

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A TERCERA PARTE DA
TESE DEFENDIDA POR JOÃO FIDELIS
AMSTALDEN E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 07/01/2000
JMV
ORIENTADOR

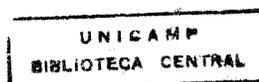
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Modelo Microscópico de Interação Molecular para
Simular Reações na Fase Gasosa e de Interação
Gás/Superfície Durante a Deposição de Filmes Finos
de Diamante em Reatores de Filamento Quente
(HFCVD)**

Autor: João Fidélis Amstalden

Orientador: Rezende Gomes dos Santos

02/2000



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Modelo Microscópico de Interação Molecular para Simular
Reações na Fase Gasosa e de Interação Gás/Superfície Durante
a Deposição de Filmes Finos de Diamante em Reatores de
Filamento Quente (HFCVD)**

**Autor: João Fidélis Amstalden
Orientador: Rezende Gomes dos Santos**

**Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação**

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas
S.P. - Brasil

65770000

CHAMADA:	UNICAMP
Ex.	Am87m
IMPRO BC/41117	
NO: 278/00	
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
REGO 281100	
ATA 16-06-00	
CPD	

CM-00142466-1

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

Am87m Amstalden, João Fidélis
Modelo microscópico de interação molecular para
simular reações na fase gasosa e de interação
gás/superfície durante a deposição de filmes finos de
diamante em reatores de filamento quente (HFCVD) /
João Fidélis Amstalden.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Rezende Gomes dos Santos.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Diamante artificial. 2. Deposição química de vapor.
3. Modelos matemáticos. 4. Método de Monte Carlo. 5.
Dinâmica molecular. I. Santos, Rezende Gomes dos. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

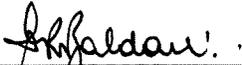
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Modelo Microscópico de Interação Molecular para Simular Reações na Fase Gasosa e de Interação Gás/Superfície Durante a Deposição de Filmes Finos de Diamante em Reatores de Filamento Quente (HFCVD)

Autor: João Fidélis Amstalden
Orientador: Rezende Gomes dos Santos



Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldan
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE



Prof. Dr. Evaldo José Corat
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE



Prof. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Rubens Caram Júnior
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas, 07 de agosto de 2000

Dedicatória:

À minha esposa,

Gláucia

Aos familiares,

Daniel e Cecília

Pedro e Deonete

Estella

Agradecimentos:

Após o término deste trabalho, gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos:

Ao Professor Rezende Gomes dos Santos, pela orientação e apoio durante toda etapa de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Giovanni Maizza do Politecnico di Torino pela coorientação.

Ao colega Juan Carlos A. Alcocer pelo auxílio durante o desenvolvimento teórico do trabalho.

Essa tese foi realizada utilizando o Programa de Doutorado Sanduíche da CAPES tendo parte dos trabalhos sido desenvolvidos no Departamento de Ciência dos Materiais e Engenharia Química do Politecnico di Torino sob a supervisão do Prof. Giovanni Maizza.

Índice

1 - Introdução

1.1 Aspectos gerais	1
1.2 - Objetivos	4

2 - Modelos matemáticos de sistemas fluidodinâmicos gasosos

2.1 - Introdução	6
2.2 - Modelos Microscópicos de Simulação Gasosa	7
2.3 - Método de Monte Carlo	11
2.4 - Método da Dinâmica Molecular (<i>MD</i>)	13
2.5 - Comparação entre os Modelos <i>MD</i> e <i>DSMC</i>	14

3 - Método da Simulação Direta de Monte Carlo - *DSMC*

3.1 - Introdução	16
3.2 - Modelo Matemático	23
3.3 - Modelo Matemático de Interação Molecular	26

4 - Produção de Diamante Sintético

4.1 - Introdução	29
4.2 - Produção de Filmes de Diamantes através do Processo <i>CVD</i>	31
4.3 - Condições de Crescimento de Filmes de Diamante	34
4.4 - Reações na Atmosfera	35
4.5 - Reações na Interface Gás-Superfície	41

4.5.1 - Reação entre Hidrogênio e Superfície	43
4.5.2 - Mecanismo de Crescimento do Diamante	45
5 - Desenvolvimento do Modelo de Reação	
5.1 - Introdução	50
5.2 - Aplicação das Condições de Contorno	53
5.3 - Reação entre Gás e Superfície	54
5.4 - Descrição geral do algoritmo <i>DSMC-REAÇÃO</i>	56
6 - Resultados e Discussões	
6.1 - Validação do modelo <i>DSMC-REAÇÃO</i>	60
6.2 - Simulação das reações químicas presentes na atmosfera de um reator <i>HFCVD</i>	65
6.3 - Mecanismo de transporte na fase gasosa	69
6.4 - Determinação do tempo de residência das espécie químicas no interior do reator	71
6.5 - Frequência de colisão do Hidrogênio atômico e Hidrocarbonetos com os interstícios presentes na superfície do substrato	85
6.6 - Mecanismo de reação superficial usado no modelo desenvolvido	93
6.7 - Considerações finais	100
7 - Conclusões e Sugestões para próximos Trabalhos	105
Referências Bibliográficas	108

Resumo

AMSTALDEN, João Fidélis, *Modelo Microscópico de Interação Molecular para Simular Reações na Fase Gasosa e de Interação Gás/Superfície Durante a Deposição de Filmes Finos de Diamante em Reatores de Filamento Quente (HFCVD)*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Tese de Doutorado, p.118, 2000.

O objetivo principal do trabalho foi o desenvolvimento de um modelo de simulação de reações químicas na fase gasosa e de interface gás/superfície, para tanto foram estudados alguns modelos matemáticos utilizados na simulação de fluxos de fluidos e de reações químicas. Essas reações são comuns em uma série de processos de tratamentos termoquímicos como por exemplo cementação, nitretação e CVD (deposição química a partir da fase vapor). O modelo desenvolvido enfatiza as chamadas soluções baseadas nos métodos de Monte Carlo, mais precisamente nos modelos que utilizam a cinemática molecular (distribuição de Maxwell), conhecidos como DSMC (Direct Simulation Monte Carlo). Um grande número de publicações sugere esse método como uma potente ferramenta para o estudo da cinemática gasosa em sistemas que apresentam um estado de não equilíbrio térmico e químico, assim como sua aplicação na interação entre atmosfera gasosa e superfícies sólidas. Tal método é particularmente útil nos casos de simulação de sistemas transientes nos quais diversas espécies moleculares estão presentes na composição da atmosfera e na superfície. O modelo desenvolvido foi aplicado na simulação de processo de deposição de filmes de diamantes através da técnica CVD.

Palavras chave

Diamante artificial, deposição química de vapor, método de monte carlo, dinâmica molecular.

Abstract

The research concerns to the development of a self consistent simulation model based on Monte Carlo method, able to simulate gas-solid interaction with special application to thin film growth processes. This kind of gas-solid interaction problems are common in a wide range of manufacturing processes such as carburizing and CVD. The chemical reactions in the gas phase, and the chemical reactions at the solid surface are simulated by the DSMC (Direct Simulation Monte Carlo) method. The simulations are performed by assuming different concentration of molecular species in the gas atmosphere and surface. The surface is assumed to be in non equilibrium temperature with the gas temperature. The results provide profiles of the gas composition in the working temperature and the profile of the film grown on the surface, under non-equilibrium conditions, along the simulation time. Comparisons have been made with models characterised by another approach, in order to test the mathematical model.

Key Words

Diamond, CVD, monte carlo, molecular dynamic.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Relação entre o número de Knudsen.	8
Figura 2.2 - Limite de aplicação dos métodos MD, MC, NS e DSMC.	10
Figura 2.3 - Representação da área demarcada abaixo da função $f(x)$.	12
Figura 3.1 - Representação das linhas de fluxo através de uma placa inclinada.	17
Figura 3.2 - Representação das linhas de fluxo e formação de vórtice.	17
Figura 3.3 - Representação das linhas de fluxo e formação de vórtice.	17
Figura 3.4 - Formação de aglomerados de partículas durante o escoamento.	20
Figura 3.5 - Representação da geometria de interação entre duas partículas.	22
Figura 3.6 - Distribuição casual das moléculas dentro das células de volume V_c .	25
Figura 3.7 - Função densidade de probabilidade da velocidade molecular.	25
Figura 4.1 - Representação tridimensional da estrutura cristalina do diamante.	30
Figura 4.2 - Representação tridimensional da estrutura cristalina da grafita.	30
Figura 4.3 - Representação esquemática do diagrama termodinâmico do carbono.	30
Figura 4.4 - Representação esquemática de um reator <i>CVD</i> .	32
Figura 4.5 - Aparência típica da estrutura policristalina do filme de diamante.	33
Figura 4.6 - Seção transversal do filme de diamante depositado.	33
Figura 4.7 - Perfil de concentração do H em função da temperatura.	37
Figura 4.8 - Perfil de concentração do H em função da distância do filamento.	37
Figura 4.9 - Perfil de concentração do H em função da distância do filamento.	37
Figura 4.10 - Perfis de concentração das espécies químicas.	40
Figura 4.11 - Perfis de concentração das espécies químicas.	40
Figura 4.12 - Arranjo molecular da superfície (111).	42
Figura 4.13 - Arranjo molecular da superfície do diamante (110).	42

