

Curs 1

NOȚIUNI GENERALE PRIVIND STRUCTURA MATERIALELOR UTILIZATE ÎN PROCESUL DE DEPUNERE

Stările de agregare ale substanței

Substanțele sunt alcătuite dintr-un număr mare de molecule sau atomi și se pot găsi sub formă de elemente sau compuși chimici.

Elementul chimic - substanță pură, care conține un singur fel de atomi.

Compus chimic - substanță complexă, care conține două sau mai multe feluri de atomi. Numărul și tipul atomilor dintr-o moleculă a unui compus chimic sunt date de formule chimice (H_2O ; CO_2).

În funcție de felul particulelor care compun substanțele și natura legăturilor care le unesc, substanțele se pot clasifica în:

- - ionice;
- - atomice (covalente);
- - metalice;
- - moleculare (polare sau nepolare).

Între particulele care compun primele trei categorii de substanțe se stabilesc interacțiuni puternice, iar în cazul substanțelor moleculare, interacțiunile sunt slabe fiind forțe de coeziune Van der Waals și cel mult legături de hidrogen suplimentare.

Cele patru categorii de substanțe se manifestă specific numai în stări condensate (lichidă și solidă), deoarece în stare gazoasă toate substanțele sunt formate din molecule mono sau poliatomice, între care interacțiunile sunt slabe.

În condiții energetice normale (273K, 1atm.) substanțele pot exista în trei stări de agregare: solidă, lichidă și gazoasă. Prin modificarea temperaturii și presiunii, substanțele pot fi aduse în oricare din aceste stări, cât și în a patra stare, plasma, dacă nu suferă modificări chimice. Fiecare stare se caracterizează după **mișcarea și interacțiunea particulelor** constitutive respectiv după **gradul de omogenizare al acestora** în funcție de energia lor cinetică și potențială.

Energia cinetică - este implicată în agitația termică a particulelor și are tendința de a dispersa substanțele.

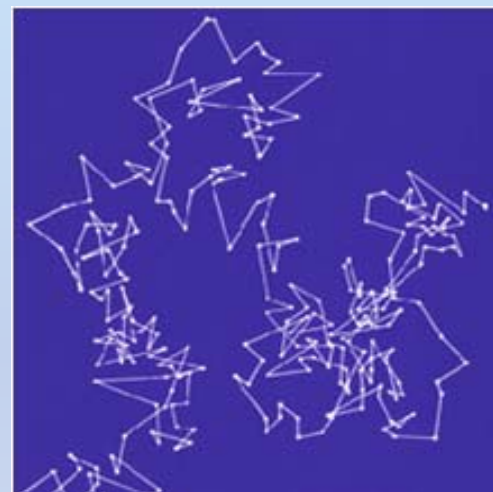
Energia potențială - realizează coeziunea substanțelor și realizează condensarea lor.

Acțiunea celor două tendințe este importantă pentru starea de agregare a substanțelor, deoarece rezultanta lor conduce fie la **ordonarea și atragerea particulelor** fie la **dezordinea și îndepărtarea acestora**.

Starea de **ordonare perfectă** a particulelor se găsește în **cristalul ideal** iar **dezordinea perfectă** corespunde **gazului ideal**.

Starea gazoasă - se caracterizează prin interacțiuni foarte slabe între atomii sau moleculele componente, așa cum se deduce din densitatea lor cât și din valorile temperaturilor care caracterizează schimbarea stărilor de agregare.

Starea gazoasă se caracterizează prin **omogenitate**; atomii sau moleculele se găsesc într-o stare de dezordine avansată, sunt la distanțe mari iar interacțiunile dintre aceste particule sunt slabe. Gazele iau forma vasului în care sunt introduse. Starea unui gaz, conținut într-o incintă, este definită cunoscând volumul incintei, presiunea exercitată de gaz pe pereții incintei și temperatura gazului - parametrii de stare.



Starea gazoasă

nu au formă proprie;
nu au volum propriu

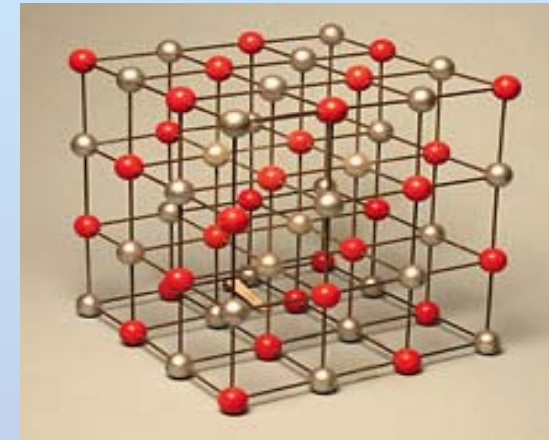
Starea lichidă – stare de agregare stabilă a materiei cuprinsă între limita de stabilitate a stării solide și cea a stării gazoase, pentru o anumită temperatură și presiune. Starea lichidă se obține prin răcirea unor gaze (condensare) sau prin încălzire peste temperatura de topire a unor solide.



Starea solidă - starea cea mai condensată a materiei datorită forțelor de coeziune puternice, care leagă și apropie particulele atât de mult, încât, pozițiile lor devin fixe și translațiile lor imposibile. Deci, particulele sunt “fixate”, ele putând executa doar mișcări de oscilație (vibrație) în jurul unor poziții fixe numite *puncte de echilibru* în care energia particulelor este minimă.

Solidele reprezintă în general, starea cea mai compactă, cu densitatea cea mai mare și energia particulelor cea mai mică. Din această cauză, substanțele în stare solidă au formă și volum propriu, au densitate mare și presiune de vapori minimă.

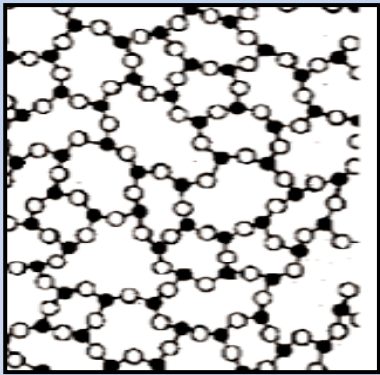
În funcție de gradul de ordonare al particulelor, substanțele solide pot avea formă *amorfă* sau *cristalină*.



Starea solidă
au formă proprie;
au volum propriu

Starea amorfă (starea sticloasă sau vitroasă) – are un grad maxim de dezordonare în distribuția particulelor în solid și se recunoaște după următoarele caracteristici macroscopice:

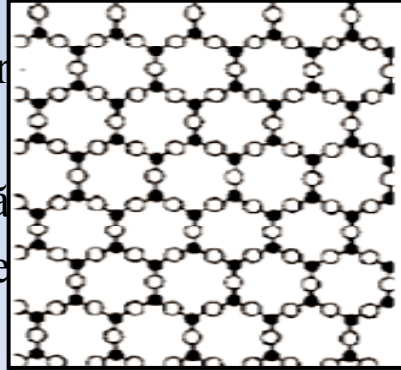
- spărtura este concoidală, cu suprafețe netede;
- izotropia proprietăților fizice (identice în toate direcțiile);
- nu au puncte de topire fixe, ci mai întâi se înmoaie, topirea făcându-se într-un interval de temperatură.

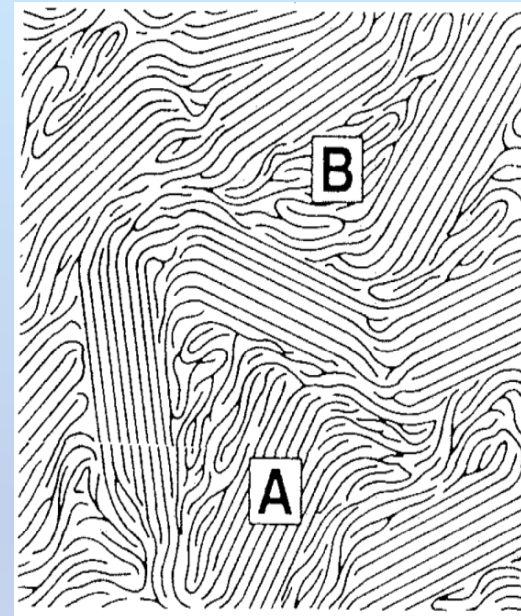
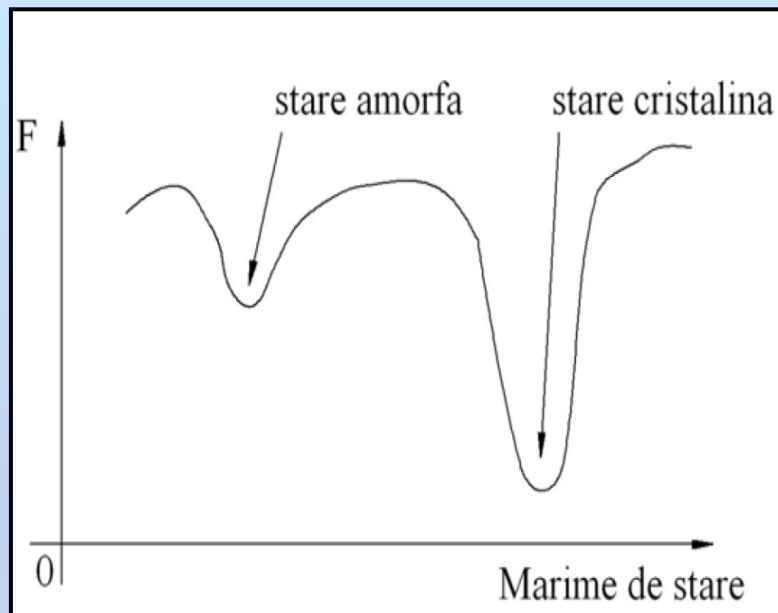
Solide amorfe	
<ul style="list-style-type: none">➤ nu au o simetrie de aranjare a particulelor;➤ dispunere: haotică a particulelor componente în tot volumul corpului;➤ ordine locală;➤ dispunerea este asemănătoare cu cea a particulelor în lichide, dar în corpurile amorfe au o mobilitate mult mai mică (sticla).	

Starea cristalină - grad înalt de ordonare al particulelor, după forme geometrice regulate, fiind cele mai sărace în energie și deci cele mai stabile.

Substanțele cristaline au următoarele **caracteristici macroscopice**:

- spărtura are suprafețe neregulate, pe care se disting fețe ale cristalelor;
- prezintă anizotropia proprietăților fizice, care variază cu direcția în cristal (cu excepția cristalelor cubice);
- trecerea din starea solidă în starea lichidă se face la o anumită temperatură, constantă, numită **temperatură de topire**.

Solide cristaline	
<ul style="list-style-type: none">➤ simetrie de aranjare a atomilor;➤ dispunere: regulată, continuă și periodică a particulelor în cristale;➤ proprietăți: - anizotropie (substanța prezintă caracteristici fizice variate în funcție de direcția de măsurare și de observare);➤ punct de topire bine determinat.	



Nivel microscopic

Corpuri cristaline: ordine locală, ordine la distanță

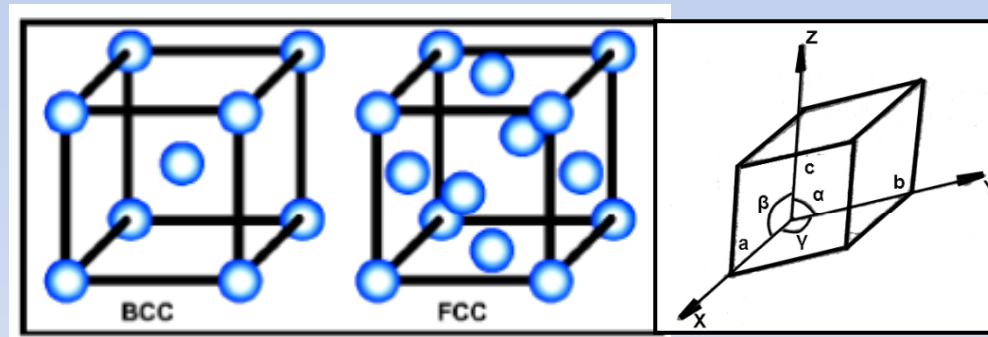
Corpuri amorfe: ordine locală, dezordine la distanță

Corpuri parțial cristaline: regiuni amorfe (B) și regiuni cristaline (A)

În starea solidă cristalină, substanțele sunt caracterizate prin:

- formă cristalină; densitate; duritate; culoare; solubilitate; coeficient de elasticitate; indice de refracție; căldură specifică; presiune de vapori; moment magnetic; spectru de absorbție; proprietăți chimice

Solidele cristaline se deosebesc între ele prin forma geometrică după care se aranjează particulele în cristal. Locul ocupat de o particulă se numește **nod**. Numărul minim de noduri, care reproduce forma geometrică după care se aranjează particulele în cristal se numește poliedru elementar sau **celulă elementară**.



Celule elementare
BCC – bază centrată; FCC – fețe centrate

Pentru caracterizarea formei celulei elementare, se folosesc trei categorii de elemente:

- fețele plane - care mărginesc poliedrul;
- muchiile - se formează la întretăierea fețelor;
- colțurile - se formează la întretăierea muchiilor.

Repetarea regulată în spațiu a acestor elemente ale formei poliedrice poartă numele de **simetria cristalului**.

Pentru deosebirea cristalelor după simetria lor, se folosesc elementele de simetrie: **axa de simetrie, planul de simetrie și centrul de simetrie**.

Conform principiilor geometriei sunt posibile 32 combinații ale elementelor de simetrie, deci vom avea 32 de clase de simetrie posibile, formând **14 tipuri de rețele Bravais**, respectiv **7 sisteme cristalografice**, care se deosebesc între ele prin următoarele caracteristici:

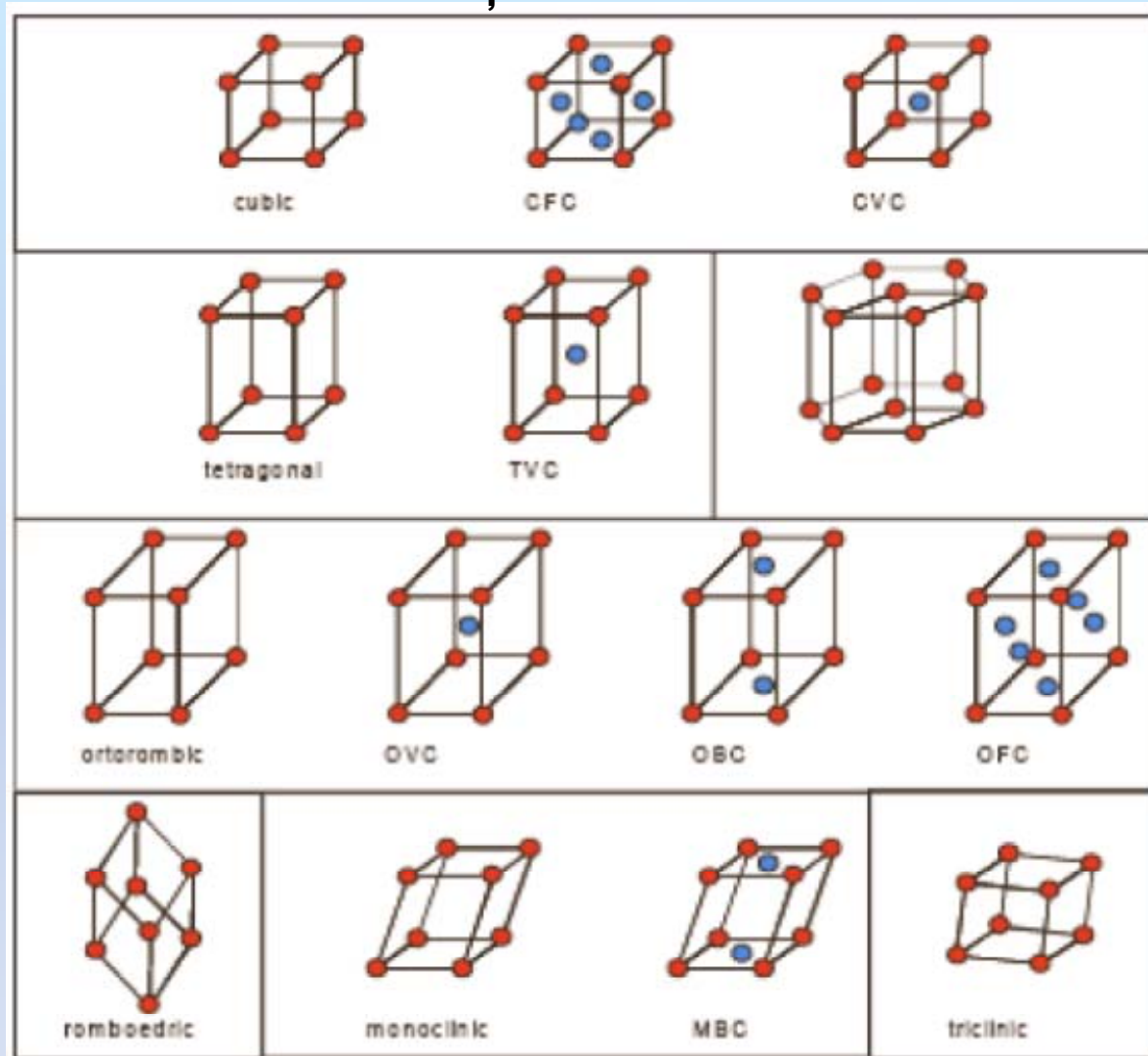
- unghiurile dintre axele cristalografice (paralele cu muchiile și fețele cristalului);
- interceptele - adică distanțele de la originea axelor cristalografice și locul în care axele sunt tăiate de o față.

Sisteme cristalografice

Nr. crt.	Sistem	Numar retele	Simbol retea	Valori, axe si unghiuri
0	1	2	3	4
1	Triclinic	1	<i>P</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
2	Monoclinic	2	<i>P, BCC</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
3	Ortorombic	4	<i>P, BCC, I, FCC</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4	Tetragonal	2	<i>P, I</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5	Cubic	3	<i>P, I, FCC</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6	Trigonal	1	<i>R</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
7	Hexagonal	1	<i>P</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 120^\circ$

P- celule elementare primitive; BCC – celule elementare cu bază centrată; I – celule elementare cu volum centrat; FCC – celule elementare cu fețe centrate.

Rețele Bravais



CFC- cubic fețe centrate; CVC – cubic volum centrat; TVC – tetragonal volum centrat;
 OVC – ortorombic volum centrat; OBC – ortorombic bază centrată; OFC – ortorombic fețe
 centrate; MBC – monoclinic bază centrată

Indicii Miller

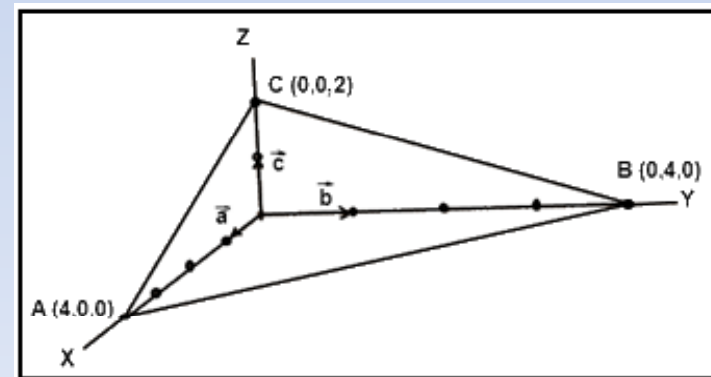
Planul cristalografic – planul determinat de trei noduri ale rețelei cristaline. Identificarea acestora se face cu ajutorul indicilor Miller (h, k, l) care se determină după o procedură în trei pași:

- Se determină intersecțiile planului cu cele trei axe cristalografice. Dacă planul trece prin origine, deci toate intersecțiile sunt zero, atunci trebuie să se aleagă un plan paralel cu acesta, din aceeași familie de plane, care să nu treacă prin origine;
- Se calculează inversele numerelor obținute;
- Dacă prin inversare se obțin valori fracționare, se multiplică rezultatul cu c.m.m.m.c pentru a ajunge la trei numere întregi, prime între ele:
 1. (hkl) descrie un plan;
 2. (hkl) descrie o familie de plane;
 3. Indicii pot să fie pozitivi sau negativi, după cum intersecția a avut loc în partea pozitivă sau negativă a axei.

Exemplu:

- Intersecția cu axele: 4, 4, 2;
- Inversele: $1/4, 1/4, 1/2$;
- c.m.m.m.c = 4;

Deci multiplicăm cu 4 și obținem (112) = indicii Miller ai planului din figură.

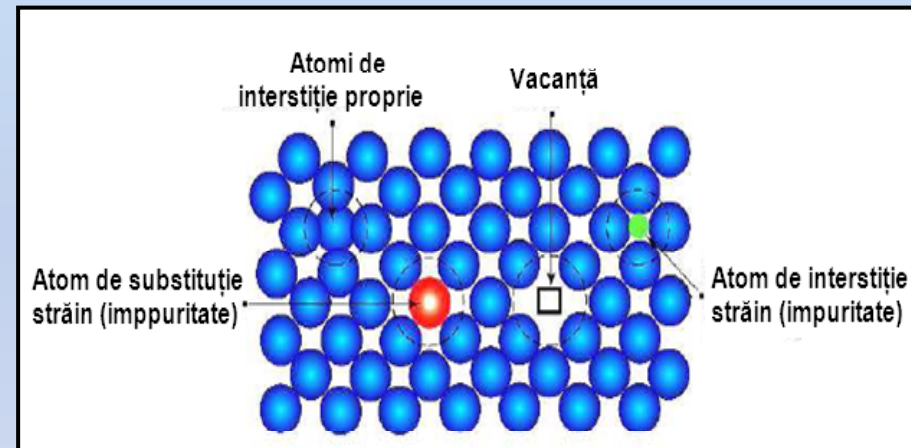


Defecte ale rețelelor cristaline

Rețelele cristaline pot prezenta defecte structurale, defecte chimice și defecte dinamice. Defectele structurale pot fi clasificate astfel:

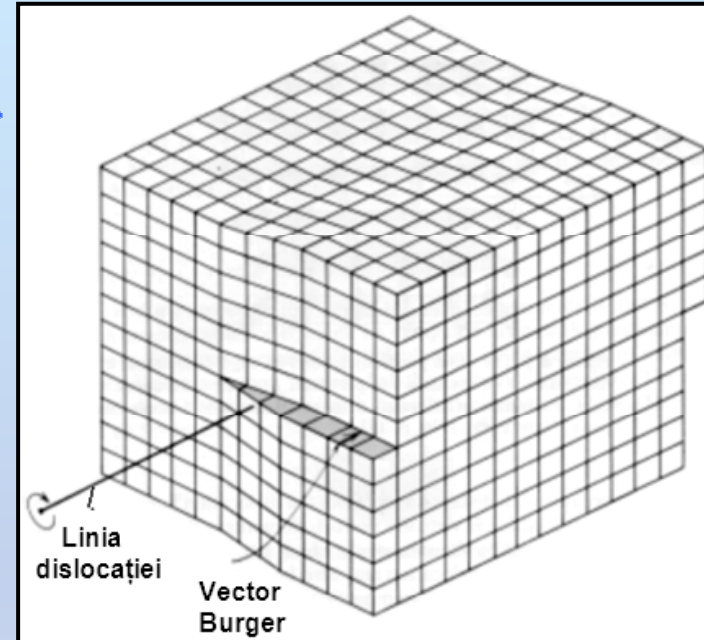
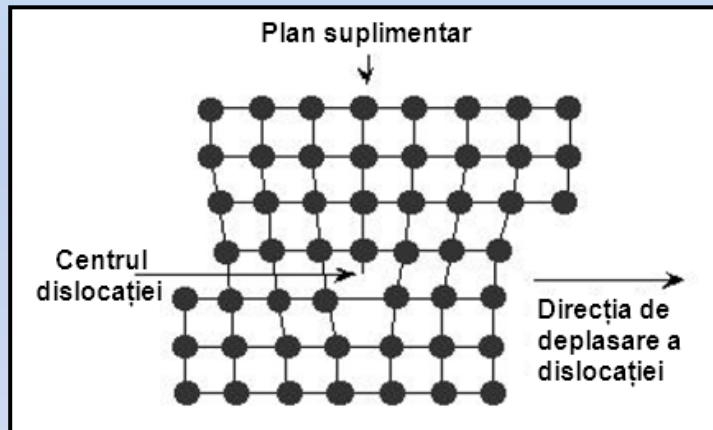
Defecte punctuale (zerodimensionale):

- vacanțe (cel mai des întâlnite în peliculele subțiri);
- particula interstițială;
- particula de impuritate (interstițială, de substituție).

