



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/01.13.19.15-TDI

SIMULAÇÃO DO FLUXO REACIONAL DE UM REATOR DE FILAMENTO QUENTE ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO DIRETA DE MONTE CARLO

Edson Fernando Fumachi

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Maurício Ribeiro Baldan, aprovada em 28 de Fevereiro de 2011.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/38UM9HL>

INPE
São José dos Campos
2011

PUBLICADO POR :

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant'Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/01.13.19.15-TDI

SIMULAÇÃO DO FLUXO REACIONAL DE UM REATOR DE FILAMENTO QUENTE ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO DIRETA DE MONTE CARLO

Edson Fernando Fumachi

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr.
Maurício Ribeiro Baldan, aprovada em 28 de Fevereiro de 2011.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/38UM9HL>>

INPE
São José dos Campos
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F96s Fumachi, Edson Fernando.
Simulação do fluxo reacional de um reator de filamento quente através da simulação direta de Monte Carlo / Edson Fernando Fumachi. – São José dos Campos : INPE, 2011.
xxii+94 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/01.13.19.15-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

Orientador : Dr. Maurício Ribeiro Baldan.

1. Simulação numérica. 2. Monte Carlo 3. Diamante CVD. I.Título.

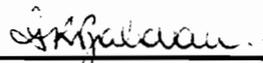
CDU 519.87:679.826

Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

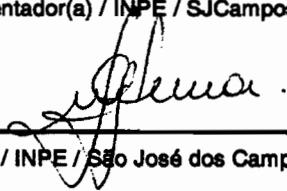
**Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Neidenei Gomes Ferrelra



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. João Fidélis Amstalden



Convidado(a) / BOSCH / Campinas - SP

Aluno (a): Edson Fernando Fumachi

São José dos Campos, 28 de fevereiro de 2011

“Eu, de boa vontade, morreria queimado como Faetonte, se fosse o preço a pagar para alcançar o Sol e saber qual sua forma, tamanho e substância.”

EUDOXO DE CNIDOS

“A Matemática é o alfabeto com o qual Deus escreveu o Universo”.

PITÁGORAS

AGRADECIMENTOS

Ao Universo.

Ao Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldan, professor e amigo, um agradecimento especial pela sua orientação, conhecimento, estímulo e por esta convivência que muito me ensinou. As oportunidades, por ele, a mim oferecidas e, principalmente, a sua paciência no decorrer deste trabalho.

A Prof. Dra. Neidenei Gomes Ferreira pela grandiosa experiência acadêmica que foi dividida conosco na realização/orientação desse trabalho. Um agradecimento especial pela amizade e por acreditar e incentivar a pesquisa, creditando-nos como peças fundamentais desse processo evolutivo do grupo DIMARE.

Ao Prof. Dr. João fidelis Amstalden por contribuir e disponibilizar a versão do código, pelas discussões e auxílios realizados, mesmo quando a distância era enorme, sua disposição em ajudar era incondicional.

Ao Prof. Dr. Wilson Fernando do LCP pela experiência e discussões realizadas sobre a técnica DSMC.

Ao Prof. Dr. Dinho, pouco conhecido por Carlos Eduardo Câmara, pelas discussões, conversas e ajudas on-line durante as madrugadas e, pelos eventuais cafés quando ia até Campinas.

A todos os professores do LAS que contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

A minha esposa Grasielle que sempre me incentivou e entendeu nossa árdua caminhada durante o trabalho. Aos meus companheirinhos Jack e Luna durante as madrugadas.

A minha mãe Celeste e aos meus avós, Vó Cida e Vô Fernando pela energia positiva que me direcionaram e suporte financeiro quando o mesmo faltava.

Aos amigos e alunos do LAS, Jackson, Eduardo A., Tiago, Sandro, João, Lep, Sucão, Eduardo S., Fernanda L, Fernanda M, Anderson, Diego e aos demais, pelas discussões e momentos de descontração que tivemos ao longo do curso.

Ao Felício e a Stela pelo auxílio com os recursos computacionais.

Ao CNPq e a CAPES pela ajuda financeira, fundamental para elaboração desse projeto.

Ao INPE.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo computacional para simular o ambiente gasoso presente em um reator de filamento quente na obtenção de filmes de diamante através da deposição química à partir da fase gasosa. Foram estudados alguns mecanismos de crescimento aceitos pela comunidade científica e alguns modelos matemáticos de interação das espécies químicas bem como suas propriedades termodinâmicas. O modelo desenvolvido foi baseado na técnica DSMC que utiliza a distribuição de Maxwell-Boltzmann para a velocidade das partículas. Esse método é amplamente utilizado tanto na comunidade científica quanto na indústria com os propósitos mais variados. O modelo desenvolvido foi comparado com um expressivo trabalho da literatura e com resultados simulados através do pacote computacional CHEMKIN. Simulações adicionais foram realizadas a fim de verificarmos o comportamento do DSMCCode quando submetidos à variações dos parâmetros de simulação. Os resultados obtidos estão em excelente concordância com os resultados experimentais e simulados por outros métodos creditando ao DSMCCode uma ferramenta poderosa na simulação de um ambiente típico de reatores de filamento quente durante a produção de diamantes do tipo microcristalino.

SIMULATION OF REACTIVE FLOW OF HOT FILAMENT REACTOR BY DIRECT SIMULATION MONTE CARLO

ABSTRACT

In this work a computer model was developed to simulate the gaseous environment present in a hot filament reactor to obtain diamond films by chemical vapor deposition method. Some growth mechanisms were studied supported by the scientific community as well as some mathematical models of interaction of chemical species, associated to their thermodynamic properties. The model was based on DSMC technique that uses the Maxwell-Boltzmann distribution for the particle velocity. This method is widely used in both the scientific community and industry with the most varied purposes. The model was compared with a significant work of literature and with simulated results by CHEMKIN computer software. Additional simulations were conducted to verify the behavior of DSMCCode for different simulation parameters. The results are in excellent agreement with the experimental and simulated data. DSMCCode should to be a powerful tool to simulate a typical Hot Filament Chemical Vapor Deposition reactor for the production of microcrystalline diamond.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Estrutura cristalina do Diamante	5
2.2 Diagrama de fases do Carbono	7
2.3 Fenômenos que ocorrem durante o crescimento do diamante: (1) Difusão; (2) Fluxo Laminar; (3) Convecção Natural; (4) Difusão através da camada limite; (5) Adsorção; (6) Dessorção e (7) Difusão na superfície.	8
2.4 Representação (a) externa e (b) interna de um reator de filamento quente utilizado para a obtenção de diamante	11
2.5 Esquema de um reator do tipo MWCVD. Adaptado de May (MAY, 2000)	13
2.6 Esquema de um reator do tipo chama de combustão. Adaptado de Gracio (GRACIO et al., 2010)	14
2.7 Representação esquemática das regiões (primária, secundária e terciária) existentes durante a queima dos gases. Adaptado de Gracio (GRACIO et al., 2010)	14
2.8 Esquema de um reator do tipo jato de plasma. Adaptado de May (MAY, 2000)	16
2.9 Mecanismo de crescimento proposto. (a) Ilustração de dois radicais metis em dois sítios adjacentes, (b) Incorporação complementar de quatro metis na superfície de crescimento. Os círculos de cor cinza representam os átomos de carbono incorporados na rede (diamante), os círculos de cor branca representam os átomos de hidrogênio, os círculos de cor preta representam sítios ativos do carbono e os círculos de cor vermelha representam os átomos de carbono do radical CH_3 que é incorporado na rede do diamante.	24
2.10 Esquema para adição de duas moléculas de acetileno na superfície (111). Os círculos de cor cinza representam os átomos de carbono incorporados na rede (diamante), os círculos de cor branca representam os átomos de hidrogênio, os círculos de cor preto representam sítios ativos do carbono e os círculos de cor amarela representam as moléculas de C_2H_2 que são incorporadas na rede do diamante.	27

2.11	Adição do acetileno através de diferentes planos como pontos de vista: (a) (111), (b) (110) e (c) (100). Os círculos de cor cinza representam os átomos de carbono incorporados na rede (diamante), os círculos de cor branca representam os átomos de hidrogênio, os círculos de cor preta representam sítios ativos do carbono e os círculos de cores, azul, rosa e roxo representam os átomos de carbono incorporados na rede do diamante indicando os respectivos planos cristalográficos (111), (110) e (100), e os círculos de cor amarelo representam as moléculas de C_2H_2 que são incorporadas na rede do diamante.	28
2.12	Representação esquemática do mecanismo para a adição de um metil não reconstruído na superfície (100) diamante (Harris, 1990). (a) local habitável radical produzido pela abstração de hidrogênio, (b) adição de metil ao sítio radical. Abstração do próximo hidrogênio produz ou (c) ou (d). A terceira abstração de hidrogênio, a partir de (c) ou (d), produz o diradical (e) que imediatamente se transforma em (f). Os círculos de cor cinza representam os átomos de carbono incorporados na rede (diamante), os círculos de cor branca representam os átomos de hidrogênio, os círculos de cor preta representam sítios ativos do carbono e os círculos de cor vermelho representam os átomos de carbono referente ao radical CH_3 que são incorporadas na rede do diamante.	30
2.13	Identificação das espécies na superfície durante a inicialização da adição dos radicais metis (S1 - S6). Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).	35
2.14	Identificação das espécies na superfície durante a inicialização da adição dos radicais metis (S1 - S6). Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).	36
2.15	Identificação das espécies na superfície durante a adição de acetileno (S7 - S11). Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).	36
2.16	Espécies envolvidas na reação S7. Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).	37
2.17	Espécies envolvidas na reação S8. Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).	37
2.18	Espécies envolvidas na reação S9. Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).	38
2.19	Espécies envolvidas na reação S10. Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).	38
2.20	Espécies envolvidas na reação de conversão diamante/grafite (S20). Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).	39

2.21	Espécies gráficas envolvidas na reação S20. Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).	39
2.22	Fluxograma do método DSMC	42
2.23	Colisão Binária do esquema de referência no centro de massa	52
2.24	Modelo de reflexão de Maxwell	56
3.1	Divisão da região compreendida entre o filamento e o substrato	57
3.2	Gráfico de P/P_t relativa aos reagentes $CH_3 + CH_3$ em função da temperatura	62
3.3	Representação gráfica da reação K1 presente na tabela 3.2	64
3.4	Representação gráfica da reação K2 presente na tabela 3.2	64
3.5	Representação gráfica da reação K3 presente na tabela 3.2	65
3.6	Representação gráfica da reação K4 presente na tabela 3.2	65
4.1	Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa em função da concentração inicial de $H = 5\%$. As linhas contínuas são os resultados retirados do trabalho proposto por Coltrin e os símbolos são os resultados obtidos pelo nosso código.	72
4.2	Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa em função da concentração inicial de $H = 30\%$. As linhas contínuas são os resultados retirados do trabalho proposto por Coltrin e os símbolos são os resultados obtidos pelo nosso código.	72
4.3	Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa em função da concentração inicial de $H = 60\%$. As linhas contínuas são os resultados retirados do trabalho proposto por Coltrin e os símbolos são os resultados obtidos pelo nosso código.	73
4.4	Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa em função da concentração inicial de $H = 95\%$. As linhas contínuas são os resultados retirados do trabalho proposto por Coltrin e os símbolos são os resultados obtidos pelo nosso código.	73
4.5	Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa variando a concentração inicial de $H = 5\%$. Linhas contínuas são os resultados obtidos através do software Chemkin e os símbolos são os resultados obtidos por nosso código.	75
4.6	Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa variando a concentração inicial de $H = 30\%$. Linhas contínuas são os resultados obtidos através do software Chemkin e os símbolos são os resultados obtidos por nosso código.	76

4.7	Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa variando a concentração inicial de $H = 60\%$. Linhas contínuas são os resultados obtidos através do software Chemkin e os símbolos são os resultados obtidos por nosso código.	76
4.8	Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa variando a concentração inicial de $H = 95\%$. Linhas contínuas são os resultados obtidos através do software Chemkin e os símbolos são os resultados obtidos por nosso código.	77
4.9	Concentração das espécies químicas em função da concentração inicial de metano.	80
4.10	Concentração das espécies químicas em função da temperatura de operação do filamento para pressão de 30 Torr.	81
4.11	Concentração das espécies em função do tempo para pressão de 30 Torr. O processo estabiliza em torno de $1 \times 10^{-3}s$	82

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Mecanismos da fase heterogênea proposto pelos autores com os valores das constantes de reação no sentido de ida.	33
3.1 Espécies consideradas no DSMCode e suas respectivas numerações	60
3.2 Valores para constantes de reação retiradas da literatura	63
4.1 Mecanismos da fase gasosa propostos por Coltrin com os valores das constantes de reação no sentido de ida.	70
4.2 Mecanismo simplificado contendo 18 reações e 11 espécies.	78

LISTA DE SÍMBOLOS

n	números de moléculas por unidade de Volume	moléculas/ m^3
d	diâmetro molecular	m
K_n	número de Knudsen	
L	Distância característica	m
E_a	energia de ativação	cal/mol
f	função de distribuição	
t	tempo	s
Y	força	N
E	energia	cal/mol
V	volume	m^3
T	Temperatura	K
ν	velocidade	m/s
m	massa molecular	kg
R_a	número aleatório entre 0 e 1	
x	distância	
P	número de pares de moléculas selecionadas	
N	número de moléculas simuladas	
Z	relação entre n e N	
b	parâmetro de impacto	m
k	constante de velocidade de reação	mol/ m^3 .s
R	constante dos gases	cal/mol.K
Pe	número de Peclet	
D	coeficiente de difusão	m^2/s
A	área	m^2
P	pressão	Torr
F	frequência de colisão	eventos/interstícios.s
λ	livre caminho médio	m
φ	grandeza escalar	
δ	distância média entre moléculas	m
κ	constante de Boltzmann	
χ	ângulo de deflexão	graus
σ	seção de colisão	m^2
α	constante	
ϕ	ângulo azimute	graus
γ	coeficiente de probabilidade	
Φ	número de interstícios superficiais	mol/ cm^2
Γ	função Gama	
\propto	número total de espécies superficiais	

ω índice de viscosidade

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 História	3
2.2 O Diamante	4
2.3 Deposição Química à Partir da Fase Gasosa - CVD	8
2.3.1 Métodos de ativação dos gases	9
2.3.1.1 Filamento Quente	10
2.3.1.2 Plasma	12
2.3.1.3 Chama de combustão	13
2.3.1.4 Jato de plasma por corrente elétrica direta	15
2.4 Mecanismos de crescimento	17
2.4.1 Produção do hidrogênio atômico e sua importância no processo de crescimento	20
2.4.2 Modelos de crescimento de diamante	22
2.4.2.1 Mecanismo Iônico	23
2.4.2.2 Adição de Acetileno	26
2.4.2.3 Mecanismo baseado no CH_3	29
2.4.2.4 Mecanismo Computacional	31
2.5 Metodologia DSMC	40
2.5.1 Modelo Molecular	44
2.6 Modelo Colisional	48
2.6.1 Velocidade Relativa	50
2.6.2 Seção de Choque	52
2.6.3 Graus Interno de Liberdade	52
2.6.4 Implementação das condições de contorno	54
3 METODOLOGIA	57
3.1 Descrição Geral do DSMCode	57
3.1.1 Constantes de Reação	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	67

4.1	Validação do DSMCode	68
4.2	Simulações adicionais	78
5	CONCLUSÕES	83
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1 INTRODUÇÃO

Aplicações tecnológicas recentes exigem dos materiais características específicas, qualidade e confiabilidade cada vez maiores. Existem várias formas de melhorar as propriedades dos materiais através de tratamentos químicos, térmicos e até mesmo combinações entre diferentes materiais à fim de obter características específicas como é o caso dos semicondutores. Atualmente, os filmes de diamante possuem amplas aplicações na indústria e no desenvolvimento de novos produtos e tecnologias que podem ser obtidos através de várias técnicas sendo uma das mais conhecidas a Deposição Química à partir da Fase Gasosa (CVD).

Esta técnica é amplamente utilizada para o revestimento de brocas odontológicas, fabricação de semicondutores, sensores, eletrodos eletroquímicos entre outros; no entanto, o principal inconveniente do processo CVD na fabricação de diamante é a falta de compreensão dos mecanismos de seu funcionamento devido à complexidade envolvida no processo de obtenção dos filmes. Simulações macroscópicas, por outro lado, têm contribuído significativamente o entendimento dos mecanismos porém, sua limitação está na impossibilidade de descrever o processo na escala micro, portanto, faz-se necessário desenvolver um modelo que seja capaz de descrever o processo em tal escala.

Algumas técnicas foram usadas com eficácia e vêm sendo desenvolvidas para estudos de alguns fenômenos físicos, químicos, termodinâmicos, etc. Entretanto, esses estudos eram limitados a sistemas de pequenas dimensões. Hoje com o avanço dos computadores, essas técnicas foram aplicadas mais efizcamente e podem ser consideradas como métodos alternativos na otimização de processos e melhora no entendimento dos principais mecanismos envolvido na formação do filme de diamante (AMSTALDEN, 2000).

Desse modo, o principal interesse desse trabalho é a aplicação do método DSMC na simulação de reações químicas em processos CVD, portanto, o objetivo é desenvolver um método mais abrangente que permita simular reações químicas na atmosfera e na superfície de crescimento de filmes finos. Com base em Amstalden (AMSTALDEN, 2000), foram alteradas as formas originais de solução das equações da conservação da quantidade de movimento e da energia cinética e introduzidas novas etapas referente à interação molecular e às condições de contorno que permitam o tratamento de interações termoquímicas.

No capítulo 2 realizou-se uma revisão bibliográfica para o desenvolvimento do diamante; métodos de ativação dos gases, a influência dos gases durante o crescimento do diamante e os mecanismos de crescimento sugeridos por autores renomados para a incorporação de espécies na superfície do substrato bem como a discussão de um principal precursor para o crescimento do diamante.

A segunda parte é uma revisão sobre a técnica de Simulação Direta de Monte Carlo (DSMC) que vêm sendo empregada com êxito nas mais diversas áreas de pesquisa e industrial permitindo descrever os fenômenos tanto na escala macro quanto na escala macroscópica.

O capítulo 3 refere-se à metodologia utilizada para o desenvolvimento do código, uma descrição detalhada dos procedimentos e elaboração das condições de contorno, modelo de interação das partículas, seleção das partículas e reações químicas.

O capítulo 4 é dividido em duas partes sendo que a primeira parte refere-se à validação do código e a segunda parte trata-se de algumas simulações adicionais à fim de verificarmos o comportamento do código frente à condições de operação de reatores de filamento quente, tal como variação de temperatura, concentração de metano.

Finalizando o Capítulo 5 sumariza e conclui todos os resultados discutidos e apresenta as perspectivas futuras para a continuidade deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 História

O primeiro cientista a propor que o diamante era um componente orgânico foi o famoso Isaac Newton. Newton propôs isso através dos resultados obtidos pelos experimentos sobre índices de refração. Mais tarde o químico francês Antoine L. Lavoisier encontrou dióxido de carbono como produto da queima do diamante. Smithson Tennant, químico inglês, uniu quantidades iguais de diamante, grafite e carvão com salitre em recipientes fechados e com esse experimento ele verificou que a queima de cada mistura produziam o mesmo gás. Estabeleceu assim, que os três materiais em questão eram constituídos do mesmo elemento, porém, suas diferenças só foram verificadas com o advento dos raios X e estudos realizados por Bragg (DAVIS, 1993). Através de medições realizadas, descobriram que a estrutura de compostos à base de carbono podem assumir três tipos diferentes: cúbico, hexagonal e amorfo.

Durante as décadas seguintes outros experimentos foram realizados reportando êxito na produção de diamante porém, os experimentos mais conhecidos referem-se à J. B. Hannay e Henri Moissan (DAVIS, 1993). A proposta de Hannay e Moissan era aquecer tubos de ferro preenchidos e vedados com lítio e o material orgânico até ficarem vermelhos e então resfria-los rapidamente. A maioria dos tubos explodiram porém, aqueles que ficaram intactos continham diamantes. Durante 30 anos de sua vida, C. Parsons (DAVIS, 1993) refez essas e outras experiências envolvendo o crescimento de diamante porém, através de experimentos relatados incompletamente, concluiu que ninguém conseguira tal objetivo.

Um único experimento, em especial, precisa ser considerado; este experimento foi realizado, pelos suecos H. Liander e E. Lundblad (DAVIS, 1993) que obtiveram sucesso parcial e não foi descrito publicamente até alguns anos após a G.E. anunciar seu processo de obtenção de diamantes por volta de 1955 (GRACIO et al., 2010).

Em 1955, a General Electric anunciou a síntese do diamante através da técnica HPHT (High Pressure High Temperature). Esse método basicamente transforma a grafite em diamante através de ajustes de pressão e temperatura. Ao mesmo tempo, começaram alguns estudos sobre deposição de diamante à partir da fase gasosa (CVD) sendo que o primeiro trabalho publicado foi o de W. Eversole em 1954 (SPEAR; DISMUKES, 1994).

Em 1956, os cientistas russos Spitsyn e Deryagin (SPITSYN *et al.*, 1981) propuseram o crescimento de diamante em baixas pressões utilizando CBr_4 e CI_4 em temperaturas variando de 800 à 1000 ° C. Mais tarde, em 1969, o mesmo grupo soviético cresceu diamante utilizando o gás metano em um ambiente pressurizado à aproximadamente $4 \cdot 10^{-4}$ Pa e em temperaturas de 950 à 1050 °C com altas taxas de crescimento para a época. Em 1970 aconteceu um grande avanço no processo de obtenção de diamante CVD com a produção (SPITSYN *et al.*, 1981) de H atômico durante o processo, pois o mesmo era capaz de remover compostos grafiticos muito mais rápido que os compostos de diamante, implicando diretamente em uma taxa de crescimento ainda maior e a possibilidade de crescimento em substratos não diamantados.

A era moderna do diamante começou nos anos 80 com um grupo de japoneses do Instituto Nacional de Pesquisas em Materiais Inorgânicos (NIRIM) publicando alguns artigos (MATSUMOTO *et al.*, 1982; MATSUMOTO; MATSUI, 1983), descrevendo diferentes técnicas para a ativação dos gases no processo CVD e como resultado produziram filmes de diamantes à altas taxas de crescimento. Estes resultados foram confirmados posteriormente por grupos de pesquisa nos EUA e Europa.

O sucesso do grupo do NIRIM possibilitou a criação de inúmeros programas de pesquisa ao redor do mundo onde abordavam técnicas do processo, compreensão dos mecanismos de crescimento e nucleação do diamante bem como a expansão de pesquisas nas propriedades do diamante.

2.2 O Diamante

Um cristal de diamante é composto por átomos de carbono ligados em uma estrutura tetraédrica por ligações híbridas sp^3 formando assim uma estrutura cúbica de corpo centrado como podemos ver na figura 2.1. Possuem ligações covalentes entre os átomos de carbono e a forma como eles estão ligados conferem ao diamante características elétricas, mecânicas e ópticas extremas quando comparado com outros materiais encontrados na natureza. Os átomos na rede vibram de acordo com o modo normal de vibração do cristal e essa vibração é proporcional à força restauradora da rede e inversamente proporcional a massa dos átomos da rede. No caso do diamante, os átomos de carbono estão ligados fortemente e, são relativamente leves, permitindo assim que eles vibrem em altas frequências com valor máximo na ordem de $40 \cdot 10^{12}$ Hz e o silício possui uma vibração em torno de $16 \cdot 10^{12}$ Hz (GRACIO *et al.*, 2010).

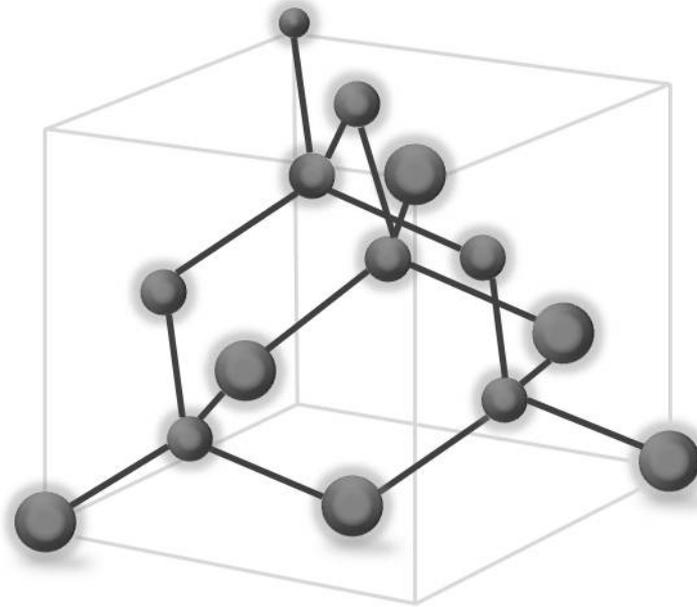


Figura 2.1 - Estrutura cristalina do Diamante

Esses resultados para a vibração da estrutura conferem ao material valores para condução de calor que é um valor muito maior que os apresentados pelos metais. Em temperatura ambiente o diamante conduz quatro vezes mais calor que o cobre conferindo ao diamante o título de ótimo condutor térmico.

Como é conhecido, os fônons podem ser criados através da energia térmica ou radiação infravermelha desde que a energia fornecida seja maior que a energia fundamental da estrutura que as absorvem, entretanto no diamante, a criação de fônons na rede é observada com a absorção de fótons com energia superior a 2665cm^{-1} , ou seja, cerca de duas vezes a frequência máxima de vibrações na rede levando assim a alta transparência para a maioria das frequências de radiação infravermelha tornando-o assim, um excelente material para aplicações ópticas tais como em sensores e janelas (DOLLING; COWLEY, 1966).

Comparado com outros materiais, tais como o silício (1,1 eV) e o germânio (0,7 eV), o diamante possui um *gap* elevado com aproximadamente 5,5 eV, ou seja, a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução deve ser grande. A temperatura ambiente a excitação de elétrons é desprezível pois a energia fornecida pelo ambiente é de aproximadamente k_bT (k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta), muito pequena quando comparada com

o *gap* do diamante (KULDA et al., 1996).

Embora o *gap* do diamante seja grande, alguns experimentos e cálculos estruturais mostram que, no vácuo, o diamante possui afinidade eletrônica negativa permitindo assim que a superfície do filme de diamante emita elétrons quando submetido à pequenos campos elétricos (HIMPSEL et al., 1979).

Devido ao seu largo *gap*, o diamante é um material promissor para aplicações eletrônicas, onde encontramos transistores, diodos, termistores e também como emissores em ambiente de vácuo por possuir uma afinidade eletrônica negativa, ou seja, com um pequeno campo elétrico, é possível fluir elétrons da superfície do diamante para o meio em questão. Como o diamante é um material rígido e, conseqüentemente permite altas velocidades para ondas acústicas, ele é empregado na fabricação de *tweeters* apresentando alta qualidade sonora e conseqüentemente grande procura por parte dos consumidores.

Mesmo o diamante sendo conhecido pela humanidade há vários milhares de anos, sua aplicação concentra-se principalmente na fabricação de jóias, como abrasivos e ferramentas de corte até que com o advento da técnica CVD, foi possível crescer filmes finos de diamante em vários tamanhos permitindo assim a exploração de suas propriedades únicas. A maioria das aplicações referem-se à aplicações tribológicas (CABRAL et al., 2006; BALMER et al., 2009). Ferramentas baseadas no diamante podem ser classificadas em duas principais áreas: i) instrumentos fabricados usando técnicas de processamento do pó de diamante, onde as partículas de diamante são sinterizadas com a matriz de metal e, ii) ferramentas revestidas com diamante através da técnica CVD. Podemos encontrar, comercialmente, brocas, serras circulares, serras de concreto, brocas de perfuração, brocas odontológicas entre outras (GRACIO et al., 2010). Assim, as ferramentas revestidas apresentam maior durabilidade devido à alta resistência ao desgaste e ao ataque de produtos químicos possibilitando ainda, precisão na usinagem da matéria-prima. Por possuir alta taxa de condução térmica, as ferramentas diamantadas possuem êxito no processo de usinagem à seco e para realização de moldes. Devido à sua transparência o diamante pode ser usado na fabricação de sensores, janelas ópticas, UV, micro-ondas.

Na eletroquímica, o diamante provou ser um material com propriedades incomparáveis uma vez que é extremamente resistente à corrosão mesmo em altas temperaturas e, eletrodos dopados com boro (FERREIRA et al., 1999) mostram que são ótimos para

tratamento de efluentes.

Embora essas propriedades dos diamantes sejam estudadas e conhecidas, as mesmas só foram possíveis através da produção dos diamantes em grande escala. Os métodos tradicionais, propostos pela G.E., que baseiam-se em altas pressões e altas temperaturas são economicamente inviáveis e perigosos. A alternativa encontrada baseia-se na região delimitada pela sigla CVD como podemos ver na figura 2.2, sendo este, nosso foco de nossa próxima seção.

