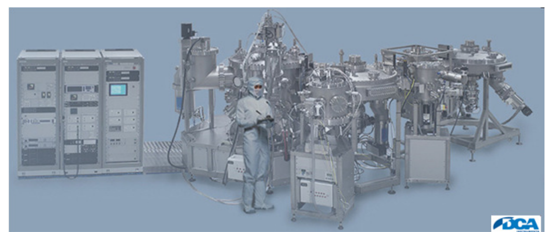
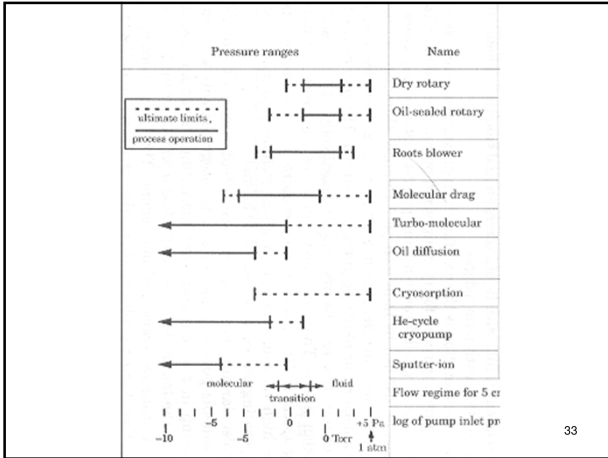


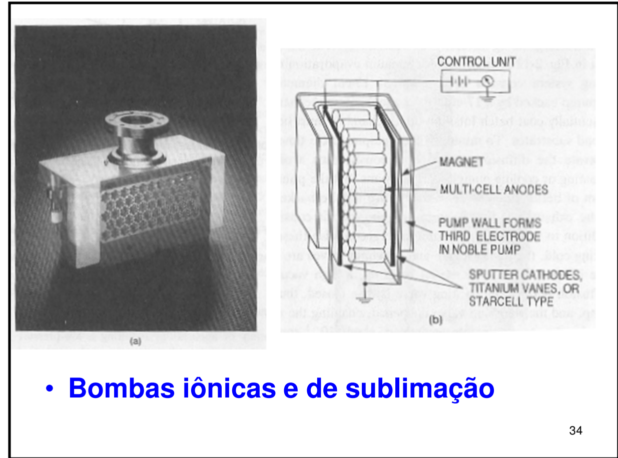
Fig. 1.59. (*a*) Photograph and (*b*) schematic drawing of an UHV surface analysis system (NANOLAB-I) consisting of a surface analysis chamber, a transfer, a preparation and a separate chamber containing the STM (from right to left). Preparation facilities include resistive and electron beam heating, ion etching, evaporation, gas inlet and high-pressure gas reaction. Conventional surface analysis techniques such as LEED, SEM/SAM, XPS and UPS are used for additional characterization of the surfaces and for getting complementary information (Wiesendanger *et al.*, 1990a, 1990c).