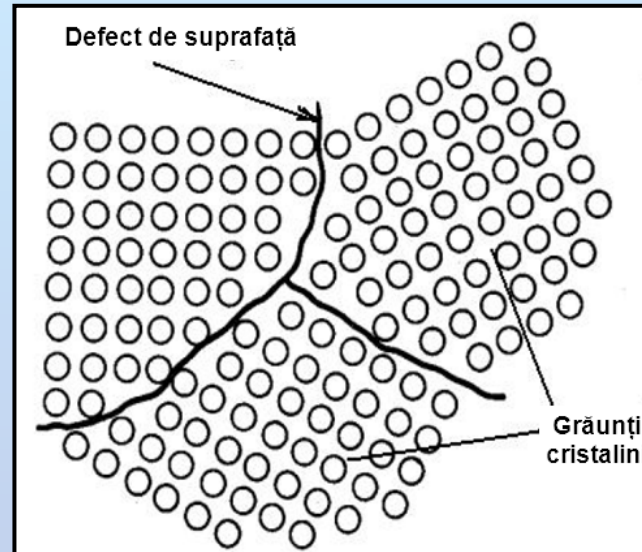


Defecte liniare (unidimensionale):

- dislocații;
- de tip șurub (elicoidal);
- de tip muchie.



Defecte de suprafață (bidimensionale):



Defecte de volum (tridimensionale):

- cavități;
- incluziuni de corpuri străine;
- fisuri.

Legături chimice în solide

Legătura chimică este forța care menține împreună atomii în molecule. Aceasta:

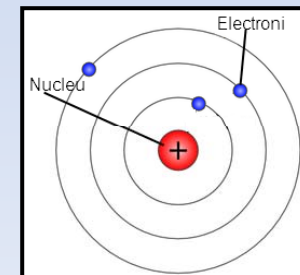
- determină structura și proprietățile substanțelor;
- este determinată de învelișul electronic exterior al atomilor.

Atomii nu sunt stabili în stare liberă, având învelișuri atomice incomplete în starea fundamentală – ei au tendința de a se lega între ei. **Procesul de combinare a atomilor duce la formarea legăturilor chimice care are loc spontan, cu degajare de energie.**

Starea finală – molecula, macromolecula sau rețeaua este mai stabilă decât atomii liberi și are energie mai mică. Formarea legăturilor chimice este consecința a două fenomene:

- stabilitatea deosebită a configurației de gaz nobil a atomilor;
- tendința atomilor de a-și ocupa cât mai complet orbitalele vacante.

Toate legăturile chimice implică electroni. Electronii sunt mai stabili dacă nu au paturi electronice parțial ocupate.



Legătura metalică

În cazul în care într-o pătură a unui atom sunt doar câțiva electroni aceștia vor avea tendința de a se desprinde de atom pentru a goli pătura:

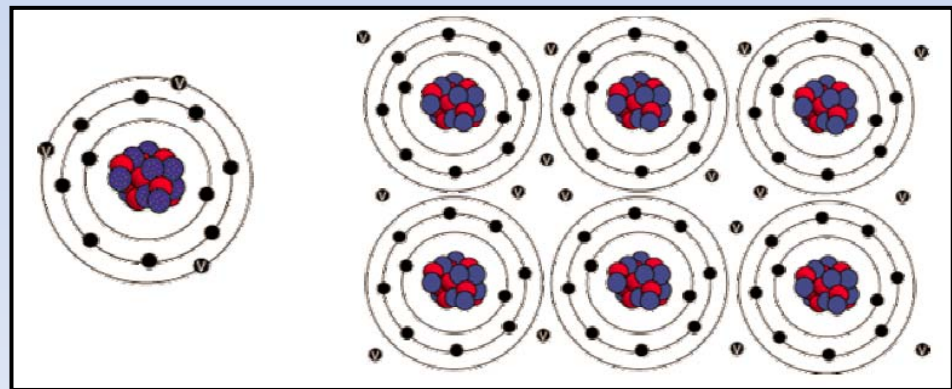
- aceste elemente sunt **metale**;
- legăturile formate de aceste elemente se numesc legături metalice.

Exemplu: Al

Caracteristici

- bune conducătoare de căldură și electricitate;
- sunt opace;
- ductile în general.

În cazul în care un atom are o pătură aproape plină, el va căuta electroni ca să o umple. Aceste elemente sunt cunoscute ca **nemetale**.



Legătura covalentă

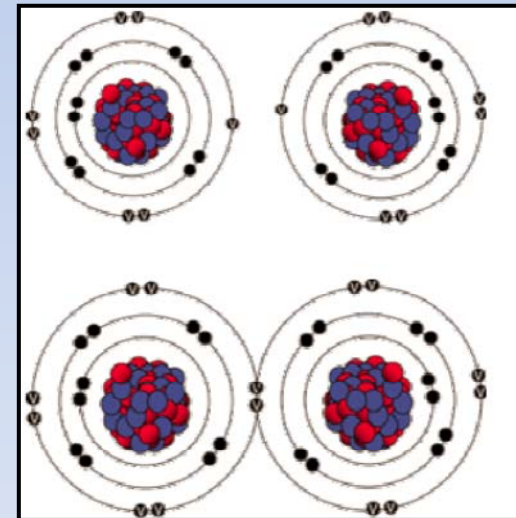
Legătura dintre doi atomi nemetalici este de obicei legătură covalentă. Acești atomi pun în comun electroni pentru a-și complete paturile.

- electronii puși în comun pot proveni de la atomi de același tip sau de la atomi diferiți;
- legătura între atomii care formează molecula este puternică;
- legăturile dintre molecule sunt de obicei slabe (excepție diamantul).

Exemplu: Cl

Caracteristici

- puncte de topire și fierbere scăzute (cu excepții);
- dure;
- casante (mai ușor se sparg decât se deformează);
- uneori transparente;
- izolatoare



Legătura ionică

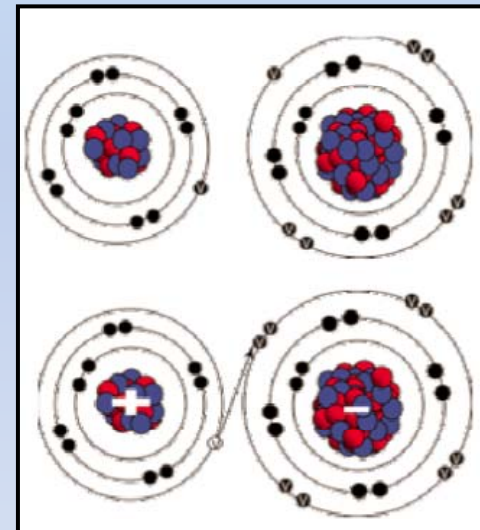
Se realizează între particule încărcate electric (atomi sau grupuri de atomi prin ionizare);

- la formarea legăturii participă un **metal** și un **nemetal** (metalele au 1, 2 sau 3 electroni pe stratul exterior iar nemetalele 5, 6 sau 7 electroni);
- **metalele cedează** electroni iar **nemetalele acceptă** electroni.

Exemplu: NaCl

Caracteristici

- dure;
- izolatoare;
- clivează mai repede decât sa se deformeze



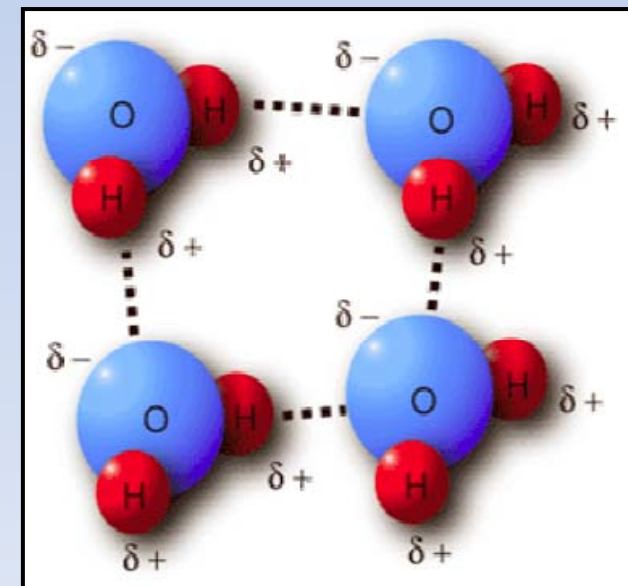
Legătura Van der Waals

- se realizează între molecule în care există legătură covalentă;
- în moleculă legătura e puternică;
- prezența atomilor diferiți în moleculă conduce la polarizarea acesteia;
- între molecule apare o legătură slabă datorită acestei polarizări.

Exemplu: H₂O

Caracteristici

- între legăturile H cu O există un unghi de 104.5°;
- la poziția H apare o polarizare pozitivă iar la O negativă.



Metalele, materialele de bază în depunerile decorative, anticorozive, lubrifiante și de durificare a suprafețelor

În cadrul tehnologiilor avansate, neconvenționale se înscriu și tehnologiile de depunere a straturilor subțiri în vid. Un rol important îl au acoperirile metalurgice cu rol anticoroziv, lubrifiant, decorativ și de durificare.

Straturi subțiri – depuneri (acoperiri) cu rol funcțional cu o grosime mai mică de 10 μm .

Pentru depunerea de straturi subțiri în vid, se utilizează ca materiale de depunere atât substanțe pure simple (elemente chimice din tabelul periodic Mendeleev) cât și sub formă de compuși chimici complecși cu o puritate ridicată.

La procesele de depunere de tip **PVD** (Physical Vapour Depositions), **materialul de depunere se află în stare solidă** (materiale metalice de puritate ridicată 99,4 - 99,999%).

La procesele de depunere de tip **CVD** (Chemical Vapour Depositions), **materialul de depunere se află în stare gazoasă** (compuși complecși anorganici sau organici în amestec cu gaze pure).

Peliclele subțiri depuse prin procese **PVD și CVD** au structuri și compoziții extrem de variate pentru a satisface o gamă cât mai largă de aplicații.

Acoperirile funcționale cu rol de protecție, de lubrefiere sau de durificare, se realizează cu ajutorul aliajelor (compuși metalici).

Aliaj – material metalic obținut prin topire și alcătuit din elemente chimice în care materialul de bază este cel puțin un metal.

În procesele de depunere a straturilor subțiri, aliajele se pot obține prin următoarele metode:

- 1.evaporarea sau pulverizarea de metale pure și depunerea lor simultană la substrat;
- 2.evaporarea sau pulverizarea de substanțe complexe solide, cu păstrarea sau modificarea compoziției acestora;
- 3.procese de evaporare, pulverizare sau placare ionică reactivă;
- 4.depunerea chimică de substanțe complexe gazoase.

Curs 2

STAREA DE VID – MEDIU DE REALIZARE A DEPUNERILOR DE STRATURI SUBȚIRI

Vid (vacuum) - o stare de rarefiere a gazelor dintr-un spațiu tehnologic dat, folosind echipamente specializate de vidare.

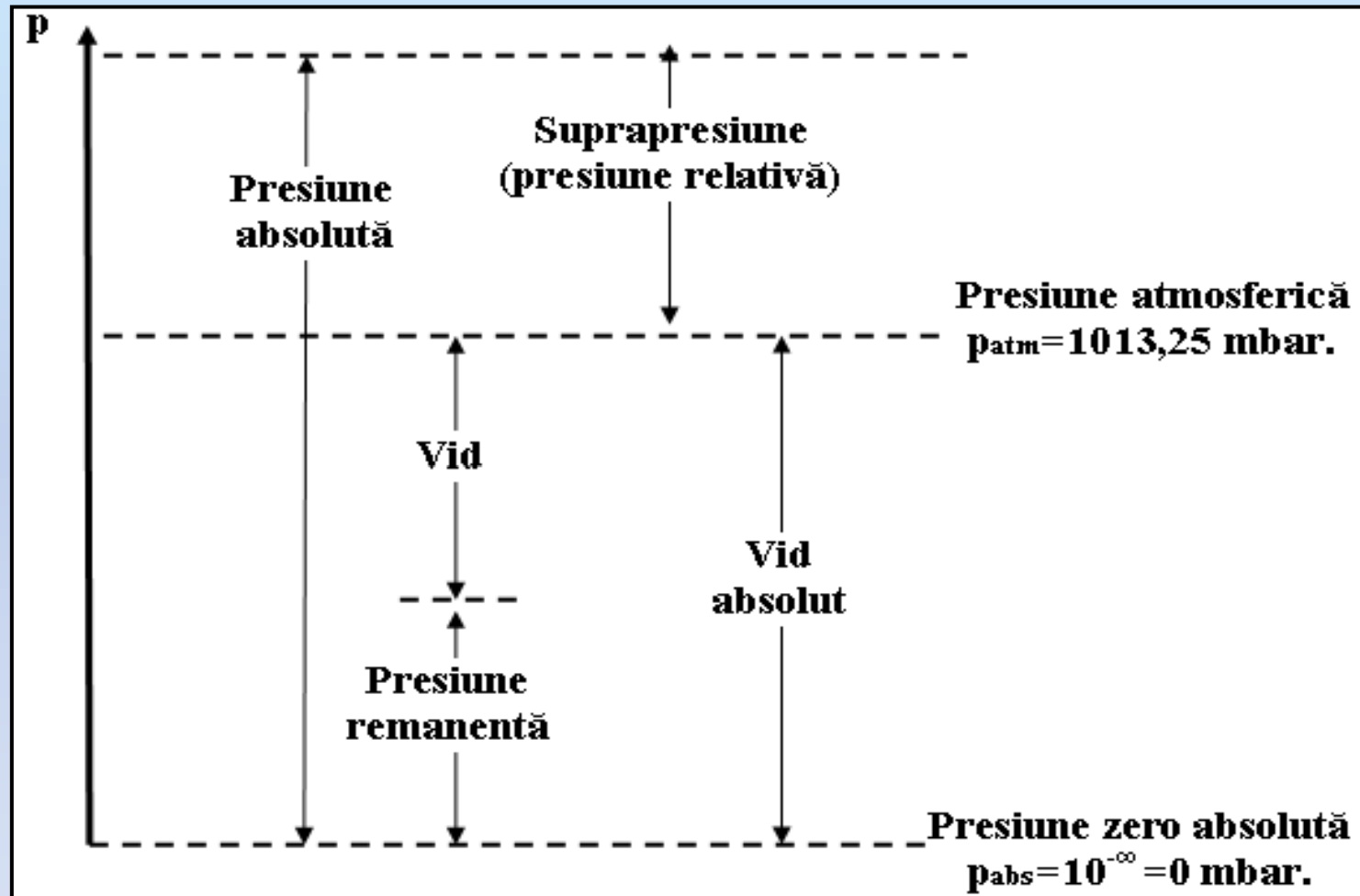
Starea unui gaz conținut într-o incintă ce ocupă în mod uniform întregul volum poate fi definită dacă se cunosc **parametrii de stare ai gazului:**

- presiunea exercitată de gaz pe pereții incintei;
- temperatura gazului;
- volumul incintei.

Presiunea și temperatura gazului sunt explicate în teoria cinetică moleculară prin agitația termică a moleculelor și atomilor. În orice substanță, **moleculele și atomii posedă o agitație termică** care încetează atunci când temperatura substanței scade la 0 absolut. Pentru măsurarea presiunii se folosesc 2 stări de referință:

- presiunea atmosferică;
- presiunea zero, corespunzătoare unui vid absolut caracterizată prin lipsa completă a substanței.

Moduri de exprimare a presiunii



Presiunea absolută – presiunea totală exercitată de gaz asupra pereților vasului măsurată de la un vid absolut.

Presiunea relativă = suprapresiunea = excesul presiunii gazului față de presiunea atmosferică.

Vid = **Presiunea atmosferică** – (minus) **Presiunea remanentă din spațiul tehnologic** (măsurarea vidului se face prin măsurarea presiunii exercitate de gaz și nu prin numărarea moleculelor de gaz din unitatea de volum).

Unitatea de măsură pentru presiune este Pascalul → $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$

Presiunea atmosferică normală = **101325 Pa**.

Corespondența unităților de măsură a vidului

	Pa	mbar	torr	atm.
1Pa	1	10^{-2}	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,87 \cdot 10^{-6}$
1mbar.	10^2	1	0,75	$9,87 \cdot 10^{-4}$
1torr=1 mm Hg	$1,33 \cdot 10^2$	1,33	1	$9,87 \cdot 10^{-3}$
1atm.	$1,01 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^3$	760	1

Clasificarea vidului

- **Vidul grosier:** presiunea (p) = 101325 Pa – 100 Pa;
- **Vidul mediu:** p = 100 Pa – 0,1 Pa (10^{-1} Pa);
- **Vidul înaintat:** p = 10^{-1} Pa – 10^{-5} Pa;
- **Vidul ultraînaintat:** $p < 10^{-5}$ Pa

Exprimarea vidului în procente

$$Vid \% = \frac{p_{atm} - p_v}{p_{atm}} \cdot 100$$

• **pentru un vid cu presiunea** $p_v = 6 \cdot 10^3 = 6000$ Pa – valoarea vidului în procente este:

$$Vid \% = \frac{101325 - 6000}{101325} \cdot 100 = 94\%$$

Temperatura gazelor – măsură a agitației termice

$$W_m = mv_m^2 = \frac{3}{2} \cdot kT \quad [J]$$

W_m - energia cinetică medie a moleculelor;

k - constanta lui Boltzman = $1,38 \cdot 10^{23}$ J/grad;

v_m - viteza medie a moleculelor (m/s);

T - temperatura gazelor (grad).

Ecuția de stare a gazelor perfecte

$$p = n \cdot k \cdot T$$

n – numărul de molecule din unitatea de volum. $n = N/V$.

$$N = \frac{N_A \cdot m}{M}$$

N_A – numărul lui Avogadro = $6,023 \cdot 10^{26}$ molecule/kmol = $6,023 \cdot 10^{23}$ molecule/mol;

m - masa gazului;

M – masa moleculară a gazului.

Deci:

$$p = n \cdot k \cdot T = \frac{N}{V} \cdot kT \rightarrow pV = N \cdot k \cdot T \rightarrow pV = \frac{N_A \cdot m}{M} \cdot kT$$

$N_A \cdot k = R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ J/Kmol}\cdot\text{K} = \text{constanta universală a gazului.}$

Deci:

$$pV = \frac{m}{M} \cdot RT \rightarrow pV = Z \cdot R \cdot T$$

$$pV = Z \cdot R \cdot T$$

Ecuția generală de stare a gazelor perfecte

Z – numărul de moli de gaz.

• pentru 1 kmol de gaz, ecuația de stare a gazului ideal este:

$$pV_0 = RT$$

Legile gazelor perfecte

1. Legea Boyle – Moriotte (transformare izotermă de stare a gazelor)

Într-un proces izoterm ($T = \text{constant}$), produsul între volumul ocupat de gaz și presiunea exercitată de gaz asupra pereților incintei este constant.

$$pV = \text{constant}$$

2. Legea Gay – Lussac (transformare izobară de stare a gazelor)

Dacă se particularizează **ecuația de stare a gazelor** ($pV_0 = RT$) pentru transformări izobare (**$p = \text{constant}$**) se obține:

$$\frac{V}{T} = \text{constant}$$

Experimental se constată că la $p = \text{ct.}$, V variază liniar cu T .

V_0 – volumul la 0°C ;

$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)$$

$$\alpha = \frac{1}{273,15}$$

t – supratemperatura gazului.

3. Legea Charles (transformare izocoră de stare a gazelor)

Dacă se particularizează **ecuația de stare a gazelor** ($pV_0 = RT$) pentru transformări izocore (**$V = \text{constant}$**) se obține:

$$\frac{p}{T} = \text{constant}$$

Experimental se constată că la $V = \text{ct.}$, p variază liniar cu T .

$$p = p_0 \cdot (1 + \beta \cdot t)$$

p_0 – presiunea gazului la 0°C ;

$$\beta = \frac{1}{273,15}$$

4. **Legea Avogadro** (numărul de molecule de gaz care se găsesc într-un volum dat)

În volume egale de gaze, aflate în condiții identice de presiune și temperatură, se găsește un număr identic de molecule.

Volumul oricărui mol de gaz (V_M) are în condiții de presiune și temperatură normală aceeași valoare.

$$V_M = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{8,31 \cdot 10^3 \text{ (J/kmol K)} \cdot 273,15 \text{ (K)}}{1,01 \cdot 10^5 \text{ (N/m}^2\text{)}} = 22,42 \cdot 10^{-3} \text{ (m}^3\text{)}$$
$$= 22,42 \text{ (dm}^3\text{)} = 22,42 \text{ (litri)}$$

Numărul lui Loschmidt

$$n = \frac{N_A}{V_M} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ (molecule/mol)}}{22,42 \text{ (dm}^3\text{/mol)}} = 2,69 \cdot 10^{22} \text{ (molecule/dm}^3\text{)}$$

5. Legea lui Dalton (presiunile parțiale ale unui amestec de gaze)

Presiunea totală, exercitată de un amestec de gaze pe pereții unei incinte, este egală cu suma presiunilor parțiale exercitate pe pereții incintei de către fiecare din componentele sale, dacă s-ar găsi în mod separat în incintă:

$$p_{total} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = \sum_{t=1}^n p_t$$

Cu cât presiunea este mai ridicată și temperatura mai scăzută cu atât legea este mai puțin exactă.