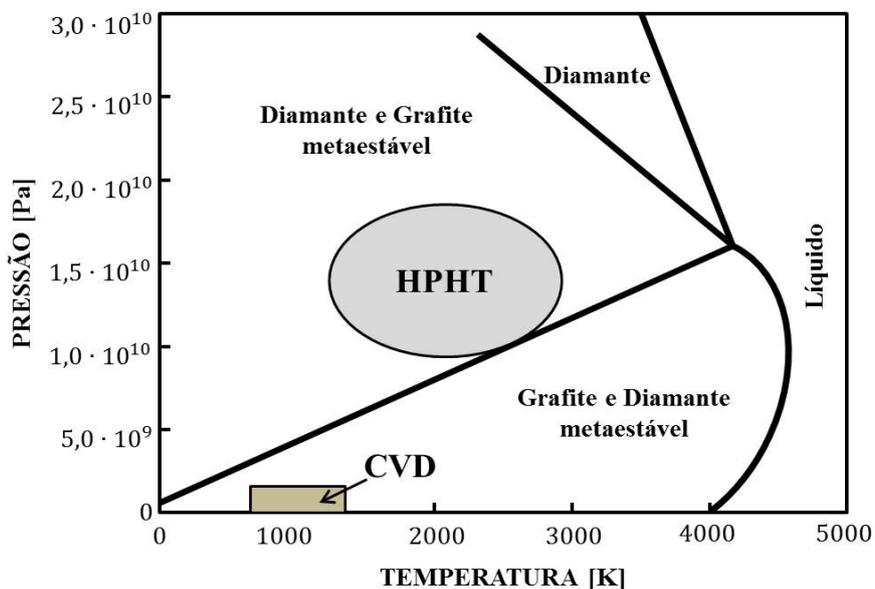


Figura 2.2 - Diagrama de fases do Carbono

2.3 Deposição Química à Partir da Fase Gasosa - CVD

Deposição de diamante por CVD tem sido amplamente estudada por diferentes grupos de pesquisa em todo o mundo desde 1980 (DAVIS, 1993). Esta técnica envolve a deposição de átomos de carbono provenientes da dissociação de um gás, como o metano, contendo carbono sobre uma superfície sólida denominada substrato. O substrato pode ser feito de diamante ou de metais. Se o substrato for diamante então o filme obtido é dito homoepitaxial já com substratos metálicos o filme obtido é dito policristalino. A simples deposição de átomos de carbono em superfícies metálicas não acontece espontaneamente sendo necessário um tratamento na superfície onde o diamante será depositado o resultado para esse tratamento são filmes cristalinos micro, nano ou ultranano dependendo de parâmetros tais como proporção sp^3/sp^2 , tamanho de grão, taxa de crescimento e outros fatores que são controlados durante o processo de crescimento e serão detalhados a seguir (GRACIO et al., 2010).

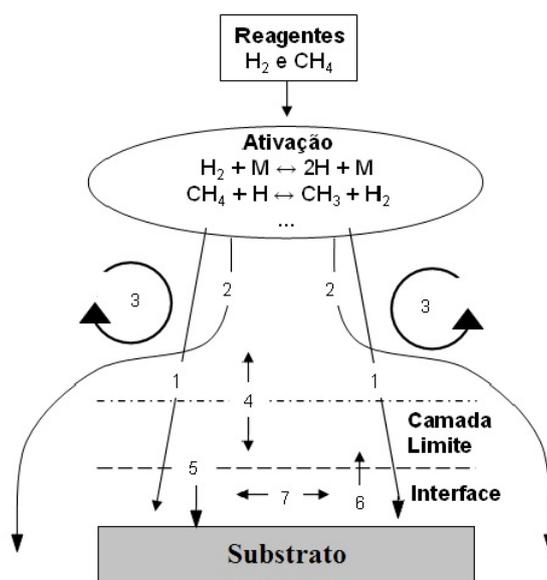


Figura 2.3 - Fenômenos que ocorrem durante o crescimento do diamante: (1) Difusão; (2) Fluxo Laminar; (3) Convecção Natural; (4) Difusão através da camada limite; (5) Adsorção; (6) Dessorção e (7) Difusão na superfície.

2.3.1 Métodos de ativação dos gases

Os primeiros trabalhos realizados utilizando a técnica CVD foram realizados por pesquisadores russos no final dos anos 70 (DAVIS, 1993), porém os trabalhos significantes aconteceram na década de 80 com os pesquisadores japoneses (MATSUMOTO; MATSUI, 1983; MATSUMOTO et al., 1982). Nesses trabalhos, eles desenvolveram alguns métodos de ativação dos gases tais como filamento quente, laser térmico, plasma de radiofrequência e micro-ondas, jato de plasma com corrente contínua e tocha de oxigênio-acetileno.

Embora existam várias possibilidades de ativação desses gases, o processo CVD possui algumas características básicas onde podemos destacar (GRACIO et al., 2010):

- Crescimento na presença de hidrogênio atômico: A deposição de filmes de diamante policristalino provenientes de espécies que contém carbono é mais estável na presença de hidrogênio atômico que o grafite, pois se dois vizinhos de um átomo de carbono na estrutura do diamante são substituído por hidrogênio a hibridização sp^3 ainda é mantida, enquanto uma operação similar em grafite altera as ligações eletrônicas no anel de grafite. Assim, o crescimento de diamante a partir de moléculas que contém carbono diluído em hidrogênio envolve dois os processos. A primeira é a deposição de carbono principalmente na forma de grafite com uma pequena quantidade de diamantes, e o segundo é corrosão seletiva de grafite pelo hidrogênio atômico. Como resultado, os vários métodos CVD para o crescimento de diamante são otimizados para produzir hidrogênio atômico e que os mesmos tenham maior interação com a superfície do substrato;
- Dissociação dos gases: Em um processo CVD térmico simples, as taxas de crescimento de diamante são baixas ($<0,1 \mu m h^{-1}$). Isto é devido à alta energia de ativação necessária para a dissociação do metano na superfície do diamante ($230-243 \text{ KJmol}^{-1}$), assim, os métodos CVD contam com uma fonte térmica para fornecer energia suficiente para quebrar o metano e assim formar novas espécies que sejam responsáveis para a nucleação e crescimento do diamante;
- Temperatura do substrato: Em todos os métodos CVD, o crescimento do diamante ocorre quando a temperatura do substrato fica entre 500 e 1200

°C. O crescimento em temperaturas acima ou abaixo deste intervalo, muitas vezes leva a grafite ou diamante tipo carbono (DLC).

Faremos, a seguir, um detalhamento de algumas das técnicas mais utilizadas para efetuar a quebra dos gases no processo de crescimento de diamante.

2.3.1.1 Filamento Quente

Um diagrama esquemático deste método de deposição é mostrado na figura 2.4. As condições de operação, para essa técnica, envolve a concentração de metano em hidrogênio variando de 0,5 % a 2 %, a pressão dentro do reator entre 10 à 100 Torr, temperatura do substrato entre 700 à 1000 °C e temperatura do filamento entre 2000 à 2500 °C.

Neste método, as partículas de diamante são depositadas em um substrato aquecido provenientes de um mistura de metano e hidrogênio dissociados pelo filamento de tungstênio, ou outro material com alto ponto de fusão, aquecido situado perto do substrato. O papel fundamental do filamento é fornecer energia suficiente para ocorrer a dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico. Em altas pressões ocorre a dissociação do hidrogênio nas proximidades do filamento, enquanto à baixas pressões, a superfície do filamento age como catalisador para a adsorção do hidrogênio molecular e desorção do hidrogênio atômico. Além da função principal do filamento estudos mostraram que o tungstênio reage com o metano e sofre carbetação resultando assim no consumo de carbono e tempo elevado para estabilização do processo de deposição. Esse consumo por parte do filamento gera na superfície do filamento o carbeto de tungstênio (WC) aumentando assim a quantidade de carga que pode fluir pelos filamentos e conseqüentemente fornecer uma quantidade de energia maior para o sistema. Pela facilidade e baixo custo operacional e para a fabricação dos reatores, essa é a técnica mais utilizada para crescimento de diamante (CUI et al., 1996; REGO et al., 1995; TSANG et al., 1999).

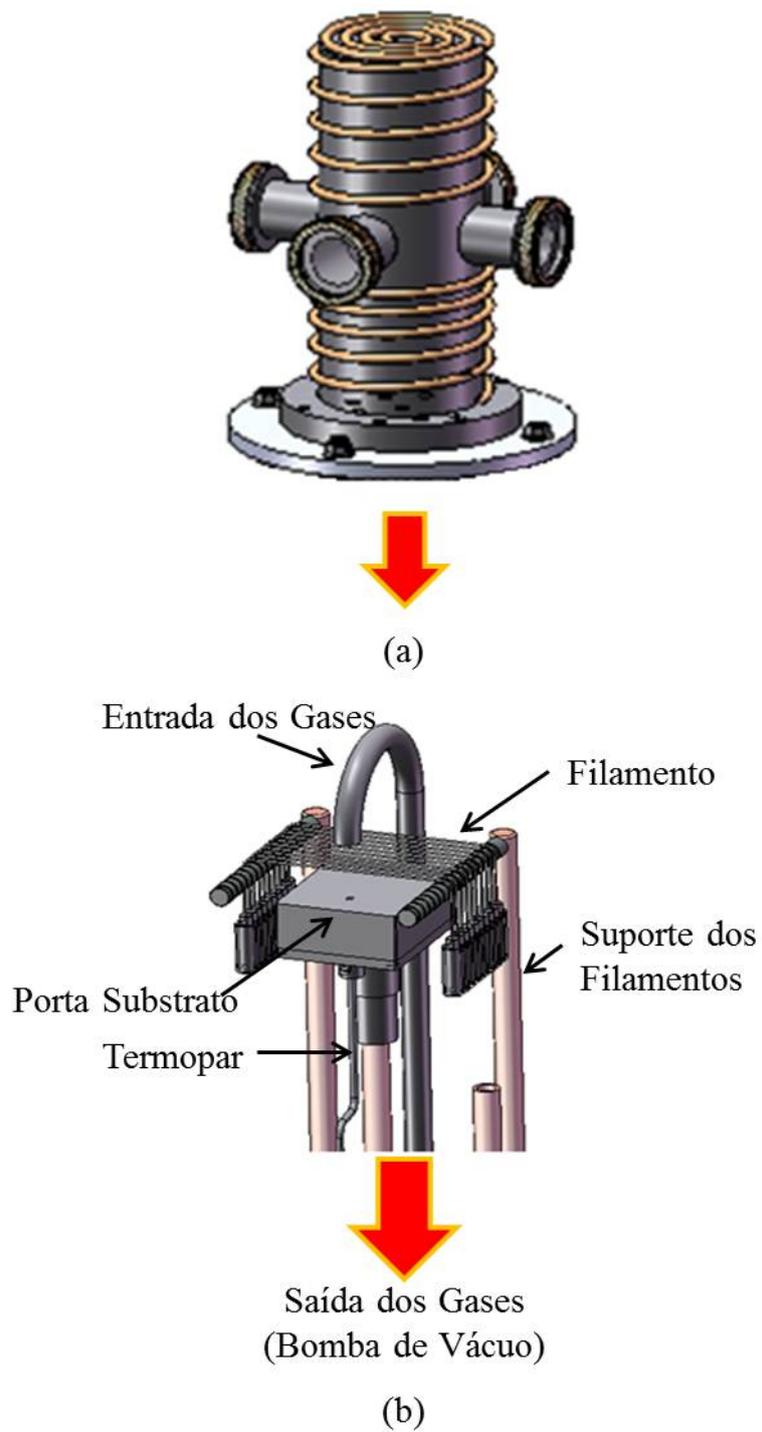


Figura 2.4 - Representação (a) externa e (b) interna de um reator de filamento quente utilizado para a obtenção de diamante

2.3.1.2 Plasma

O plasma pode ser gerado de várias formas de descargas elétricas ou por calor sendo que o principal papel do plasma é gerar hidrogênio atômico e produzir precursores de carbono adequados para o crescimento de diamante. Embora a energia de ligação do hidrogênio molecular seja aproximadamente 4,5 eV, as energias dos elétrons deve ser aproximadamente de 9,5 eV devido a diferença entre as massas dos elétrons e do hidrogênio molecular. Dessa forma o hidrogênio produzido possui alta energia e consequentemente altas velocidades contrastando com o processo de filamento quente (GRACIO et al., 2010).

Durante o processo é formado espécies de carbono neutras e radicais iônicos. Em geral, 1 % das moléculas no plasma são convertidas em radicais neutros e aproximadamente 0,01 % são convertidos em íons; as espécies neutras, tipo CH_4 , não participam do crescimento do diamante devido à alta energia livre de Gibbs envolvida no processo de decomposição dessas espécies, entretanto, o efeito dessas espécies não é descrito claramente (STONER et al., 1992).

As concentrações de hidrogênio atômico e radicais neutros dependem da pressão do plasma. Em baixas pressões os elétrons possuem alta energia cinética devido ao campo elétrico porém não transmitem essa energia à outras espécies devido ao grande livre caminho médio resultando em baixas temperaturas do gás e baixa taxa de produção de hidrogênio atômico e espécies neutras. Por outro lado, altas pressões e, consequentemente livre caminho médio pequeno, proporcionam altas taxas de produção de hidrogênio atômico e radicais neutros.

Este método possui muitas vantagens em relação à outros métodos de crescimento, tais como a não contaminação do filme depositado devido à inexistência do filamento, devido à frequência de operação de 2,45GHz produzem um plasma mais denso com elétrons mais energéticos resultando assim em altas concentrações de hidrogênio atômico e outros radicais, bem como a geometria do plasma, a forma esférica, proporciona a deposição do diamante sobre a região onde o plasma age, evitando que algumas espécies que contém carbono depositem-se nas paredes dos reatores (GRACIO et al., 2010).

Dentre os métodos baseados em plasma, o plasma de micro-ondas é o mais utilizado e podemos ver um esquema operacional na figura abaixo.

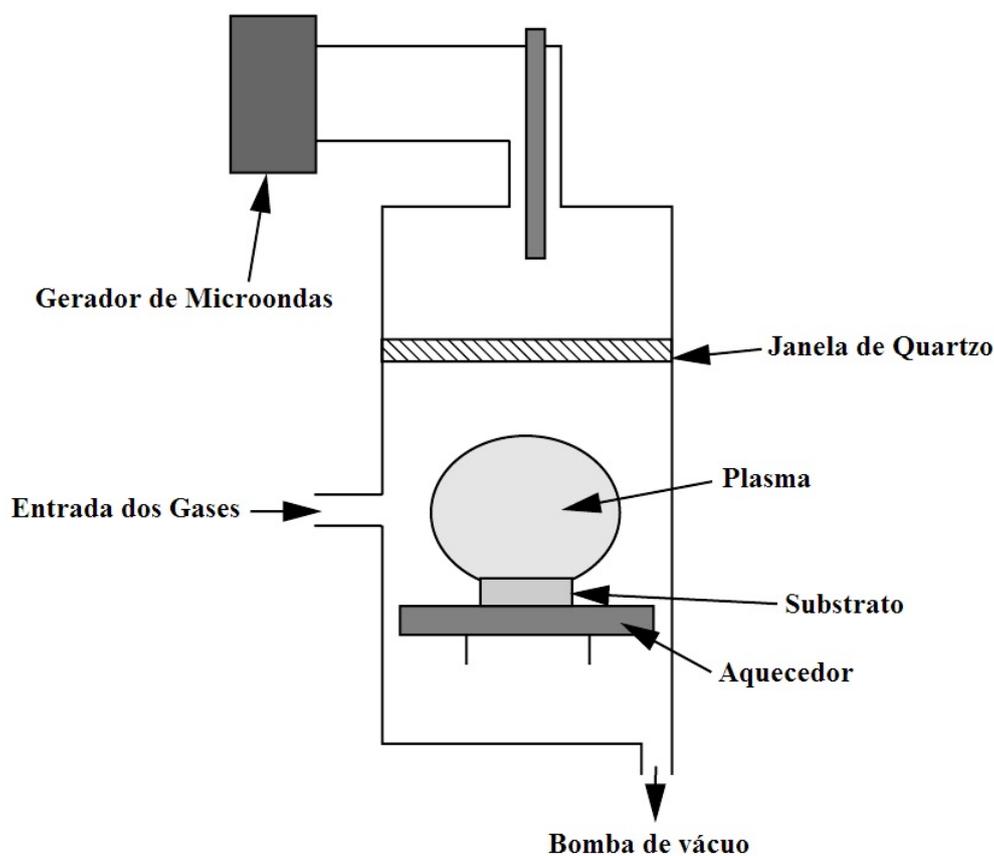


Figura 2.5 - Esquema de um reator do tipo MWCVD. Adaptado de May (MAY, 2000)

2.3.1.3 Chama de combustão

Neste método, a deposição do diamante acontece em uma atmosfera pressurizada através da combustão do oxigênio-acetileno. Devido à sua simplicidade e ao baixo custo do aparato experimental bem como a elevada taxa de crescimento, este método tem sido amplamente utilizado no crescimento de diamante. Um diagrama esquemático do aparelho é mostrado na Figura 2.6. Ela é constituída por um maçarico de acetileno-oxigênio controlado pelo fluxo dos gases e um substrato refrigerado por água. A temperatura do substrato pode ser regulada através da variação da posição do substrato em relação à chama e sua temperatura é realizada através de um pirômetro. Nesse processo é adicionado hidrogênio para controlar outras formas de carbono presente na atmosfera gasosa e é comum operar essa técnica com excesso de oxigênio, pois o acetileno é queimado formando CO_2 e H_2O e, com o esgotamento do oxigênio, a deposição de grafite ocorre no processo (MATSUI et al., 1989).

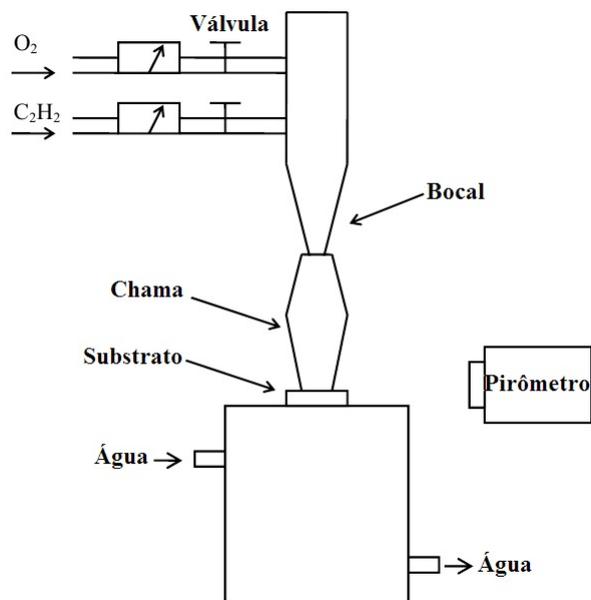


Figura 2.6 - Esquema de um reator do tipo chama de combustão. Adaptado de Gracio (GRACIO et al., 2010)

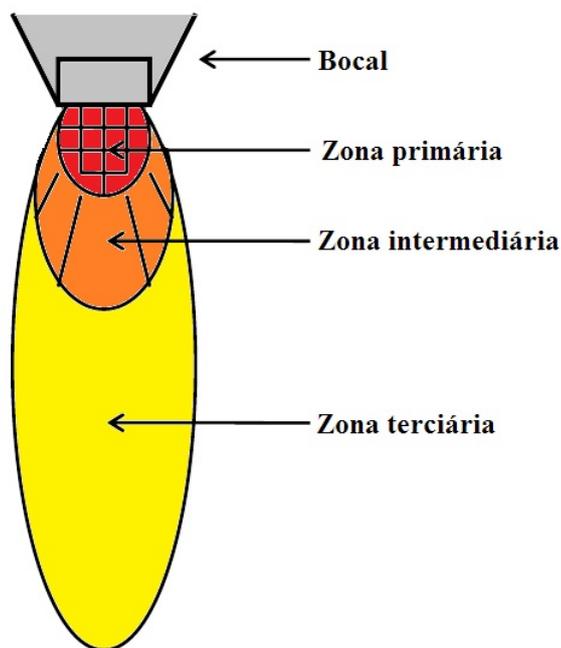


Figura 2.7 - Representação esquemática das regiões (primária, secundária e terciária) existentes durante a queima dos gases. Adaptado de Gracio (GRACIO et al., 2010)

Nesse processo é comum existir 3 zonas de operação sendo que a primeira região pos-

sui temperatura de aproximadamente 3300 K e a reação preponderante é a descrita abaixo:



Com certa concentração de intermediários reativos, tais como H , OH , C_2 , C_2H , entre outros.

Como consequência de reagentes não queimados e os produtos gerados pela queima da chama, forma-se uma região intermediária. A região exterior consiste da chama provocada pela difusão molecular ou turbulenta de oxigênio da atmosfera circundante. Nesta região, os produtos da reação de combustão são oxidados em CO_2 e H_2O (MATSUI et al., 1989). O substrato é colocado geralmente na região da pluma da chama onde há abundância de hidrogênio atômico e radicais de hidrocarbonetos como mostram alguns estudos (MARKS et al., 1993).

2.3.1.4 Jato de plasma por corrente elétrica direta

Um jato de plasma é uma definição para uma descarga elétrica de corrente contínua sob alta pressão onde a convecção das espécies desempenha um papel fundamental no processo de transporte das espécies. A figura 2.8 mostra-nos o esquema de reator para jato de plasma.

Nesse método é transformada a energia elétrica em energia térmica e consequentemente energia cinética do gás. Assim como outros métodos CVD os constituintes principais do ambiente gasoso são hidrogênio e metano. A temperatura do plasma pode variar de 1000 à 5000 K e a temperatura do substrato fica em torno de 1000 à 1500 K. Essa técnica possui altas taxas de deposição de diamante, onde aproximadamente $1mm/h$ foi alcançado possui vantagens perante outras técnicas CVD pois é possível depositar outras formas juntamente com o diamante, de cerâmica e metais com a inserção do pó no plasma (GRACIO et al., 2010).

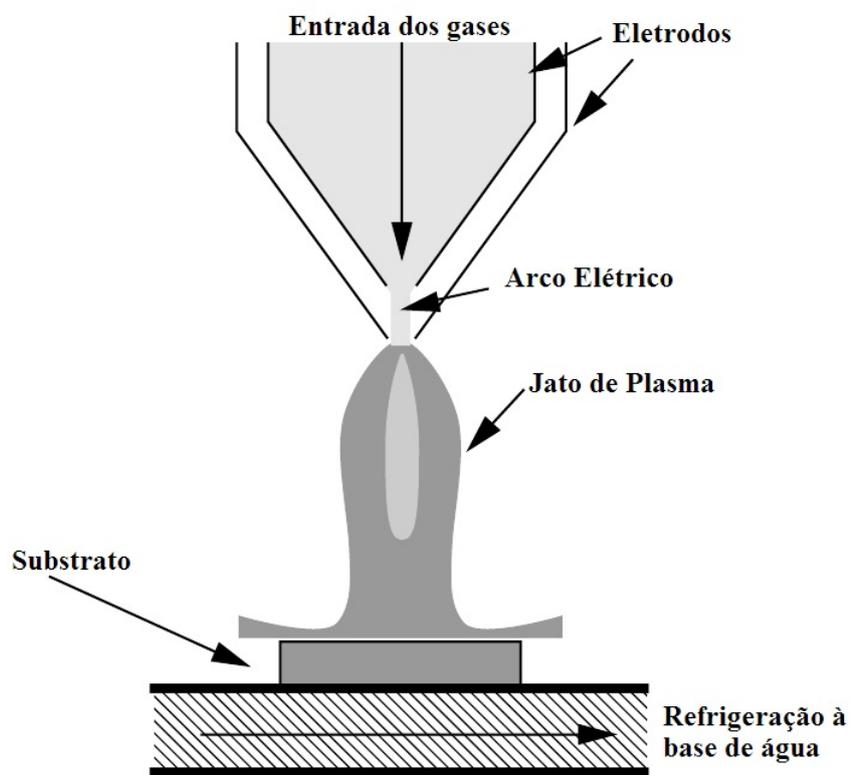


Figura 2.8 - Esquema de um reator do tipo jato de plasma. Adaptado de May (MAY, 2000)

2.4 Mecanismos de crescimento

Entender os processos nos quais acontecem o crescimento de diamante CVD não é uma tarefa fácil pois, como vimos anteriormente no diagrama de fases do carbono, figura 1, no regime de trabalho da técnica CVD o diamante encontra-se em uma fase metaestável, dessa forma, a preferência natural é para a formação de grafite e carbono amorfo. Por outro lado, o processo CVD envolve processos químicos da fase gasosa, transferência de calor e massa, reações entre gás e superfície, difusão das espécies, tanto na fase gasosa quanto na superfície do substrato, nucleação e crescimento do filme.

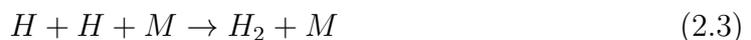
Estudos sobre a química da fase gasosa mostram que o hidrogênio atômico e hidrocarbonetos estão diretamente relacionados com as taxas de crescimento e qualidade do filme produzido durante o processo CVD. De posse dessas informações faz-se necessário o entendimento de como essas espécies, cruciais ao crescimento do diamante, são produzidas e quais suas implicações no processo de obtenção de filme.

Em sistemas ativados por plasma tais como, RF, micro-ondas ou jato de plasma o H atômico é produzido homoganeamente no plasma e a energia fornecida pelo sistema excitam os elétrons livres no plasma produzindo assim o H atômico como segue (STIBBE; TENNYSON, 1998),



Já em sistemas ativados por filamento quente, em pressões de aproximadamente $4kPa$, a dissociação do H_2 ocorre integralmente na fase gasosa apresentando em altas concentrações de H atômico na vizinhança do filamento. A energia fundamental do H no reator é determinado pelo balanço entre a taxa de produção e a de destruição dos átomos de H devido à homogeneidade química. Em condições normais do processo CVD a recombinação é um processo lento, possibilitando que os mesmos viajem rapidamente na câmara, atingindo o substrato, bem como as paredes do reator antes que os mesmos recombinaem-se (SCHÄFER et al., 1991).

Dada a equação de recombinação do H abaixo,



é dependente da pressão pois depende da absorção de energia por parte de um terceiro corpo (M). Em uma pressão de 20 Torr, o tempo característico para esta reação é da ordem de 1s e o mesmo pode difundir à uma distância da ordem de $x = \sqrt{Dt}$, onde $D = 0,117m^2s^{-1}$ é o coeficiente de difusão do H em H_2 implicando em uma distância de 35 cm. Como a posição do substrato em relação ao filamento é da ordem de 5 à 20 mm é possível garantir que os átomos de H atômico cheguem até a superfície sem recombinar (HARRIS et al., 1988; GOODWIN; GAVILLET, 1990).

Na presença de pequenas quantidades de hidrocarbonetos as reações abaixo competem diretamente e, em muitos casos, são as equações dominantes do processo de recombinação.



Goodwin e Gavillet (GOODWIN; GAVILLET, 1990) mostraram através de soluções numéricas que o tempo de recombinação é reduzido para 50 ms para um gás cuja composição é de 0,5 % de CH_4 em H_2 implicando em uma distância de difusão de 8 cm, dessa forma, a recombinação do H pode ser desprezada em ambientes de baixa pressão para o processo CVD. Considerando que a recombinação de H é desprezível, a perda de átomos de H ocorre devido à colisão dos mesmos com as paredes do reator e sobre a superfície do diamante justificando dessa forma o crescimento de diamante.

Embora seja conhecido algumas reações presentes na fase gasosa, os primeiros experimentos, utilizando laser, para medir as espécies presentes na atmosfera gasosa revelaram o acetileno, o radical metil e o etileno em um reator de filamento quente sobre pressão de 3,3 kPa e uma concentração inicial de 0,5 % de metano em H . Esses experimentos ainda revelaram que aproximadamente 20 % do metano inserido inicialmente foi convertido em acetileno dado que essa conversão do metano em acetileno envolve várias reações com o H atômico (SCHÄFER et al., 1991). Outras espécies tais como, C_2H_6 não foram detectadas por possuírem baixas concentrações durante a fase gasosa. Através de análises, alguns estudos mostram, que a distribuição de C é função de H/H_2 e da temperatura local, resultando que os radicais de C mais abundantes são CH_3 e átomos de carbono, portanto, são as espécies mais importantes para o crescimento do diamante (CONNEL et al., 1995).

Para moléculas do tipo C_2 até C_2H_6 , as concentrações não podem ser explicadas utilizando a mesma lógica utilizada para as C_1H_n dado que moléculas do tipo C_2H_2 , C_2H_4 e C_2H_6 são moléculas estáveis e reações do tipo



possuem elevadas energias de ativação. Portanto, as concentrações de espécies do tipo C_2H_n com $n > 2$ são espécies termodinamicamente menos estáveis em altas temperaturas e na presença de H atômico e acetileno. Essa instabilidade resulta em uma rápida conversão em acetileno. Alguns autores sugerem o acetileno como uma das espécies precursoras do crescimento do diamante (GRACIO et al., 2010).

Essa discussão de quais espécies químicas são as precursoras para o crescimento do diamante atrai os pesquisadores uma vez que, ao saber o tipo de espécie precursora do crescimento do diamante, é possível projetar e construir reatores que maximizem o processo.

