



Este exemplar corresponde a redação final da tese
defendida por Juan Carlos A. Alcócer
e aprovada pela Comissão
Julgada em 11/11/99
Orientador

Contribuição à Modelagem Computacional de
Reatores de Deposição Química a Partir da Fase Vapor
visando o Crescimento de Diamante

Juan Carlos Alvarado Alcócer

Tese apresentada na Faculdade de Engenharia
Elétrica e de Computação da Universidade
Estadual de Campinas para a obtenção do
Título de Doutor em Engenharia Elétrica

Orientador: Prof. Dr. Vítor Baranauskas

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ioshiaki Doi

Prof. Dr. Edson Moschim

Prof. Dr. Evaldo José Corat

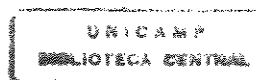
Prof. Dr. Maurício R. Baldan

Prof. Dr. Vítor Baranauskas

Ioshiaki Doi
Edson Moschim
Evaldo José Corat
Maurício R. Baldan
Vítor Baranauskas

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas

1999



20 0000 489
3AE 20000 490

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	AL 86c
V.	Ex.
TOMBO BC/	39927
PROC.	278,00
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	12/04/00
N.º CPD	

CM-00137782-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

AL86c

Alvarado Alcócer, Juan Carlos

Contribuição à modelagem computacional de reatores de deposição química a partir da fase vapor visando o crescimento de diamante / Juan Carlos Alvarado Alcócer .--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Vítor Baranauskas.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Diamante artificial. 2. Simulação (Computadores).
3. Deposição química de vapor. I. Baranauskas, Vitor. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Às minhas amadas Romilia, Siomara e Stephanie

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos aqueles, sem cuja ajuda e apoio não teria sido possível a realização deste trabalho.

Um agradecimento especial aos meus pais Sr. Juan Rafael (in memoriam) e Sra. Romilia pelo seu apoio de toda uma vida, pela luta constante para que seu filho pudesse estudar, embora eles não entendessem muito bem o que ele estava estudando.

À minha amada e maravilhosa esposa Siomara, pela ajuda e compreensão constante no dia-a-dia.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Vitor Baranauskas pelo seu constante apoio ao longo deste trabalho, pelos seus comentários, pelas suas palavras de estímulo quando necessário e por tudo o que ele fez nestes anos por mim.

Ao Prof. Dr. Augusto Cesar Redolfi pela sua ajuda no desenvolvimento do *software*. Sem essa ajuda definitivamente o trabalho não teria sido realizado.

Ao Prof. Dr. Mauricio Baldan do INPE, pelos seus conselhos e ajuda na leitura do material do presente trabalho.

À Volans Tech. pelo seu suporte na área computacional.

Aos colegas e amigos do DSIF pelo companheirismo de todos estes anos.

À Capes pelo seu apoio financeiro para a realização desta tese.

Resumo

Devido à complexidade envolvida nos processos de deposição química a partir da fase vapor (CVD) do diamante o desenvolvimento de reatores de CVD requer a utilização de modelamentos computacionais adequados. Estes modelos são de difícil implementação pois necessitam incluir os fenômenos de transporte de massa e as reações químicas envolvidas, o que requer a solução de um enorme conjunto de equações diferenciais parciais. Nesta tese é apresentado um protótipo de simulador de CVD e sua aplicação na simulação do processo de crescimento de diamante em um reator de filamento quente. O *software* inclui um bloco onde se efetuam por meio da técnica de fluxo e vorticidade a solução bi-dimensional das equações diferenciais por diferenças finitas. A interface com o usuário foi implementada utilizando o ambiente de programação DELPHI (Microsoft), de modo a permitir ao usuário, interativamente, estabelecer os perfis de temperatura, concentração dos reagentes e taxa de crescimento.

Palavras-Chave: Diamante CVD, simulação computacional, reatores de CVD, filmes de carbono.

Abstract

Owing to the complexity involved in the processes of chemical vapor deposition (CVD) the development of CVD reactors for diamond growth requires the use of appropriate computer modelling. Such models need to treat mass transport and the chemical reactions, which occur in the reactor, the solution of an enormous number of partial differential equations. In this thesis a prototype of a CVD computer simulator is presented and applied to the calculation of the process of diamond growth in a hot-filament CVD reactor. The software includes a kernel where the equations are solved by the flow and vorticity technique using finite differences. The interface with the user was implemented using the DELPHI Programming environment (Microsoft) to allow to the user to evaluate the temperature profiles, reactant concentrations and growth rate.

Key-words: Diamond CVD, computer modelling, CVD reactors, carbon films.

Sumário

Dedicatória	iii
Agradecimentos	v
Resumo/Abstract	vii
Capítulo I. Contribuição à Modelagem Computacional de Reatores de Deposição Química a Partir da Fase Vapor visando o Crescimento de Diamante.....	1
1. Introdução.....	1
2. Generalidades sobre o processo de CVD para o diamante.....	1
3. As técnicas e a complexidade do processo de CVD.....	2
4. Organização da tese.....	4
5. Referências.....	5
Capítulo II. Modelo Matemático dos reatores CVD de Filamento Quente Verticais	10
1. Introdução	10
2. Equações que descrevem o fluxo do gás e o campo de temperatura	11
2.1. Equação de continuidade	12
2.2. Equações de Navier-Stokes	13
2.3. Conservação da energia	14
2.4. Equação de equilíbrio das espécies químicas.....	15
3. Condições de Contorno.....	16
4. Método para a solução numérica	18
4.1. Equações	18
4.2. Aproximação da função de fluxo e a vorticidade	19
4.3. Discretização para a resolução das equações	21
5. Sumário.....	24
6. Referências.....	24
Capítulo III. Modelagem das reações químicas.....	26
1. Introdução.....	26
2. A fase gasosa.....	27
3. O hidrogênio atômico.....	28
3.1. Mecanismos de produção de hidrogênio atômico.....	28
3.2. Mecanismos de destruição do hidrogênio atômico.....	29
4. Química dos hidrocarbonetos.....	31
5. Taxa de crescimento do diamante.....	32
6. Mecanismos de reação na superfície	33

6.1. Adição à superfície (111)	33
6.2. Adição à superfície (100)	33
6.3. Adição à superfície (110)	39
7. Referências.....	39
 Capítulo IV. Descrição do software e da interface desenvolvidos para a análise do crescimento de filmes de diamante CVD.....	42
1. Introdução.....	42
2. Descrição do “Reator 98”.....	43
3. O ambiente de programação “DELPHI”.....	44
4. Operação do painel da interface humano-computador desenvolvido para o Reator 98.....	45
5. Descrição das subrotinas, unidades e formas do software Reator 98	49
5.1. Formas e unidades.....	49
5.2. A unidade “uncalc.pas”.....	50
5.3. Arquivo de entrada de dados.....	53
6. Referências.....	54
 Capítulo V. Resultados de simulações.....	55
1. Introdução.....	55
2. Perfil de temperatura entre o filamento e o substrato.....	56
3. Concentração de hidrogênio atômico.....	59
4. Taxa de crescimento do filme de diamante.....	60
4.1. Efeito da concentração inicial do CH ₄	60
4.2. Efeito da temperatura.....	62
4.3. Efeito da concentração inicial do hidrogênio atômico.....	66
5. Concentrações de CH ₃ e CH ₄	68
6. Conclusões.....	69
7. Referências.....	70
 Capítulo VI. Conclusões e recomendações para futuros trabalhos.....	72
 Apêndices	
Apêndice A. O potencial de Lennard-Jones	73
Apêndice B. A viscosidade	75
Apêndice C. Capacidade calórica	76
Apêndice D. Condutividade térmica	77
Apêndice E. Coeficiente de difusão	78
Apêndice F. Tensor de esforços viscosos	80
Apêndice G. Significado físico da função de fluxo	82
Apêndice H. Conceitos Básicos do Método das Diferenças Finitas	82
Apêndice I Exemplo de um arquivo de dados para o problema HFCVD para crescimento de filmes de diamante em reatores verticais.....	87
Referências.....	89

Capítulo I

Contribuição à Modelagem Computacional de Reatores de Deposição Química a Partir da Fase Vapor visando o Crescimento de Diamante

1. Introdução.

Esta tese é dedicada a elaboração de um protótipo para a modelagem computacional do processo de deposição química a partir da fase vapor (CVD). Este protótipo pretende ser de utilização geral para modelar, no futuro, a deposição de diferentes materiais a partir de diferentes espécies químicas. Em particular apresentaremos os primeiros resultados de sua aplicação no modelamento de reatores de filamento quente para o crescimento de filmes de diamante, discutiremos as dificuldades encontradas e as perspectivas para o futuro.

2. Generalidades sobre o processo de CVD para o diamante.

A técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD) tem sido desenvolvida com muito sucesso para a deposição de materiais de interesse tecnológico que não poderiam ser depositados facilmente por outras técnicas. Na microeletrônica, por exemplo, o CVD é um processo fundamental para a deposição de materiais como silício cristalino [1-4], silício amorfo [5], silício policristalino [6-7], óxido de silício [8], nitreto de silício [9-11], tungstênio [12-16], etc., os quais, por terem ponto de fusão bastante elevados ou por sua reatividade química, não poderiam ser depositados por técnicas mais simples como a evaporação à vácuo [17-19].

Recentemente, a técnica CVD também mostrou ser viável para a deposição de filmes de diamante [20-21]. O diamante é um material com propriedades interessantíssimas. É o sólido de maior dureza, de maior condutividade térmica e de

maior condutividade sonora que existe [22-23]. Além disto é quimicamente inerte até 800°C, possui transparência para fótons desde Raios-X até o infravermelho longínquo, tem coeficiente de atrito menor que o Teflon, é resistente à degradação nuclear, etc. [24]. Estas propriedades o tornam atraente para aplicações como ferramentas de corte, dissipadores térmicos, diafragma de alto-falantes, dispositivos ópticos, dispositivos eletrônicos, etc. [22, 25].

3. As técnicas e a complexidade do processo de CVD.

A Figura I-1 esquematiza os diversos agentes atuantes no processo de CVD. Utiliza-se sempre uma superfície sólida para catalizar o processo de deposição. Esta superfície é denominada de substrato. A deposição de um elemento sólido sobre esta superfície vai depender de vários fatores, como por exemplo o fluxo dos gases regentes na direção da superfície, a difusão dos produtos e da taxa de reação química. Este fatores dependem das condições termodinâmicas, cinéticas e químicas que são impostas na operação do reator.

A excitação dos reagentes pode ser feita por diversos processos, como por exemplo, utilizando-se de lasers [26], maçaricos [27], plasmas [28-29], microondas [18, 28], fornos térmicos [18,20], de filamentos superaquecidos [18,20,30], ou de uma combinação destes [18,20,30]

Os reatores também podem ser classificados em reatores verticais, horizontais, de paredes frias, de paredes quentes, etc. [3,17,31].

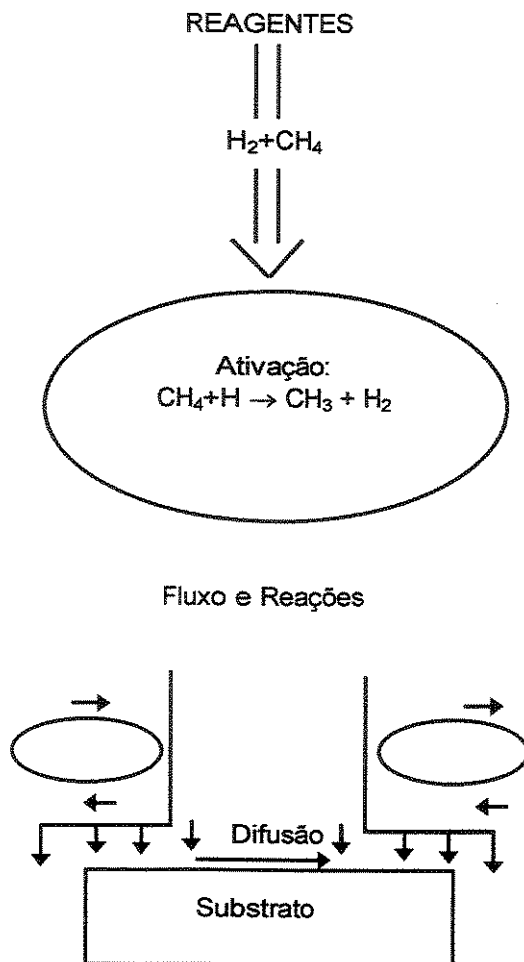


Figura I-1. Esquema básico dos principais processos envolvidos no CVD. Os reagentes são misturados e introduzidos na câmara de reação. Sofrem um processo de fragmentação em radicais no filamento aquecido (ativação) e depois fluem para a superfície sólida (substrato) onde se depositam após conseguirem passar a barreira dos produtos liberados pelas deposições anteriores [51].

As reações químicas que ocorrem durante o processo de CVD são muito complexas e algumas vezes desconhecidas [17-18,31-32]. No caso da deposição de

diamante temos um fator adicional de complexidade que é a possibilidade dos átomos de carbono depositarem-se formando ligações químicas C-C do tipo sp^2 ou do tipo sp^3 . Estas ligações preferenciais dão origem a estruturas cristalinas de grafite ou de diamante, respectivamente. Em condições de baixa pressão e temperatura média, a fase termodinamicamente mais estável é a do grafite [20,23]. Para a deposição do diamante é necessário então introduzir processos de desequilíbrio que levem a deposição do carbono preferencialmente para a forma sp^3 . Isto pode ser conseguido introduzindo-se por exemplo um outro tipo de reagente que remova preferencialmente a fase grafitica concomitantemente com a sua deposição, como por exemplo o oxigênio, fluor, etc. [33-34]. Outra técnica, mais comumente utilizada, é a de introduzir-se hidrogênio atômico em abundância [35-40]. O hidrogênio preenche as ligações de carbono livres no sólido e com isto cataliza os novos átomos que estão se depositando para formarem preferencialmente ligações sp^3 .

Os mecanismos de nucleação e crescimento do diamante também ainda não são perfeitamente conhecidos [41]. Daí a necessidade da elaboração de modelos de simulação computacional que possam auxiliar o pesquisador experimental a otimizar o seu reator, levando em conta a geometria, fluxo de gás, concentração de reagentes, etc., em função de parâmetros de crescimento como por exemplo, taxa de deposição, morfologia do depósito, etc. [12,42-50].

4. Organização da Tese.

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos, sendo este (Capítulo I) o de introdução.

O Capítulo II discute o modelamento matemático associado aos fenômenos de crescimento de filmes de diamante por CVD em reatores de filamento quente. São apresentadas as equações diferenciais principais, as condições de contorno adotadas e o método de segmentação numérica utilizado para procurar as possíveis soluções.

O Capítulo III é dedicado a apresentação das reações químicas envolvidas no processo de crescimento do diamante. Discute-se também os mecanismos envolvidos na superfície de crescimento preferencial do diamante CVD.

O Capítulo IV trata da apresentação e discussão da estrutura do software desenvolvido, apresentando o estágio atual da interface e dos diferentes elementos do programa.

O Capítulo V focaliza e discute os primeiros resultados numéricos obtidos com o protótipo de simulador de CVD. Comparamos estes resultados com os resultados experimentais existentes na literatura ou com os resultados previstos por outros programas de simulação.

O Capítulo final (Capítulo VI) apresenta as conclusões, perspectivas e propostas para futuros trabalhos.

5. Referências.

1. Comfort, J.H. and Reif, R., Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Silicon from Silane at Low Temperatures, J. Electrochem. Soc., 136-8,2386-2405 (1989).
2. Reif, R., Low Temperature Silicon Epitaxy by Plasma Enhanced CVD, Proc. 5th European Conf. on CVD, 13-19 (1985).
3. Coltrin, M., Kee, R.J., and Miller, J. A. A Mathematical Model of Silicon Chemical Vapor Deposition. J. Electrochem. Soc., 133 (6), 1206-1213 (1986).
4. Green, M.L., Brase, D. and Luftman, H., High Quality Homoepitaxial Silicon Films Deposited by Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition, J. Appl. Phys., 65 (6), 2558-2560 (1989).
5. Ichikawa, Y., Sakai, H. and Uchida, Y., Plasma CVD of Amorphous Si Alloys for Photovoltaics, Proc. 10th Int. Conf. on CVD, 967-975 (1987).
6. Yoon, H., Park, C. and Park, S., Structure and Electrical Resistivity of Low Pressure Chemical Vapor Deposited Silicon, J. Vac. Sci. Techno., A4 (6), 3095 (1986).

7. Mulder, J., Eppenga, P., Hendriks, M. and Tong, J., An Industrial LPCVD Process for in situ Phosphorus-Doped Polysilicon, J. Electrochem. Soc., **137**, 273-279 (1990).
8. Ghidini, G. and Smith, F. W., J. Electrochem. Soc, **131**, 2924 (1984).
9. Kaplan, W. and Zhang, S., Determination of Kinetic Parameters of LPCVD Processes from Batch Depositions of Stoichiometric Silicon Nitride Films, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, 381-387 (1990).
10. Marks, J., Wity, D., Short, A., Laford, W. and Nguyen, B., Properties of High Quality Nitride Films by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, 368-373 (1990).
11. Huang, K., Shie, J. S., Luo, J.J. and Chen, J.S., Thin Solid Films **151**, 145 (1987).
12. Arora, R. and Pollard, R., A Mathematical Model for Chemical Vapor Deposition Processes Influenced by Surface and Reaction Kinetics: Application to Low-Pressure Deposition of Tungsten, J. Electrochem. Soc., **138** (5), 1523-1537 (1991).
13. Tsao, K.Y. and Busta, H. H., Low Pressure CVD of Tungsten on Polycrystalline and Single Crystal Silicon via the Silicon Reduction, J. Electrochem. Soc. **131** (11), 2702-2708 (1984).
14. Kleijn, C. R., Hoogendoorn, C. J., Hosper, A., Holleman, J. and Middelhoek, J., Transport Phenomena in Tungsten LPCVD in a Single-Wafer Reactor, J. Electrochem. Soc., **138** (2), 509-517 (1991).
15. Green, M.L., Ali, Y., Boone, T., Davidson, B., Feldman, L. and Nakahara, S., The Formation and Structure of CVD W Films Produced by the Si Reduction of WF₆, J. Electrochem. Soc., **134** (9), 2285-2292 (1987).
16. Kuijlaars, K. J., Kleijn, C. R. and van den Akker, H. E. A., A detailed model for low-pressure CVD of tungsten, Thin Solid Films, **270**, 456-461 (1995).
17. Pierson, H. O., Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD), Noyes Publication, New Jersey, (1992)
18. Haubner, R. and Lux, B., Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art, Diamond and Related Materials, **2**, 1277-1294, (1993).

19. Feigerle, C. S., CVD Diamond Film Growth, Optics & Photonics News, **5**, 24-28 (1996).
20. Zhu, W., Stoner, B.R., Williams, B.E. and Glass, J.T., Growth and Characterization of Diamond Films on Nondiamond Substrates for Electronic Applications, Proc. of the IEE, **79** (5), 621-646 (1991).
21. Zhu, W., Yang, P.C. and Glas, J.T., Oriented Diamond Films Grown on Nickel Substrates, Appl. Phys. Lett., **63** (12), 1640-1642 (1993).
22. Spear, K., Diamond: Ceramic Coating of the Future, J. Amer. Ceram. Soc. **7** (2), 171-191 (1989).
23. Spitsyn, B.V., Bouilov, L.L. and Derjaguin, B.V., Vapor Growth Diamond on Diamond and other surfaces, Journal of Crystal Growth **52** , 219-226 (1981).
24. Alcocer, J. C. A., Crescimento de filmes de diamante sobre safira, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas (1994).
25. Goodwin, D. G., Scaling laws for diamond chemical-vapor depositon, I. Diamond surface chemistry. J. Appl. Phys., **74** (11), 6888-6894 (1993).
26. Baranauskas, V., Mammana, C. I. Z., Klinger, R. and Greene, J.E., Laser-induced chemical vapor deposition of polycrystalline Si from SiCl₄, Appl. Phys. Lett., **36** (11), 930-932 (1980).
27. Dandy, D.S. and Coltrin M., Models of Transport, Gas-Phase and Surface Chemistry in Diamond Chemical Vapor Deposition, Proceedings of the Fourth International Symposium on Diamond Materials, 38-43 (1995).
28. Gasworth, S. M., Model for the hydrogen atom flux developed in a microwave plasma jet under diamond synthesis conditions, Thin Solid Films, **212**, 186-192 (1992).
29. Celii, F.G., Thorsheim, H. R., Butler, J.E., Plano, L.S. and Pinneo, J. M., Detection of ground state atomic-hydrogen in a DC-plasma using 3rd-harmonic generation, J. Appl. Phys. **68**, 3814-3817 (1990).
30. Singh, J., Vellaikal, M. and Narayan, J., Laser-enhanced synthesis and processing of diamond films from liquid hydrocarbons, J. Appl. Phhys., **73** (9), 4351-4356 (1993).

31. Hitchman, M. L. and Jensen K. F., Chemical Vapor Deposition, Academic Press, California (1993).
32. Wahl, G., Hydrodynamic Description of CVD Processes., Thin Solid Films, **40**, 13-26 (1977).
33. Fox, C. A. McMaster, M. C., Hsu, W. L., Kelly, M. A. and Hagstrom, S. B., Diamond deposition from fluorinated precursors using microwave-plasma chemical vapor deposition, Appl. Phys. Lett., **67** (16), 2379-2381 (1995).
34. Sommer, M. and Smith, F.W., Effect of oxygen on filament activity in diamond chemical vapor deposition, J. Vac. Sci. Technol., **A9** (3), 1134-1139 (1991).
35. Schäfer, L., Klages, C. P., Meier, U. and Kohse-Höinghaus, K. Atomic hydrogen concentration profiles at filaments used for chemical vapor deposition of diamond, Appl. Phys. Lett., **58** (6), 571-573 (1991).
36. Tankala, K. and DebRoy, T., Modeling of the role of atomic hydrogen in heat transfer during hot filament assisted deposition of diamond, J. Appl. Phys., **72** (2), 712-718 (1992).
37. Celii, F.G., Pehrsson, P.E., Wang, H. and Butler, J.E., Infrared detection of gaseous species during the filament-assisted growth of diamond, Appl. Phys. Lett., **52** (24) , 2043-2045 (1988).
38. Celii, F.G. and Butler, J.E., Hydrogen atom detection in the filament-assisted diamond deposition environment, Appl. Phys. Lett., **54**, 1031-1033 (1989).
39. Goodwin, D. G., Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. II. Atomic hydrogen transport, J. Appl. Phys., **74** (11), 6895-6906 (1993).
40. Coltrin, M. and Dandy, D. S., Analysis of diamond growth in subatmospheric dc plasma-gun reactors, J. Appl. Phys., **74** (9), 5803-5820 (1993).
41. Simons, J. K., Duevel, R. V., Frigo, S. P. , Taylor, J. W. and Rosenberg, R. A., Synchrotron radiation studies of diamond nucleation and growth on Si, J. Appl. Phys. **76** (9), 5481-5491 (1994).
42. Durst, F., Kadinski, L. and Schäfer, M., A multigrid solver for fluid flow and mass transfer coupled with grey-body surface radiation for the numerical simulation of

- chemical vapor deposition processes, *Journal of Crystal Growth*, **146**, 202-208 (1995).
43. Holstein, W. L., Fitzjohn, K. L., Fahy, E. J., Gilmour, P. W. and Schmelzer, E. R., Mathematical Modeling of Cold-wall Channel CVD Reactors. *J. of Crystal Growth*, **94**, 131-144 (1989).
 44. Kleijn, C. R., Vand der Meer, Th. H. and Hoogendoorn, C. J., A Mathematical Model for LPCVD in a Single Wafer Reactor, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (11), 3423-3433 (1989).
 45. Kleijn, C. R., The Modeling of LPCVD in Single-Wafer Reactors as a tool for Process Optimization and Equipment Design, *Journal de Physique IV Colloque C2*, suppl. au *Journal de Physique II*, vol 1, 19-31 (1991).
 46. Kleijn, C. R., On the modelling of transport phenomena in chemical vapour deposition and its use in reactor design and process optimization, *Thin Solid Films*, **206**, 47-53 (1991).
 47. Redolfi, A. C., Contribuição à Simulação Computacional do Processo de LPCVD, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas, (1990).
 48. Kovach, C. S. and Angus, J. C., Generalized Reactor Model For Chemical Vapor Deposition of Diamond, *Diamond and Related Materials*, (1996).
 49. Spradley, L. W., Stalnaker, J. F. and Ratliff, A. W., Solution of the Three-Dimensional Navier-Stokes Equations on a Vector Processor, *AIAA Journal*. **19** (10), 1302-1308, (1981).
 50. Goodwin, D. G. and Gavillet, G., Numerical modeling of the filament-assisted diamond environment, *J. Appl. Phys.*, **68** (12), 6393-6400 (1990).
 51. Butler, J. E. and Woodin, R. L., Thin film diamond growth mechanisms, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **342**, 209-224 (1993).