6. Legea van der Waals (ecuația de stare a gazelor reale)

Ecuația de stare a gazelor reale propusă de **van der Waals** (1873) ține cont de interacțiunile dintre molecule și volumul propriu al moleculelor.

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right) \cdot (V_M - b) = RT$$

p – presiunea gazului, Pa;

a, b – termeni de corecție ce depind de tipul gazului;

R – constanta universală a gazelor = $8,31 \cdot 10^3$, J/kmol·K;

T – temperatura gazului, K;

V_M – volumul ocupat de 1 kmol de gaz (volumul molar).

- termenul $\frac{a}{V_M^2}$ ține seama de forța de atracție dintre moleculele de gaz care contribuie la mărirea presiunii interne a gazului;
- termenul de corecție b ține seama de volumul total al moleculelor de gaz și este de până la de 4 ori volumul real al tuturor moleculelor.

CURS 3
ELEMENTE DE TEORIA CINETICĂ A
GAZELOR

3.1. Legea distribuției vitezelor: Maxwell – Boltzman

Conform statisticii Maxwell – Boltzman numărul de molecule dn cu viteze cuprinse în intervalul $(v; v+dv)$ se exprimă prin relația:

$$dn = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv \quad (3.1)$$

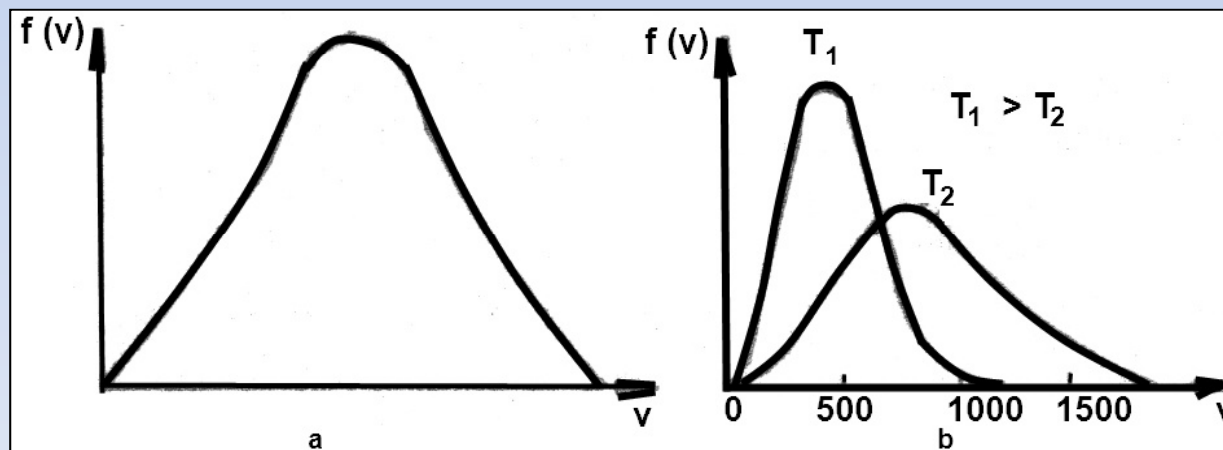
m – masa unei molecule; v – viteza moleculei; k – constanta lui Boltzman;

n – numărul total de molecule din unitatea de volum;

Relația (3. 1) se poate scrie și sub forma:

$$f(v) = \frac{dn}{n \cdot dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (3.2)$$

$f(v)$ – funcția Maxwell – Boltzman de distribuție a moleculelor după viteză



Odată cu creșterea temperaturii distribuția se lungește și scade ca înălțime (fig. 3.1b), crescând numărul de molecule cu viteze mari datorită creșterii temperaturii.

Fig.3.1. Funcția Maxwell – Boltzman de distribuție a moleculelor după viteză
a – teoretică; b – practică în funcție de temperatură

3.2. Viteza moleculelor în stare gazoasă

Viteza cea mai probabilă, v_p – viteza pe care o au cele mai multe molecule, și se determină din condiția de maxim a funcției $f(v)$, adică $df(v)/dv = 0$.

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1,41 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1,41 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (3.3)$$

k – constanta lui Boltzman; m – masa moleculei de gaz; T – temperatura; $R = k \cdot N_A =$ constanta universală a gazelor; $N_A =$ numărul lui Avogadro; $M = m \cdot N_A$ – masa molară a gazului.

Viteza medie, v_m – media aritmetică a vitezelor tuturor moleculelor, raportul dintre suma vitezelor tuturor moleculelor și numărul lor din unitatea de volum.

$$v_m = 1,60 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (3.4)$$

Viteza pătratică medie, \bar{v}_m

$$\bar{v}_m = 1,73 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (3.5)$$

3.3. Numărul de molecule care lovesc unitatea de suprafață a pereților recipientului în unitatea de timp

$$v = \frac{1}{4} n \cdot v_m = n \sqrt{\frac{k \cdot T}{2\pi m}} \quad (3.6)$$

v – numărul de molecule care lovesc unitatea de arie a pereților recipientului în unitatea de timp.

Înlocuind în relația (3.6)

$$n = p/kT;$$

$$m = M/N_A;$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K};$$

$N_A = 6,023 \cdot 10^{26}$ molecule/kmol, se obține:

$$v_{\text{gaz}} = 3,513 \cdot 10^{22} \frac{p_{\text{gaz}}}{\sqrt{M_{\text{gaz}} \cdot T_{\text{gaz}}}} \quad (3.7)$$

v_{gaz} – numărul de molecule de gaz rezidual ce ajung la substrat în timpul depunerii și îl impurifică.

3.4. Drumul liber mijlociu al moleculelor

Drumul liber λ – spațiul parcurs de o moleculă între două ciocniri succesive.

Drumul liber mijlociu, λ_m – media ponderată a parcursului liber al moleculelor.

$$\lambda_m = \frac{v_m}{n_c} \quad (3.8)$$

v_m – viteza medie a moleculei;

n_c – numărul de ciocniri în unitatea de timp = $\pi \cdot d^2 \cdot v_m \cdot n$;

n - numărul de molecule din unitatea de volum = p/kT ;

d - diametrul moleculei;

$$\lambda_m = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2} \cdot \frac{kT}{p} \quad (3.9)$$

Pentru aer $d = 3,7 \cdot 10^{-10}$ [m]; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ [J/K]; $T = 300\text{K}$ (temperatura camerei), obținem:

$$\lambda_m = \frac{0,68}{p} \quad (3.10)$$

λ_m în [m], iar p în [Pa].

3.5. Teoria lui Burrows (atrage atenția asupra erorii de interpretare a drumului liber mijlociu)

Dacă un eveniment se întâmplă o dată la n încercări, probabilitatea ca să nu se întâmple în m ocazii succesive este dată de valoarea $e^{-m/n}$.

Dacă o singură ciocnire are loc pe distanța λ_m [cm] atunci probabilitatea ca să nu aibă loc pe distanța L [cm] este dată de valoarea e^{-L/λ_m} .

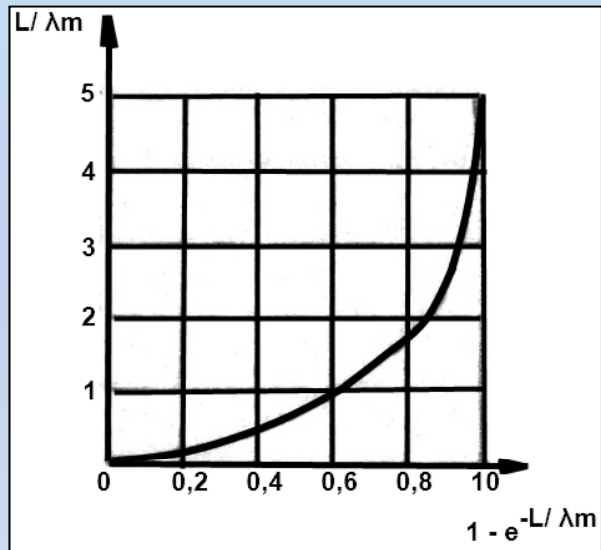


Fig.3.2. Dependența dintre L/λ_m și probabilitatea coliziunii ($1 - e^{-L/\lambda_m}$)

- **în cazul depunerilor prin evaporare termică și condensare în fază de vapori**, când distanța dintre evaporator și substrat este mai mică decât drumul liber mijlociu, probabilitatea ca vaporii de material să ajungă la substrat fără ciocniri este mai mare;
- cu cât vidul este mai înaintat cu atât drumul liber mijlociu al vaporilor este mai mare, iar peliculele depuse sunt mai curate datorită lipsei interacțiunii gazelor reziduale cu materialul de depunere în timpul transportului, ca urmare a ciocnirilor;
- **în cazul depunerilor prin pulverizare**, dacă distanța dintre pulverizator și substrat este mult mai mare decât drumul liber mijlociu, atomii de material pulverizați nu vor mai ajunge la substrat din cauza ciocnirilor cu moleculele de gaz rezidual.

Curs 4

**MIJLOACE DE OBTINERE A VIDULUI.
STAREA DE VAPORI. PLASMA**

Mijloace de obținere a vidului

În scopuri industriale, pompele de vid se utilizează pentru realizarea de presiuni de la $(10^5 - 10^{-10})$ Pa. Pentru obținerea presiunilor în acest interval se utilizează două posibilități de pompare a gazelor:

- gazul este deplasat de forțe mecanice dinspre sistemul de vidare spre atmosferă;
- gazul este fixat prin sorbție (termen comun pentru absorbție și adsorbție), reacții chimice sau condensare de sistemul de vidare.

Clasificarea pompelor de vid

- **Pompe de vid mecanice:** cu piston cu mișcare de translație; rotative (cu palete, cu inel de lichid, cu palete în rotor, cu sertar, cu rotoare conjugate); moleculare (propriu zise și turbomoleculare).
- **Pompe de vid cu jet:** cu jet de lichid; cu jet de vapori (ejectoare cu vapori, de difuzie fără fracționare, cu difuzie cu fracționare)
- **Pompe de vid cu condensare:** cu condensare în fază lichidă (capcane cu apă, freon sau azot lichid, condensatoare); condensare în fază solidă (pompe criogenice)
- **Pompe de vid cu sorbție:** cu sorbție cu utilizare de mijloace de adsorbție regenerabile termic (capcane cu sorbție, pompe cu sorbție); cu sorbție cu utilizare de ghetari regenerabili continuu (pompe cu evaporare de ghetar, pompe cu pulverizare ionică a ghetarului, pompe cu ghetar neevaporabil).

Caracteristicile esențiale ale pompelor de vid

1. Viteza de pompare = debitul volumic de pompare = **S** = volumul de gaz aspirat în unitatea de timp de pompa de vid și măsurat în secțiunea de aspirație a pompei.

Pentru pompele de vid înaintat, viteza de pompare S măsurată în m³/s poate fi calculată cu relația:

$$S = 36,4 \cdot \sqrt{\frac{T}{M} \cdot \alpha \cdot A \left(1 - \frac{p_f}{p_a}\right)} \quad (4.1)$$

T - temperatura gazului, K;

M – masa moleculară a gazului, Kg/Kmol;

α – coeficientul care este legat de probabilitatea ca molecula de gaz să ajungă în gura de aspirație a pompei, $\alpha \leq 1$;

A – suprafața gurii de pompare (aspirație), m²;

p_f – presiunea finală a pompei, Pa;

p_a – presiunea la aspirație, Pa.

2. Presiunea de aspirație maximă = p_{sa} = presiunea cea mai mare la care pompa de vid poate fi cuplată în condiții de bună funcționare.

Pompele cu difuzie pot fi cuplate la presiuni de $10^{-1} - 10^{-2}$ mbar.

3. Presiunea de evacuare maximă = p_{ev} = presiunea cea mai mare la evacuare la care pompa poate funcționa în condiții normale.

4. Presiunea finală = p_f = cea mai scăzută presiune pe care pompa o poate asigura la aspirație, în gol (când nici gaze și nici vapori nu pătrund prin aspirație).

5. Toleranța la vapori de apă = p_{WL} = cea mai mare presiune de aspirație la care pompa de vid mecanică poate evacua în mod continuu vapori de apă, în condiții de temperatură și presiune ambiante normale (20°C, 10⁵ Pa).

$$p_{WL} \leq \frac{B}{S} \cdot \frac{p_A(p_{WS} - p_{WC})}{p_a - p_{WS}}$$

(4.2)

B – debitul de volum al gazului balast; S – viteza de pompare;

p_A – presiunea atmosferică;

p_{WS} – presiunea de saturație a vaporilor de apă; p_{WC} – presiunea parțială a vaporilor de apă în aerul de la aspirație, la presiunea atmosferică. Pentru aer la 20°C și umiditatea relativă de 65% , $p_{WC} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Pa;

p_a – presiunea parțială a aerului ce trebuie pompat.

6. Capacitatea de pompare a vaporilor de apă = C_W = masa maximă de apă evacuată continuu în unitatea de timp de către pompa de vid în condiții de temperatură și presiune ambiante normale și cu dispozitivul de gaz balast în funcțiune.

$$C_W = 2,2 \cdot 10^5 \cdot S \cdot \frac{p_W}{p_A} \cdot T_S \quad (g/h) \quad (4.3)$$

S – viteza de pompare, l/s; p_A – presiunea atmosferică; T_S – temperatura absolută a vaporilor de apă saturați;

7. Puterea de pompare = Q = cantitatea de gaz evacuată de pompa de vid în unitatea de timp la o anumită presiune:

$$Q = \frac{dq}{dt} = \frac{pdv}{dt} = pS, \quad (\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}) \quad (4.4)$$

Q – cantitatea de gaz ce trece prin secțiune = puterea de pompare;
S – viteza de pompare.

Compoziția gazelor reziduale, ca măsură a calității vidului

În procesele de depunere bazate pe evaporare termică în vid, prin utilizarea de presiuni de lucru cât mai scăzute, sub 10^{-5} mbar., se urmărește reducerea la maxim a impurificării peliculelor depuse, cu gaze reziduale din spațiul tehnologic.

Compoziția gazelor reziduale din spațiul tehnologic poate fi influențată de:

- compoziția inițială a gazului din camera tehnologică;
- compoziția gazelor rezultate prin desorbția și degazarea echipamentului tehnologic din spațiul de lucru, precum și al materialului de depunere;
- natura gazelor ce penetrează din exterior datorită permeabilității la gaze a corpurilor solide;
- pomparea diferențiată a gazelor din spațiul tehnologic de lucru de către sistemul de pompare;
- impurificarea cu vapori ai fluidelor de etanșare și agenților energetici, utilizați în componentele echipamentului de pompare.

Pentru **reținerea vaporilor de ulei și de apă** care impurifică atmosfera reziduală din spațiile tehnologice de depunere se folosesc **capcane** (trape și bafle) și utilizează fenomene de condensare, sorbție, capilaritate, înghețare și descărcări electrice în gaze.

Parametrii esențiali ai blafelor și trafelor sunt:

- capacitatea de reținere a vaporilor de apă sau ulei, $\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$;
- conductanța (capacitatea de conductibilitate = cu inversul rezistenței), m^3/s – trebuie să fie cât mai redusă pentru ca debitul de pompare să nu scadă mai mult de 30%.

Starea de vapori, presiunea de vapori

Starea de vapori – o stare particulară a stării gazoase a substanțelor aflate la o temperatură inferioară temperaturii critice.

Presiunea vaporilor p_s – corespunde stării de echilibru a sistemului și se numește **presiune de saturație a vaporilor**, iar vaporii astfel obținuți se numesc **vapori saturați**.

Dependența presiunii vaporilor saturați (dacă nu depășește 150 Pa) de temperatură este dată de relația:

$$\ln p_s = A - \frac{B}{T} \quad (4.5)$$

A, B – constante caracteristice materialului ce se evaporă și se determină experimental;

p_s – presiunea vaporilor saturați, Pa;

T – temperatura vaporilor saturați, K.

Plasma – stare specială de agregare a materiei

Plasma – un sistem fizic, **cvasineutru** din punct de vedere **electric**, în componența căruia intră particule pozitive, negative, neutre și fotoni (particulă elementară de radiație luminoasă).

Particulele pozitive sunt întotdeauna ioni atomici sau moleculari, iar cele negative sunt de obicei electronii.

Grad de ionizare al plasmei = α = raportul dintre numărul de particule ionizate din unitatea de volum și numărul total de particule din aceeași unitate de volum.

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n}$$

(4.6) n_i – numărul de particule ionizate;
 n_n – numărul de particule neutre din unitatea de volum.

Comportarea unui gaz adus în stare de **plasmă** poate fi descrisă sintetic astfel:

- în plasmă au loc **ciocniri neelastice** care conduc la ionizări, disocieri de molecule, molecule excitate în diferite stări cuantice;
- procesele ce au loc datorită ciocnirilor neelastice determină **transformarea gazului dintr-un gaz omogen într-un amestec de particule diferite** (particule neutre, ioni pozitivi, ioni negativi, electroni, fotoni);
- existența **electronilor și ionilor** conferă plasmei **proprietatea de a interacționa cu câmpuri electrice și magnetice exterioare**;
- între particulele încărcate **forțele de interacțiune** sunt de tip **coulombian** (descresc lent cu distanța) → orice particulă încărcată interacționează simultan cu un număr mare de particule încărcate din jurul ei.

Plasma nu poate fi riguros neutră pe distanțe sau volume oricât de mici și de aceea este mai corect să vorbim de cvasineutralitatea ei și nu de neutralitate. Presupunând că la un moment dat sarcinile pozitive și negative sau separat, formând un condensator plan mic, cu suprafața S și distanța dintre plăci x , putem exprima intensitatea câmpului electric de restaurare a neutralității plasmei ca fiind câmpul electric ce ia naștere în spațiul acestui condensator:

$$E = \frac{U}{x} = \frac{Q}{C \cdot x} = \frac{e \cdot n_e \cdot S \cdot x}{\frac{\epsilon_0 \cdot S}{x} \cdot x} = \frac{e \cdot n_e}{\epsilon_0} \cdot x \quad (4.7)$$

E – intensitatea câmpului electric de restaurare a neutralității plasmei, V/mm;

U – tensiunea dintre plăcile condensatorului

Q – sarcina totală dintre plăcile condensatorului;

C – capacitatea condensatorului;

n_e – concentrația electronilor;

e – sarcina electronului = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C (coulomb);

S – suprafața condensatorului;

x – distanța dintre plăcile condensatorului;

ϵ_0 – permitivitatea absolută a vidului = $8,85 \cdot 10^{-12}$, C²/N·m²

Spațiul maxim în care pot apare abateri de la cvasineutralitatea plasmei este dat de sfera Debye, a cărei rază se calculează cu formula:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{e^2 \cdot n_e}}$$

(4.8)

λ_D – raza Debye, m;

k – constanta Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$, J/Kg;

T_e – temperatura gazului electronic, °C.

Înlocuind valorile constantelor în relația (4.8) obținem relația:

$$\lambda_D = 69 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}}$$

(4.9)

Frecvența oscilațiilor plasmei datorită separării locale a sarcinilor, denumită frecvența Langmuir sau frecvența plasmei se calculează cu formula:

$$\nu_p = 9 \sqrt{n_e}$$

(4.10)

Curs 5

**EVAPORAREA TERMICĂ ÎN VID.
TRANSFORMĂRI DE FAZĂ SOLID –
LICHID – VAPORI.
INTERACȚIUNEA GAZELOR CU
SOLIDELE**

Evaporarea termică în vid. Transformări de fază solid – lichid – vapori.

Fază – o porțiune dintr-un sistem termodinamic, aflat în echilibru fizic, omogenă sub aspectul proprietăților fizice. Faza poate conține mai multe componente.

Component – un element chimic sau o combinație chimică.

Regula fazelor – regula lui Gibbs – stabilește numărul posibil al fazelor într-un sistem termodinamic.

Numărul parametrilor independenți (al gradelor de libertate) ai unui sistem termodinamic monocomponent se exprimă prin relația:

$$N = n + 2 - r$$

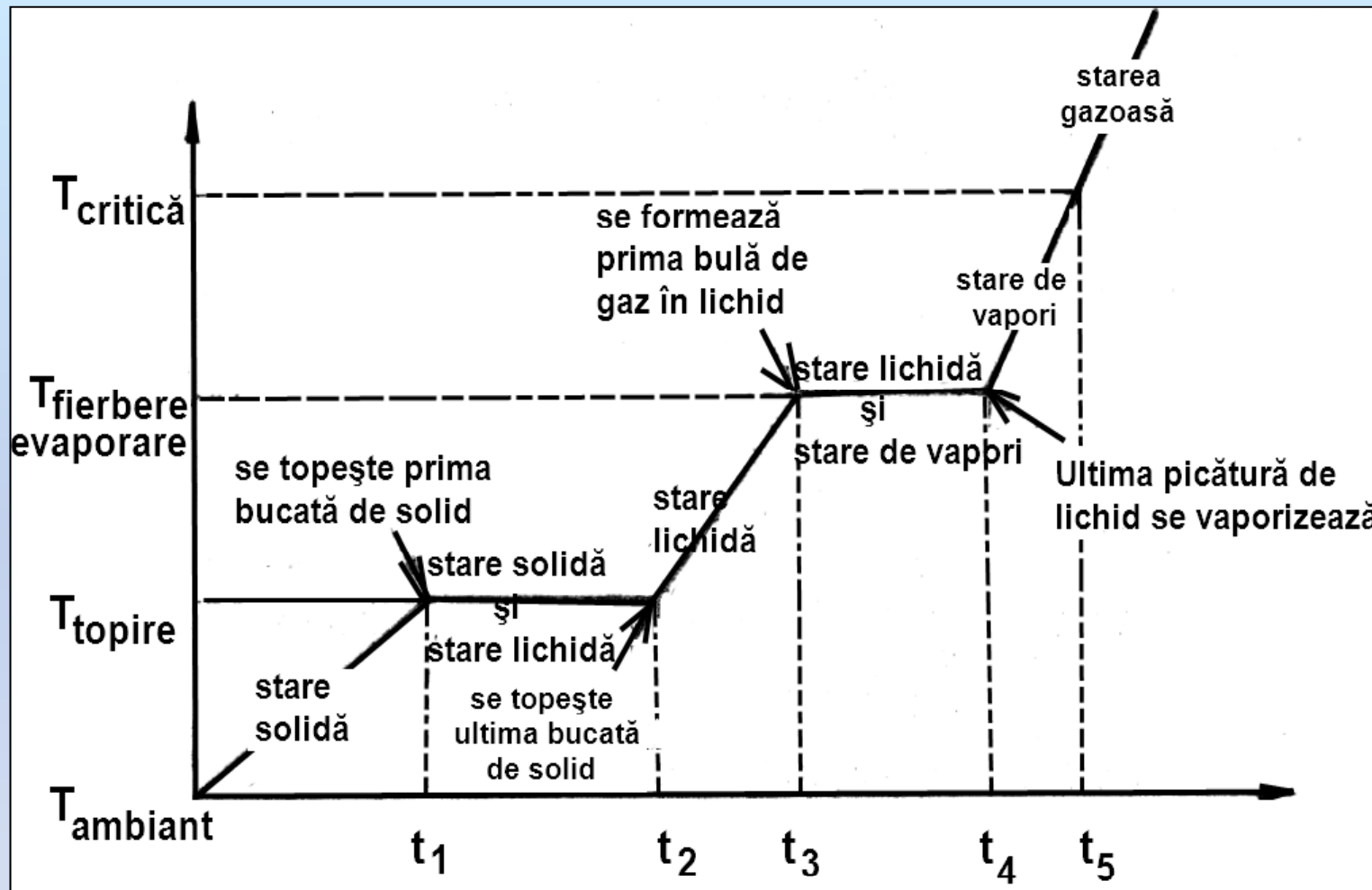
N – numărul parametrilor independenți ai sistemului termodinamic;

r - numărul de faze ale sistemului;

n – numărul de componenți chimici independenți ai sistemului.