Figura 4.14a - Arranjo molecular da superfície do diamante (100)-(1x1):2H.	42
Figura 4.14b - Arranjo molecular da superfície do diamante (100)-(2x1):H.	43
Figura 4.14c - Arranjo molecular da superfície do diamante (100)-(3x1):1,33H.	43
Figura 4.15 - Perfis de concentração de H em função da distância do substrato.	44
Figura 4.16 - Primeira e última etapa dos mecanismos de absorção do acetileno.	46
Figura 4.17 - Mecanismo de crescimento através da absorção do CH ₃ .	47
Figura 4.18 - Mecanismos de crescimento na região de dímero.	48
Figura 4.19 - Mecanismo de crescimento na região de dímero e vale.	48
Figura 5.1 - Condições de contornos na origem e na superfície do substrato.	54
Figura 5.2 - Estrutura das camadas de deposição representadas por $N \times M$ interstícios.	56
Figura 5.3 - Estrutura do algoritmo DSMC-REAÇÃO	57
Figura 6.1 - Comparação das curvas de concentração do modelo <i>DSMC-REAÇÃO</i>	61
Figura 6.2 - Comparação do modelo <i>DSMC-REAÇÃO</i> com o <i>software ChemLab-1.02</i>	62
Figura 6.3 - Comparação do modelo <i>DSMC-REAÇÃO</i> com o <i>modelo de Gillespie</i>	62
Figura 6.4 - Comparação do modelo <i>DSMC-REAÇÃO</i> com o <i>software ChemLab-1.02</i>	64
Figura 6.5 - Comparação do modelo <i>DSMC-REAÇÃO</i> com o <i>modelo de Gillespie</i>	64
Figura 6.6 - Concentração simulada das espécies no interior do reator	68
Figura 6.7 - Perfis de concentração de H atômico e H ₂ em função do tempo	69
Figura 6.8a - Distribuição das espécies químicas na atmosfera (<i>DSMC- REAÇÃO</i>)	70
Figura 6.8b - Distribuição das espécies químicas na atmosfera (<i>Coltrin e Dandy, 1993</i>).	70
Figura 6.9a - Representação das condições de contornos de <i>fluxo contínuo direto</i>	72
Figura 6.10a - Representação das condições de contornos de <i>fluxo contínuo indireto</i>	72
Figura 6.9b - Concentração das espécies para a condição de fluxo direto	74
Figura 6.10b - Concentração das espécies para a condição de fluxo indireto	74
Figura 6.9c - Difusão das espécies para a condição de contorno de fluxo direto	74
Figura 6.10c - Difusão das espécies para a condição de contorno de fluxo indireto	74
Figura 6.9d - Variação da velocidade de fluxo v_x e da densidade para o <i>fluxo direto</i>	75
Figura 6.10d - Variação da velocidade de fluxo v_x e da densidade para o <i>fluxo indireto</i> .	75
Figura 6.11a - Perfis de concentração para probabilidade de 0 %	76
Figura 6.11b - Perfis de concentração simulados por <i>Ruf et al, 1996</i>	76
Figura 6.11c - Perfis de concentração simulados pelo modelo <i>DSMC-REAÇÃO</i> .	77

Figura 6.11d - Perfis de concentração simulados pelo modelo de <i>Ruf et al, 1996</i>	77
Figura 6.12 - Perfis de concentração para probabilidade de 1 %	78
Figura 6.13 - Perfis de concentração para probabilidade de 2 %	78
Figura 6.14 - Perfis de concentração para probabilidade de 5 %	79
Figura 6.15 - Perfis de concentração de <i>H</i> para probabilidade de 1 %, 2 % e 5 %	79
Figura 6.16 - Comparação dos perfis de temperatura na fase gasosa	80
Figura 6.17 - Perfil de densidade na fase gasosa	80
Figura 6.18a - Perfis de concentração na fase gasosa com início de 100 % H_2	82
Figura 6.19a - Perfis de concentração médios em função do tempo	82
Figura 6.18b - Perfis de concentração com ausência de ajuste gráfico	83
Figura 6.19b - Perfis de concentração médios com ausência de ajuste gráfico	83
Figura 6.19c - Perfis de concentração na fase gasosa em função da distância	84
Figura 6.19d - Perfis de concentração simulados por <i>Winters et al., 1994</i>	84
Figura 6.19e - Perfis de concentração médios com concentração inicial de 100 % H_2	85
Figura 6.20 - Colisões de <i>H</i> atômico com a superfície do substrato	87
Figura 6.21 - Representação da interação molecular com os interstícios	87
Figura 6.22 - Frequência de colisões elásticas do <i>H</i> atômico com a superfície	88
Figura 6.23 - Frequência de colisões elásticas de CH_3 , C_2H_2 e <i>C</i> com a superfície	88
Figura 6.24 - Frequência de colisões elásticas e reativas do <i>H</i> com os interstícios	89
Figura 6.25 - Coeficiente de recombinação do <i>H</i> atômico “ γ_H ”	90
Figura 6.26 - Simulação das colisões elásticas e reativas com a superfície do substrato	88
Figura 6.27 - Colisões reativas das espécies gasosas CH_3 , C_2H_2 e <i>C</i> com a superfície	92
Figura 6.28 - Etapas para adição de $CH_2^*_S$ utilizadas no modelo <i>DSMC-REAÇÃO</i>	95
Figura 6.29 - Taxa de incorporação de $CH_2^*_S$ na superfície	96
Figura 6.30 - Valores do coeficiente de probabilidade “ γ ”	96
Figura 6.31a - Perfil de concentração na superfície (0,1 Torr de <i>H</i> e 0,01 Torr de CH_3)	98
Figura 6.31b - Perfil de concentração na superfície (0,1 Torr de <i>H</i> e 0,02 Torr de CH_3)	98
Figura 6.31c - Perfil de concentração na superfície (0,2 Torr de <i>H</i> e 0,01 Torr de CH_3)	98
Figura 6.31d - Perfil de concentração na superfície (0,1 Torr de <i>H</i> e 0,02 Torr de CH_3)	98
Figura 6.32a - Distribuição em camadas na superfície (0,1 Torr de <i>H</i> e 0,01 Torr de CH_3)	99
Figura 6.32b - Distribuição em camadas na superfície (0,1 Torr de <i>H</i> e 0,02 Torr de CH_3)	99

Figura 6.33a - Concentração superficial da espécie CH_S em função do tempo.	100
Figura 6.33b - Concentração superficial da espécie C_S^* em função do tempo.	100
Figura 6.33c - Concentração superficial da espécie CH_{3S} em função do tempo.	100
Figura 6.33d - Concentração superficial da espécie $CH_2^*_S$ em função do tempo.	100
Figura 6.34a - Layout da distribuição das espécies a $0,1 \text{ Torr}$ de H e $0,01 \text{ Torr}$ de CH_3 .	101
Figura 6.34b - Layout da distribuição das espécies a $0,1 \text{ Torr}$ de H e $0,02 \text{ Torr}$ de CH_3 .	101
Figura 6.34c - Layout da distribuição das espécies a $0,2 \text{ Torr}$ de H e $0,01 \text{ Torr}$ de CH_3 .	101
Figura 6.34d - Layout da distribuição das espécies a $0,2 \text{ Torr}$ de H e $0,02 \text{ Torr}$ de CH_3 .	101
Figura 6.35a - Concentração superficial da espécie CH_S em função do tempo.	102
Figura 6.35b - Concentração superficial da espécie C_S^* em função do tempo.	102
Figura 6.35c - Concentração superficial da espécie CH_{3S} em função do tempo.	102
Figura 6.35d - Concentração superficial da espécie $CH_2^*_S$ em função do tempo.	102

Lista de Tabelas

Tabela 6.1 - As constantes de velocidade de reação " k_F " e " k_B "	60
Tabela 6.2 - Condições dentro das quais os modelos foram comparados	64
Tabela 6.3 - Reações consideradas na atmosfera de tratamento	66
Tabela 6.4 - Condições de operação do reator	67
Tabela 6.5 - Condições de operação do reator	73
Tabela 6.6 - Condições de operação do modelo de <i>Ruf et al., 1996</i>	76
Tabela 6.7 - Condições de operação do modelo de <i>Winters et al., 1994</i>	84
Tabela 6.8 - Principais reações de incorporação de H , CH_3 , C_2H_2 e C	94
Tabela 6.9 - Principais reações utilizadas nas colisões reativas de interface	95

Nomenclatura

Letras Latinas

n	- número de moléculas por unidade de volume	moléculas/m ³
d	- diâmetro molecular	m
Kn	- número de Knudsen	
L	- distância característica	m
E_a	- energia de ativação	cal/mol
f	- função de distribuição	
t	- tempo	s
Y	- força	N
E	- energia	cal/mol
V	- volume	m ³
T	- temperatura	K
v	- velocidade	m/s
m	- massa molecular	kg
R_a	- número aleatório entre 0 e 1	
x	- distância	m
P	- número de pares de moléculas selecionados	
N	- número de moléculas simuladas	
Z	- relação entre n e N	
b	- parâmetro de impacto	m
k	- constante de velocidade da reação	mol/m ³ .s
R	- constantes dos gases	cal/mol.K

Pe	- número de Peclet	
D	- coeficiente de difusão	m^2/s
A	- área	m^2
P	- pressão	Torr
F	- frequência de colisão	eventos/interstícios.s