Além das espécies citadas anteriormente, outras espécies tais como CH , C_2 , C_2H , íons de CH_3 e outros hidrocarbonetos que possuem semelhança estrutural do diamante, foram sugeridas como espécies precursoras do crescimento do filme de diamante (COLTRIN; DANDY, 1993). Essas espécies foram sugeridas baseados nos espectros de emissão observados em ambientes de plasma. Embora esses resultados apresentassem informações elas não podem ser conclusivas uma vez que espécies do tipo C_2 e CH possuem emissão intensa quando comparada com espécies do tipo CH_3 e C_2H_2 (HARRIS, 1989). Uma vez que o processo de crescimento acontece em reatores de filamento quente em condições de pressão e temperatura semelhante à dos sistemas de plasma, alguns pesquisadores passaram a investir esforços no desenvolvimento de modelos que consideram espécies neutras como fundamentais para o crescimento do diamante dado que íons, elétrons e outras espécies comumente presentes no ambiente de plasma não são presentes em ambientes como os de filamento quente. É razoável supor que o potencial de uma espécie crescer na superfície está relacionada com a frequência de colisão com o substrato, no mínimo, tão elevadas quanto às taxas na qual o carbono é incorporado na superfície. Das espécies estáveis, as que possuem maiores concentrações e, conseqüentemente maiores taxas de colisões com o substrato, são CH_4 , CH_3 e C_2H_2 . Se levarmos em consideração a reatividade do CH_4 , podemos considerar somente o CH_3 e C_2H_2 como espécies precursoras do

diamante, como podemos ver alguns modelos propostos (BACHMANN et al., 1991).

Usar os diamantes encontrados na natureza para aplicações tecnológicas é inviável devido ao seu alto custo de preparação, por esse motivo e, por suas propriedades características, houve uma preocupação em buscar métodos artificiais para a produção de diamantes. Diante deste cenário, foram desenvolvidos, basicamente dois métodos para a produção de diamante artificial: o primeiro foi desenvolvido pela G.E. na qual o diamante era produzido usando-se alta pressão e alta temperatura (HPHT – High Pressure and High Temperature), reproduzindo, de forma semelhante as condições nas quais um diamante é formado na natureza; o segundo método, o mais utilizado até os dias de hoje, é o método baseado na deposição química à partir da fase gasosa (CVD - Chemical Vapour Deposition), ou seja, através de condições de não equilíbrio termodinâmico, é depositado sobre um material (substrato) as espécies responsáveis pelo crescimento do diamante. Embora esse processo seja amplamente utilizado pela comunidade científica, os mecanismos envolvidos nesse processo não são conhecidos e por isso, são estudados por vários pesquisadores ao redor do mundo em busca de aperfeiçoar a técnica e conseqüentemente produzir filmes de diamante com alta qualidade uma vez que a presença de imperfeições, impurezas ocorrem com frequência (TSUDA et al., 1987; TSUDA et al., 1986; FRENKLACH; SPEAR, 1988).

2.4.1 Produção do hidrogênio atômico e sua importância no processo de crescimento

O hidrogênio atômico tem um papel fundamental no processo de crescimento de filmes de diamante conforme encontramos na literatura. Podemos elucidar esse papel do hidrogênio atômico em três etapas, onde a primeira, promove a química da fase gasosa, pois em condições de supersaturação no reator, promove o crescimento atacando espécies estáveis e produzindo radicais de hidrocarbonetos gerando assim os possíveis precursores do crescimento do filme.

A segunda, e muito importante, está relacionada com a remoção da grafite. O hidrogênio atômico ataca a grafite a uma taxa muito mais alta que o diamante. Com isso, assumimos que ambas as estruturas, gráficas e do diamante, são formados simultaneamente porém, as fases gráficas, são destruídas por reações com os átomos de hidrogênio, enquanto o diamante sofre uma degradação muito menor em relação grafite (FRENKLACH, 1989).

Por último, o hidrogênio atômico cria sítios ativos ou radicais livres C_s^* através de reações de abstração e recombinação sobre a superfície para uma possível reação entre os sítios ativos e os átomos de carbono provenientes de espécies químicas presentes na fase gasosa, de acordo com:



onde C_sH representa uma ligação hydrogenada C-H da superfície do diamante, C_s^* o átomo de carbono sem a presença de hidrogênio, k_1 e k_2 as constantes de reação.

Alguns autores, Ruf et al, (RUF et al., 1996b), estimaram através de modelos baseados em MD e MC a fração molar dessas espécies sendo que o número de sítios ativos pode ser escrito em função das constantes de reação k_1 e k_2 da concentração de H e da concentração de C_sH , determinando assim o valor da fração de sítios ativos

$$f = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (2.9)$$

onde γ_1 e γ_2 são respectivamente a probabilidade de abstração e de absorção em correspondência as equações 2.7 e 2.8

Embora o papel do hidrogênio atômico seja considerado fundamental para o processo, sua produção nos reatores não possui fácil explicação e entendimento, tornando-se assim um objeto de pesquisa, muitas vezes, particular.

Em 1912, Irving Langmuir através de cálculos e experimentos envolvendo a potência consumida por um filamento contido em um tubo de vidro de 5 cm de diâmetro notou que os dados, experimentais e teóricos, no concordavam, demonstrando uma perda de energia no valores experimentais que, posteriormente através de um estudo rigoroso, comprovou que essa perda de energia era devida à dissociação do hidrogênio molecular na superfície do filamento quente gerando átomos de hidrogênio.

Mais tarde, experimentos realizados por Schfer et al, 1991 mostraram que a produ-

ção de H atômico era dependente do material utilizado no filamento (Ta, W, Ir), bem como do diâmetro do filamento. Os filamentos de Ta são os que produzem uma quantidade maior de H atômico quando comparados com os filamentos de Ir enquanto o W produz a menor quantidade de H, porém ele é o mais utilizado devido a sua resistência mecânica, estabilidade química e produz pequena contaminação no filme devido à evaporação do material.

Estudos mostram que a taxa de produção de H atômico está diretamente relacionada com a potência utilizada na geracao do plasma nos reatores do tipo. Os elétrons que são produzidos possuem alta energia e são suficientes para excitar e dissociar a molécula de H_2 de acordo com:



Em reatores a altas pressões (100 Torr), ocorre com maior intensidade colisões entre os elétrons e as demais espécies químicas presentes na atmosfera resultando em um aquecimento do gás e conseqüentemente a dissociação do hidrogênio atômico como segue:



onde M representa um terceiro corpo.

Sendo um fenomeno complexo, a dissociação do H_2 é um dos entraves na simulação computacional do processo CVD pois, tais simulações não conseguem prever com exatidão a taxa de dissociação existentes nos reatores.

2.4.2 Modelos de crescimento de diamante

Um grande número de mecanismos foi proposto à fim de descrever um ambiente de crescimento à baixas pressões através da técnica CVD. Alguns mecanismos basearam-se exclusivamente em reatores cujo método de ativação dos gases é o plasma de micro-ondas, no entanto, todos os mecanismos envolvem espécies tais como CH_3 , C_2H_2 ou um misto de espécies presentes no ambiente CVD. Embora os mecanismos descrevam uma possibilidade para o crescimento do diamante eles

não são aceitos pela comunidade científica devido à sua não comprovação teórica de apenas um modelo. Dessa forma, os cientistas ao redor do mundo adotam um outro mecanismo como referência para seus estudos propondo ainda novos mecanismos, mais completos ou que contemplem uma quantidade maior de espécies e reações, embora o processo envolvido seja complexo. Veremos a seguir os mecanismos mais citados e de expressão na literatura que vêm contribuindo há décadas no desenvolvimento da técnica CVD para obtenção de diamantes.

2.4.2.1 Mecanismo Iônico

Os primeiros cientistas a relatarem um mecanismo para a formação de diamantes em ambientes gasosos de baixa pressão foram Tsuda, Nakajima e Oikawa (TSUDA *et al.*, 1986; TSUDA *et al.*, 1987). O mecanismo descrito por eles baseia-se em um reator ativado por plasma de micro-ondas e o crescimento acontece na direção (111) do diamante. Nesse modelo, os radicais do tipo C_1H_x e íons são fundamentais para o crescimento em uma atmosfera de entrada composta somente por CH_4/H_2 . Através de cálculos quânticos do potencial das moléculas eles concluíram que existem duas etapas fundamentais para o crescimento. A primeira etapa, o plano (111) da superfície do diamante é coberto por radicais metis através da incorporação do metileno em sítios ativos na superfície ($C - H$),



ou pela abstração de hidrogênio a partir desses vínculos de superfície,



onde $X = H, CH, CH_2$ ou CH_3 , seguido pela adição de radicais metis livres na fase gasosa para os sítios criados na superfície do diamante,



Dessa forma, o mecanismo é baseado na deposição do radical metil, CH_3 , em uma superfície de crescimento com direção (111). O modelo considera inicialmente uma

superfície neutra terminada com radicais CH_3 que reage com um cátion metila, CH_3^+ , para formar uma parte de uma malha de diamantes e realizar a liberação de três moléculas de H_2 . Este cátion ataca três grupos de CH_3 adjacentes e, em uma sequência de passos, faz a ligação entre esses grupos, como apresentado na Figura 2.9. No entanto, em reatores de filamento quente este modelo não pode ser aplicado, pois, é esperada uma pequena concentração de espécies ionizadas.

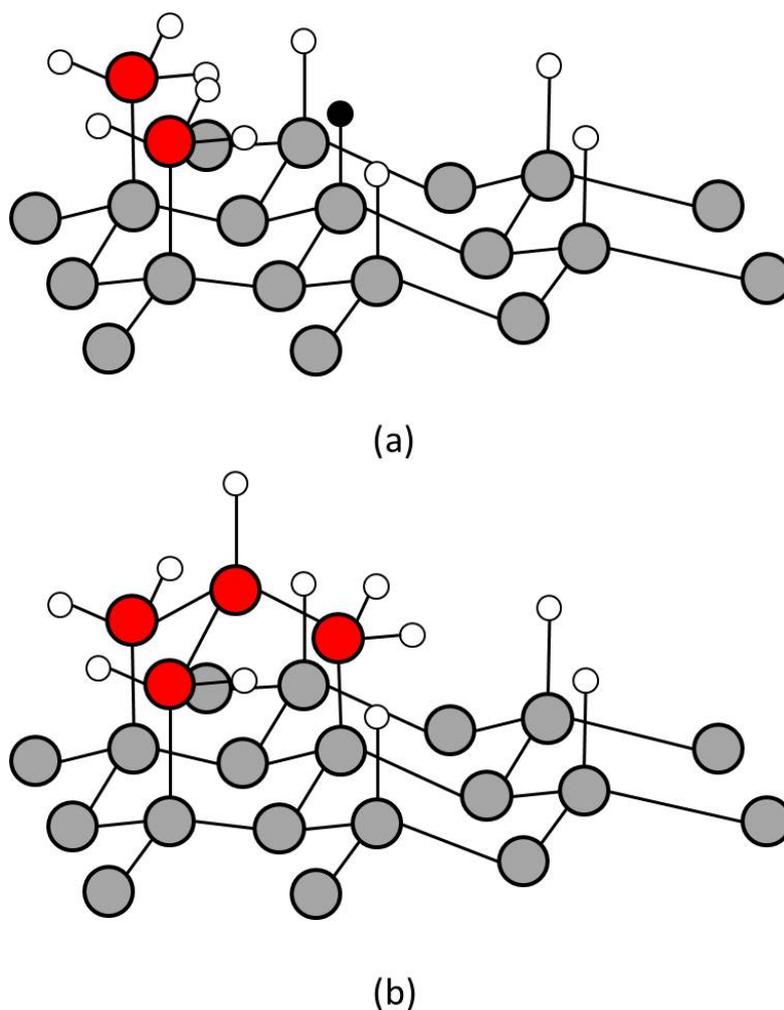


Figura 2.9 - Mecanismo de crescimento proposto. (a) Ilustração de dois radicais metis em dois sítios adjacentes, (b) Incorporação complementar de quatro metis na superfície de crescimento. Os círculos de cor cinza representam os átomos de carbono incorporados na rede (diamante), os círculos de cor branca representam os átomos de hidrogênio, os círculos de cor preta representam sítios ativos do carbono e os círculos de cor vermelha representam os átomos de carbono do radical CH_3 que é incorporado na rede do diamante.

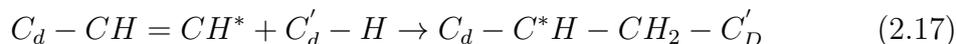
Posteriormente, Tsuda apresentou uma sequência de reações semelhantes porém, sua análise foi baseada inteiramente por reações à partir de radicais livres CH_3 da fase gasosa com a superfície. Para essa configuração eles calcularam um potencial relativamente alto para a incorporação do radical na superfície concluindo então, que o processo para o crescimento do filme seria manter espécies ionizadas na superfície do substrato.

No entanto, existem alguns contrapontos nesse modelo; primeiramente, se o crescimento é governado por radicais iônicos gerados pelo plasma então deveria existir diferenças significativas quando comparados com a técnica de filamento quente, pois a geração de íons é quase nula. Experimentos entre plasma e filamento quente mostram, que em condições semelhantes de crescimento produzem resultados semelhantes. Segundo, a energia calculada é maior que a energia necessária para ocorrer a abstração do átomo de hidrogênio da superfície. Terceiro, a velocidade de recombinação entre um íon da superfície com um elétron é alta.

2.4.2.2 Adição de Acetileno

O mecanismo de reação para a adição de acetileno proposto por Frenklach e Spear (FRENKLACH; SPEAR, 1988) foi motivado pelo conhecimento da química dos hidrocarbonetos e por um mecanismo similar para a formação e crescimento de cadeias aromáticas policíclicas (PAH) pela combustão de hidrocarbonetos e pelo fato de ser a espécie termodinamicamente mais estável que fora confirmado por trabalhos experimentais (COLTRIN; DANDY, 1993; DAVIS, 1993).

O mecanismo proposto inicia-se à partir de um sítio ativo através da abstração de um átomo de H da ligação $C_d - H$ da superfície com a adição de um acetileno formando um carbono do tipo diamante ligado com uma cadeia vinílica ($CH = CH$) com um sítio ativo que segue com a formação de uma ligação $C - C$ através de um vizinho do tipo C_d ,



Com a adição de um segundo acetileno no sítio ativo é possível a terminação das ligações formando um diamante com um átomo de H na superfície permitindo que o processo inicie-se novamente (figura 2.10)



Nesse modelo, os autores utilizam o plano (111) como preferencial para o crescimento do diamante, no entanto, através da figura 2.11, o processo utiliza-se de espécies presentes nos planos (110) e (100) e, a primeira e a última reação ilustradas na figura 2.10 e 2.11 foram marcadas para visualizar os planos utilizados durante o crescimento. A figura 2.11 a mostra o mecanismo à partir do plano (111), já as figuras 2.11 (b) e (c) mostram os planos (110) e (100) respectivamente. As espécies consideradas nesse modelo são espécies do tipo C_2H_2 , C_2H , C_2H_3 e C_4H_2 que seguindo as reações,

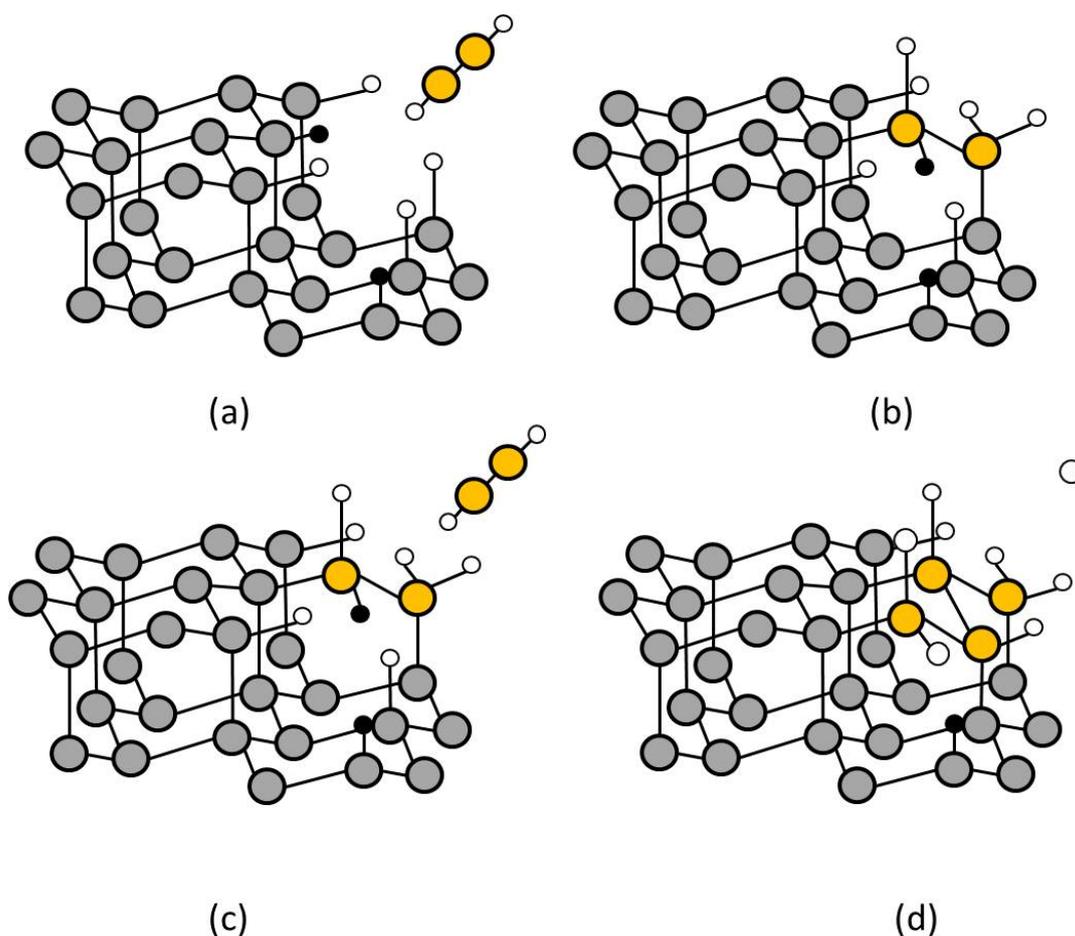


Figura 2.10 - Esquema para adição de duas moléculas de acetileno na superfície (111). Os círculos de cor cinza representam os átomos de carbono incorporados na rede (diamante), os círculos de cor branca representam os átomos de hidrogênio, os círculos de cor preto representam sítios ativos do carbono e os círculos de cor amarela representam as moléculas de C_2H_2 que são incorporadas na rede do diamante.

levam à resultados superficiais de acordo com a reação 2.16, no entanto espécies

maiores que o C_2H_2 não desempenham papel fundamental no crescimento devido à suas pequenas quantidades na atmosfera gasosa porém, em ambientes tais como os de chama de combustão e plasma, as concentrações de espécies como C_2H são aumentadas significativamente contribuindo para a incorporação de acetileno na superfície do diamante. Através de estudos sobre química quântica foi possível mostrar que o processo de adição de acetileno no diamante (111) é possível através de uma simples reação envolvendo os níveis de energia da molécula.

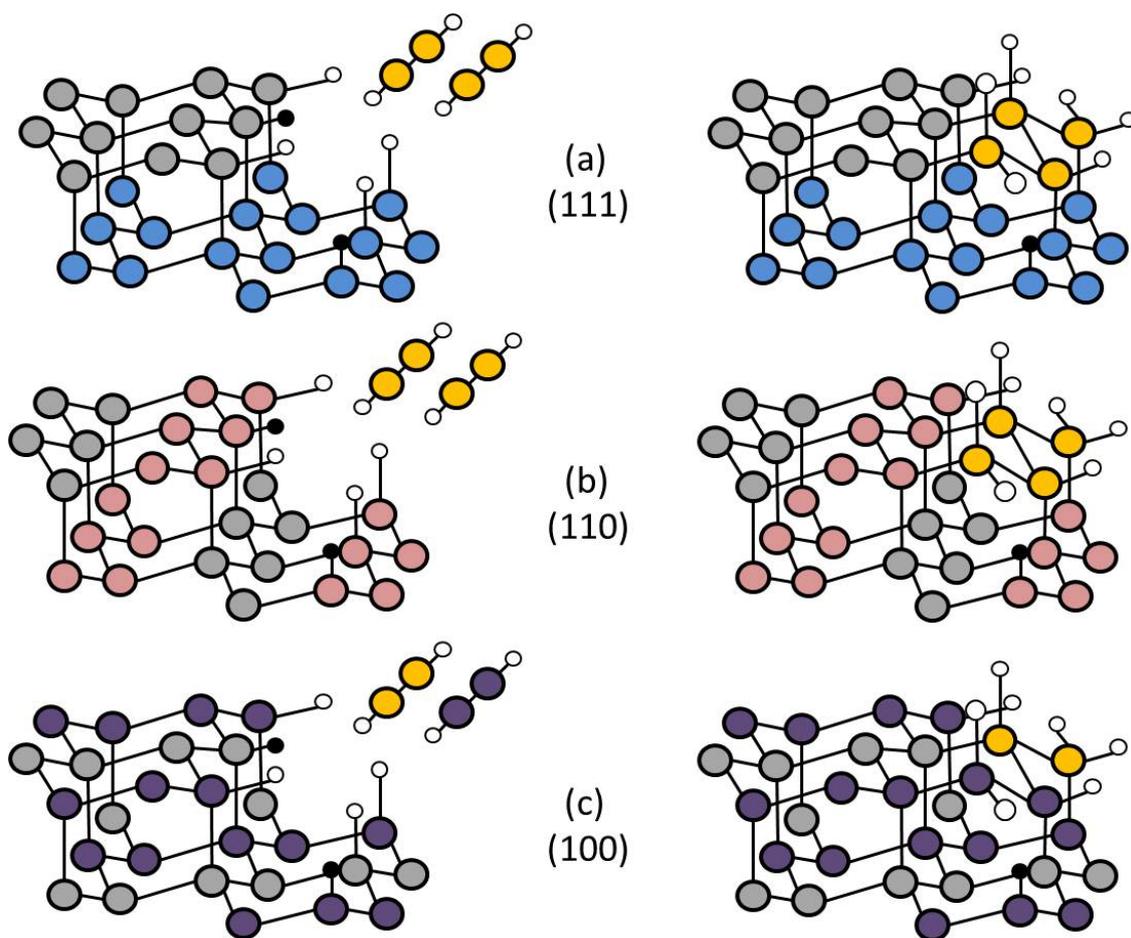


Figura 2.11 - Adição do acetileno através de diferentes planos como pontos de vista: (a) (111), (b) (110) e (c) (100). Os círculos de cor cinza representam os átomos de carbono incorporados na rede (diamante), os círculos de cor branca representam os átomos de hidrogênio, os círculos de cor preta representam sítios ativos do carbono e os círculos de cores, azul, rosa e roxo representam os átomos de carbono incorporados na rede do diamante indicando os respectivos planos cristalográficos (111), (110) e (100), e os círculos de cor amarelo representam as moléculas de C_2H_2 que são incorporadas na rede do diamante.

O mecanismo de adição de acetileno por Frenklach e Spear (FRENKLACH; SPEAR, 1988) foi criticado por Harris e Belton (HARRIS; BELTON, 1991), com base em sua estimativa de que a reação de acetileno é altamente reversível, isto é, a taxa da reação inversa (decomposição, Figura 2.10 $b \rightarrow a$) é muito mais rápido do que a taxa da ida (adição, Figura 2.10 $a \rightarrow b$). É importante salientar que o mecanismo de adição de acetileno criticado por Harris e Belton (HARRIS et al., 1991) tem duas reações de adição do C_2H_2 , passo $a \rightarrow b$ e passo $c \rightarrow d$, na Figura 2.10. é a primeira que foi criticado. Aplicando os argumentos sobre entropia, a última reação indica que deve ser favorável, devido à sua diminuição substancial da energia livre como pode ser visto na diminuição devido à formação de três ligações $C - C$ e pela perda de energia translacional da molécula de C_2H_2 devido à adição de H no final da reação, no entanto, através de cálculos estéricos pela técnica de Monte Carlo mostram ser um fenômeno que ocorre com frequência, justificando dessa forma o crescimento do diamante pela adição de C_2H_2 .

2.4.2.3 Mecanismo baseado no CH_3

Harris (HARRIS, 1990) propôs um mecanismo de crescimento de diamante baseado na incorporação do CH_3 na superfície (100) hidrogenada sendo que o radical metil combina, através da abstração de um átomo de H, na superfície que após outra abstração de um átomo de H vizinho, o radical metil, através de um força atrativa, liga-se na rede do diamante completando o processo (Figura 2.12). Por outro lado esse processo é lento (FRENKLACH, 1992) devido ao grande potencial criado pela repulsão entre os átomos de H vizinhos, no entanto, esse problema pode ser contornado se o CH_3 for incorporado à um monohidreto (100) como foi proposto em outros estudos.

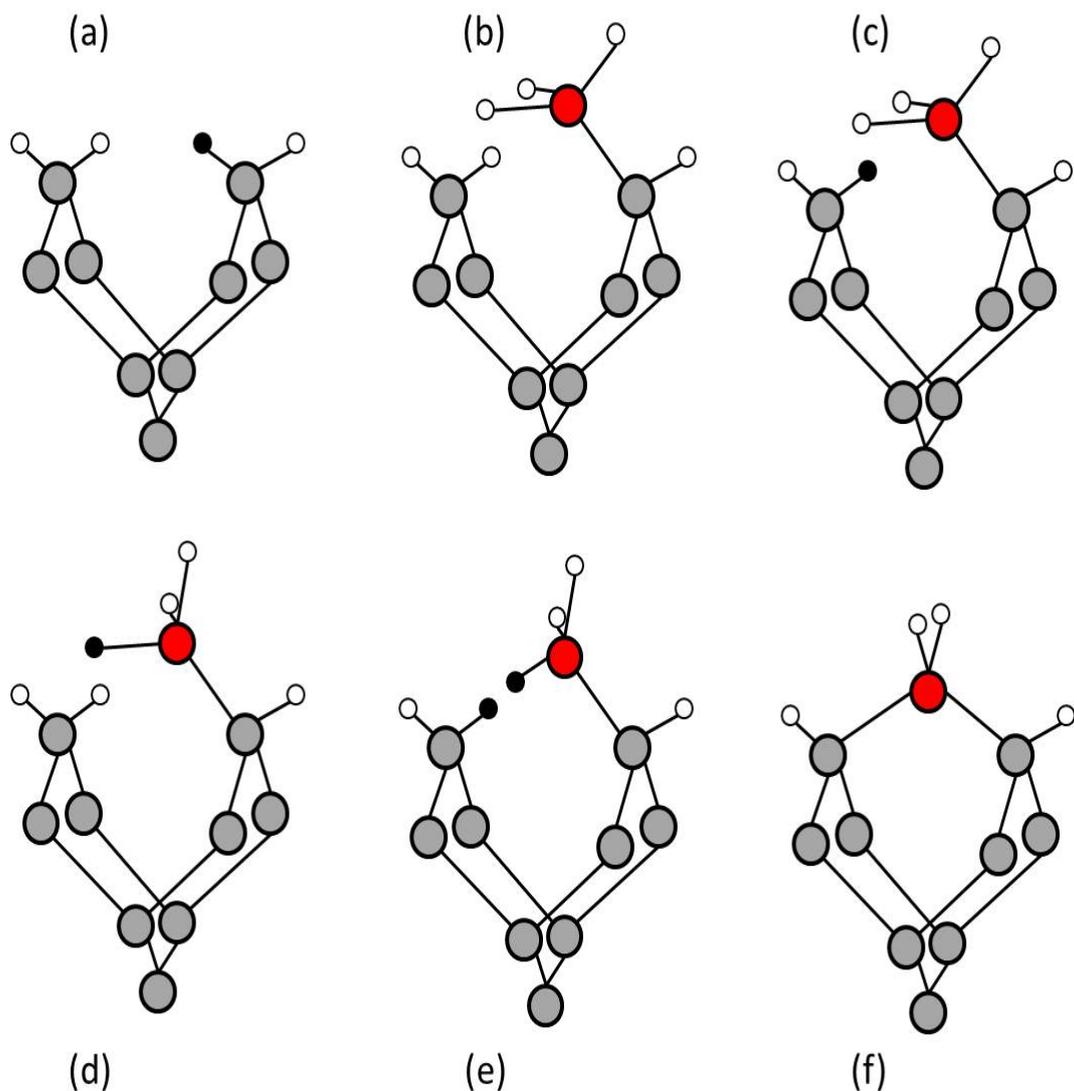


Figura 2.12 - Representação esquemática do mecanismo para a adição de um metil não reconstruído na superfície (100) diamante (Harris, 1990). (a) local habitável radical produzido pela abstração de hidrogênio, (b) adição de metil ao sítio radical. Abstração do próximo hidrogênio produz ou (c) ou (d). A terceira abstração de hidrogênio, a partir de (c) ou (d), produz o diradical (e) que imediatamente se transforma em (f). Os círculos de cor cinza representam os átomos de carbono incorporados na rede (diamante), os círculos de cor branca representam os átomos de hidrogênio, os círculos de cor preta representam sítios ativos do carbono e os círculos de cor vermelho representam os átomos de carbono referente ao radical CH_3 que são incorporadas na rede do diamante.

