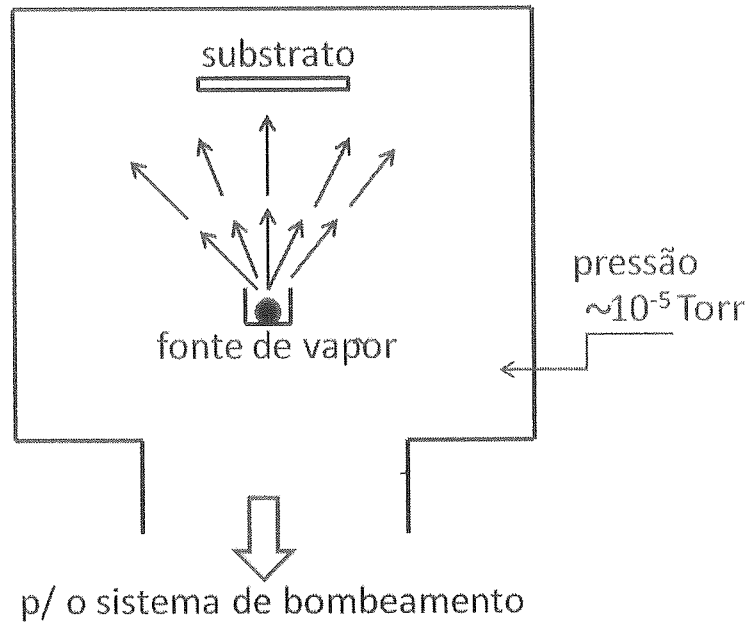


DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA  
CÂMARA DE VÁCUO COM FONTE DE VAPOR



Câmara de vácuo com fonte de vapor

## TEORIA CINÉTICA DOS GASES EM BAIXAS PRESSÕES

### Algumas unidades de medidas comumente usadas em física de vácuo

Pressão, P(Torr ou mbar), comprimento, L(cm), volume, V(cm<sup>3</sup> ou litro), temperatura, T(K), massa, (g), constante de Boltzmann, k (1.03 x 10<sup>-22</sup> Torr litro K<sup>-1</sup>).

Nas equações abaixo, as unidades que aparecerem e forem diferentes destas últimas serão especificadas.

### Equação de estado para gases em vácuo

$$PV = NkT \quad (1)$$

V (litro), N (número de moléculas)

### Livre caminho médio de uma molécula

$$l_m = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \quad (2)$$

$l_m$  (cm), d (diâmetro da molécula, cm).

### Velocidade média, velocidade quadrática média e energia cinética média das moléculas

Nas três relações abaixo: v(m s<sup>-1</sup>), T(K), m (massa de uma molécula, kg), k = 1,38 x 10<sup>-16</sup> J K<sup>-1</sup>

Velocidade média:

$$v = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \quad v_m = \sqrt{8kT/\pi m} \quad (3)$$

Velocidade quadrática média:

$$(v^2) = \frac{3kT}{m} \quad (4)$$

Energia cinética média

$$E_m = \frac{3kT}{2} \quad (5)$$

### Densidade de impactos moleculares (colisões com uma superfície)

$$z = \frac{3,5 \times 10^{22} P}{\sqrt{MT}} \quad (6)$$

z (cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>), M (massa de 1 mol, g).

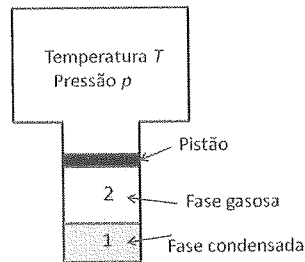
Ver resumo "Teoria Cinética dos Gases Rarefeitos" no site de FI204.

**APÊNDICE II**  
**EQUILÍBRIO ENTRE FASES – PRESSÃO DE VAPOR**

Considere um sistema com duas fases, uma vapor e outra condensada (sólida ou líquida) à temperatura e pressão constante conforme mostra a figura. Chamando de  $(dN/dt)_{evap}$  e de  $(dN/dt)_{cond}$  as taxas de evaporação e de condensação, tem-se, devido ao equilíbrio

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{evap} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{cond}$$

onde  $N$  é em moléculas/cm<sup>2</sup> e  $t$  é o tempo.



Sistema de duas fases mantidas à temperatura e pressão constantes.

A taxa de condensação é, evidentemente,

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{cond} = sZ$$

sendo  $z$  a densidade de impactos (colisões com uma superfície em cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>). Portanto, devido ao equilíbrio entre as fases, teremos

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{cond} = \frac{3,5 \times 10^{22} s P_V}{\sqrt{MT}}$$

onde o parâmetro  $s$  é a *probabilidade de recondensação*, uma vez que nem toda a molécula que incide na fase é recondensada. Assim,  
 $s = (\text{número de moléculas que recondensam/cm}^2) / (\text{número de moléculas que incidem/cm}^2)$ .  
 Evidentemente,  $0 \leq s \leq 1$ .

**DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA**  
**PRESSÃO DE VAPOR DOS ELEMENTOS**

TABLE 2 Vapor-pressure Data for the Solid and Liquid Elements\*

Symbol	Element	Data temp range, °K	Temperatures (°K) for vapor pressures, torr											
			10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	1	
Ac	Actinium	1673, est.	8045	1100	1100	1230	1395	1390	1490	1005	1740	1905	2100	2350
Ag	Silver	958-2209	721	759	800	847	899	956	1025	1105	1195	1300	1435	1605
Al	Aluminum	1220-1468	815	880	926	968	1015	1085	1160	1245	1355	1490	1640	1830
Am	Americium	1103-1453	712	792	797	848	905	971	1050	1140	1245	1375	1540	1745
As	Arsenic		329	340	355	377	400	423	447	477	510	550	590	645
At	Astatine	Est.	231	231	241	252	265	280	296	316	338	364	398	434
Au	Gold	1073-1847	915	964	1020	1080	1150	1220	1305	1405	1525	1670	1840	2040
B	Boron	1781-2413	1335	1405	1480	1555	1640	1740	1855	1980	2140	2320	2520	2740
Ba	Barium	1333-1419	450	480	510	545	583	627	675	735	800	883	984	1125
Be	Beryllium	1103-1652	832	878	925	980	1035	1105	1180	1270	1370	1490	1630	1830
Bi	Bismuth		510	540	585	632	680	732	790	860	945	1050	1170	1310
CC	Carbon(s)	1830-2700	1895	1785	1815	1930	2030	2140	2260	2410	2560	2730	2930	3170
Ca	Calcium	730-1546	470	495	524	555	590	630	678	732	795	870	962	1075
Cd	Cadmium	411-1040	293	310	328	347	368	392	419	450	490	538	593	665
Ce	Cerium	1611-2035	1030	1110	1175	1245	1325	1420	1525	1650	1795	1970	2180	2440
Co	Cobalt	1363-1522	1020	1079	1130	1195	1265	1340	1430	1530	1655	1790	1960	2180
Cr	Chromium	1273-1557	960	1010	1055	1110	1175	1250	1335	1430	1540	1670	1825	2010
CS	Cesium	300-955	213	226	241	257	274	297	322	351	387	428	482	553
Cu	Copper	1143-1897	855	895	945	995	1060	1125	1210	1300	1405	1530	1690	1890
Dy	Dysprosium	1256-1773	760	801	847	898	955	1020	1090	1170	1270	1390	1535	1710
Er	Erbium	1773, est.	779	822	869	922	981	1050	1125	1220	1325	1450	1605	1800
Eu	Europlum	696-900	469	495	523	556	592	634	682	730	805	884	981	1100
Fr	Francium	Est.	195	210	225	242	260	280	306	334	368	410	462	529
Fe	Iron	1356-1889	1030	1050	1105	1165	1230	1305	1400	1500	1615	1750	1920	2130
Ga	Gallium(l)	1179-1393	755	796	841	892	950	1015	1090	1180	1280	1405	1555	1745
Gd	Gadolinium	Est.	880	930	980	1035	1100	1170	1250	1350	1465	1600	1760	1955
SGe	Germanium	1510-1885	940	980	1030	1085	1150	1220	1310	1410	1530	1670	1830	2050
Hf	Hafnium	2335-2277	1505	1580	1666	1760	1855	1960	2120	2270	2450	2670	2930	3240
Hg	Mercury	193-675	170	189	199	201	214	229	246	266	289	319	353	398
Ho	Holmium	923-2023	770	822	869	922	981	1050	1125	1220	1325	1450	1605	1800
In	Indium(l)	646-1343	641	677	716	761	812	870	937	1015	1110	1220	1355	1520
Ir	Iridium	1956-2800	1585	1665	1755	1850	1960	2080	2220	2380	2560	2770	3040	3360
K	Potassium	373-1031	247	260	278	294	315	338	364	396	434	481	540	615
La	Lanthanum	1655-3167	1100	1155	1220	1295	1375	1465	1570	1695	1835	2000	2200	2450
Li	Lithium	735-1363	430	452	480	505	541	579	623	677	740	810	890	1020
Lu	Lutetium	Est.	1000	1060	1120	1185	1250	1345	1440	1550	1685	1845	2030	2270
Mg	Magnesium	626-1376	388	410	432	458	487	519	555	600	660	712	782	878

Uma tabela de pressão de vapor mais completa está no site de FI204. (Ver Tabela de Pressão de Vapor dos Elementos”).

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA CÉLULAS DE EFUSÃO

O que é uma célula de efusão?

É um recipiente contendo um gás com um pequeno furo de tal forma que a saída do gás não altere significativamente o equilíbrio termodinâmico do sistema. Neste caso: o número de moléculas que emerge do furo = número de moléculas que colidiria com a área do furo se ele não estivesse lá.

Lei do cosseno

Para a célula de efusão abaixo representada, o número de moléculas,  $N$ , que sai do furo de área  $dA$ , no intervalo  $dt$ , com velocidades entre  $c$  e  $c + dc$  segundo o ângulo sólido  $d\omega$  e numa direção  $\phi$ :

$$d^3N = (N/V)cF(c^2)dc dA dt \cos \phi (d\omega/4\pi) \quad (1)$$

$V$  = volume da célula

$F(c^2)$  = distribuição de Maxwell de velocidades.

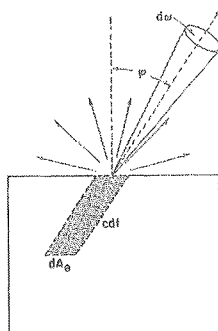


Fig. 9 Effusion from an isothermal enclosure through a small orifice.

Integrando em  $c$  tem-se

$$d^3N = (1/4)(N/V) c_m dA dt \cos \phi (d\omega/\pi) \quad (2)$$

Multiplicando por  $m$  (massa de uma molécula) e lembrando que  $(1/4) (N/V)c_m$  é a densidade de impactos moleculares (ver Apêndice II) obtém-se

$$d^3M = \gamma dA dt \cos \phi (d\omega/\pi) \quad (3)$$

onde  $\gamma = m(1/4) (N/V)c_m$

$M$  = massa que evapora.

Integrando agora em  $A$  e  $t$  e chamando de  $M_t$  a massa total evaporada no furo no tempo  $t$ , podemos escrever

$$dM = M_t \cos \phi (d\omega/\pi) \quad (4)$$

A Eq. 4 é a lei do cosseno

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA CÉLULAS DE EFUSÃO (continuação 1)

Integrando em  $c$  tem-se

$$d^3N = (1/4)(N/V) c_m dA dt \cos \phi (d\omega/\pi) \quad (5)$$

Multiplicando por  $m$  (massa de uma molécula) e lembrando que  $(1/4)(N/V)c_m$  é a densidade de impactos moleculares (ver Apêndice II) obtém-se

$$d^3M = \gamma dA dt \cos \phi (d\omega/\pi) \quad (6)$$

$$\gamma = m(1/4)(N/V)c_m$$

$M$  = massa que evapora.

Integrando agora em  $A$  e  $t$ , e chamando de  $M_t$  a massa total saindo do furo no tempo  $t$ , podemos escrever

$$dM = M_t \cos \phi (d\omega/\pi) \quad (7)$$

que é a *lei do cosseno*.

Considerando a figura abaixo, a massa depositada no elemento de área  $dA_r$  é  $dM_r$  e  $dA_r = r^2 d\omega / \cos \theta$ . Portanto, a massa depositada por unidade de área é

$$(dM_r/dA_r) = (M_t / \pi r^2) \cos \phi \cos \theta \quad (8)$$

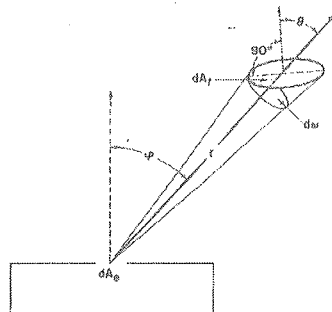


Fig. 10 Surface element  $dA_r$  receiving deposit from a small-area source  $dA_s$ .

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA CÉLULAS DE EFUSÃO (continuação 2)

Conforme a figura abaixo, o vapor sai do furo e se deposita num "substrato" esférico. Como varia a taxa de deposição em função do ângulo  $\phi$ ?