Letras Gregas

λ	- caminho livre médio entre moléculas	m
φ	- grandeza escalar	
δ	- distância média entre moléculas	m
π	- constante	
κ	- Constante de Boltzmann	
χ	- ângulo de deflexão	graus
σ	- seção de colisão	m^2
α	- constante	
ϕ	- ângulo azimute	graus
η	- constante	
β	- constante	
γ	- coeficiente de probabilidade	
Φ	- número de interstícios superficiais	mol/cm^2
Γ	- função gama	
∞	- número total de espécie superficiais	
Δ	- variação	
ω	- índice de viscosidade	

Abreviações

<i>CVD</i>	- Deposição Química a Partir da Fase Vapor
<i>PVD</i>	- Deposição Física a partir da Fase Vapor
<i>HFCVD</i>	- Reator de Filamento quente
<i>DSMC</i>	- Direct Simulation Monte Carlo
<i>MD</i>	- Molécula Dinâmica
<i>MC</i>	- Monte Carlo
<i>NS</i>	- Navier Stokes
<i>HS</i>	- Esfera Rígida
<i>VHS</i>	- Esfera Rígida Variável
<i>VSS</i>	- Esfera Inelástica Variável
<i>GHS</i>	- Esfera Rígida Generalizada

1 Introdução

1.1 Aspectos gerais

As atuais aplicações tecnológicas exigem dos materiais características cada vez mais específicas de qualidade e integridade. Para satisfazer a particulares exigências de emprego é comumente necessário realizar precisas combinações das propriedades, às vezes com comportamento antagônico. As propriedades, muitas vezes exigidas na superfície e distintas do interior do material, são obtidas assegurando uma particular microestrutura que se obtém através de um adequado monitoramento dos parâmetros de processo. A relação entre a microestrutura e as propriedades macroscópicas está intimamente ligada à natureza, forma, dimensão e distribuição dos elementos morfológicos da microestrutura, geralmente representados por grãos, fases, precipitados, com as respectivas interfaces. Tais elementos morfológicos podem ser individualizados sobre uma ampla escala dimensional, que vai da dimensão atômica àquela macroscópica dos grãos. O aspecto multi-escala dos materiais é de fato um dos fatores mais críticos que torna ainda hoje extremamente dificultosa a determinação de uma correlação quantitativa entre parâmetros de processo, microestrutura, propriedade e desempenho. Isto impediu o desenvolvimento de uma base teórica que permitisse uma descrição rigorosa e sistemática dos fenômenos envolvidos nos processo de produção e assim uma previsão do comportamento dos materiais durante a sua fabricação e aplicação. Isto justifica que a maior parte dos processos sejam projetados baseados na experiência, segundo um procedimento do tipo "tentativa e erro", com inútil gasto de tempo e materiais. No entanto, alguns setores mais avançados se utilizam de sistemas computadorizados unicamente para o suporte de volumosos bancos de dados e sofisticados sistemas inteligentes para controlar e monitorar automaticamente tais processos. Todavia, a forte limitação na aplicação de tal método se

dá ao fato do mesmo se basear em informações técnicas específicas relacionadas com materiais e ciclos conexos particulares que interessam a um determinado processo ou realidade produtiva. No entanto, pouco servem no equacionamento de novas metodologias de fabricação e no projeto de materiais inovativos.

Com o desenvolvimento, nas últimas duas décadas, dos códigos de cálculo baseados em diferenças finitas e elementos finitos e em virtude da flexibilidade apresentada, verificou-se uma significativa contribuição para a inovação dos processos de fabricação e para a compreensão fundamental dos fenômenos, permitindo a otimização desses processos, o melhoramento da qualidade e uma maior integridade dos produtos. Todavia uma forte limitação desses códigos se dá pelo fato do material ser idealizado como um meio contínuo e heterogêneo se considerado apenas uma escala macroscópica, o que os tornam aplicáveis àquelas situações em que a determinação das propriedades macroscópicas do material é o objetivo principal.

Para projetar novos materiais ou novas metodologias de processo são requeridos instrumentos teóricos capazes de analisar materiais em função da real microestrutura. Para isso, a ciência dos materiais fornece instrumentos teóricos termodinâmicos satisfatórios para estudar fenômenos dentro do equilíbrio, ou seja, materiais com estruturas estáveis, enquanto não dispõem de instrumentos análogos para estudar fenômenos ou materiais (estruturas metaestáveis) em condições que se afastam do equilíbrio. A experiência mostra que são justamente estes últimos fenômenos que apresentam maior interesse nas aplicações tecnológicas, como por exemplo, nos casos de tratamento e recobrimento de superfícies (tratamentos termoquímicos, deposição química a partir da fase vapor - *CVD*, deposição física a partir da fase vapor - *PVD*, incorporação de ligas superficiais através de laser e etc.). Dentro dos mais variados processos de fabricação disponíveis, o processo de síntese da fase gasosa exerce o papel de absoluta preeminência, dado o interesse na fabricação dos componentes para aplicações mecânicas e eletrônicas. Em comparação com os processos na fase sólida (tratamentos térmicos) ou na fase líquida (solidificação), os processos na fase gasosa não obtiveram um semelhante desenvolvimento de instrumentos de cálculo, embora a tecnologia dos processos de tratamentos termoquímicos (cementação, nitretação, carbonitretação e etc.) seja conhecida há várias décadas. Mesmo reconhecendo a importância tecnológica desses processos de interação entre a fase gasosa e a superfície sólida, os complexos fenômenos na interface gás-

superfície não tiveram uma adequada e satisfatória descrição teórica. Entretanto reconhece-se que mesmo para os processos em fase gasosa o suporte da modelagem através de diferenças finitas e elementos finitos é determinante, permitindo por exemplo, simular a termodinâmica dos gases nos fornos de tratamentos termoquímicos tradicionais: cementação, nitretação e carbonitretação (*Young, 1977*), as reações químicas na fase gasosa (*Bozzini et al., 1991*), os fenômenos de multi-difusão nos sólidos em uma ou mais fase (*Zhou e North, 1993*), projetar ciclos de enriquecimento superficiais mais eficientes, como o de pressões variáveis (*Sohn e Aboukheshem, 1992*) e concentrações variáveis (*Maizza et al., 1995*), ou então, em outros casos, prever fenômenos e crescimento de filmes finos em processos CVD (*McMaster e Hsu, 1994*), em função de uma certa composição da fase gasosa e outros parâmetros de processo. Entretanto, alguns parâmetros intrínsecos aos processos na fase gasosa tornam crítico o estudo dos fenômenos, como:

- a presença de fenômenos fora do equilíbrio termodinâmico;
- a natureza atomística dos fenômenos gás-superfície;
- o envolvimento de parâmetros microestruturais ;
- a inacessibilidade direta aos experimentos com relação aos fenômenos de superfície.

De fato, a presença da fase gasosa em contato com a superfície introduz múltiplos fenômenos de várias naturezas (físicos, químicos, cinéticos e termodinâmicos) e de extrema complexidade e imprevisibilidade como:

- adsorção, abstração, absorção e difusão superficial;
- reações químicas na fase gasosa e na interface gás-superfície;
- não equilíbrio termodinâmico (causado pelo resfriamento rápido da superfície de deposição ou mudança drástica da temperatura do gás em contato com uma superfície de temperatura diversa), como no caso da deposição de filmes finos que induzem, por sua vez, as transformações de fase, sendo a inacessibilidade experimental particularmente crítica na validação dos eventuais modelos teóricos propostos.

Um forte impulso ao progresso das modernas tecnologias de fabricação baseadas na fase gasosa e que contribuem para a compreensão dos fenômenos de interação gás-superfície e para a

explicitação quantitativa das relações entre parâmetros de processo e a microestrutura, foi a proposição de modelos baseados nas técnicas de Monte Carlo. Originalmente, essas técnicas foram utilizadas com particular eficácia, por cerca de quarenta anos, para o estudo dos fenômenos físicos, fluidodinâmicos, químicos, termodinâmicos, transições ferromagnéticas, irradiação de materiais nucleares, etc.. Entretanto os estudos se referiam, na maioria dos casos, à sistemas de pequenas dimensões onde o objetivo principal das simulações de Monte Carlo era o de fornecer conhecimento e propriedades relativas ao sistema ou fenômenos não facilmente acessíveis com os recursos experimentais disponíveis naquele momento. O ponto fundamental desses modelos é representado pelo fato de requerer como único dado inicial o potencial interatômico e as propriedades atômicas das espécies envolvidas. Com o passar dos anos, aproveitando os modernos e potentes computadores, essas técnicas foram aplicadas com mais eficiência para simular sistemas gasosos de dimensões maiores, com cerca de 10^6 partículas. Este tipo de técnica de simulação numérica foi se aperfeiçoando até se constituir em um método alternativo válido na otimização de processos.