Outro possível mecanismo baseado no CH_3 é pela combinação de dois radicais metis vizinhos na superfície do diamante sendo que dois CH_3 são adsorvidos quimicamente em sítios ativos (110) vizinhos pela abstração convencional de átomos de H , essa abstração leva à formação de radicais do tipo CH_2 que combinan-se formando uma ligação $C-C$ do tipo diamante. Esse mecanismo sofre com os altos potenciais devido às forças estéricas repulsivas entre os átomos de H para o plano (110).

2.4.2.4 Mecanismo Computacional

Além dos mecanismos propostos anteriormente, descreveremos o mecanismo proposto por Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993) pois trata-se de um mecanismo com um número maior de reações químicas na fase heterogênea e muito bem descrito. Esse trabalho, como veremos posteriormente nos dará subsídios para validar o DSMCode, uma vez que o nível de detalhamento do trabalho permite uma comparação e monitoramento das variáveis envolvidas durante o processo de crescimento de diamante.

O mecanismo proposto por Coltrin é definido em duas regiões, sendo uma logo acima da superfície do substrato e a segunda região é a superfície do substrato. As espécies químicas que residirem na superfície do substrato receberão um sub-índice com a letra S . A composição superficial é definida em termos das frações molares de cada espécie na superfície, no entanto, o processo inicia-se definindo uma quantidade de sítios ativos igual a $\Gamma = 5,22 \cdot 10^{-9} mol/cm^2$ sendo que no decorrer da simulação é possível depositar espécies do tipo sp^3 (diamante), quanto sp^2 (grafíticas). Uma espécie, de acordo com os autores, será admitida como carbono diamante ($C(D)$) quando suas quatro ligações estiverem ligadas com outros átomos de carbono e será considerado como grafite ($C(G)$), quando apenas três de suas ligações estiverem ligadas com outros átomos de carbono. Da mesma forma como no ambiente homogêneo, as reações químicas da fase heterogênea obedecem a equação modificada de Arrhenius,

$$k = AT^\beta e^{-E/RT} \quad (2.23)$$

Considerando ainda que todas as reações são reversíveis e o cálculo para a constante de reação de volta é derivado da constante de equilíbrio da reação. Embora aconteçam muitas colisões entre as espécies do gás com a superfície nem todas serão depositadas na superfície do diamante, dessa forma os autores definiram que deve

existir uma probabilidade de reação entre essas espécies sendo definida por

$$\gamma = Ae^{-E/RT} \quad (2.24)$$

Mesmo a equação acima possuindo uma semelhança com a equação de arrhenius foi necessário converter as constantes de reação em um número adimensional entre 0 e 1 podendo ser comparado,

$$k_f = \frac{\gamma}{1 - \frac{\gamma}{2}} \cdot \frac{1}{\Gamma^m} \cdot \left(\frac{RT}{2\pi W} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

onde W é a massa molecular das espécies da fase gasosa. Γ é a concentração superficial das espécies e m é a soma dos coeficientes estequiométricos superficiais dos reagentes.

O mecanismo conta com 25 reações superficiais (tabela 2.1) divididas por categorias tais como, reações iniciais do processo, conversão entre fase sp^2 para sp^3 , adição do radical metil entre outras. A diferença entre uma espécie do tipo sp^2 para sp^3 está relacionado com o número de ligações do átomo de carbono, ou seja, os átomos de carbono que possuírem 4 ligações com outros átomos de carbono é considerado carbono diamantado, e os átomos de carbono que possuírem apenas 3 ligações com outros átomos de carbono são considerados carbono grafítico. Espécies do tipo sp^2 são escritas como $C(S, R)$, ou seja, C representa o átomo de carbono, a letra S representa a localização do átomo na superfície do substrato e o R representa a quantidade de ligações livres no átomo de carbono, dessa forma, uma espécie do tipo $C(S, R2)$ será um carbono na superfície do substrato com 2 ligações livres. Quando o átomo de carbono possuir suas quatro ligações preenchidas, será denominado carbono diamantado $C(D)$. Na série de figuras usadas para representar o mecanismo proposto por Coltrin, as esferas grandes representam os átomos de carbono, as esferas de tamanho médio os átomos de hidrogênio e as esferas pequenas representam as ligações livres, ou seja, os sítios ativos.

Tabela 2.1 - Mecanismos da fase heterogênea proposto pelos autores com os valores das constantes de reação no sentido de ida.

Reação	A	E
S1 $CH(S) + H \rightleftharpoons C(S, R) + H_2$	2,14	7300
S2 $C(S, R) + H \rightleftharpoons CH(S)$	0,3	0
S3 $C(S, R) + CH_3 \rightleftharpoons C(D) + CH_3(S)$	0,33	0
S4 $CH_2(S) + H \rightleftharpoons CH(S, R) + H_2$	2,14	7300
S5 $CH_3(S) + H \rightleftharpoons CH_2(S, R) + H_2$	4,28	7300
S6 $CH_2(S, R) + CH(S, R) \rightleftharpoons CH_2(S) + CH(S)$	$6,0 \cdot 10^{19}$	0
S7 $C(S, R) + HCCH \rightleftharpoons C(D) + HCCH(S, R)$	$8,0 \cdot 10^{10}$	7700
S8 $CH(S) + HCCH(S, R) \rightleftharpoons C(S, R) + H_2CCH(S)$	$6,0 \cdot 10^{19}$	0
S9 $H_2CCH(S) + C(S, R) \rightleftharpoons C(D) + CH_2(S) + CH(S, R)$	$6,0 \cdot 10^{19}$	0
S10 $CH_2(S) + CH(S, R) \rightleftharpoons CH_2^*(S) + CH(S, R)$	$6,0 \cdot 10^{19}$	2122
S11 $CH(S, R) + CH_2^*(S) + H \rightleftharpoons CH(S) + CH(S) + H_2$	2,14	7300
S12 $C(S, R) + C \rightleftharpoons C(D) + C(S, R3)$	0,33	0
S13 $C(S, R3) + CH_2(S) \rightleftharpoons CH(S, R) + CH(S)$	$6,0 \cdot 10^{19}$	0
S14 $CH(S, R) + H \rightleftharpoons CH_2(S)$	0,3	0
S15 $C(S, R3) + H_2 \rightleftharpoons CH_2(S)$	0,3	0
S16 $C(S, R3) + H \rightleftharpoons CH(S, R2)$	0,3	0
S17 $CH(S, R2) + H \rightleftharpoons CH_2(S, R)$	0,3	0
S18 $CH_2(S, R) + H \rightleftharpoons CH_3(S)$	0,3	0
S19 $CH(S, R2) + H_2 \rightleftharpoons CH_3(S)$	0,3	0
S20 $CH(S, G) + C(G) + H \rightleftharpoons CH(S, R) + CH(S)$	0,214	7300
S21 $CH(S, G) + H \rightleftharpoons C(R, G) + H_2$	0,0214	7300
S22 $C(R, G) + H \rightleftharpoons CH(S, G)$	0,03	0
S23 $C(R, G) + CH_3 \rightleftharpoons C(G) + CH_3(S)$	0,033	0
S24 $C(R, G) + C \rightleftharpoons C(G) + C(S, R3)$	0,033	0
S25 $C(R, G) + HCCH \rightleftharpoons C(G) + HCCH(S, R)$	0,033	0

Todas as reações da tabela anterior são reversíveis e suas constantes de reação reversa foram obtidas de valores termoquímicos. No entanto uma aproximação é utilizada nesse trabalho à fim de estimar, de forma independente, cada constante de reação e seu papel no crescimento tanto de fases sp^2 quanto sp^3 .

O primeiro passo do mecanismo está relacionado com a abstração de átomos de H

da superfície através da reação S1. A espécie $CH(S)$ é mostrado na figura 2.14 e possui 3 ligações sp^3 ($C - C$) e uma ligação sp^3 $C - H$ que após a abstração (S1) é formado um sítio ativo na superfície do diamante. Para esta reação, assim como outras do mesmo tipo (S4 e S11) foi estabelecido um coeficiente de probabilidade igual a 10% e uma energia de ativação igual a 7,3 kcal/mol. A reação reversa a S1 implica em uma reação entre H_2 e a superfície terminando a superfície. Para esta reação foi usado um coeficiente de probabilidade muito baixo (0,04 % a 1200K). Outros trabalhos (HARRIS, 1990; HARRIS; BELTON, 1992) no entanto, usaram valores para a dissociação do H_2 em H iguais à 22% e 1,6%. Os sítios ativos na superfície possui eficiência maior para as reações do tipo S2 (assim como S14, S16-S18), por possuírem uma probabilidade maior de reação, aproximadamente 30% independente da temperatura.

Tão importante quanto as constantes de reação é a razão entre as probabilidades de S1 e S2 pois dessa forma é possível prever a quantidade de sítios abertos na superfície do diamante. A razão utilizada por Harris [31] e Harris e Belton [35] bem como Frenklach e Wang (FRENKLACH; WANG, 1991) foram respectivamente iguais a 4,6, 11,5 e 4,3. Nesse trabalho Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993) usaram a razão igual a 3. Recentemente, Harris e Weiner (HARRIS; WEINER, 1993) mediram essa recombinação dos átomos de H obtendo um valor igual 10 %. Para a inserção de $CH_3(S)$ através da reação S3 os autores utilizaram uma probabilidade igual a 33 % em uma temperatura de 1200 K. A formação de ligações $C - C$ na superfície do substrato acontece com os radicais metis adicionados na superfícies e seus vizinhos $CH_2(S)$ em decorrência de duas reações de abstração de átomos de H dos radicais (figura 2.13) as quais foram utilizados uma probabilidade igual a 20 %. Uma vez que os sítios estão abertos a formação da ligação C-C acontece de forma rápida.

A adição de acetileno na superfície do substrato é contemplado nesse mecanismo através das reações S1 e S7 à S11 como podemos ver nas figuras 2.15 à 2.19. O acetileno do gás reage com um sítio ativo através da reação S7 ligando-se em um carbono $C(S, R)$ formando um $C(D)$ e um acetileno do tipo $HCCH(S, R)$ como pode ser visto na figura 2.16. Na reação S8 o acetileno adsorvido reage com um vizinho $CH(S)$ que transfere um átomo de H para o acetileno produzindo $C(S, R)$ e $H_2CCH(S)$ do modo que é possível a re-hibridização de sp para sp^2 realizando a formação de um sítio ativo na superfície e através da reação S9, a espécie é re-hibridizada de sp^2 para sp^3 na superfície (figura 2.18). A sequência é finalizada com

as reações S10 e S11 (figura 2.19).

As reações S1 e S12 à S14 compreendem as reações de incorporação de átomos de C presentes na atmosfera gasosa na superfície do diamante possuindo um valor igual a 33 % como probabilidade de incorporação na superfície. As reações S15 à S19 são reações complementares entre H e H_2 e as espécies presentes na superfície. Através da reação S20 é possível a conversão de átomos de carbono do tipo diamante (sp^3) em carbono do tipo grafite (sp^2) como podemos ver na figura 2.20, as espécies $CH(S)$ e $CH(S, R)$ e, na figura 2.21 o átomo de carbono do tipo grafite, onde possui três ligações com átomos de carbono vizinhos. As reações S21 à S25 são as reações restantes entre espécies gráficas à fim de manter um número semelhante ao número de reações do tipo diamante e dessa forma, não preferenciar um tipo crescimento em detrimento de outro, ou seja, o crescimento preferencial de um determinado tipo de espécies ocorrerá devido à fatores como temperatura, pressão, concentração de CH_4 e H atômico na fase gasosa, probabilidades de reação.

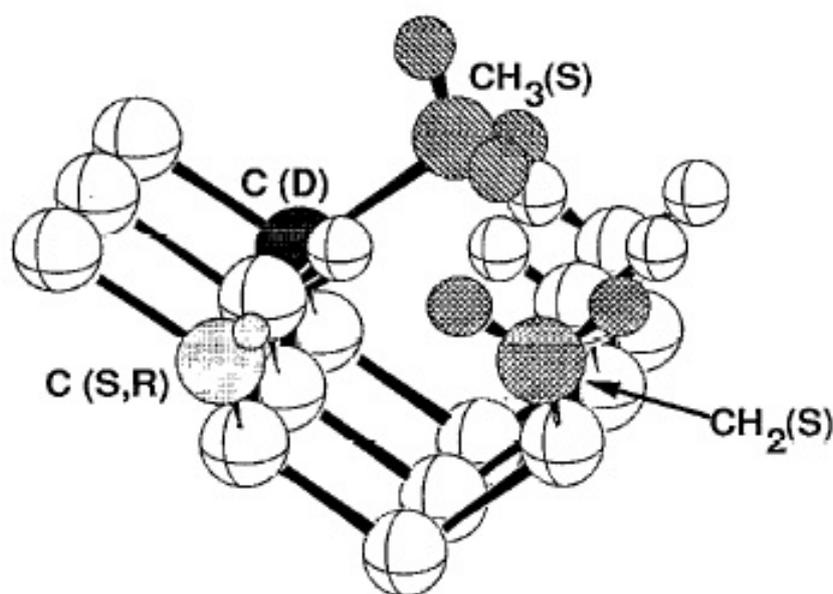


Figura 2.13 - Identificação das espécies na superfície durante a inicialização da adição dos radicais metis (S1 - S6). Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).

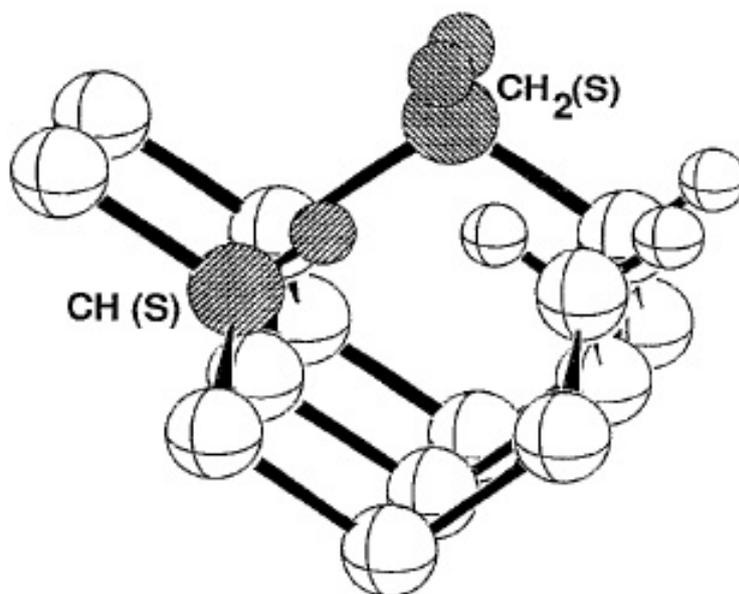


Figura 2.14 - Identificação das espécies na superfície durante a inicialização da adição dos radicais metis (S1 - S6). Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).

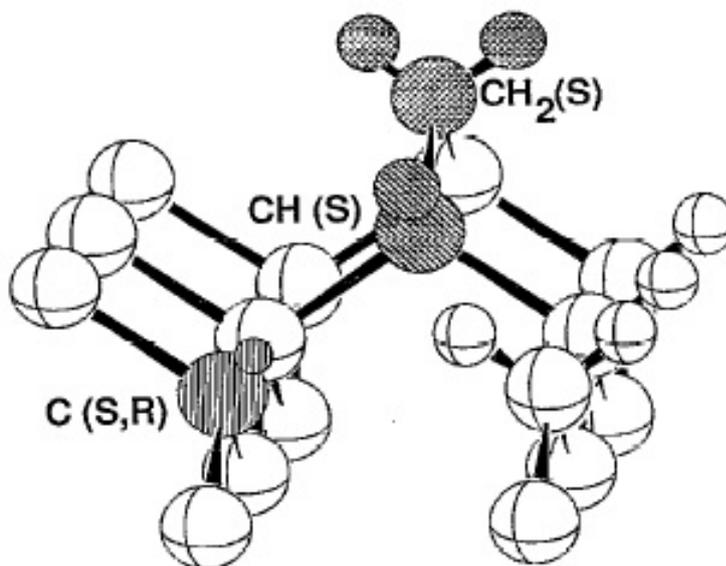


Figura 2.15 - Identificação das espécies na superfície durante a adição de acetileno (S7 - S11). Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).

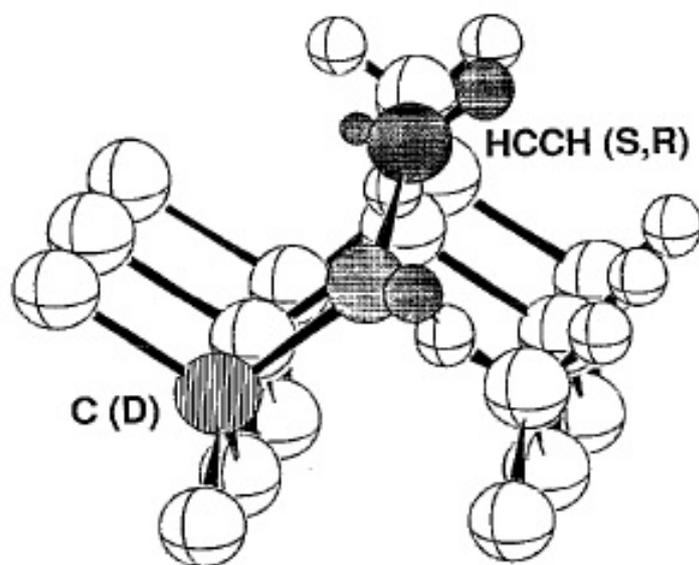


Figura 2.16 - Espécies envolvidas na reação S7. Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).

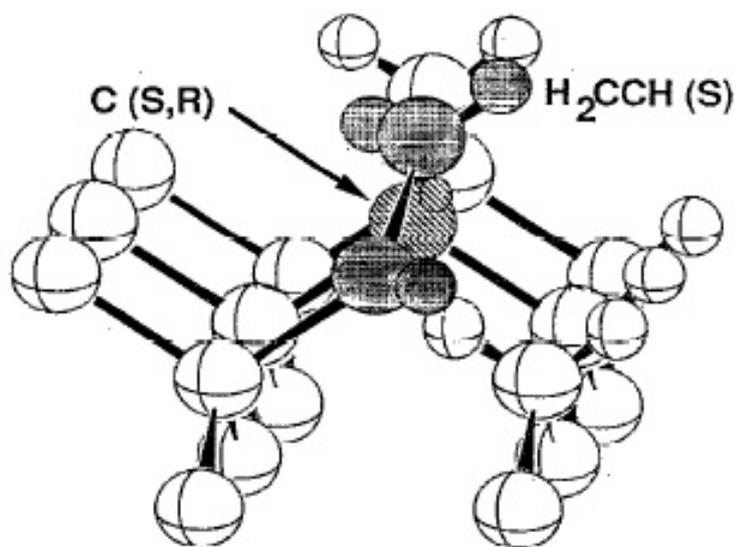


Figura 2.17 - Espécies envolvidas na reação S8. Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).

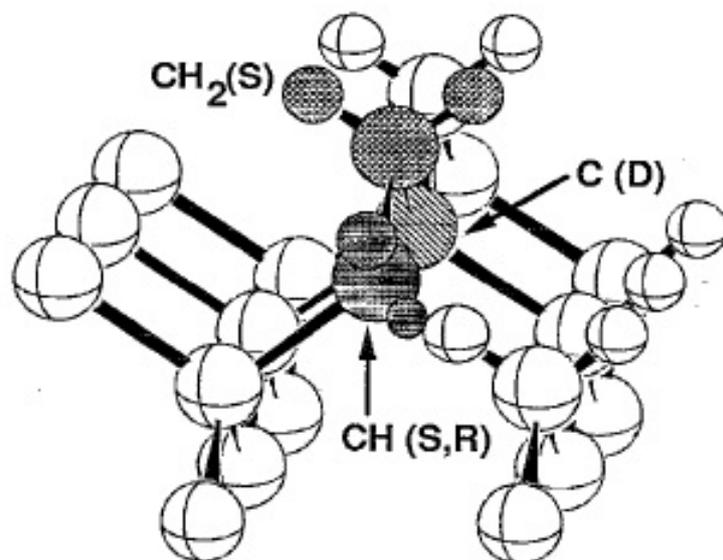


Figura 2.18 - Espécies envolvidas na reação S9. Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).

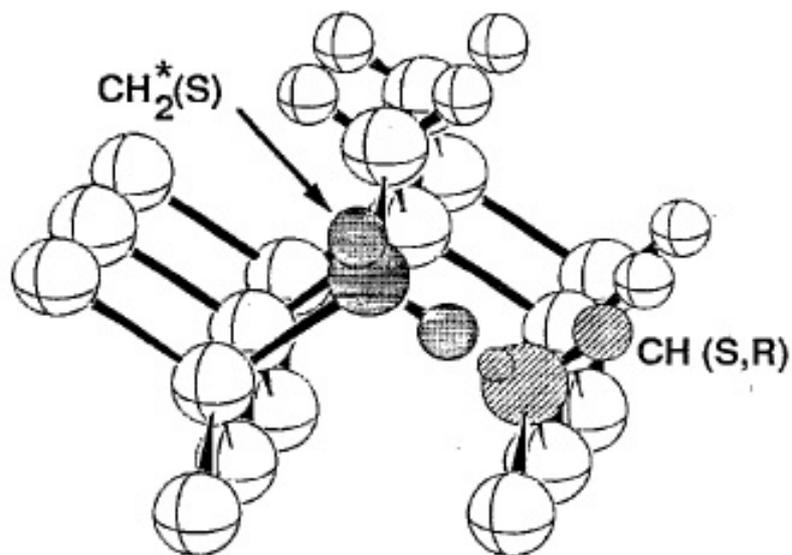


Figura 2.19 - Espécies envolvidas na reação S10. Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).

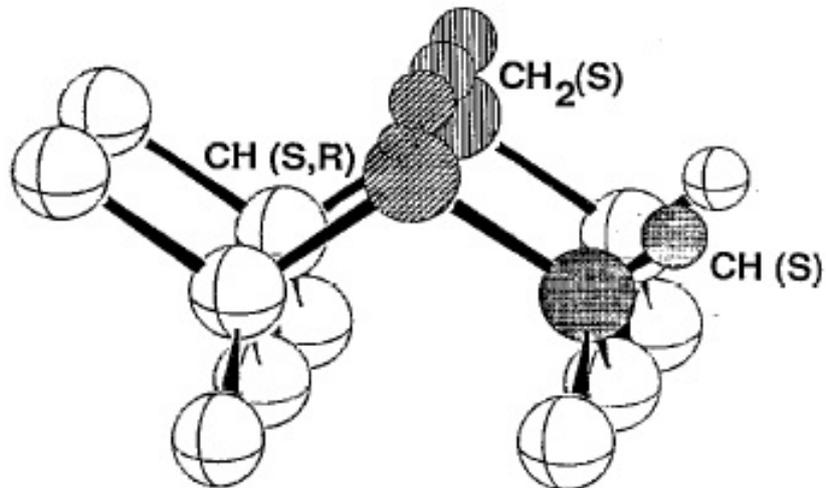


Figura 2.20 - Espécies envolvidas na reação de conversão diamante/grafite (S20). Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).

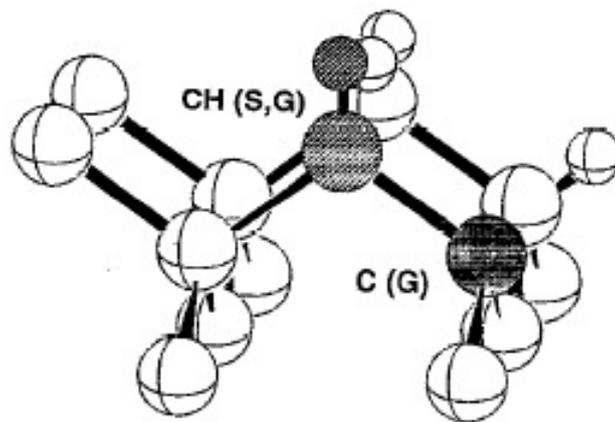


Figura 2.21 - Espécies gráficas envolvidas na reação S20. Retirado de Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).

2.5 Metodologia DSMC

O método DSMC é uma técnica de simulação numérica baseada na dinâmica das partículas (BIRD, 1976; BIRD, 1994). O método DSMC é fundamentado nos conceitos físicos de gases rarefeitos e nas hipóteses físicas que formam a base para a derivação da equação de Boltzmann (CERCIGNANI, 1988). Entretanto, o método DSMC não é derivado diretamente da equação de Boltzmann. Como ambos, o método DSMC e a equação de Boltzmann, são fundamentados na teoria cinética clássica, então o método DSMC está sujeito as mesmas restrições da equação de Boltzmann, isto é, a hipótese de caos molecular e a restrição de gás diluído.

Atualmente o método DSMC tem sido reconhecido como uma técnica poderosa capaz de avaliar uma variedade ilimitada de escoamento rarefeito onde as equações de Navier-Stokes e as equações para o escoamento livre de colisões (escoamento onde as colisões entre partículas são desprezadas quando comparadas com aquelas com o corpo) não são apropriadas. O método tem sido testado em escoamentos no regime de transição nos últimos 40 anos, e tem apresentado excelentes resultados quando comparados com dados experimentais.

Comparações com dados experimentais têm dado credibilidade ao método, o que tem sido vital na receptividade do mesmo. As vantagens do método que fazem com que ele seja útil nas aplicações de engenharia são, entre outras (1) a simplicidade na mudança de problema unidimensional, 1-D, para 2-D e 3-D, (2) a possibilidade de se incorporar modelos complexos de interação gás/superfície, incluindo-se os modelos de graus internos de liberdade e reações químicas, sem maiores complicações no algoritmo computacional e sem um aumento significativo no custo computacional, e (3) a aplicação do método em computação paralela.

O método DSMC modela o escoamento como sendo uma seleção de partículas. Cada partícula possui posição, velocidade e energia interna. O estado da partícula é armazenado e modificado com o tempo quando as partículas se movem, colidem e interagem com a superfície no domínio físico simulado. A hipótese de gás diluído (onde o diâmetro molecular médio é muito menor que o espaço molecular médio no gás) permite que o movimento das moléculas seja desacoplado do processo de colisão. O movimento das moléculas é modelado deterministicamente, enquanto que as colisões são tratadas estatisticamente. Considerando ser impossível simular o número real de moléculas no domínio computacional, um número muito menor de

moléculas é empregado, cada molécula simulada representa um grande número de moléculas reais. As simulações podem variar de milhares para milhões de moléculas nos problemas de escoamentos rarefeitos.

Uma malha computacional, representando o espaço físico a ser investigado é utilizada na execução do método. As células na malha computacional servem como referência na obtenção das propriedades macroscópicas do gás através de amostras e dos possíveis pares de moléculas a serem utilizadas nas colisões. As moléculas nas células são consideradas como representativas das moléculas reais na posição da célula, e a posição relativa das moléculas no interior das células é ignorada no processo de colisão das moléculas. As dimensões lineares das células devem ser pequenas comparadas com o livre caminho médio das moléculas nas direções onde os gradientes das propriedades são mais acentuados(BIRD, 1994).

Uma exigência adicional do método DSMC diz respeito ao número mínimo de moléculas simuladas por célula. Como mencionado anteriormente, o método DSMC utiliza o sistema de células para obter as propriedades macroscópicas através das amostras, bem como a seleção dos pares de moléculas na célula, então é desejável que se tenha em cada célula o maior número possível de moléculas. Entretanto, o possível número de pares de moléculas utilizado no processo de colisão é função do número de moléculas em cada célula. Neste cenário, quanto maior o número de moléculas maior será o possível número de pares a colidir. Como resultado, no processo de colisão, é desejável que se tenha em cada célula o menor número possível de moléculas.

De modo a resolver esse conflito Bird(BIRD, 1987) introduziu a opção de subdividir a célula em um número arbitrário de subcélulas para a seleção dos possíveis pares de moléculas para o processo de colisão. Este procedimento melhora a precisão do método por assegurar que as colisões ocorram somente entre moléculas vizinhas. Desse modo, é aconselhável que cada célula possua um número mínimo em torno de 20 a 30 moléculas(BIRD, 1994; SHU et al., 2005).

Uma outra exigência do método DSMC diz respeito ao passo no tempo (δt). As trajetórias das moléculas no espaço físico são acompanhadas considerando-se o desacoplamento entre o movimento das moléculas e as colisões intermoleculares. De modo que, para satisfazer esse desacoplamento, o passo no tempo deve ser pequeno quando comparado com o tempo médio entre as colisões. O tempo na simulação pode

ser identificado com o tempo real, e o escoamento é sempre calculado como um escoamento transiente. O escoamento permanente corresponde ao escoamento transiente para grandes períodos de tempo. As condições iniciais não dependem de uma previsão do campo de escoamento, mas podem ser especificadas em termos de estados tais como escoamento uniforme ou vácuo, que permite uma exata especificação.

Os passos que envolvem a aplicação do método DSMC são ilustrados na figura abaixo. O algoritmo DSMC pode ser convenientemente dividido em quatro etapas individuais: movimento das partículas, indexação das partículas, cálculo das colisões e armazenamento das amostras.