$N \geq 0$, regula lui Gibbs devine:

$$r \leq n + 2$$



Evoluția în timp a transformărilor de fază solid – lichid – vapori – gaz pentru un sistem unicomponent

Călduri specifice și călduri latente

Conform principiului I al termodinamicii, energia (căldura – Q și lucrul mecanic – L) schimbată de un sistem termodinamic cu exteriorul provoacă modificarea **energiei lui interne**, conform relației:

$$U=Q + L \quad \text{sau} \quad dU = dQ + dL$$

Cea mai uzuală formă de lucru mecanic în termodinamică este lucrul mecanic de expansiune, produs de sistem sub acțiunea energiei calorice, împotriva presiunii externe, p:

$$dL = \frac{F}{S} \cdot S \cdot dl = -p \cdot dV$$

Înlocuim în relația de mai sus $\rightarrow dU = dQ - p \cdot dV$

În general principiul I al termodinamicii se formulează alegând ca variabile de stare presiunea și temperatura, deoarece constanța acestor parametri este mai des întâlnită în natură. În aceste condiții se definește o nouă funcție de stare, **entalpia** H (conținutul caloric) care depinde de presiune, temperatură și compoziție, definită de relația:

$$H = U + pV$$

prin diferențiere \rightarrow

$$dH = dQ + Vdp$$

1. pentru încălzirea la **volum constant** se definește capacitatea calorică izocoră:

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

2. pentru încălzirea la **presiune constantă** se definește capacitatea calorică izobară:

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Pentru gaze ideale unde $pV = RT$ prin derivarea relației $H = U + pV$ se obține relația de legătură între cele două călduri specifice izocoră și izobară.

$$C_p = C_v + R$$

Exemplu:

$$C_{pAl} = 0,215 \text{ cal/g}\cdot\text{grad.}$$

$$C_{pPb} = 0,0305 \text{ cal/g}\cdot\text{grad.}$$

$$C_{pAg} = 0,0564 \text{ cal/g}\cdot\text{grad.}$$

Pentru **sistemele unicomponent** echilibrul dintre faza solidă și cea lichidă se deplasează cu temperatura după **legea lui Clausius – Clapeyron** conform relației:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T_t(V_g - V_s)}$$

H_t – entalpie (căldura latentă) de topire;
 V_g – volumul molar al lichidului;
 V_s – volumul molar al solidului.

Echilibrul dintre faza lichidă și faza de vapori, pentru **sistemele termodinamice unicomponent** cu temperatura, tot după legea lui Clausius – Clapeyron este conform relației:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T_v(V_g - V_l)}$$

H_v – entalpie (căldura latentă) de vaporizare;
 V_g – volumul vaporilor ce satisface relația $pV_g = RT$;
 V_l – volumul lichidului care se poate neglija față de V_g

Pentru transformarea de fază solid – vapori (fenomenul de sublimare) se definește căldura latentă de sublimare H_s în locul căldurii latente de vaporizare H_v , echilibrul de fază fiind descris de legea Clausius – Clapeyron conform relației:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_s}{T_s(V_g - V_s)}$$

Curgerea gazelor în procesul de vidare al spațiilor tehnologice

Cinetica gazelor din spațiile tehnologice poate fi caracterizată prin relația între parcursul liber al moleculelor, λ și dimensiunile spațiului tehnologic, d , denumit **criteriul Knudsen**. Conform acestui criteriu, gazele într-un spațiu tehnologic se pot afla în două regimuri de curgere:

- regimul vâscos, $Kn = \lambda/d < 0,01$;
- regimul molecular, $Kn = \lambda/d > 1$.

Regimul de curgere vâscos conține 2 regimuri distincte: turbulent; laminar.

În scopul stabilirii unei limite între regimul turbulent și regimul laminar se apelează la criteriul Reynolds, prin numărul Reynolds, dat de relația:

$$d_e = \frac{4A}{H}$$

$$Re = \frac{v \cdot d_e}{\vartheta}$$

d_e – diametrul echivalent al conductei, în cazul general:

(A- aria secțiunii transversale, H – perimetrul secțiunii transversale);

v – viteza medie de deplasare a masei de gaz, $v = \frac{S}{A}$ (S – debitul volumic de gaz prin conductă);

ϑ – vâscozitatea dinamică = $\frac{\eta}{\rho}$ ρ – densitatea gazului.

Experimental s-a stabilit:

- regimul de curgere laminar are loc pentru **Reynolds < 1200**;
- regimul de curgere tranzitoriu **1200 < Reynolds < 2200**
- regimul de curgere turbulent are loc pentru **Reynolds > 2200**

Interacțiunea gazelor cu solidele

Adsorbția

Adsorbția – fixarea moleculelor de gaz pe suprafața unui solid.

Cantitatea de gaz adsorbită pe suprafața unui solid depinde de:

- natura chimică a adsorbantului;
- presiunea pe interfața gazului – solid;
- temperatura adsorbantului;
- mărimea suprafeței reale de contact al solidului cu gazul.

Exemplu:

Gaz adsorbit: O₂

Suprafața solidului: cărbune activ.

Volumul de gaz adsorbit la presiunea atmosferică : 8 cm³/grad., la o temperatură de 15°.

Pentru determinarea cantității de gaz adsorbit, funcție de parametri fizici ai sistemului, pentru corpuri poroase (silicagel, cărbune activ) s-a dovedit a fi valabilă relația:

$$V = a \cdot p^n \cdot \frac{1}{KT^Q}$$

a și n –coeficienți experimentali, n = 2 ... 5 pentru materiale poroase și metale;

Q – căldura de adsorbție;

K – constanta lui Boltzman;

T – temperatura adsorbantului.

La presiuni suficient de reduse cantitatea de gaz adsorbit se poate calcula cu relația:

$$Q = b_0 \cdot p$$

Q – căldura de gaz adsorbit de metale;
b₀ – constantă a sistemului gaz – solid;
p – presiunea gazului.

Chemisorbția

Spre deosebire de adsorbția fizică, chemisorbția este caracterizată de o legătură mult mai puternică a moleculelor de gaz cu moleculele de la suprafața adsorbantului.

Cantitatea de gaz adsorbită chimic nu depinde de presiune decât la presiuni foarte scăzute, iar gazul adsorbit chimic, chiar la presiuni foarte scăzute, nu este desorbit decât extrem de greu prin încălzire puternică a adsorbantului.

Absorbția

Absorbția – procesul prin care gazele adsorbite străbat suprafața solidului adsorbant și pătrund în interiorul acestuia. Cantitatea de gaz dizolvată în solide se poate evalua cu relația:

$$s = s_d \cdot p^{1/j} \cdot \exp\left(\pm \frac{E_d}{jR_0T}\right)$$

s_d – constanta solubilității;

E_d – energia de activare pentru dizolvare;

p – presiunea gazului;

j – coeficientul care depinde de tipul de interacțiune dintre gaz și solid.

Exemplu:

Gaz: H_2 ;

Metal: Fe;

Temperatura: $T = 1373^\circ\text{C}$;

$s_d = 0,198 \text{ Pa}^{1/2} \cdot \text{m}^3/\text{Kg}$.

$E_d = 5,06 \cdot 10^7 \text{ J/Kmol}$.

Difuzia gazelor în solide și permeabilitatea solidelor

Viteza de difuzie a gazelor în metale, exprimată în unități de volum / unități de timp se poate determina destul de exact cu relația:

$$V = \frac{a}{d} \cdot \sqrt{p} \cdot e^{-b/T}$$

a și b – constante dependente de natura gazului și natura metalului;
d – grosimea peretelui metalic, prin care are loc difuzia gazului;
p – presiunea gazului;
T – temperatura absolută a metalului.

Dependența de temperatură a procesului de difuzie este redată de relația:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT \cdot j}}$$

D, D₀ – coeficienți de difuzie la temperatura T și la temperatura mediului ambiant;
E – energia de activare;
R – constanta universală a gazelor;
j=1 – pentru nemetale; j=2- pentru metale.

Fluxul de gaz q exprimat în Pa·m³/m²·s, poate străbate un corp solid ce separă două presiuni p₁ și p₂ datorită permeabilității sale, poate fi exprimat prin relația:

$$q = D \cdot \frac{C_1 - C_2}{Z}$$

C₁, C₂ – concentrațiile volumetrice de gaz pe suprafețele solidului, expuse la presiunile p₁ și p₂;
Z – grosimea materialului solid;
D – coeficientul de difuzie.

Concentrațiile volumice de gaz C_1 și C_2 se pot calcula cu relațiile:

$$C_1 = k_s \cdot p_1^{1/j}$$

$$C_2 = k_s \cdot p_2^{1/j}$$

j – coeficientul ce depinde de tipul interacției dintre gaz și solid ($j=1$ pentru interacțiile moleculare gaz solid nemetalic; j =numărul de atomi din moleculă în cazul dizolvării gazului în solid metalic;

k_s – coeficient de proporționalitate ce poate fi obținut din relația:

$$k_s = S_s \cdot \exp\left(\pm \frac{E_s}{jR_0T}\right)$$

S_s – constanta de solubilitate;

E_s –energia de activare pentru dizolvare.

Desorbția gazelor din solide

Desorbția – fenomenul invers adsorbției și reprezintă totalitatea fenomenelor de degajare a gazelor din solid în spațiul vidat.

Parametrii care caracterizează viteza de desorbție a gazelor din solide sunt funcție de:

- energia de legătură a gazelor de solide;
- temperatura solidului;
- presiunea din spațiul vidat și durata de menținere în vid a solidelor;
- natura gazelor și a materialelor (mod de elaborare și calitatea suprafețelor).

Din datele experimentale a rezultat că dependența desorbției gazelor cu temperatura în vid, poate fi exprimată cu relația:

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{N_a}{\tau_a} \cdot e^{-E_a/RT}$$

N_a – numărul de particule legate de suprafață;

τ_a – constanta de timp;

E_a – energia de activare a desorbției;

R – constanta generală a gazelor;

T – temperatura absolută.

Particulele de gaz legate de suprafață cu energii de legătură puternice ($E_a > 25$ Kcal/mol) se desorb foarte greu, împiedicând obținerea de presiuni finale scăzute.

Parametrul care caracterizează proprietatea de gazare a materialelor este **degazarea specifică** care exprimă cantitatea de gaz emisă de pe unitatea de suprafață dintr-un material dat, în unitatea de timp și este exprimată în:

$$\frac{W}{m^2} = 10^3 Pa \cdot 1 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-4} Torr \cdot 1 \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} = 1 Pa \cdot m^3 \cdot m^{-2}$$

Mărimea gazării specifice este influențată de:

- natura materialului și modul de elaborare al acestuia (cauciucuri și materiale plastice au gazări foarte mari comparativ cu metalele);
- temperatura la care se găsește materialul;
- starea suprafeței materialului (materialele poroase prezintă o gazare specifică > decât materialele cu suprafață lucioasă);
- durata de menținere în vid a materialului.

Curs 6

**IONIZAREA GAZELOR ȘI A VOPORILOR.
DESCĂRCĂRI ELECTRICE ÎN GAZE.
FENOMENE CHIMICE ÎN PROCESSELE DE
DEPUNERE**

Energia de ionizare

Energia de ionizare – cantitatea de energie necesară pentru a elimina complet un electron dintr-un atom aflat în stare gazoasă. Această energie de ionizare este corelată cu ocuparea orbitalilor cu electroni

Ionizarea se produce atunci când valoarea critică a energiei electronilor de bombardament $mv^2/2$ este mai mare ca energia de ionizare, E_i . Potențialul de ionizare este definit prin relația:

$$V_i = \frac{E_i}{e}$$

E_i – energia de ionizare;
 e - sarcina electronului

Energia de ionizare este exprimată în **electroni – volți**.

Un electron-volt este energia cinetică pe care o posedă un electron accelerat la o diferență de potențial de 1 volt.

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Pentru transformarea energiei de ionizare din Kcal./mol în eV se aplică relația:

$$1 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = \frac{10^3 \cdot 4,18 (\text{W}\cdot\text{s})}{6,02 \cdot 10^{23} (\text{part.})} = \frac{10^3 \cdot 4,18}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,044 \text{ eV}$$

Mecanisme de ionizare și excitare a gazelor și vaporilor

Mecanismele de ionizare și excitare a gazelor și vaporilor metalici au importanță în:

- procesele de depunere prin pulverizare în plasmă; evaporarea termică în arc electric sau laser; placarea ionică; curățirea substratului prin bombardament.

Ionizarea și excitarea atomilor sau moleculelor de gaz poate fi produsă prin mai multe mecanisme:

1. ionizare prin ciocnire;
2. ionizare sub acțiunea radiațiilor;
3. ionizare termică.

1. Ionizarea gazelor prin ciocnire cu electroni și cu particule grele

Excitarea și ionizarea atomilor și moleculelor prin ciocnire electronică se realizează conform schemei:

$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$ = procesul de excitare al atomului (moleculei) A

$A + e^- \rightarrow A^+ + e^- + e^-$ = procesul de ionizare al atomului (moleculei) A

Energetic, relațiile de mai sus se scriu:

$$E_l^a + E_l^e \rightarrow E_{fex}^a + E_f^e \quad \text{respectiv} \quad E_l^a + E_l^e \rightarrow E_{fi}^a + E_f^e$$

E_l^a – energia inițială a atomului A, înainte de ciocnire;

E_{fex}^a - energia finală a atomului excitat, după de ciocnire;

E_{fi}^a - energia finală a atomului ionizat, după de ciocnire;

E_l^e - energia inițială a electronului;

E_f^e - energia finală a electronului;

Procesul de ionizare este posibil și la ciocnirea între particule grele, identice sau diferite. În acest tip de ionizări se produce de fapt un transfer de sarcină, astfel:



2. Ionizarea gazelor sub acțiunea radiațiilor

Reacția de ionizare sub acțiunea radiațiilor poate fi scrisă sub forma:



Condiția de apariție a ionizării prin acțiunea radiațiilor ionizante este ca energia cuantei de radiație să fie mai mare decât energia de ionizare:

$$h \cdot \nu \geq E_t \quad \text{sau} \quad \lambda \leq h \cdot \frac{\nu}{E_t} \quad \text{sau} \quad \lambda (\text{\AA}) \leq \frac{12340}{E_t} (eV)$$

3. Ionizarea termică a gazelor și a vaporilor

Gradul de ionizare al gazelor monoatomice și al vaporilor metalici în funcție de presiune și temperatură, este stabilit de relația Eggert- Saha:

$$p = \frac{\alpha}{1-\alpha^2} = 2,4 \cdot 10^4 \cdot T^{2,5} \cdot \exp\left(\frac{U_i}{k \cdot T}\right)$$

p – presiunea gazului, mm.col.mercur;

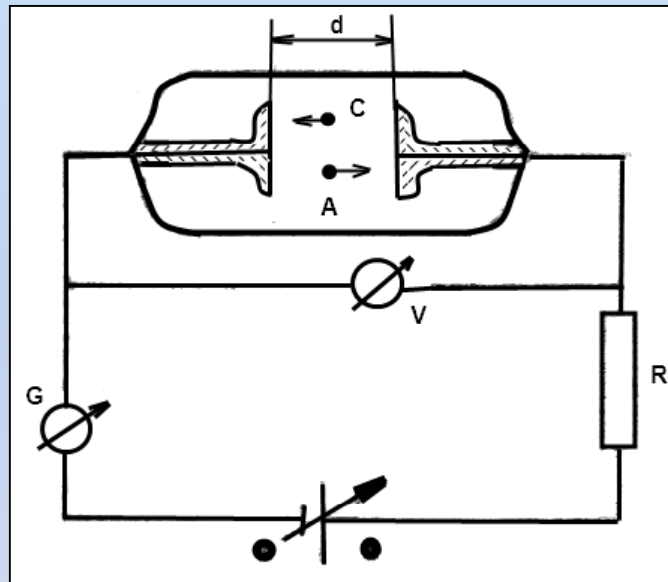
α - gradul de ionizare (raportul între nr. ionilor creați și nr. atomilor înainte de ionizare);

T – temperatura absolută, K;

U_i – tensiunea de ionizare a atomului, V.

Descărcări electrice în gaze

Orice gaz este un izolator perfect, atât timp cât el nu conține purtători de sarcină electrică (ioni și electroni). Dacă între doi electrozi A și C vom aplica o anumită tensiune, instrumentul sensibil G va indica un curent pentru orice tensiune diferită de 0.



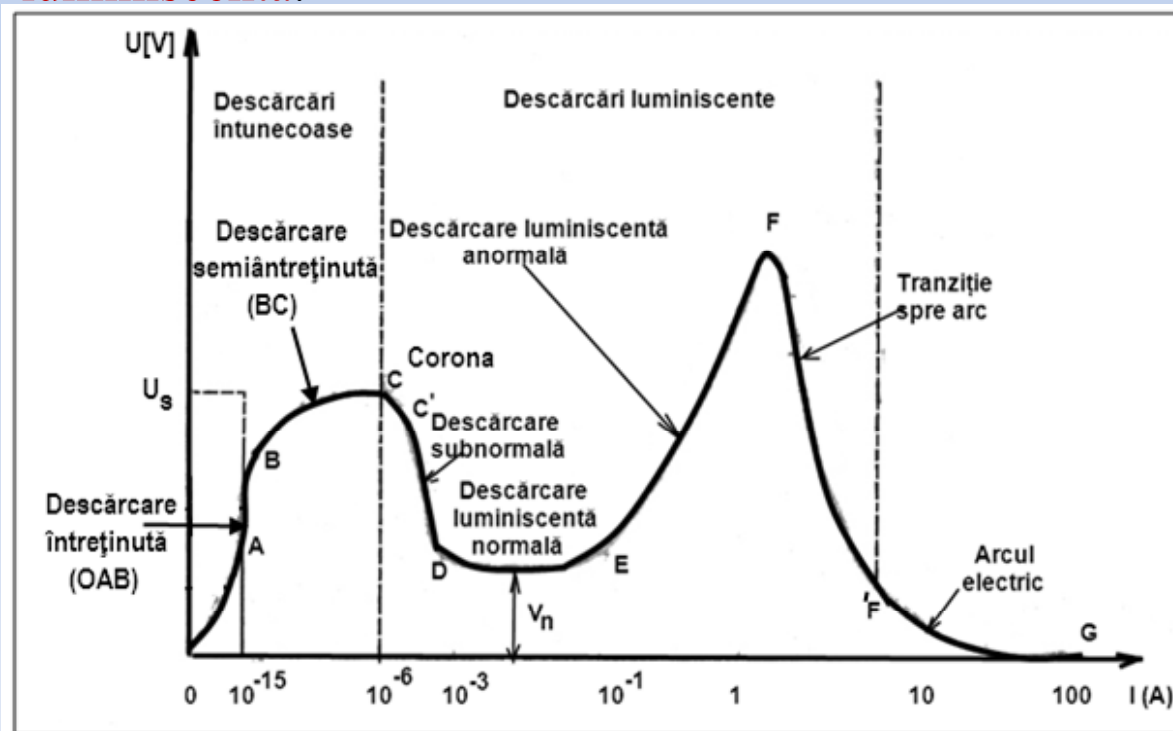
**Schema pentru studiul trecerii
curentului electric prin gaze**

Fenomenul de trecere a curentului electric prin gaze se numește **descărcare electrică în gaz.**

Descărcarea luminescentă DL – este rezultatul unor **procese fizice complexe**, de apariție a purtătorilor de electricitate pozitivă (ioni pozitivi) sau negativă (electroni sau ioni negativi) și a fotonilor emiși de atomii metastabili, deci de realizare a unei plame ca urmare a aplicării unei tensiuni ridicate de curent continuu, curent alternativ sau radio frecvență.

Caracteristica generală a descărcării este împărțită în 8 zone distincte. La valori reduse ale curenților în descărcare, sub 10^{-6} A, descărcarea este întunecată și poate fi menținută numai dacă acționează asupra gazului și agenți ionizatori externi.

Pentru curenți în descărcare mai mari de 10^{-6} A, descărcarea devine luminescentă.



**Caracteristica generală
 $U=f(I)$ a descărcărilor
electrice în gaze la presiune
constantă**

1. Descărcări întreținute

Pe porțiunea OA, curentul în descărcare variază liniar cu tensiunea, ceea ce înseamnă că rezistența gazului este constantă.

Rezistența electrică a spațiului dintre electrozi este dată de relația:

$$R = \frac{d}{e \cdot n \cdot s \cdot (\mu_i + \mu_e)}$$

d – distanța dintre electrozi, mm;

e - sarcina electrică a electronului = $1,6 \cdot 10^{-19}$ coulombi (C);

n - concentrația particulelor ionizate (electroni și ioni pozitivi, simplu ionizați), particule/m³, $n_i = n_e = n$;

s - secțiunea tubului, m²;

μ_i, μ_e – coeficienții de mobilitate a ionilor și electronilor.

Dacă tensiunea aplicată între electrozi crește suficient de mult, vitezele de antrenare ale electronilor și ionilor vor atinge valori suficient de mari:

$$v_e = \sqrt{\frac{2 \cdot V \cdot e}{m_e}}, \quad v_p = \sqrt{\frac{2 \cdot V \cdot e}{m_p}}$$

v_e, v_p vitezele de antrenare ale electronilor și ionilor.

Ținând seama că în tub curentul total este dat de deplasarea electronilor și ionilor către cei 2 electrozi, vom obține curentul maxim (de saturație):

$$I_{\text{sat.}} = 2 \cdot e \cdot v_0 \cdot s \cdot d$$

2. Descărcare semiîntreținută Townsend

Descărcarea în regiunea OAB a curbei este neautonomă (întreținută) deoarece la dispariția agenților ionizatori exteriori aceasta încetează.

Porțiunea BC a descărcării constituie descărcarea semiîntreținută de tip Townsend, caracterizată de creșterea în avalanșă a ionizării în volum a gazului și de emisie secundară a electronilor, ca urmare a bombardării catodului cu ioni pozitivi.