1.2 - Objetivos

A necessidade de um maior controle sobre os processos de tratamentos termoquímicos que envolvem interações entre os gases que constituem a atmosfera e entre os mesmos e a superfície de tratamento, tem impulsionado o desenvolvimento de modelos computacionais que permitem a simulação desses processos visando a sua otimização. Para o desenvolvimento de tais modelos é necessário prever a cinética molecular responsável pelas reações químicas que ocorrem durante o processo. Durante a execução dos processos de fabricação e transformação os materiais sofrem alterações microestruturais, as quais estão relacionadas com determinadas propriedades físico-químicas. Um dos objetivos fundamentais da engenharia dos materiais é de determinar tais propriedades em função da composição e das variáveis de processo, tornando possível projetar os materiais com base nas propriedades exigidas. Tais objetivos se revelam mais complexos com o aumento da heterogeneidade presente nos materiais, bem como na quantidade de parâmetros que envolvem tais processos. Desse modo, para obter uma adequada correlação entre as propriedades dos materiais e os parâmetros de processo em escala microscópica e macroscópica, torna-se

interessante o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de descrever satisfatoriamente tais correlações.

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de um método de simulação de reações químicas para aplicação em processos de deposição de filmes finos de diamantes em reatores CVD (deposição química a partir da fase vapor). O modelo apresenta especial ênfase para as chamadas soluções baseadas nos métodos de Monte Carlo, mais precisamente nos modelos que utilizam a cinemática molecular (distribuição de Maxwell-Boltzmann), conhecidos como *DSMC* (Direct Simulation Monte Carlo). Devido a potencialidade que o método oferece na descrição detalhada de um sistema microscópico e sua equivalência para um sistema macroscópico, um grande número de publicações sugere esse método como uma potente ferramenta para o estudo da cinemática gasosa em sistemas que apresentam um estado de não equilíbrio térmico, assim como sua aplicação na interação entre atmosfera gasosa e superfícies sólidas. Tal método é particularmente útil nos casos de simulação de sistemas transitórios nos quais diversas espécies moleculares estão presentes na composição da atmosfera e na superfície de tratamento permitindo, particularmente neste último caso, discretizar a superfície microscopicamente através da distribuição de diferentes espécies químicas, de forma a tornar mais realísticos os processos de simulação. Para validar o modelo matemático, os resultados foram confrontados com outros dois modelos, um de aspecto microscópico (Monte Carlo) e outro macroscópico (equações diferenciais), que utilizam diferentes formas de solução para a simulação das reações dentro de uma atmosfera gasosa. Foram também realizadas simulações de processos de deposição de filmes de diamante com base em experimentos citados na literatura pesquisada.

2 - Modelos matemáticos de sistemas fluidodinâmicos gasosos

2.1 - Introdução

Atualmente, a otimização de métodos para reduzir perdas, aumentar o rendimento e melhorar a reprodutibilidade de processos têm sido objetivo de muitas pesquisas. Por esta razão, técnicas de modelagem tem se tornado cada vez mais freqüentes e mais refinadas. Complexas simulações utilizando modelos matemáticos são normalmente empregadas para um entendimento quantitativo e para otimizar condições de reações em sistemas, tais como: combustão, catalise, processos *CVD* (deposição química a partir da fase vapor). Através dos parâmetros da reação e de processo (temperatura, pressão, espécies químicas e geometria do reator) pode-se variar amplamente as condições do fluxo de reagentes e conseqüentemente dos produtos em atmosferas de tratamentos termoquímicos e de deposição de filmes finos. Entretanto, em alguns casos, a modelagem matemática tem sido alvo de hesitação e ceticismo. Isto pode ser atribuído ao fato de que simulações precisas necessitam de dados sofisticados e que nem sempre estão disponíveis.

Na pesquisa de materiais a termodinâmica é a base de todos os processos de modelagem e tem-se observado que as aproximações são inevitáveis, sendo que grandes simplificações de processos e propriedades termodinâmicas podem levar a uma grande discrepância entre os resultados do modelo e experimentais. Portanto, torna-se cada vez mais importante a disponibilidade de dados precisos sobre os parâmetros do sistema a ser estudado. Convém salientar que propriedades físicas e químicas utilizadas nesses modelos, tais como, entalpia, entropia, velocidades de reação, energia de ativação, as características microscópicas de cada espécie molecular (diâmetro molecular, seção de colisão e de reação), entre outras, não são fáceis de se obter experimentalmente, sendo que

normalmente as únicas fontes são os escassos dados citados na literatura. Isto vem mais uma vez demonstrar a importância de experimentos bem controlados de modo a se obter dados confiáveis para aferição dos modelos matemáticos, ao lado da necessidade de uma análise criteriosa dos dados da literatura.

Com relação à simulação da fluidodinâmica, um fluxo gasoso pode ser modelado em nível macroscópico ou microscópico. O *modelo macroscópico*, baseado na solução de equações diferenciais parciais (equações de Navier-Stokes), considera o fluido como um meio contínuo caracterizado em termos da variação espaço-tempo das propriedades do fluxo, tais como velocidade, densidade, pressão e temperatura. Nessas equações, as propriedades macroscópicas são as variáveis dependentes, enquanto as variáveis independentes são as coordenadas espaciais e o tempo (*Thévenin et al., 1996*). O *modelo microscópico*, também conhecido como modelo molecular, considera o gás como um conjunto de milhares de moléculas discretizadas e apresenta em função do tempo informações a respeito da posição, velocidade e estado de cada uma das moléculas simuladas. Nesse nível, o gás é governado pela equação não linear de Boltzmann (*Bird, 1970*). A complexidade do equacionamento em nível microscópico, embora teoricamente muito rigoroso, apresenta notável dificuldade ligada à solução da equação de Boltzmann. Para superar tal dificuldade, são utilizadas técnicas de Monte Carlo com base na física estatística do fluido gasoso. Neste caso, as propriedades macroscópicas do gás são identificadas através de um valor médio de uma quantidade apropriada de moléculas em qualquer posição do sistema em análise. Essas técnicas de simulação microscópica apresentam vantagens com relação aos métodos numéricos computacionais de diferenças finitas e elementos finitos (usados na solução das equações diferenciais parciais) como, por exemplo, a ausência de instabilidade. Por outro lado, os modelos microscópicos apresentam a desvantagem de uma maior necessidade de recursos computacionais ligados às velocidades de processamento.

2.2 - Modelos Microscópicos de Simulação Gasosa

Como brevemente descrito, os modelos que simulam a dinâmica molecular consideram o gás como um conjunto de milhares de moléculas. As posições e as componentes das velocidades dessas moléculas simuladas são calculadas e atualizadas em função do tempo e das interações moleculares.

Essas interações ocorrem devido às colisões entre moléculas e as condições de contorno que descrevem o sistema em análise. A simulação microscópica através dos métodos de dinâmica molecular “MD”, Monte Carlo “MC” e Direct Simulation Monte Carlo “DSMC” de um fluxo gasoso torna-se plausível quando a densidade do gás é suficientemente baixa, como por exemplo em aplicações aeroespaciais e uma variedade de processos de deposição de filmes finos a baixa pressão. Sob estas condições, ou seja, quando um gás é muito rarefeito, a equação de Navier-Stokes para um meio contínuo deixa de ser válida dependendo das propriedades do fluxo a serem consideradas, como apresentado esquematicamente na figura 2.1, mais especificamente quando as variáveis macroscópicas relativas ao transporte apresentam a mesma escala de comprimento do *caminho livre médio das moléculas* λ (distância média entre colisões moleculares), dado por:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\pi d^2}} \quad 2.1$$

onde: n é o número de moléculas por unidade de volume e d o diâmetro molecular.

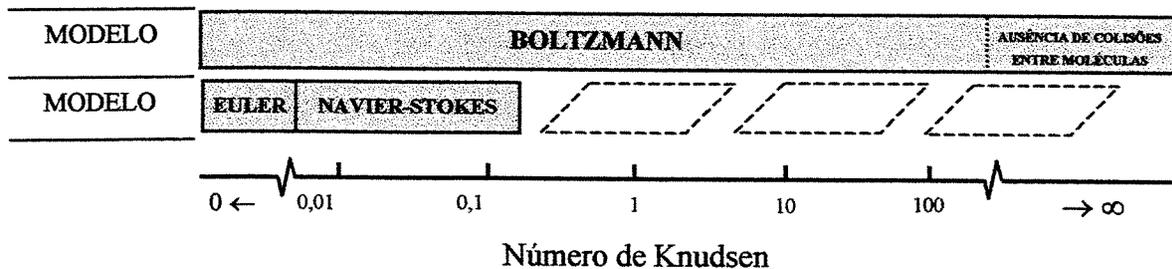


Figura 2.1 - Relação entre o número de Knudsen e os limites de aplicação dos modelos (esquema adaptado de Bird, 1994).

O grau de rarefação de um gás é geralmente expresso através do *número de Knudsen* (Kn),

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad 2.2$$

que representa a relação entre o caminho livre médio λ pela distância característica L do sistema, sendo L freqüentemente representado pela escala de comprimento de uma grandeza macroscópica φ (temperatura, densidade, pressão ou velocidade), ou seja:

$$L = \frac{\varphi}{\partial\varphi/\partial x}$$

As equações de Navier-Stokes são válidas quando o número de Knudsen é muito pequeno em comparação com a unidade. O regime de fluxo compreendido entre a ausência de colisões e o limite de validade das equações de Navier-Stokes ($Kn \approx 0,1$) é conhecido como de transição. Neste regime, embora as equações da conservação sejam válidas, não apresentam uma uniformidade por toda a escala (*Bird, 1994*).