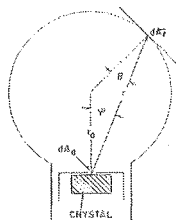


Fig. 11 Evaporation from a small-area source  $dA$ , onto a spherical receiving surface.

Na figura,  $\phi = \theta \rightarrow \cos \phi = \cos \theta = r/2r_0 \rightarrow$  taxa de deposição (Eq. 5 do slide anterior) é a mesma em qualquer ponto da esfera! Desvios da lei do cosseno para fontes com paredes de espessura variável conforme a razão  $L/a$  ( $L$  = espessura da parede;  $a$  = raio do orifício).

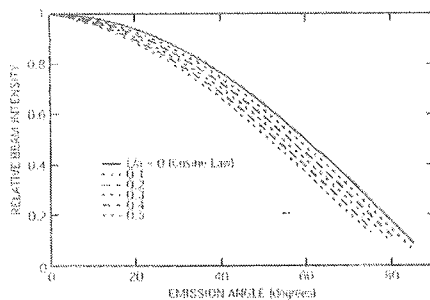


Figure V.5 The relative beam intensity of the near-ideal effusion cell is calculated with the theory of Dayton [1956]. Curves are shown for orifice length:radius ratios. Deviation from the ideal cosine law ( $L/a=0$ ) increases as the lid thickens.

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA CÉLULAS DE EFUSÃO (continuação 2)

Exemplo de célula de efusão:

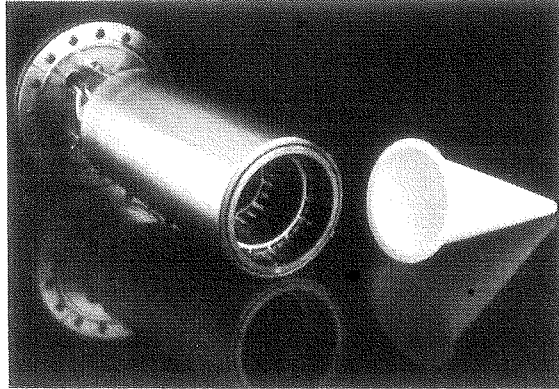


Figure 1.2 A beam of evaporant particles is emitted from the end of this effusion cell. The source material is heated with a resistive heating element; the conical BN crucible has been removed for inspection. (Courtesy of VG Semicon)



## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA EVAPORAÇÃO DE LIGAS

Numa liga metálica, os constituintes evaporam independentemente, principalmente como átomos individuais. A pressão de vapor dos constituintes, entretanto, difere daquela do metal à mesma temperatura.

### Mudança de composição durante a evaporação

Taxas de evaporação para os constituintes de uma liga binária A-B:

$$(dn_A/dt) = 5,834 \times 10^{-2} f_A x_A p_A^* / (M_A T_A)^{1/2} \quad (\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (1)$$

$$(dn_B/dt) = 5,834 \times 10^{-2} f_B x_B p_B^* / (M_B T_B)^{1/2} \quad (\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (2)$$

$f_A$  e  $f_B$  = coeficientes de atividade de A e B

$p_A^*$ ,  $p_B^*$  = pressão de vapor de A e B

$M_A$  e  $M_B$  = massa molar de A e B

$x_A$ ,  $x_B$  = fração molar de A e B

$x_A + x_B = 1$

Coeficiente de atividade:  $\alpha_A = p_A/p_A^*$

Razão dos átomos A e B no fluxo de vapor em qualquer momento:

$$(dn_A/dn_B) = [(f_A x_A p_A^*) / (f_B x_B p_B^*)] (M_B/M_A)^{1/2} \quad (3)$$

Define-se o fator K como sendo

$$K = [(f_A p_A^* / f_B p_B^*)] (M_B/M_A)^{-1/2} \quad (4)$$

Gráfico da *razão molar* ( $M_A/M_B$ ) no fluxo de vapor em função da fração de A evaporada

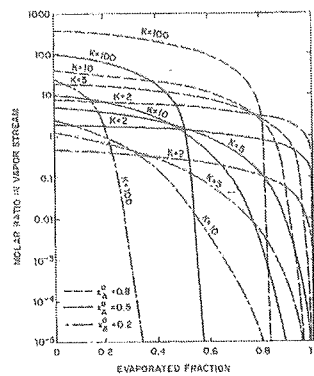


Fig. 24 Molar ratio in the vapor of binary alloys as function of the fraction already evaporated. (From Zimencuk, 1951)

$x_A^0$  = fração molar de A na carga inicial da liga

Ver resumo "A Lei de Raoult" no site de FI204.

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA EVAPORAÇÃO DE LIGAS

Gráficos de atividade e de coeficientes de atividade para Fe, Ni e Cr nas ligas Fe-Ni e Ni-Cr

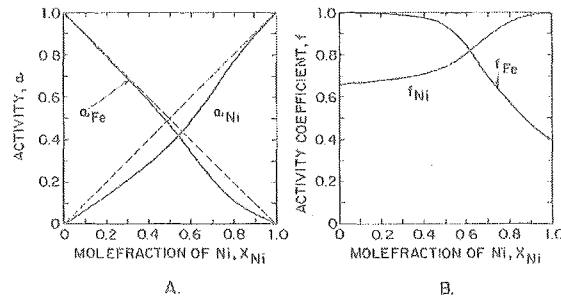


Fig. 32 (A) Activities of Ni and Fe in liquid nickel-iron alloys at 1600°C. Ideal behavior according to Raoult's law: broken lines. Experimentally determined: solid lines. (B) Activity coefficients for the same conditions. (After data from Zellars, Payne, Morris, and Kipp.<sup>112</sup>)

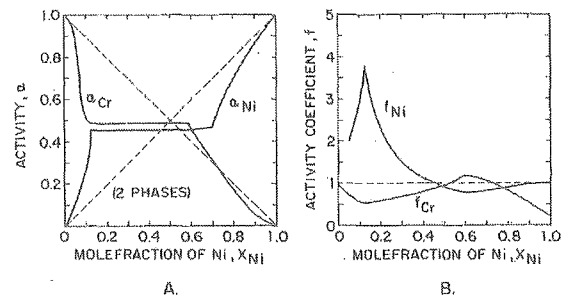


Fig. 33 (A) Activities of Ni and Cr in solid nickel-chromium alloys at 1100°C. Raoult's law: broken lines. Experimentally determined: solid lines. (B) Activity coefficients for the same conditions. (After data from Hultgren et al.<sup>112</sup>)

**DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA**  
**EVAPORAÇÃO DE LIGAS**

Tabela para evaporação de Permalloy (liga Fe-Ni)

TABLE 11 Evaporation Data for Permalloy (85% Ni-15% Fe) at Two Temperatures\*

	1000°C (liquid)		2000°C (liquid)	
	$f_{Ni} = 1$ $f_{Fe} = 1$ 2	$f_{Ni} = 0.97$ $f_{Fe} = 0.52$ 1.1	$f_{Ni} = 1$ $f_{Fe} = 1$ 1.6	$f_{Ni} = 0.97$ $f_{Fe} = 0.52$ 0.9
Activity coefficients.....				
Material parameter $K$ .....				
Initial evaporation rate $\Gamma(Ni + Fe), g\ cm^{-2}\ s^{-1}$ .....	$3 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$
Initial Ni:Fe ratio in the vapor.....	75:25	85:15	78:22	87:13

\* Based on vapor pressures by Honig<sup>19</sup> and activity coefficients from Fig. 32.