Sistema de MBE





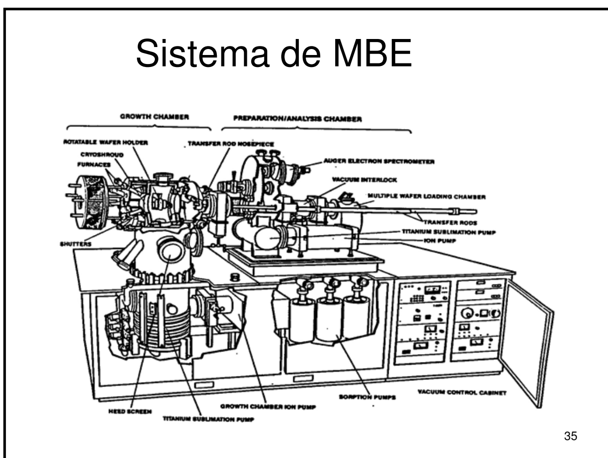
33



- **Bombas iônicas e de sublimação**

34

Sistema de MBE



35

Regimes de Escoamento

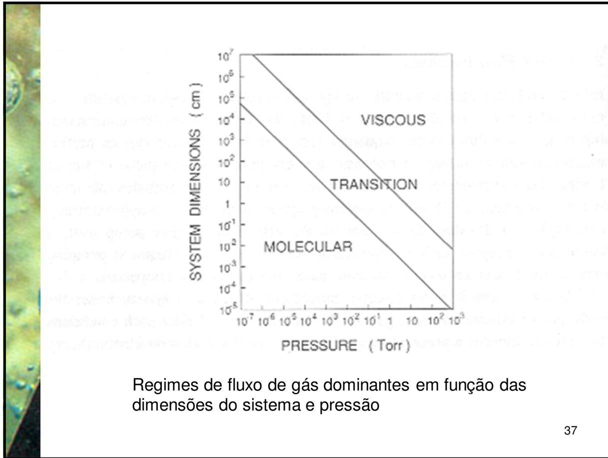
$$Kn = {}^{l}\!/\!_{L}$$

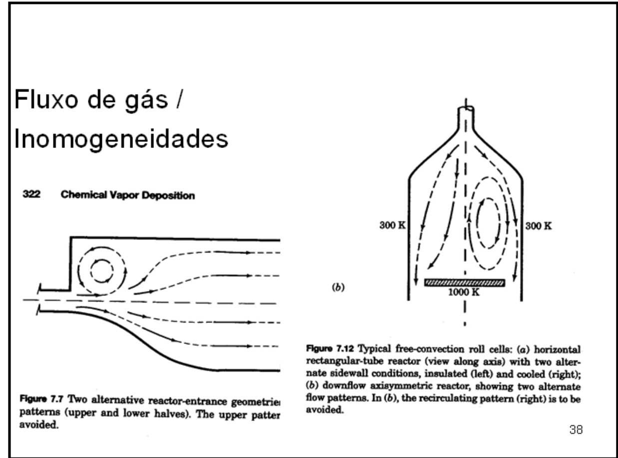
l = livre caminho médio

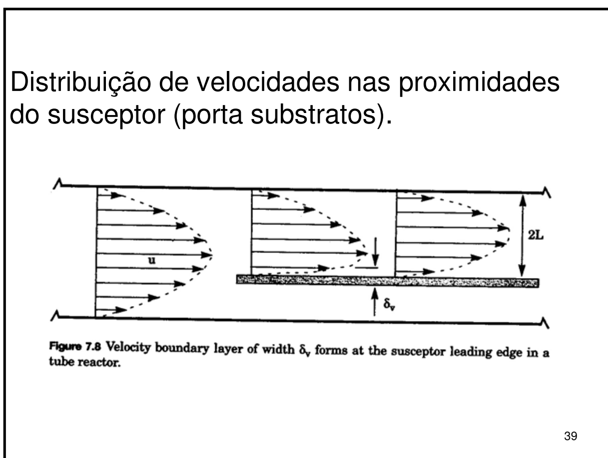
L=tamanho do sistema

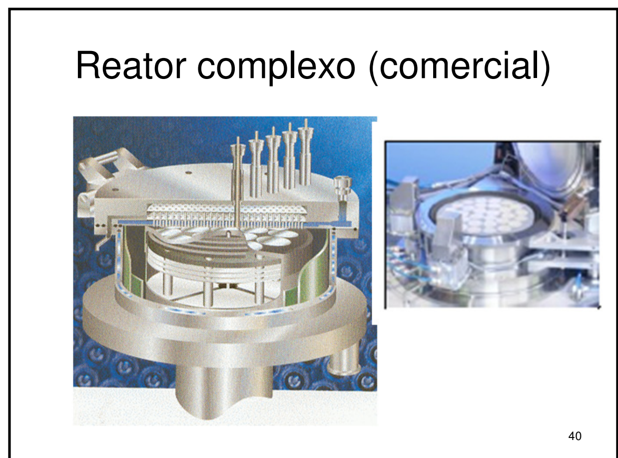
- **<u>Número</u> de Knudsen**
- **Kn > 1 – alto vácuo, colisões molécula-paredes**
- **Kn << 0,01 – fluxo de fluido, colisões molécula-molécula**
- **0.01<< Kn < 1 – regime intermediário**