A interação de átomos, ions e moléculas dentro de um gás pode ser descrita por uma hierarquia de modelos matemáticos, desde aqueles microscópicos, que descrevem as interações de partículas elementares fundamentais, como no caso dos métodos de dinâmica molecular e Monte Carlo, até nos casos onde as partículas que compõem o sistema fazem parte dos elementos de um fluido contínuo descrito por exemplo pelas equações de Navier-Stokes. Entre esses extremos existem várias outras soluções particulares baseadas nesses métodos.

O método da dinâmica molecular encontra-se no nível mais fundamental na hierarquia dos modelos de simulação. Neste método, as partículas ou moléculas interagem de acordo com a mecânica clássica através das leis de Newton ou de acordo com o potencial da mecânica quântica, podendo resolver segundo *Oran, 1998* problemas altamente complexos. Todos os métodos de Monte Carlo exploram a natureza estatística da proposta de mudança dentro do sistema microscópico em análise. Quando a densidade de moléculas é suficientemente alta, a ponto do sistema ser considerado como um meio contínuo, as equações de Navier-Stokes, ou parte delas, são usualmente utilizadas para descrever o comportamento do fluido.

Na figura 2.2 são apresentados os limites de aplicação de alguns dos métodos citados. Esses limites são expressos em função da distância característica L do sistema, da distância média entre moléculas δ e do diâmetro molecular d . Uma vez que o método *MD* é baseado em equações fundamentais, a princípio, sua aplicação seria válida dentro de qualquer regime, entretanto torna-se impraticável devido a grande exigência de processamento computacional. Quando a relação entre distância média entre moléculas δ e o diâmetro molecular d é grande, ou seja, quando o fluido torna-

se cada vez mais rarefeito ($\delta/d \gg 1$), o método *DSMC* (Direct Simulation Monte Carlo) desenvolvido por *Bird, 1970, 94* para gases rarefeitos torna-se uma ferramenta bastante eficiente, mesmo nos regimes onde ocorrem sensíveis flutuações. Para o caso de gases mais densos, foi desenvolvido por *Alexander e Garcia, 1995, 96* uma adaptação (algoritmo *CBA* - Consistent Boltzmann Algorithm) ao método *DSMC* que possibilita sua aplicação, em qualquer densidade, sem maiores perdas de eficiência computacional. Entretanto, como no caso do método *MD*, o acréscimo da densidade sempre implica em maior custo computacional. Quando o fluido se comporta como um meio contínuo, ou seja, quando as propriedades tais como densidade, velocidade do fluxo e energia são bem definidas para qualquer região, as equações de Navier-Stokes são geralmente aplicadas, isto é, para valores de $Kn < 0,1$.

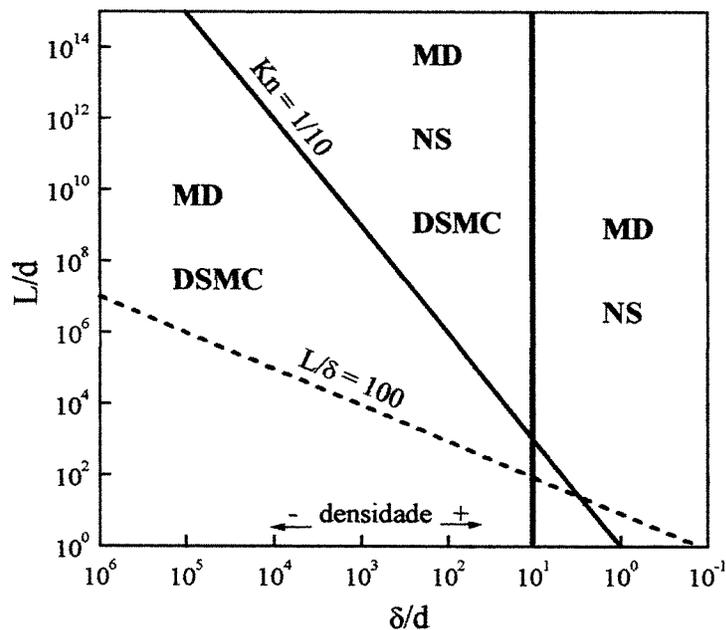


Figura 2.2 - Limite de aplicação dos métodos: Dinâmica Molecular (*MD*), Direct Simulation Monte Carlo (*DSMC*) e Navier-Stokes (*NS*), em função da distância característica L , da distância média entre moléculas δ e do diâmetro molecular. Adaptado de *Bird, 1994*.

A seguir será apresentada uma breve descrição de cada um dos métodos de solução microscópica, com especial ênfase para o método *DSMC* (Direct Simulation Monte Carlo), o qual foi utilizado como base para o desenvolvimento desse trabalho. A característica comum entre esses métodos está no fato de que se baseiam na descrição das partículas do sistema em análise e a

diferença entre esses métodos reside na forma de tratamento das interações entre as partículas constituintes, sejam átomos, ions ou moléculas.

2.3 - Método de Monte Carlo

Os métodos numéricos conhecidos como "Monte Carlo" podem ser vagamente descritos como métodos estatísticos, ou seja, de uma forma geral, métodos que utilizam uma seqüência de números casuais para executar uma simulação. As diferentes versões desse método estão no esquema de amostragem de uma apropriada distribuição de probabilidade. Os métodos de Monte Carlo vêm sendo utilizados há séculos e em 1768 o matemático francês *Buffon* (*Brandino, 1997*) calculou o valor de π (pi) com um certo grau de precisão, simplesmente atirando dardos em um alvo (um círculo circunscrito em um quadrado) e relacionando o número de dardos com as áreas marcadas. Entretanto somente nas últimas décadas essa técnica se destacou como um método numérico capaz de resolver problemas extremamente complexos. O nome "Monte Carlo" foi inventado por *Metropolis* em colaboração com *Stanislaw Ulam*, devido a semelhança com os jogos de azar (sucessão de eventos casuais) presentes nos casinos da cidade européia de Monte Carlo (*Coddington, 1997*). Atualmente o método vem sendo rotineiramente utilizado em diversas aplicações, por exemplo na simulação de complexos fenômenos físicos como radiação na atmosfera, transformação de fase, processos de difusão e processos sub-nucleares de alta energia. Em muitas aplicações os métodos de Monte Carlo simulam diretamente o sistema físico ou matemático, não havendo necessidade de utilizar equações diferenciais que descrevem o comportamento do sistema. Como nos métodos de diferenças finitas e elementos finitos, a única exigência é que o sistema seja descrito por uma função densidade de probabilidade. Uma vez conhecida a função, a simulação de Monte Carlo se dá através da amostragem aleatória dessa função, sendo o resultado uma média dos valores observados, o qual pode ser apenas um ou milhares, podendo-se determinar o erro estatístico ou a variância em função do número de tentativas. A forma mais simples e intuitiva para exemplificar a aplicação do método de Monte Carlo consiste no cálculo de uma área $A_{f(x)}$ definida pela integral:

$$A_{f(x)} = \int_a^b f(x) dx \quad 2.4$$

Considerando uma determinada área retangular A de forma que a função $f(x)$ esteja contida no seu interior, conforme representado na figura 2.3 através de um retângulo de altura h e base $(b - a)$, onde a área total será $A = (b - a)h$.

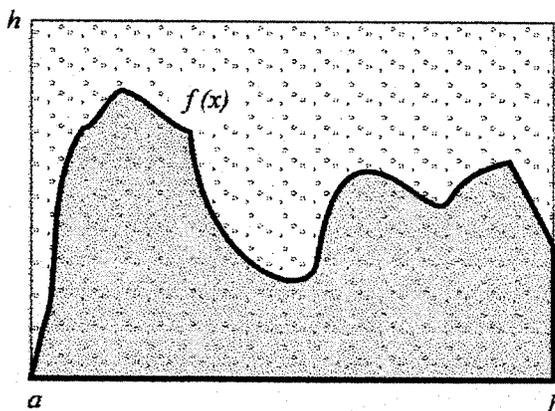


Figura 2.3 - Representação da área demarcada abaixo da função $f(x)$.

O cálculo de $A_{f(x)}$ usando o método de Monte Carlo é realizado gerando $n(x, y)$ pontos na figura com coordenadas casuais: $a \leq x \leq b$ e $0 \leq y \leq h$. A relação entre o número total de ponto dentro do retângulo n_T e a quantidade de pontos $n_{f(x)}$ que satisfaz a condição $y \leq f(x)$ é igual a relação entre a área total A_T da figura e a área $A_{f(x)}$ abaixo da curva $f(x)$, ou seja:

$$A_{f(x)} = A_T \frac{n_{f(x)}}{n_T} \quad 2.5$$

Metropolis et al., 1953, introduziram pela primeira vez, através de um algoritmo de simulação por computador, o método de Monte Carlo aplicado à mecânica estatística. Este trabalho é famoso pela introdução do método no estudo de sistemas de interações de partículas, sendo a técnica ainda hoje utilizada e conhecida como Metropolis. O objetivo do trabalho foi o de desenvolver um método adequado para computadores eletrônicos para o cálculo das propriedades de qualquer substância descrita através da interação individual de cada uma das partículas ou moléculas que compõem o

sistema em análise. Este algoritmo não especifica como ou quando as mudanças de configuração do sistema devem ocorrer, mas simplesmente aceita ou não uma proposta de mudança de configuração com uma certa probabilidade que depende da grandeza a ser comparada. Em particular, é possível verificar a evolução de um sistema através de um conjunto de átomos em um determinado volume a uma dada temperatura de acordo com a seqüência:

- Estado inicial do sistema, energia = E_i ;
- Mudança do estado do sistema, por exemplo alterando a posição de um átomo;
- Verifica-se a variação de energia provocada pela mudança, $\Delta E = E_f - E_i$;
- Caso $\Delta E \leq 0$, o novo estado é aceito finalizando o processo;
- Caso $\Delta E > 0$, é calculado o valor $e^{-\Delta E/RT}$;
- É gerado um número aleatório Ra : $0 \leq Ra \leq 1$;
- Caso $Ra \leq e^{-\Delta E/RT}$, o novo estado do sistema é aceito, caso contrário nenhuma mudança é efetuada.