Tabela para evaporação de Nichrome (liga Ni-Cr)

TABLE 12 Evaporation Data for Nichrome (80% Ni-20% Cr) at Two Temperatures\*

	1100°C (solid)		1450°C (liquid)
	$f_{Ni} = 1$ $f_{Cr} = 1$ 11	$f_{Ni} = 0.9$ $f_{Cr} = 0.8$ 10	$f_{Ni} = 1$ $f_{Cr} = 1$ 7.5
Activity coefficients.....			
Material parameter $K$ .....			
Initial evaporation rate $\Gamma(Ni + Cr), g\ cm^{-2}\ s^{-1}$ .....	$0.5 \times 10^{-8}$	$5.3 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-4}$
Initial Ni:Cr ratio in the vapor.....	30:70	31:69	50:50

\* Based on vapor pressures by Honig<sup>19</sup> and activity coefficients from Fig. 33. Activities in the liquid state are not known.

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA EVAPORAÇÃO DE COMPOSTOS E LIGAS

A grande maioria das substâncias compostas (sais, óxidos, ligas metálicas) não evapora congruentemente nas temperaturas normalmente usadas para deposição de filmes. Significa isso que o vapor não tem a mesma composição química que o condensado. A tabela abaixo ilustra a evaporação incongruente de alguns compostos nas temperaturas e pressão tipicamente empregadas na síntese de filmes ( $10^{-2}$  Torr).

Compound	Vapor species observed (in order of decreasing frequency)	mp, °C	$T_v$ , °C, at which $p^* = 10^{-2}$ Torr	Comments on actual evaporation temperatures, support materials used, and related experience
Oxides				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	Al, O, AlO, Al <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , (AlO) <sub>2</sub>	2050 <sup>144</sup>	~1800 <sup>14,159</sup>	From W and Mo supports 1850-2250°C. <sup>14</sup> With focus gun at 2200°C. decomposition <sup>159</sup> From W support: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> film have small oxygen deficiencies. <sup>159</sup> O <sub>2</sub> -dissociation pressure at 1750°C: $1.5 \times 10^{-24}$ Torr <sup>159</sup>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>141</sup>	450 <sup>144</sup>	~1700 <sup>141</sup>	From Pt and Mo supports 940-1370°C <sup>141</sup>
BaO.....	Ba, BaO, Ba <sub>2</sub> O, (Ba <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , Ba <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> <sup>142</sup>	1925 <sup>142</sup>	1640 <sup>14,143</sup>	From Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crucible at 120-1600°C. <sup>143</sup> From Pt crucible with only slight decomposition, $p_{O_2}$ (1540°C) = $3.5 \times 10^{-23}$ Torr <sup>143</sup>
BeO.....	Be, O, (BeO) <sub>n</sub> , n = 1-6, Be <sub>2</sub> O <sup>141</sup>	2530 <sup>141</sup>	2280 <sup>141</sup>	From W support at 2070-2280°C. <sup>141</sup> With telefocus gun at 2400-2700°C, no decomposition <sup>142</sup>
Hf <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	.....	817 <sup>148</sup>	1840 <sup>143</sup>	From Pt support <sup>143</sup>
CaO.....	Ca, CaO, O, O <sub>2</sub> <sup>142</sup>	~2850 <sup>142</sup>	~2080 <sup>143</sup>	Support materials: ZrO <sub>2</sub> , Mo, W. The latter two form volatile oxides, molybdates, and wolfrates at 1900-2150°C <sup>143</sup>
CeO <sub>2</sub> .....	CeO, CeO <sub>2</sub> <sup>144</sup>	1950 <sup>142</sup>	.....	From W support without decomposition <sup>145</sup>

A tabela mais completa encontra-se no site de FI204. Ver "Evaporação Direta de Compostos Inorgânicos".

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA EVAPORAÇÃO DE COMPOSTOS E LIGAS

Na maioria dos casos, a cinética de evaporação é complexa e envolve dissociação e associação de moléculas de tal forma que a fase vapor consiste de diferentes espécies. Isso é exemplificado pela evaporação de GaAs, conforme mostra a figura logo abaixo. Como pode ser visto, várias espécies resultantes da decomposição coexistem na fase gasosa em proporções que dependem da temperatura.

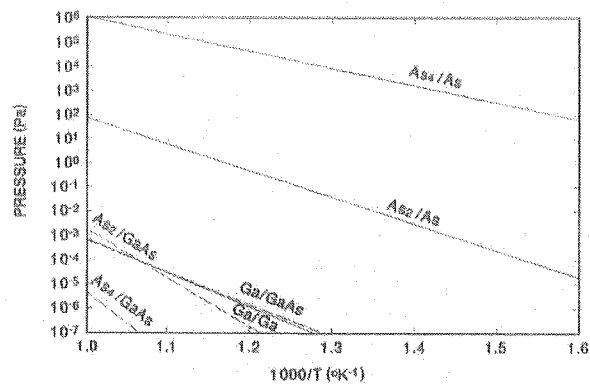


Figure III.7 Thermal equilibrium vapor pressures of gallium and arsenic over GaAs and over the pure elements. Extremely nonideal behavior is exhibited. The vapor pressure of gallium is scarcely different for the two sources. For arsenic, however, the predominant vapor species changes from  $As_4$  to  $As_2$  in going from the elemental arsenic source to GaAs. The data for pure element sources came from Barin [1995]; GaAs data came from Borisenko and Hesketh [1997]. (The lines for the GaAs source were fitted to data over a more limited temperature range than is shown. Consequently, this plot is not intended to be a vapor pressure data reference for GaAs, but merely to illustrate some of the behaviors of nonideal systems.)

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA EVAPORAÇÃO DE COMPOSTOS E LIGAS

A figura abaixo mostra a pressão de vapor de várias substâncias. As curvas representam a *pressão total*, incluindo todas as espécies em proporções estequiométricas.