Numărul de electroni captați de anod în unitatea de timp va fi:

$$n_a = \frac{n_0 e^{\beta d}}{1 - \gamma(e^{\beta d} - 1)}$$

Curentul în descărcare I_{TOW} este dat de relația:

$$I_{TOW} = \frac{I_0 e^{\beta d}}{1 - \gamma(e^{\beta d} - 1)}$$

$I_0 = e \cdot n_0$ = curentul electronic produs la catod de agentul ionizator extern;

β – coeficientul de ionizare volumică (primul coeficient Townsend);

γ – coeficientul emisie secundare de electroni la catod (al doilea coeficient Townsend);

Descărcarea corespunzătoare regiunii BC a curbei de descărcare, se numește descărcare semiîntreținută sau Townsend, deoarece este condiționată de acțiunea unui agent de ionizare extern și ajutată (susținută) de procese de ionizare proprii (în volum și superficiale).

Trecerea de la regimul de descărcare întunecoasă OABC la regimul de descărcare independentă și luminoasă CC'DE se face în general brusc dacă nu se iau măsuri speciale de stabilizare a descărcării, prin limitarea curentului în descărcare.

După atingerea potențialului de străpungere, punctul C, rolul sarcinilor spațiale crește simțitor, determinând intensificări ale câmpului electric. Creșterea vertiginoasă a ionizării **determină apariția de electroni** sau configurații foarte diverse, ceea ce duce la diversificarea largă a **tipurilor de ciocniri** (ionizări, excitări, recombinații). Datorită excitărilor și recombinațiilor radiative, gazul se îmbogățește în atomi excitați pe diverse nivele, care prin dezexcitare vor emite fotoni de diferite energii și cu diferite frecvențe. Ca urmare a acestor fenomene, gazul dintre electrozi devine luminos iar descărcările care corespund domeniului **CC'DEFF'** poartă numele de **descărcare luminiscentă**.

CC' – stadiu incipient al descărcărilor luminescente când majoritatea ionizărilor și excitărilor se concentrează într-o mică zonă (coronă) din jurul vârfulor.

C'D – regim de tranziție, greu de stabilizat având panta negativă, fiind numit regim de descărcare luminescentă subnormală.

DE – regimul descărcării luminescente normale, curentul variază pe un domeniu larg iar tensiunea păstrează o valoare constantă.

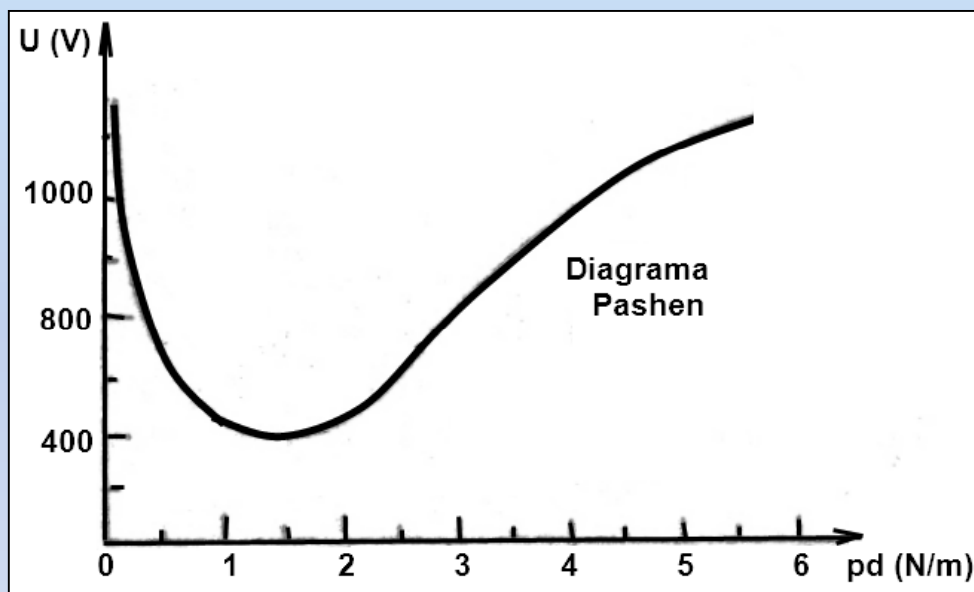
EF – descărcarea luminescentă anormală, în care creșterea curentului este însoțită de creșterea tensiunii. Acest tip de descărcare este utilizat în pulverizarea materialelor metalice și în curățirea substraturilor.

FF' – creșterea masivă a concentrației de electroni și ioni care provoacă o scădere a rezistenței spațiului de descărcare și a tensiunii pe acest spațiu.

F'G – descărcare în arc electric = descărcarea trece într-un regim de curenți foarte mari și tensiuni de ardere foarte mici.

Legea lui Paschen

Experimental s-a constatat că pentru aceeași combinație de gaz – electrozi, tensiunea de străpungere nu se schimbă dacă produsul $p \cdot d$ (p – presiunea gazului în tub; d – distanța dintre electrozi) rămâne aceeași, indiferent de valorile p și d .



Curba lui Paschen

Distanța de străpungere a gazului (de autonomie a descărcării) este dată de relația:

$$d_s = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right)$$

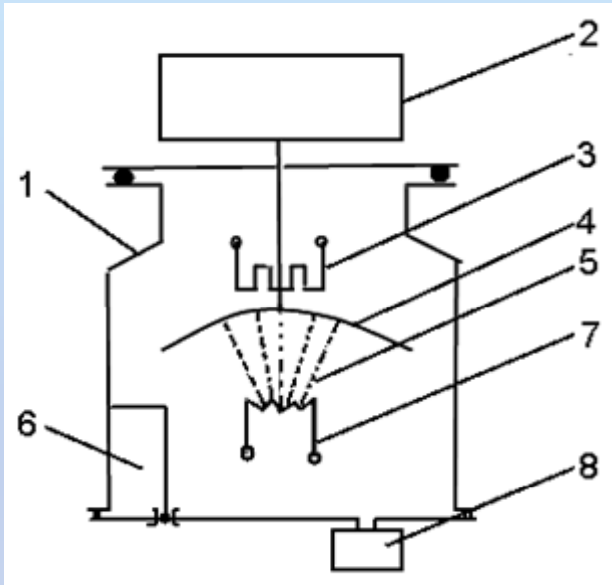
α - gradul de ionizare (raportul între nr. ionilor creați și nr. atomilor înainte de ionizare);

γ - coeficientul emisiei secundare de electroni la catod (al doilea coeficient Townsend).

Ecuția de mișcare a unei particule încărcate electric în câmp electric, plan, static și omogen reprezintă ecuația unei parabole.

Curs 7
BAZELE FIZICE ALE EVAPORĂRII
TERMICE ÎN VID

Evaporarea termică - fenomenul fizic de trecere a substanțelor din fază condensată (solidă) în stare de vapori, ca urmare a încălzirii, până la temperaturi inferioare temperaturii de fierbere.



Instalație pentru depunere în vid prin evaporare termică

1.camera tehnologică; 2.motoreductor; 3.încălzitor al substratului;4.portsubstrat; 5.vapori material; 6.obturator; 7.filament (evaporator); 8.sistem de vidare.

Materialul destinat depunerii se găsește în 7- încălzit la o T suficientă se evaporă

În vidul care se realizează în camera tehnologică 1 cu ajutorul sistemului de vidare 8, molecule de material care se evaporă 5 se răspândesc liber și repede în spațiul tehnologic înconjurător, ajungând în special datorită dispunerii convenabile pe substratul 4, pe care se condensează.

La începutul etapei de evaporare, pentru a evita impurificarea peliculei, din cauza impurităților adsorbite de suprafața materialului de evaporat, se utilizează obturatorul 6 care întrerupe temporar fluxul materialului la substrat. În procesul de depunere se controlează: timpul de depunere, grosimea, rezistența electrică, etc. După obținerea valorii parametrului de măsurat, obturatorul 6 întrerupe din nou fluxul de material către substrat → întreruperea procesului de creștere a peliculei.

Încălzirea substratului înainte de depunere se face cu ajutorul încălzitorului de substrat 3 care asigură desorbția impurităților de la suprafață → îmbunătățirea calității depunerii. Pentru o uniformitate ridicată a depunerii pe substrat, cu ajutorul motoreductorului 2, se rotește portsubstratul 4 cu o turație reglabilă. Procesul de depunere este scurt deoarece materialul se evaporă repede (1-2 minute).

Depunerea straturilor subțiri prin evaporare termică constă în următoarele etape:

1. trecerea materialului din fază condensată (solidă sau lichidă) în fază gazoasă (vapori) prin evaporare termică;
2. traversarea de către vaporii materialului a spațiului dintre sursa de evaporare și substrat (piesa de acoperit);
3. condensarea vaporilor pe substrat.

Evaporarea materialului

Presiunea vaporilor p_s , corespunzătoare stării de echilibru a sistemului se numește **presiune de saturație a vaporilor**, iar vaporii astfel obținuți se numesc **vapori saturați**. Dependența presiunii vaporilor saturați de temperatură este dată de relația:

$$\ln p_s = A - \frac{B}{T} \quad A, B - \text{constante de material}$$

Experimental s-a demonstrat că **procesul de depunere** se produce cu viteză acceptabilă dacă **presiunea de vapori** are valoarea de **1,3 Pa**.

Temperatura convențională de evaporare = T_{cev} = temperatura materialului la care $p_s = 1,3 \text{ Pa}$.

Presiunea vaporilor materialului nu va atinge niciodată valoarea de saturație, materialul îndepărtându-se din evaporator cu o viteză determinată de relația:

$$w = \frac{c(p_s - p)}{p_0}$$

w - viteza de evaporare = cantitatea de material în grame ce părăsește 1 cm² de suprafață în timp de 1 secundă;

c – constantă;

p_s – presiunea vaporilor saturați;

p_0 – presiunea gazelor reziduale din camera tehnologică;

p – presiunea adevărată de dezechilibru a vaporilor.

Rata (viteza) de evaporare – este dată de formula lui **Langmuir**:

$$w = 4,38 \cdot 10^{-3} \cdot p_s \cdot \sqrt{\frac{M}{T}}$$

w – viteza de evaporare (Kg/m²s);
 M – masa moleculară a materialului (Kg/Kmol);
 T – temperatura evaporatorului (a materialului) la evaporare (K)
 p_s – presiunea vaporilor saturați (Pa).

Viteza de evaporare v_e - numărul de molecule evaporate în unitatea de timp și pe unitatea de suprafață.

$$v_e = \left(\frac{1}{4}\right) \cdot n \cdot v_m$$

n – concentrația moleculelor de vapori evaporați;
 v_m – viteza medie a vaporilor de material.

Ținând cont că:

$$v_m = \sqrt{\frac{8kT}{m}}$$

se obține:

$$p_s = n \cdot k \cdot T$$

$$p_s = \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \quad M - \text{masa moleculară (g/mol)}.$$

$$w = m \cdot v_e = \frac{M}{N_A} \cdot v_e$$

Energia atomilor evaporați poate fi evaluată cu formula:

$$w_v = (3/2)kT$$

k – constanta Boltzman = 1,38 · 10⁻²³ J/K;
 T – temperatura de evaporare, K.

Deplasarea vaporilor de material de la evaporator la substrat

Probabilitatea moleculelor de material de a străbate fără ciocniri distanța de la evaporator la substrat poate fi descrisă de relația:

$$P = e^{-L/\lambda}$$

λ – drumul liber mijlociu al moleculelor gazului rezidual;

L – distanța de la evaporator la substrat.

Legea I a lui Knudsen - dacă întreaga cantitate de material ce se evaporă în unitatea de timp, în toate direcțiile, de pe **suprafața sursei**, se notează cu m^* (g/s) atunci **cantitatea de material** dm^* ce va trece printr-un unghi solid $d\omega$ este dată de relația:

$$dm^* = \left(\frac{m^*}{4\pi}\right) \cdot d\omega$$

Ținând cont că: $d\omega = ds \cdot \cos \theta / r^2$ rezultă:

$$dm^* = \left(\frac{m^*}{4\pi}\right) \cos \frac{\theta}{r^2} \cdot ds$$

d_s – suprafața elementară pe care se face depunerea;

θ – unghiul de înclinare al suprafeței ds .

Legea II a lui Lambert- Knudsen pentru evaporare, denumită și **legea cosinusoidală Knudsen** – se referă la intensitatea fasciculului de vapori pusă în libertate de evaporatoare plane pe un substrat aflat la un unghi φ față de normala la suprafața evaporatorului.

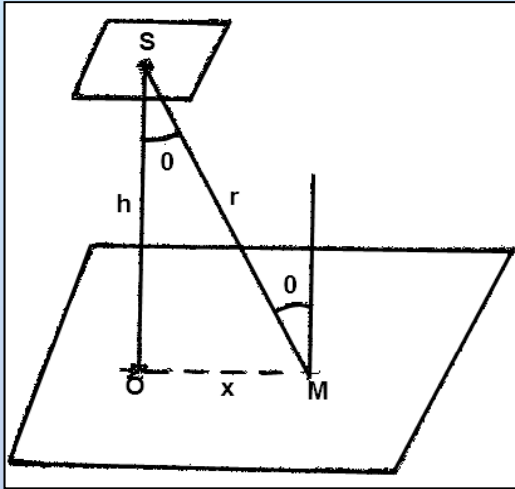
Cantitatea de material d_m^* depusă prin unghiul solid $d\omega$ pe suprafața elementară ds , înclinată cu unghiul φ față de normala la suprafața ce emite este dată de relația:

$$dm^* = \left(\frac{m^*}{\pi}\right) \cos\varphi \cdot d\omega = \left(\frac{m^* \cdot ds}{\pi}\right) \frac{\cos\theta \cos\varphi}{r^2}$$

Grosimea peliculei depuse în unitatea de timp va fi:

$$t^* = dm^* / \rho \cdot ds \quad (\text{cm/s})$$

Evaporarea dintr-o sursă plană de suprafață mică și depunerea pe un plan fix, paralel cu planul sursei



Ținând cont că unghiurile φ și θ sunt identice, grosimea depunerii în punctul **M** va fi:

$$t = \frac{m}{\pi\rho} \cdot \frac{\cos^2\theta}{r^2} = \frac{mh^2}{\pi\rho r^4} = \frac{mh^2}{\pi\rho(h^2 + x^2)^2}$$

Grosimea depunerii în punctul **O** va fi:

$$t_0 = \frac{m}{\pi\rho} \cdot \frac{1}{h^2}$$

Variația în grosime a depunerii va fi:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{h^4}{(h^2 + x^2)^2} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^2}$$

Evaporarea dintr-o sursă punctuală pe un substrat plan fix

$$t = 4,03 \frac{d^2 l}{h^2} \left(1 + \frac{x^2}{h^2}\right)^{-3/2}$$

t – grosimea (Å);

h – distanța de la sursa punctuală de evaporare la substratul plan fix (cm);

x – distanța de la punctul de intersecție al perpendicularei din sursa punctuală pe planul substratului, până la un punct curent din planul substratului (cm);

d – diametrul sursei de evaporare (cm);

l – lungimea sursei (cm) sau diametrul creuzetului în cazul tunului electronic.

Evaporarea dintr-o sursă punctuală pe un substrat staționar fix

$$t = 4,03 \frac{d^2 l}{r^2}$$

t – grosimea depunerii (Å);

d – diametrul sursei de evaporare (cm), diametrul fasciculului electronic sau diametrul sârmei filamentului;

r – raza sferei substratului (cm) sau distanța de la sursă la sferă.

Metode de uniformizare a grosimii depunerilor

a. Sursa de evaporare punctuală și substrat sferic concentric cu sursa

Grosimea depunerii în orice punct de pe sferă este dată de relația:

$$t = \frac{m}{4\pi\rho Rr^2}$$

b. Sursă plană de evaporare cu arie mică și substrat dispus pe sfera ce trece prin sursă

Grosimea depunerii în orice punct de pe sferă este dată de relația:

$$t = \frac{m}{4\pi\rho Rr^2}$$

Pentru a asigura depuneri relativ uniforme pe întreaga suprafață a substratului, acesta nu este menținut fix în fața sursei de evaporare, ce este deplasat în mod continuu.

Condensarea materialului pe substrat

Materialul ce se depune pe substrat este **neutru din punct de vedere electric**, iar **energia particulelor este de 0,1 – 0,5 eV**.

Când atomii incidenți ai materialului evaporat se apropie la mai puțin de câteva distanțe atomice de substrat, ei intră în câmpul de forță al suprafeței substratului unde au loc următoarele **interacții posibile**:

1. Reflexia atomilor incidenți ca urmare a ciocnirilor elastice cu atomii substratului, atomii reflectați își păstrează în cea mai mare parte **energia inițială**;

2. Adsorbția fizică a atomilor incidenți ca urmare a stabilirii de legături van der Waals cu atomii de suprafață ai substratului (cu valori de **0,01 – 0,1 eV**);

3. Adsorbția chimică a atomilor (chemisorbția). **Chemisorbția** atomilor incidenți, ca urmare a stabilirii de legături între atomii incidenți și atomii de suprafață ai substratului, are loc dacă **energia de chemisorbție** este mai mare de **100 Kcal/mol**;

4. Asocierea atomilor sau moleculelor de gaz cu atomi sau grupări de atomi ai materialului evaporat deja absorbiți de substrat. Numărul de molecule (atomi) de gaz rezidual ce ajung la substrat în condiții de echilibru este dat de relația:

$$N_g = 3,513 \cdot 10^{22} \cdot p_g \sqrt{M_g T_g} \quad (\text{molecule/cm}^2\text{s})$$

În teoria de condensare a lui Frenkel bazată pe fenomenele de adsorbție – desorbție se consideră că tranziția vapori – fază solidă are la bază următoarele ipoteze cantitative și calitative:

- a.** Atomii substanței evaporate, lovindu-se de suprafața suportului condensor se mențin adsorbiți pe această suprafață o durată de timp dată de relația:

$$t_s = \left(\frac{1}{\nu}\right) \cdot e^{-E_{des}/kT}$$

ν – frecvența de vibrație a atomului (atomul adsorbit);

E_{des} – energia de desorbție (kcal/mol);

k – constanta lui Boltzman;

T – temperatura absolută a substratului (K).

- b.** În procesul de migrare superficială atomii adsorbiți se întâlnesc cu alți atomi adsorbiți (**adatomii**) și pot forma dubleți (centre de condensare de mai mare stabilitate) sau tripleți.

- c.** Când fasciculul atomic (molecular) incident are o densitate mai mare decât densitatea critică, el reține și întoarce pe suport particulele reevaporate de pe suprafața acestuia formând pe suport nuclee de condensare. Densitatea critică a fasciculului atomic, pentru o temperatură a suportului T_s mai mică decât temperatura critică T_c poate fi exprimată prin relația:

$$j_c = A \cdot e^{U_1/k_0T_s}$$

U_1 – energia de legătură a atomului adsorbit cu un atom din fasciculul incident, cu care formează un dublet – centru de condensare;

A – constantă ce depinde de natura substanței condensate;

k_0 – constanta Boltzman.

Viteza de condensare m definită ca număr de atomi (molecule) care s-au condensat în unitatea de timp, se calculează luând în considerare coeficientul de acomodare α și numărul total M de atomi care cad pe substrat în unitatea de timp:

$$m = \alpha M$$

Compatibilitatea între materialul substratului și materialul de depunere

Compatibilitatea materialului substratului și al materialului de depunere pentru asigurarea aderenței este legată în primul rând de **constantele de rețea** ale celor două materiale de **coeficienții de dilatare termică și de rugozitatea suprafeței**.

Constanta de rețea a celor două materiale (substrat – condensat) are o importanță extremă în creșterea epitaxială a straturilor subțiri.

Planeitatea și rugozitatea suprafeței au influențe mari asupra structurii și porozității depunerii, pelicula depusă urmărind suprafața substratului.

Temperatura substratului are influență asupra depunerii (permițând obținerea de pelicule cu structură de la amorf la cristalin) precum și asupra aderenței acesteia la substrat. Temperatura influențează extrem de mult și mărimea grăunților depunerilor cristaline.

• **Aderența depunerii la substrat este influențată de:**

- 1. Temperatura substratului;**
- 2. Planeitatea suprafeței;**
- 3. Rugozitatea suprafeței**

Curs 8

**STRUCTURA, COMPOZIȚIA,
POROZITATEA ȘI ADERENȚA
STRATULUI DEPUȘ PRIN EVAPORARE
TERMICĂ ȘI CONDENSARE DIN STARE
DE VAPORI**

Structura

Peliculele depuse prin evaporare termică pot avea un **grad ridicat de ordonare** sau un **grad de neordonare completă**. În primul caz poate fi din cauza creșterii epiaxiale pe suport monocristalin, iar în cazul al doilea caz din cauza depunerilor amorfe sau sticloase.

Structura cristalină este specifică materialelor aflate în stare solidă și care prezintă o **ordine** nu numai **locală**, dar și la **distanță**. Majoritatea **metalelor și materialelor semiconductoare în stare masivă sau de straturi subțiri** se prezintă sub formă policristalină fiind compuse dintr-un **număr mare de grăunți cristalini** (cristalite) separați prin suprafețe de separare numite interfețe sau granițe.

Orientarea axelor cristalografice în diferite cristale este de obicei arbitrară, iar grăunțele cristalitelor formează între ele unghiuri destul de mari. În anumite cazuri însă, în urma **diferitelor tratamente termice** sau a altor influențe exterioare, **devine posibilă micșorarea unghiurilor dintre cristalite**, obținându-se o **texturizare**, adică o orientare a acestora orizontal și vertical, concomitent cu **mărirea dimensiunilor cristalitelor**. Ca urmare a acestor tratamente și a măririi dimensiunilor cristalitelor, numărul grăunților se micșorează, în final rezultând un conglomerat de blocuri monocristaline dispuse mozaical. Aceasta este esența fenomenelor de recristalizare, care apar în diferite probe metalice, straturi subțiri.

Straturile subțiri cu grăunți mari sunt stabile la oscilațiile temperaturii în timpul exploatării.

Straturile subțiri amorfe, au aplicații din ce în ce mai variate, datorită calităților deosebite pe care le posedă.

Amorf - **absența oricărei ordini, atât în apropiere cât și la distanță.** O astfel de situație se poate realiza numai dacă energia de legătură între atomi sau molecule este mai mică decât energia de agitație termică.

Dacă condițiile de presiune și temperatură sunt îndeplinite pentru realizarea stării solide, atunci structura internă se modifică până când energia liberă F atinge o valoare minima, corespunzătoare stării de echilibru termodinamic.