2.4 - Método da Dinâmica Molecular (MD)

O método da dinâmica molecular foi apresentado inicialmente por *Alder e Wainwright, 1957*, durante o *International Symposium on Statistical Mechanical Theory of Transport Process* em Bruxelas e estabeleceu-se como uma importante ferramenta computacional para a solução de problemas ligados à simulação do comportamento microscópico dos fluidos, onde as interações entre as partículas ou moléculas podem ser descritas através do modelo de esfera rígida "HS" (*Hard Sphere*) ou do *potencial de Lennard-Jones*, entre outros (*Andersen, 1980*). A principal vantagem desse método em comparação com o método de Monte Carlo é a apresentação das variáveis em função do tempo.

O procedimento para o cálculo começa com o posicionamento de um determinado número de partículas dentro de um volume de controle. O posicionamento inicial das partículas depende do problema físico a ser considerado, podendo obedecer uma distribuição casual ou ser preestabelecida explicitamente. Também a velocidade inicial de cada uma das partícula depende do sistema físico a

ser considerado podendo por exemplo, no caso de um fluxo gasoso, apresentar a distribuição de *Maxwell-Boltzmann* (*Garcia, 1994*). A partir desse ponto, as partículas se movem com suas próprias velocidades, sujeitas a certas condições de contornos e às leis de interação entre partículas. A partir desse ponto, a seqüência de cálculo se dá em diminutos intervalos de tempo Δt durante o qual as partículas se movem com suas velocidades e também devido às forças exercidas por outras partículas presentes nas vizinhanças. Em caso particular, usando o modelo de esferas rígidas, a interação entre partículas se dá quando a distância entre elas for da ordem de um diâmetro molecular. Isto permite estabelecer intervalos Δt da dimensão do tempo necessário entre duas subseqüentes colisões. Dessa forma, primeiramente é calculado o tempo para a próxima colisão dentro do volume de controle, considerando todos os pares de partículas; em seguida todas as partículas terão suas posições atualizadas em função do intervalo de tempo e de suas próprias velocidades. Finalmente as duas partículas envolvidas na colisão terão suas velocidades recalculadas por meio das leis da mecânica clássica (leis de Newton), onde é conservada a quantidade de movimento, a energia cinética e o momento angular das partículas após a colisão. As quantidades macroscópicas do sistema são calculadas a qualquer instante através das propriedades das partículas por meio de uma significativa quantidade de amostras.

2.5 - Comparação entre os modelos *MD* e *DSMC*

Para o caso da aplicação em um fluxo gasoso, tanto o método *MD* como o *DSMC* podem simular o comportamento de um gás governado pela equação generalizada de Boltzmann (*Bird, 1994*), a qual determina a função de distribuição das partículas f , ou seja:

$$\frac{\partial}{\partial t}(nf) + v \frac{\partial}{\partial r}(nf) + Y \frac{\partial}{\partial v}(nf) = \frac{\partial f}{\partial t_{col}} \quad 2.6$$

onde: n é a densidade de partículas, r é a posição, v a velocidade e Y a força externa que age sobre as moléculas. O termo do lado direito da equação $\partial f / \partial t_{col}$ considera a quantidade de interação entre as partículas do sistema. Os dois métodos de simulação se baseiam pelo fato de que a equação 2.6 pode também ser representada através de uma função de distribuição normalizada (distribuição de

Maxwell-Boltzmann) e também pela normalização da seção de colisão das partículas, de modo que a solução da equação de Boltzmann se torne independente do número de partículas, permitindo nos dois métodos o uso de milhares de partículas simuladas (cada qual movendo-se com sua respectiva velocidade e interagindo de acordo com o modelo escolhido), ao invés de um número muitas vezes superior, presente em um sistema real de partículas. A diferença entre os dois métodos reside basicamente na forma de tratamento, ou seja, de como as partículas interagem para determinar a ocorrência de uma colisão. No caso do método *DSMC*, a posição e principalmente o tempo para uma colisão não são mais determinados pelo cálculo das trajetórias de todas as partículas, mas de forma estatística, isto é, dado um volume de controle (o qual representa o sistema em análise), dividido igualmente em pequenos volumes ou células " V_c " da dimensão do caminho livre médio entre moléculas λ e de um intervalo de tempo constante Δt , o número de colisões entre pares de partículas será calculado estatisticamente (por meio da geração de um número aleatório) através da relação entre o volume descrito pelas partículas nesse intervalo de tempo e o volume V_c considerado. Dessa maneira, considerando que cada célula é perfeitamente homogênea, qualquer partícula dentro de V_c tem a possibilidade de ser selecionada para uma provável colisão. Segundo *Baras e Mansour 1997*, essa forma de tratamento das interações entre partículas desenvolvida por *Bird* para o caso de esferas rígidas (*modelo HS*), acelerou o tempo de cálculo em três ordens de magnitude em comparação com o método *MD*. A seguir será apresentada uma descrição detalhada do método *DSMC*, o qual foi utilizado como base neste trabalho.

3 - Método da Simulação Direta de Monte Carlo - DSMC

3.1 - Introdução

O método *DSMC* é uma técnica de modelagem da dinâmica newtoniana de um fluido gasoso representado por milhares de moléculas simuladas. O método pode ser entendido ou como uma simplificação do método da dinâmica molecular “*MD*”, embora muitas vezes mais rápido, ou como um método de Monte Carlo “*MC*” com a presença da variável temporal para a solução da equação não linear de Boltzmann. O método *DSMC* desenvolvido por *Bird, 1970* tem sido intensivamente comparado com outros métodos e usado com sucesso nos últimos anos (devido principalmente à rápida evolução dos computadores) no estudo de fluxos gasosos rarefeitos (alto valor do número de Knudsen) ao redor de superfícies sólidas. *Meiburg, 1986* com o objetivo de comparar os métodos *DSMC* e *MD*, simulou diversas condições de fluxos gasosos ao redor da superfície de objetos de geometria simples. Segundo *Meiburg* ambos os métodos apresentaram bons resultados para os casos que envolvem problemas de Rayleigh-Stokes, entretanto, como mostra a figura 3.1, nos casos onde ocorrem a formação de vórtices periódicos, o método *DSMC* não apresentou resultados satisfatórios, possivelmente devido à desconsideração da equação da conservação do momento angular, a qual não é prevista nesse método. Entretanto sugeriu que a redução da dimensão do volume das células poderia resolver o problema com relativo custo da velocidade de processamento. Posteriormente *Bird, 1987* e *Koura, 1990* demonstraram que o problema ocorrido com a simulação realizada por *Meiburg* residia não no fato da desconsideração do momento angular não previsto no método *DSMC*, mas na utilização de uma dimensão linear da célula três vezes superior ao caminho médio entre colisões λ , tornando a simulação imprecisa. O recomendado seria uma dimensão linear da celular inferior a λ . Tal equívoco é perfeitamente justificado, uma vez que, na época em que foi

realizada a comparação, uma redução no tamanho das células implicaria em um tempo muito superior de cálculo computacional para o esquema de simulação proposto.

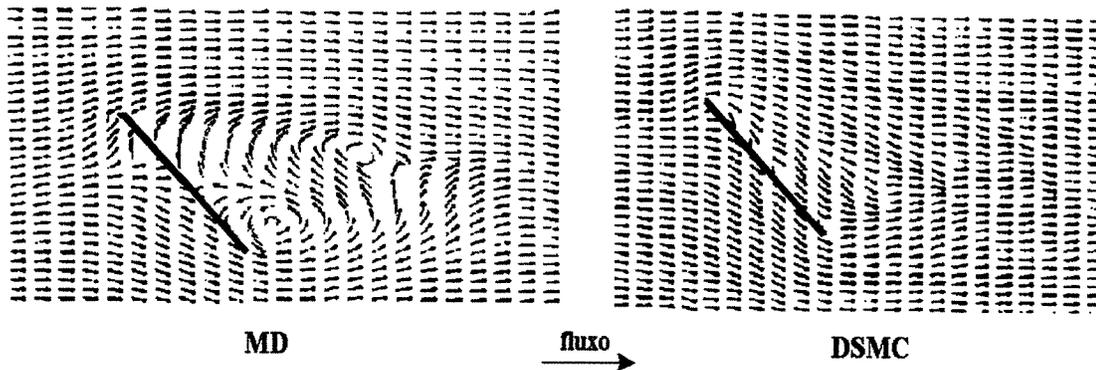


Figura 3.1 - Representação das linhas de fluxo através de uma placa inclinada, simuladas pelos métodos *MD* e *DSMC*. No método *MD* pode ser observado a formação de vórtices, os quais não foram observados na simulação do método *DSMC*. Adaptado de *Meiburg, 1986*.