Capítulo II

Modelo Matemático dos Reatores

CVD de Filamento Quente Verticais

1. Introdução

O estudo do ambiente gasoso presente no reator para crescimento de filmes finos de diamante pelo processo CVD é de grande interesse pois o conhecimento da composição do gás no substrato pode fornecer uma melhor compreensão do mecanismo de formação do filme [1-3]. Com a ajuda de um modelo numérico deste meio gasoso, pode-se obter informações difíceis de se medir somente com experiências. Isto faz da simulação computacional do processo de crescimento de diamante um importante complemento às pesquisas experimentais, como tem sido demonstrado no caso da deposição de silício a partir da silana [4-6], e da deposição de tungstênio [7].

Para se obter um modelo preciso, o processo precisa ser descrito através de um conjunto de equações diferenciais parciais, não lineares, acopladas e com condições de contorno adequadas para os parâmetros de velocidade, temperatura e concentração das espécies químicas, incluindo o transporte convectivo e difusivo, juntamente com um mecanismo detalhado das reações. As condições de contorno estão relacionadas com a geometria do reator. O modelo também deve descrever um formalismo para a cinética de superfície, incluindo fenômenos tais como adsorção, desorção, reações de remoção e deposição [5, 8]. Focalizamos o presente trabalho no modelamento de um reator de CVD ativado por filamento quente (HFCVD) vertical, onde os gases reagentes são ativados por um filamento quente.

O nosso modelo foi desenvolvido para um reator vertical de somente um substrato. Para associar as equações diferenciais fizeram-se algumas hipóteses simplificadoras. O reator foi modelado bidimensionalmente (coordenadas cartesianas x e y).

A primeira hipótese proposta é de que há uma condição laminar para o fluxo de gás. Isto é razoável já que em geral para os sistemas CVD o número de Reynolds está no intervalo de 1 a 100, i.e., longe dos valores em que se poderia esperar um fluxo turbulento. A força de convecção que acontece no processo CVD também tem um efeito estabilizador, evitando o movimento turbulento mesmo para números de Reynolds elevados.

A segunda hipótese é considerar uma situação estacionária. Isto é possível se o tempo associado com efeitos transitórios durante a deposição, como por exemplo uma perturbação no perfil de temperatura do reator, é pequeno se comparado com o tempo total de deposição. Como os tempos para difusão e convecção na maioria dos reatores CVD são pequenos (por exemplo no caso do hidrogênio, como veremos no Capítulo III, as reações têm um tempo típico de 1 s) se comparadas com aquelas do crescimento do filme pode-se supor que na maioria dos casos existem condições de fluxo de estado quase estacionário. Poderíamos ainda nos perguntar se o tempo para atingir o equilíbrio seria suficientemente significativo para influir na condição de problema estacionário. Modelamentos feitos pelo método de Monte Carlo demonstraram que o tempo para se atingir o equilíbrio num reator CVD é muito pequeno, da ordem de 10^{-8} s [9-12] e portanto não afetará a aproximação de fluxo estacionário.

A terceira hipótese é que os gases são ideais e que a aproximação do contínuo é válida. Esta última consideração é válida se consideramos pressões baixas onde o livre caminho médio das moléculas é de alguns milímetros.

As três hipóteses anteriores e outras que se farão no momento oportuno permitem reduzir a quantidade das equações de transporte, conforme veremos na seção seguinte.

2. Equações que descrevem o fluxo do gás e o campo de temperatura

As equações fundamentais que descrevem o fluxo médio de gás no reator de HFCVD para o crescimento de filmes de diamante provem da dinâmica dos fluidos. Baseiam-se nas seguintes leis de conservação:

- 1) Conservação de massa
- 2) Conservação do momento
- 3) Conservação da energia

Além destas, no nosso caso, dada a importância das reações químicas que ocorrem na fase gasosa, deve ser considerada também a lei da conservação de espécies químicas.

A equação que resulta da aplicação da lei de conservação de massa em um fluido denomina-se equação de continuidade. A lei da conservação do momento, que é simplesmente a segunda lei de Newton, quando aplicada a um fluido fornece como resultado uma equação vetorial denominada equação de Navier-Stokes, que em duas dimensões divide-se em um conjunto de duas equações. A lei da conservação da energia é idêntica à primeira lei da termodinâmica e a equação resultante da sua aplicação a um fluido denomina-se a equação da energia. A equação que usamos no presente trabalho é um pouco diferente da tradicional, já que estamos considerando também a conservação da energia para as espécies químicas presentes no reator (ver as equações 2.3 e 2.4 mais adiante). Além destas equações, desenvolvidas a partir de leis universais, é necessário o estabelecimento de relações entre as propriedades do fluxo para se completar o sistema de equações. Um exemplo destas relações é a equação de estado que relaciona as variáveis termodinâmicas de pressão (P), densidade (ρ) e temperatura (T). No presente trabalho vamos supor que o fluido é incompressível, i.e. que a densidade é constante. Esta aproximação para um gás pode ser feita unicamente se a velocidade de escoamento é pequena em relação à velocidade do som no fluido, ou seja, para números de mach (M) pequenos ($M < 0.3$). Isto permitirá a simplificação dos cálculos a serem realizados sem prejuízo dos resultados visto que no reator de HFC-VD os fluxos são bastante baixos.

Para um fluxo estacionário, i.e., as variáveis são independentes do tempo, o sistema CVD encontra-se descrito por um conjunto de equações diferenciais parciais cuja forma é conhecida e encontrada na literatura [13-15] conforme vamos descrever nos próximos sub-itens.

2.1. Equação de continuidade

A lei de conservação de massa aplicada a um fluido que passa através de um volume de controle fixo infinitesimal conduz à equação de continuidade. Como estamos considerando o caso estacionário, pode ser expressa por:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (2-1)$$

onde ρ é a densidade da mistura gasosa e $\vec{v}$ é a velocidade das partículas na fase gasosa, cujas componentes são u e v nos eixos x e y , respectivamente. Esta divergência representa o fluxo de massa que passa pelo elemento de volume.

A equação (2-1) fornece a pressão local P através da equação de estado, pois

$$p = \frac{PM}{RT} \quad (2-2)$$

onde M representa a massa molecular, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta em Kelvin.

2.2. Equações de Navier-Stokes

A Segunda Lei de Newton aplicada a um fluido que passa por um volume infinitesimal fixo de controle conduz à equação do equilíbrio do momentum e permite encontrar as componentes da velocidade. Podemos representar esta equação, no caso de um fluido incompressível, pela relação:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = \nabla \cdot \vec{\tau} - \nabla P \quad (2-3)$$

O termo à esquerda da equação 2.3 representa a taxa de perda de momentum por convecção (por unidade de volume) através da unidade de superfície. Nota-se que o termo $\rho \vec{v} \vec{v}$ é um tensor e assim $\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v})$ não é simplesmente uma divergência. O primeiro termo da equação 2.3 à direita da igualdade representa as forças superficiais por unidade de volume. Estas forças são aplicadas por esforços externos ao elemento de fluido. Esses esforços consistem de esforços normais e esforços cortantes e estão representados pelo tensor de esforços viscosos $\vec{\tau}$. Uma análise mais detalhada dos termos matemáticos envolvidos na equação 2.3 é apresentada no Apêndice F.

O tensor $\vec{\tau}$ de esforços viscosos, apresenta as suas componentes em duas dimensões como [13,15]

$$\tau_{xx} = \frac{2}{3}\mu \left(2\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} \right) \quad (2-4)$$

$$\tau_{yy} = \frac{2}{3}\mu \left(2\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad (2-5)$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \quad (2-6)$$

onde μ é a viscosidade da mistura gasosa.

As aproximações que foram feitas podem ser inadequadas para o caso de um fluido não isotérmico ou para um líquido cuja viscosidade dependa muito da temperatura. No entanto a viscosidade dos gases depende moderadamente da temperatura o que permite considerar esta aproximação boa para o fluxo de um gás incompressível.

2.3. Conservação da energia

Quando a primeira lei da termodinâmica é aplicada à passagem de um fluido através de um volume de controle fixo e infinitesimal, obtém-se a equação da energia. Em nosso caso, devido às aproximações previamente mencionadas e considerando a capacidade calórica da mistura gasosa c_p e a condutividade térmica da mistura gasosa k como sendo constantes, pode ser escrita como

$$\bar{v} \cdot (c_p \bar{\nabla} T) = \bar{\nabla} \cdot (k \bar{\nabla} T) - A \quad (2-7)$$

A equação (2-7) define a temperatura T do sistema. O termo A que aparece na equação é a contribuição das espécies químicas à energia do sistema. Este termo pode ser expresso como

$$A = \sum_{i=1}^S \left[\bar{j}_i \cdot \bar{\nabla} \bar{H}_i + \bar{H}_i \sum_{j=1}^{n^g} v_{ij}^g M_i R_j^g \right] \quad (2-8)$$

onde $\bar{j}_i$ é o fluxo de gás, $\bar{H}_i$ é a entalpia molar da espécie i , v_{ij}^g é o coeficiente estequiométrico, R_j^g é a constante cinética da reação j da fase gasosa, S o número total

de espécies químicas, n^g o número de reações da fase gasosa e M_i é a massa molecular da espécie i .

Na superfície de crescimento, temos uma expressão similar à equação (2-7) só que no termo A da expressão (2-8) teríamos que considerar as n^s reações na superfície no lugar das n^g reações na fase gasosa.

2.4. Equação de equilíbrio de espécies químicas

O equilíbrio de espécies químicas consiste em uma contribuição da difusão, da convecção e da perda e/ou produção das espécies nas n^g reações em fase gasosa. A equação que representa esse equilíbrio pode ser expressa por:

$$\bar{\nabla} \cdot (\rho \bar{\nabla} \omega_i) = -\bar{\nabla} \cdot \bar{j}_i + \sum_{j=1}^{n^g} \nu_{ij}^g M_i R_j^g \quad (2-9)$$

onde ω_i representa a fração de massa da espécie i . O fluxo de difusão $\bar{j}_i$ combina a difusão ordinária (devida aos gradientes da concentração, $\bar{j}_i^c$) com a difusão térmica ou difusão de Soret (gradiente térmico, $\bar{j}_i^T$). Assim temos

$$\bar{j}_i = \bar{j}_i^c + \bar{j}_i^T \quad (2-10)$$

Na superfície de crescimento temos uma expressão similar à da equação (2-9) com a consideração neste caso das n^s reações superficiais no lugar das n^g reações na fase gasosa.

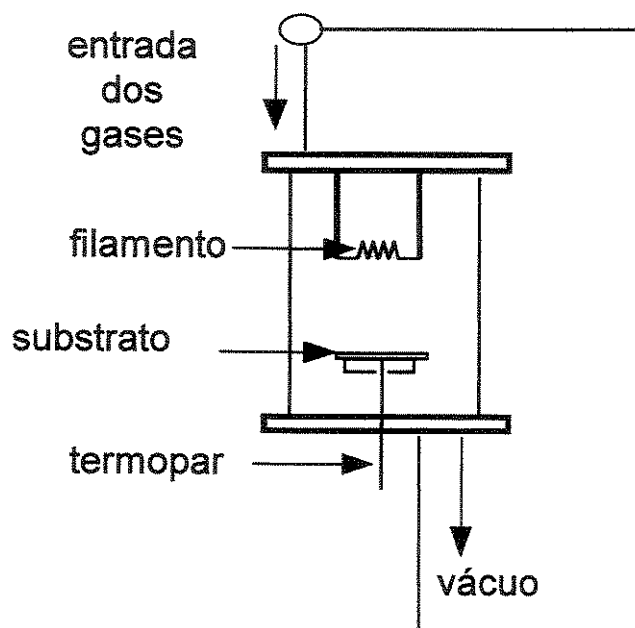


Figura II.1 Representação esquemática do equipamento HFCVD para crescimento de filmes de diamante.

3. Condições de Contorno

Para que o conjunto de equações possa ser bem formulado é preciso que sejam especificadas as condições de contorno para a temperatura, para as componentes da velocidade e para as concentrações das espécies. Além disso deve-se especificar a pressão em algum ponto. A Figura II.1 mostra o esquema de um reator de HFCVD. As condições de contorno devem ser especificadas na entrada e na saída dos gases, nas paredes, nos possíveis eixos de simetria (o que simplifica a solução) e na superfície do substrato. As cinco áreas nas quais especificam-se as condições de contorno do problema são indicadas na Figura II.2.

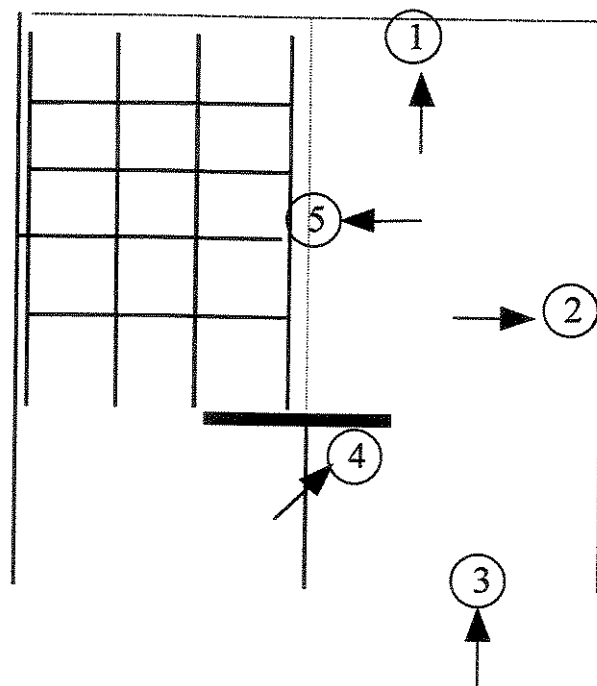


Figura II.2 Regiões de interesse para o estabelecimento das condições de contorno para o reator HFCVD.

As regiões indicadas com os números de 1 até 5 na Figura II.2 correspondem respectivamente a: (1) região imediatamente depois do filamento, (2) parede do reator, (3) saída dos gases, (4) substrato e (5) eixo de simetria.

Na Tabela II.1 apresenta-se as condições de contorno por região de interesse.

Tabela (II.1) Condições de contorno do reator HFCVD nas regiões (1) imediatamente embaixo do filamento, (2) na parede do reator, (3) na saída dos gases, (4) no substrato e (5) no eixo de simetria.

Região	1	2	3	4	5
Condições de contorno	$T = T_f$	$T = T_p$	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$	$T = T_s$	$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$
	$u = u_{in}$	$u = 0$	$\frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0$	$u = 0$	$u = 0$
	$v = 0$	$v = 0$	$u = 0$	$v = \frac{M}{\rho}$	$\frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0$
	$\omega_j = \omega_{jin}$	$j_{jx}^C + j_{jx}^T = 0$	$\frac{\partial \omega_j}{\partial y} = 0$	$\rho \omega_j v + j_{jy}^C + j_{jy}^T = M_j$	$\frac{\partial \omega_j}{\partial x} = 0$

4. Método para a solução numérica.

4.1 Equações

A modelagem do HFCVD será feita bidimensionalmente, a baixa pressão e supondo que o fluido seja incompressível, com densidade, capacidade calórica e condutividade térmica constantes. Com estas aproximações as equações para o reator podem ser escritas como segue:

a) Equação de continuidade:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad (2-11)$$

b) Equações de Navier Stokes:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} \quad (2-12a)$$

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial y} = \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} \quad (2-12b)$$

c) Equação de conservação da energia

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\rho C_p T u - k \frac{T}{x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho C_p T v - k \frac{T}{y} \right) = - \sum_{i=1}^s \left[\bar{j}_i \cdot \bar{\nabla} \bar{H}_i + \bar{H}_i \sum_{j=1}^{n^g} v_{ij}^g M_i R_j^g \right] \quad (2-13)$$

d) Equação de conservação das espécies químicas

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho u \omega_j + j_{jx}) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v \omega_j + j_{jy}) = \sum_{j=1}^{n^g} v_{ij}^g M_i R_j^g \quad (2-14)$$

4.2. Aproximação da função de fluxo e de vorticidade

Uma das técnicas mais utilizadas para resolver o problema em duas dimensões das equações de Navier-Stokes para um fluido incompressível é a aproximação da função de fluxo e de vorticidade [14-18]. Nesta aproximação a equação de continuidade pode ser eliminada, sendo preciso para isto, definir a função de fluxo como

$$u = \frac{\partial \Psi}{\partial y} \quad (2-15a)$$

$$v = - \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (2-15b)$$

Desta forma a equação de continuidade não precisa ser resolvida e o número de variáveis dependentes reduz-se em uma já que no lugar das velocidades só teremos que resolver as equações para a nova função definida em (2-15a) e (2-15b). A desvantagem é que as derivadas da velocidade das demais equações, quando fazemos a substituição da equação (2-15a) e (2-15b) nas diferentes equações do modelo, resultam em derivadas de ordem maior que um. Uma descrição mais detalhada do significado físico da função de fluxo é apresentada no Apêndice G.

Define-se a vorticidade como:

$$\vec{\xi} = \nabla \times \vec{v} \quad (2-16)$$

onde $\vec{\xi}$ equivale a duas vezes a velocidade angular das partículas do fluido. O módulo do vetor vorticidade pode ser escrito como:

$$\xi = |\vec{\xi}| = \nabla \times \vec{v} \quad (2-17)$$

ou seja

$$\xi = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \quad (2-18)$$

Usando-se estas duas novas variáveis, as duas equações de Navier-Stokes podem ser combinadas (pela eliminação da pressão), obtendo-se a seguinte equação [13,16]

$$u \frac{\partial \xi}{\partial x} + v \frac{\partial \xi}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right) \quad (2-19)$$

Esta equação é conhecida como a equação de transporte da vorticidade. Uma equação extra envolvendo as duas novas variáveis dependentes ξ e ψ é obtida ao se substituir a equação (2-5) na equação (2-8), resultando na seguinte equação de Poisson

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = -\xi \quad (2-20)$$

Como resultado da mudança de variáveis as equações (2-13) e (2-14) transformam-se em:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(e C_p T \frac{\partial \Psi}{\partial y} - k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(e C_p T \frac{\partial \Psi}{\partial x} - k \frac{\partial T}{\partial y} \right) = - \sum_{i=1}^s \left[\vec{j}_i \cdot \vec{\nabla} \bar{H}_i + \bar{H}_i \sum_{j=1}^{n^g} v_{ij}^g M_i R_j^g \right] \quad (2-21)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\omega_j \frac{\partial \Psi}{\partial x} + j_{jx} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\omega_j \frac{\partial \Psi}{\partial y} + j_{jy} \right) = \sum_{j=1}^{n^g} v_{ij}^g M_i R_j^g \quad (2-22)$$

onde

$$j_{ix} = D_j \frac{\partial \omega_j}{\partial x} + D_j^T \frac{\partial (\ln T)}{\partial x} \quad (2-23a)$$

$$j_{iy} = D_j \frac{\partial \omega_j}{\partial y} + D_j^T \frac{\partial (\ln T)}{\partial y} \quad (2-23b)$$

e D_j é o coeficiente de difusão e D_j^T é o coeficiente de difusão térmica.

As novas condições de contorno, considerando as novas variáveis, estão apresentadas na Tabela II.2.

Tabela (II.2) Condições de contorno do HFCVD nas regiões (1) imediatamente embaixo do filamento, (2) na parede do reator, (3) na saída dos gases, (4) no substrato e (5) no eixo de simetria considerando-se a nova variável Ψ .					
região	1	2	3	4	5
condições de contorno	$T = T_f$	$T = T_p$	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$	$T = T_s$	$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$
	$u = u_{in}$	$\frac{\partial \psi}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} = 0$	$\frac{\partial \psi}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial \psi}{\partial y} = 0$
	$\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial \psi}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{M}{\rho}$	$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} = 0$
	$\omega_j = \omega_{jin}$	$j_{jx}^C + j_{jx}^T = 0$	$\frac{\partial \omega_j}{\partial y} = 0$	$\rho \omega_j v + j_{jy}^C + j_{jy}^T = M_j$	$\frac{\partial \omega_j}{\partial x} = 0$

4.3 Discretização para a resolução das equações

O conjunto de equações diferenciais apresentado nas equações 2-17 a 2-22 pode ser resolvido usando-se o método de diferenças finitas [16-20]. Para uma breve descrição deste método o leitor pode consultar o Apêndice H. As equações foram discretizadas em uma grade uniforme e quadrada conforme mostrado na Figura II.3. Na Figura II.3 os pontos N, S, E, W, SE, SW, NW, NE significam os pontos mais próximos ao ponto i . As letras indicam as direções cardinais (norte, sul, leste, ...etc.).