Izotropia - proprietate macroscopică caracteristică corpurilor amorfe care arată **independența proprietăților electrice, optice și mecanice față de direcție.** În urma studiilor de structură care au fost efectuate cu ajutorul razelor X, s-a ajuns la concluzia că această izotropie nu se extinde însă până la scară microscopică, ceea ce demonstrează că **există o ordine locală pe distanțe foarte mici** de ordinul câtorva constante ale rețelei **dar nu există și o ordine la distanță.** Dispariția ordinii la distanță este echivalentă cu **aparitia defectelor structurale.**

Structura policristalină a solidelor care este izotropă din punct de vedere macroscopic și corespunde tot unei stări metastabile, **nu trebuie confundată cu starea amorfă.** Deosebirea între cele două stări constă în faptul că la amorfii regiunile cu **o structură cristalină** sunt foarte mici (10-20 atomi), în timp ce la **solidele policristaline** structura cristalină este mult mai mare (10^3 atomi) și mai stabilă.

Sticle - categorie specială a corpurilor amorfe. Starea sticloasă a acestor materiale este o stare intermediară între lichid și cristal. De lichide o apropie lipsa ordinii la distanță și așezarea dezordonată a atomilor sau a grupărilor de atomi, iar de cristal o apropie multe proprietăți mecanice specifice corpului solid.

Sticlele metalice (metalele amorfe) - o categorie importantă a materialelor sticloase, considerate copilul minune al secolului 20, ce iese timid din laboratoarele de cercetare, bătând insistent la porțile industriei și promițând spectaculoase progrese tehnice.

Metalele amorfe, datorită stării lor structurale prezintă proprietăți magnetice și electrice deosebite, precum și o rezistență mare la coroziune.

Compoziția

Metoda evaporării termice și condensării din fază de vapori asigură depunerea de straturi subțiri, din substanțe simple, cu o compoziție, care respectă într-un grad foarte ridicat compoziția materialului de evaporat.

Impurificări ale straturilor depuse din materiale simple, care alterează compoziția acestora, pot apare datorită:

- adsorbției gazelor reziduale sau a gazelor desorbite de substrat sau de echipamentul tehnologic și care ajung la substrat concomitent cu materialul de evaporat;
- evaporării materialului sursei de evaporare rezistive (filament, nacelă) sau filamentului tunului electronic.

Lucrul la un vid cât mai scăzut asigură eliminarea impurificării peliculelor depuse cu gazele reziduale. Atât din considerente economice cât și al limitelor de impurificare, un vid mai bun de 10^{-6} mbari asigură condiții bune de realizare a unor pelicule curate.

Pentru a asigura **compoziția chimică a peliculelor depuse din substanțe complexe se utilizează metode speciale:**

- metoda evaporării din surse separate (metoda Verksinski și perfecționată de Günter sub denumirea de metoda **celor trei temperaturi**);
- metoda evaporării succesive;
- metoda evaporării instantanee (Flash evaporation).

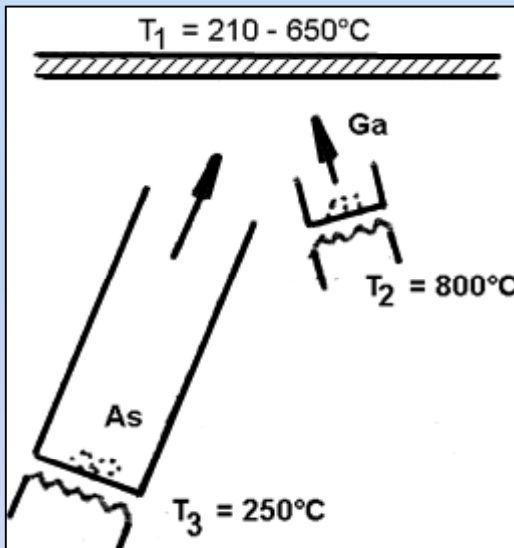
1. Metoda evaporării din surse separate (metoda Verksinski și perfecționată de Günter sub denumirea de metoda celor trei temperaturi)

Caz particular: obținerea straturilor subțiri GaAs

T_1 – temperatura suportului;

T_2 - temperatura de evaporare a Ga;

T_3 - temperatura de evaporare a AS.



Temperatura suportului de condensare T_1 se alege astfel încât reacția să se desfășoare cu preponderență în sensul formării GaAs.



Temperaturile celor două evaporatoare T_1 și T_2 se aleg astfel încât presiunea vaporilor de As să fie mai mare decât presiunea vaporilor de Ga, adică pe unitatea de suprafață a suportului să vină în unitatea de timp, un număr mai mare de atomi de As.

Avantajul metodei: sinteza compușilor se realizează odată cu formarea stratului subțire.

2. Metoda evaporării succesive

Această metodă se utilizează pentru obținerea straturilor subțiri multiple (utilizate în optică, microelectronică, construcții de mașini) pentru realizarea de pelicule de protecție la coroziune.

3. Metoda evaporării instantanee

Metoda evaporării instantanee se efectuează utilizând temperaturi ridicate de evaporare, ceea ce asigură timpi de evaporare reduși.

Exemplu: evaporarea CdS, Cu₂S, ZnTe, InSb.

Materialul de depunere este condus printr-un dispozitiv special și lăsat să cadă în părți egale pe evaporatorul încălzit, de unde se evaporă instantaneu.

Porozitatea

Porozitatea (P) - parametru esențial al straturilor subțiri depuse în vid.

Acest parametru **influențează mod direct caracteristicile funcționale** ale acestora.

La acoperiri metalice de protecție la coroziune, porozitatea constituie o caracteristică de bază care determină capacitatea de protecție a peliculei depuse.

$$P = n/s \quad (\text{pori/cm}^2)$$

P – porozitatea, (pori/cm²)

n = numărul de pori puși în evidență prin acțiunea unor soluții corespunzătoare, care dau cu metalul de bază compuși colorați;

s = suprafața testată (cm²).

În țară nu există metode standardizate de determinare a porozității depunerilor prin metode fizice și fizico-chimice de depunere (studiul porozității se face direct la microscop pentru identificarea focarelor de coroziune).

Pe baza experimentărilor s-a ajuns la concluzia că **porozitatea peliculelor metalice depuse** prin evaporare termică în vid este influențată de următorii parametri:

- grosimea depunerii;
- temperatura substratului în timpul depunerii;
- viteza de condensare (rata de evaporare);
- viteza de răcire a peliculei în timpul depunerii;
- planeitatea și rugozitatea suportului;
- compoziția (depuneri multicomponent);
- structura peliculei depuse.

Grosimea depunerii influențează în mod direct porozitatea depunerilor. Relația dintre porozitate și grosimea depunerii este:

$$P \cdot h^n = k$$

P - porozitatea depunerii, (pori/cm²);

h = grosimea depunerii, (mm);

n , k - coeficienți determinați experimental.

Temperatura substratului în timpul depunerii influențează puternic porozitatea peliculelor depuse prin evaporare termică în vid.

La temperaturi ridicate ale substratului se produce o **desorbție puternică a gazelor adsorbite la suprafață** și o „curățire înaintată” a suprafeței de depunere, care asigură **reducerea** drastică a **conținutului de gaze înglobat în peliculă** și responsabil parțial de creșterea porozității. Odată cu creșterea temperaturii substratului se produce și o creștere a mobilității adatomilor de material condensat, ce permite realizarea unei depuneri cu o structură ordonată și cu grăunți mici.

La temperaturi scăzute de condensare, mobilitatea adatomilor este mai redusă, favorizând realizarea unor **depuneri care are o structură cu grăunți mari și defecte**.

Prin modificarea vitezelor de evaporare și de condensare, dimensiunea grăunților (structura și porozitatea depunerii) poate fi modificată sensibil. În practică, prin stabilirea unor parametri de lucru determinați experimental se pot obține pelicule cu porozități corespunzătoare scopului propus.

Planeitatea și rugozitatea substratului influențează porozitatea în special pentru peliculele cu grosimi reduse, deoarece suprafețele rugoase adsorb gaze în cantitate mare iar pelicula depusa „urmărește” suprafața substratului, preluând defectele acestuia.

Aderența la substrat

Aderența la substrat - forța de atracție existentă între stratul depus și substrat.

Pe plan național sunt publicate un număr mic de lucrări în domeniul tehnologiilor depunerii straturilor subțiri în vid. Au fost elaborate și publicate o serie de metode de evaluare calitative sau cantitative în ceea ce privește aderența depunerilor de straturi subțiri în vid.

Metode de evaluare calitative

Metoda benzii adezive

În cazul evaluării calitative se folosește *metoda benzii adezive* (tip scotch), care este cea mai simplă metodă pentru evaluarea calitativă a aderenței depunerilor de straturi subțiri în vid. Metoda constă în aplicarea unei benzi adezive pe suprafața depunerii pe care s-a realizat prin zgâriere un carioaj. Aderența depunerii este corespunzătoare, dacă la dezlipirea benzii adezive nu se îndepărtează și stratul depus.

Rezultatele depind de:

- calitatea adezivă a benzii;
- presiunea aplicată la lipirea benzii;
- viteza de tragere;
- unghiul de tragere.

Metoda benzii adezive asigură o verificare calitativă, concludentă și rapidă a aderenței.

Metoda atașării prin sudură a unui fir metalic

O metodă calitativă de verificare a aderenței depunerilor o reprezintă atașarea, într-un punct al peliculei depuse, prin lipire sau prin sudură, a unui fir metalic.

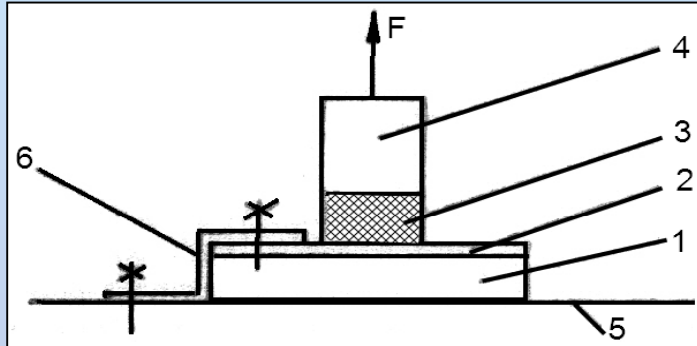
Rezultatele depind de:

- tehnica de lipire a firului;
- geometria punctului de lipire;
- direcția de tragere;
- unghiul de tragere.

Metoda atașării prin sudură a unui fir metalic nu poate fi folosită întotdeauna, este o metodă distructivă.

Metode de evaluare cantitative

Principala metodă de evaluare cantitativă este metoda determinării forței de aderență prin tragere.



1 – substrat; 2 – stratul subțire depus; 3 – adeziv; 4 – dorn de tragere, 5 – suport plan; 6 – sisteme de fixare

Principiul de lucru

Metoda constă în determinarea aderenței pe baza măsurării forței de dezlipire a stratului depus pe substrat, mai exact a efortului unitar necesar pentru desprinderea acestuia.

Aderența straturilor subțiri depuse în vid depinde de caracterul legăturilor ce se stabilesc la interferența substrat-condensat și de microstructura depunerii din această zonă.

Legăturile la interfața substrat - peliculă pot fi:

- chimice, van der Waals;
- electrostatice;
- mecanice sau combinații ale acestora.

Legăturile chimice (cele mai puternice) necesită ca atomii să fie în poziții convenabile pentru a participa cu electroni de valență.

Aceste legături apar între atomi ca urmare a polarizării acestora și scad rapid cu distanța dintre atomi, deoarece nu se realizează legături prin punerea în comun a electronilor de valență → distanțe mari între atomi, interacțiuni slabe (0,1 – 0,4 eV).

Legăturile electrostatice apar în substrat și stratul depus în cazul încărcării electrice diferite. Aceste legături sunt caracterizate de:

- tensiunile interne cresc odată cu creșterea grosimii depunerilor datorită poziției necorespunzătoare ale atomilor;
- scăderea aderenței peliculelor depuse datorită existenței unor diferențe mari între coeficienții de dilatare termică ai substratului și ai peliculei depuse și datorită tensiunilor interne ce apar în timpul depunerii;
- regiunea de interfață dintre strat și condensat se poate realiza printr-o trecere bruscă de la substrat la condensat sau printr-o trecere gradată cu straturi intermediare de difuzie sau compuse. Regiunea de interfață dintre substrat și condensat se poate realiza:
 - printr-o trecere bruscă de la substrat la condensat (nu sunt reacții chimice între substrat și condensat iar pelicula se depune strat după strat cu aceeași compoziție chimică);
 - printr-o trecere gradată cu straturi intermediare de difuzie sau compuse (substratul și materialul formează compuși chimici).

Regiunile de interfață, cu difuzie a condensatului în substrat, au o aderență ridicată și se pot dezvolta atunci când:

- materialul substratului și de depunere au o mare solubilitate unul în altul;
- energia particulelor de depunere este ridicată, asigurându-se o implantare a acestora în substrat;
- temperatura de depunere este suficient de ridicată.

Oxizii ce pot apărea în regiunea de interfață (datorită straturilor de gaz adsorbite), constituie bariere de difuzie ce reduc aderența depunerii.

Experimental s-a constatat următoarele:

- metalele cu mare afinitate față de oxigen asigură o aderență ridicată pe sticlă;
- metalele nobile aderă slab la sticlă, putând fi îndepărtate ușor de pe sticlă.
- prin curățire ionică a substratului aderența metalelor este diferită.

Funcție de **gradul de modificare a aderenței la substrat**, după acțiunea descărcării luminescente, metalele pot fi împărțite în trei grupe:

- prima grupă (**cu aderență bună după curățire ionică**), intră metalele cu valență mare și multe metale de tranziție: Ca, Mg, Hf, Al, Zr, Ti, Si, Ta, Nb, Cr, V, In, Fe, Mo, Ge;
- a doua grupă intră **elementele cu o ameliorare neînsemnată a aderenței** ca: Mn, Cd, Ni, Co, Pb;
- a treia grupă intră **elemente care nu-și schimbă aderența** după prelucrarea substratului în descărcare luminescentă: Zn, Sn, Sb, Bi, Fe, Pt, Au, Ag.

Concluzie:

- afinitatea față de oxigen a elementelor din fiecare grupă este aproape aceeași;
- afinitatea față de oxigen a elementelor din grupe diferite diferă foarte mult.

Procesul de oxidare la granița peliculă-substrat are un rol esențial în îmbunătățirea aderenței. Deci, curățirea prin bombardament ionic în descărcare luminiscentă, activând suprafața, înlesnește realizarea procesului de oxidare pentru creșterea aderenței.

Prelucrarea suprafeței substratului în vederea asigurării aderenței depunerii

Prelucrarea suprafeței substratului în vederea asigurării aderenței peliculelor depuse în vid sunt aplicate diferențiat funcție de substrat și de tehnologia de depunere și au în vedere:

- **îndepărtarea impurităților de la suprafața a gazelor adsorbite**, aceasta ducând la obținerea unei suprafețe curate a substratului;
- **realizarea de legături fizico-chimice stabile și puternice** între substrat și condensat.

Aceste prelucrări se executa în două etape:

În prima etapă (premergătoare procesului de depunere) prin metode fizico-chimice și mecanice se asigură **îndepărtarea impurităților organice și neorganice** de la suprafața substratului și activarea acestuia pentru îmbunătățirea aderenței depunerilor. Cele mai uzuale metode sunt:

1. curățirea prin spălare în medii lichide sau de vapori;
2. curățirea prin ultrasunete;
3. reducerea rugozității prin polizare sau șlefuire mecanică;
4. acoperirea cu lac a suprafețelor metalice rugoase sau a celor nemetalice, ce prezintă gaze mari, pentru realizarea de acoperiri aderente și strălucitoare;
5. activarea prin sablare.

• **A doua etapă** de curățire a suprafeței substratului, se execută în camera tehnologică de depunere, precedând operația de depunere propriu-zisă și are ca scop asigurarea unei suprafețe activate și chimic curate. **Cele mai uzuale metode de curățire a suprafeței substratului sunt:**

- încălzirea substratului;
- curățirea și activarea prin bombardament cu fascicul de electroni generați de un tun electronic;
- curățirea și activarea prin bombardament cu electroni și ioni din plasma descărcării luminescente;
- curățirea și activarea prin bombardament cu ioni din plasma descărcării luminescente;
- curățirea și activarea prin bombardament cu ioni sau atomi neutri, generați de un generator de ioni sau de atomi neutri.

Încălzirea substratului are o influență extrem de mare asupra aderenței depunerii și asupra structurii acesteia.

În urma experimentărilor s-a constatat:

- depunerea cuprului prin evaporare termică pe oțel prezintă o *aderență extrem de ridicată* numai pentru temperaturi ale **substratului** în timpul depunerii, mai mari de 415- 420°C;
- depunerea de Al pe oțel prin evaporare termică prezintă *aderență foarte bună* numai dacă temperatura substratului depășește 200 - 300 °C;
- depunerea de Cr pe sticlă are cea mai mare aderență pentru temperatura de depunere de peste 200 °C.

Creșterea aderenței depunerilor cu creșterea temperaturii de condensare pe lângă degazarea înaintată a substratului asigură:

- **difuzia materialului de depunere în substrat (la temperaturi ridicate);**
- **distrugerea peliculei de oxid de la suprafața substratului.**

Ca o regulă generală, îmbunătățirea curățeniei suprafeței reduce necesitatea temperaturilor înalte.

Curs 9

Considerații teoretice și practice privind evaporarea unor materiale

Evaporarea aliajelor și amestecurilor

Evaporarea - proces fizic de trecere a metalului sau a aliajului lichid în stare de vapori, proces caracterizat de doi parametri fizici:

- temperatura (intervalul) de evaporare, °C;
- căldura latentă de evaporare, KJ/Kg.

Pentru realizarea de peliculele rezistive și conductive electric sunt utilizate aliaje sau amestecuri formate din două sau mai multe componente. În procesul de evaporare are loc disocierea substanțelor care datorită presiunilor de vapori diferite, evaporarea componentelor este diferită și astfel compoziția stratului depus diferă mult față de compoziția materialului de bază. Atunci când are loc o creștere a temperaturii de evaporare, procesul de disociere a componentelor se intensifică obținându-se o soluție diluată (lichid și vapori) care se supune legilor lui Raoult.

Legea lui Raoult - dacă un amestec omogen lichid binar format din componentii **A** și **B** este vaporizat rezultă un amestec de vapori conținând tot componentii **A** și **B**, dar compoziția vaporilor este diferită de compoziția lichidului din care provin.

Pentru **sisteme ideale** dar și pentru **multe sisteme reale** vaporii sunt mai bogăți în componentul cu volatilitatea mai ridicată.

- solvent;
- substanță dizolvată

$$p_A^* = p_A \cdot x_A = p_A \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1)$$

$$p_B^* = p_B \cdot x_B = p_B \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (2)$$

p_A^* - **presiunea parțială de vapori a componentei A din soluție;**

p_B^* - presiunea parțială de vapori a componentei B din soluție;

p_A – presiunea de vapori a solventului pur (a componentei A în absența componentei B);

p_B – presiunea de vapori a substanței dizolvate (a componentei B în absența componentei A);

x_A – concentrația molară a solventului în soluție;

x_B – concentrația molară a substanței dizolvate în soluție;

n_A – numărul de moli ai solventului în soluție;

n_B – numărul de moli ai substanței dizolvate în soluție.

Datorită *reacțiilor ce intervin între molecule* (atunci când substanța este în stare de vapori) *au loc abateri* față de relațiile 1 și 2, atât în cazul aliajelor dar mai ales în cazul compușilor chimici.

Combinând *legea Raoult* cu *legea aditivității presiunilor lui Dalton* și ținând seama că $x_A + x_B = 1$, rezultă *presiunea totală p a vaporilor unei soluții ideale*.

$$p = p_A^* + p_B^* = p_A x_A + p_B (1 - x_A) = (p_A - p_B) x_A + p_B$$

• pentru soluțiile ideale, legile Raoult se modifică astfel:

$$p_A^* = p_A \cdot x_A \cdot f_A$$

$$p_B^* = p_B \cdot x_B \cdot f_B$$

f_A, f_B – coeficienți de activitate ai componentelor A și B (se determină experimental) și depinde de:

- temperatura de evaporare;
- compoziția soluției.

Pentru *soluțiile ideale* $f_A = f_B = 1$.

Cu **relația Langmuir** se poate determina rata de evaporare pentru componentele aliajelor:

$$G_A = 4,38 \cdot 10^{-3} \cdot p_A^* \sqrt{\frac{M_A}{T}} = 4,38 \cdot 10^{-3} p_A \cdot x_A \cdot f_A \sqrt{\frac{M_A}{T}}, \quad \text{Kg/m}^2 \text{s}$$

$$G_B = 4,38 \cdot 10^{-3} \cdot p_B^* \sqrt{\frac{M_B}{T}} = 4,38 \cdot 10^{-3} p_B \cdot x_B \cdot f_B \sqrt{\frac{M_B}{T}}, \quad \text{Kg/m}^2 \text{s}$$

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{p_A}{p_B} \cdot \frac{x_A}{x_B} \cdot \frac{f_A}{f_B} \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$$

Pentru o compoziție dorită a depunerilor se utilizează:

- evaporarea instantanee;
- evaporarea componentelor aliajului din surse separate (metoda Verksinski – perfecționată de Günter – Metoda celor trei temperaturi);
- evaporarea succesiv-intermitentă a componentelor aliajului.

1962 - **Sik M.** – a arătat că evaporarea aliajului Ni-Cr-Cu-Al se produce în următoarea ordine: Al – Cr – Cu – Ni (calculare făcute cu ajutorul legii Raoult).

1962 – **R.A. Swift** – a scos în evidență abateri ale legii Raoult și a exemplificat faptul că evaporarea Ni-Cr-Cu-Al se produce în următoarea ordine: Cu – Cr – Al – Ni.

Evaporarea izolatoarelor și dielectricilor

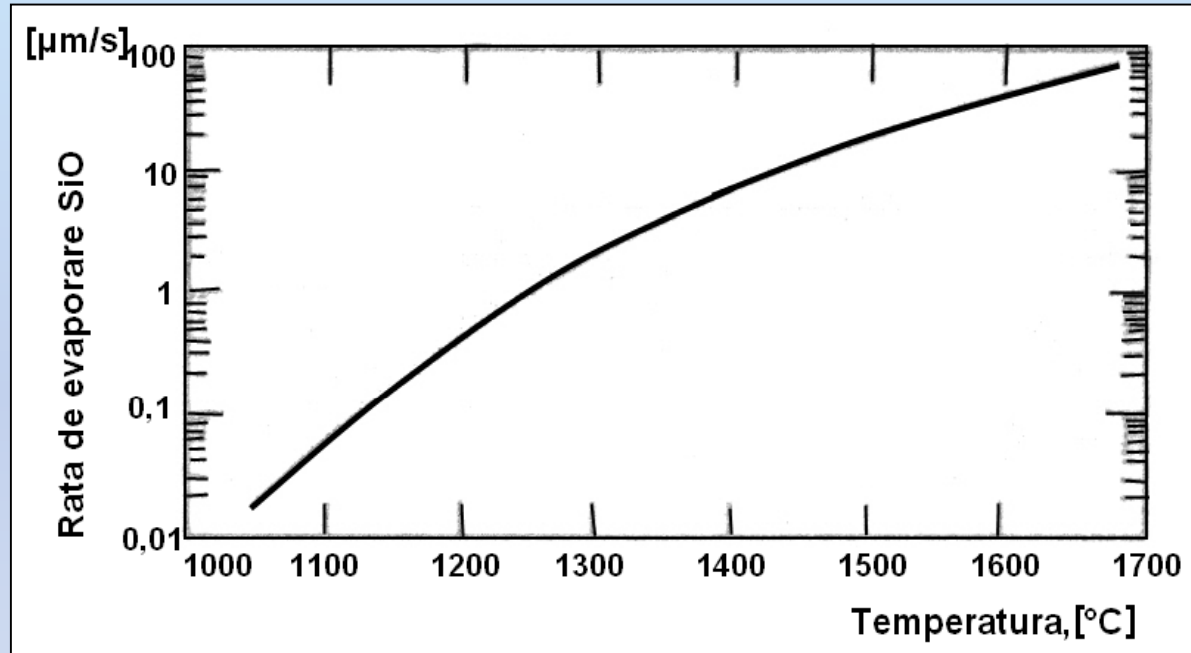
Izolatorii și dielectricii sub formă de compuși chimici, sunt **utilizați în depunerile de straturi subțiri**. În procesul de evaporare a compușilor chimici apare o scindare a moleculelor complexe care se transformă în molecule mai simple sau ioni. Acest proces de scindare a moleculelor este ireversibil.