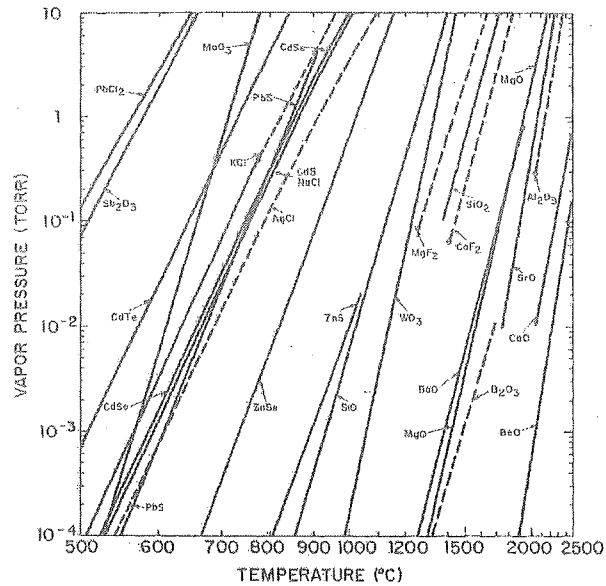


Fig. 31 Equilibrium vapor pressures of inorganic compounds. Drawn lines: over solids; broken lines: over liquids. The full circles indicate melting points. The sources of the data are referenced in the fourth column of Table 10.

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA FONTES DE VAPOR

A evaporação de materiais em vácuo requer uma fonte de vapor que sustente o material a evaporar (evaporante) e que forneça o calor de vaporização necessário para produzir a pressão de vapor desejada.

Estimativas aproximadas da temperatura são comumente baseadas no princípio de que a pressão de vapor da carga deve ficar no entorno de  $10^{-2}$  Torr de modo que se obtenham taxas de condensação aceitáveis. Para a maioria dos materiais de interesse, essas temperaturas situam-se no intervalo 1000 – 2000 °C.

Para evitar contaminação da carga, os materiais de sustentação devem ter pressão de vapor desprezível além de estáveis, isto é, não dissociarem na temperatura de operação. Também não devem reagir quimicamente com o evaporante, formando, por exemplo ligas. A formação de ligas produz um drástico rebaixamento do ponto de fusão, levando à uma rápida destruição da fonte.

A tabela abaixo relaciona materiais de suporte para evaporação de alguns elementos e respectivos comentários.

TABLE 4 Temperatures and Support Materials Used in the Evaporation of the Elements

Element and predominant vapor species	Temp, °C		Support materials		Remarks
	mp	$p^s = 10^{-2}$ Torr	Wire, foil	Crucible	
Aluminum (Al)	659	1220	W	C, BN, TiB <sub>2</sub> -BN	Wets all materials readily and tends to creep out of containers. Alloys with W and reacts with carbon. Nitride crucibles preferred
Antimony (Sb, Sb <sub>2</sub> )	630	530	Mo, Ta, Ni	Oxides, BN, metals, C	Polyatomic vapor, $\alpha_s = 0.2$ . Requires temperatures above mp. Toxic
Arsenic (As, As <sub>2</sub> )	320	~300	.....	Oxides, C	Polyatomic vapor, $\alpha_s = 5.10^{-4}$ – $5.10^{-2}$ . Sublimates but requires temperatures above 300°C. Toxic
Barium (Ba)	710	610	W, Mo, Ta, Ni, Fe	Metals	Wets refractory metals without alloying. Reacts with most oxides at elevated temperatures
Beryllium (Be)	1283	1230	W, Mo, Ta	C, refractory oxides	Wets refractory metals. Toxic, particularly BeO dust
Bismuth (Bi, Bi <sub>2</sub> )	271	670	W, Mo, Ta, Ni	Oxides, C, metals	Vapors are toxic
Boron (B)	2100 ± 100	2000	.....	C	Deposits from carbon supports are probably not pure boron
Cadmium (Cd)	321	265	W, Mo, Ta, Fe, Ni	Oxides, metals	Film condensation requires high supersaturation. Sublimates. Wall deposits of Cd spoil vacuum system

Uma tabela mais completa é encontrada no site de FI204: "Temperatura e Materiais de Suporte Usados na Evaporação dos Elementos".

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA

### FONTES DE VAPORES

Fontes de vapor tem grande diversificação em seu tamanho, estrutura, materiais usados e métodos de aquecimento. De um modo geral, classificam-se numa das seguintes categorias:

- Fontes de fios e folhas de metal
- Fontes de sublimação
- Fontes de cadinhos cerâmicos e metais refratários
- Fontes por aquecimento por feixe de elétrons
- Fontes de evaporação por flash

#### Fontes de fios e folhas de metal

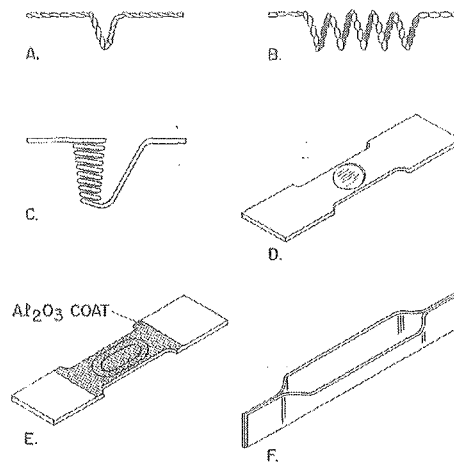


Fig. 13 Wire and metal-foil sources. (A) Hairpin source. (B) Wire helix. (C) Wire basket. (D) Dimpled foil. (E) Dimpled foil with alumina coating. (F) Canoe type.



## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA FONTES DE VAPOR (CONTINUAÇÃO)

### Fonte de sublimação

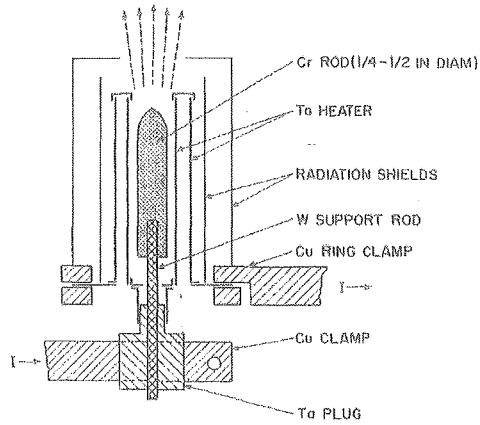


Fig. 14 Chromium sublimation source after Roberts and Via.<sup>14</sup> The electric current flows through the tantalum cylinder (heavy lines).