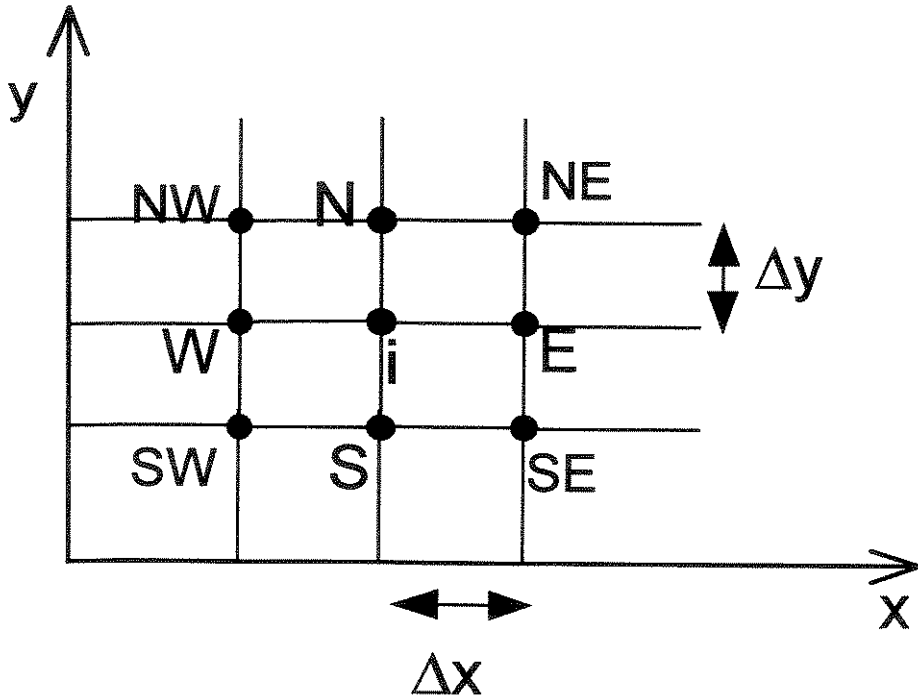


Figura II.3. Representação esquemática da grade de discretização usada no problema HFCVD para o modelamento do crescimento de filmes de diamante.

As aproximações usadas para descrever as derivadas de uma função f qualquer (que no nosso problema pode representar a temperatura, a concentração das espécies químicas, etc.) expressas em termos dos pontos definidos anteriormente são:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_E - f_W}{2\Delta x} \quad (2-24)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{f_N - f_S}{2\Delta y} \quad (2-25)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f_E - 2f_i + f_W}{\Delta x^2} \quad (2-26)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = \frac{f_N - 2f_i + f_s}{\Delta y^2} \quad (2-27)$$

As equações devem ser resolvidas iterativamente até que a diferença entre os valores de uma iteração e aqueles da iteração anterior sejam suficientemente pequenos. O procedimento para resolver as equações é o seguinte:

1) Especificam-se valores iniciais para ξ e ψ .

Para se fazer isto é preciso usar um valor inicial da velocidade. No presente caso estamos supondo como sendo nulo na componente horizontal. Na componente vertical, o valor inicial da velocidade v_0 é feito com o uso da relação:

$$v_0 = (i_{\text{tot}} P_{\text{std}})/(PS) \quad (2-28)$$

onde i_{tot} é o fluxo de entrada dos gases no reator, P é a pressão no reator, P_{std} é a pressão padrão (760) torr e S é a área da entrada de gases no reator [18].

Podemos opcionalmente utilizar uma velocidade de entrada conhecida ou medida experimentalmente, dependendo do tipo de experimento a ser realizado.

b) A equação de transporte da vorticidade é resolvida para ξ em todos os pontos da grade.

c) Faz-se uma iteração para encontrar novos valores de ψ em todos os pontos. Para isto resolve-se a equação de Poisson com os novos valores de ξ nos pontos da grade.

d) Encontram-se os valores das componentes da velocidade u e v .

e) Calculam-se os valores de T e ω_i .

f) Determinam-se os valores de ξ nas fronteiras.

g) Volta-se ao passo (b) se a condição de convergência não foi atingida.

No final dos passos anteriores encontra-se os valores para T e ω_i em cada ponto da grade.

O critério de convergência usado neste trabalho foi:

$$\frac{\psi_N - \psi_{N-1}}{\psi_{N-1}} \leq 10^{-3} \quad (2-29)$$

onde os índices das funções ψ representam as iterações N e $(N-1)$.

5. Sumário

Tendo apresentado neste capítulo as principais equações diferenciais, as condições de contorno adotadas e o método de segmentação numérica utilizado passamos a seguir para o próximo capítulo onde discutiremos as reações químicas envolvidas e os mecanismos de superfície envolvidos no crescimento do diamante CVD.

6. Referências.

1. Goodwin, D. G and Gavillet, G. G., Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment, *J. Appl. Phys.*, **68** (12), 6393-6400 (1990).
2. Harris, S. J. and Belton, D. N., Thermochemical Kinetics of a Proposed Mechanism for Diamond Growth from Acetylene, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (10), 2615-2618 (1991).
3. Harris, S. J., Weiner, A. M. and Perry, T.A., Filament-assisted diamond growth kinetics, *J. Appl. Phys.*, **70** (3), 1385-1391 (1991).
4. Kleijn, C. R., Vand der Meer, Th. H. and Hoogendoorn, C. J., A Mathematical Model for LPCVD in a Single Wafer Reactor, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (11), 3423-3433 (1989).
5. Oh, I., Takoudis, C. G. and Neudeck, G.W., Mathematical Modeling of Epitaxial Silicon Growth in Pancake Chemical Vapor Deposition Reactors, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (2), 554-567, (1991).
6. Redolfi, A. C., Contribuição à Simulação Computacional do Processo de LPCVD. Tese de Mestrado da Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas (1990).
7. Kuijlaars, K. J., Kleijn, C. R. and van den Akker, H. E. A., A detailed model for low-pressure CVD of tungsten, *Thin Solid films*, **270**, 456-461 (1995).
8. Coltrin, M., Kee, R.J., and Rupley, F.M., Surface Chemkin: A General Formalism and Software for Analyzing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Gas-Surface Interface, *International Journal of Chemical Kinetics*, **23**, 1111-1128 (1991).
9. Amstalden J.F, Maizza G. e Santos R.G., Simulação de reações gasosas em atmosferas de tratamento termoquímico utilizado o método DSMC, 13º CBECIMAT

- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Curitiba, PR, dezembro, (1998).
10. Amstalden J.F. e Santos R.G., Simulação de reações gasosas: atmosferas de tratamento termoquímico e deposição de filmes finos, *Metalurgia & Materiais*, v 54, n.481, p. 526-530, outubro, (1998).
 11. Amstalden J.F., Santos R.G., Maizza G. and DeBenedetti B., Monte carlo simulations in carbon-based film growth modelling, 4th International Congress of Heat Treatment, Florence, Italy, october, (1998).
 12. Amstaldem, J.F., Maizza, G. e Santos, R.G., Aplicação do Método DSMC na simulação de reações químicas em atmosferas de tratamento termoquímico, 53º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, Brasil, setembro, (1998).
 13. Anderson, D. A., Tannehill, J. C. and R. H. Pletcher., *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, (1984).
 14. Isachenko, V, Osipova,V, and Sukomel, A., *Heat Transfer*, Mir Publishers, Moscow, (1969).
 15. Wirz,H.J, and Smolderen, J.J., *Numerical Methods in Fluid Dynamics*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, (1978).
 16. Jaluria, Y. and Torrance, K.E., *Computational Heat Transfer*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, (1986).
 17. Minkowycz, W.J., Sparrow,E.M., Schneider, G.E. and Pletcher, R.H., *Handbook of Numerical Heat Transfer*, John Wiley & Sons, Inc. USA, (1988).
 18. Wahl, G., Hydrodynamic Description of CVD Processes, *Thin Solid Films*, **40**, 13-26 (1977).
 19. Patankar, S.V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw-Hill Book Company, New York, (1980).
 20. Samarski, A. and Andréev, V., *Méthodes aux différences pour equations elliptiques*. Editions Mir, Moscou, (1978).

Capítulo III

Modelagem das Reações Químicas

1. Introdução.

Para compreender o processo de crescimento de diamante por CVD é preciso primeiro caracterizar o meio químico ao qual o filme é exposto durante o crescimento. Muitos processos de CVD não levam em consideração o meio químico, pois a baixa pressão pode-se desprezar a fase gasosa química, como por exemplo, na deposição de polisilício CVD a baixa pressão [1]. No caso do diamante é preciso salientar a existência de radicais livres os quais desempenham um papel fundamental no processo de crescimento, tais como o hidrogênio atômico. A presença destes radicais livres estabelece a fase gasosa química como parte principal do diamante CVD pois quando a mistura inicial é só de CH_4 e H_2 , a superfície de crescimento (substrato) recebe uma grande mistura de radicais, de moléculas e em alguns casos de íons.

Há muitos estudos da química da fase gasosa para o processo de crescimento de filmes de diamante CVD [2-10]. A maioria destes estudos, sejam experimentais ou computacionais, tem focalizado sistemas a baixa pressão (tipicamente entre 20 e 30 Torr) e temperaturas de substrato entre 1000 K e 1200 K com uma composição inicial de 1% ou menor de metano em hidrogênio. Com estes parâmetros de crescimento tem-se obtido taxas de crescimento de aproximadamente $1 \mu\text{mh}^{-1}$. As condições de crescimento são diversas mas tem-se verificado que é possível a obtenção de filmes de diamante, podendo-se fazer comparações entre os resultados dos diferentes laboratórios. No presente trabalho será considerado um sistema a baixa pressão com uma quantidade inicial de 1% ou menor de metano. Serão apresentados resultados computacionais para concentrações maiores com o objetivo de comparação.

O objetivo deste Capítulo é fazer uma revisão dos fenômenos químicos mais importantes do meio de crescimento do diamante CVD, sendo apresentados alguns aspectos fundamentais tais como a química gasosa do hidrogênio molecular (H_2), do hidrogênio atômico (H), assim como dos principais hidrocarbonetos e o seu papel no crescimento, mostrando para isto os fatos conhecidos sobre as principais espécies químicas que contribuem para o crescimento do diamante. Também se discute a química da superfície de crescimento.

2. A fase gasosa.

Os mecanismos da fase gasosa mais usados para a modelagem de reatores de filamento quente apresentam um número elevado de reações químicas [11-12]. Isto dificulta a análise da fase gasosa em reatores CVD, pois as equações de conservação da energia e de conservação de espécies químicas (apresentadas no Capítulo II deste trabalho), são grandemente dependentes das espécies e das reações químicas. Visando a simplificação do modelo, Wang e Frenklach [13] desenvolveram um método de redução para mecanismos de reação usado com sucesso por vários pesquisadores [10,14] visando diminuir o número de reações, no caso do crescimento de filmes de diamante por CVD. Na Tabela III.1 estão apresentadas as reações químicas da fase gasosa para crescimento de diamante CVD consideradas neste trabalho. Estamos supondo que as constantes cinéticas (k_i) para as reações apresentadas obedecem à Lei de Arrhenius:

$$k_i = A_i T^m \exp \left(\frac{-E_i}{RT} \right) \quad (3-1)$$

onde A_i é uma constante cujas unidades estão dadas em termos de moles, centímetros cúbicos e segundos. E_i denomina-se energia de ativação. R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Tabela III.1. Reações químicas na fase gasosa e as suas respectivas constantes cinéticas.

As unidades de pressão (P) e temperatura (T) são Torr e Kelvin respectivamente.

Reação química	Constante cinética k_i ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
R1) $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	$9,2 \cdot 10^{16} \text{ T}^{-0,6}$
R2) $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$2,2 \cdot 10^4 \text{ T}^3 \exp (8,75 \cdot 10^3 \text{ T}^{-1})$
R3) $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	$1,09 \cdot 10^3 \text{ T}^3 \exp (8,75 \cdot 10^3 \text{ T}^{-1})$
R4) $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$	$6,0 \cdot 10^{16} \text{ T}^{-1}$

3. O hidrogênio atômico.

O hidrogênio atômico é considerado como o radical mais influente na melhora da qualidade e na taxa de crescimento do filme de diamante. Tem-se realizado muitos estudos para compreender os mecanismos de produção, de perda e os perfis de concentração do hidrogênio atômico. A seguir apresentaremos um breve resumo destes mecanismos.

3.1. Mecanismos de produção do hidrogênio atômico.

No sistema de filamento quente o hidrogênio atômico é produzido mediante a decomposição térmica do hidrogênio molecular na superfície do filamento. O hidrogênio atômico se difunde rapidamente a partir do filamento. No Capítulo V apresentaremos os resultados das nossas simulações para o perfil das concentrações do hidrogênio atômico a partir do filamento. A reação para a produção do hidrogênio atômico é a reação reversa da primeira reação apresentada na Tabela 3.1 (R1). Esta reação é representada por



a constante cinética da reação é dada por

$$k_{-1} = 1,85 \cdot 10^6 \exp(-5,4 \cdot 10^4 T^{-1}) \quad (3-3)$$

Esta constante foi calculada por Kovach e Angus [10] a partir das tabelas JANAF [15].

O mecanismo de produção do hidrogênio a baixa pressão não está ainda totalmente entendido devido ao fato de que para a descrição completa do problema é preciso a compreensão completa da distribuição de energia dos elétrons próximos à superfície do filamento.

3.2. Mecanismos de destruição do hidrogênio atômico.

O nível contínuo de hidrogênio atômico no reator determina-se mediante um balanço entre a taxa de produção dos átomos de H e sua taxa de recombinação. Na fase gasosa, segundo o modelo que estamos apresentando, as reações R1, R2 e R4 contribuem para a destruição do hidrogênio atômico. Para as condições típicas do processo CVD a recombinação do hidrogênio é um mecanismo lento, sendo possível para os átomos de H se difundirem até o substrato antes de se recombinar na fase gasosa. A difusão do H em H₂ é inversamente proporcional à pressão, e dada por [16]:

$$D_{H,H_2} = \frac{21349}{P} \quad (3.4)$$

onde o coeficiente de difusão é expresso em cm² s⁻¹. A constante (21349) foi estimada da teoria cinética dos gases usando-se o modelo de esferas sólidas. A reação R1 apresenta um tempo característico de 1 s [17-19]. Usando um valor para o coeficiente de difusão de 1067 cm² s⁻¹ (que corresponde a uma pressão de 20 Torr) temos que para o tempo característico da reação R1 (de aproximadamente um segundo) um átomo poderia se difundir uma distância de $\sqrt{D_{H,H_2} t} = 32\text{cm}$. Já que geralmente o substrato encontra-se a uma distância de separação do filamento de alguns milímetros até uns 2 cm pode-se afirmar que os átomos de hidrogênio em um meio de H₂ poderão se difundir livremente até o substrato sem que ocorra recombinação através da reação R1.

Outro meio para se produzir a hidrogênio atômico é através das reações R2 e R3. Considerando estas reações Goodwin e Gavillet [16] apresentaram simulações numéricas reduzindo o tempo de recombinação do hidrogênio a aproximadamente 50 milissegundos para um gás composto por 0,5% de CH₄ e 99,5% de H₂. Mesmo assim teríamos uma distância de difusão de aproximadamente 7,3 cm. Por isto podemos afirmar que a recombinação do hidrogênio pode ser desprezada para condições a baixa pressão. Deve-se notar porém que o perfil do hidrogênio atômico na fase gasosa é afetado pela presença de diversos hidrocarbonetos que podem contribuir à recombinação do hidrogênio.

Já que a recombinação de átomos de hidrogênio pode ser desprezada na fase gasosa, a perda deste radical deve ocorrer principalmente no substrato ou na superfície de crescimento. As reações superficiais usadas neste trabalho estão mostradas na Tabela III.2. Pode-se calcular a perda de hidrogênio atômico na superfície de crescimento do diamante pelo coeficiente de probabilidade da reação β_i que representa a taxa de perda de H na superfície dividido pela taxa de colisões de H com a superfície. Este coeficiente tem sido estudado e medido por vários pesquisadores como por exemplo, Harris, Krasnoperov, Coltrin [17-19]. Em geral o coeficiente de probabilidade toma a forma funcional

$$\beta_i = a_i e^{-b_i/RT} \quad (3.5)$$

onde a_i é uma constante adimensional e b_i é uma constante com unidades compatíveis com a constante universal dos gases. Como β_i é definida como uma probabilidade, o seu valor deve ficar entre 0 e 1. Para o caso do hidrogênio atômico o valor do coeficiente de probabilidade é dado por [17-20]

$$\beta_H = 4,0 \cdot 10^{-4} + 1,95 \exp \left(\frac{-3025}{T} \right) \quad (3.6)$$

Na temperatura de substrato de 1200 K o cálculo do coeficiente de probabilidade fornece como resultado $\beta_H = 0,16$ que concorda bem com o valor de 0,12 medido por Harris [20] para esta temperatura.

Como o valor do coeficiente de probabilidade é alto, pode-se afirmar que o substrato é um sumidouro de átomos de hidrogênio. Também, já que a reação R5 é exotérmica por (104 kcal/mol), pode-se ver que esta reação é o meio principal para o aquecimento do substrato.

Tabela III.2. Reações químicas que ocorrem no substrato. S^- representa um sítio aberto na superfície e β_i são os coeficientes de probabilidade da reação. A unidade de temperatura (T) é o Kelvin.

Reação química	Constante cinética k_i ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	$3,64 \cdot 10^3 \beta_{\text{H}} T_s^{0,5}$
$\text{CH}_3^+ + S^- \rightarrow S - \text{CH}_3^0$	$9,42 \cdot 10^2 \beta_{\text{CH}_3} T_s^{0,5}$

4. Química dos hidrocarbonetos

As primeiras medições de hidrocarbonetos feitas durante o crescimento de diamante usaram a técnica de espectroscopia de absorção com ajuda de um laser visando detectar as espécies mais importantes no crescimento do diamante [4]. Outros pesquisadores têm realizado experiências na mesma linha [11,18]. Como resultado desses trabalhos pode-se afirmar que os únicos radicais detectáveis e importantes para o crescimento do diamante são o hidrogênio atômico (H) e o metila (CH_3). No Capítulo V apresentaremos os nossos resultados das simulações computacionais para estes radicais, assim como comparações com resultados encontrados na literatura.

A difusão de CH_3 em um meio de H_2 pode ser analisada por meio do coeficiente de difusão dado por [16]:

$$D_{CH_3, H_2} = \frac{8637}{P} \quad (3.7)$$

onde a constante 8637 foi estimada da teoria cinética dos gases usando-se o modelo da esfera. A pressão P está em Torr.

A produção de CH_3 na região de reação ocorre somente na fase gasosa mediante a reação R2 apresentada na Tabela III.1. O radical CH_3 consome-se na fase gasosa pelas reações R3 e R4 também apresentadas na Tabela III.1.

Finalmente temos que as espécies químicas têm uma condição de restrição: as frações molares na fase gasosa devem somar 1.

$$[CH_3] + [H_2] + [H] + [CH_4] = 1 \quad (3.8)$$

5. Taxa de crescimento do diamante.

Vários pesquisadores tem derivado fórmulas que relacionam a concentração das espécies ativas com a taxa de crescimento do filme de diamante [21-22]. No nosso trabalho adotamos a fórmula proposta por Angus e Evans [23] para a taxa de crescimento do diamante, a saber

$$G \propto \frac{k_b[CH_3]}{1 + k_c \frac{[CH_3]}{[H]}} \quad (3.9)$$

Onde k_b e k_c são constantes. As taxas para valores altos e baixos de $[H]$ vêm dadas por

$$G^{alto} \propto [CH_3] \quad (3.10)$$

$$G^{baixo} \propto [H] \quad (3.11)$$

Pode-se ver que no modelo aqui utilizado, a taxa de crescimento (G) do diamante é proporcional a $[CH_3]$ para altas concentrações de H e G é proporcional à $[H]$ para baixas concentrações de H. Também o nosso modelo supõe que o radical metila é a espécie principal que influencia o crescimento do filme.

6. Mecanismos de reação na superfície.

Os mecanismos das reações superficiais utilizadas no presente trabalho são uma simplificação dos mecanismos encontrados na literatura (Tabela III.2).

Vários mecanismos têm sido propostos para a adição de espécies com só um átomo de carbono na superfície (essas espécies são denominadas como C_1), também existem vários modelos para as espécies com dois átomos de carbono (denominadas como espécies C_2). No nosso trabalho estamos supondo que a espécie que domina o crescimento é o CH_3 e por isso daremos um breve resumo dos mecanismos propostos para as espécies C_1 .

A maioria dos mecanismos propostos supõe que a espécie dominante no crescimento é o CH_3 mas podem-se fazer modificações que permitem aplicar o processo a CH_2 e também ao carbono atômico C .

6.1. Adição à superfície do diamante (111).

Em um dos primeiros mecanismos de crescimento propostos por Tsuda et al. [24] supõe-se que a primeira superfície a ser recoberta por completo por uma camada de átomos de CH_3 é a superfície (111); então um íon CH_3^+ ataca três grupos metila adjacentes e numa seqüência de passos liga-se os grupos metila, conseguindo o desprendimento de três moléculas de hidrogênio molecular.

Este mecanismo confronta-se com o problema da baixa concentração de espécies CH_3^+ encontrada no ambiente de filamento quente. Também temos o problema de que três grupos metila em posições adjacentes na superfície (111) constituem uma estrutura energeticamente instável [25] e com isto pode-se afirmar que o mecanismo de Tsuda é pouco provável. Até a presente data não foi proposto nenhum outro mecanismo para colocar o radical metila (ou qualquer outra espécie tipo C_1) na superfície (111).

6.2. Adição à superfície do diamante (100).

Na superfície (100) a adição de somente um átomo de carbono dá origem à formação de duas ligações na superfície. Na Figura III.1 pode-se ver a imagem de

microscopia eletrônica de um filme policristalino de diamante crescido preferencialmente na direção da superfície (100). Em geral a superfície (100) apresenta menos rugosidade e também apresenta uma baixa densidade de defeitos. Por estas razões esta superfície tem recebido muita atenção teórica.

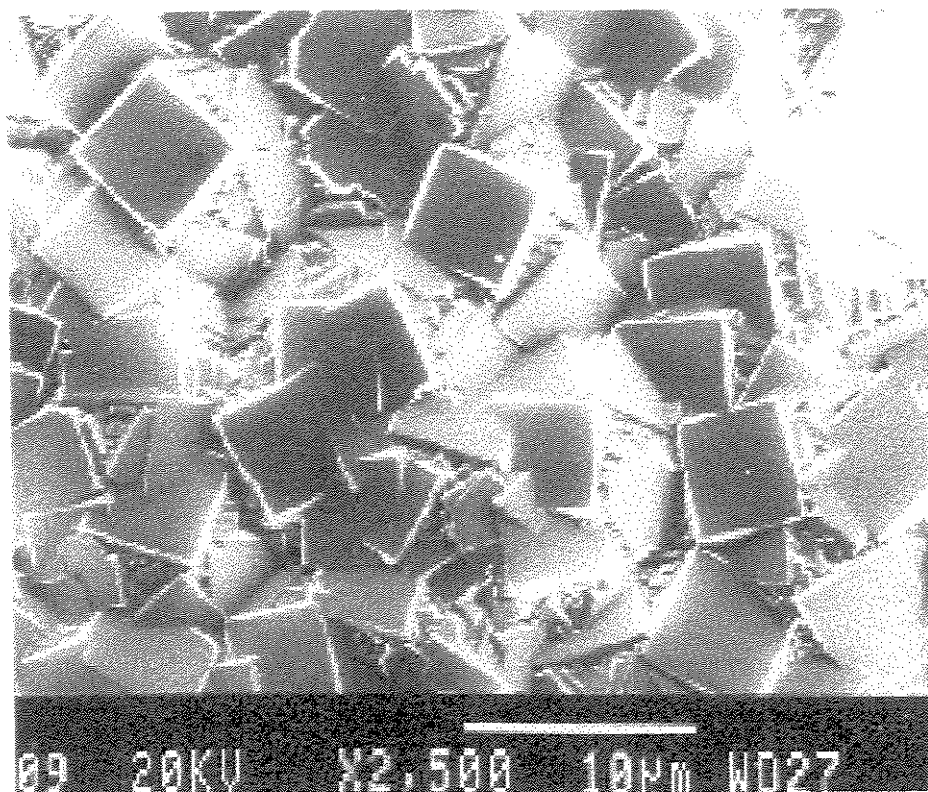


Figura III.1 Imagem de Microscopia Eletrônica de placas de um filme policristalino de diamante crescido na direção (100).