36


SYSTEM DIMENSIONS (cm)
VISCOUS
TRANSITION
MOLECULAR
PRESSURE (Torr)
Regimes de fluxo de gás dominantes em função das dimensões do sistema e pressão
37


Fluxo de gás / Inomogeneidades
322 Chemical Vapor Deposition
Figure 7.7 Two alternative reactor-entrance geometries patterns (upper and lower halves). The upper patter avoided.
300 K
300 K
1000 K
(b)
Figure 7.12 Typical free-convection roll cells: (a) horizontal rectangular-tube reactor (view along axis) with two alternate sidewall conditions, insulated (left) and cooled (right); (b) downflow axisymmetric reactor, showing two alternate flow patterns. In (b), the recirculating pattern (right) is to be avoided.
38


Distribuição de velocidades nas proximidades do susceptor (porta substratos).
u
2L
δ_v
Figure 7.8 Velocity boundary layer of width δ_v forms at the susceptor leading edge in a tube reactor.
39


Reator complexo (comercial)
40

Linhas de fluxo de gás / simetria axial

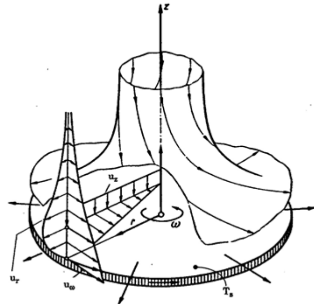


Figure 7.10 Axisymmetric flow pattern over a rotating disc. (Source: Reprinted from Ref. 7 by permission, © 1968 by McGraw-Hill Book Co.)

Contaminação / Tratamento de Superfícies

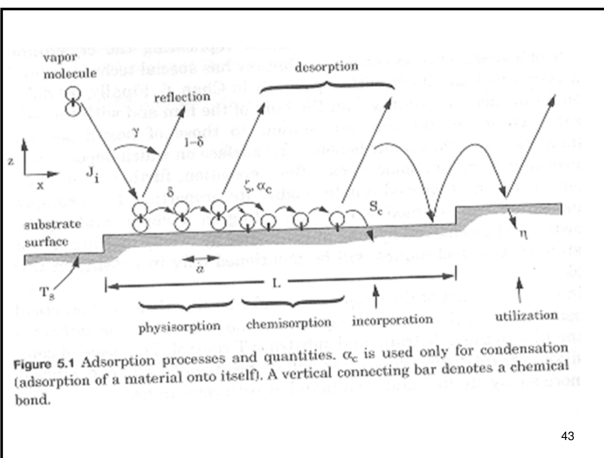
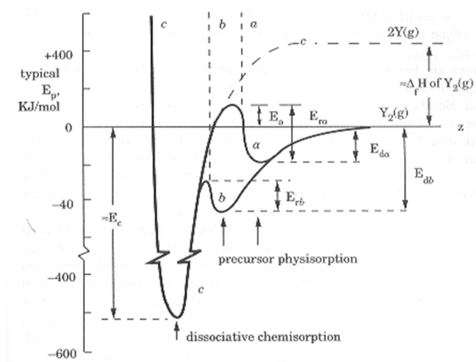
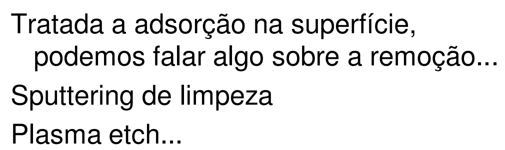


Figure 5.1 Adsorption processes and quantities. α_c is used only for condensation (adsorption of a material onto itself). A vertical connecting bar denotes a chemical bond.



Adsorção (fisisorção) ↔ Ligação (quimisorção)



Tratada a adsorção na superfície, podemos falar algo sobre a remoção...

Sputtering de limpeza

Plasma etch...

Dizer que a contaminação pode vir também do gás do processo... Outgassing...

45

Outgassing...

Mostrar o que fazemos para minimizar...

Nanochem purifilter... (foto)

46