### Fontes opticamente densas

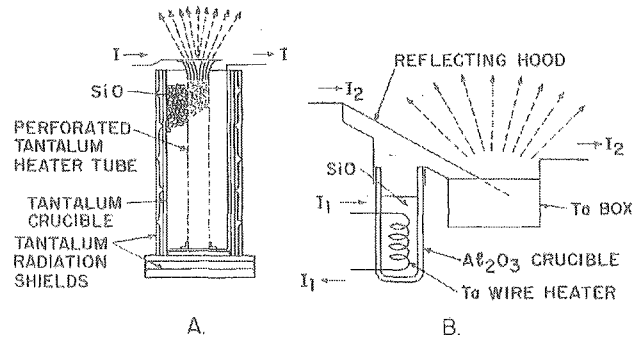


Fig. 35 Optically dense SiO sources. (A) The Drumheller<sup>17</sup> source. (B) Compartmentalized source. (After Vergara, Greenhouse, and Nicholas.<sup>18</sup>)

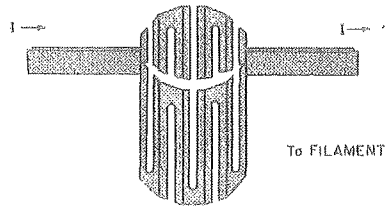


Fig. 16 Molybdenum crucible source with meandering tantalum sheet filament.

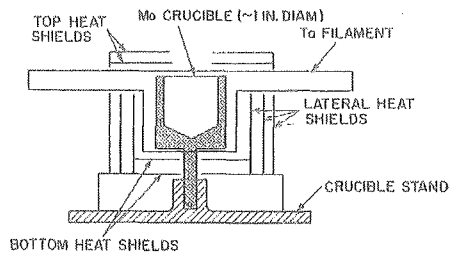


Fig. 17 Oxide crucible with wire-coil heater.

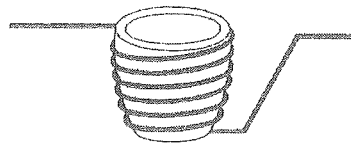


Fig. 18 Oxide crucible with wire-coil heater.

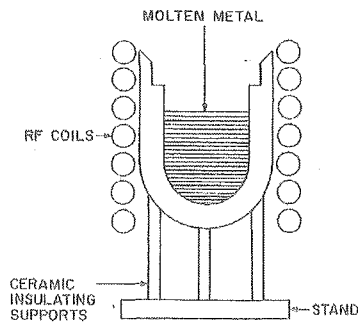


Fig. 19 RF heated aluminum source with boron nitride-titanium diboride crucible. (After Ames, Kaplan, and Roland.<sup>37</sup>)

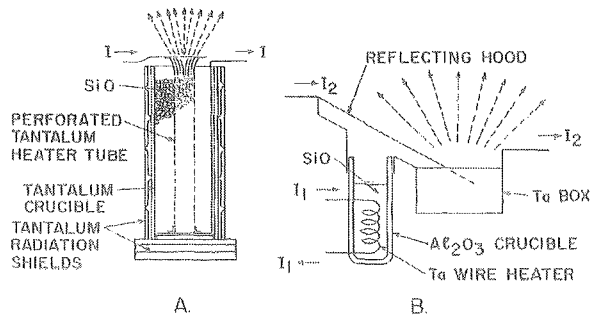


Fig. 20 Optically dense SiO sources. (A) The Drumheller<sup>17</sup> source. (B) Compartmentalized source. (After Vergara, Greenhouse, and Nicholas.<sup>29</sup>)

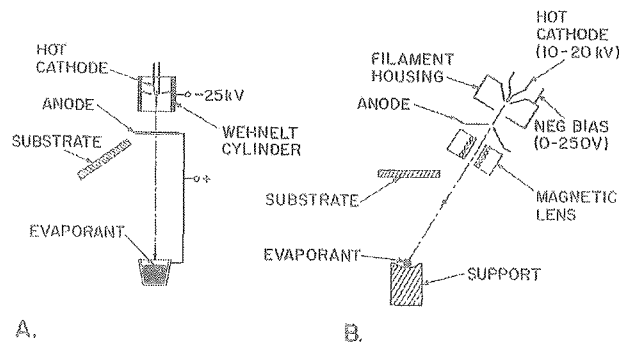


Fig. 22 Self-accelerated electron guns. (A) Electrostatically focused. (Reichel and Mueller.<sup>102</sup>) (B) Electrostatically and magnetically focused. (Deaton and Greens.<sup>103</sup>)

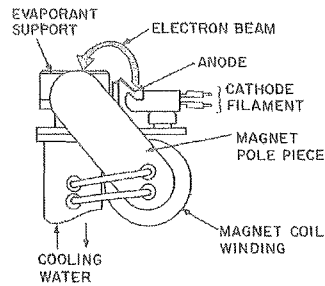


Fig. 23 Bent-beam electron gun with water-cooled evaporant support. (With permission of Temescal Metallurgical Co., Berkeley, Calif.)

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA FONTES DE VAPOR (CONTINUAÇÃO)

### Fontes de evaporação por flash

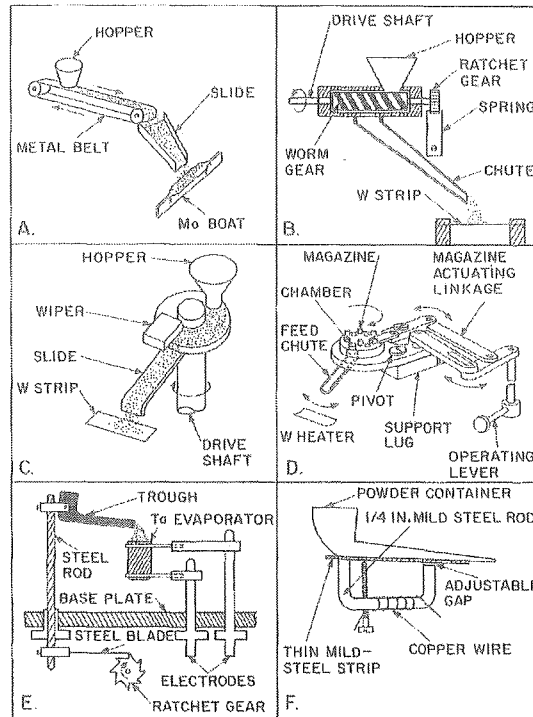


Fig. 42 Flash-evaporation mechanisms. (A) Belt feeder. (Harris and Siegel,<sup>255</sup>) (B) Worm-drive feeder with mechanical vibrator. (Himes, Stout, and Thun,<sup>215</sup> Braun and Lood,<sup>252</sup>) (C) Disk feeder. (Beam and Takahashi,<sup>255</sup>) (D) Disk magazine feeder. (Marshall, Atlas, and Putner,<sup>248</sup>) (E) Mechanically vibrated trough and cylindrical source. (Richards,<sup>245</sup>) (F) Electromagnetically vibrated powder dispenser. (Campbell and Hendry,<sup>259</sup>)