Evaporarea are loc ca urmare a încălzirii termice sau a interacțiunii cu fasciculul de electroni. Ambele fenomene depind de temperatura de evaporare, astfel compoziția peliculei depuse va depinde de temperatura sursei de evaporare. Astfel, atunci când crește temperatura de evaporare și scade presiunea vaporilor, procesul de scindare a moleculelor se intensifică, iar compoziția peliculei este diferită față de cea a materialului de bază.

Izolatorii și dielectricii sunt utilizați pentru depunerea de straturi subțiri sub formă de oxizi, iar la o anumită temperatură de evaporare a acestora apare fenomenul de disociere (scindare a moleculelor), când se realizează un echilibru între oxigen și oxidul inferior care au rezultat prin disociere.

Evaporarea monoxidului de siliciu

Deoarece monoxidul de siliciu are temperatura scăzută de evaporare și o largă utilizare ca material de protecție anticorozivă, a fost printre primii dielectrici la care s-a studiat comportarea la evaporare.



Variația ratei de evaporare cu temperatura, pentru SiO

- presiunea de vapori a SiO ridicată, asigură a rată de evaporare ridicată la temperaturi scăzute de la 1050°C la 1400°C;
- SiO sublimează (trecere din stare solidă direct în stare gazoasă), contactul și impurificarea cu materialul sursei de evaporare este redusă;
- SiO formează pelicule uniforme, amorfe și cu adeziune ridicată pe majoritatea metalelor, asigurând astfel o protecție anticorozivă bună la acțiunea mediului ambiant;
- pentru evaporarea SiO se folosesc evaporatoare speciale. Acest lucru este necesar pentru a împiedica împrăștierea granulele de SiO ca urmare a procesului de evaporare;
- temperatura sursei de evaporare afectează structura, compoziția și stabilitatea peliculei depuse.

Concluzii în urma cercetărilor:

1. dacă **temperatura sursei de evaporare este sub 1250°C**, SiO disociază, iar pelicula care se depune este un amestec de: Si + SiO + SiO₂, amestec ce are porozitate ridicată. S-a observat că Si oxidează repede dacă intră în contact cu oxigenul sau apa, conducând la apariția porilor;
2. dacă **temperatura sursei de evaporare este mai mare de 1400°C**, se favorizează depunerea de SiO. Pelicula depusă nu este afectată de acțiunea oxigenului sau apei;
3. dacă **temperatura sursei de evaporare este 1250°C - 1400°C**, pelicula depusă are proprietăți mecanice bune.

Curs 10

Pulverizarea. Efecte fizice și chimice ale bombardamentului ionic

Pulverizarea

Pulverizarea – fenomen fizic de expulzie a atomilor de la suprafața unui material solid, ca urmare a bombardării acestuia cu particule energetice.

Particulele energetice de bombardament:

- atomi neutri
- ioni;
- neutroni;
- electroni de energie mare;

De obicei se folosesc ioni grei de gaz inert (ioni pozitivi), precum, argonul.

Pulverizare catodică – fenomen de pulverizare care are loc atunci când se utilizează ioni pozitivi de gaz inert ca particule de bombardament, iar sursa de generare a acestora este descărcarea luminiscentă. Atunci când ținta este polarizată la un potențial negativ de până la 5 kV, are loc accelerarea și sporirea energiei ionilor pozitivi de bombardament.

1852 - Grove și Plüker au constatat că tuburile cu descărcări în gaze, atunci când funcționează timp îndelungat, metalul (din care sunt realizați electrozii) se depune puțin câte puțin pe pereții de sticlă ai tubului descărcare. Acum se știe că acești electrozi sunt bombardați fără încetare, în timpul funcționării, de către ionii ce se formează în descărcarea luminescentă din tub.

1877 - Wright a propus utilizarea pulverizării catodice pentru a realiza depuneri metalice de straturi subțiri. Aceasta idee nu a găsit în acea vreme aplicații. S-a constatat că viteza de depunere era foarte scăzută, contaminarea peliculelor era foarte frecventă și greu de înlăturat iar cunoștințele și mijloacele tehnice de atunci nu au putut să rezolve aceste probleme.

Tehnica actuală a perfecționat și diversificat pulverizarea ca tehnică de depunere. Astfel, plecând de la simple acoperiri decorative s-a ajuns la cele mai sofisticate procese de depunere a straturilor subțiri pentru optică și microelectronică.

Efecte fizico – chimice ale bombardamentului ionic asupra suprafeței corpurilor solide

Fenomene ce au loc când un ion energetic se îndreaptă către suprafața unui corp solid:

- **particula poate fi reflectată de suprafață** (ionul putând fi neutralizat). Numărul de ioni reflectați variază invers proporțional cu energia de bombardament a acestora;
- **particula poate pătrunde în rețeaua cristalină a suprafeței**, fiind capturată de aceasta (fără a disloca atomii din rețeaua cristalină), proces numit **implantare ionică**.
- **particula suferă o serie de ciocniri elastice** cu atomii țintei de pulverizare, pe care în urma transferului tehnologic, îi expulzează din rețea.

În funcție de masa, energia și sarcina electrică a particulei proiectil se poate produce cu preponderență unul din cele trei fenomene. În cazul pulverizării și depunerii pe substrat a materialului ejectat, ca particule proiectil se utilizează ioni energici de gaz inert (argon), cu energii de 0,1 – 10 eV.

În cazul în care:

- **energia ionilor de bombardament este scăzută** (0,01-0,1 eV) – se produce o desorbție a moleculelor de gaz adsorbite pe suprafața țintei și legate prin legături van der Waals de atomii din rețeaua de suprafață a acestuia. Utilizare: curățirea preliminară a suprafeței substratului înaintea depunerii materialului.
- **energia ionilor de bombardament este ridicată** (10-50 eV) – are loc o pătrundere și o fixare adâncă a acestora în rețeaua cristalină a țintei – fenomen de implantare ionică. Utilizare: impurificarea controlată a plachetelor de siliciu în microelectronică.

În funcție de natura ionilor de bombardament și a materialului țintei pot avea loc **fenomene fizice** (procesul de ciocnire a ionilor cu atomii rețelei materialului bombardat nu este însoțit de nici o reacție chimică) sau **fenomene fizico-chimice** (are loc și o reacție chimică între particulele care interacționează).

1. La bombardarea suprafeței corpurilor solide cu ioni, din straturile de suprafață se **ejectează atomi** care sunt neutri electric, 99% și 1% sunt încărcăți electric;
2. La bombardarea suprafeței corpurilor solide are loc o **emisie secundară de electroni** (descărcarea luminiscentă). Electroni secundari înlocuiesc electronii principali din gazul ionizat.

Energia ionilor incidenți:

- 75%- încălzirea țintei;
- 24%- electroni secundari și emisiile secundare;
- 1%- particule ejectate din suprafața țintei.

Fenomenele principale care au loc în cazul bombardării suprafețelor cu ioni cu energie de 0,1-10 keV sunt următoarele:

- 1.ejectarea de atomi neutri**
- 2.emisia de electroni secundari**

În afară de ejectarea de atomi neutri și de emisia de electroni secundari, în cazul bombardării suprafețelor cu ioni cu energie de 0,1 – 10 keV au loc următoarele fenomene secundare:

1. Emisia altor particule ce constituie mai puțin de 1 % din totalul particulelor ejectate:

- emisia de ioni secundari pozitivi sau negativi (emisia de ioni pozitivi rezultă ca urmare a bombardării suprafeței corpurilor solide cu fascicule ioni, generate de surse independente; ionii negativi rezultă din pulverizarea compușilor din specii anionice sau a compușilor ce conțin componente cu afinitate ridicată pentru electroni);
- reflexia de particule incidente (numărul de atomi reflectați este invers proporțional cu energia primară de bombardament);
- desorbția gazelor adsorbite și absorbite (gazele adsorbite se desorb în picuri la energii de bombardament sub 200eV).

2. Emisia de radiații

- emisia de fotoni (este pusă în evidență prin efectele negative ale radiației asupra peliculei depuse);
- emisia de raze X (caracteristică a materialului țintei – provoacă defecte în pelicula depusă. Electronii secundari emiși de țintă pot genera radiații X la suprafața substratului).

3. Implantarea ionilor

Ionii implantați și neutralizați își pierd energia care va contribui la încălzirea țintei de pulverizare.

4. Pulverizarea selectivă și alterarea compoziției de început a depunerilor

Starea de echilibru în pulverizare poate fi atinsă după un timp mai îndelungat dacă apar procese de difuzie a ionilor implantați, a gazului adsorbit sau a componentilor țintei de pulverizare. La o temperatură a țintei de pulverizare de 80° C, timpul de atingere a stării de echilibru este de 40 minute, iar la o temperatură de 270° C timpul de atingere a stării de echilibru depășește 200 minute.

5. Procese de sublimare a componentelor volatile sau de disociere chimică a compușilor

- la energii de 10 – 100 eV majoritatea compușilor disociază, moleculele sau ionii rezultați prin disociere se recombina pentru a reface compoziția țintei pulverizate;
- la energii de ordinul keV-ilor se poate produce o disociere chimică a compușilor care face ca pelicula depusă să nu mai aibă compoziția țintei;
- pentru a se obține stoechiometria dorită (compoziția chimică procentuală) a peliculei de oxizii, nitruri sau sulfuri se introduce suplimentar în camera tehnologică oxigen, azot sau hidrogen sulfurat.

6. Pulverizarea chimică

- presupune reacția gazului de bombardament cu suprafața bombardată formându-se componente volatile.

Mecanismul pulverizării ionice

1908 – **STARK** – **Teoria transferului de moment** - pulverizarea are loc ca urmare a transferului de moment între ionul incident și unul dintre atomii rețelei cristaline.

1908 – **von HIPPEL** – **Teoria evaporării**, explică pulverizarea printr-o evaporare, datorită apariției unor “pete termice” pe suprafața bombardată a catodului în locul de impact al ionilor.

1950 – **WEHNER** – **Teoria transiterii impulsului atomului incident către atomii din regiunea de contact de pe suprafața catodului. Această teoremă s-a bazat pe următoarele fapte experimentale:**

- a. Viteza pulverizării catodice depinde de masa ionilor și de energia lor;
- b. Există un prag de energie sub care fenomenul de pulverizare nu se produce;
- c. Atomii eliberați prin mecanismul pulverizării catodice au o energie mai mare decât atomii eliberați prin evaporare termică sub vid;
- d. Atomii pulverizați din țintele monocristaline provin din direcții cu cea mai mare densitate optică.
- e. Viteza de pulverizare descrește la energii foarte înalte din cauza penetrației ionilor în rețeaua cristalină;
- f. Nu există pulverizare sub impact electronic decât la energii foarte înalte ale acestora.

Energia maximă ce poate fi transmisă de ion atomului incident este dată de relația:

$$E_{max} = 4E_i \frac{m_i m_a}{(m_i + m_a)^2}$$

E_i – energia ionului incident; m_i - masa atomului incident;
 m_a – masa atomului ciocnit.

Când E_{max} este mai mare decât energia de dislocație a atomului din rețea E_d , egală cu energia de sublimare E_s , atomul este deplasat din locul său cu o energie medie dată de relația:

$$E_m = \frac{1}{2} (E_{max} + E_d)$$

Numărul straturilor atomice până la care poate pătrunde ionul incident puternic accelerat poate fi determinat cu formula:

$$n = 1 + \sqrt{\frac{\ln E_m / E_s}{\ln 2}}$$

E_m – energia medie a atomului deplasat în urma bombardării catodului calculat cu relația 10.2; E_s – energia de sublimare (evaporare).

Astfel, pentru $E_{\max} = E_i = 200$ eV, $E_m = 100$ eV, $n = 3,5$ respectiv ionul incident pătrunde la 3–4 straturi atomice în interiorul țintei.

Cantitativ, procesul de pulverizare ionică se poate prezenta astfel: ionul proiectil suferă o serie de ciocniri elastice cu atomii țintei. La fiecare ciocnire ion cu atom, atomului ă se transmite energia de transfer calculată cu expresia:

$$E_a = \frac{4m_i m_a}{(m_i + m_a)^2} E_i \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

E_i – energia ionului proiectil; m_i - masa ionului proiectil; m_a – masa atomului din materialul țintei; θ – unghiul de respingere în sistemul centrilor de energie al particulelor în interacțiune.

Dacă mărimea E_a depășește energia de prag de dislocare E_d a atomului din nodul rețelei cristaline, atunci apare dislocare, atomul fiind scos din nodul rețelei cristaline. La energii ale ionilor incidenți de 0,1-10 keV, energia atomilor primari ejectați depășește cu mult energia de prag de dislocare E_d .

Coeficientul de pulverizare – randamentul

Eficiența pulverizării se evaluează prin coeficientul de pulverizare S (randamentul de pulverizare) care reprezintă numărul mediu de atomi emiși (ejectați) de suprafața corpului bombardat la lovirea cu un singur ion.

Sigmund a obținut următoarea expresie pentru coeficientul de pulverizare:

$$S(E_i) = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \gamma \frac{E_i}{U_o} \quad U_o - \text{energia legăturilor de suprafață ale atomilor ce se pulverizează, eV}$$

Relația de mai sus. se folosește în cazul în care **energia ionilor de bombardament nu depășește 1 keV**.

La **energii mai mari ale ionilor de bombardament** Sigmund propune următoarele relații de calcul:

$$S(E_i) = 0,042 \cdot \alpha \cdot S_n(E) / U_o$$

$S_n(E)$ – secțiunea de frânare a nucleului ionic.

$$S_n(E) = 4 \cdot \pi \cdot Z_i \cdot Z_a \cdot e^2 \cdot a_{12} \cdot \left(\frac{m_i}{m_i + m_a} \right)$$

$$\alpha = \frac{m_a E_i (m_i + m_a)}{Z_i Z_a e^2 / a_{12}}$$

$a_o = 0,053 \text{ nm}$ = raza atomului de hidrogen (Bohr).

Z_i – numărul atomic al ionului;

Z_a – numărul atomic al atomului țintă.

$$a_{12} = 0,8853 a_o \left(Z_i^{2/3} + Z_a^{2/3} \right)^{-1/2}$$

Coeficientul de pulverizare este invers proporțional cu energia de legătură de suprafață U_0 a atomilor. În cazul pulverizării metalelor în calcule se poate folosi U_0 egală cu energia de sublimație.

Pentru ținte amorfe, dependența coeficientului de pulverizare de unghiul de lovire θ este dată de relația:

$$S(\theta) = S(0) \cdot \cos(\theta)^{-f}$$

$S(0)$ – valoarea coeficientului de pulverizare pentru traiectoria normală a ionului.

Pentru $m_i/m_a < 1$, $f = 1,7$;

Pentru $m_i/m_a > 1$, $f = 1$.

În cazul bombardării cu ioni de sarcină unică, masa cantității de material M_p pulverizată în unitatea de timp de pe unitatea de suprafață a țintei poate fi calculată cu relația:

$$M_p = J_i \cdot S(E, \theta) \cdot \frac{A}{N_A} \cdot e$$

J_i – densitatea curentului ionic la suprafața de pulverizare;

A – masa atomică a materialului pulverizat;

N_A – numărul lui Avogadro;

e – sarcina electronului.

În cazul evaporării termice, distribuția spațială a vaporilor de material este cosinusoidală conform relației:

$$I(\theta) = I_0 \cdot \cos\theta$$

I_0 – fluxul de vapori în direcția normală la suprafața materialului de evaporat;

θ – unghiul între normala la suprafața materialului de evaporat și direcția de evaporare.

-La pulverizarea țintelor amorfe și policristaline, unghiul de dispersie al fasciculului de particule nu se mai subordonează exact legii cosinusului ca în cazul evaporării termice.

Comportarea materialelor multicomponente sub acțiunea bombardamentului ionic permite următoarele concluzii:

- procesul de pulverizare începe cu pulverizarea prioritară a unuia din componenți (cel cu randamentul de pulverizare cel mai ridicat) ceea ce conduce la modificarea compoziției suprafeței țintei de pulverizare față de compoziția volumică inițială. Compoziția alterată a țintei corespunde cu adâncimea de pătrundere a ionilor de material;
- la atingerea condițiilor de echilibru, compoziția suprafeței și a straturilor pe adâncimea de pătrundere a ionilor în material, nu se mai modifică;
- la echilibru, compoziția materialului pulverizat, respectiv ejectat corespunde compoziției de volum a țintei, compoziția stratului de suprafață menținându-se în continuare alterată.

Păstrarea compoziției chimice a țintei și în stratul depus, pentru materialele multicomponent, constituie un avantaj esențial al pulverizării catodice față de evaporarea termică.

-Factorii care pot modifica compoziția peliculei depuse față de cea a materialului țintei sunt:

- temperatura țintei;
- diferențele mari între coeficienții de alipire la substrat ai componenților depunerii;
- interacțiunea chimică a țintei cu gazul de lucru sau cu gazul rezidual.

Curs 11
**Surse de ioni și atomi neutri pentru
pulverizare**

Sursele de ioni pentru procesele fizice de pulverizare se împart în următoarele grupe:

1. Surse plasmoidice;
2. Surse cu fascicule de ioni;
3. Surse cu atomi neutri.

1. Surse plasmoidice

Sursele plasmoidice sunt surse cu pulverizare catodică la care formarea și accelerarea fluxului de ioni se produce prin generarea unei plasme în descărcare luminescentă între țintă (sursa de generare a materialului de depunere) și piesa pe care se face depunerea. Sursele plasmoidice pentru pulverizare se bazează pe următoarele trei tipuri de descărcări electrice în gaze:

- descărcarea luminescentă anormală în curent continuu;
- descărcarea luminescentă anormală în curent în R.F;
- descărcarea luminescentă anormală în arc electric.

Descărcarea luminescentă anormală utilizată la pulverizarea catodică constituie o sursă de ioni inefficientă deoarece puțini atomi de gaz se ionizează. De aceea au fost dezvoltate tehnici de creștere a eficienței de ionizare a gazului în descărcare prin:

- sprijinirea termoionică a descărcării;
- sprijinirea descărcării cu câmp magnetic axial.

2. Surse cu fascicul de ioni

Sursele cu fascicul de ioni constituie generatoare independente de plasmă, din care prin anumite mijloace, se extrag și se accelerează fasciculele de ioni pentru bombardament.

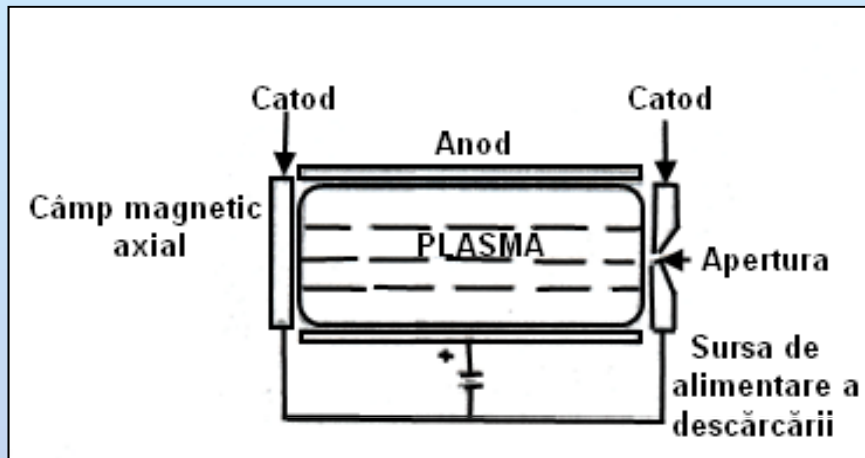
Sursele cu fascicul ioni sunt folosite pentru:

- a.acceleratoare de particule încărcate;
- b.injectoare de particule încărcate;
- c.realizarea propulsiei reactive;
- d.instalații pentru separarea electromagnetică a izotopilor;
- e.cercetări ale interacțiunii fasciculelor de ioni cu plasma;
- f.prelucrarea dimensională a corpului solid.

Funcție de procedeu de obținere a descărcării electrice în gaz, sursele de ioni cu fascicul pot fi împărțite în trei grupe:

- 1.surse de ioni cu catod rece - sunt sursele în care are loc o descărcare luminescentă, staționară sau un impuls, în câmp magnetic (descărcare Penning) sau o descărcare în arc cu catod rece căreia să-i premerge descărcarea Penning;
- 2.surse de ioni cu catod cald – sunt sursele de ioni cu tub de descărcare gătit, sursele cu descărcare directă în arc, sursele cu descărcare care produc oscilația electronilor în câmp magnetic, duoplasmatronul;
- 3.surse de ioni cu descărcare în înaltă frecvență, la care procesele de pe electrozi nu mai au o importanță esențială.

Surse de ioni de tip Penning



Sursa de ioni de tip Penning este cea mai simplă sursă de ioni (catod rece), iar principiile de funcționare sunt preluate și dezvoltate în alte surse de ioni și utilizate în depunerea de straturi subțiri. Configurația sursei de ioni de tip Penning, prezentată în fig., are la bază un anod cilindric și două discuri catodice ce închid un spațiu tehnologic.

În acest spațiu se menține un vid dinamic de 15 Pa prin alimentarea continuă cu argon printr-un sistem de dozare a debitului de gaz, corespunzător debitului sistemului de pompare. Un câmp magnetic axial, paralel cu axul cilindrului, asigură creșterea gradului de ionizare a gazului de lucru, prin constrângerea electronilor, puși în libertate de catod.

Ionii formați prin coliziuni între electroni și atomii de gaz inert sunt atrași către catod, pe care-l bombardează și pun în libertate alți electroni secundari. Pe măsură ce tensiunea în descărcare crește, crește și curentul în descărcare, reducând astfel rata de creștere a emisiei de electroni secundari.