Na figura 3.2 é apresentada a simulação realizada por *Bird*, seu objetivo foi induzir a formação de vórtice através um quadrado com a parede superior móvel e com condição de contorno de reflexão difusa. Nas demais paredes rígidas foi utilizada a condição de contorno de reflexão especular.

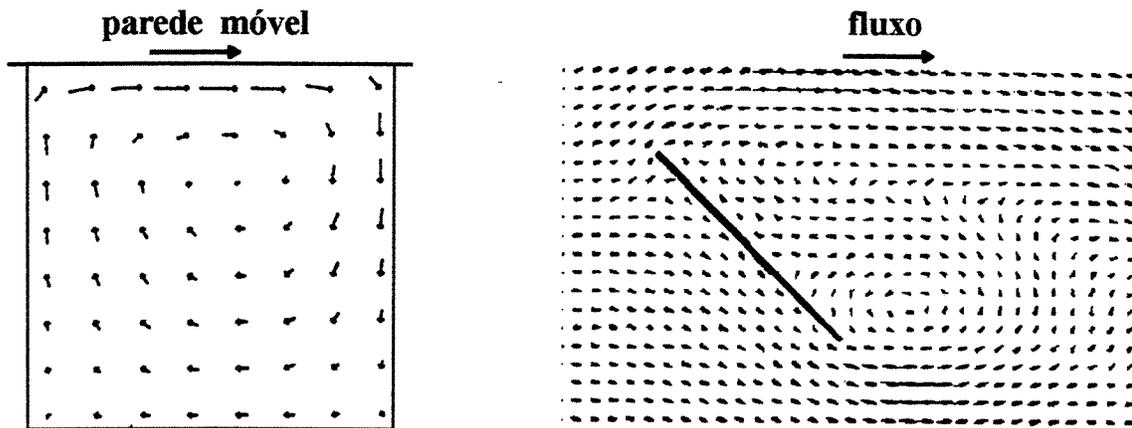


Figura 3.2 - Representação das linhas de fluxo e formação de vórtice simulado pelo método *DSMC*. Adaptado de *Bird,*

1987. Figura 3.3 - Representação das linhas de fluxo e formação de vórtice simulado pelo método *DSMC*. Adaptado de *Koura, 1990*.

Na figura 3.3 *Koura* também apresenta o resultado da simulação de um fluxo gasoso através de uma placa inclinada sob as mesmas condições de fluxo utilizadas anteriormente por *Meiburg*, com exceção para o tamanho das células, que foi considerado igual a λ . Das duas figuras pode ser observada a formação de vórtice, como era de se esperar.

Ikegawa e Kobayashi, 1990, desenvolveram com base no método *DSMC* um simulador de fluxo gasoso bidimensional de geometria complexa para a aplicação na manufatura de semicondutores sob condições de baixa pressão ($10^{-2} < Kn < 10$), tendo como objetivo determinar as velocidades de entrada e saída do fluxo e principalmente as regiões de estagnação no interior do conduto. Para tal, foi utilizado o modelo de esfera rígida “*HS*” para o cálculo das interações entre moléculas. O sistema foi dividido em regiões parciais de maior interesse e foram atribuídas condições de contorno especular nos eixos de simetria, bem como de reflexão difusa com as paredes do conduto. O principal resultado desse trabalho foi uma redução significativa no tempo total de processamento. *Morris et al., 1992*, estudaram o perfil de velocidade de um fluido próximo das paredes (na ordem da distância do caminho livre médio das moléculas λ) usando os métodos *MD* e *DSMC*, com o objetivo de observar o fenômeno conhecido como escorregamento inicialmente previsto por *Maxwell* em 1867, ou seja, que a velocidade do fluido muito próxima da parede não é igual à velocidade da parede, mesmo sob condição isotérmica. Este efeito é importante em escala microscópica (distância entre a cabeça de gravação e o disco magnético) e nos casos de fluxo de fluido rarefeito (aviões a altíssimas altitudes). Dos resultados obtidos, tanto o método *MD* (usando o modelo de Lennard-Jones) como o *DSMC* (modelo de esfera rígida variável *VHS*) apresentaram resultados compatíveis com a teoria de *Maxwell*. *Willauer e Varghese, 1993*, propuseram uma versão mais acurada do método *DSMC* para o cálculo da energia rotacional e vibracional das moléculas de um gás homogêneo. Para tal atribuiu ao gás diferentes níveis de energia e considerou cada nível como sendo uma subespécie independente. Embora os resultados sejam satisfatórios e a técnica de particular interesse para os casos de reações de dissociação, o método requer um apreciável custo computacional, principalmente nos casos onde estão presentes diferentes espécies químicas. *Baras et al., 1994*, com a finalidade de simular um fluxo gasoso rarefeito com alto número de Reynolds a nível microscópico, propuseram uma modificação no método *DSMC*, uma vez que na sua forma original apresentava pouca precisão nos resultados devido a presença de coeficientes de transporte relativamente altos em um gás de baixa densidade. Assim foi introduzido

no algoritmo uma subdivisão das células em subcélulas de tal forma a aumentar a precisão durante a seleção de um par de moléculas para uma provável colisão. Os resultados obtidos permitiram aumentar o número de Reynolds em uma ordem de magnitude, mantendo ainda uma eficiência cerca de três vezes maior em comparação com o método *MD*. *Collins e Knox, 1994*, criaram um método chamado de *Nocilla* para determinar a função de distribuição de velocidade para as moléculas que são refletidas por uma superfície quando um objeto se move em um regime de fluxo transitório a altas taxas de velocidade. O procedimento utiliza as medições dos coeficientes de acomodação do momento e energia para determinar dentro do método *Nocilla* os parâmetros empregados na função de distribuição de velocidade. Esta função de distribuição foi empregada como condição de contorno no método *DSMC* para a simulação da trajetória de um objeto a alta altitude, sob condições de regime transitório. O uso dessa função como condição de contorno proporcionou uma melhor precisão do campo de fluxo quando comparado com a condição de deflexão difusa. A dificuldade de aplicação do método *Nocilla* está na necessidade de se conhecer as medidas dos coeficientes de acomodação para as condições de interesse. *Alexander et al., 1995*, objetivando simular um gás real sob condição de uma maior densidade, desenvolveram o método *CBA (Consistent Boltzmann Algorithm)*, com base no método *DSMC*, o qual através de um deslocamento adicional do par de partículas após a colisão, obtém a exata equação de estado para o modelo *HS* de esfera rígida. O método *DSMC*, quando aplicado sob condições de acréscimo da densidade, apresenta inconsistência devido à consideração da equação ideal dos gases, isto é, diâmetro molecular igual a zero. Esta modificação no método *DSMC* proporcionou uma maior precisão nos parâmetros termodinâmicos e de transporte, sem um significativo custo computacional e quando comparado com o método *MD* sob condições de maiores densidades, apresentou resultados similares mantendo ainda sua maior velocidade de cálculo. *Akiyama et al., 1995*, com o objetivo de simular a deposição de filmes finos de zircônio (ZnO_2) em substratos de silício através do processo *CVD* (deposição química por vapor), desenvolveram o método de simulação tridimensional *3D SMC-2*, baseado no método *MC*. Tal método, quando comparado ao método *DSMC*, apresenta-se bastante simplificado devido a sua forma de tratamento com relação ao deslocamento e interação entre as partículas, recorrendo em ambos os casos a cálculos segundo as técnicas de Monte Carlo sem a introdução da variável tempo, mas do parâmetro ciclo de CPU como escala temporal. Esse procedimento anterior, aliado ao fato de ter sido considerado na simulação somente um extrato de camada gasosa entre a superfície e o substrato, tornou o método muito mais rápido, embora menos preciso, além da perda da variável

tempo. *Shufflebotham et al., 1995*, com o objetivo de utilizar o método *DSMC* como ferramenta de simulação para o projeto de reatores de plasma a baixa pressão, compararam os resultados obtidos por um modelo *DSMC* bidimensional elaborado pelo *Sandia National Laboratories* com valores experimentais de um reator *VTC* (*Vacuum Test Cell*). Para tal, foram utilizadas taxas de fluxo de N_2 com uma vazão de 50 a 500 sccm ($cm^3/min.$) e colocados manômetros para medição da pressão em diversas posições do reator. Neste caso, os parâmetros de maior interesse simulados localmente pelo modelo são: densidade, pressão, energias de translação e rotação e velocidades radial e axial. Nas superfícies do reator foram consideradas reflexões difusas como condições de contorno. Não foi considerado a presença de reações químicas na fase gasosa e de superfície. Para as condições testadas no reator *VTC*, os resultados experimentais e simulados apresentaram grande semelhança com uma discrepância inferior a $\pm 5\%$ em alguns pontos. *Tanaka et al., 1996*, utilizaram o método *DSMC* para simulação de fluxo gasoso com a presença de partículas sólidas dispersas em um conduto vertical, como ilustrado na figura 3.4. Tal estudo tem importante aplicação industrial como nos casos de transportes pneumáticos e leitos fluidizados. O objetivo foi de determinar os efeitos dos parâmetros, como velocidades nos condutos e propriedades físicas das partículas, na instabilidade e na formação de aglomerados ou nuvens de partículas (*clusters*) dentro do conduto. Dos resultados da simulação foi observado que essa formação ocorre devido a instabilidade e heterogeneidade do fluxo, provocadas pela fricção e colisão inelástica das partículas, bem como pela velocidade do fluxo gasoso e massa das partículas.