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA EVAPORAÇÃO POR DUAS FONTES

Na deposição por evaporação dissociativa de um composto, a taxa de condensação não é a mesma do que a razão entre as pressões de equilíbrio das espécies dissociadas, mas é também determinada pela temperatura do substrato. Este problema pode ser contornado com o método de evaporação por duas fontes conforme esquematizado na figura. Esta modalidade de deposição é semelhante à deposição reativa, onde a temperatura do substrato controla a taxa de condensação que, em princípio, não é a mesma para cada espécie que incide no substrato. Além disso, uma outra condição para a síntese do filme de um composto que chamaremos AB, é que, na temperatura de substrato do processo, as pressões de saturação de A e de B sobre AB, sejam menores que as pressões de saturação de A e de B sobre os elementos puros. Essa condição é satisfeita, por exemplo, para a deposição de CdSe, conforme mostra o gráfico do slide seguinte.

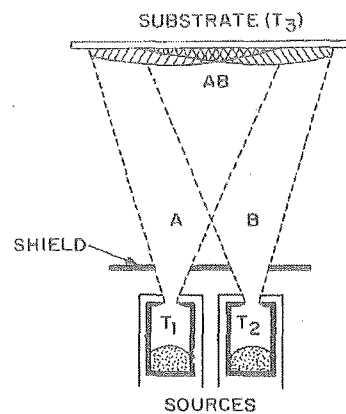


Fig. 39 Two-source evaporation arrangement yielding variable film composition.

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA EVAPORAÇÃO POR DUAS FONTES (CONTINUAÇÃO)

Gráfico de pressões de vapor de equilíbrio de Cd e Se<sub>2</sub> sobre o composto.

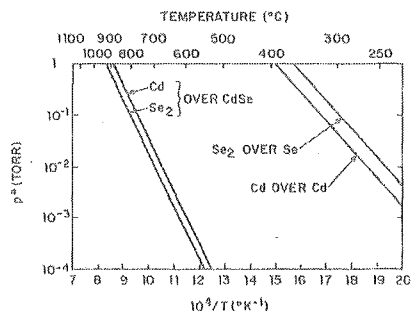


Fig. 40 Equilibrium vapor pressures of Cd and Se<sub>2</sub> over the compound (Burnister and Stevenson<sup>132</sup>) and over the pure elements (Loniq<sup>13</sup>).

### Tabela de evaporação por duas fontes

TABLE 14 Two-source Evaporation, Experimental Conditions, and Types of Films Obtained

Evaporated constituents	Evaporation conditions and method of control	Substrate temp., °C	Films obtained	References
Alloy and Multiphase Films				
Cu + Ni	Sequential evaporation	Low	Stratified films. Annealing at 200°C yields two-phase alloy films	241
Cu, Ag, Au, Mg, Sn, Fe, Co	Simultaneous evaporation from two sources. Ionization-rate monitor control, ±1%	-193	Binary alloy films of metastable structures	242
Cu, Ag, Au, Al, Ni, and others	Simultaneous evaporation from two sources. Rates adjusted by varying source temperatures	25-600	Binary alloy films of varying composition and structure	243
Ni + Fe	Two wire-wound sources, evaporation rates controlled by quartz-crystal oscillator	300	Permalloy films. $d' \approx 10 \text{ \AA s}^{-1}$	238
Nb + Sn	Two sources, rates monitored by particle impingement-rate monitor. Impingement ratio $N_{\text{Sn}}/N_{\text{Nb}} \approx 3$	25-700	Superconducting Nb <sub>3</sub> Sn films. $d' \approx 2 \text{ \AA s}^{-1}$ , $\kappa_s \approx 1$	243
V, Nb + Si, Sn	Two electron-gun sources, rates monitored by measuring ionization current	.....	Superconducting films of approx composition Nb <sub>3</sub> Sn and V <sub>3</sub> Si	237
ZnS + LiF	Two sources, rates monitored by a microbalance. Variable impingement ratios	30-40	Mixed dielectric films of different composition. $d' \approx 10-30 \text{ \AA s}^{-1}$	244
Al, Cr + SiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub>	Two-source evaporation with ionization-rate monitor control (±) 3%	25-300	Al-SiO <sub>2</sub> , Au-MgF <sub>2</sub> , Cr-SiO <sub>2</sub> , and Cr-MgF <sub>2</sub> resistor films of different compositions	255
Cr + SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> source at 1300°C, Cr source at 1600°C. Impingement ratio varied with location on substrate	400	High-resistivity Cr-SiO <sub>2</sub> films of variable composition	246

Ver tabela mais completa no site de FI204 denominada "Tabela para Evaporação com Duas Fontes".

## DEPOSIÇÃO DE FILMES POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA EVAPORAÇÃO REATIVA (CONTINUAÇÃO)

Tabela de evaporação reativa de alguns óxidos metálicos

TABLE 13 Reactive Evaporation of Metal Oxides

Deposition process	Oxygen pressure, Torr	Deposition rate, Å sec <sup>-1</sup>	Substrate temp, °C	Comments on film properties	References
2Al(g) + 3/2O <sub>2</sub> = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	5 × 10 <sup>-4</sup>	.....	.....	50-Å-thick pinhole-free films of 10 <sup>8</sup> ohms cm <sup>-1</sup> dc resistance	223
	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	4-5	.....	.....	224
	2 × 10 <sup>-4</sup> -5 × 10 <sup>-3</sup>	~1	400-600	Epitaxial Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> films on sapphire at pO <sub>2</sub> ≤ 10 <sup>-3</sup> Torr	225
2Cr(g) + 3/2O <sub>2</sub> = Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	2 × 10 <sup>-3</sup>	~2	300-400	Dielectric films of poor crystallinity	226
	~10 <sup>-3</sup>	~1	25	Film density approaches that of bulk Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	211
2Fe(g) + 3/2O <sub>2</sub> = Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-2</sup>	.....	.....	Nearly amorphous Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> films	226
2Cu(g) + 3/2O <sub>2</sub> = Cu <sub>2</sub> O(s)	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-2</sup>	.....	.....	Cu <sub>2</sub> O films converted into Cu <sub>3</sub> films by exposure to H <sub>2</sub> vapor	227
SiO(g) + 3/2O <sub>2</sub> = SiO <sub>2</sub> (s)	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-1</sup>	.....	-195 to 600	Absorption coefficient is a function of Si:O ratio in films	228, 229
	9 × 10 <sup>-3</sup>	4.5	Up to 350°C	Essentially SiO <sub>2</sub> films without absorption of visible light	174
	10 <sup>-4</sup>	5	25	O <sub>2</sub> :Si impingement ratio must be about 20 to obtain SiO <sub>2</sub> films	318, 219
	2 × 10 <sup>-4</sup> -2 × 10 <sup>-1</sup>	10 (10)	.....	Film composition depends only on the O <sub>2</sub> :Si impingement ratio. This must be ~10 for SiO <sub>2</sub>	220
2Ta(g) + 3/2O <sub>2</sub> = Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-2</sup>	~2	700-900	Epitaxial Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> films on sapphire and CaF <sub>2</sub> substrates	222
TiO(g) + 3/2O <sub>2</sub> = TiO <sub>2</sub> (s)	~10 <sup>-4</sup>	.....	300	Hardness and refractive index of films suffer if pO <sub>2</sub> > 10 <sup>-3</sup> Torr	215
2In(g) + Ti(g) + 3/2O <sub>2</sub> = In <sub>2</sub> TiO <sub>6</sub> (s)	10 <sup>-2</sup>	2-8	770-1025	Films on polished Ti-1% substrates had dielectric constants up to 1.33h	221