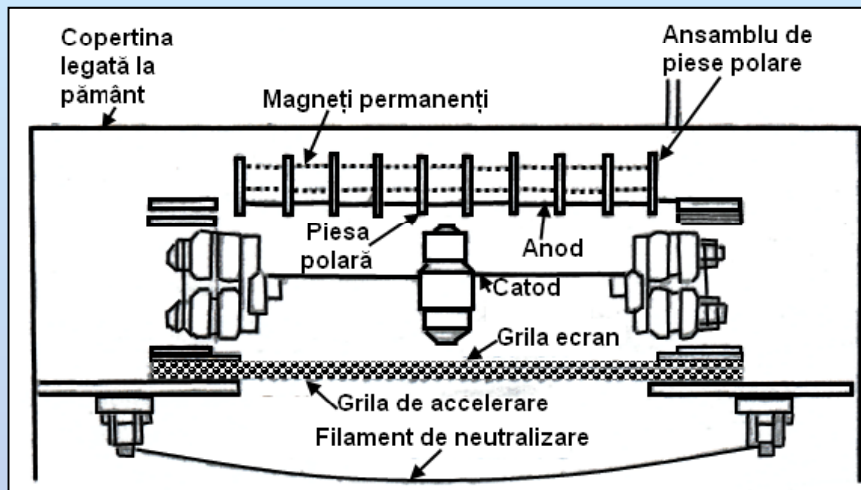
Ionii din interiorul plasmei difuzează către marginea plasmei, de unde sunt extrași de către un câmp electric. Rata de extracție a ionilor este determinată de relația Child pentru curentul limitat de sarcina spațială. Într-o geometrie planară **densitatea de curent** limitată de sarcina spațială, între două plane aflate la distanța d și între care există potențialul V , este data de relația:

$$j = \left(\frac{4\epsilon_0}{9}\right) \left(\frac{2q}{m}\right)^{1/2} \left(\frac{V^{3/2}}{d^2}\right)$$

ϵ_0 - permeabilitatea spațiului liber;
 q/m - raportul dintre sarcina și masa particulei.

Relația demonstrează faptul că curentul crește cu creșterea tensiunii și cu scăderea distanței dintre marginea plasmei și electrodul de extracție.

Surse de ioni de tip Kaufman



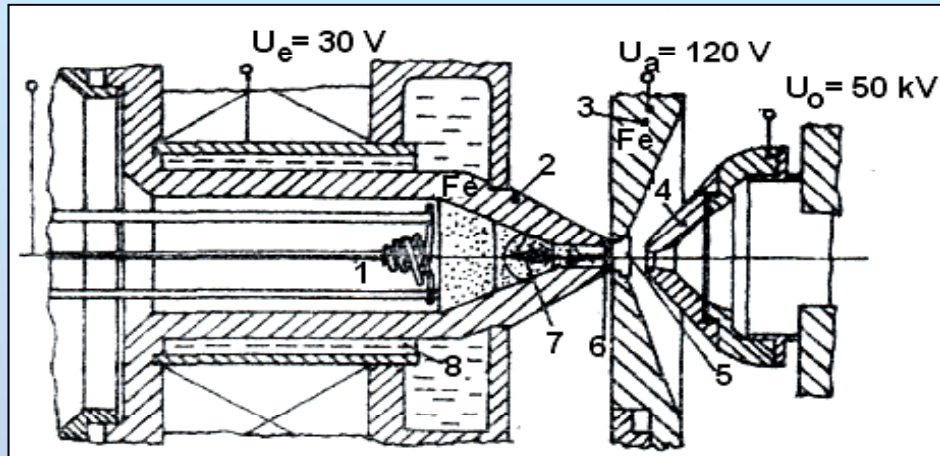
Sursa de ioni Kaufman, face parte din categoria surselor cu catod cald, cu fascicul extins, și este o dezvoltare a sursei de ioni Penning obținută prin adăugarea unui catod termoelectronic și a unui electrod extractor cu orificii multiple. O secțiune într-o sursă cilindrică de ioni de tip Kauffman, este prezentată în fig.

Anodul sursei se află la unul din capetele camerei cilindrice, în partea opusă aflându-se sistemul iono-optic de extracție, constituit din două grile realizate din grafit cu multe orificii. Cele două grile se află la o distanță de 10 mm, o grilă fiind legată la potențialul catodului, iar cealaltă la un potențial sub potențialul anodului.

Catodul, sub formă de filament, este dispus circular, fiind susținut de suporturi izolante fixați de peretele cilindric al camerei de descărcare. Câmpul magnetic are rolul de a reține electronii emiși de catodul încălzit și de a le modifica traiectoriile în drumul lor spre anod, în scopul intensificării gradului de ionizare al gazului.

Fasciculul de ioni este extras prin orificiile grilei ecran și accelerat de grila de extracție până la energii de 500 eV.

Duoplasmatronul



1- catod; 2- electrod intermediar; 3- anod;
4- extractor; 5- inserție rezistentă la
încălzire; 6- plasma izolată cu ajutorul
câmpului magnetic; 7- balonul de plasmă;
8- răcirea cu apă

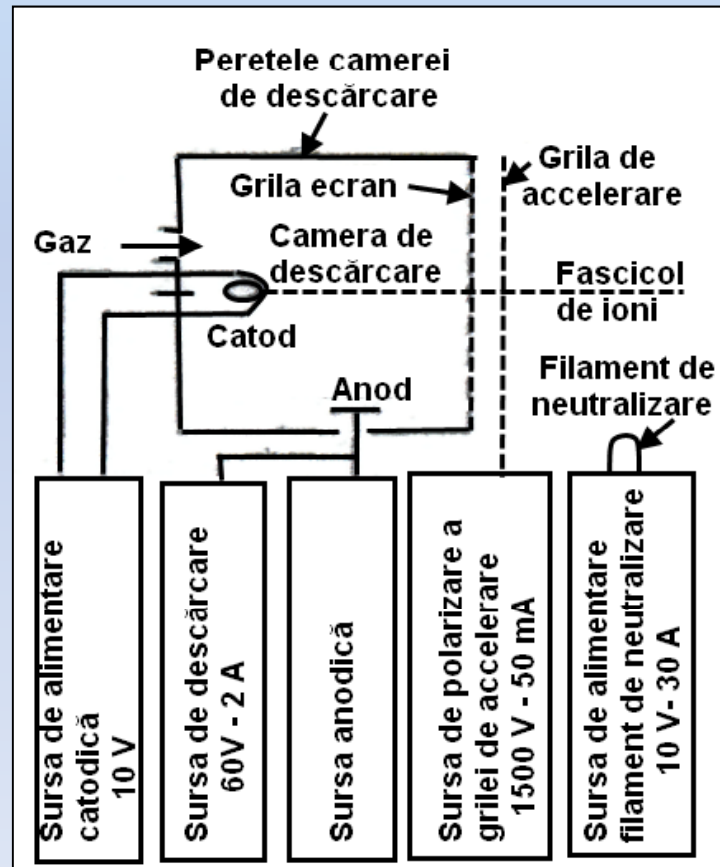
Duoplasmatronul, realizat de Manfred von Ardenne în 1956, este o sursă de ioni versatilă, utilizată pentru a genera fascicule înguste de ioni de mare intensitate, o dezvoltare a sursei de ioni Penning.

Electrodul intermediar are un canal care face legătura între partea anodică și cea catodică a spațiului de descărcare. Anodul și electrodul intermediar sunt realizați dintr-un material feromagnetic și constituie părți ale circuitului magnetic ce creează în spațiul dintre acești electrozi un câmp magnetic neomogen. Micșorarea secțiunii descărcării la intrarea în canalul electrodului intermediar duce la apariția unui strat dublu, care înconjoară un „balon de plasmă” și constituie sursa electronilor rapizi. Specific este faptul că după izolarea mecanică a plasmei, intră în acțiune câmpul magnetic intens, neomogen, topografia câmpului depinzând de geometria electrozilor și de natura materialului din care sunt executați acești electrozi. Electrodul intermediar și anodul sunt realizați din material feromagnetic.

3. Surse de atomi neutri

În depunerea de straturilor subțiri se utilizează surse de atomi neutri pentru:

- precurățirea substratului înaintea depunerii;
- corodarea suprafeței depuse;
- depunerea de straturi subțiri prin pulverizare indirectă;
- „asistarea” depunerii.



Sursele de atomi neutri sunt obținute din sursele de ioni de tip Kauffman cu fascicul larg, la care se adaugă în fața fascicului un filament pentru neutralizarea termoelectronică a acestuia.

În figura sunt prezentate schematic elementele constructive ale unei surse de atomi neutrii cu sursele corespunzătoare pentru alimentare și polarizare.

Curs 12

Bazele fizice ale pulverizării catodice magnetron

Principiul pulverizării magnetron

Pulverizarea catodică tip magnetron are la bază aranjamentul pulverizării clasice în c.c. sau în R.F., constând dintr-un catod plan și un anod, la care se adaugă în spatele catodului un sistem magnetic. Electromagneții ce creează câmpul magnetic din fața catodului sunt astfel aranjați încât să existe cel puțin o regiune în fața catodului în care locul geometric al liniilor câmpului magnetic este o curbă închisă.

Prin adăugarea sistemului magnetic se obține un dispozitiv de pulverizare numit „catod Penning” și prin adăugarea opțională a unui anod se realizează un dispozitiv special de pulverizare, numit **dispozitiv de pulverizare magnetron**.

Particulele încărcate din plasma pulverizării catodice sunt:

- ionii pozitivi de argon și eventual azot, de regulă simplu ionizați, generați în număr mare și care bombardează catodul;
- electronii secundari eliberați din ținta de pulverizare sub bombardament ionic;
- electronii secundari rezultați la anod ca urmare a bombardamentului electronic;
- electronii rezultați prin ionizarea gazului de lucru (Ar).

Particulele încărcate introduse în câmp electric și câmp magnetic încrucișat se vor deplasa după o mișcare compusă din trei componente:

1. o mișcare de drift uniform variabilă, de-a lungul câmpului magnetic cu viteza:

$$v_{II} = \frac{qE_{II}}{m}t + v_{oII}$$

2. o mișcare transversală de drift (derivă) perpendiculară pe câmpul electric și magnetic, cu viteza:

$$v_d = \frac{E}{B_0}$$

3. o mișcare circulară de girație (mișcare ciclotronică) în jurul direcției de drift cu:

•viteza:

$$v_{\perp} = v_d + v_{o\perp}$$

•raza de girație:

$$\rho = \frac{v_{\perp}}{\omega_c} = \frac{v_{\perp}}{2\pi f_c} = \frac{mv_{\perp}}{qB_0}$$

•frecvența ciclotronică:

$$f_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{qB_0}{2\pi m}$$

v_{oII} - componenta inițială a vitezei de deplasare a particulelor paralelă cu câmpul magnetic;

v_d - viteza de drift;

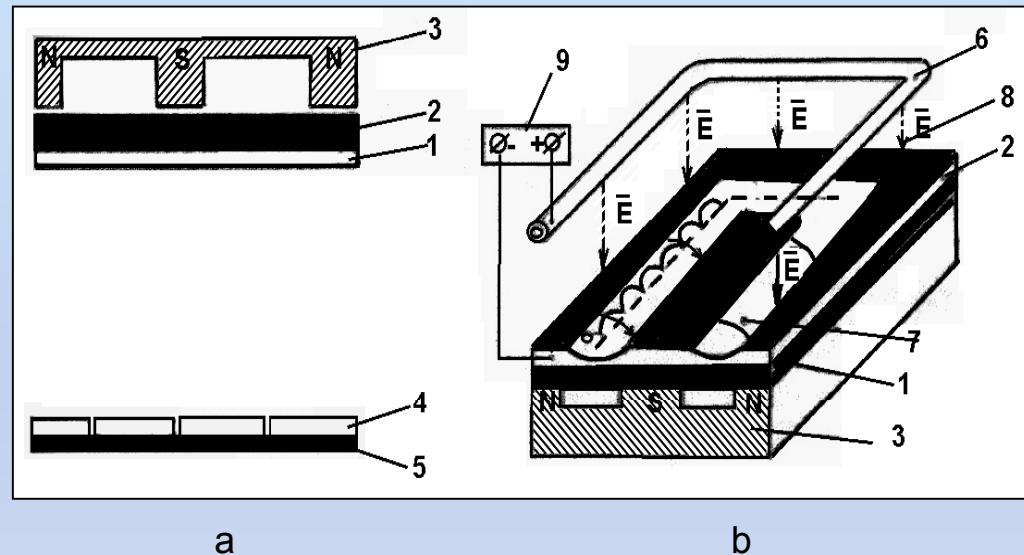
$v_{o\perp}$ - componenta inițială a vitezei particulei perpendiculară pe câmpul magnetic;

E - intensitatea câmpului electric;

B_0 - inducția câmpului magnetic;

Pentru dispozitivele de tip magnetron tensiunea anod-catod (U) este sub 1000V, inducția magnetică B este mai mare de 0,01T, distanța anod catod este de peste 0,5 cm, frecvența mișcării ciclotronice $f_c = 280$ MHz

Principiul pulverizării magnetron este prezentat în figură.



a – schema de principiu; b – schema constructivă a unui magnetron plan rectangular
1- catod; 2- ținta; 3 - sistem magnetic; 4 - substrat; 5 - portsubstrat; 6 - anod suplimentar; 7 - linii de câmp magnetic; 8 - linii de câmp electric, 9 - sursa de înaltă tensiune.

La aplicarea tensiunii continue de 300 - 800 V, între anod și catod apare un câmp electric neomogen și se produce o descărcare luminiscentă anormală. Prezența câmpului magnetic închis la suprafața țintei de pulverizare, permite localizarea plasmei descărcării în imediata vecinătate a țintei. Electronii emiși din catod, sub acțiunea bombardamentului cu ioni de argon, sunt captați de câmpul magnetic, care îi obligă la mișcări complicate cicloidale, cu traiectorii închise la suprafața țintei. În mișcarea lor, electronii ciocnesc atomii gazului de lucru, ionizându-i și contribuind la intensificarea bombardamentului țintei și în final la creșterea vitezei de depunere a straturilor subțiri.

Parametrii de bază a pulverizării magnetice magnetron

Parametrii de bază ai pulverizării catodice magnetron sunt:

- tensiunea între electrozi (tensiunea anod catod);
- curentul (sau densitatea de curent) în descărcare, respectiv puterea medie disipată în descărcare;
- mărimea inducției câmpului magnetic;
- presiunea de lucru.

Sistemele de pulverizare magnetron sunt sisteme de pulverizare la tensiune scăzută. Tensiunea de alimentare în sistemele de pulverizare magnetron nu depășește 1000 V c.c. Tensiunea practică de lucru pentru pulverizarea țintei este de 300- 700 V. Ținta, cu rol de catod, este polarizată negativ, iar anodul de regulă este la potențial nul.

Puterea medie obținută în sistemele de pulverizare este de 40 W/cm² pentru magnetronul cu catod cilindric 80 W/cm² pentru cel cu țintă conică și de 100 W/cm² pentru magnetronul cu țintă plană.

Puterea maximă admisă în sistemele de pulverizare magnetron este limitată de condițiile de răcire ale țintei de pulverizare și de conductibilitatea termică a materialelor.

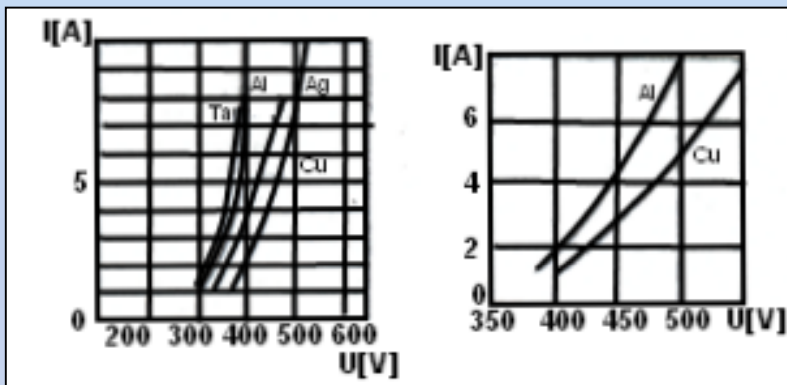
Parametrul cel mai important pentru multe caracteristici determinante ale pulverizării magnetron este **geometria și mărimea inducției câmpului magnetic** la suprafața țintei de pulverizare. În sistemele de pulverizare magnetron, componenta orizontală a inducției magnetice la suprafața țintei de pulverizare se află în intervalul 0,03 - 0,1 T.

Sistemele de pulverizare magnetron pot lucra de la presiuni de lucru de la 10^{-2} Pa la 2 Pa.

Pentru a **elimina impurificarea particulelor** depuse cu gaze reziduale și pentru a asigura distanțe mai mari între ținta de pulverizare și substrat, este util să se folosească **presiuni de lucru cât mai scăzute**.

Caracteristica voltamperică a pulverizării catodice magnetron

Caracteristica de bază a descărcării magnetron este caracteristica voltamperică CVA. Această caracteristică pentru un magnetron dat și o anumită presiune de lucru se modifică în funcție de natura materialului țintei de pulverizare. În figura sunt prezentate caracteristicile voltamperice pentru două magnetroane plane prevăzute cu ținte de pulverizare din materiale diferite:



a

b

Caracteristica voltamperică a unor magnetroane circulare plane funcție de natura țintei de pulverizare
a - țintă din Ta, Al, Ag, Cu; b - țintă din Al sau Cu la $p=0,5$ Pa și $B=0,09$ T

CVA este puternic influențată de: presiunea de lucru și de inducția câmpului magnetic la suprafața țintei. La scăderea presiunii de lucru, p , sau a inducției B , CVA se deplasează în domeniul tensiunilor de lucru mai mari. La valori mai mari ale inducției de 0,13 T, CVA are aspect liniar. Pe măsură ce ținta se pulverizează se adâncește șanțul de erodare al țintei iar CVA se deplasează către tensiuni de lucru mai mici deoarece inducția B la suprafața țintei crește.

Funcție de caracteristica voltamperică a magnetronului și de caracteristica de sarcină a sursei de alimentare a magnetronului se stabilește punctul de funcționare al magnetronului căruia îi va corespunde o anumită putere disipată. Raza de pulverizare a unui sistem de pulverizare magnetron depinde în mod direct proporțional de puterea electrică disipată în descărcare. La alimentarea magnetronurilor de la o sursă de putere constantă, puterea în descărcare va depinde de p și B .

Pentru un magnetron dat descrierea analitică a CVA este exprimată de relația:

$$I = k \cdot U^n$$

I - curentul de descărcare;

U – tensiunea de descărcare (anod-catod);

k – coeficient de proporționalitate;

n – coeficient dependent de eficacitatea capcanei magnetice pentru captarea electronilor secundari.

- pentru magnetronuri plane $n = 5 - 9$;
- pentru magnetronuri cilindrice $n = 3 - 5,5$.

Deoarece: $P = U \cdot I$, puterea electrică în descărcare electrică de tip magnetron este exprimată prin relația:

$$P = k \cdot U^{n+1}$$

Modificările mici ale tensiunii în descărcare duc la modificări importante ale curentului în descărcare, de aceea pentru menținerea stabilității descărcării este necesară menținerea constantă a curentului în descărcare.

Atât timp cât CVA este neschimbată, prin menținerea constantă a curentului în descărcare se menține constantă și puterea în descărcare, ceea ce permite prin stabilirea unei durate a depunerii să se poată reproduce cu exactitate o grosime dată a peliculei depuse.

Pentru asigurarea reproductibilității și stabilității procesului de depunere a straturilor subțiri, în cazul stabilizării procesului după curent, curentul în descărcare este necesar să se mențină constant cu o precizie de $\pm 2\%$, iar în cazul stabilizării procesului după putere este necesară o menținere a stabilității de $\pm 20\%$, pentru intervalul de reglare 0 - 10 kW. Pentru asigurarea stabilității și reproductibilității procesului de depunere trebuie ca și presiunea de lucru să fie menținută constantă cu o precizie de $\pm 5\%$.

Încălzirea substratului în sistemele de pulverizare magnetron

Sistemele de pulverizare magnetron, au doua avantaje principale:

- 1.rata de pulverizare a țintei și rata de depunere pe substrat este ridicată;
- 2.încălzirea substratului este mult mai redusă datorită reducerii bombardamentului cu electroni secundari a substratului.

Reducerea încălzirii substratului în pulverizarea magnetron, face posibilă utilizarea avantajoasă la acoperirea substraturilor cu rezistență termică scăzută (plastice, polimeri, sticle).

Sursele termice principale de încălzire a substratului în pulverizarea catodică magnetron sunt:

- 1.energia de condensare a atomilor depuși pe substrat;
- 2.energia cinetică a atomilor depuși pe substrat;
- 3.radiația plasmei;
- 4.energia cedată la catod de către ionii neutralizați sau reflectați de acesta;
- 5.energia electronilor „scăpați din capcana magnetică” și necaptați de anodul suplimentar.

Căldura de condensare are valori de 3-9 eV/atom. Energia cinetică a atomilor pulverizați crește cu masa atomică a acestora și variază de la 5 eV/atom pentru aluminiu până la peste 20 eV/atom pentru wolfram.

Contribuția radiației plasmei variază invers proporțional cu randamentul de pulverizare și este cuprinsă în domeniul 2 – 10 eV/atom. Astfel, pentru pulverizarea cu argon contribuția energiei obținută prin neutralizarea și reflectarea ionilor poate varia de la 5 -30 eV/atom.

Sursele principale de încălzire a substratului prin evaporare sunt:

- 1.căldura de condensare a atomilor depuși (3 – 9 eV/atom);
- 2.energia cinetică a atomilor depuși (0,1- 0,3 eV/atom);
- 3.energia radiată de sursele de evaporare.

Evaluarea temperaturii substratului, izolat termic, poate fi realizată luând în considerare numai cele două surse principale de încălzire, respectiv energia cinetică și energia de condensare a atomilor depuși pe substrat. Astfel, fluxul energetic pe care-l primește substratul va fi:

$$\phi = \frac{1,6 R}{6V} (E_c + \Delta H) \cdot 10^{-28} \quad \text{W/cm}^2$$

R - rata de depunere, A/min;

V - volumul atomic al materialului pulverizat, cm³/atom;

E_c - energia cinetică a unui atom de material depus pe substrat, eV/atom;

ΔH - energia (căldura) de condensare a unui atom depus, eV/atom.

Pornind de la fluxul termic primit de substrat se poate determina:

- viteza de încălzire a substratului;
- temperatura finală a substratului.

Temperaturile substratului obținute în pulverizarea magnetron ajung la cca. 300 °C pentru puteri specifice în descărcare de 30 – 100 W/cm² asigurându-se o rată de depunere de 0,5 – 2 μm/min.

La rate de depunere ridicate, temperatura substratului poate să atingă valori de sute de grade, astfel că pulverizarea catodică magnetron nu mai poate fi considerată un proces rece.