A estrutura da superfície (100) no crescimento de diamante tem sido motivo de discussão. Alguns estudos apresentam a superfície de crescimento como sendo uma área na qual tem-se átomos de carbono com duas terminações com átomos de hidrogênio. Esta superfície se denomina como (100)-(1x1):2H. Este mecanismo foi proposto por Harris [9, 26] e os seus vários passos estão esquematizados na Figura III.2. O

mecanismo consiste de uma série de reações propostas para adicionar um grupo metila ao sítio central de hidrogênios opostos denominado sítio HH, dando origem à molécula adamantina. Então teria lugar a abstração de um dos átomos de hidrogênio do sítio HH, a adição de um radical metila, a abstração de um hidrogênio do metila ou do sítio HH e finalmente mais uma abstração de um hidrogênio criando-se a ponte para o grupo metileno.

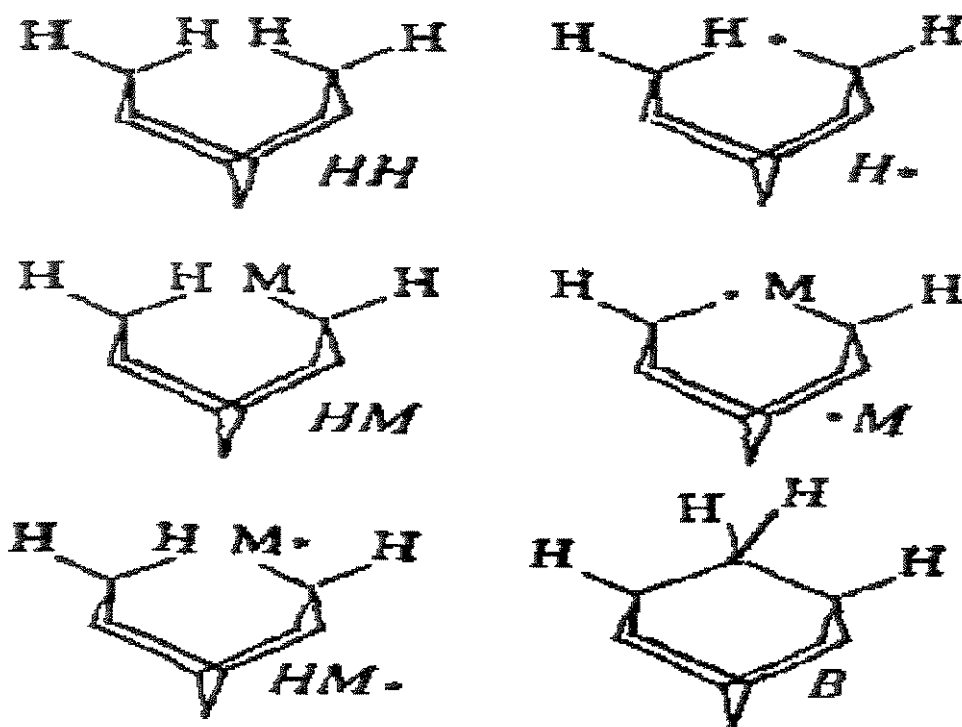


Figura III.2 Modelo original para o mecanismo HH proposto por Harris [9]. O conjunto superior esquerdo representa à molécula "byclicnonane" e o inferior esquerdo é a adamantina. O asterisco representa um sítio de radicais e M representa um grupo metila.

Este mecanismo teve grande sucesso. Foi capaz de prever as taxas de crescimento observadas experimentalmente, sem a introdução de parâmetros ajustáveis. As críticas que são feitas ao modelo residem no método de obtenção das taxas de reação na superfície. Também há o fato de existir uma repulsão entre os átomos de hidrogênio e hidrocarbonetos próximos na superfície.

A capacidade do modelo de prever as taxas de crescimento, faz pensar que se o modelo não é o mecanismo correto, seus passos devem ser parte de um provável mecanismo correto.

Vários grupos têm focalizado sua atenção, desde que Harris apresentou seu trabalho, nos diversos mecanismos para a adição do radical metila à superfície (100)-(1x1):2H. Como as ligações dos dímeros formam parte de um conjunto de anéis com cinco membros, requer-se um mecanismo para abrir esses anéis e para inserir um átomo de carbono para formar conjuntos de anéis com seis membros de diamante sp^3 .

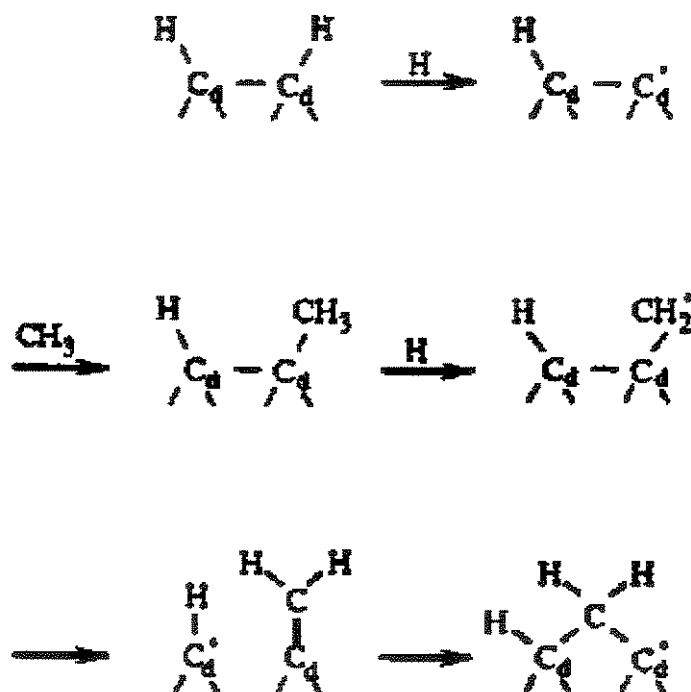


Figura III.3. Mecanismo GSDB proposto por Garrison [27] para abrir os dímeros e efetuar a inserção dos átomos de carbono nas regiões dos dímeros, conforme descrito no texto.

Um dos mecanismos propostos é o do Garrison (denominado GDSB) [27]. Este processo consiste de duas partes, sendo a segunda essencialmente o modelo de Harris. O

mecanismo sugere que as reações começam com uma estrutura em que dois átomos de carbono estão ligados (estrutura de dímeros) na superfície (100)-(1x1):2H. Este mecanismo, mostrado na Figura III.3, começa com a abstração de um átomo de hidrogênio da superfície formando uma posição ativa no anel carbônico de 5 átomos. Esta posição ativa pode tanto reagir com um átomo de hidrogênio, voltando à condição inicial, ou com um radical metila. Um átomo de hidrogênio pode ser abstraído do grupo metila adsorvido. Como resultado desta abstração, o sistema formado pelo anel carbônico e o grupo metila, com uma ligação livre, se isomeriza, formando uma estrutura com uma nova posição ativa na superfície e uma ligação dupla com o átomo de carbono adsorvido. A posição ativa pode reagir com quaisquer dos átomos de carbono desta ligação dupla. A reação com o átomo de carbono original da superfície reverte para a condição anterior, com um anel de cinco átomos de carbono. A reação com o outro lado fecha um anel de seis átomos de carbono, característico da estrutura do diamante, sendo estabilizado pela adsorção de um átomo de hidrogênio. A estrutura foi calculada como sendo termodinamicamente irreversível. Para eliminar a irreversibilidade, outro anel de cinco átomos de carbono próximo ao primeiro transforma-se em um anel de seis átomos, faz-se uma abstração de um átomo de hidrogênio, formando-se um dímero uma camada acima e perpendicular aos dímeros iniciais.

O mecanismo proposto por Garrison é relativamente complexo, já que espera-se a transformação de anéis vizinhos para formar uma estrutura irreversível, no entanto é um processo calculado para ser bastante rápido.

Um mecanismo alternativo ao GSDB foi proposto por Harris [9] através de um mecanismo HH modificado. Um dos resultados da análise feita por Harris e Goodwin foi a predição de que no mecanismo HH modificado existe um caminho no qual ambos hidrogênios “HH” se perdem dando origem ao que se denomina um sítio bi-radical. Este caminho é apresentado na Figura III.4.

Nos trabalhos de Garrison e de Harris não existe uma resposta explícita à questão de porquê a superfície (100) apresenta uma morfologia livre de rugosidades. Existe pelo menos uma proposta de um mecanismo para o crescimento do diamante a partir do CH_3 que considera explicitamente este aspecto morfológico e foi proposto por Zhu [28].

Neste mecanismo faz-se uma adição preferencial de radicais metila nos dímeros da superfície (100)-(2x1) utilizando-se um submecanismo GDSB para abrir o dímero e ter uma reação que permite a formação de uma ponte de metileno. Com este modelo foi calculada a entalpia da reação para cada passo do mecanismo mas não foi avaliada as variações na energia livre. Também não foi feito um cálculo da taxa de crescimento neste estudo.

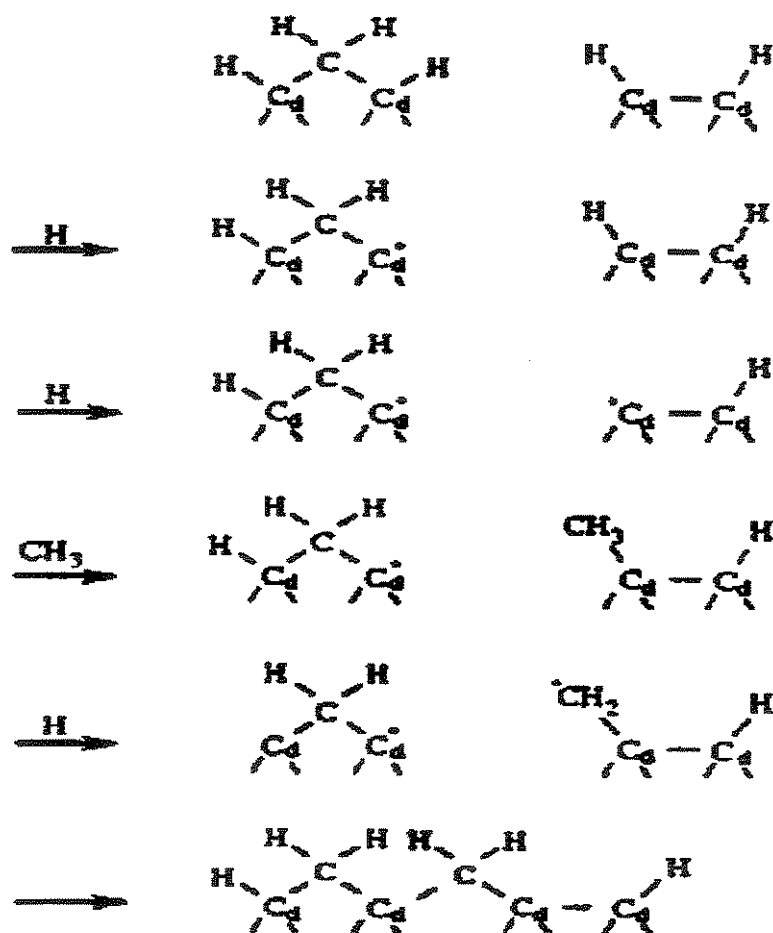


Figura III.4. Uma representação simplificada do mecanismo proposto por Harris e Goodwin [9].

Há propostas de mecanismos de crescimento considerando a incorporação de outras espécies de C_1 na superfície (100) mas não entraremos nos detalhes desses mecanismos já que estamos interessados em apresentar algumas considerações para o caso do CH_3 .

6.3 Adição à superfície do diamante (110).

A superfície (110) precisa da presença de dois átomos de carbono para obter uma estrutura estável e por este motivo tem recebido menos atenção teórica do que a superfície (111) na adição de CH_3 . Tem-se apresentado algumas sugestões para a adição de metila à superfície (110) como por exemplo a proposta de Butler [29] que apresentou um mecanismo com uma adição seqüencial de dois radicais metila para formar espécies C_2H_3 . Estas espécies podem ser removidas da superfície por desorção térmica ou por abstração de H. Também pode-se seguir um caminho alternativo que permita a formação de uma estrutura de ponte de C_2H_4 . Uma vez formado este sítio de crescimento, pode-se continuar o mecanismo pela adição de radicais metila ao sítio. A topologia local perto do sítio de crescimento é a do sítio HH (ou de um sítio de dímero se o que se tem é uma abstração de dois hidrogênios). Depois a propagação pode ser feita pelo mecanismo HH ou pelo GSDB, ou variações deles.

7. Referências.

1. Kleijn, C. R., Vand der Meer, Th. H. and Hoogendoorn, C. J., A Mathematical Model for LPCVD in a Single Wafer Reactor, J. Electrochem. Soc., **136** (11), 3423-3433 (1989).
2. Celii, F.G., Pehrsson, P.E., Wang, H. and Butler, J.E., Infrared detection of gaseous species during the filament-assisted growth of diamond, Appl. Phys. Lett., **52** (24), 2043-2045 (1988).
3. Harris, S. J., Weiner, A. M., and Perry, T.A., Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth, Appl. Phys. Lett., **53** (17), 1605-1607 (1988).

4. Celii, F.G. and Butler, J.E., Hydrogen atom detection in the filament-assisted diamond deposition environment, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1031-1033 (1989).
5. Celii, F.G., Thorsheim, H. R., Butler, J.E., Plano, L.S. and Pinneo, J. M., Detection of ground state atomic-hydrogen in a DC-plasma using 3rd-harmonic generation, *J. Appl. Phys.* **68**, 3814-3817 (1990).
6. Corat, E. J. and Goodwin, D. G., Temperature dependence of species concentrations near the substrate during diamond chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys. Lett.*, **63**, 391-393 (1993).
7. Chen, I. A modeling of diamond film growth, *J. Appl. Phys.*, **64** (7), 3742-3745 (1988).
8. Green, D. S., Owano, T. G., Williams, S. , Goodwin, D. G, Zare, R. N. and Kruger, C. H., *Science* **259**, 1726-1728 (1993).
9. Harris, S.J., Mechanism for diamond growth from methyl radicals, *Appl. Phys. Lett*, **56** (23), 2298-2300 (1990)
10. Kovach, C. S. and Angus, J. C., Generalized Reactor Model For Chemical Vapor Deposition of Diamond, *Diamond and Related Materials*. (1996).
11. Hsu, W. L., Mole fractions of H, CH₃ and other species during filament-assisted diamond growth, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1427-1429 (1991).
12. Frenklach, M. and Wang, H., Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition, *Physical Review B*, **43** (2), 1520-1545 (1991).
13. Wang, H. and Frenklach, M., Detailed Reduction of Reaction Mechanisms for Flame Modeling, *Combustion and Flame* **87**, 365-370 (1991).
14. Wolden, C., Gleason, K. K. and Howard, J. B., A Reduced Reaction Mechanism for Diamond Deposition Modeling, *Combustion and Flame*, **96**, 75-79, (1994).
15. Stull, D. R. and Prophet, H., JANAF Thermochemical Tables, 3rd edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14** Supplement 1, (1985).
16. Goodwin, D. G and Gavillet, G. G., Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment, *J. Appl. Phys.*, **68** (12), 6393-6400 (1990).
17. Harris, S. J. and Weiner, A. M., Reaction kinetics on diamond: Measurement of H atom destruction rates, *J. Appl. Phys.*, **74** (2), 1022-1026 (1993).

18. Krasnoperov, L. N., Kanlinovski, I. J., Chu, H-Nuh and Gutman, D., Heterogeneous Reactions of H Atoms and CH₃ Radicals with a Diamond Surface in the 300-1133 K Temperature Range, *J. Phys. Chem.*, **97** (45), 11787-11796 (1993).
19. Coltrin, M. and Dandy, D. S., Analysis of diamond growth in subatmospheric dc plasma-gun reactors, *J. Appl. Phys.*, **74** (9), 5803-5820 (1993).
20. Harris, S. J., Weiner, A. M. and Perry, T.A., Filament-assisted diamond growth kinetics, *J. Appl. Phys.*, **70** (3), 1385-1391 (1991).
21. Goodwin, D. G., Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry, *J. Appl. Phys.*, **74** (11), 6888-6894 (1993).
22. Goodwin, D. G., Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. II. Atomic hydrogen transport, *J. Appl. Phys.*, **74** (11), 6895-6906 (1993).
23. Angus, J. C. and Evans, E. A., Nucleation and Growth Processes During the Chemical Vapor Deposition of Diamond, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **349**, 385-390 (1994).
24. Tsuda, M., Nakajima, M. and Oikawa, S., Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in CH₄-H₂ plasma, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5780-5783 (1986).
25. Valone, S.M., Barriers to the nucleation of methyl groups on the diamond (111) surface, *Processing Science of Advanced Ceramics*, Materials Research Society, 227-234.
26. Harris, S. J. and Goodwin, D. G., Growth on the Reconstructed Diamond (100) Surface, *J. Phys. Chem.* **97** (1), 23-28 (1993).
27. Garrison, B. J., Dawnkaski, E. J., Srivastava, D. and Brenner, D. W., *Science* **255**, 835 (1992).
28. Zhu, M., Hauge, R. H., Margrave, J. L. and D'Evelyn, M. P., Mechanism for diamond growth on flat and stepped diamond (100) surfaces, in Purdes et al (1993).
29. Butler, J.E. and Woodin, R. L., Thin film diamond growth mechanisms, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **342**, 209-224 (1993).

Capítulo IV

Descrição do Software e da Interface desenvolvidos para a Análise do Crescimento de Filmes de Diamante CVD

1. Introdução.

No decorrer deste trabalho foi projetado e implementado um protótipo de software para a simulação computacional do processo de CVD, em duas dimensões. Este software, denominado de “Reator 98”, possui basicamente quatro módulos:

1. Interface gráfica.
2. Analisador sintático.
3. Simulador
4. Gerador de gráficos

A interface gráfica foi projetada para o ambiente “Microsoft-Windows com o objetivo de tornar mais fácil o uso do software. Com esta interface pode-se escolher o reator a ser simulado e realizar o ajuste dos parâmetros de simulação.

No “Reator 98” a descrição de cada simulação fica armazenada em dois arquivos, com extensões DOS “.cvd” e “.bhv”. O arquivo “.cvd” contém a descrição bidimensional do reator. Esta descrição é realizada por meio de gráficas primitivas que estabelecem a geometria do reator, suas condições iniciais e o tipo de cada ponto (interior ou fronteira). O arquivo “.bhv” contém a descrição comportamental da simulação, ou seja, especifica o que deve ser simulado e se necessário fornece algum parâmetro adicional necessário para a simulação. O analisador sintático tem a função de verificar estes arquivos e de montar a descrição do reator na memória do computador .

O módulo de simulação resolve as equações de transporte de massa, reações químicas e termodinâmicas, de acordo com as informações contidas no arquivo de comportamento e as condições de contorno fornecidas na descrição do reator.

O gerador de gráficos é utilizado no final, para a visualização dos resultados obtidos.

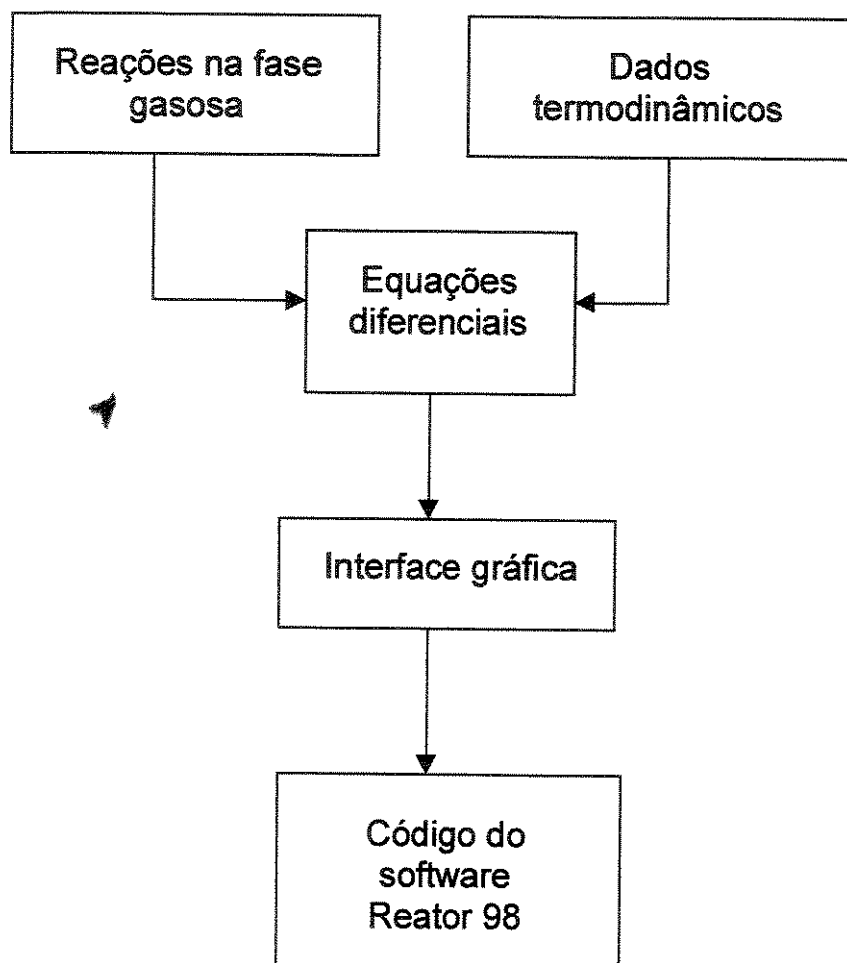


Figura IV.1. Diagrama esquemático mostrando a estrutura do software Reator 98.

2. Descrição do “Reator 98”.

O Reator 98 foi desenvolvido para realizar a simulação computacional do processo de CVD pelo método de diferenças finitas em uma malha bidimensional. Durante o trabalho foi realizado um estudo de caso visando a análise do crescimento de filmes de diamante CVD assistido por filamento quente, em reatores verticais de

paredes frias. Apesar de se ter desenvolvido rotinas para este caso particular, o simulador é geral e novos sistemas podem ser facilmente implementados por meio dos arquivos de descrição.

Para a implementação do software foi utilizado o ambiente de programação DELPHI [1] que possibilita a programação orientada a objeto em “Pascal” [2]. Foi desenvolvida uma interface gráfica homem-máquina, o que torna este programa de uso mais fácil que outros programas para a simulação de processos químicos, como por exemplo o “CHEMKIN” [3-4]. Por outro lado a base de dados implementada para o “Reator 98” limita-se aos estudos de caso realizados.

A Fig. IV.1 mostra a estrutura do programa. O código inclui dados das reações químicas que ocorrem na fase gasosa e dados termodinâmicos tais como capacidade calórica, entalpia, etc. Estes dados são necessários para se resolver as equações diferenciais discutidas no Capítulo II. Após a implementação de uma grade retangular, para uso do método de diferenças finitas, foi desenvolvida a interface gráfica. Observou-se que a implementação interna da descrição do reator tornaria o programa específico para um único caso. Para evitar esta limitação optou-se pela definição de uma sintaxe para a descrição de reatores e foi implementado um analisador sintático e semântico, para interpretar os arquivos de descrição. Com o exemplo desenvolvido pode-se analisar dados numéricos de simulação de um reator HFCVD de diamante.