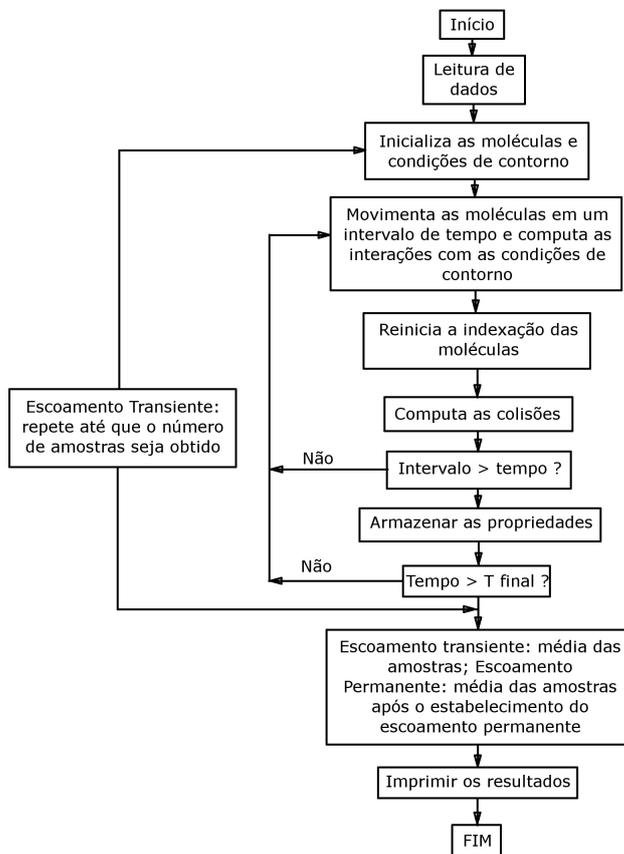


Figura 2.22 - Fluxograma do método DSMC

O domínio computacional é inicializado com condição de gás em equilíbrio termodinâmico baseado nas condições do meio não perturbado no espaço físico. Massa específica, temperatura, velocidade e energia interna das moléculas entrando no do-

mínio computacional, durante cada passo no tempo, são especificadas através das condições de contorno conhecidas. A velocidade de uma molécula simulada é definida como uma combinação linear da velocidade térmica e a velocidade do meio não perturbado. As condições de contorno correspondentes ao escoamento desejado são impostas no início da contagem do tempo, sendo definidas de tal modo que, um escoamento permanente é atingido após decorrido um grande intervalo de tempo. O resultado desejado no regime permanente é obtido através de uma média das amostras armazenadas após alcançar o escoamento permanente.

Após definir a posição e a velocidade de cada molécula, todas as moléculas são movidas através de distâncias apropriadas correspondentes às suas componentes de velocidades e ao tamanho do passo no tempo. Após o deslocamento da partícula, sua localização precisa ser determinada. Isto pode ser obtido de diferentes modos. Para domínios cartesianos, a nova posição da partícula é rapidamente identificada e as células de destino são computadas pelo esquema de localização definido por Bird(BIRD, 1994).

Após definida a localização das moléculas. Ações apropriadas são tomadas no caso das moléculas cruzarem a fronteira sólida, linhas ou superfícies de simetria ou fronteira exterior do escoamento. Novas moléculas são introduzidas na simulação através das fronteiras externas do domínio computacional com condições de contorno do meio não perturbado. Colisões com as superfícies podem ser tratadas como sendo do tipo especular, difuso ou uma combinação dos dois tipos. O tratamento da interação individual molécula/superfície exige a aplicação das leis de conservação para as moléculas em vez de se usar a distribuição de velocidade.

Após a determinação da nova localização das moléculas, elas devem ser indexadas pela localização da célula, para as duas etapas subsequentes: cálculo das colisões intermoleculares e a obtenção das amostras do gás. Para a seleção dos pares e o cálculo das colisões intermoleculares, cada célula é definida no sistema de indexação de tal modo que todas as moléculas em seu interior sejam localizadas através de uma lista de referência. Um esquema de indexação eficiente foi apresentado por Bird (BIRD, 1976) na versão original do algoritmo DSMC.

Na etapa seguinte, relacionado com o cálculo das colisões intermoleculares, as interações moleculares são tratadas estatisticamente em vez de deterministicamente como no processo de movimentação das moléculas. O processo de colisão ocorre em

cada célula. Assim, o passo no tempo, o tamanho da célula e o número de moléculas em cada célula são parâmetros determinantes no número de possíveis pares de moléculas candidatas á colisão. Os pares de moléculas são escolhidos aleatoriamente com a restrição de que a separação média entre elas seja uma fração do livre caminho médio. Esta restrição é imposta através da seleção dos pares colisionais a partir da lista de moléculas na subcélula. O método DSMC avalia cada par de moléculas no processo de colisão de forma probabilística garantindo a conservação do momento e energia.

Finalmente a descrição das etapas é finalizada considerando o processo de amostragem das propriedades macroscópicas do escoamento. Tais propriedades (massa específica, velocidade, temperatura e pressão) são computadas por uma média apropriada á partir das propriedades microscópicas das partículas em cada célula.

2.5.1 Modelo Molecular

O comportamento das moléculas durante o processo de colisão depende da escolha do campo de força intermolecular. Um modelo molecular simples que é eficiente para a maioria dos cálculos é chamado de campo de força do inverso da potência. O campo de força intermolecular é modelado como sendo o inverso da força repulsiva dada por,

$$F = \frac{k}{r^\eta} \quad (2.26)$$

onde r é a distância entre as moléculas que participam da colisão e k e η são as constantes moleculares. O método proposto pela equação anterior corresponde à um gás de Maxwell para eta. O modelo de "esfera rígida" (do inglês Hard Sphere, HS) é obtido quando $\eta \rightarrow \infty$. Em geral as simulações envolvem milhões ou bilhões de colisões. Portanto, um modelo de interação molecular simples deveria ser considerado. Neste caso, o modelo mais simples é o modelo da esfera rígida (HS).

No modelo molecular HS, a seção de choque colisional é constante para gases simples. O ângulo de espalhamento é isotrópico e a velocidade relativa após a colisão é de uma distribuição de ângulo sólido uniforme. Entretanto, o modelo HS não é realístico uma vez que a seção de choque total (σ_T) não depende da velocidade relativa do par de moléculas envolvidas no choque.

Quando o campo de força potencial intermolecular é dado pela equação 2.26, a teoria

de Chapman-Enskog fornece uma relação direta entre o coeficiente de viscosidade e a temperatura do gás dada por:

$$\mu \propto T^{\frac{1}{2} + \frac{2}{\eta-1}} \propto T^s \quad (2.27)$$

De acordo com 2.27, o coeficiente de viscosidade possui expoentes fixos para a temperatura. Este expoente s é de 1 para o modelo maxwelliano e de 0,5 para o modelo HS. Os modelos HS e de Maxwell são modelos de gases teóricos os quais podem ser considerados como os casos limites para o comportamento de gases reais, uma vez que, para a maioria dos gases s está geralmente na faixa de 0,6 a 0,9.

Modelos moleculares alternativos, baseados no modelo HS vêm sendo propostos. Esses modelos têm mostrado ser eficientes na reprodução do comportamento macroscópico do gás além de possuírem eficiência computacional. O primeiro modelo alternativo foi definido como VHS (do inglês Variable Hard Sphere) desenvolvido por Bird (BIRD, 1981). O modelo VHS trata as moléculas como "esferas rígidas" no que diz respeito a distribuição do ângulo de espalhamento, isto é, todas as direções são igualmente possíveis para as velocidades após a colisão, em um sistema de referência baseado no centro de massa. Além disso, a seção de choque total varia com a velocidade relativa entre as moléculas. O modelo VHS tem sido o modelo molecular mais utilizado nas aplicações com DSMC. Tem sido recomendado para cálculos em engenharia uma vez que para a maior parte dos escoamentos de interesse é observado que a variação na seção de choque colisional é influenciada pela estrutura do escoamento que por qualquer variação nas características do espalhamento molecular.

O modelo VHS possui um diâmetro molecular (d) bem definido e segue a clássica lei de espalhamento do modelo HS. Este diâmetro é o inverso da função da lei de potência colisional relativa entre as moléculas que colidem, desta forma,

$$\sigma \equiv \pi d^2 \propto \left(\frac{1}{2} m_r c_r \right)^{-\omega} \quad (2.28)$$

onde m_r é a massa reduzida, c_r é a velocidade colisional relativa e ω um expoente a ser definido posteriormente.

A seção de choque colisional varia com a temperatura e a velocidade relativa colisi-

onal de acordo com a seguinte expressão:

$$\sigma \propto c_r^{-4(\eta-1)} \propto T^{-2/(\eta-1)} \quad (2.29)$$

A comparação de 2.28 e 2.29 mostra que omega está relacionado ao expoente inverso da lei de força molecular da seguinte forma:

$$\omega = \frac{2}{\eta - 1} \quad (2.30)$$

Observa-se que ω é zero para o modelo HS, $\frac{1}{4}$ para o modelo de potência inversa e $\frac{1}{2}$ para o modelo de Maxwell. A energia colisional média em um gás em equilíbrio sob uma temperatura T é:

$$\frac{1}{2}m_r c_r^2 = 2 \cdot \left(\frac{\eta - 2}{\eta - 1} \right) KT = (2 - \omega)KT \quad (2.31)$$

onde K é a constante de Boltzmann. Para um gás em equilíbrio termodinâmico, a seção de choque colisional é inversamente proporcional a temperatura elevada a ω ,

$$\sigma = \sigma_{ref} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{-\omega} \quad (2.32)$$

O valor de referência para a seção de choque é baseado em uma temperatura de referência. Para um gás em não equilíbrio termodinâmico, a energia colisional deve ser usada logo a equação 2.32 pode ser escrita como:

$$\sigma = \sigma_{ref} \left(\frac{c_r^2}{c_{ref}^2} \right)^{-\omega} \quad (2.33)$$

O valor de referência do quadrado da velocidade relativa colisional pode ser escolhida como valor médio de c_r^2 em um gás em equilíbrio sob uma temperatura de referência.

Dessa forma o livre caminho médio de um gás em equilíbrio para o modelo VHS é dado por:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^\omega}{(2-\omega)^\omega \Gamma(2-\omega) 2^{\frac{1}{2}} n \sigma_{ref}} \quad (2.34)$$

Como resultado, o livre caminho médio aumenta com a temperatura de acordo com a mesma lei de potência na qual a seção de choque decresce.

Em um gás real, o coeficiente de viscosidade é dado em função da temperatura por:

$$\mu \propto T^\zeta \quad (2.35)$$

onde o expoente t está geralmente na faixa entre 0,6 a 0,9. Para um gás em equilíbrio termodinâmico, a seção de choque média é dada por:

$$\bar{\sigma} \propto T^{-\omega} \quad (2.36)$$

O coeficiente de viscosidade baseado na teoria de Chapman-Enskog é dado por:

$$\mu = \frac{\left(\frac{15m}{8}\right)(\pi RT)^{\frac{1}{2}}}{(2-\omega)^\omega \Gamma(4-\omega) \bar{\sigma}} \quad (2.37)$$

onde m é a massa molecular e R a constante dos gases. Comparando as equações 2.35, 2.36 e 2.37 temos,

$$\zeta = \frac{1}{2} + \omega \quad (2.38)$$

Logo, da combinação de 2.34 e 2.38 obtemos a equação do livre caminho médio em função de ρ , como:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{2\mu}{15}\right)(7-2\zeta)(5-2\zeta)(2\pi RT)^{\frac{-1}{2}}}{\rho} \quad (2.39)$$

onde μ é o expoente definido como índice de viscosidade, R a constante dos gases, T a temperatura e ρ a massa específica do gás.

Koura e Matsumoto (KOURA; MATSUMOTO, 1991), aprimoraram o modelo VHS e inseriram o modelo VSS (do inglês Variable Soft Sphere). O modelo VSS considera o espalhamento após a colisão anisotrópico. O segundo parâmetro livre introduzido pela dinâmica de espalhamento no modelo VSS é escolhido de modo a reproduzir corretamente os coeficientes reais de viscosidade e difusão dos gases. Hassan e Hash (HASSAN; HASH, 1993) introduziram o modelo GHS (Generalized Hard Sphere). O modelo GHS leva em consideração as partes atrativas e repulsivas da interação entre as partículas. Nesse modelo, as moléculas se espalham como esferas rígidas como considerado no modelo VHS. Desde que o modelo GHS é capaz de reproduzir os efeitos da porção atrativa da interação potencial, então o modelo é apropriado para simular escoamentos a baixas temperaturas os quais são dominados por colisões atrativas (HASH et al., 1994; KUNC et al., 1995).

2.6 Modelo Colisional

Segundo Bird (BIRD, 1994; BIRD, 1976), os procedimentos para a obtenção de uma taxa de colisão correta são baseados nas células enquanto os pares colisionais são escolhidos aleatoriamente nas subcélulas. O passo no tempo δt , o volume da célula V_c e o número de moléculas N em cada célula determinarão o possível número de pares colisionais a serem avaliados. A partir da teoria cinética pode ser mostrado que o número de colisões que deve ser simulado através de um passo de tempo é dado por:

$$N_{coll} = \frac{1}{2} N \Delta t n \overline{\sigma_T c_r} \quad (2.40)$$

onde n é a concentração de moléculas.

De modo a se determinar corretamente o número total de colisões durante o passo de tempo seria necessário calcular o produto médio da velocidade relativa c_r com a seção de choque colisional para todos os possíveis pares de moléculas. Um algoritmo que usa esse tipo de procedimento teria um tempo computacional proporcional a N^2 , onde N é o número total de moléculas simuladas. De modo a contornar esta dificuldade, Bird (BIRD, 1976) introduziu o parâmetro onde o subscrito *max* denota o maior valor para o produto na célula, e deveria ser atualizado durante uma colisão binária se o produto real fosse maior que o então. Além disso, o parâmetro é usado para determinar uma colisão real de acordo com as seguintes operações:

- Duas moléculas são selecionadas aleatoriamente na célula. A probabilidade de que estas moléculas colidam é dada por:

$$P = \frac{\sigma_{TCr}}{(\sigma_{TCr})_{max}} \quad (2.41)$$

se a probabilidade P é maior do que R_f , então o par de moléculas é aceito para a colisão. R_f é um número aleatório que varia entre 0 a 1. Caso P seja menor do que R_f , um novo par é escolhido aleatoriamente e o procedimento é repetido. Este método de aceitação-rejeição foi descrito por Bird (BIRD, 1994) para selecionar o par colisional de moléculas.

- Se o par de moléculas é aceito para o processo de colisão então a contagem do tempo para a célula em questão é avançada de uma quantidade

$$\delta t = \frac{2}{Nn\sigma_{TCr}} \quad (2.42)$$

- o número de colisões na célula é calculado até que o somatório dos δt seja ligeiramente maior que o passo no tempo Δt .

Neste esquema o número total de colisões dentro de um determinado passo no tempo δt depende do produto relacionado com os pares colisionais aleatórios. Além disso não é possível calcular o número total de colisões no início do passo no tempo. Conseqüentemente, uma vetorização completa do processo colisional não é possível.

Este problema foi resolvido usando um esquema chamado NTC onde o incremento no tempo relacionado com a escolha aleatória do par de moléculas é independente do produto. O parâmetro é fixado durante o incremento de tempo e modificado após todas as colisões serem realizadas. A idéia da contagem do tempo é substituída pela expressão do número total de colisões N_{coll} obtida em cada célula por,

$$N_{coll} = \frac{1}{2} \frac{N\bar{N}F_N(\sigma_{TCr})_{max}\Delta t}{V_C} \quad (2.43)$$

onde F_n é o número de moléculas reais representando por uma única molécula simulada, N é o número de moléculas dentro da célula e \bar{N} é um valor médio. A probabilidade da colisão para cada par escolhido é dado por 2.41.

2.6.1 Velocidade Relativa

Dadas duas moléculas, suas velocidades antes da colisão podem ser denotadas por c_1 e c_2 . Dadas as propriedades físicas das moléculas e a orientação de suas trajetórias, pode-se determinar suas velocidades após a colisão c_1^* e c_2^* . Energia e momento devem ser conservados no processo de colisão de forma que:

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = m_1 c_1^* + m_2 c_2^* = (m_1 + m_2) c_m \quad (2.44)$$

$$m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2 = m_1 c_1^{*2} + m_2 c_2^{*2} \quad (2.45)$$

onde m_1 e m_2 são as massas moleculares das partículas e c_m é a velocidade do centro de massa das duas moléculas. A equação 2.44 mostra que a velocidade do centro de massa não se altera com o processo colisional. Os valores pré e pós colisionais da velocidade relativa entre as moléculas podem ser definidos por:

$$c_r = c_1 - c_2 \quad \text{e} \quad c_r^* = c_1^* - c_2^* \quad (2.46)$$

As equações 2.44 e 2.46 podem ser combinadas para fornecer as seguintes expressões:

$$c_1 = c_m + \frac{m_2}{m_1 + m_2} c_r \quad \text{e} \quad c_2 = c_m - \frac{m_1}{m_1 + m_2} c_r \quad (2.47)$$

Da mesma forma, tem-se para as componentes pós colisão como sendo:

$$c_1^* = c_m + \frac{m_2}{m_1 + m_2} c_r^* \quad \text{e} \quad c_2^* = c_m - \frac{m_1}{m_1 + m_2} c_r^* \quad (2.48)$$

A conservação do momento angular requer que a distância projetada entre as velocidades pós colisão sejam iguais a distância projetada entre as velocidades pré colisão, desta forma, as equações 2.47 e 2.48 mostram que:

$$m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2 = (m_1 + m_2) c_m^2 + m_r c_r^2 \quad \text{e} \quad m_1 c_1^{*2} + m_2 c_2^{*2} = (m_1 + m_2) c_m^2 + m_r c_r^{*2} \quad (2.49)$$

onde m_r é dado por:

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.50)$$

Uma comparação entre 2.49 com a equação da energia, 2.45, mostra que a magnitude da velocidade relativa não se altera com o processo colisional, isto é,

$$c_r^* = c_r \quad (2.51)$$

Desde que c_m e c_r possam ser calculados a partir de velocidades antes da colisão, a determinação das velocidades após a colisão reduz-se ao cálculo da mudança da direção χ do vetor velocidade relativa. Se F é a força entre dois pontos de força esfericamente simétricos e r_1 e r_2 os seus vetores posição, as equações do movimento das moléculas são:

$$m_1 \ddot{r}_1 = F \quad \text{e} \quad m_2 \ddot{r}_2 = -F \quad (2.52)$$

consequentemente

$$m_1 m_2 (\ddot{r}_1 - \ddot{r}_2) = (m_1 + m_2) F \quad (2.53)$$

O movimento da molécula de massa m_1 relativa a molécula de massa m_2 é equivalente ao movimento da molécula de massa m_r relativa ao centro de força fixo.

A mudança para o sistema coordenado em relação ao centro de massa transforma uma trajetória 3-D em uma trajetória 2-D. As transformações são simétricas sobre a linha AA'. As duas trajetórias são reduzidas à uma, favorecendo a transformação para o sistema de referência no centro de massa reduzido, e sua trajetória permanece simétrica sob a linha que passa através do centro O. Esta simetria reflete a simetria das equações referentes as velocidades pré e pós colisão. Outra consequência desta simetria se torna aparente se for considerado a colisão entre duas moléculas de velocidade c_1^* e c_2^* , desta maneira a separação em suas trajetórias não perturbadas no sistema referencial de centro de massa é novamente igual a b , conforme mostrado na figura abaixo. Os resultados colisionais nas velocidades pós colisão de c_1 e c_2 são chamadas de o inverso da original ou direção colisional.

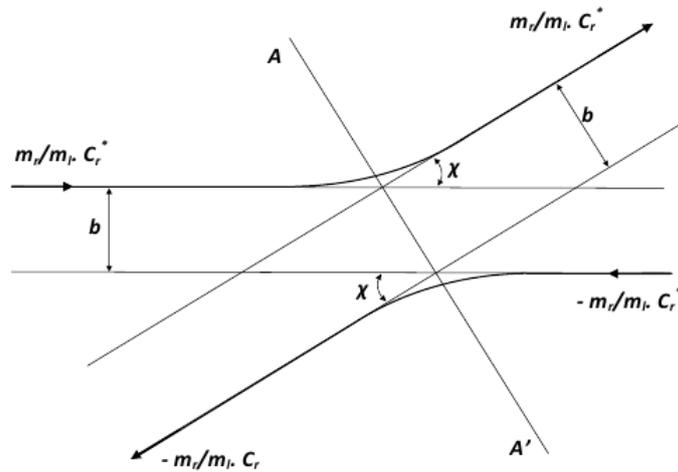


Figura 2.23 - Colisão Binária do esquema de referência no centro de massa

2.6.2 Seção de Choque

Considerando uma colisão entre uma molécula da espécie p com outra da espécie q , o diâmetro efetivo será d_p e d_q , e o requisito para a colisão será que a distância de seus centros de massa diminua até $\frac{(d_p+d_q)}{2}$. A seção de choque total será:

$$\sigma_{T_{pq}} = \frac{\pi (d_p + d_q)^2}{4} = \pi d_{pq}^2 \quad (2.54)$$

A taxa de colisão média para as moléculas da espécie p com as moléculas da espécie q é dado como segue,

$$\nu_{pq} = n_{pq} \overline{\sigma_{T_{pq}} c_{r_{pq}}} \quad (2.55)$$

onde $c_{r_{pq}}$ é a velocidade relativa entre as duas moléculas.

2.6.3 Graus Interno de Liberdade

Um dos efeitos mais significantes observados em escoamentos rarefeitos diz respeito a presença de desequilíbrio entre os vários modos de energia interna do gás. Para os gases poliatômicos, a transferência de energia para os modos internos, e dos modos internos, precisam ser consideradas. No entanto, a transferência de energia entre os

graus de liberdade translacional, rotacional e vibracional, não podem ser computados eficientemente usando modelos colisionais simples. A transferência de energia interna entre os vários modelos é implementado no método DSMC por um modelo fenomenológico introduzido por Borgnakke e Larsen (BORGNAKKE; LARSEN, 1975). A principal característica deste modelo é que uma fração ϕ das colisões translacionais são assumidas como sendo inelásticas, e o restante das colisões $(1 - \phi)$ são consideradas elásticas. A fração ϕ pode ser interpretada como uma probabilidade média da troca de energia vibracional ou rotacional para colisões translacionais. Esta probabilidade média pode ser determinada a partir de medidas de tempos de relaxação. O tempo de relaxação é função das propriedades locais do escoamento e pode ser relacionada com o número de relaxação Z . O número de relaxação ou colisional Z é normalmente definido por:

$$Z = \frac{\tau}{\tau_c} \quad (2.56)$$

onde τ é o tempo de relaxação e τ_c é o tempo colisional médio. O número de relaxação é o número médio de colisões moleculares necessárias para que um modo particular atinja a energia de equilíbrio. Portanto, uma vez determinado esse número, a probabilidade média ϕ para cada modo em uma dada colisão é convenientemente definida como,

$$\phi = \frac{1}{Z} \quad (2.57)$$

Normalmente, os cálculos DSMC usam o número de colisão rotacional Z_R em torno de 5. Isto significa que, em média, uma molécula tem a sua relaxação rotacional atingida após 5 colisões. Isto geralmente é uma boa aproximação em problemas de engenharia.

Lumpkin (LUMPKIN et al., 1991) observou que os mecanismos de transferência de energia empregados nos cálculos DSMC afetam a taxa de transferência de energia. De acordo com Lumpkin, o valor do número colisional usado no DSMC deve ser aproximadamente a metade daquele determinado experimentalmente e empregado na computação no modelo do contínuo. Neste cenário, a seguinte relação é aplicada:

$$Z_R^{DSMC} = \frac{Z_R^{Cont}}{1 + \frac{\zeta_R}{\zeta_T}} \quad (2.58)$$

onde ζ_R e ζ_T são os graus de liberdade rotacional e translacional.

O número de relaxação vibracional Z_V é também computado como função das propriedades do escoamento. O número de relaxação pode ser facilmente determinado se a frequência de colisão e o tempo de relaxação são conhecidos. O tempo de relaxação do modo vibracional é normalmente, pelo menos, uma ordem de magnitude maior do que aqueles associados com os modos translacional e rotacional. Nas aplicações com DSMC, o número de relaxação vibracional empregado é da ordem de 50. isto significa que, na média, a relaxação vibracional ocorre para uma em cada 50 colisões. O método de Larsen-Borgnakke pode ser aplicado para os modos vibracionais utilizando-se um procedimento clássico e quântico. No procedimento clássico, a energia vibracional é tratada como uma distribuição contínua descrita pelo número de graus de liberdade vibracional ζ_V na qual é fixado. No procedimento quântico, a natureza discreta do espectro vibracional é levada em conta, uma vez que o espectro vibracional de moléculas reais é caracterizado por grandes espaçamentos entre os níveis de energia vizinhos. O procedimento quântico permite a amostragem dos níveis de energia vibracional pós colisão a partir da forma discreta do modelo SHO (Simple Harmonic Oscillator). Este procedimento não exige que o valor ζ_V seja estimado para todo o campo de escoamento. Em contrapartida, ζ_V varia de acordo com a energia local contida no escoamento. Ambos os procedimentos são discutidos em detalhes por Bird (BIRD, 1994).

2.6.4 Implementação das condições de contorno

Nos problemas de dinâmicas de gases existem dois tipos básicos de condições de contorno: aqueles especificados pelas quantidades dadas pelo meio não perturbado e aqueles sobre uma superfície sólida onde as moléculas interagem ou refletem diretamente.

A primeira condição é facilmente representada por um gás em equilíbrio movendo-se com uma velocidade prescrita. A distribuição da velocidade molecular pode ser dada pela distribuição de Maxwell com uma velocidade do meio definida. Esta distribuição é válida para qualquer gás ideal, independentemente do tipo de forças entre as moléculas. A segunda condição depende do tratamento da interação gás/superfície.

Três modelos de interação gás/superfície podem ser empregados no método DSMC: especular, difusa ou uma combinação das duas. Na reflexão especular, as moléculas são refletidas como uma esfera perfeitamente elástica com a reversão da componente normal da velocidade e sem nenhuma mudança nas componentes tangenciais das velocidades e na energia. Na reflexão difusa, as moléculas são refletidas igualmente em todas as direções com acomodação térmica completa. As componentes da velocidade das moléculas refletidas são independentes da direção e velocidades incidentes. A combinação das duas anteriores (modelo de Maxwell) introduz um simples parâmetro f para indicar a fração das moléculas refletidas difusamente, de acordo com a distribuição correspondente a temperatura da superfície do corpo. A fração $(1 - f)$ é assumida como reflexão especular.

O modelo de Maxwell foi seguido pela introdução de três coeficientes de acomodação que descrevem o grau de acomodação do momento incidente normal, momento tangencial e energia cinética para aqueles da superfície. A definição tradicional é normalmente expressa como:

$$\alpha_r = \frac{e_i - e_r}{e_i - e_w} \quad (2.59)$$

$$\alpha_n = \frac{p_i - p_r}{p_i - p_w} \quad (2.60)$$

$$\sigma_t = \frac{\tau_i - \tau_r}{\tau_i} \quad (2.61)$$

onde, e_i, τ_i e p_i são os fluxos de energia e de momentos tangencial e normal incidentes na superfície; e_r, τ_r e p_r são os fluxos destas quantidades refletidas da superfície; e e_w e p_w ($\tau_w = 0$) são os fluxos, os quais seriam refletidos pelo gás em completo equilíbrio maxwelliano com a superfície. O modelo de reflexão de Maxwell pode ser melhor visualizado conforme a figura 2.24

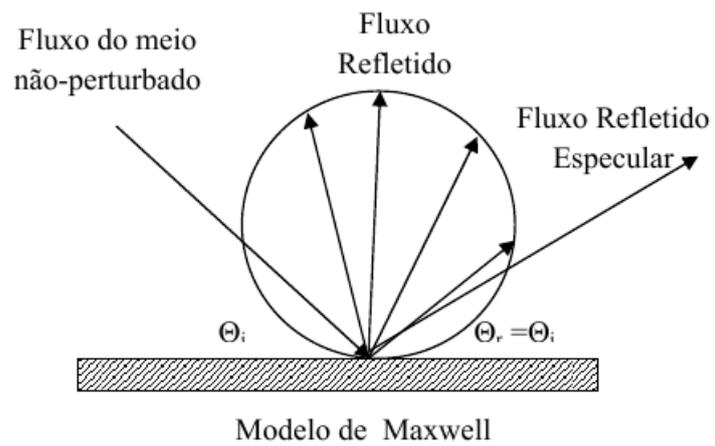


Figura 2.24 - Modelo de reflexão de Maxwell

3 METODOLOGIA

3.1 Descrição Geral do DSMCode

Foi utilizado nesse trabalho o modelo HS para a interação entre as partículas como sugerido inicialmente por Bird (BIRD, 1994). Nesse modelo de interação, propriedades como diâmetro molecular, viscosidade e massa das partículas são invariantes, ou seja, variáveis termodinâmicas não influenciam nas espécies somente no que diz respeito ao momento e energia interna das mesmas. Cada espécie química usada durante a simulação é definida antes da inicialização do programa bem como os valores de suas propriedades e concentrações iniciais.