Razão O/Si para evaporação reativa a partir de Si e SiO. Pontos o e x determinados experimentalmente. Curvas contínuas: calculadas pelas Eqs. 73a e 73b (ver próximo slide).

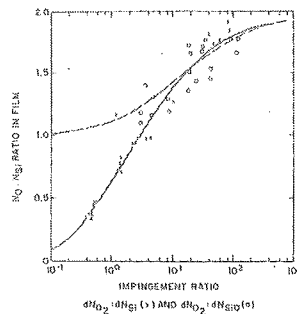


Fig. 17 Oxygen-to-silicon ratio in reactively evaporated films as determined experimentally (points) and calculated from Eqs. (73a) and (73b) (curves). (After Hiltz.<sup>112</sup>)

## DEPOSIÇÃO POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA EVAPORAÇÃO REATIVA

DEPOSIÇÃO DE ÓXIDO DE SILÍCIO [Resumo do artigo de E. Ritter (ver no site de FI204)]

Óxido de silício não estequiométrico,  $\text{SiO}_x$ , pode ser depositado a partir de fontes de Si e de monóxido de silício, SiO, numa atmosfera de  $\text{O}_2$ . A razão entre o número de átomos de O e Si no filme,  $N_{\text{O}}/N_{\text{Si}}$ , é controlada pela pressão parcial de  $\text{O}_2$  na câmara de deposição.

De acordo com Trapnell<sup>9</sup> o número de moléculas de  $\text{O}_2$  quimi sorvidas é

$$n_{\text{O}_2}^* = n_{\text{O}_2} (1 - \theta)^2 \frac{z}{z - \theta} \sigma \cdot \exp -E/RT, \quad (1)$$

$n_{\text{O}_2}^*$  = número de moléculas quimi sorvidas por unidade de área e de tempo

$\theta$  = cobertura

$z$  = número de sítios mais próximos

$\sigma$  = coeficiente de condensação

$E$  = energia de ativação para quimi sorção

$R$  = constante universal dos gases

$T$  = temperatura absoluta

O estado de oxidação do filme é dado pelo número de moléculas de  $\text{O}_2$  quimi sorvidas e unidades Si e SiO condensadas:

$$N_{\text{O}}/N_{\text{Si}} = 2n_{\text{O}_2}^*/n_{\text{Si}} \quad (2a)$$

and

$$N_{\text{O}}/N_{\text{Si}} = (2n_{\text{O}_2}^*/n_{\text{SiO}}) + 1. \quad (2b)$$

Inserting of Eq. (1) in Eqs. (2a) and (2b) results in

$$N_{\text{O}}/N_{\text{Si}} = \frac{2n_{\text{O}_2}}{n_{\text{Si}}} (1 - \theta)^2 \frac{z}{z - \theta} \sigma \cdot \exp -E/RT \quad (3a)$$

and

$$N_{\text{O}}/N_{\text{Si}} = \frac{2n_{\text{O}_2}}{n_{\text{SiO}}} (1 - \theta)^2 \frac{z}{z - \theta} \sigma (\exp -E/RT) + 1. \quad (3b)$$

As seguintes considerações foram feitas:

- a cobertura máxima não pode exceder a composição química de um filme completamente oxidado;
- a cobertura  $\theta = 1$  corresponde a 2 átomos de oxigênio para 1 átomo de Si;
- para SiO,  $\theta = 0,5$ ;
- para  $z$ , o valor 4 foi escolhido;

O produto  $\sigma \exp[-E/RT]$  foi calculado a partir dos dados experimentais; o valor de 0,6 para Si e 0,2 para SiO deram o melhor resultado.



## DEPOSIÇÃO POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA EVAPORAÇÃO REATIVA (CONTINUAÇÃO)

DEPOSIÇÃO DE ÓXIDO DE SILÍCIO [Resumo do artigo de E. Ritter (ver no site de FI204)]

Na Fig 2 são mostrados os resultados experimentais e as curvas calculadas pelas equações do slide anterior.

Evaporando com uma pressão parcial de  $O_2$ , uma taxa de 0,5 nm/s foi obtida.

Substrato mantido à temperatura ambiente.

Fica evidente que para a reação, um excesso de  $O_2$  é necessário. Por exemplo: um fator de 20 para sintetizar o filme de  $Si_2O_3$ .

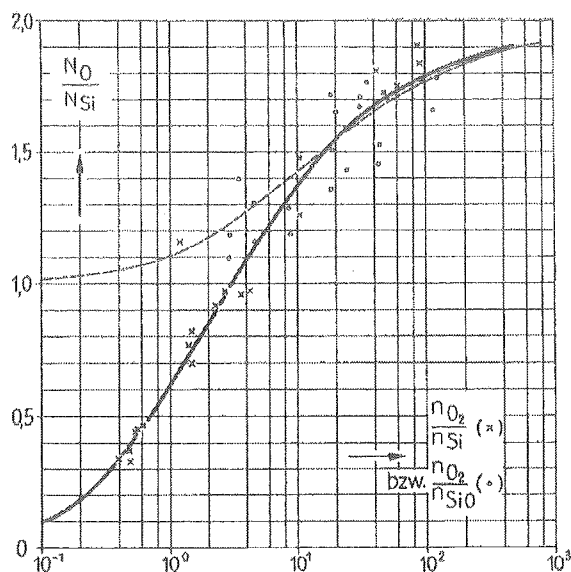


FIGURE 2. Dependence of state of oxidation of Si films (x) and SiO films (o) on the ratio of oxygen molecules to SiO molecules or Si atoms impinging simultaneously on the substrate. The curves are calculated using Eqs. (3a) and (3b).