3. O ambiente de programação “DELPHI”.

O DELPHI® é um ambiente de interface para o desenvolvimento de aplicações para o Microsoft Windows feito pela Borland International Inc. [1]. Apesar deste ambiente possuir forte vocação para a implementação de programas comerciais que envolvem bancos de dados e redes de computadores, o mesmo também é muito adequado para o desenvolvimento de aplicações científicas, pois tem a facilidade da programação em Pascal, alta precisão numérica e o processo de criação de elementos de interação com o usuário é agilizado pela técnica de programação visual.

A literatura sobre o DELPHI é vasta e facilmente disponível. Resumidamente, o ambiente fornece estruturas denominadas ‘Formas’ onde pode-se colocar objetos, tais como ícones, botões, textos, barras de rolagem etc. Cada objeto, o que inclui a própria forma, possui propriedades, tais como cor, tamanho, visibilidade, ordem de aparição

etc. Estas propriedades podem ser livremente modificadas durante o projeto ou mesmo durante a execução do programa. Para cada evento que acontece com o objeto (abertura, fechamento, re-dimensionamento, toque de “mouse” etc.) e existe um método (ou procedimento) associado. Este método é programado em Pascal, de acordo com a necessidade do usuário. O procedimento de criação do programa, pode ser exemplificado com o exemplo da criação de uma rotina para gerar um gráfico com o perfil de temperatura, supondo-se que a simulação já tenha gerado o correspondente arquivo de dados, conforme descrevemos a seguir:

1. Cria-se um botão e modifica-se sua propriedade ‘legenda’ para ‘Temperatura’.
2. Escreve-se uma rotina em Pascal para gerar um gráfico, sendo que esta rotina será o método associado ao evento ‘botão selecionado’.

Por meio de procedimentos semelhantes monta-se todo o programa. Uma facilidade fornecida pelo ambiente é a possibilidade do usuário desenvolver seus próprios objetos, o que agiliza o desenvolvimento, pois os objetos que serão utilizados muitas vezes são implementados apenas uma vez e guardados em uma biblioteca. Quando uma revisão é feita, todas as suas ocorrências no programa são atualizadas.

4. Operação do Painel da Interface Humano-Computador desenvolvido para o Reator 98.

A operação do painel de controle do “Reator 98” é simples e intuitiva. A seguir será feita uma descrição desta interface, sendo que os elementos foram implementados pensando-se na simulação do processo de HFCVD para o crescimento de filmes de diamante.

Em seu diretório de instalação, o programa principal está no arquivo cvd.exe. Para executar o “Reator 98”, basta selecionar o cvd.exe com o “mouse” ou colocá-lo em um atalho do Windows e selecioná-lo por meio deste atalho. Não é necessário introduzir nenhum parâmetro especial. Os arquivos de simulação podem ser obtidos em qualquer sistema, porém para uma melhor visualização dos gráficos de contorno, deve-se utilizar resolução mínima de 800 x 600 pixels e 16 bits por pixel. Ao se chamar o programa, obtém-se uma janela, conforme apresentada na Figura IV.2. Esta

janela nos permite dar início à introdução dos dados necessários para a resolução numérica.

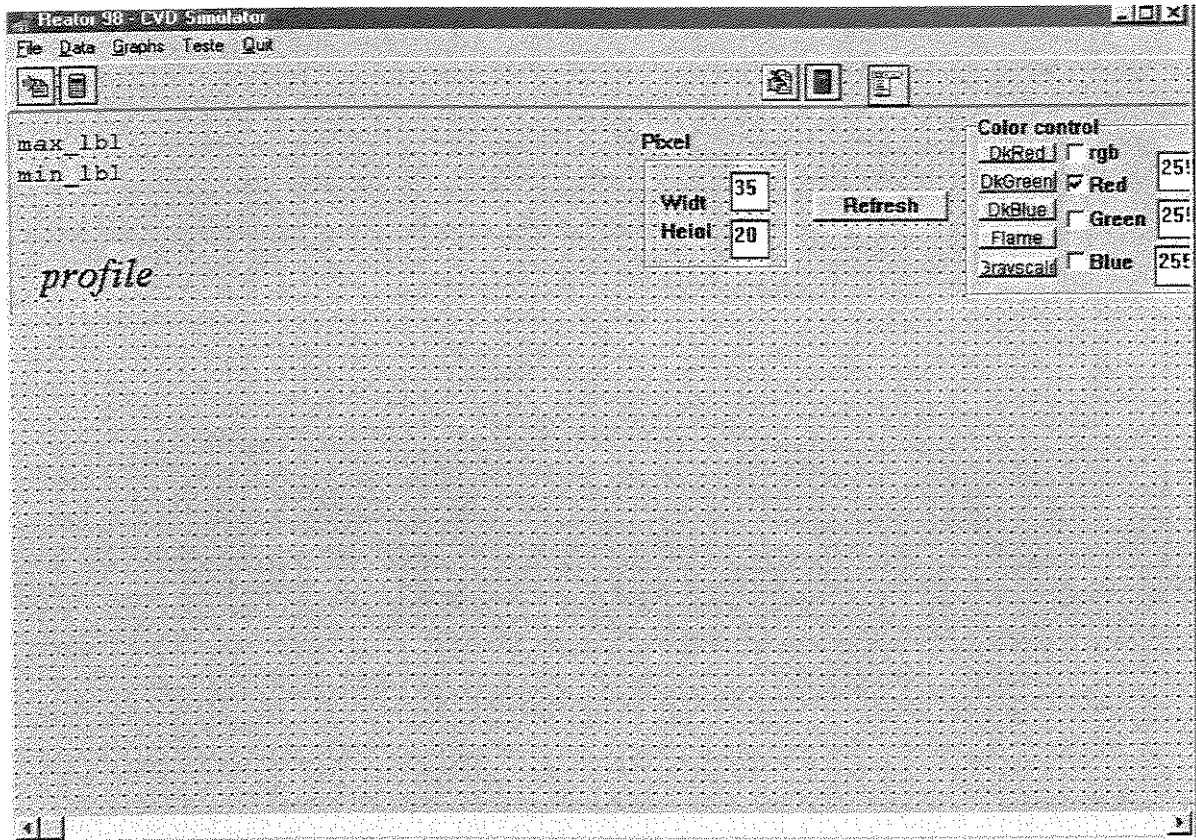


Figura IV.2 Janela de inicialização do software Reator 98.

Além do “menu” no topo do programa também foram colocados ícones para as funções mais utilizadas. Cada ícone fornece um pequeno texto de ajuda quando se deixa o “mouse” parado sobre ele por algum tempo. Informações sobre a versão utilizada podem ser obtidas no botão correspondente (segundo botão da esquerda para direita). As informações são fornecidas em um painel, como apresentado na Figura IV.3, na qual poderá se ler o nome do software, a versão e os nomes dos criadores do software.

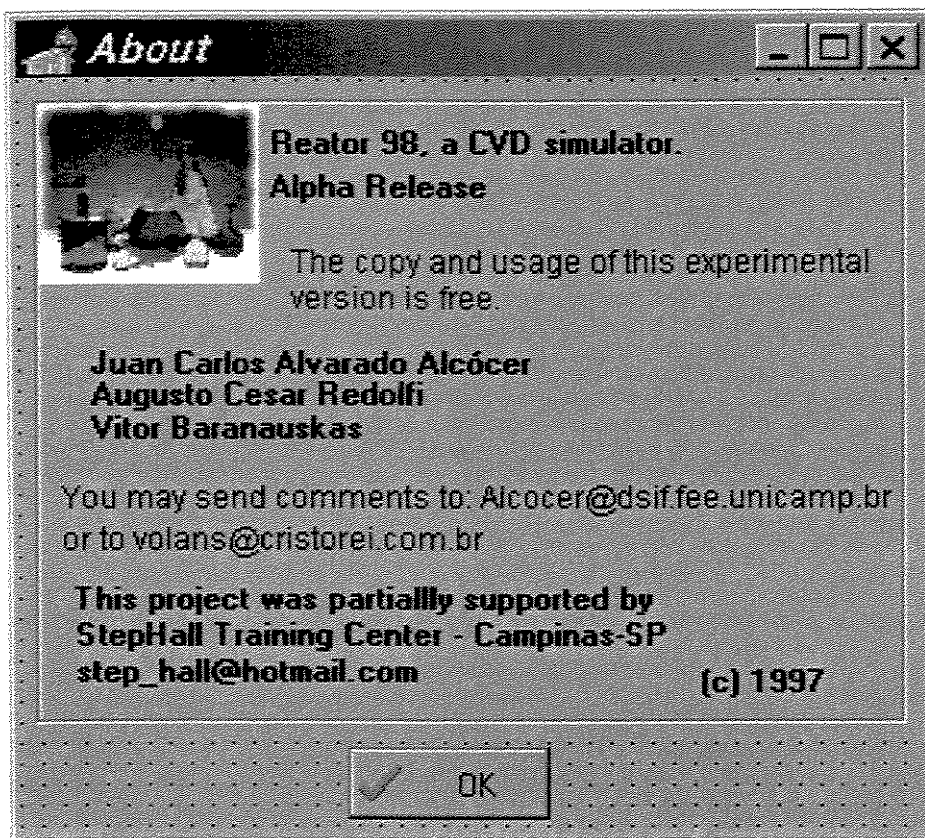


Figura IV.3 Janela de informação sobre a versão do software.

Para dar início à introdução de dados o operador deverá pressionar o primeiro botão da esquerda. Ao fazer isto aparecerá uma janela, apresentada na Figura IV.4., mediante a qual poderá se fornecer os dados que o software precisa para a resolução numérica. O primeiro dado a ser fornecido é o número de filas e colunas da matriz, já que o espaço entre o filamento e o substrato será discretizado para a resolução e o pesquisador é quem determina em quantos pontos ele quer dividir o espaço. Deve-se observar que quanto mais densa a grade, maior a precisão e mais suaves os contornos dos gráficos, porém o tempo de processamento pode tornar proibitivo o uso de grades muito densas. Em segundo lugar deverá ser fornecido o comprimento e a largura da cavidade do reator que se deseja analisar, isto se faz no espaço denominado “lengths” no qual há dois quadros para colocar a distância horizontal e a distância vertical. Com esses dados e com o número de filas e colunas o software determinará as menores divisões horizontal e vertical, que denominados Δx e Δy respectivamente.

Data In

Return

Grid size

Row: cm

Column: cm

Gas Inlet: cc/ml

Inlet: sor

Iterations

Max:

Erro:

Normalized description file

Solve

☐ Laplace equation

☐ Heat transfer

☐ Low Pressure CVD

Other Gas Mixtures

☒ Default: H₂ +

Initial Gas concentrations

H₂: %

H: %

CH₄: %

CH: %

☒ other

Figura IV.4 Janela de introdução de dados para o programa Reator 98.

Também deverá ser fornecido o valor do fluxo de entrada dos gases no reator assim como o valor da área de entrada dos fluxos no reator para que o software possa calcular a velocidade de entrada dos gases no reator.

Para que não seja necessário redigitar os dados cada vez que o programa é executado, o arquivo de dados pode ser gravado. Uma vez que o reator também é descrito por arquivos, pode-se manter em um mesmo diretório diversos reatores e suas condições de simulação.

Uma outra área que pode-se ver na Figura IV.4 é a destinada ao número de iterações para a solução numérica. Este número corresponde ao máximo número de iterações permitidas. Desta forma evitamos que uma convergência demorada ocupe a máquina por muito tempo. A precisão máxima também deve ser fornecida. Se o programa for interrompido porque foi atingido o número máximo de iterações,

significa que a condição de precisão não foi satisfeita. Após a execução, o programa indica o número de iterações realizadas e a precisão atingida.

Os dados referentes à descrição do reator são colocados no arquivo “.cvd”. Para carregá-lo deve-se preencher o campo sinalizado como “Normalized description file”. Para procurar o arquivo, pode-se utilizar o botão “search” que permite acessar um menu como mostrado na Figura IV.4. No espaço denominado “Solve” o pesquisador poderá indicar qual o caso que ele quer resolver, mas não é necessário fazê-lo já que o mesmo é descrito no arquivo “.bhv”, lido juntamente com o arquivo “.cvd” (estes arquivos devem existir sempre aos pares). A versão corrente apresenta três possibilidades: i) a equação de Laplace, ii) a equação da transferência de calor e iii) o crescimento de filmes de diamante CVD.

As espécies gasosas cujos dados termodinâmicos estão cadastrados são as seguintes: H_2 , H , CH_4 e CH_3 . Deve-se marcar nos quadros respectivos as concentrações iniciais destes gases. Esta base de dados termodinâmicos pode ser ampliada indefinidamente.

Após o fornecimento dos dados iniciais, pressiona-se o botão para solução e após algum tempo o programa apresenta um quadro indicando se houve convergência. Em caso positivo, os dados estarão disponíveis em uma série de arquivos texto, sendo que cada um conterá na primeira linha o nome da variável analisada e a seguir, uma tabela de valores, que corresponde aos valores calculados para cada ponto da grade.

5. Descrição das subrotinas, unidades e formas do software Reator 98.

Nesta seção será feita uma breve descrição das ‘formas’ e unidades do Reator 98. Também será apresentada a lista de procedimentos da unidade que efetua os cálculos para a solução do HFCVD para o crescimento de diamante.

5.1. Formas e unidades

O Reator 98 consta de cinco formas denominadas “About_Box”, “Data_in”, “Frm_cplot”, “gm_in” e “graftp”. A forma “About_Box” é apresentada na Figura IV.2 e como já foi explicado é o espaço dedicado às informações sobre a versão corrente do software. “Data_in” está mostrada na Figura IV.4 e serve para a introdução dos dados.

“Frm_cplot” aparece na Figura IV.2 é a janela inicial do programa. A forma “gm_in” é a interface com a base de dados termodinâmicos. Finalmente a forma “gratfp”, corresponde à interface que converte a tabela de dados gerados em gráficos de contorno e gráficos do tipo x-y. Alternativamente pode-se utilizar outros programas para esta mesma função, como por exemplo o Mathematica [5], pois os dados gerados estão em forma compatível.

O software apresenta um total de sete unidades, denominadas “CVD.pas”, “GRType.pas”, “GRUT1.pas”, “Uncalc.pas”, “Unit2.pas”, “Unit4.pas” e “Unit5.pas”. A unidade “Uncalc.pas” é aquela que faz os cálculos para a resolução do HFCVD para crescimento de filmes de diamante e por isto será analisada com maior detalhe.

A unidade “GRType.pas” descreve as variáveis globais associadas: temperatura, pressão, velocidade em x, velocidade em y, densidade, fração de massa, condutividade térmica, fluxos de difusão, capacidade calorífica, viscosidade, massa molecular, coeficientes de difusão, função de fluxo e vorticidade. A unidade “unit2.pas” está associada à forma “About_Box”. A unidade “unit4.pas” associa-se à forma “Data_in” e nos permite definir todos os procedimentos para os botões desta forma. A unidade “unit5.pas” encontra-se associada à forma “gm_in” e tem a finalidade de permitir ao pesquisador a escolha dos diferentes gases que se deseja introduzir no reator.

Quanto à unidade “GRUT1.pas”, sua finalidade é executar os métodos da janela principal do programa, a forma “Frm_cplot”. Esta unidade também é responsável pela inicialização do programa.

5.2. A unidade “Uncalc.pas”.

A unidade “Uncalc.pas” resolve a simulação do HFCVD. Para chamá-la o pesquisador deve selecionar na forma “Data_in”, como apresentada na Figura IV.4, indicando o caso que deseja resolver no espaço denominado “Solve” (ver Figura IV.4). O procedimento seguinte é pressionar o botão “solver” da janela de inicialização do software (ver Figura IV.2), que tem uma calculadora como ícone e então será acionado o método de solução. Para fazer a resolução numérica a unidade conta com uma série de procedimentos e funções que serão descritas nesta seção. Na tabela IV.1 encontra-se a descrição dos procedimentos principais utilizados na unidade “uncalc.pas”.

Tabela IV.1 Procedimentos principais da unidade “uncalc.pas” e a sua descrição	
Procedimento	Descrição
Error_Msg	Geração das mensagens de erro
Exec-command	Leitura e interpretação dos dados de entrada fornecidos pelo arquivo com extensão “.cvd”, de valores iniciais das variáveis associadas à simulação do reator HFCVD.
Read_grid	Associa os valores extraídos pela função exec-command à grade de resolução.
Write_grid	Permite a escrita dos valores em arquivos de saída com extensão .txt.
Set_stop_condition	Estabelece o número máximo de iterações do programa e a precisão associada à solução numérica.
Sim_cvd	Faz o cálculo numérico

O procedimento “Sim_cvd” requer de outros procedimentos para a sua operação. Esses procedimentos apresentam-se na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 Procedimentos associados ao procedimento Sim_cvd	
Procedimento	Descrição
dxdy	divide o espaço físico do reator em uma grade para a aplicação do método de diferenças finitas.
molecmass	Leitura da massa molecular das espécies gasosas.
e_k1; e_k2; e_k3; sigma_12	cálculo dos valores do potencial de Lennard-Jones.
Solve_lpcvd	Procedimento principal, que chama os demais.

Finalmente temos os procedimentos que “Solve_lpcvd” precisa para a resolução numérica do HFCVD, e que são apresentados na Tabela IV.3.

Tabela IV.3 Procedimentos que “Solve_lpcvd” chama para a resolução numérica	
Procedimento	Descrição
Capacidade_calorica	Cálculo da capacidade calórica das espécies e da mistura gasosa.
Densidade	Cálculo da densidade da mistura gasosa.
Integral _{xx} _de_colisoes	Grupo de procedimentos para o cálculo das integrais de colisões .
Viscosidade	Cálculo da viscosidade da mistura gasosa.
Cond_termica	Cálculo da condutividade térmica da mistura gasosa.
Difusão	Cálculo da difusão das espécies gasosas no reator.
kr_1, kr_2, kr_3, kr_4	Cálculo das constantes cinéticas
Conv1	Resolução das equações diferenciais na fase gasosa.
Conv2	Resolução das equações diferenciais na superfície.
Taxa_de_crescimento	Cálculo da taxa de crescimento do filme de diamante.

5.3. Arquivo de entrada de dados.

O arquivo “.cvd”, além da descrição física do reator também insere as condições de fronteira e valores iniciais para cada variável de interesse.

Um exemplo de um arquivo “.cvd” é apresentado no apêndice I. O arquivo consta de i) comentários que vem precedidos por um ponto e vírgula (;) e ii) uma série de comandos para definir o número de filas da matriz “.ROW”, o número de colunas da matriz “.COL” e a indicação da região da matriz que o procedimento “exec_command” deve ler para extrair os valores e associá-los aos diferentes pontos da grade em que se divide o espaço entre o filamento e o substrato. Para que isto possa ser levado a efeito existem os comandos “.FILL_SQUARE”, “.FILL_ROW”, “.FILL_COL” e “.SET_POINT” que permitem estabelecer os valores iniciais das variáveis em uma região do espaço, além de definir fisicamente esta região do espaço. O comando “.FILL_SQUARE” estabelece os valores iniciais em uma submatriz enquanto que os comandos “.FILL_ROW” e “.FILL_COL” os estabelecem em filas e colunas respectivamente. Já o comando “.SET_POINT” estabelece os valores iniciais em um ponto específico e de interesse do pesquisador. Os valores que devem ser fornecidos são tipo do ponto (i.e. se é um ponto interior ou se é um ponto de fronteira), temperatura, pressão, velocidade em x, velocidade em y (estes valores são fornecidos caso o pesquisador não possa fornecer o fluxo de entrada dos gases no reator), função de fluxo, vorticidade, fração molar de CH_4 , fração molar de H_2 , fração molar de CH_3 e fração molar de H.

Quando o pesquisador seleciona o arquivo “.cvd” que deseja utilizar, o programa processa um analisador sintático e semântico que verifica se este arquivo está sintaticamente correto e em caso positivo, monta uma estrutura de dados dinâmica, que reflete a geometria do reator e das condições iniciais. A unidade desta estrutura são elementos que possuem uma matriz de informações termodinâmicas e quatro apontadores, um para cada sentido cardinal (norte, sul, leste, oeste). A estrutura, denominada “grid” foi programada em forma de “Abstract Data Type (ADT)” e foi implementada uma unidade que defini os “observadores” e os “geradores” da mesma. A estrutura sempre é gerada na memória do computador em forma de arranjo retangular, porém o reator pode ter qualquer forma, conforme os comandos presentes

no arquivo “.cvd”. Os pontos excedentes são marcados como “nulos” e são desconsiderados durante a simulação. Depois o programa resolve iterativamente as equações diferenciais e uma vez conseguida a convergência escreve os resultados em arquivos com extensão “.txt”.

6. Referências.

1. Borland Delphi for Windows, User's Guide, Borland Inc., U. S. A., (1995).
2. Object Pascal Language Guide, Borland Inc., U.S.A., (1995).
3. Coltrin, M. E., Kee, R. J. and Rupley, F. M., Surface Chemkin: A General Formalism and Software for Analyzing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Gas-Surface Interface, International Journal of Chemical Kinetics, **23**, 1111-1128 (1991).
4. Coltrin, M.E. and Moffat, H.K., Surftherm*: A Program to Analyze Thermochemical and Kinetic Data in Gas-Phase and Surface Chemical Reaction Mechanisms, SAND94-0219, Sandia national Laboratories, (1994).
5. Shaw, W. T., Tigg, J., Applied Mathematica, Addison-Wesley Publishing Company, U. S. A., (1994).

Capítulo V

Resultados de Simulações

1. Introdução.

No presente Capítulo apresentamos exemplos de simulações com os respectivos resultados numéricos obtidos com o software “Reator 98”. Apresentaremos uma comparação com os resultados apresentados na literatura. Discutiremos as limitações do software e as possíveis soluções que deverão ser implementadas para a melhoria do mesmo.

As condições iniciais utilizadas para as simulações realizadas com o software “Reator 98” são apresentadas na Tabela V.1. A região simulada foi a região entre o filamento e a superfície de crescimento do filme de diamante. Fez-se a suposição de que o filamento ficava em um plano paralelo ao substrato. O filamento foi simulado como a primeira linha da grade como se ele ocupasse toda a distância entre as paredes do reator, a uma temperatura T_f (ver Capítulo II seção 3) que é definida no arquivo com as condições iniciais. A distância entre o filamento e o substrato foi variada assim como a distância entre as paredes do reator.

Tabela V.1. Condições iniciais para as simulações realizadas com Reator 98.

Parâmetro	Valor
Temperatura no filamento (K)	1500 – 2600
Temperatura do substrato (K)	700 – 1500
$[H]$ (% vol)	3-10
$[CH_4]$ (% vol)	0,29 – 2,00
$[H_2]$ (% vol)	89 – 95
Fluxo dos gases ($cm^3 s^{-1}$)	100
Pressão no reator (Torr)	10 – 40

2. Perfil de temperatura entre o filamento e o substrato.

Na Figura V.1 pode-se observar três conjuntos de dados para o perfil da temperatura entre o filamento e o substrato: o primeiro conjunto de dados são os resultados experimentais de Harris et al [1], o segundo conjunto de dados são os resultados da simulação de Frenklach and Wang [2] e o terceiro conjunto de dados que aparece na figura V.1 são os resultados da nossa simulação. As condições para as simulações e os experimentos apresentados nesta figura são de uma temperatura no filamento de 2000 K, uma temperatura do substrato de 1000 K, uma concentração inicial de 0,29 % vol. CH_4 de e uma pressão no reator de 20 Torr.