O ambiente de estudo trata-se de um reator de filamento quente utilizado como método de ativação dos gases. No entanto, a região de simulação que está sendo considerada é a região compreendida entre o filamento e o substrato. Para se analisar o processo essa região foi dividida em um número finito de células e subcélulas mantendo um número aproximado de 50 moléculas por subcélula, conforme sugerido por Bird (BIRD, 1976), e exemplificado na figura 3.1. O tamanho dessas células possuem uma dimensão aproximadamente igual a um terço do livre caminho médio das partículas do sistema e o passo no tempo utilizado para o movimento dessas partículas foi aproximado para um quarto do tempo entre duas colisões.

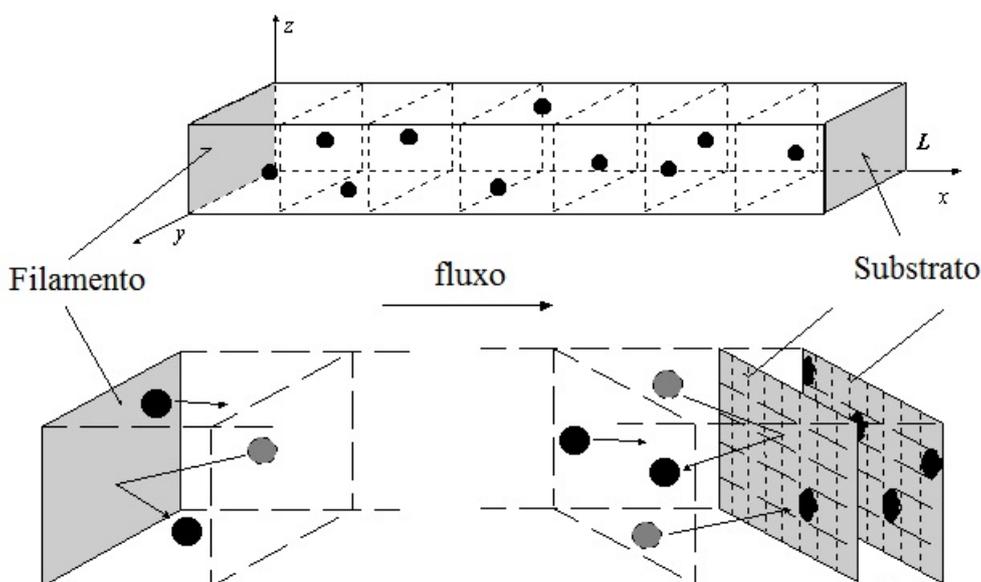


Figura 3.1 - Divisão da região compreendida entre o filamento e o substrato

Uma vez definido as células e definido os parâmetros das espécies e da composição gasosa do reator, foi feita a distribuição de forma aleatória dessas espécies em cada célula, dessa forma, cada espécie possui velocidade e posição definidas inicialmente. As velocidades das partículas obedecem a distribuição de Maxwell-Boltzmann dependente da temperatura. Mesmo sendo um modelo de simulação unidimensional as velocidades possuem 3 componentes (x, y, z) que são calculadas aleatoriamente.

A próxima etapa compreende na movimentação das partículas através de um tempo δt e a verificação de colisões entre as partículas ou entre partícula e condições de contorno. As condições de contorno consideradas nesse trabalho são duas, sendo uma posicionada em $x = 0$ (filamento) e a outra em $x = L$ (substrato). Quando uma partícula atingir a região inicial ($x = 0$), será considerada uma interação térmica entre as moléculas e o plano yz . Para tanto, quando uma molécula colidir com esse plano, as componentes de velocidade $\nu_{(i,j)_{x,y,z}}$ serão recalculadas e redirecionadas em função da temperatura T_0 desse plano. Para essa condição foram utilizadas as equações desenvolvidas por Maxwell para casos de interação entre gás/superfície. No caso da condição de contorno situada no substrato ($x = L$), foi considerado duas situações: a primeira seria a ocorrência de reação durante a colisão entre a molécula presente na atmosfera e a molécula ou interstício na superfície do substrato; a segunda situação seria uma interação térmica devido à incompatibilidade entre as moléculas ou interstício. Neste último caso, o tratamento seria o mesmo da condição de contorno situada na origem, considerando a condição de T_s como temperatura do substrato e considerando a inversão do sinal para a componente de velocidade $\nu_{(i,j)_x}$, uma vez que a molécula deve retornar à atmosfera. Caso seja considerado um fluxo gasoso unidirecional a condição de continuidade é satisfeita, ou seja, a cada intervalo de tempo Δt , o número de partículas ou moléculas excluídas das vizinhanças do substrato será o mesmo das moléculas criadas na origem do sistema. Embora reações superficiais não seja o objetivo desse trabalho foi estabelecido uma condição de fluxo para representar de forma mais realística um reator do tipo HFCVD relacionado, por exemplo, com a formação de vórtices, ou seja, das espécies que atingiram o substrato, algumas delas podem chocar-se com o mesmo e retornar à atmosfera.

Em decorrência do movimento das partículas, as mesmas podem chocar-se formando uma nova espécie no ambiente gasoso. O DSMCode simula reações bimoleculares do tipo



e essas reações podem ocorrer se a energia entre as mesmas for suficiente para que ocorra a reação, ou seja, a energia envolvida deve ser superior à energia de ativação da reação ou, no caso de ser inferior, as partículas trocam energia obedecendo a lei de conservação de momento e energia cinética. Considerando que o produto de uma determinada reação seja conhecido, o modelo desenvolvido estabelece que a seleção para uma provável reação entre duas moléculas será determinada em função da afinidade entre as mesmas e da certeza de ocorrência de uma colisão. Dessa forma, a ocorrência de reação entre as moléculas simuladas dará somente se, durante a colisão, for satisfeita a relação entre a constante de reação (k_{AB}) pela seção de choque vezes a velocidade relativa entre as espécies (AMSTALDEN, 2000), da seguinte forma:

$$\frac{k_{AB}}{\pi d^2 \nu} \geq R_a \quad (3.2)$$

onde

$$k_{AB} = AT^\beta e^{-E/RT} \quad (3.3)$$

Como o processo é aleatório, a geração de um número (R_a) entre 0 e 1 é necessário para comparar com as constantes de reação. No entanto, os valores para as constantes possuem dimensão e para torna-las adimensionais foi necessário multiplica-la por alguns fatores. Essa técnica é utilizada por outros autores (COLTRIN; DANDY, 1993) como será abordado posteriormente. Realizado o procedimento de movimentação das partículas, suas posições e velocidades são atualizadas e usadas durante o próximo passo que é a repetição descrita anteriormente. O processo encerra-se quando o tempo total definido no início do programa é atingido chamando uma subrotina especializada em tratar os dados e armazena-los em um arquivo de saída, contendo informação sobre as frações molares das espécies na atmosfera gasosa em função do tempo, velocidade, quantidade de colisões entre as espécies e ainda a quantidade de espécies por célula.

3.1.1 Constantes de Reação

As constantes de reação são valores importantes durante o processo de simulação pois através deles determinamos toda a cinética envolvida do processo CVD na obtenção de filmes de diamante. Como discutido anteriormente, o DSMCode simula reações químicas bimoleculares, ou seja, reações do tipo $A + B \rightarrow C + D$ e reações de dissociação e recombinação de espécies.

O método inicialmente proposto por Bird (BIRD, 1994; BIRD, 1970; BIRD, 1976; BIRD, 1978; BIRD, 1987) não considera reações entre as espécies envolvidas em colisões, no entanto, Amstalden (AMSTALDEN, 2000) propõe uma variação no método DSMC incluindo reações típicas de reatores de filamento quente na obtenção de diamantes. No entanto, algumas reações eram negligenciadas pois havia um problema na seleção das mesmas.

Espécie	Referência	(O)/(I)
H	1	O
H_2	2	O
CH_4	3	O
CH_3	4	O
CH_2	5	O
CH	6	O
C	7	O
C_2H_2	8	O
C_2H_3	9	O
C_2H_4	10	O
C_2H	11	O
C_2H_5	12	I
C_2H_6	13	I

Tabela 3.1 - Espécies consideradas no DSMCode e suas respectivas numerações

A tabela 3.1 mostra as espécies consideradas inicialmente (O) por Amstalden (AMSTALDEN, 2000) e as espécies inseridas (I) durante esse trabalho à fim de realizar comparações como serão vistas no capítulo 4. A segunda coluna da tabela mostra um valor numérico atribuído à cada espécie durante as simulações computacionais.

O DSMCode é eficiente quando as espécies que reagem entre si são diferentes pois cada espécie é representada por um número de referência conforme pode ser visto na

tabela 3.1. No entanto, para espécies da mesma família o programa admite somente uma reação desse tipo. Para resolver, foi proposto e testado dois métodos sendo que no primeiro método, para cada reação que envolva espécies iguais e que resultem em mais de uma possibilidade de reação estabelecemos um novo número representativo para as espécies, criando assim novas espécies durante a simulação e a fração molar dessa família de espécies pode ser escrita como:

$$f(x) = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} SP(x_i)}{SP(x)_{total}} \quad (3.4)$$

onde $f(x)$ representa a fração molar da família de espécies, $SP(x_i)$ representa a quantidade de espécies para a m -ésima reação e $SP(x)_{total}$ representa a soma total das espécies da mesma família as m reações.

O segundo método trata-se de uma análise probabilística baseada nos valores das constantes de reação. Para tal método, definimos um parâmetro P/P_t , onde P é a constante da reação k_{AB} e P_t é a soma de todas as constantes das possíveis reações entre as espécies A e B . Para exemplificar o método, foi considerado os reagentes $CH_3 + CH_3$ com três reações possíveis:



A figura 3.1.1 mostra a razão entre as constantes de reação (k_{AB1} , k_{AB2} e k_{AB3}) e soma das mesmas em função da temperatura. Para uma temperatura de 2250 K, temos que a reação $CH_3 + CH_3 \rightarrow CH_2 + CH_4$ tem aproximadamente 20% de possibilidade de ocorrer já a reação $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$ tem 72% e $CH_3 + CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M$ tem 8% de possibilidade. Dessa forma, foi comparado um número aleatório com as razões P/P_t verificando a ocorrência da reação da seguinte forma: para números aleatórios entre 0,00 e 0,08, ou seja, uma variação de 0,08 teremos a reação 3.5, de 0,08 à 0,28 (variação de 0,20), teremos a reação 3.7 e de 0,28 à 1,00 (variação de 0,72), acontecerá a reação 3.6.

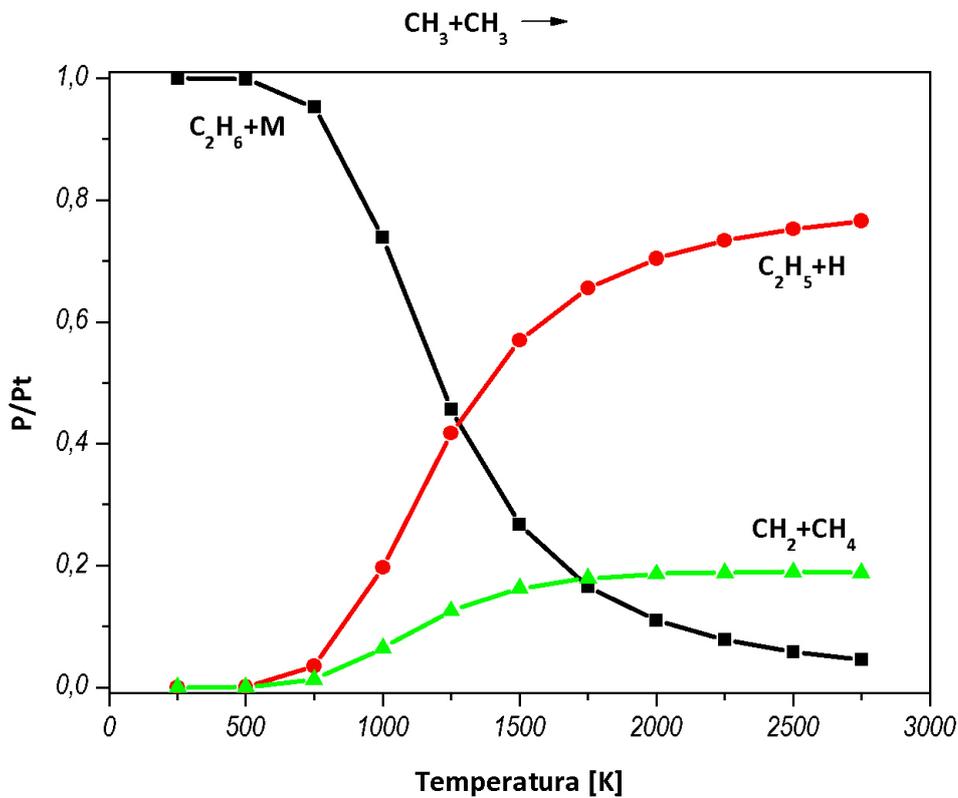


Figura 3.2 - Gráfico de P/P_t relativa aos reagentes $CH_3 + CH_3$ em função da temperatura

Nota-se que para os valores iniciais de temperatura (250 à 500 K) que as reações $CH_3 + CH_3 \Rightarrow C_2H_5 + H$ e $CH_3 + CH_3 \Rightarrow CH_2 + CH_4$ têm valores de ocorrência muito baixos em comparação com a reação $CH_3 + CH_3 + M \Rightarrow C_2H_6 + M$. Este fato pode estar relacionado com o de que as energias necessárias para quebrar uma ligação do tipo $CH_2 - H$ formando CH_2 e CH_4 sejam muito superiores à energia de ligação de $CH_3 - CH_3$. O mesmo fato ocorre para a reação $CH_3 + CH_3 \Rightarrow C_2H_5 + H$ onde os valores para quebra de $CH_2 - H$ e formação de $C_2H_5 + H$ seja muito elevado em comparação com a formação de C_2H_6 com a ajuda de um terceiro corpo (M).

Tanto no primeiro quanto no segundo método para o estudo das razões entre as constantes de reação limitamo-nos aos dados consultados em tabelas do NIST e GRI-MECH, pois um único banco de dados não contém os valores para as reações presentes no programa tornando assim, o processo de simulação um tanto quanto complicado. Outro fator importante e deve ser considerado está relacionado à dife-

reções existentes entre as tabelas para uma mesma reação. Como exemplo é possível ver na tabela 3.2 os valores de algumas constantes de reação para algumas reações conhecidas durante o processo de crescimento de diamante.

	Reacao	NIST			GRI-MECH		
		A	B	E	A	B	E
K1	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	$1,15 \cdot 10^{12}$	2,59	10030	$6,6 \cdot 10^8$	1,62	10840
K2	$2CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M$	$2,57 \cdot 10^{24}$	-7,40	3492	$3,40 \cdot 10^{41}$	7,03	2763
K3	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$	$8,8 \cdot 10^{12}$	0,1	10600	$6,84 \cdot 10^{12}$	0,1	10600
K4	$CH_3 + CH_3 \rightarrow CH_2 + CH_4$	$4,3 \cdot 10^{12}$	0	10021	$2,46 \cdot 10^6$	2	8270

Tabela 3.2 - Valores para constantes de reação retiradas da literatura

As figuras 3.3 à 3.6 representam as constantes de reação em função da temperatura. É possível verificar claramente que para as reações, K1 à K3, as constantes de reação não diferem tanto entre as tabelas, já para a reação K4, para temperaturas de operação de um reator do tipo HFCVD há diferenças que chegam a uma ordem de grandeza. Como o método utilizado é aleatório e repetitivo, essas diferenças são propagadas a cada passo do programa resultando em uma maior dificuldade de interpretação do mecanismo de crescimento de diamante. Uma possível solução para esse problema seria escrever as constantes de reação em função de valores tais como entropia, energia livre de Gibbs de cada reação.

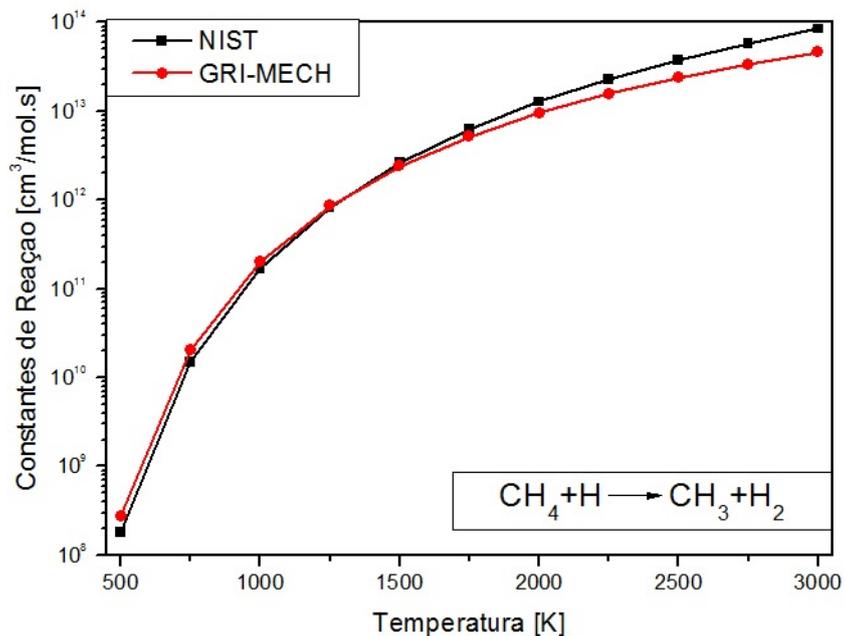


Figura 3.3 - Representação gráfica da reação K1 presente na tabela 3.2

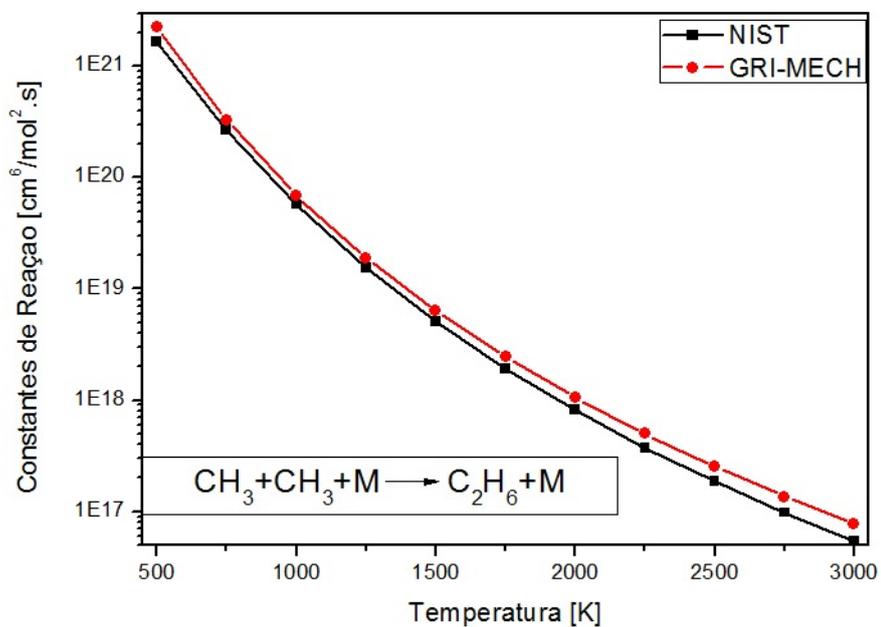


Figura 3.4 - Representação gráfica da reação K2 presente na tabela 3.2

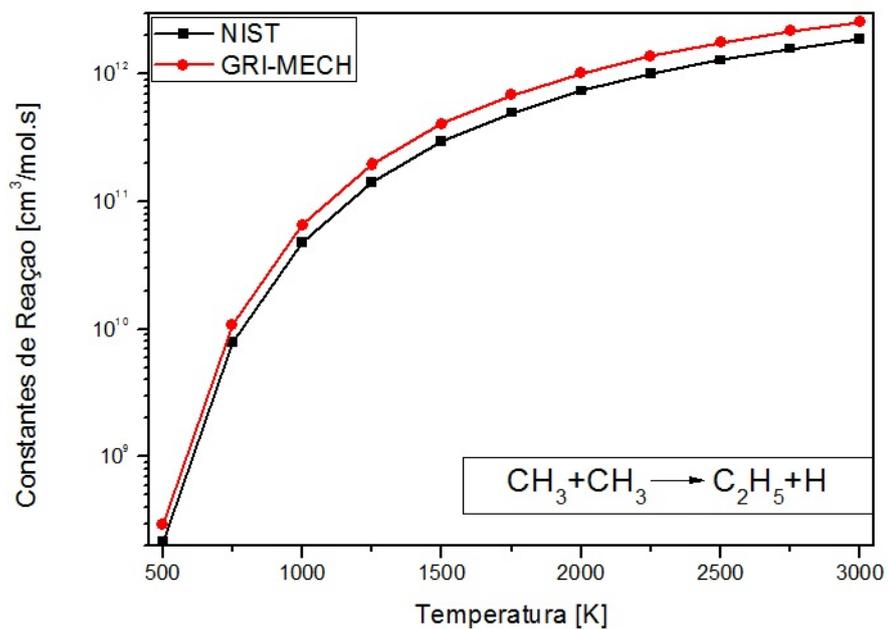


Figura 3.5 - Representação gráfica da reação K3 presente na tabela 3.2

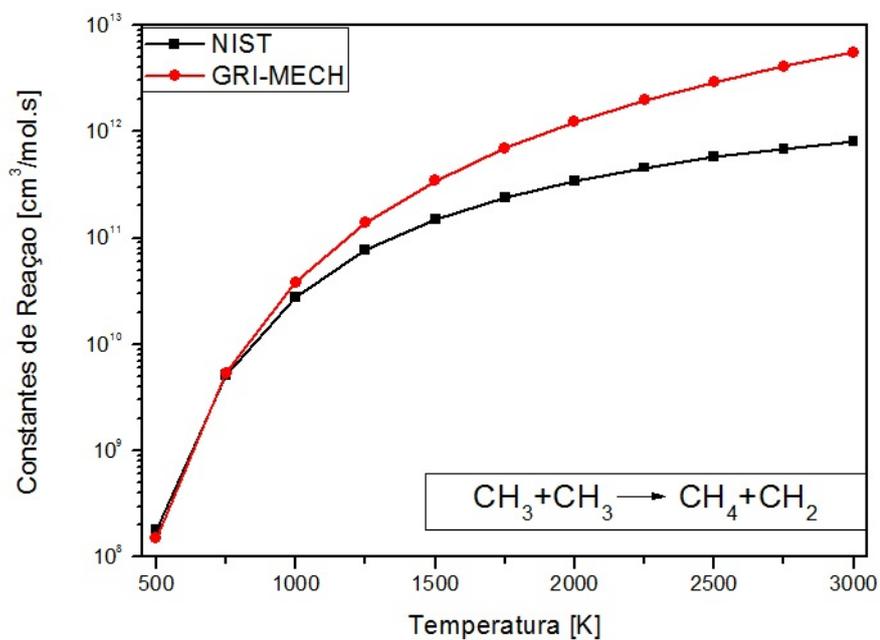


Figura 3.6 - Representação gráfica da reação K4 presente na tabela 3.2

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentado, primeiramente, alguns resultados obtidos através do DSMCode à fim de validar o código e, nas seções seguintes será comparado os resultados obtidos com outros resultados da literatura. O objetivo é estudar o comportamento do DSMCode frente à uma grande variedade de situações envolvendo o processo de crescimento de diamante através da técnica CVD ativado por filamento quente, tais como a variação da temperatura das regiões de contorno (filamento e substrato), variação de pressão, distância filamento ao substrato, número de reações na fase gasosa, taxas de reações.

Com o objetivo de otimizar o tempo de simulação, foi utilizado, segundo Bird (BIRD, 1994), um número de 30 a 50 moléculas simuladas por célula. No entanto, foi utilizado no DSMCode 100 células e em cada célula 8 subcélulas resultando assim em 800 regiões que, podemos nomear genericamente de células. Dessa forma, trabalhando com o número máximo sugerido, a fim de otimizar a estatística dos resultados, existirá ao todo 40000 moléculas simuladas. Testes com um número menor de partículas levou à uma má estatística nos dados obtidos, ou seja, elevadas oscilações nas curvas de concentração das espécies e uma provável alteração na temperatura de equilíbrio do sistema. Por outro lado, um grande aumento no número de moléculas simuladas contribuiu para um excessivo tempo de simulação e sem melhoras consideráveis nos resultados simulados.

A grande vantagem do modelo DSMCode quando comparado com outros modelos é a aplicação em problemas que ocorram fora do equilíbrio térmico, bem como a utilização de diferentes condições de contorno, possibilitando a simulação de processos mais realísticos para o tratamento de superfície que exigem uma descrição detalhada da superfície a ser tratada. Alguns pacotes computacionais possuem dimensão espacial zero, ou seja, não é possível descrever condições de contorno, enquanto o método numérico permite uma descrição tridimensional bem como o monitoramento completo da posição e velocidade de cada partícula presente, tanto na atmosfera gasosa quanto na superfície do substrato (AMSTALDEN, 2000). Neste último caso, a vantagem é considerável quando comparados com softwares tipo o CHEMKIN, o qual permite tratamento tridimensional com diferentes condições de contorno, entretanto por ser de características macroscópicas não permite uma descrição detalhada da fase homogênea como heterogênea.

O objetivo do desenvolvimento desse modelo microscópico é sua aplicação na simulação do mecanismo de interação e reação, que ocorrem tanto na fase gasosa como na interface atmosfera/superfície do substrato na deposição de filmes de diamantes. Embora exista a possibilidade de simular a fase heterogênea do processo, foi considerado apenas a fase homogênea.

Para simular a fase gasosa então, é necessário estabelecer a quantidade de espécies e o número de reações químicas utilizadas na simulação. Embora alguns softwares comerciais utilizem dezenas de espécies e centenas de reações para a fase homogênea, é possível propor um mecanismo simplificado de reações e espécies com resultados semelhantes (GAVINIER, 2009). Para reações de dissociação e recombinação envolvendo H e H_2 será utilizar-se a um valor inicial para a pré-dissociação do H_2 em H à fim de diminuir o tempo de simulação envolvido até estabilizar o processo e estudar o papel desenvolvido pelo H durante o processo de crescimento de diamante como veremos a seguir no trabalho proposto por Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993).

4.1 Validação do DSMCode

O trabalho escolhido para realizar um estudo profundo e comparar a validade do DSMCode é o trabalho apresentado por Coltrin (COLTRIN; DANDY, 1993). Este trabalho foi escolhido por ser expressivo na literatura bem como a forma como ele é proposto, ou seja, bem detalhado e com várias mudanças em parâmetros e análises detalhadas do comportamento e papel dos gases durante o crescimento do filme de diamante tanto na fase gasosa quanto na fase heterogênea. Embora os autores (COLTRIN; DANDY, 1993) tenham estudado a interação gás/superfície, nesse trabalho não é apresentado, ficando assim, desde já, uma sugestão para trabalhos futuros.

Nesse trabalho, Coltrin propõe um reator do tipo jato de plasma, duas temperaturas de análise para o gás, 2500 K e 3300 K, como gases para o crescimento eles utilizaram CH_4 e H_2 , distância do filamento ao substrato igual a 15 mm. A entrada dos gases é feita em duas entradas, sendo uma exclusiva do CH_4 localizada abaixo da entrada do H_2 que com o tempo esses gases ficam homogêneos devido à uma velocidade angular na qual são submetidos. O porta substrato possui uma velocidade angular de forma que quando os gases chegam à superfície a diferença entre a velocidade macroscópica do gás e a velocidade do substrato seja nula.

Embora o experimento e a descrição do modelo dos autores sejam, em um primeiro

momento diferente ao modelo DSMCode, não há diferenças práticas, pois, em nosso caso, o equipamento que faz o controle da entrada dos gases no reator libera os gases já homogêneos tal como propomos no DSMCode. É possível eliminar a diferença entre as velocidades angulares do gás e do substrato através da inserção homogênea das partículas na região simulada, obtendo dessa forma um ambiente gasoso homogêneo. Outro ponto que deve ser considerado é, em relação ao método de ativação dos gases que, embora sejam diferentes, as espécies produzidas durante o processo são as mesmas, ou seja, no modelo considerado pelos autores (COLTRIN; DANDY, 1993) não há a presença de íons ou elétrons livres no gás, típicos de um reator de plasma, e, por outro lado, estudos realizados na literatura, como discutimos na seção dos métodos de ativação dos gases, mostram que os resultados obtidos por reatores de filamento quente e de plasma são semelhantes quando o ambiente de crescimento.