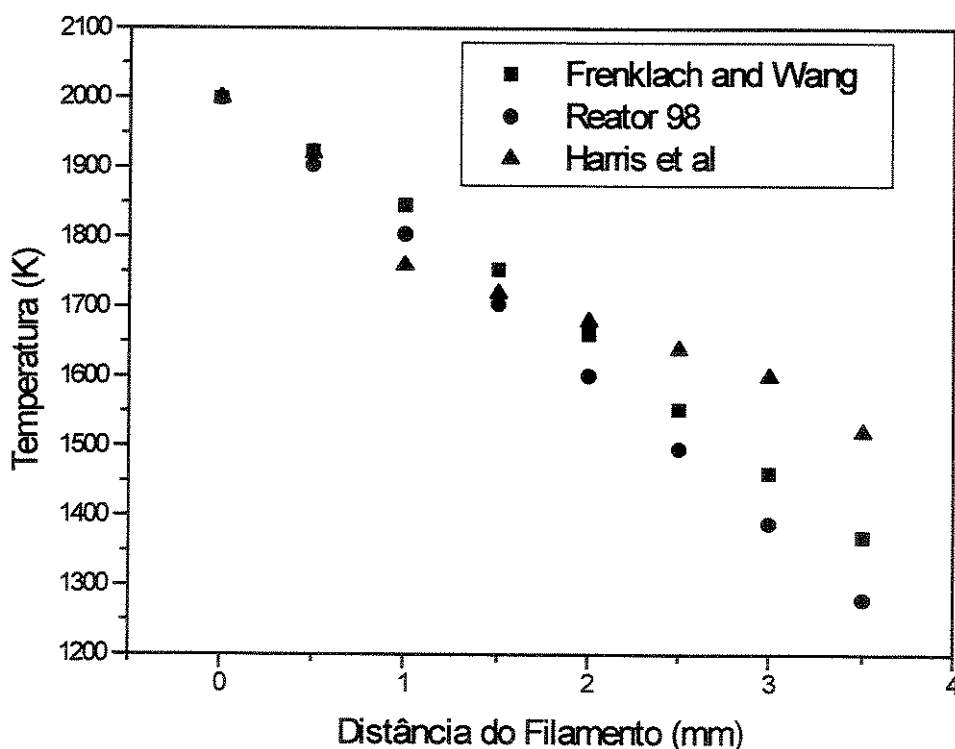


Figura V.1. Resultados experimentais de Harris [1], da simulação de Frenklach and Wang [2] e resultados de simulação do “Reator 98”.

Pode-se observar dos tres conjuntos de dados apresentados na Figura V.1, que o perfil de temperatura entre o filamento e o substrato apresenta uma queda muito acentuada de temperatura a partir do filamento obtendo-se um gradiente de quase mil graus Kelvin em

menos de 4 mm. O experimento de Harris apresenta uma queda menor que as simulações de Frenklach e uma queda bem menor que as simulações feitas com “Reator 98”. Uma possível explicação para esta diferença entre os resultados da nossa simulação e os resultados experimentais de Harris é a quantidade de pontos utilizados na grade na nossa simulação. Nós utilizamos uma grade quadrada, e como se discute no Apêndice H o estabelecimento de uma “melhor” descrição das equações nem sempre é possível e muitas vezes um refinamento na grade pode ocasionar uma não otimização na programação ou no tempo das simulações.

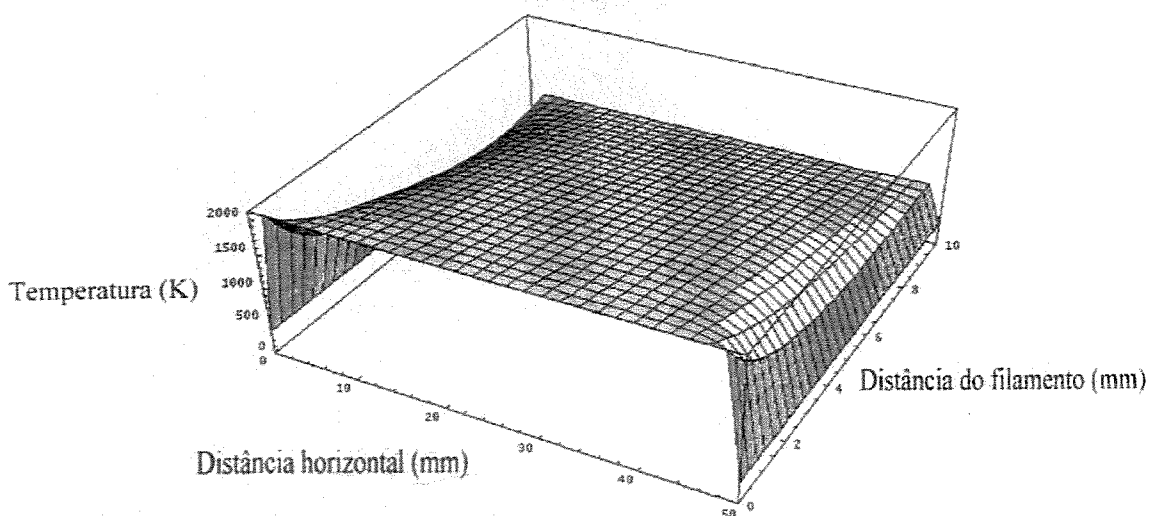


Figura V.2. Perfil de simulação da temperatura no interior de um reator HFCVD

Para poder observar o comportamento da temperatura em duas dimensões apresentamos, na Figura V.2, um perfil de temperatura entre o substrato e o filamento e entre as paredes do reator. Pode-se observar novamente como a temperatura apresenta um gradiente muito pronunciado. O eixo x corresponde à distância entre as paredes do reator e o eixo y a distância do filamento. O ponto em que $y = 0$ representa a localização do filamento o qual estamos supondo para efeitos da simulação que ocupa toda a região entrea

as paredes do reator, e o ponto em que $y = 10$ representa a localização do substrato. Pode-se observar como no caso da Figura V.2 uma queda de uns 1000 K em uma distância aproximada de 5 mm.

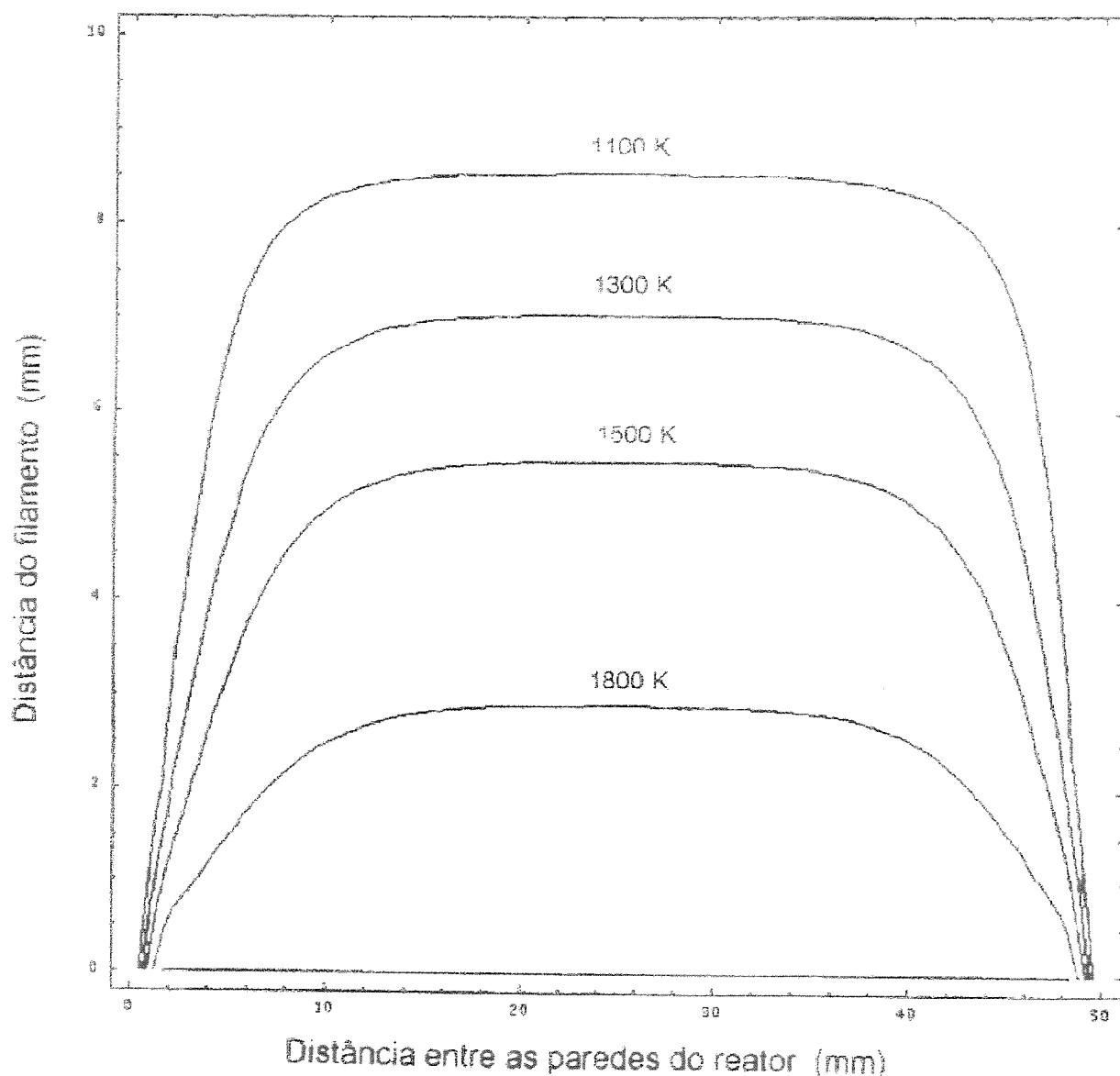


Figura V.3 Curvas isotérmicas mostrando o comportamento da temperatura no interior de um reator HFCVD.

Pode-se observar que a temperatura apresenta um máximo e que perto das paredes do reator existe uma queda grande. Para observar o comportamento entre as paredes do reator apresentamos a Figura V.3 na qual temos no eixo horizontal a distância entre as paredes do reator e no eixo vertical a distância do filamento. Pode-se observar um comportamento simétrico nessas curvas de nível indo de um mínimo nas paredes até um ponto em que

apresenta-se um máximo. Isto experimentalmente conduz a que no substrato existam regiões de diferente qualidade no filme de diamante. A região central com uma temperatura maior favorece o crescimento do filme enquanto que regiões em que a temperatura é menor poderão não apresentar uma boa qualidade no filme crescido.

3. Concentração de hidrogênio atômico.

A importância do hidrogênio atômico na formação de um filme de diamante de boa qualidade a baixas pressões é hoje amplamente reconhecida [3]. Spitsyn et al. [4] sugeriram que o hidrogênio melhora a taxa de crescimento do diamante e reduz a quantidade de grafite depositado já que os átomos de hidrogênio possuem a característica de retirar da superfície de crescimento os átomos das formas de carbono diferentes de diamante. Em um ambiente típico de reator de filamento quente a quantidade de hidrogênio na região próxima ao filamento é muito maior que as concentrações de hidrocarbonetos. Fora da região do filamento o hidrogênio se recombina com outros átomos de hidrogênio e outras espécies, mas como já foi comentado no Capítulo III, devido ao alto coeficiente de difusão de hidrogênio, uma quantidade significativa de hidrogênio atômico atinge o substrato.

Na Figura V.4 pode ser observada a concentração do hidrogênio atômico em função da distância do filamento. O comportamento da Figura V.4 é parecido com o comportamento observado por Tankala [3] quem mostrou que a queda da concentração de hidrogênio atômico, para uma concentração inicial de metano de 1%, a uma distância de 10 mm é de aproximadamente 37%. Celii e Buttler [5] apresentam resultados similares aos de Tankala.

No nosso trabalho fizemos uma simulação com uma concentração inicial de 1% vol. CH_4 de e como pode-se observar na Figura V.4 foi encontrada uma queda de 35% na concentração do H, em aproximadamente 4 mm. A possível diferença com os resultados de Tankala e com os de Celii e Buttler, podem ser explicados pelo fato da química utilizada nas nossas simulações ser diferente da utilizada nos trabalhos daqueles. Os resultados das nossas simulações confirmam uma queda na concentração do hidrogênio atômico mas também a presença de suficiente H perto do substrato para que possa ocorrer a formação do diamante.

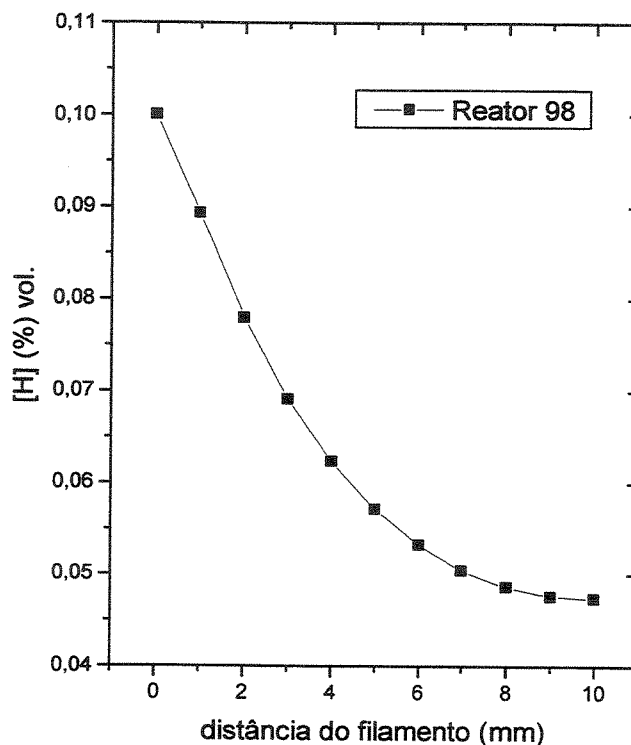


Figura V.4. Concentração do H em função da distância do filamento. Observa-se que nos primeiros 4 mm há uma queda de 35% aproximadamente na concentração do H.

4. Taxa de crescimento do filme de diamante.

Um aspecto importante da modelagem matemática do crescimento de filmes de diamante é o cálculo da taxa de crescimento do filme e sua dependência com os parâmetros físicos do processo como por exemplo a temperatura do substrato, concentração das espécies.

4.1. Efeito da concentração inicial do CH₄.

Na Figura V.5 pode-se observar a taxa de crescimento (G) em unidades de ($\mu\text{m h}^{-1}$) em função da concentração inicial (% vol.) de CH₄. As condições para as simulações da Figura V.5 são apresentadas na Tabela V.2. Observando-se a Figura V.5 pode-se perceber que, no intervalo apresentado, G cresce monotonicamente com a concentração de metano.

Tabela V.2. Condições para as simulações da dependência da taxa de crescimento em função da concentração inicial de CH ₄ .	
Parâmetro	Valor
Temperatura no filamento (K)	2500
Temperatura do substrato (K)	1250
Pressão (Torr)	20
[CH ₄] (% vol.)	0,4-1,0

Na literatura encontra-se um comportamento similar ao observado na Figura V.5 até certo limite em que a taxa de crescimento começa a decrescer monotonicamente. No caso de Dandy [6] a taxa de crescimento atinge um máximo entre 2 e 3% vol. de CH₄ depois do qual G começa a decrescer e aumenta a taxa de deposição grafitica. Nosso software não calcula a taxa de deposição de grafite e de outras espécies diferentes do diamante, e desta forma não pudemos fazer uma comparação com os resultados da literatura.

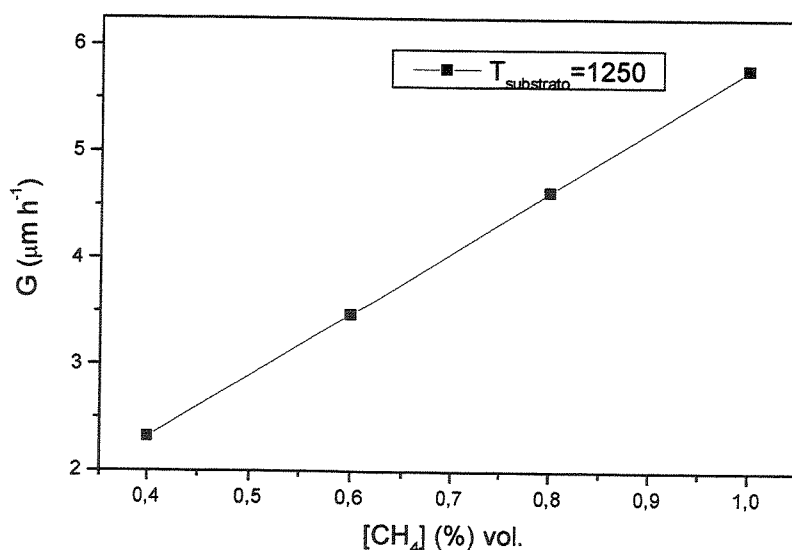


Figura V.5. Dependência da taxa de crescimento do diamante em função da concentração inicial de CH₄ no reator.

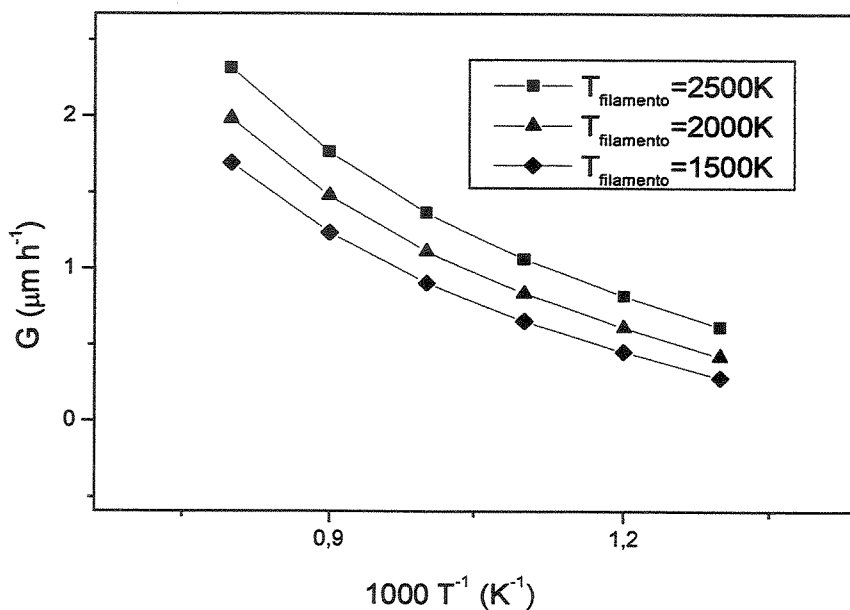


Figura V.6. Taxa de crescimento do diamante em função da temperatura do substrato para 0.4% de CH_4 , e para várias temperaturas do filamento.

4.2. Efeito da temperatura.

Na Figura V.6 apresenta-se a dependência da taxa de crescimento em relação à temperatura do substrato. Os valores iniciais dos parâmetros físicos utilizados para as simulações são apresentados na Tabela V.3. Nas nossas simulações observa-se uma relação direta entre a temperatura do substrato e a taxa de crescimento: quanto menor a temperatura menor a taxa de crescimento. No intervalo em que realizamos nossas simulações há experimentos realizados por Chu et al. [7] que registram um comportamento similar. Simulações feitas por Behrendt et al. [8] apresentam também um comportamento similar, mas Behrendt fez simulações para temperaturas maiores e nesses casos observou-se que a taxa de crescimento atinge um máximo para depois começar a diminuir. Nós não fizemos simulações nessa faixa de temperatura ($T_{\text{substrato}} > 1300 \text{ K}$) e por isso não podemos fazer comparações com os resultados das simulações de Behrendt.

Tabela V.3. Condições para as simulações da dependência da taxa de crescimento em função da temperatura do substrato.	
Parâmetro	Valor
Temperatura no filamento (K)	1500 – 2500
Temperatura do substrato (K)	769 – 1250
Pressão (Torr)	20
[CH ₄] (% vol/)	0,4

Na figura V.7. apresentamos o gráfico do logaritmo da taxa de crescimento em função da temperatura do substrato para uma temperatura do filamento de 2500 K, uma concentração inicial de 0,4% vol. de CH₄ e uma pressão de 20 Torr. Com ajuda deste gráfico encontramos a energia de ativação desse processo que foi calculada em 18 kcal mol⁻¹. O valor obtido por Behrendt no seu trabalho é de 20 kcal mol⁻¹. O trabalho do Behrendt compreende muitas mais reações das que foram consideradas no presente trabalho. Behrendt fez uma análise de sensibilidade e determinou que para seu processo só é importante uma reação superficial envolvendo CH₃ como no nosso caso.

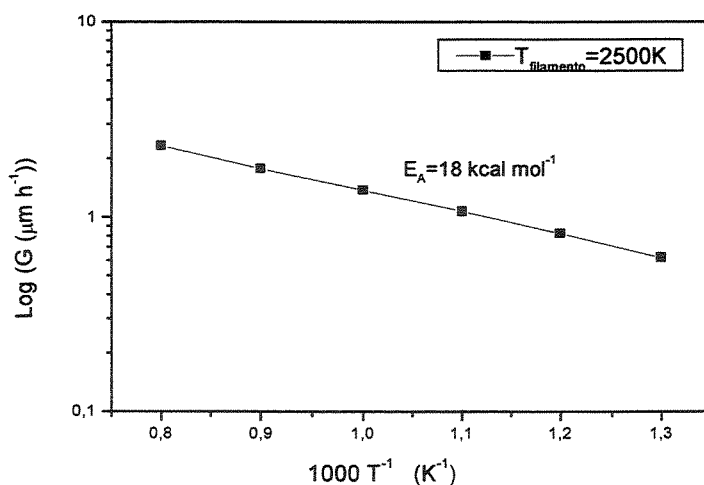


Figura V.7. Dependência da taxa de crescimento do diamante em função do inverso da temperatura do substrato.

Na literatura encontram-se valores bastante diversos sobre a energia de ativação para o crescimento de diamante. Há experimentos em diferentes reatores com diversas misturas gasosas incluindo C-H, C-H-O, C-H-F e sistemas C-H-Cl. Também há diferentes métodos para medir a taxa de crescimento e diferentes procedimentos para considerar o tempo de crescimento e nucleação. Corat et al [9] fizeram uma análise dos diferentes resultados comparando-os com seus próprios trabalhos. A energia de ativação calculada por Corat para seu processo com CCl_4 é de $10,9 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Da análise feita por Corat et al. pode-se afirmar que os resultados das nossas simulações, apresentados nas Figuras V.10 e V.11, concordam no intervalo em que fizeram-se os cálculos ($700\text{K} < T_{\text{substrato}} < 1250\text{K}$) com os resultados encontrados na literatura. Um fato curioso é que os resultados de Corat apresentam um comportamento diferente de muitos dos trabalhos de outros pesquisadores, provavelmente pela presença do CCl_4 no processo de crescimento dos filmes de diamante. Nas nossas simulações não foi considerado este gás e assim não fizemos comparações com o trabalho de Corat et al nesse aspecto.