Tratando-se de um reator de filamento quente, a temperatura de operação será definida em 2500 K na entrada dos gases, pois a uma temperatura de 3300 K, o filamento de W fica instável devido ao seu ponto de fusão ser de aproximadamente 3500 K. Dessa forma, as condições de contorno propostas estão localizadas em duas partes: na parte superior ($x = 0$, entrada dos gases) e inferior ($x = L$, substrato); as temperaturas nessas regiões são definidas sendo $T_{fil} = 2500K$ e $T_{sub} = 1200K$. Mesmo que nesse trabalho o substrato não foi considerado, é de fundamental importância que as condições de contorno nessa região existam para manter as condições mais próximas da realidade para o processo de obtenção de diamante.

Os mecanismos utilizados pelos autores (COLTRIN; DANDY, 1993) consistem de 34 reações listadas na tabela 4.1 bem como, as constantes de reação utilizadas, às quais obedecem a equação modificada de Arrhenius,

$$k = AT^\beta e^{\frac{-E}{RT}} \quad (4.1)$$

onde o A é uma constante de cada reação, e sua unidade depende da ordem da reação, mas geralmente ela é dada em mol, centímetro cúbico e segundo. A variável E é a energia de ativação de cada reação é dada em cal/mol e β é um fator pré-exponencial. As constantes apresentadas na tabela estão relacionadas com o sentido da reação indicado na tabela, ou seja, o sentido de ida, já para o sentido de volta, as taxas de reação foram calculadas, segundo Harris (HARRIS et al., 1991), através

das constantes de equilíbrio de cada reação, da seguinte forma,

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_r} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (4.2)$$

onde k_f é a constante de reação no sentido de ida, k_r é a constante de reação no sentido de volta, $-\Delta G$ é a energia livre de Gibbs, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Tabela 4.1 - Mecanismos da fase gasosa propostos por Coltrin com os valores das constantes de reação no sentido de ida.

	Reação	A	β	E
G1	$CH_3 + CH_3 + M \rightleftharpoons C_2H_6 + M$	$9,03 \cdot 10^{16}$	-1,18	654
G2	$CH_3 + H + M \rightleftharpoons CH_4 + M$	$6,0 \cdot 10^{16}$	-1	0
G3	$CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$	$2,2 \cdot 10^4$	3	8750
G4	$CH_3 + H \rightleftharpoons CH_2 + H_2$	$9,0 \cdot 10^{13}$	0	15100
G5	$CH_2 + H \rightleftharpoons CH + H_2$	$1,0 \cdot 10^{18}$	-1,56	0
G6	$CH + H \rightleftharpoons C + H_2$	$1,5 \cdot 10^{14}$	0	0
G7	$CH + CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	$4,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G8	$CH + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_3 + H$	$3,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G9	$CH + CH_4 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	$6,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G10	$C + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G11	$C + CH_2 \rightleftharpoons C_2H + H$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G12	$C_2H_6 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_5 + CH_4$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	4	8300
G13	$C_2H_6 + H \rightleftharpoons C_2H_5 + H_2$	$5,4 \cdot 10^2$	3,5	5210
G14	$C_2H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$	$1,1 \cdot 10^{14}$	0	8500
G15	$CH_2 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	$3,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G16	$H + C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_5 + M$	$2,21 \cdot 10^{13}$	0	2666
G17	$C_2H_5 + H \rightleftharpoons CH_3 + CH_3$	$1,0 \cdot 10^{14}$	0	0
G18	$C_2H + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	$4,09 \cdot 10^5$	2,39	864,3
G19	$C_2H_2 + H + M \rightleftharpoons C_2H_3 + M$	$5,54 \cdot 10^{12}$	0	2410
G20	$C_2H_3 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	$4,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G21	$C_2H_3 + CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + CH_3$	$3,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G22	$C_2H_3 + C_2H \rightleftharpoons C_2H_2 + C_2H_2$	$3,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G23	$C_2H_3 + CH \rightleftharpoons CH_2 + C_2H_2$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	0

(Continua)

Tabela 4.1 – Conclusão

	Reação	A	β	E
G24	$CH_2 + M \rightleftharpoons CH_2 + M$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G25	$CH_2 + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + CH_3$	$4,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G26	$CH_2 + C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_5 + CH_3$	$1,2 \cdot 10^{14}$	0	0
G27	$CH_2 + H_2 \rightleftharpoons CH_3 + H$	$7,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G28	$CH_2 + H \rightleftharpoons CH_2 + H$	$2,0 \cdot 10^{14}$	0	0
G29	$CH_2 + CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	$4,0 \cdot 10^{13}$	0	0
G30	$C_2H_2 + M \rightleftharpoons C_2H + H + M$	$4,2 \cdot 10^{16}$	0	107000
G31	$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2 + M$	$1,5 \cdot 10^{15}$	0	55800
G32	$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_3 + H + M$	$1,4 \cdot 10^{16}$	0	82360
G33	$H + H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	$1,0 \cdot 10^{18}$	-1	0
G34	$H + H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H_2$	$9,2 \cdot 10^{16}$	-0,6	0

As figuras 4.1 à 4.4 mostram os dados obtidos pelo DSMCode (símbolos) comparado com os dados dos autores (linhas contínuas), representando as frações molares em função da distância do filamento ($x = 0$) ao substrato ($x = 15mm$) para uma atmosfera composta de 0,5 % de CH_4 em um ambiente de H_2 com valores de pré-dissociação do H_2 em H iguais a (Figura 4.1) 5 %, (Figura 4.2) 30 %, (Figura 4.3) 60 % e (Figura 4.4) 95 %, a pressão na câmara foi mantida em 30 Torr e as temperaturas, na entrada dos gases e no substrato, iguais a 2500 K e 1200 K respectivamente. As variações para a concentração inicial de H foi realizada à fim de estudar o papel do H durante o crescimento do filme de diamante. Embora os autores tenham usado altos valores para a dissociação (60 % e 95 %) do H_2 o mesmo não ocorre na prática, pois a energia necessária para manter esses índices seria muito elevada, porém, foram utilizadas para testar os limites da simulação.

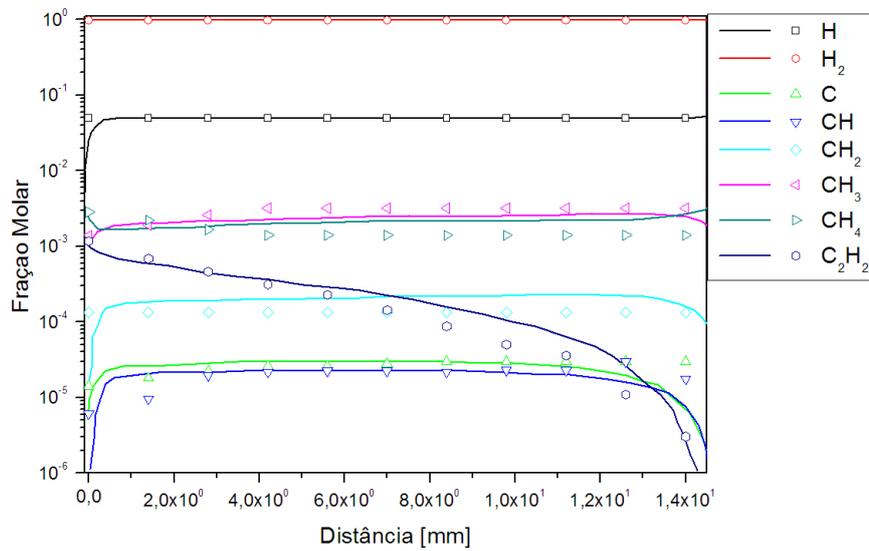


Figura 4.1 - Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa em função da concentração inicial de $H = 5\%$. As linhas contínuas são os resultados retirados do trabalho proposto por Coltrin e os símbolos são os resultados obtidos pelo nosso código.

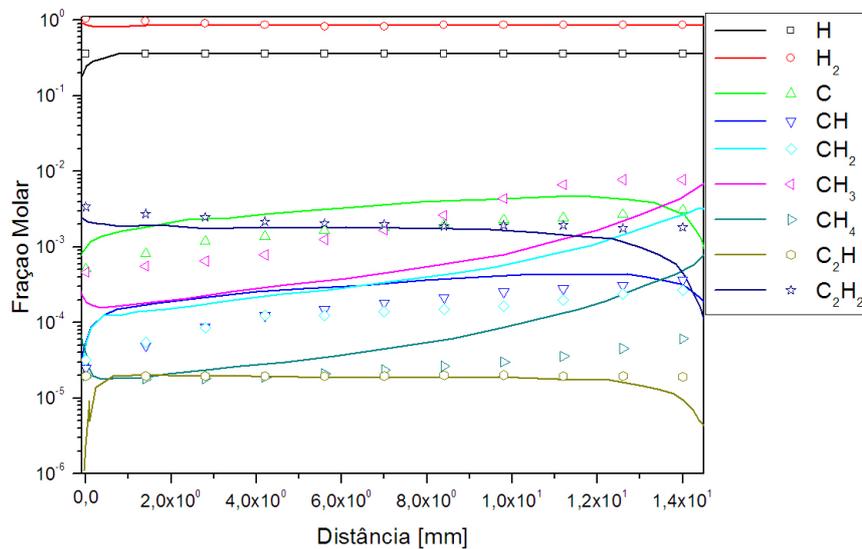


Figura 4.2 - Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa em função da concentração inicial de $H = 30\%$. As linhas contínuas são os resultados retirados do trabalho proposto por Coltrin e os símbolos são os resultados obtidos pelo nosso código.

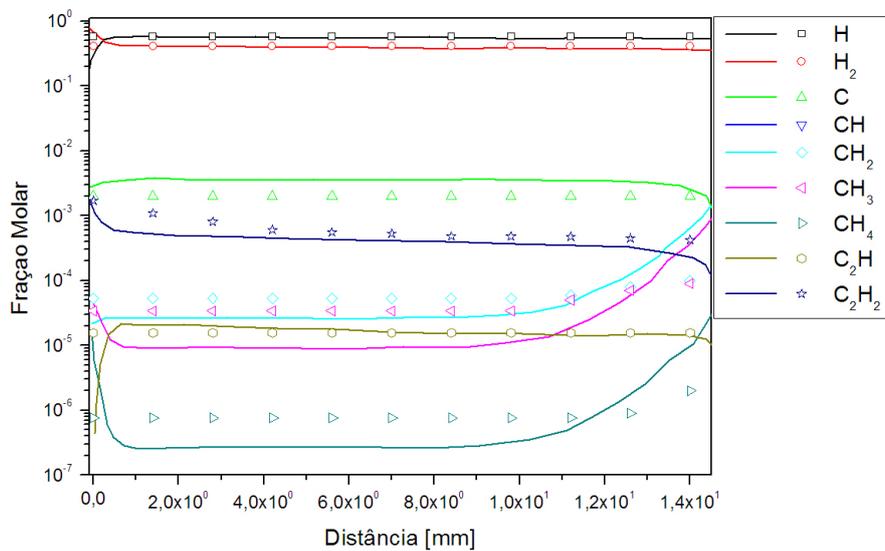


Figura 4.3 - Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa em função da concentração inicial de $H = 60\%$. As linhas contínuas são os resultados retirados do trabalho proposto por Coltrin e os símbolos são os resultados obtidos pelo nosso código.

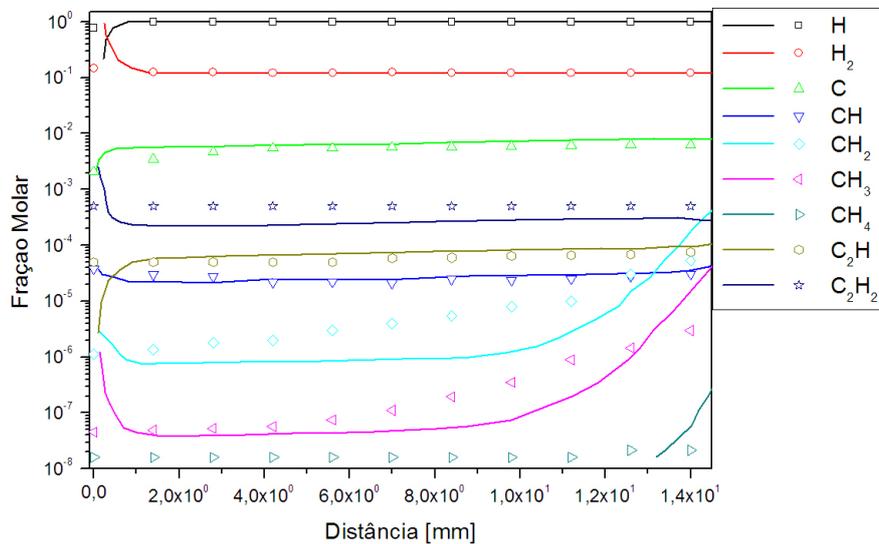


Figura 4.4 - Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa em função da concentração inicial de $H = 95\%$. As linhas contínuas são os resultados retirados do trabalho proposto por Coltrin e os símbolos são os resultados obtidos pelo nosso código.

É possível verificar nas figuras 4.1 a 4.4 que as frações molares das espécies dependem diretamente do valor inicial de $[H]$. Para um valor inicial de $[H] = 5\%$ o H atômico abstrai rapidamente outro átomo de H de uma molécula de CH_4 através da reação G3 até que a formação de CH_3 seja suficiente para entrar em equilíbrio parcial. Devido à pequena quantidade inicial de $[H]$ não há continuidade no processo de abstração para formarem radicais menores, tais como o CH e C justificando assim as pequenas concentrações dessas espécies no ambiente. Quando a concentração inicial de $[H]$ é elevada para 30% o ambiente fica rico e as reações G4 – G6 ocorrem com maior frequência possibilitando maiores quantidades molares dessas espécies no ambiente de crescimento contribuindo para que o C desempenhe um papel significativo no processo de crescimento, onde podemos ver na figura 4.4 que para um valor inicial de $[H]$ igual a 95% a concentração de C fica superior em uma ordem de grandeza do C_2H_2 e aproximadamente cinco ordens superior ao CH_3 .

Esses resultados mostram a influência da concentração inicial de H na composição e na concentração das principais espécies presentes na atmosfera de um reator do tipo HFCVD. Podemos ver claramente a predominância do CH_3 (4.1) em ambientes onde existem baixas concentrações de H . Para concentrações maiores de H (entre 10% a 30%), ocorre a concorrência entre C_2H_2 e C com predominância do C_2H_2 e para concentrações maiores o C passa a ser a espécie dominante na câmara.

Nesse trabalho, os autores utilizaram um pacote computacional muito utilizado e conhecido pela comunidade científica: CHEMKIN. Com aproximadamente 30 anos de existência, o pacote computacional foi e é utilizado até hoje em várias linhas de pesquisa, tais como na microeletrônica, pesquisas sobre combustão, processos químicos, entre eles a deposição química à partir da fase gasosa (CVD) entre outras. O pacote conta com vários módulos permitindo simular fluxos gasosos com um grande número de situações. Os cálculos efetuados durante a simulação são feitos utilizando as concentrações das espécies durante o processo, ou seja, os cálculos são efetuados macroscopicamente. Embora a aplicabilidade do pacote seja ampla e muito bem elaborada ela falha em situações onde o número de Knudsen é superior à $0,1$, ou seja, nessa região o gás começa a ficar rarefeito e as equações de Navier-Stokes falham e uma análise microscópica é inviabilizada.

As condições de crescimento do diamante em reatores do tipo HFCVD situam-se em uma região limítrofe para o número de Knudsen, ou seja, é possível utilizar tanto as equações de Navier-Stokes (contínuo) como as equações de Boltzmann (molecular)

para simular esse ambiente. O DSMCode foi desenvolvido para analisar microscopicamente o fluxo gasoso durante o crescimento do diamante possibilitando dessa forma, uma análise minuciosa das espécies químicas, suas interações e interações com as condições de contorno (filamento e substrato), taxa de crescimento do filme entre outras. Simulamos usando o pacote computacional CHEMKIN com as mesmas condições propostas anteriormente, tais como reações e constantes de reação da fase gasosa, pressão, temperatura, distância do filamento ao substrato, temperatura do substrato para as mesmas concentrações iniciais de H atômico durante o processo e comparamos com os resultados obtidos pelo DSMCode como pode ser visto nas figuras 4.5 à 4.8 onde é apresentado as concentrações das espécies em função do tempo.

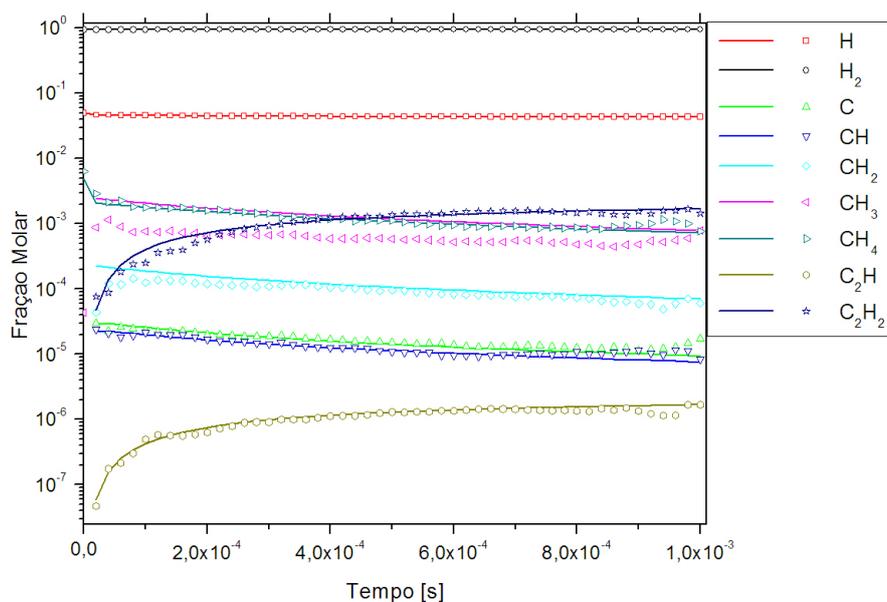


Figura 4.5 - Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa variando a concentração inicial de $H = 5\%$. Linhas contínuas são os resultados obtidos através do software Chemkin e os símbolos são os resultados obtidos por nosso código.

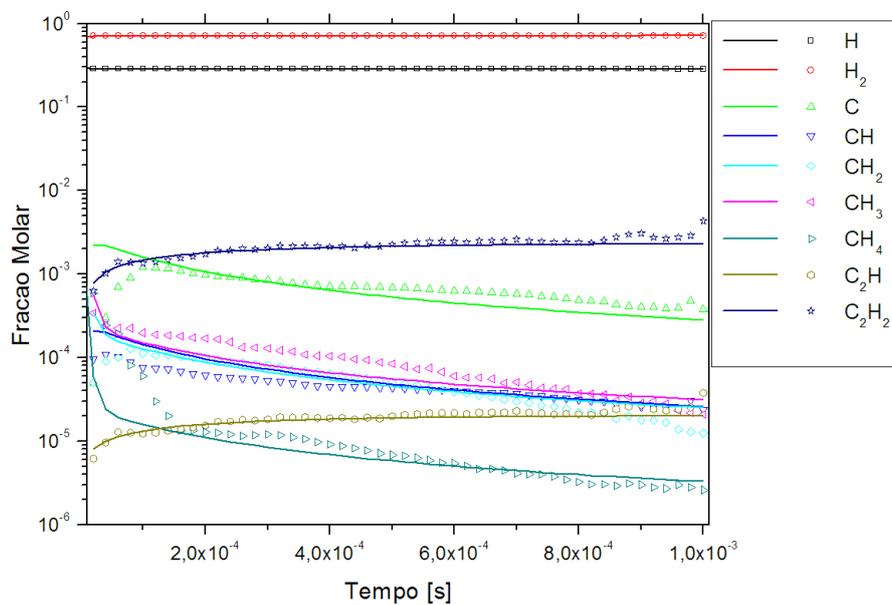


Figura 4.6 - Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa variando a concentração inicial de $H = 30\%$. Linhas contínuas são os resultados obtidos através do software Chemkin e os símbolos são os resultados obtidos por nosso código.

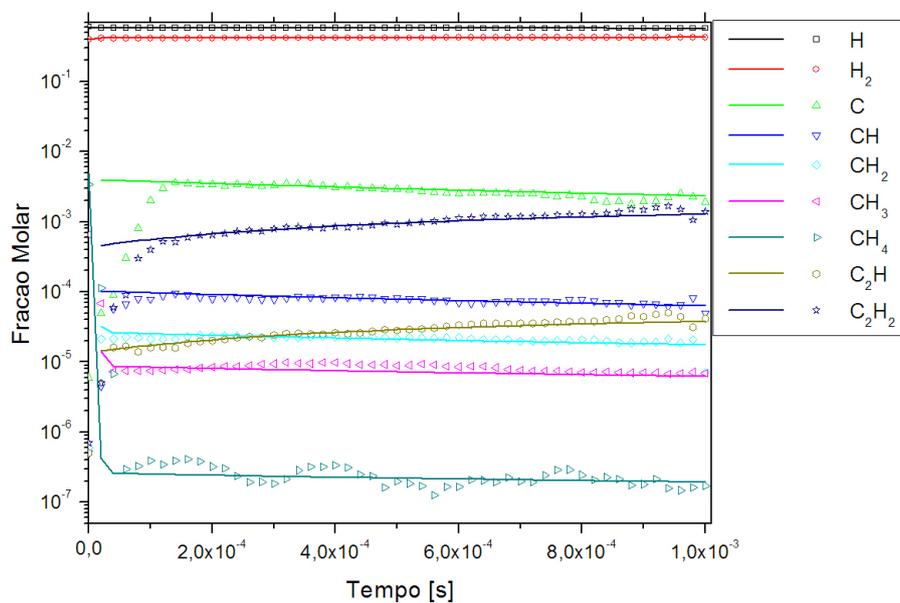


Figura 4.7 - Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa variando a concentração inicial de $H = 60\%$. Linhas contínuas são os resultados obtidos através do software Chemkin e os símbolos são os resultados obtidos por nosso código.

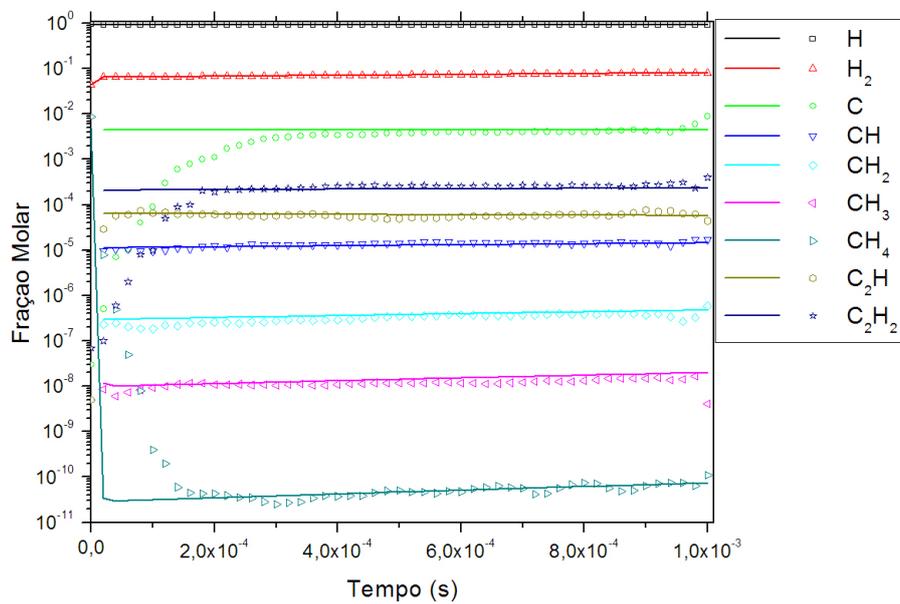


Figura 4.8 - Perfis de concentração das espécies na atmosfera gasosa variando a concentração inicial de $H = 95\%$. Linhas contínuas são os resultados obtidos através do software Chemkin e os símbolos são os resultados obtidos por nosso código.

Podemos ver através das figuras anteriores (4.5 à 4.8) que os resultados para as espécies ficaram em excelente concordância existindo apenas diferenças no início do processo para concentrações de algumas espécies com elevadas concentrações iniciais de H (fig 4.7 e 4.8). Com o aumento da concentração de H atômico na atmosfera o grande consumo de espécies do tipo CH_4 , CH_3 e a formação de espécies do tipo C_2H_n , $n > 2$ aumentam, no entanto, altos valores de H atômico na atmosfera de um reator HFCVD é impraticável. Esta diferença relaciona-se ao processo de simulação utilizado pelo CHEMKIN que é através da solução de equações diferenciais (modelo macroscópico) utilizando as frações das moléculas em cada etapa caracterizando assim uma linearidade em todo o tempo de simulação enquanto nosso código utiliza-se de um processo aleatório (estatístico) onde as propriedades iniciais, por exemplo a velocidade, são definidas inicialmente obedecendo a distribuição de velocidades de Maxwell e, até a estabilização do processo através das colisões entre as moléculas há flutuações nos resultados.

Verifica-se que as concentrações das espécies dependem diretamente do valor inicial de H atômico no reator sendo que existe a predominância do CH_3 em ambientes com baixas concentrações de H ($[H] < 30\%$), para concentrações intermediárias de H vemos uma competição entre o C e o C_2H_2 até que o C assume o principal papel durante o crescimento para concentrações de H de aproximadamente 95 %.

4.2 Simulações adicionais

Nesta alteraremos algumas condições iniciais de temperatura do filamento e concentração do metano e ver o comportamento das espécies em função dessas alterações. Os resultados foram comparados com os dados obtidos pelo software comercial CHEMKIN para as mesmas condições gasosas presentes no trabalho de Coltrin onde as concentrações iniciais gasosas eram de 30 % para H, e variamos as concentrações de CH_4 entre 0,5 % e 7,0 % para uma pressão igual a 30 Torr. Utilizamos um fator multiplicador com o objetivo de mostrar a tendência para as frações das espécies uma vez que utilizamos um mecanismo simplificado como pode ser visto na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Mecanismo simplificado contendo 18 reações e 11 espécies.

	Reação	A	β	E
G1	$CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$	$6,60 \cdot 10^8$	1,62	10840

(Continua)

Tabela 4.2 – Conclusão

	Reação	A	β	E
G2	$CH_3 + H \rightleftharpoons CH_2 + H_2$	$5,00 \cdot 10^5$	2,00	7230
G3	$CH_2 + H \rightleftharpoons CH + H_2$	$1,11 \cdot 10^8$	1,79	1670
G4	$CH + H \rightleftharpoons C + H_2$	$1,10 \cdot 10^{14}$	0	0
G5	$C + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0	0
G6	$C + CH_2 \rightleftharpoons C_2H + H$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0	0
G7	$CH + CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0	0
G8	$CH + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_3 + H$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0	0
G9	$CH + CH_4 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	$6,00 \cdot 10^{13}$	0	0
G10	$CH_2 + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + CH_3$	$2,46 \cdot 10^6$	2,00	8270
G11	$CH_2 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0	0
G12	$CH_2 + CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	$3,20 \cdot 10^{13}$	0	0
G13	$CH_3 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	$1,00 \cdot 10^{16}$	0	32000
G14	$C_2H_4 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_3 + CH_4$	$2,27 \cdot 10^5$	2,00	9200
G15	$C_2H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$	$1,32 \cdot 10^6$	2,53	12240
G16	$C_2H_3 + C_2H \rightleftharpoons C_2H_2 + C_2H_2$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0	0
G17	$C_2H_3 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0	0
G18	$C_2H + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	$4,07 \cdot 10^5$	0	0

Na Figura 4.9 apresenta-se o resultado de simulação aqui obtido em comparação com os resultados experimentais obtidos por Dandy e Coltrin (1994) onde as curvas com símbolos abertos são os dados experimentais obtidos pelos autores e as curvas com os símbolos fechados são os dados obtidos pelo DSMCode. Conforme pode ser visto, os resultados obtidos por simulação apresentaram uma excelente aproximação com os obtidos experimentalmente. Como citado inicialmente, o uso de um multiplicador foi usado para aproximar as curvas porém a tendência foi preservada como pode ser visto no aumento da concentração do CH_3 , C_2H_2 e CH_4 com o aumento da concentração de metano, mantiveram-se ao longo do gráfico obtido, enquanto a concentração de H teve uma leve tendência de diminuição. Independente das aparentes diferenças apresentadas nos valores menores de concentração de metano, em se tratando de uma simulação, a proximidade entre os valores de frações molares obtidos aqui com dados coletados experimentalmente é bem significativa. O que indica que o modelo cinético aqui empregado, quando usado para simular o ambiente de crescimento de típico de um reator HFCVD, pode prover simulações significantes com respeito à fase gasosa.