No nosso trabalho o limite inferior para as temperaturas foi 700 K. Encontramos que os trabalhos na literatura até uns 1000 K não reproduzem muito bem este fenômeno da energia de ativação, que deve dar um valor entre $9\text{-}14 \text{ kcal mol}^{-1}$ em um intervalo de 700 a 1000 K. Nossos resultados também estiveram um pouco afastados desses valores. Como observamos, Behrendt et al [8] obtiveram uma energia de ativação de 20 kcal mol^{-1} . Eles justificam esse valor como sendo devido à dependência, da concentração dos radicais de hidrogênio atômico, sítios superficiais e radicais CH_3 , com a temperatura, mais a energia de incorporação no diamante do CH_3 (reação 15 da Ref. 8). Por outro lado do trabalho do Corat temos que a energia de ativação para essa reação é de aproximadamente 11 kcal mol^{-1} . Se analisamos esses dados experimentais podemos pensar então que a reação de incorporação do CH_3 é o fator limitante para a energia de ativação para o intervalo de temperatura de 700 e 1100 K.

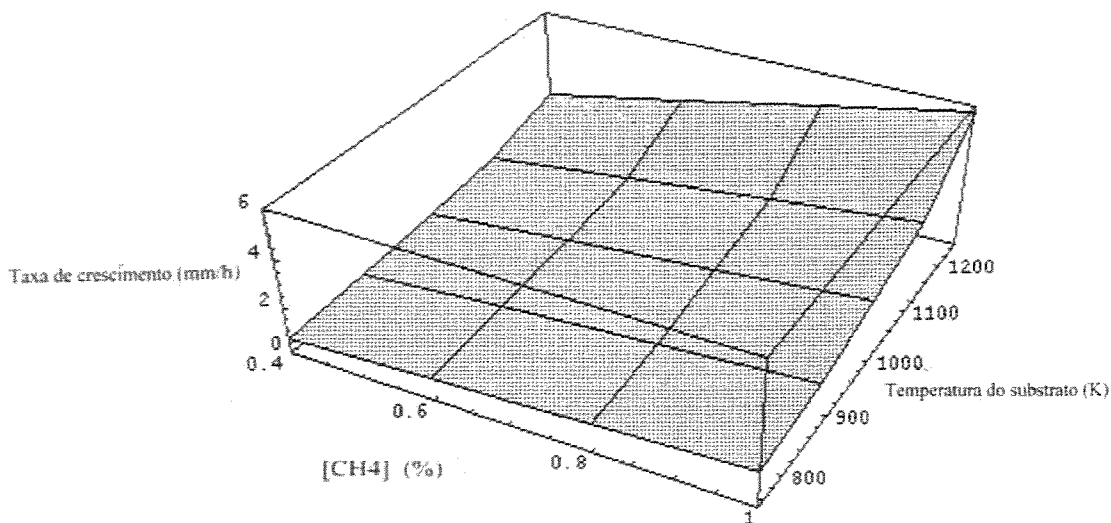


Figura V.8. Dependência da taxa de deposição do diamante em função da concentração inicial de CH_4 e da temperatura do substrato.

Para observar o comportamento bidimensional da taxa de crescimento como função da temperatura e da concentração inicial de CH_4 apresentamos a Figura V.8 na qual fizemos variar a temperatura do substrato entre 800 e 1200 K (no intervalo que estamos discutindo) e a concentração inicial entre 0.4 e 1 % vol. do CH_4 . A taxa de crescimento apresentou uma variação de menos de $1 \mu\text{m h}^{-1}$ até um valor de $6 \mu\text{m h}^{-1}$. Como pode-se observar da figura o efeito de aumentar a concentração inicial de CH_4 é aumentar o valor da energia de ativação. Pensamos que isto se deva a que nas reações há um incremento em $[\text{CH}_4]$ o qual produz um aumento em $[\text{CH}_3]$ e que, como acabamos de discutir a incorporação desta espécie é o fator limitante para o aumento na energia de ativação.

Da Figura V.8 poderia se acreditar que a taxa de crescimento aumenta monotonicamente, mas como já foi dito acima este comportamento é válido até certo valor de concentração inicial de CH_4 depois do qual apresenta-se um comportamento decrescente monotônico com a taxa de crescimento. Os resultados das nossas simulações não acompanham este comportamento já que para poder descrevê-lo corretamente seria preciso a existência de uma função que corrija o comportamento das equações diferenciais

e até onde sabemos tal função ainda não foi proposta teoricamente. Um provável trabalho de pesquisa seria a proposta e implementação desta função para poder descrever o comportamento correto da taxa de crescimento acima dos 1200 K e de 1% de concentração inicial de CH_4 .

Tabela V.4. Condições para as simulações da dependência da taxa de crescimento em função da concentração inicial de H.	
Parâmetro	Valor
Temperatura no filamento (K)	2500
Temperatura do substrato (K)	1100
Pressão (Torr)	30
[H] (% vol.)	7-10
[CH_4] (% vol.)	1

4.3. Efeito da concentração inicial do hidrogênio atômico.

A taxa de crescimento em função da concentração inicial de hidrogênio atômico é apresentada na Figura V.9. As condições iniciais dos parâmetros físico-químicos utilizados nas simulações são apresentadas na Tabela V.4. O comportamento observado foi o de um crescimento monotônico da taxa de crescimento com o aumento da concentração de H atômico.

Coltrin e Dandy [10] apresentaram os resultados da taxa de crescimento do diamante em função do hidrogênio para reatores de plasma. O comportamento é diferente já que o crescimento parece se ajustar mais a uma exponencial crescente. Nas simulações de Coltrin e Dandy foi usada uma concentração inicial de H maior que 80 % situação que não corresponde ao ambiente do filamento quente.

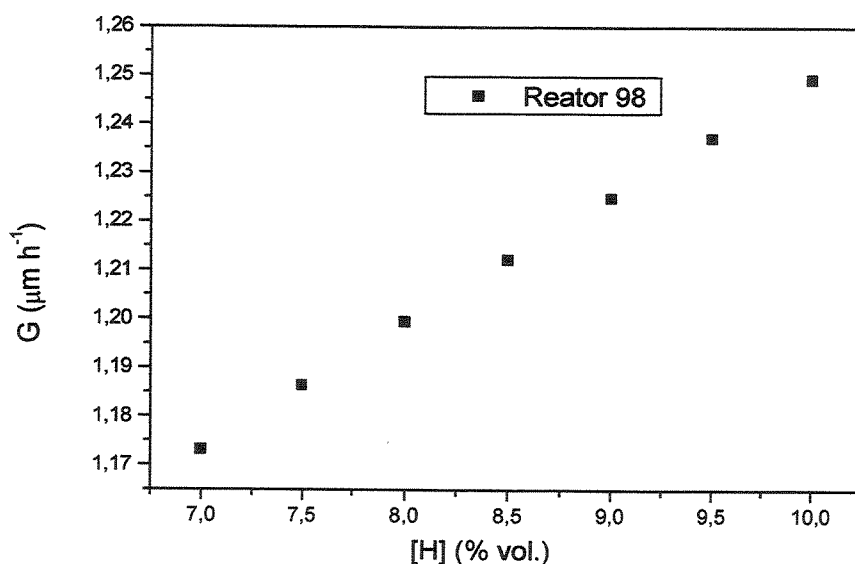


Figura V.9. Taxa de crescimento em função da concentração inicial de hidrogênio.

A taxa de crescimento apresentada na Figura V.9 fornece pouca informação. Para se obter mais informações faz-se preciso estudar o comportamento dos hidrocarbonetos. Na literatura há muitos trabalhos onde se analisa o comportamento dos hidrocarbonetos, só que esses trabalhos trabalham com uma química complicada, porém os diferentes autores chegam à conclusão de que a espécie relevante para o crescimento de filmes de diamante é CH_3 [8-10]. No nosso trabalho tentamos simplificar a química, e como foi comentado no capítulo III, só consideramos as reações que seriam responsáveis pelo crescimento do diamante (espécie CH_3 e as reações apresentadas na seção 3.2 do capítulo III). Na seção seguinte apresentaremos os resultados obtidos para a espécie CH_3 assim como o perfil para o CH_4 e veremos se a suposição feita foi suficiente para reproduzir os parâmetros encontrados na literatura.

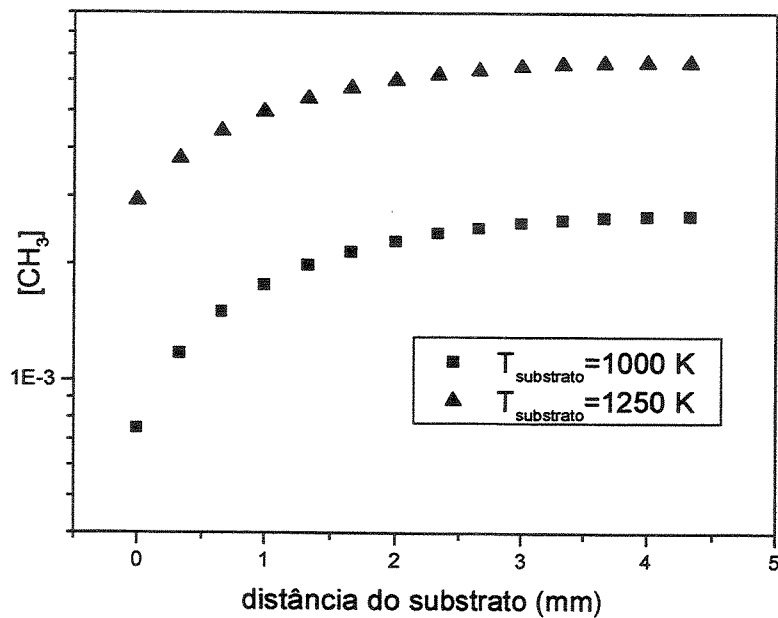


Fig. V.10. Concentração de CH_3 em função da distância do substrato.

5. Concentrações de CH_3 e CH_4 .

Na figura V.10 apresenta-se a concentração de CH_3 em função da distância do substrato. Os valores dos parâmetros utilizados nas simulações apresentam-se na Tabela V.5. Da figura V.10 pode-se observar que a concentração de CH_3 diminui perto do substrato mas aumenta com a temperatura deste. Como esta espécie é a mais importante para o crescimento do diamante HFCVD poderia-se afirmar que um aumento na temperatura do substrato ajudaria no processo. As curvas da figura V.10 deveriam, segundo alguns autores, apresentar um comportamento mais próximo de uma linha reta, enquanto que alguns outros sugerem um comportamento um pouco diferente. Dandy e Coltrin [11], assim como Goodwin e Gavillet [12], obtêm resultados próximos de uma linha reta, mas Frenklach e Wang [2] apresentam um perfil para CH_3 parecido com o da figura V.10.

Tabela V.5. Condições para as simulações das concentrações de CH_3 e CH_4 função da distância do substrato .

Parâmetro	Valor
Temperatura no filamento (K)	2500
Temperatura do substrato (K)	1000 – 1250
Pressão (Torr)	20
[H] (% vol.)	10
[H ₂] (% vol.)	89
[CH ₄] (% vol.)	1

O perfil da concentração de CH_4 em função da distância do substrato é apresentado na Figura V.11. As condições para as simulações são apresentadas na Tabela V.6. O comportamento observado nas simulações é que a concentração de CH_4 diminui até atingir um mínimo para depois aumentar de novo perto do substrato. Esse comportamento é parecido ao observado por Coltrin e Dandy [10] e por Mankelevich et al.[13]. Os resultados das nossas simulações apresentam uma concentração maior perto do substrato, provavelmente devido à química simplificada utilizada. Para melhor aproximação seria preciso a introdução de alguma outra espécie gasosa no nosso modelo. Já Frenklach [2] encontra no seu trabalho de simulação um comportamento para o metano constante, i.e. não decresce com a distância do filamento, resultado com o qual nossos resultados não concordam.

6. Conclusões

O reator 98 apresenta resultados interessantes e que em alguns casos estão próximos dos resultados experimentais disponíveis na literatura mas que em outros casos estão ainda muito longe. Analisando também os resultados de simulações apresentadas por outros autores verificamos que as disparidades de divergências e de convergências são muito frequentes. Dada a complexidade dos processos envolvidos, os resultados obtidos são satisfatórios para esta primeira etapa do projeto. Como um protótipo inicial de software

acreditamos que os resultados obtidos possam ainda ser bastante melhorados para a validação final da simulação. É importante observar que com este protótipo poderemos, em cooperação com os colegas da área experimental, definir com mais precisão os parâmetros de medida que possam melhorar a precisão da simulação, fazendo um aperfeiçoamento do software por um processo natural de tentativa e erro.

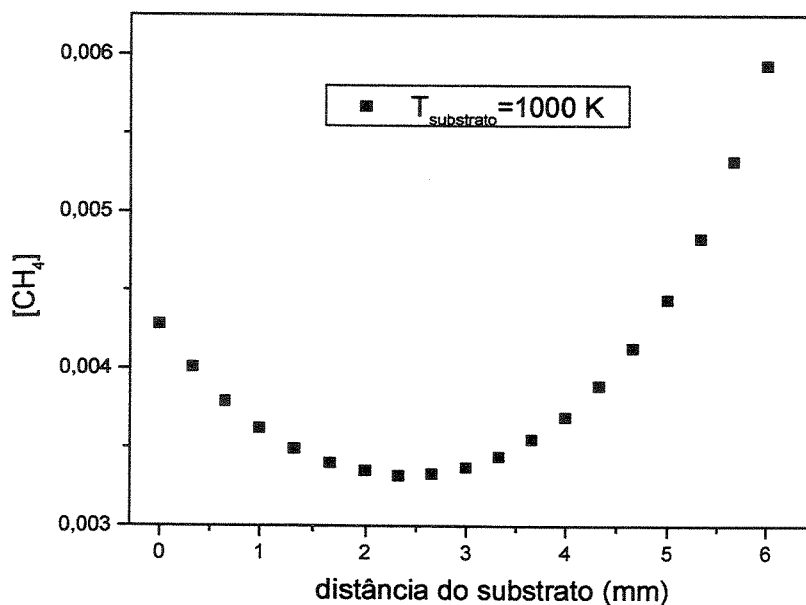


Figura V.11. Perfil da concentração de CH₄ em função da distância do substrato

7. Referências.

1. Harris, S. J., Weiner, A. M., and Perry, T.A., Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth., *Appl. Phys. Lett.*, **53** (17), 1605-1607 (1988).
2. Frenklach, M. and Wang, H., Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition, *Physical Review B*, **43** (2), 1520-1545 (1991).
3. Tankala, K. and DebRoy, T., Modeling of the role of atomic hydrogen in heat transfer during hot filament assisted deposition of diamond, *J. Appl. Phys.*, **72** (2), 712-718 (1992).

4. Spitsyn, B.V., Bouilov, L.L. and Derjaguin, B.V., Vapor Growth Diamond on Diamond and other surfaces, *Journal of Crystal Growth* **52** , 219-226 (1981).
5. Celii, F.G. and Butler, J.E., Hydrogen atom detection in the filament-assisted diamond deposition environment, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1031-1033 (1989).
6. Dandy, D.S. and Coltrin, M.E., Effects of temperature and filament poisoning on diamond growth in hot-filament reactors, *J. Appl. Phys.*, **76** (5), 3102-3113 (1994).
7. Chu, C. J., Hauge, R. H., Margrave, J. L., and D'Evelyn M. P., *Appl. Phys. Lett.* **61** , 1393 (1992).
8. Behrendt, F., Deutschmann, O., Ruf, B., and Wamatz, J., Numerical study of apparent activation energies of diamond growth rates in hot filament chemical vapor deposition systems, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (3), 1604-1608 (1996).
9. Corat, E. J., R. C. Mendes de Barro, Trava-Airoldi, V. J., Ferreira, N.G., Leite, N. F. , and Iha, K. The activation energy for diamond growth from CCl_4/H_2 mixtures in a hot-filament reactor, *Diamond and Related Materials*, **6**, 1172-1181 (1997).
10. Coltrin, M. and Dandy, D. S., Analysis of diamond growth in subatmospheric dc plasma-gun reactors, *J. Appl. Phys.*, **74** (9), 5803-5820 (1993).
11. Dandy, D.S. and Coltrin, M. E., Models of Transport, Gas-Phase and Surface Chemistry in Diamond Chemical Vapor Deposition, *Proceedings of the fourth international symposium on Diamond Materials*, 38-43 (1995).
12. Goodwin, D. G and Gavillet, G. G., Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment, *J. Appl. Phys.*, **68** (12), 6393-6400 (1990).
13. Mankelevich, Y. A ., Rakhimov, A . T. and Suetin, N.V., Two-dimensional model of reactive gas flow in a dimensional film CVD reactor, *Diamond and Related Materials*, **4** , 1065-1068 (1995).

Capítulo VI

Conclusões e Recomendações para Futuros Trabalhos

O protótipo do modelo foi testado utilizando-se como exemplo uma mistura de metano e hidrogênio. A parte correspondente à fase gasosa incluiu os fenômenos de transporte sendo capaz de prever corretamente o comportamento da temperatura no interior do reator CVD, segundo os dados disponíveis na literatura. Na superfície incluímos somente uma reação para o CH_3 e uma reação para a abstração do H. A taxa de crescimento foi calculada e energia de ativação obtidas nas simulações coincidiram com alguns dos resultados da literatura. Não foram feitos os cálculos para a taxa de crescimento do grafite ou de outras espécies diferentes do diamante e assim não foi possível efetuar comparações com os dados publicados por outros autores.

Os resultados das concentrações das espécies CH_3 e CH_4 em função da distância do substrato mostraram uma tendência de maior concentração do que a observada por outros pesquisadores. Isto provavelmente se deve ao fato de que a química utilizada no modelo não conseguiu representar totalmente todos os fenômenos no reator. Como sugestão para futuros trabalhos fica clara a necessidade de considerar uma química um pouco mais complexa de forma que possamos reproduzir melhor o comportamento das concentrações das espécies nas proximidades do substrato.

Observou-se que no intervalo entre 700 K e 1100 K existe um fator limitante para os cálculos da energia de ativação. Acredita-se que este fator limitante é devido à incorporação de CH_3 . Em trabalhos futuros podemos sugerir um estudo deste fenômeno para que este possa ser incorporado no modelo, na tentativa de obter valores das energias de ativação mais próximas da realidade. Também como sugestão, deve se considerar a futura expansão da base de dados do software para a inclusão de mais espécies e assim poder analisar experiências como a inclusão de halogênios (CCl_4 , CF_4). Também seria interessante considerar os efeitos de outros gases carregadores tais como o N_2 ou He, por exemplo.

O trabalho desta tese representa, como protótipo, um primeiro passo para a implementação de simuladores computacionais para o processo de CVD. Futuros trabalhos poderão criar modelos mais sofisticados.

Apêndice A

O potencial de Lennard-Jones

Todos os parâmetros de transporte no nosso trabalho devem ser estimados. Para isto deve-se calcular o potencial químico. Escolhemos adotar o modelo de potencial de Lennard-Jones (vide Figura A.1) definido como

$$L(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

onde $L(r)$ é a energia potencial de interação entre duas moléculas, ε denomina-se a energia característica, σ chama-se de diâmetro de colisões e r é a distância de separação das duas moléculas.

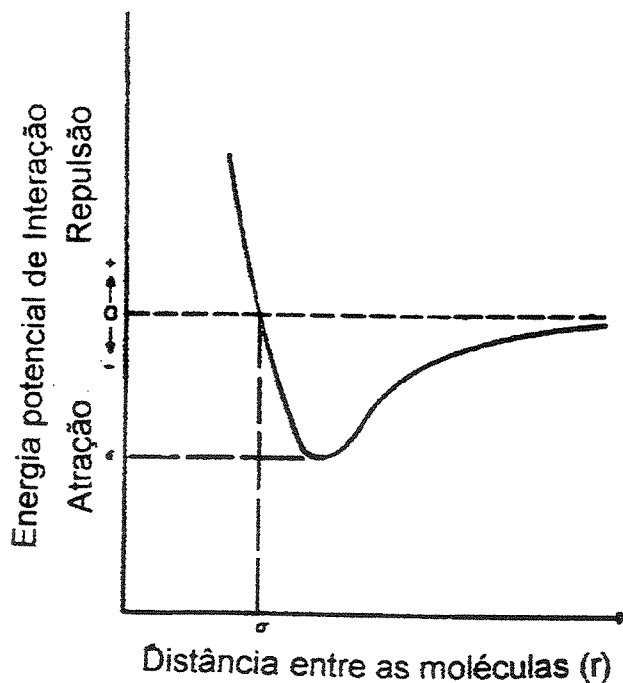


Figura A. 1 Forma do Potencial de Lennard-Jones [1]

Escolhemos usar o potencial de Lennard-Jones porque esta é uma relação mais manipulável, e como a integral de colisões Ω_{μ} associada a alguns dos parâmetros físicos

que precisávamos calcular não é muito sensível à forma exata do potencial então a equação (1) pode ser usada amplamente e sem maiores problemas. Reconhecemos no entanto que existem limitações na forma do potencial que escolhemos. A primeira das limitações é que se admite uma simetria esférica que na verdade só é válida estritamente para átomos. Uma segunda limitação é o termo repulsivo no potencial que tem o valor de 12 no expoente. Isto é só uma aproximação pois na verdade o valor do expoente varia entre 6 e 15 para muitas moléculas, sendo maior quanto mais massiva for a molécula. Em terceiro lugar, foi usada somente uma curva de energia potencial para uma dada interação. Porém, os radicais livres podem ser associados a múltiplas curvas de potencial.

Tabela A.1. Constantes da função potencial para o potencial de Lennard-Jones para o hidrogênio e alguns hidrocarbonetos.

espécie	σ (Å)	ϵ/k (K)
H ₂	2,827	59.7
CH	3.370	68.6
C ₂ H ₂	4.033	231.8
CH ₄	3,758	148,6

A curva do potencial que usamos no nosso trabalho (Figura A.1) permite verificar que se as distâncias de separação forem grandes $L(r) < 0$, as moléculas sentem atração umas pelas outras. Quando as distâncias forem menores, ocorre uma repulsão entre as moléculas. O mínimo da curva $L(r)$ versus r é o termo denominado energia característica. A distância de separação entre as moléculas na qual $L(r) = 0$ denomina-se diâmetro de colisões. Os parâmetros σ e ϵ do potencial $L(r)$ são de fundamental importância para a resolução do problema associado ao potencial já que um valor de ϵ

muito pequeno leva as moléculas a não se ligarem já que estaríamos numa situação de não equilíbrio, por outro lado um valor muito elevado de σ manteria as moléculas afastadas umas das outras e sendo assim não aconteceriam reações na fase gasosa no HFCVD. No nosso trabalho usamos para σ e $\frac{\epsilon}{k}$ (sendo k a constante de Boltzman) os valores fornecidos no trabalho de Svehla [2]. A tabela A.1 apresenta os valores destes parâmetros para algumas espécies de interesse no HFCVD de diamante.