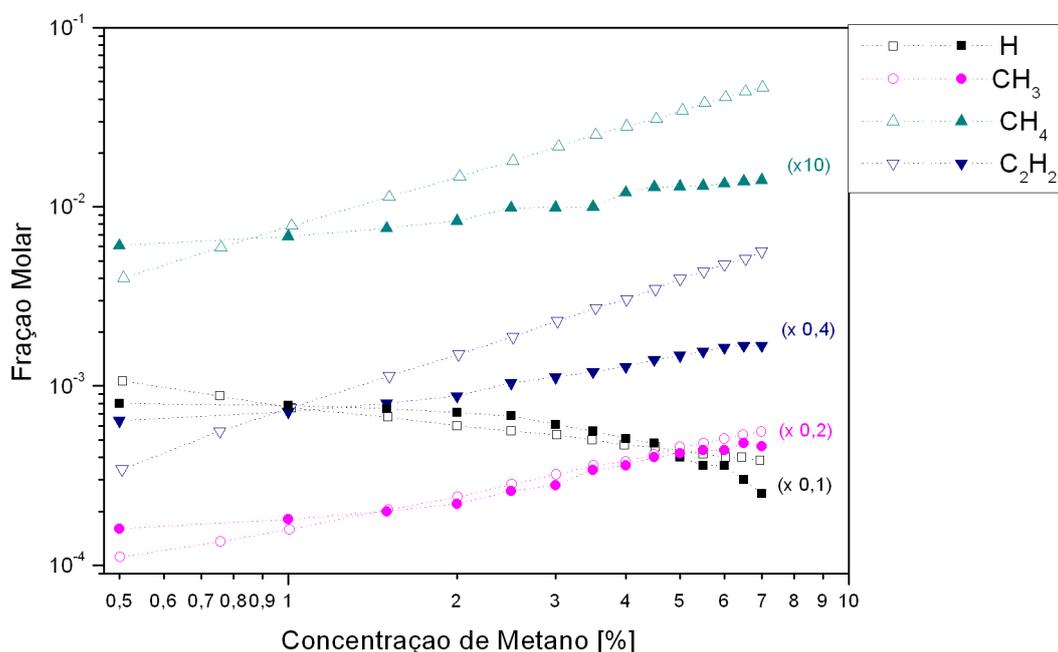


Figura 4.9 - Concentração das espécies químicas em função da concentração inicial de metano.

O consumo de CH_4 durante o processo CVD é essencial, pois permite a formação de espécies precursoras, como o CH_3 , para a formação do diamante. Verifica-se que tal diminuição da fração molar de CH_4 ocorre e há a formação de novas espécies químicas durante o processo. A formação de novas espécies químicas está relacionada com a entrada contínua de H_2 e CH_4 e com a estabilização do CH_4 durante todo o processo. A inserção de H no reator não acontece, na prática, inserimos na simulação para diminuir o tempo de cálculo computacional e verificar o papel do H na formação de espécies precursoras do processo CVD.

A figura 4.10 representa a fração molar das espécies em função da variação de temperatura do filamento, sendo fixo os valores para a pressão (30 Torr), taxa de retorno (5 %), distância do filamento ao substrato (15 mm) e as concentrações das espécies (0,5 % CH_4 , 5 % de H e 94,5 % de H_2). Através dos dados obtidos, verifica-se que durante o processo de crescimento as frações molares de H , H_2 , CH_3 e CH_4 permaneceram praticamente constantes com as variações de temperatura. Em todo o intervalo de temperatura simulado pelo DSMCode a concentração de H é muito

superior às concentrações de CH_3 garantindo assim a manutenção das espécies precursoras para o crescimento de diamante. Há um pequeno aumento na concentração de CH_3 com a variação de temperatura de 2200K à 2400 K devido à uma maior quantidade de H atômico presente na atmosfera do reator originado da dissociação ocasionada pelo filamento quente.

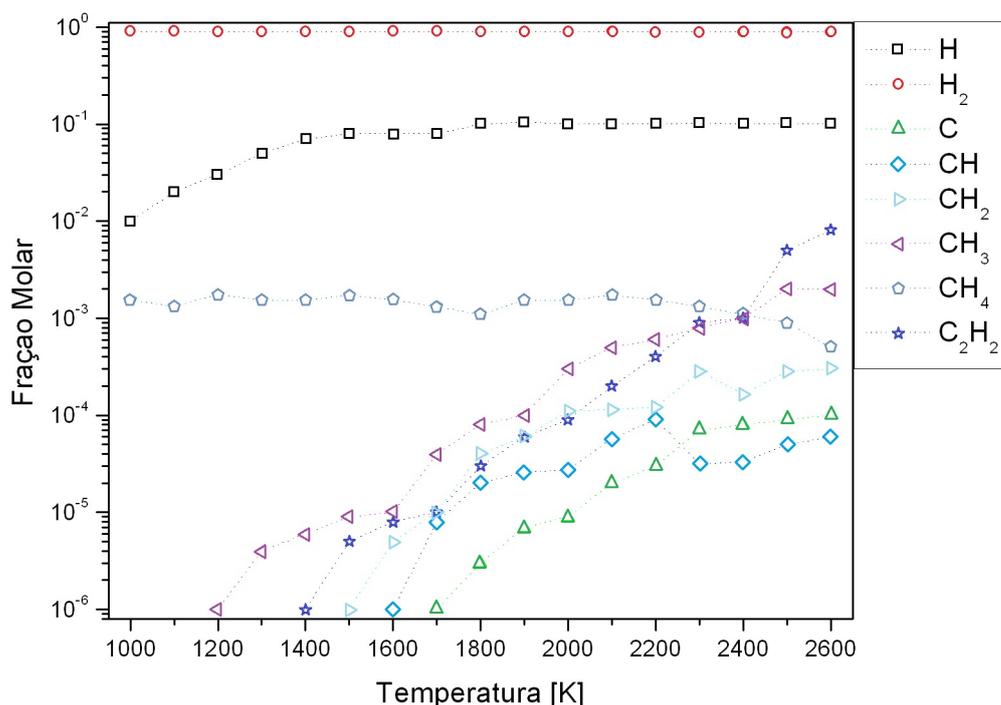


Figura 4.10 - Concentração das espécies químicas em função da temperatura de operação do filamento para pressão de 30 Torr.

É possível verificar que com o aumento da temperatura outras espécies também são formadas como subprodutos da concentração de CH_4 ; tais como C_2H_2 , CH , CH_2 . No entanto a fração molar destas espécies é muito pequena quando comparada à fração molar do CH_3 .

Já na figura 4.11 apresentamos a fração molar das espécies em função do tempo, mantendo constantes a distância do filamento/substrato em 15 mm, 5 % de retorno, temperatura do filamento de 2500 K, 0,5 % de CH_4 , 5 % de H e, nota-se uma pequena

diminuição do H atômico no reator pode estar relacionada com o alto consumo por parte de C_2H_2 devido à formação de estruturas grafiticas. Com o aumento de C_2H_2 acontece a diminuição de CH_3 e CH_4 uma vez que o maior consumo de H diminui a formação dessas espécies. Outras espécies como CH e CH_2 presentes na atmosfera possuem uma concentração pequena devido à sua alta probabilidade de reação com outros H formando outras espécies, justificando assim, sua diminuição na atmosfera gasosa. Outro fato importante que pode ser verificado é que todo o processo se estabiliza em torno de $1 \times 10^{-3}s$, ou seja, tempo suficiente para que as espécies passem pelo filamento o cheguem ao substrato possibilitando assim o crescimento do filme de diamante.

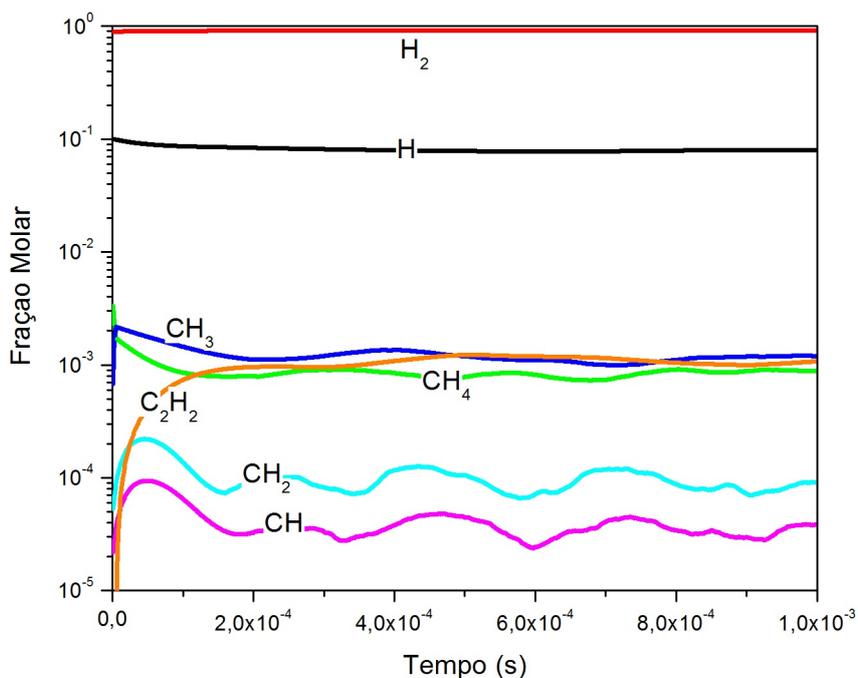


Figura 4.11 - Concentração das espécies em função do tempo para pressão de 30 Torr. O processo estabiliza em torno de $1 \times 10^{-3}s$.

5 CONCLUSÕES

O objetivo de desenvolver um modelo computacional para simular o ambiente gasoso de reatores HFCVD para obter filmes de diamante foi alcançado. Para validação do código utilizamos trabalhos consagrados da literatura apresentando resultados satisfatórios. Utilizamos o pacote computacional CHEMKIN, que possui mais de 30 anos de uso pela comunidade científica, e a comparação das simulações, entre DSM-Code e CHEMKIN, apresentaram excelente concordância entre os resultados. Dessa forma, verificamos que o modelo desenvolvido é adequado para simular a atmosfera de um reator HFCVD. O método ainda apresenta outras vantagens quando comparado com outros pacotes computacionais como a descrição microscópica do ambiente gasoso do reator, implementação de condições de contorno mais complexas. Ainda no DSMCode é possível alterar propriedades macroscópicas do gás, tal como o fluxo, temperatura do filamento, do substrato, pressão, e verificar que essas alterações influenciam diretamente na composição química da fase gasosa dos reatores HFCVD, sendo possível adequar aos casos mais variados de situações reais.

Vemos com o DSMCode a evolução das espécies tanto em função do tempo quanto em função da distância do filamento ao substrato sendo possível descrever de forma precisa a concentração das espécies, bem como a frequência de colisão entre as mesmas possibilitando um estudo aprofundado dos mecanismos da fase gasosa.

No que tange aos resultados, a concentração de H atômico, influencia diretamente na competitividade das espécies durante o crescimento. De acordo com cálculos e experimentos a taxa de dissociação do H_2 em H em reatores HFCVD é de aproximadamente 10% (AMSTALDEN, 2000), no entanto, simulamos valores para essa pré-dissociação e verificamos o papel fundamental do H durante a formação das espécies e conseqüentemente na formação do filme; para valores entre 5% e 30% vemos a competitividade entre as espécies CH_3 e C_2H_2 , já para valores muito maiores que 30% a competitividade fica entre as espécies C_2H_2 e C .

Embora existam mecanismos com dezenas de espécies e centenas de reações, no caso de filmes de diamante microcristalino verificamos que um mecanismo simplificado é capaz de simular o ambiente em questão.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Da realização desse trabalho, podemos sugerir alguns possíveis temas para um aprimoramento do DSMCode, os quais, destacamos:

- Desenvolvimento de uma interface amigável para entrada dos parâmetros da simulação;
- Desenvolvimento e estudo da fase heterogênea em multicamadas permitindo prever taxas de crescimento, bem como a difusividade das espécies na superfície;
- Modelo de interação quântico entre as partículas tanto na fase homogênea quanto na fase heterogênea;
- Estudo e inserção de espécies inertes, tal como o Argônio, para crescimento de filmes de diamante nanocristalinos;
- Aprimoramento no modelo de interação das partículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, F. J.; GARCIA, A. L.; ALDER, B. J. Cell size dependence of transport coefficients in stochastic particle algorithms. **Physics of Fluids**, v. 10, n. 6, p. 1540–1542, 1998.

AMSTALDEN, J. F. **Modelo microscópico de interação molecular para simular reações na fase gasosa e de interação gás/superfície durante a deposição de filmes finos de diamante em reatores de filamento quente (HFCVD)**. Tese (Doutorado) — Unicamp, 2000. 1, 59, 60, 67, 83

BACHMANN, P. K.; LEERS, D.; WIECHERT, D. U. Diamond chemical vapor-deposition. **Journal de Physique II**, v. 1, p. 907, 1991. 20

BALMER, R. S.; BRANDON, J. R.; CLEWES, S. L.; DHILLON, H. K.; DODSON, J. M.; FRIEL, I.; INGLIS, P. N.; MADGWICK, T. D.; MARKHAM, M. L.; MOLLART, T. P.; PERKINS, N.; SCARSBROOK, G. A.; TWITCHEN, D. J.; WHITEHEAD, A. J.; WILMAN, J. J.; WOOLLARD, S. M. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 21, p. 364221, 2009. 6

BATTAILE, C. C.; SROLOVITZ, D. J. Monte carlo simulation of chemical vapor deposition. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 32, p. 297–319, 2002.

BATTAILE, C. C.; SROLOVITZ, D. J.; BUTLER, J. E. A kinetic monte carlo method for the atomic-scale simulation of chemical vapor deposition: Application to diamond. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 12, p. 6293–6300, 1997.

BATTAILE, C. C.; SROLOVITZ, D. J.; OLEINIK, I. I.; PETTIFOR, D. G.; SUTTON, A. P.; HARRIS, S. J.; BUTLER, J. E. Etching effects during the chemical vapor deposition of (100) diamond. **Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 9, p. 4291–4299, 1999.

BIRD, G. A. Direct simulation and the boltzmann equation. **Physics of Fluids**, v. 13, n. 11, p. 2676–2681, 1970. 60

_____. **Molecular gas dynamics**. New York: Oxford, 1976. 40, 43, 48, 57, 60

_____. Monte carlo simulation of gas flows. **Ann. Rev. Fluid Mech.**, v. 10, p. 11–31, 1978. 60

- _____. Rarefied gas dynamics: Monte carlo simulation in an engineering context. **AIAA**, v. 74, n. 1, p. 239–255, 1981. 45
- _____. Definition of mean free path for real gases. **Physics of Fluids**, v. 26, n. 11, p. 3222–3223, 1983.
- _____. Direct simulation of high-vorticity gas flow. **Physics of Fluids**, v. 30, n. 2, p. 364–366, 1987. 41, 60
- _____. Rarefied gas dynamics: Theoretical and computational techniques: perception of numerical method in rarefied gas dynamics. **AIAA**, v. 118, p. 374–395, 1989.
- _____. **Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows**. New York: Clarendon Press, 1994. 40, 41, 43, 48, 49, 54, 57, 60, 67
- _____. Recent advances and current challenges for dsmc. **Computers Mathematics Application**, v. 35, n. 1–2, p. 1–14, 1998.
- BIRD, G. A.; GALLIS, M. A.; TORCZYNSKI, J. R.; RADER, D. J. Accuracy and efficiency of the sophisticated direct simulation monte carlo algorithm for simulating noncontinuum gas flows. **Physics of Fluids**, v. 21, p. 1–12, 2009.
- BOBYLEV, A. V.; RJASANOW, S. Fast deterministic method of solving the boltzmann equation for hard spheres. **Eur. J. Mech. B Fluids**, v. 18, p. 869–887, 1999.
- BORGNAKKE, C.; LARSEN, P. Statistical collision model for monte carlo simulation of polyatomic gas mixture. **Journal of Computational Physics**, v. 18, p. 405–420, 1975. 53
- CABRAL, G.; REIS, P.; POLINI, R.; TITUS, E.; ALI, N.; DAVIM, J. P.; GRACIO, J. Cutting performance of time-modulated chemical vapour deposited diamond coated tool inserts during machining graphite. **Diamond Related Materials**, v. 15, p. 1753, 2006. 6
- CERCIGNANI, C. **The Boltzmann equation and its applications**. New York: Springer-Verlag, 1988. 40
- COLTRIN, M. E.; DANDY, D. S. Analysis of diamond growth in subatmospheric dc plasma-gun reactors. **Journal of Applied Physics**, v. 74, p. 5803–5820, 1993. xiv, xv, 19, 26, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 59, 68, 69

_____. Effects of temperature and filament poisoning on diamond growth in hot-filament reactors. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 5, p. 3102–3113, 1994.

CONNEL, L. L.; FLEMING, J. W.; CHU, H. N.; VESTYCK, D. J.; JENSEN, E.; BUTLER, J. E. Spatially resolved atomic hydrogen concentrations and molecular hydrogen temperature profiles in the chemical-vapor deposition of diamond. **Journal of Applied Physics**, v. 78, p. 3622, 1995. 18

CRIFO, J. F.; LUKIANOV, G. A.; RODIONOV, A. V.; KHANLAROV, G. O.; ZAKHAROV, V. V. Comparison between navier-stokes and direct monte-carlo simulations of the circumnuclear coma. **Icarus**, v. 156, p. 249–268, 2002.

CUI, J.; MA, Y.; FANG, R. Species characterization for a direct-current-biased hot filament growth of diamond using spatial resolved optical emission spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 69, p. 3170, 1996. 10

DAVIS, R. F. **Diamond Films and Coatings: Development, Properties and Applications**. New Jersey: Noyes Publications, 1993. 3, 8, 9, 26

DOLLING, G.; COWLEY, R. A. Observation of magnon-phonon interaction at short wavelengths. **Physical Review Letters**, v. 16, p. 683, 1966. 5

FERREIRA, N. G.; SILVA, L. L. G.; CORAT, E. J.; AIROLDI, V. J. T. Electrochemical characterization on semiconductors p-type cvd diamond electrodes. **Brazilian Journal of Physics**, v. 29, p. 760–763, 1999. 6

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. [S.l.]: Academic Press, 2002.

FRENKLACH, M. The role of hydrogen in vapor deposition of diamond. **Journal of Applied Physics**, v. 65, n. 12, p. 5142–5149, 1989. 20

_____. Monte-carlo simulation of hydrogen reactions with the diamond surface. **Physical Review B**, v. 45, p. 9455, 1992. 29

FRENKLACH, M.; KEMATICK, R.; HUANG, D.; HOWARD, W.; SPEAR, K. E. Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 1, p. 395–399, 1989.

FRENKLACH, M.; SPEAR, K. E. Growth-mechanism of vapor-deposited diamond. **Journal of Materials Research**, v. 3, n. 1, p. 133–140, 1988. 20, 26, 29

FRENKLACH, M.; WANG, H. Detailed surface and gas-phase chemical-kinetics of diamond deposition. **Physical Review B**, v. 43, p. 1520, 1991. 34

GARRISON, B. J.; DAWNKASKI, E. J.; SRIVASTAVA, D.; BRENNER, D. W. Molecular dynamics simulation of dimer opening on diamond (001)(2x1) surface. **Science**, v. 255, n. 5046, p. 835–838, 1992.

GAVINIER, D. B. **Estudo do Ambiente de Crescimento de Filmes Nanoestruturados de Diamante**. Tese (Doutorado) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2009. 68

GOODWIN, D. G.; GAVILLET, G. G. Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment. **Journal of Applied Physics**, v. 68, p. 6393, 1990. 18

GRACIO, J. J.; FAN, Q. H.; MADALENO, J. C. Diamond growth by chemical vapour deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, p. 1–22, 2010. xiii, 3, 4, 6, 8, 9, 12, 14, 15, 19

HAAS, B. L.; HASH, D. B.; BIRD, G. A.; III, F. E. L.; HASSAN, H. A. Rates of thermal relaxation in direct simulation monte carlo methods. **Physics of Fluids**, v. 6, n. 6, p. 2191–2201, 1994.

HARRIS, S. J. Gas-phase kinetics during diamond growth: CH_4 as-growth species. **Journal of Applied Physics**, v. 65, n. 8, p. 3044–3048, 1989. 19

_____. Mechanism for diamond growth from methyl radicals. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 23, p. 2298–2300, 1990. 29, 34

HARRIS, S. J.; BELTON, D. N. Thermochemical kinetics of a proposed mechanism for diamond growth from acetylene. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 10, p. 2615–2618, 1991. 29

_____. Diamond growth on a (100)-type step. **Thin Solid Films**, v. 212, p. 193, 1992. 34

HARRIS, S. J.; BELTON, D. N.; BLINT, R. J. Thermochemistry on the hydrogenated diamond (111) surface. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 5, p. 2654–2659, 1991. 29, 69

- HARRIS, S. J.; GOODWIN, D. G. Growth on the reconstructed diamond (100) surface. **Journal of Physics Chemistry**, v. 97, p. 23–28, 1993.
- HARRIS, S. J.; WEINER, A. M. Methyl radical and h-atom concentrations during diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 10, p. 6520–6526, 1990.
- _____. Filament-assisted diamond growth kinetics. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 3, p. 1385–1391, 1991.
- _____. Reaction kinetics on diamond: Measurement of h atom destruction rates. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 2, p. 1022–1026, 1993. 34
- HARRIS, S. J.; WEINER, A. M.; PERRY, T. A. Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth. **Applied Physics Letters**, v. 53, p. 1605, 1988. 18
- HASH, D. B.; MOSS, J. N.; HASSAN, H. A. Direct simulation of diatomic gases using the generalized hard sphere model. **Journal of Thermophysics and Heat Transfer**, v. 8, n. 4, p. 758–764, 1994. 48
- HASSAN, H. A.; HASH, D. B. A generalized hard-sphere model for monte carlo simulation. **Physics of Fluids**, A5, n. 3, p. 738–744, 1993. 48
- HIMPSEL, F. J.; KNAPP, J. A.; VECHTEN, J. A. V.; EASTMAN, D. E. Quantum photoyield of diamond(111) - stable negative-affinity emitter. **Physics Review B**, v. 20, p. 624, 1979. 6
- HSU, W. L. Mole fractions of h, ch₃, and other species during filament-assisted diamond growth. **Journal Applied Physical Letters**, v. 59, n. 12, p. 1427–1429, 1991.
- _____. Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition: Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interactions. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 7, p. 3102–3109, 1992.
- KIM, S. H.; PITTSCH, H.; BOYD, I. D. Accuracy of higher-order lattice boltzmann methods for microscale flows with finite knudsen numbers. **Journal of Computational Physics**, v. 227, p. 8655–8671, 2008.
- KOURA, K.; MATSUMOTO, H. Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law of lennard-jones potential. **Physics of Fluids**, A3, n. 10, p. 2459–2465, 1991. 48

- KOURA, K.; MATSUMOTO, H.; SHIMADA, T. A test of equivalence of the variable-hard-sphere and inverse-power-law models in the direct-simulation monte carlo method. **Phys. Fluids A**, v. 3, n. 7, p. 1835–1837, 1991.
- KULDA, J.; DORNER, B.; ROESSLI, B.; STRENER, H.; BAUER, R.; MAY, T.; KARCH, K.; PAVONE, P.; STRAUCH, D. A neutron-scattering study of the overbending of the [100]lo phonon mode in diamond. **Solid State Communications**, v. 99, p. 799, 1996. 6
- KUNC, J. A.; HASSAN, H. A.; HASH, D. B. The ghs interaction model for strong attractive potentials. **Physics of Fluids**, v. 7, n. 3, p. 1173–1175, 1995. 48
- LUMPKIN, F. E.; HAAS, B. L.; BOYD, I. D. Resolution of differences between collision number definitions in particle and continuum simulations. **Physics of Fluids**, A3, n. 9, p. 2282–2284, 1991. 53
- MANKELEVICH, Y. A.; RAKHIMOV, A. T.; SUETIN, N. V. Two-dimensional model of reactive gas flow in a diamond film cvd reactor. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 1065–1068, 1995.
- MARKS, C. M.; BURRIS, H. R.; GRUN, J.; SNAIL, K. A. Studies of turbulent oxyacetylene flames used for diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 73, p. 755, 1993. 15
- MATSUI, Y.; YUUKI, A.; SAHARA, M.; HIROSE, Y. Flame structure and diamond growth-mechanism of acetylene torch. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 28, p. 1718, 1989. 13, 15
- MATSUMOTO, H.; KOURA, K. Comparison of velocity distribution functions in an argon shock wave between experiments and monte carlo calculations for lennard-jones potential. **Physics of Fluids A**, v. 3, n. 12, p. 3038–3045, 1991.
- MATSUMOTO, S.; MATSUI, Y. Electron-microscopic observation of diamond particles grown from the vapor-phase. **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 785, 1983. 4, 9
- MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; TSUTSUMI, M.; SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 3106, 1982. 4, 9

- MAY, P. W. Diamond thin films: a 21st-century material. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 358, p. 473–495, 2000. [xiii](#), 13, 16
- MAY, P. W.; ALLAN, N. L.; ASHFOLD, M. N. R.; RICHLEY, J. C.; MANKELEVICH, Y. A. Simulations of polycrystalline cvd diamond film growth using a simplified monte carlo model. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 389–396, 2010.
- MAY, P. W.; ASHFOLD, M. N. R.; MANKELEVICH, Y. A. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 053115–1–053115–9, 2007.
- MAY, P. W.; TSANG, R. S.; ASHFOLD, M. N. R.; COLE, J. Simulations of the hot-filament diamond cvd gas-phase environment: direct comparison with experimental measurements. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 1388–1392, 1998.
- MAY, P. W.; TSANG, R. S.; ASHFOLD, M. N. R. Modelling of the gas phase chemistry during diamond cvd: the role of different hydrocarbon species. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 242–245, 1999.
- NETTO, A.; FRENKLACH, M. Kinetic monte carlo simulations of cvd diamond growth-interlay among growth, etching, and migration. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 1630–1646, 2005.
- OMEIRI, D.; DJAFRI, D. E. Transport properties in gases at high temperature and low pressure: Comparison of kinetic theory with direct simulation monte carlo. **Int. J. Thermophys.**, v. 31, p. 1111–1130, 2010.
- ORAN, E. S.; OH, C. K.; CYBYK, B. Z. Direct simulation monte carlo: Recent advances and applications. **Annu. Rev. Fluid Mech.**, v. 30, p. 403–441, 1998.
- RABITZ, H.; KRAMER, M.; DACOL, D. Sensitivity analysis in chemical kinetics. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v. 34, p. 419–461, 1983.
- REGO, C. A.; MAY, P. W.; HENDERSON, C. R.; ASHFOLD, M. N. R.; ROSSER, K. N.; EVERITT, N. M. In-situ mass spectrometric study of the gas-phase species involved in cvd of diamond as a function of filament temperature. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 770–774, 1995. 10

RUF, B.; BEHRENDT, F.; DEUTSCHMANN, O.; WARNATZ, J. Simulation of homoepitaxial growth on the diamond (100) surface using detailed reaction mechanisms. **Surface Science**, p. 602–606, 1996.

_____. Simulation of reactive flow in filament-assisted diamond growth including hydrogen surface chemistry. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 9, p. 7256–7263, 1996. 21

SALTELLI, A.; RATTO, M.; TARANTOLA, S.; CAMPOLONGO, F. Sensitivity analysis for chemical models. **Chemical Reviews**, 2004.

SCHäFER, L.; KLAGES, C. P.; MEIER, U.; KOHSE-HöINGHAUS, K. Atomic-hydrogen concentration profiles at filaments used for chemical vapor-deposition of diamond. **Applied Physics Letters**, v. 58, p. 571, 1991. 17, 18

SHEN, C.; FAN, J.; XIE, C. Statistical simulation of rarefied gas flows in micro-channels. **Journal of Computational Physics**, v. 189, p. 512–526, 2003.

SHU, C.; MAO, X.; CHEW, Y. T. Particle number per cell and scaling factor effect on accuracy of dsmc simulation of micro flows. **International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow**, v. 15, n. 8, p. 827–841, 2005. 41

SKOKOV, S.; WEINER, B.; FRENKLACH, M. Elementary reaction mechanism of diamond growth from acetylene. **Journal of Physics Chemistry**, v. 98, p. 8–11, 1994.

SPEAR, K.; DISMUKES, J. **Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology**. New York: Wiley, 1994. 3

SPITSYN, B. V.; BOUILOV, L. L.; DERYAGIN, B. V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, p. 519, 1981. 4

STEFANOV, S.; GOSPODINOV, P. Monte carlo simulation and navier-stokes finite difference calculation of unsteady-state rearefied gas flows. **Physics of Fluids**, v. 10, n. 1, p. 289–300, 1998.

STIBBE, D. T.; TENNYSON, J. Electron-h-2 scattering resonances as a function of bond length. **Journal of Physics B-atomic Molecular and Optical Physics**, v. 31, p. 815, 1998. 17

STONER, B. R.; MA, G.; WOLTER, S. D.; GLASS, J. T. Characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on silicon by invacuo surface-analysis and transmission electron-microscopy. **Physical Review B**, v. 45, p. 11067, 1992. 12

TSANG, R. S.; MAY, P. W.; COLE, J.; ASHFOLD, M. N. R. Simulations of the hot-filament diamond cvd gas-phase environment: direct comparison with experimental measurements. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 1388, 1999. 10

TSUDA, M.; NAKAJIMA, M.; OIKAWA, S. Epitaxial-growth mechanism of diamond crystal in ch₄-h₂ plasma. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, p. 5780, 1986. 20, 23

_____. The importance of the positively charged surface for the epitaxial-growth of diamonds at low-pressure. **Japanese Journal Applied Physics Part 2-Letters**, v. 26, p. L527, 1987. 20, 23