Apêndice B

A viscosidade

Um dos parâmetros a serem determinados no HFCVD é o coeficiente da viscosidade (μ) das espécies gasosas e o coeficiente da viscosidade da mistura gasosa (μ_{mis}). A viscosidade é um coeficiente da força de resistencia da passagem do fluido. O coeficiente de viscosidade de cada espécie na fase gasosa pode ser modelado em função da temperatura [1,3]:

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{(MT)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (1)$$

onde M é a massa molecular, σ é o diâmetro de colisões em Å, e Ω_μ é a integral de colisões a qual é uma função adimensional que depende da temperatura.

A integral de colisões pode ser calculada mediante a relação empírica proposta por Neufield [4]:

$$\Omega_\mu = \left[A(T^*)^{-B} \right] + C \left[\exp(-DT^*) \right] + E \left[\exp(-FT^*) \right] \quad (2)$$

onde A = 1,16145; B = 0,14874; C = 0,52487; D = 0.77320; E = 2,16178; F = 2.43787;

e

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon} \quad (3)$$

sendo T^* uma temperatura adimensional, k a constante de Boltzmann, T a temperatura, e ϵ é o mínimo da função potencial, $L(r)$ (energia característica). Este parâmetro representa a energia de interação mínima entre as moléculas.

O potencial associado ao crescimento de filmes de diamante em reatores verticais no nosso trabalho é o potencial de Lennard-Jones discutido no apêndice A. Com este potencial, a integral de colisões pode ser calculada com ajuda da equação (2). Esta equação é aplicável ao intervalo $0,3 \leq T^* \leq 100$ [1,2]. No caso do crescimento de filmes de diamante pelo método HFCVD temos por exemplo que para o H com um valor de ϵ/k de 37 obtemos para um intervalo de T entre 1000 K e 2000 K um resultado de $27 \leq T^* \leq 54$, indicando que para o H a aproximação dada pela equação (2) é válida. Também para o H_2 essa aproximação é válida já que para as mesmas condições citadas anteriormente e com $\epsilon/k = 59,7$ temos que $16 \leq T^* \leq 33$. Supondo como é o caso do ambiente HFCVD, que a maior parte do meio é composto por H_2 então pode-se ver que a aproximação feita pela equação (2) é completamente aplicável.

Para uma mistura gasosa o coeficiente de viscosidade pode ser calculado mediante a fórmula semi-empírica de Wilke [4]:

$$\mu_{\text{mis}} = \frac{\sum_{j=1}^n X_j \mu_j}{\sum_{l=1}^n X_l \Phi_{il}} \quad (4)$$

onde temos que

$$\Phi_{il} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_l} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_l} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_l} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (5)$$

e M_i, M_l são as massas moleculares das espécies i e l respectivamente; μ_i, μ_l são os coeficientes das viscosidades das espécies i e l respectivamente

Apêndice C

Capacidade Calórica

Outro parâmetro físico que tem que ser calculado na resolução do crescimento de filmes de diamante em reatores verticais CVD é a capacidade calórica das espécies

gasosas (C_p) e da mistura gasosa (C_{pmis}). A capacidade calórica é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um sistema em uma taxa determinada, ou, a razão do calor absorvido pela variação na temperatura. A dependência com a temperatura para a capacidade calórica de cada uma das espécies químicas pode ser modelada por [1,3]

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 \quad (1)$$

sendo α , β , γ , e δ constantes a serem determinadas.

As constantes α , β , γ e δ podem ser calculadas mediante a utilização da técnica dos mínimos quadrados ou outra similar a partir dos dados experimentais que se encontram na literatura como por exemplo nas tabelas JANAF [5].

Finalmente quando se tem a capacidade calórica para cada uma das espécies gasosas pode-se calcular a capacidade calórica da mistura gasosa presente no reator. Para uma mistura gasosa a capacidade calórica determina-se por [1,3]

$$C_{pmis} = \sum_{j=1}^n x_j C_{pj} \quad (2)$$

onde x_j é a fração de massa da espécie j presente na fase gasosa.

Apêndice D

Condutividade Térmica

A condutividade térmica é a constante de proporcionalidade na equação diferencial que relaciona o fluxo de energia e o gradiente de temperatura. A condutividade térmica de um gás pode ser calculada segundo o modelo de Eucken [1] pela relação

$$k = \mu \left(1,32 C_p + \frac{0,894}{M} \right) \quad (1)$$

A equação (1) também é conhecida como a equação modificada de Eucken, e foi utilizada por Svehla [2] para uma compilação das propriedades gasosas a altas temperaturas. Os fundamentos teóricos do modelo de Eucken tem sido criticados por vários pesquisadores [2-3]. Para uma mistura gasosa a condutividade térmica pode ser

calculada por meio de uma expressão análoga à equação usada para o cálculo da viscosidade de uma mistura gasosa tal e como se mostrou no apêndice B

$$k_{mis} = \frac{\sum_{j=1}^n x_j k_j}{\sum_{l=1}^n x_l \phi_{jl}} \quad (2)$$

Apêndice E

Coeficiente de Difusão

O conceito de difusão refere-se ao transporte de material em uma fase simples e com a ausência de mistura (por meios mecânicos ou por convecção). A teoria e a experimentação têm demonstrado que a difusão é o produto dos gradientes de pressão (difusão por pressão), dos gradientes térmicos (difusão térmica ou de Soret), dos campos de forças externas (difusão forçada) e dos gradientes de concentração. No caso do HFCVD existe interesse na difusão térmica e na difusão pelos gradientes de concentração. A constante de proporcionalidade entre o fluxo de difusão e o potencial de difusão é o coeficiente de difusão, ou difusividade.

1. Difusão por gradientes de concentração.

A teoria que descreve a difusão em sistemas gasosos binários a baixas e moderadas pressões é o produto da solução da equação de Boltzmann e geralmente é dado o crédito pelo seu desenvolvimento a Chapman e Enskog [1], que independentemente derivaram a seguinte equação para o coeficiente de difusão binário:

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\left(\frac{4\pi kT}{M_{ij}} \right)^{1/2}}{n\pi\sigma_{ij}^2\Omega_D} f_D \quad (1)$$

onde M_i , M_j são as massas moleculares das moléculas i e j respectivamente; n é o número de densidade das moléculas na mistura; k é a constante de Boltzmann; T é a temperatura absoluta em Kelvin; f_D é o termo de correção, valendo aproximadamente a

unidade, Ω_D é a integral de colisões, em função de ε_{ij} o qual supõe-se da forma $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$; σ_{ij} é denominado o comprimento característico e depende da lei de forças intermoleculares que se adotou no trabalho. Normalmente utiliza-se o valor $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$; ε e σ são a energia e o diâmetro de colisões do potencial de Lennard-Jonnes. Finalmente temos que

$$M_{ij} = 2 \left[(1/M_i) + (1/M_j) \right]^{-1} \quad (2)$$

Para o cálculo de Ω_D pode-se usar uma outra relação de Neufeld [1]:

$$\Omega_D = A(T^*)^B + C \left[\exp(DT^*) \right] + E \left[\exp(FT^*) \right] + G \left[\exp(HT^*) \right] \quad (3)$$

onde $A=1,06036$; $B=0,15610$; $C=0,19300$; $D=0,47635$; $E=1,03587$; $F=1,52996$; $G=1,76474$; $H=3,89411$

e

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{ij}} \quad (4)$$

Como já foi visto no apêndice B pode-se fazer a aproximação da equação (2) se $0,3 \leq T^* \leq 100$. Como também já foi discutido no mesmo apêndice, no caso do crescimento de filmes de diamante pelo método HFCVD temos por exemplo que esta aproximação também é válida na faixa de temperatura utilizada nos processos deste trabalho.

Agora, escolhendo f_D como a unidade e usando-se n para a lei dos gases ideais, a equação (1) pode-ser expressa como [1-2]:

$$D_{ij} = a \frac{T^m}{p} \quad (5)$$

onde a e m são constantes e p é a pressão.

Para uma mistura gasosa composta por mais de dois gases (mistura de multicomponentes gasosos) pode-se definir o coeficiente de difusão para a espécie i como [6]:

$$D_i = \left(\sum_{j \neq i} \frac{m_{\omega j}}{m_j D_{ij}} \right)^{-1} \quad (6)$$

2. Difusão de Soret.

Pode-se calcular o coeficiente de difusão térmico binário (D_{ij}^T) a partir de [6]:

$$D_{ij}^T = \frac{c^2}{\rho} m_i m_j D_{ij} k_{ij} \quad (7)$$

onde c é uma constante; ρ é a densidade e k_{ij} é a razão de difusão térmica, que pode ser calculada a partir da mecânica estatística [3]. Quando se usa o potencial de Lennard-Jones (ver apêndice A), k_{ij} é uma função da temperatura.

Para um sistema gasoso de mais de dois gases, existe uma analogia com a equação (6), que neste caso tem a forma:

$$D_i^T = \sum_{j \neq i} \frac{c^2}{\rho} m_i m_j D_{ij} k_{ij} \quad (8)$$

Apêndice F

Tensor de Esforços Viscosos

No Capítulo 2 quando foi enunciada a equação de conservação do momentum ou as equações de Navier-Stokes, estabeleceu-se que

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} - \vec{\nabla} P \quad (1)$$

A equação (1) é bastante geral. Para todos os gases que possam ser considerados pela aproximação do contínuo e para a maioria dos líquidos, tem sido observado que o esforço em um ponto é linearmente dependente com a taxa de deformação do fluido. Um fluido com este comportamento denomina-se Newtoniano. O tensor de esforços viscosos, para um fluido newtoniano incompressível, com a viscosidade constante, apresenta a forma [7]

$$\vec{\tau} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \delta_{ij} \mu' \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \quad (i, j, k=1,2,3) \quad (2)$$

onde δ_{ij} é o funcional delta de Kronecker (definido pela relação $\delta_{ij}=1$ se $i=j$ e $\delta_{ij}=0$ se $i \neq j$); u_1, u_2, u_3 representam as componentes do vetor velocidade $\vec{v}$; x_1, x_2, x_3 representam as três componentes do vetor posição; μ é o coeficiente de viscosidade; μ' é denominado o segundo coeficiente de viscosidade.

Os dois coeficientes de viscosidade se relacionam com o coeficiente de viscosidade volumétrico (m) através da relação [7]

$$m = \frac{2}{3} \mu + \mu' \quad (3)$$

Em geral, acredita-se que o coeficiente volumétrico de viscosidade é desprezível para todos os casos com exceção das ondas de choque e da atenuação nas ondas acústicas. Por isto, podemos ignorar esse coeficiente no nosso trabalho. Portanto, com $m=0$ temos que [7-8]

$$\mu' = -\frac{2}{3} \mu \quad (4)$$

e com isto o tensor de esforços viscosos pode ser escrito como

$$\vec{\tau} = \mu \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right] \quad (i, j, k=1,2,3) \quad (5)$$

A divergência do tensor de esforços viscosos é dada por [2-3]:

$$\nabla \cdot \vec{\tau} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right] \quad (i, j, k=1,2,3) \quad (6)$$

Para um sistema de coordenadas cartesianas bidimensional [7-8]:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{\tau} = & \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{2}{3} \mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] \right\} \hat{i} \\ & + \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{2}{3} \mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial x} \right) \right] \right\} \hat{j} \end{aligned} \quad (7)$$

Apêndice G

Significado Físico da Função de Fluxo

O significado físico da função de fluxo Ψ introduzida no Capítulo II provem da seguinte expressão matemática:

$$d\Psi = \frac{\partial\Psi}{\partial x} dx + \frac{\partial\Psi}{\partial y} dy = -v dx + u dy = \vec{v} \cdot d\vec{A} = \dot{dm} \quad (2)$$

Observamos que linhas de Ψ constante ($d\Psi=0$) são linhas nas quais não há fluxo de massa ($\dot{dm} = 0$). A linha de fluxo é definida como uma linha no campo de fluxo cuja reta tangente em qualquer ponto está na mesma direção do fluxo nesse ponto. Ou seja, as linhas de Ψ constantes são linhas de fluxo e a diferença entre os valores de Ψ para quaisquer duas linhas de fluxo representam a taxa do fluxo de massa entre essas duas linhas.

Apêndice H

Conceitos Básicos do Método das Diferenças Finitas

Neste apêndice apresentaremos os conceitos básicos das diferenças finitas, utilizados no trabalho.

Na aproximação das diferenças finitas o contínuo se “discretiza” de tal maneira que as variáveis dependentes são consideradas como existindo unicamente em pontos discretos. As derivadas são aproximadas por diferenças dando como resultado uma representação algébrica das equações diferenciais parciais (EDP) ou sistema de equações diferenciais parciais. Assim as equações envolvendo cálculo diferencial se transformam em equações algébricas. A natureza do sistema algébrico resultante depende da característica das EDP originais ou do sistema de equações original.

Um dos primeiros passos a serem tomados para o estabelecimento do procedimento das diferenças finitas para a resolução das equações é substituir o domínio contínuo por uma rede ou grade de diferenças finitas. Por exemplo se queremos resolver

um conjunto de equações diferenciais para aquelas em que $u(x,y)$ é a variável dependente no domínio quadrado $0 \leq x \leq 1$ e $0 \leq y \leq 1$ estabelecemos uma grade no domínio fazendo a substituição de $u(x,y)$ por $u(i \Delta x, j \Delta y)$. Os pontos podem-se localizar segundo os valores de i, j e as diferentes equações são escritas em termos dos pontos gerais (i, j) e seus vizinhos. Isto pode ser visto na Figura H.1, onde representamos uma grade típica como a que foi usada no nosso trabalho. Assim, se pensamos em u_{ij} como $u(x_0, y_0)$ então:

$$u_{i+1,j} = u(x_0 + \Delta x, y_0)$$

$$u_{i-1,j} = u(x_0 - \Delta x, y_0)$$

$$u_{i,j+1} = u(x_0, y_0 + \Delta y)$$

$$u_{i,j-1} = u(x_0, y_0 - \Delta y)$$

São possíveis Muitas diferentes representações em diferenças finitas para uma equação diferencial e não é possível às vezes estabelecer uma “melhor” forma. Por isto a nossa seleção do melhor esquema deverá ser baseada em aspectos do procedimento que estamos tentando otimizar, como por exemplo economia, simplicidade de programação, etc.

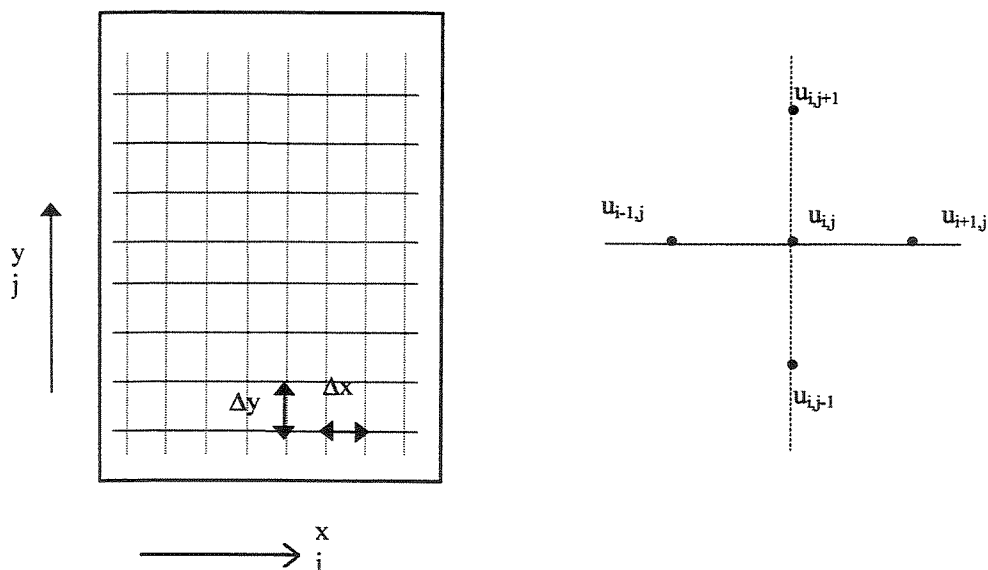


Figura H.1. Uma grade típica para diferenças finitas.

A idéia de uma representação em diferenças finitas para as derivadas pode ser introduzida lembrando a definição da derivada de uma função $u(x,y)$ em $x=x_0, y=y_0$. [7-8]

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{u(x_0 + \Delta x, y_0) - u(x_0, y_0)}{\Delta x} \quad (1)$$

Se u é uma função contínua então espera-se que $\frac{u(x_0 + \Delta x, y_0) - u(x_0, y_0)}{\Delta x}$ seja uma aproximação razoável para $\frac{\partial u}{\partial x}$ para um valor “suficientemente” pequeno mas finito de Δx . O teorema do valor médio garante que a representação em diferenças é exato para alguns pontos no intervalo Δx . A aproximação das diferenças pode ser desenvolvida de uma maneira mais formal com o uso da expansão de uma série de Taylor para $u(x_0 + \Delta x, y_0)$ na vizinhança de (x_0, y_0) dando como resultado [9-10]

$$u(x_0 + \Delta x, y_0) = u(x_0, y_0) + \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_0 \Delta x + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_0 \frac{(\Delta x)^2}{2!} + \dots + \frac{\partial^{n-1} u}{\partial x^{n-1}} \Big|_0 \frac{(\Delta x)^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{\partial^n u}{\partial x^n} \Big|_0 \frac{(\Delta x)^n}{(n)!} \quad (2)$$

$$x_0 \leq \xi \leq (x_0 + \Delta x)$$

Desta forma pode-se formar a diferença para frente simplesmente fazendo um arranjo na equação 2 [7-10]

$$\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x_0, y_0} = \frac{u(x_0 + \Delta x, y_0) - u(x_0, y_0)}{\Delta x} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_0 \frac{(\Delta x)^2}{2!} - \dots \quad (3)$$

Mudando agora para a notação i,j , a equação (3) pode-se escrever brevemente como

$$\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} + \text{Erro} \quad (4 - a)$$

onde $\frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x}$ é evidentemente a representação em diferenças finitas para $\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{i,j}$.

Definimos o erro é a diferença entre a derivada parcial e a sua representação em diferenças. Pode-se caracterizar o limite do comportamento do erro usando a notação de ordem (O) com o que pode-se escrever

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4-b)$$

onde $O(\Delta x)$ apresenta um significado matemático preciso. Quando o erro é escrito como $O(\Delta x)$ significa que $|\text{erro}| \leq Z |\Delta x|$ para $\Delta x \rightarrow 0$ (um valor suficientemente pequeno de Δx). Z é um número real positivo constante. Como algo prático podemos ver então que a ordem do erro neste caso encontra-se como a maior potência de Δx que é comum a todos os termos do erro. Note-se que $O(\Delta x)$ não diz nada do valor exato do erro, mas do seu comportamento enquanto $\Delta x \rightarrow 0$. Se outra expressão em diferenças tem um erro em que a ordem é $(\Delta x)^2$, podemos esperar que a segunda representação seja menor que a primeira para um valor conveniente de (Δx) mas para termos certeza disto teríamos que refinar a grade “suficientemente”, e às vezes “suficientemente” é uma quantidade muito difícil de se estimar.

Pode-se encontrar um infinito número de representações em diferenças para $\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j}$. Por exemplo podemos fazer uma expansão “anterior” e obtermos [7-10]

$$u(x_0 - \Delta x, y_0) = u(x_0, y_0) - \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right)_0 \Delta x + \left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_0 \frac{(\Delta x)^2}{2!} - \left. \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \right)_0 \frac{(\Delta x)^3}{6} + \dots \quad (5)$$

e assim obter a representação em diferenças “anterior”,

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (6)$$

Podemos fazer a diferença entre a equação (2) e a (6), fazer um arranjo nos termos, e obter a representação em diferenças “centrais”

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad (7)$$

Também podemos somar as equações (2) e (6), fazer um novo arranjo nos termos e obter uma representação em diferenças para a segunda derivada

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2 \quad (8)$$

Devemos enfatizar que estas são só algumas possíveis formas em que podem-se aproximar a primeira e a segunda derivada de uma função.

A maioria das equações diferenciais que aparecem na dinâmica dos fluidos e na transferência de calor envolvem somente primeiras e segundas derivadas e geralmente podemos representá-las usando os valores de dois ou três pontos da grade. Dentro dessas restrições o mais comum é usar a aproximação para as derivadas na qual $\Delta x = h = \text{constante}$ e assim [7-10]

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{h} + O(h) \quad (9)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{h} + O(h) \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2h} + O(h)^2 \quad (11)$$

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{(h)^2} + O(h)^2 \quad (12)$$

De uma forma similar podemos obter as derivadas em “y” e assim podemos dizer que [7-10]

$$\left. \frac{\partial u}{\partial y} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{h} + O(h) \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial y} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j} - u_{i,j-1}}{h} + O(h) \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial y} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j-1}}{2h} + O(h)^2 \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j+1} - 2u_{i,j} + u_{i,j-1}}{(h)^2} + O(h)^2 \quad (16)$$

Apêndice I

Exemplo de um arquivo de dados para reatores HFCVD para crescimento de filmes de diamante em reatores verticais

```
; O arquivo seguinte define um reator retangular com um suporte
; e um substrato em seu interior e seta as condições iniciais
; nas paredes do mesmo (a ordem dos dados em GrType é
; tipo, temperatura, pressão, velocidade em x, velocidade em y,
; função de fluxo, vorticidade, fração molar do CH4, fração molar do H2
; fração molar do CH3, e fração molar do H. A temperatura está dada em graus Kelvin
; -----
; Este é um arquivo de exemplo
; -----
; Definição do número de linhas e de colunas
.ROW 20
.COL 20
.FILL_SQUARE 0,0,1,1
[
0
2500
20
0
0
0
0
0
0.010
```

```

0.890
0.100
0
]
.FILL_ROW 1,0,1
[
1
700
20
0
0
0
0
0.010
0.890
0.100
0
]
.FILL_ROW 0,0,1
[
1
2500
20
0
0
0
0
0.010
0.890
0.100
0
]
.FILL_COL 0,0,1
[
1
2500
20
0
0
0
0
0.010
0.890
0.100
0

```

```

]
.FILL_COL 1,0,1
[
1
2500
20
0
0
0
0
0.010
0.890
0.100
0
]
; fim do arquivo

```

Referências

1. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., The Properties of Gases & Liquids, McGraw Hill, Inc. U.S.A., (1987).
2. Svehla, R., Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures, NASA Tech. Rept. R-132, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, (1962).
3. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, New York (1954).
4. Wilke, C. R., Diffusional Properties of Multicomponent Gases, Chem. Eng. Prog., **46** (2), 95-104 (1950).
5. Stull, D. R. e Prophet, H. JANAF Thermochemical Tables, 3ra edição. J. Phys. Chem. Ref. Data, 14 Supplement 1, (1985).
6. Kleijn, C. R., Vand der Meer, Th. H. and Hoogendoorn, C. J., A Mathematical Model for LPCVD in a Single Wafer Reactor, J. Electrochem. Soc., **136** (11), 3423-3433 (1989).
7. Anderson, D. A., Tannehill, J. C. and R. H. Pletcher, Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer, Hemisphere Publishing Corporation, New York, (1984).

8. Jaluria, Y. and Torrance, K.E., Computational Heat Transfer, Hemisphere Publishing Corporation, New York, (1986).
9. Samarski, A. and Andréev, V., Méthodes aux différences pour equations elliptiques, Editions Mir, Moscou, (1978).
10. Wirz,H.J, and Smolderen,J.J., Numerical Methods in Fluid Dynamics, Hemisphere Publishing Corporation, New York, (1978).