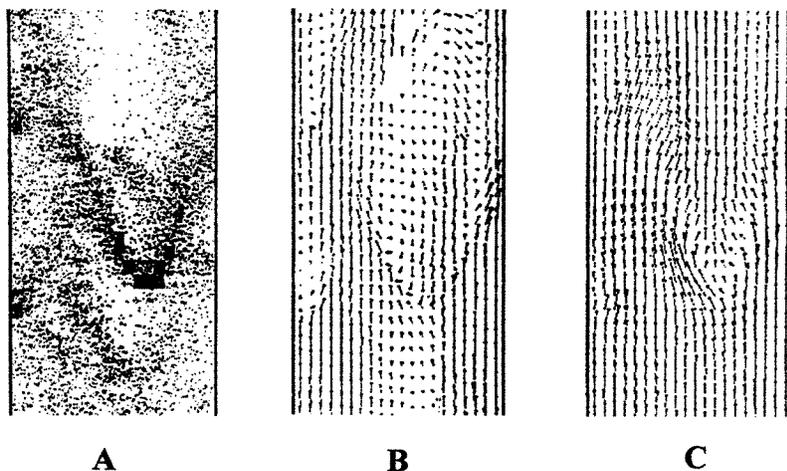


Figura 3.4 - Formação de aglomerados de partículas (*clusters*) durante o escoamento ascendente em um conduto vertical: fração de partículas (A), fluxo de partículas (B) e fluxo gasoso (C).

Boyd, 1996, propôs um novo esquema numérico para o método *DSMC* quando espécies químicas de grande interesse estão presentes na atmosfera em baixíssimas concentrações. Nessas situações, a quantidade de moléculas ou partículas simuladas é função direta da fração molar de cada espécie. Por exemplo, são necessárias pelo menos 100.000 moléculas, dentro do algoritmo tradicional, para descrever a ocorrência de espécies com concentrações molares em torno de 10^{-5} . Dessa forma, em determinadas situações práticas, pode ser necessário uma quantidade de moléculas simuladas tão grande que exigiria atualmente centenas de horas de cálculo de um grande computador. Para minimizar tal problema *Boyd* incluiu um coeficiente que leva em consideração a fração molar das espécies para o cálculo da quantidade de movimento e da energia cinética durante uma colisão. Quando comparado com o método *DSMC* tradicional e com um modelo contínuo (*Navier-Stokes*), o modelo apresenta uma ótima concordância e uma velocidade de processamento 4 vezes superior em relação ao *DSMC* tradicional. Entretanto, tal esquema não permite a conservação da energia durante uma colisão, obrigando o uso de um artifício para que essa diferença de energia seja considerada posteriormente. Desse modo, embora o esquema proposto apresente um acréscimo de eficiência e principalmente resolução dos resultados, está limitado a situações particulares onde a fração molar de determinadas espécies é inferior a 0,1. *Alexander et al., 1997*, observaram a discrepância nos resultados dos valores da viscosidade e da condutibilidade térmica apresentados pelos métodos *DSMC* e *CBA*, quando comparados com resultados analíticos. Segundo os autores, tal discrepância está intimamente relacionada com a dimensão das células e do caminho livre médio das moléculas λ , isto é, para que o método seja estatisticamente preciso, as células devem ser dimensionadas de forma que seu comprimento seja inferior à distância de λ na direção de interesse. No caso dessa restrição ser violada, como observado por *Meiburg, 1986, Bird, 1987 e Koura, 1990*, resultados imprecisos serão obtidos pelo método. Desse modo, os autores estabeleceram um equacionamento para relacionar a dependência da viscosidade e da condutibilidade térmica com a dimensão das células empregadas no modelo. *Morokoff e Kersch, 1998*, com o objetivo de verificar a eficiência dos modelos microscópicos de interação entre partículas e sua relação com os coeficientes de transporte, compararam os modelos *VHS* (modelo de esfera rígida variável), *VSS* (modelo de esfera inelástica variável) e *MI* (modelo computacional de ângulo de deflexão) proposto pelos autores. O grande mérito desses modelos é a capacidade de representação dos ângulos de deflexão através de uma função relativamente simples da velocidade relativa entre as partículas e do parâmetro de impacto b (representado na figura 3.5).

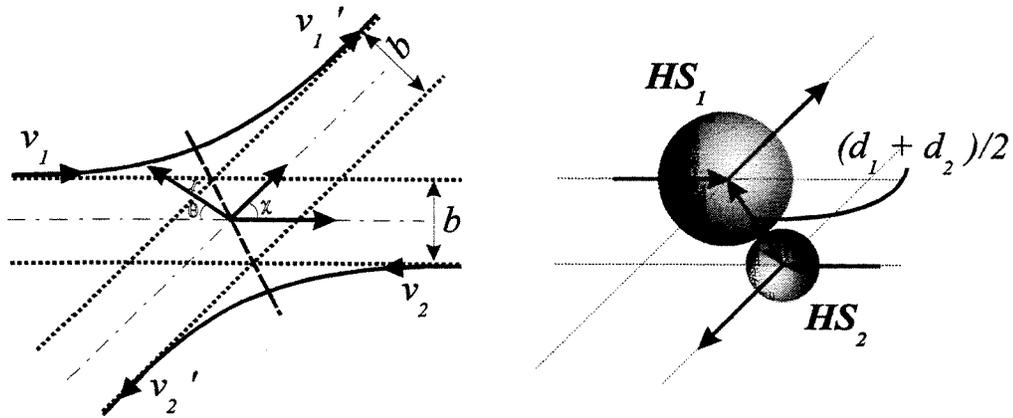


Figura 3.5 - Representação da geometria de interação entre duas partículas esféricas (HS_1 e HS_2) de diâmetros d_1 e d_2 . Adaptado de *Morokoff e Kersch, 1998*.

O modelo *VHS* foi proposto por *Bird, 1981*, como alternativa ao modelo *HS* (esfera rígida) e tornou-se uma escolha standard nos cálculos usando Monte Carlo. Tem como princípio estabelecer o valor da seção de colisão como função da velocidade relativa v_r entre o par de partículas. Posteriormente foi modificado por *Nanbu, 1990*, que ao invés do coeficiente de difusão utilizou o coeficiente de viscosidade para o caso de uma mistura composta de dois gases. A desvantagem desse modelo é que a seção de colisão “ σ ” das partículas é determinada somente em função do coeficiente de viscosidade, enquanto os dados sobre o coeficiente de difusão não são usados, resultando conseqüentemente em um baixo valor de difusão. Como solução para esse inconveniente *Koura e Matsumoto, 1991-92*, introduziram o modelo *VSS* onde o diâmetro das partículas variam da mesma forma que no caso do modelo *VHS*, mas o ângulo de deflexão “ χ ” é função de um parâmetro α ($1 \leq \alpha \leq 2$), que por sua vez é função do par de espécies moleculares durante uma interação. Como conseqüência do parâmetro α , tanto o coeficiente de difusão como de viscosidade apresentam coerência. Posteriormente, *Hassan e Hash, 1993*, desenvolveram o modelo *GHS* (esfera rígida generalizada), o qual seria uma extensão dos modelos anteriores. Neste caso, o ângulo de deflexão é o mesmo dos modelos *VHS* ou *VSS*, mas a variação da seção de colisão σ é função da energia de translação referente ao potencial de atração e repulsão (potencial de Lennard-Jones). Segundo os autores, o modelo *GHS* combina a simplicidade e eficiência do modelo *VHS* e a precisão da interação do potencial de atração e repulsão, apresentando bons resultados quando comparado com dados experimentais. O modelo *MI* proposto por *Morokoff e Kersch, 1998*, também consiste em uma variação do modelo *VHS*, onde o valor do parâmetro de impacto b é definido exatamente da

mesma forma, exceto pelo valor $\sqrt{4/3}$. Ao contrário do modelo *VSS*, nenhum parâmetro adicional α é utilizado para adequar os coeficientes de viscosidade e difusão. Quando comparado com resultados experimentais, o modelo *VHS* apresenta um valor subestimado do coeficiente de difusão; o modelo *VSS*, resultados exatos e o modelo *MI* apresenta uma precisão em torno de 5%, demonstrando ser adequado para muitas aplicações onde o parâmetro experimental α é desconhecido. Recentemente *Bird, 1998*, e *Oran et al., 1998*, publicaram uma revisão dos mais significativos avanços e mudanças ocorridos no método *DSMC*, principalmente no que se refere a aplicações, validações experimentais e novos modelos que têm sido desenvolvidos com base no método *DSMC*.

3.2 - Modelo Matemático

O modelo *DSMC* originalmente desenvolvido para uma atmosfera inerte apresenta dentro do intervalo de tempo Δt três etapas principais: *movimento das partículas, colisão ou interação e amostragem das partículas* para o cálculo das grandezas macroscópicas do fluxo gasoso. O valor do intervalo de tempo Δt é de significativa importância e deve ser inferior ao tempo médio de colisão entre partículas.

Na primeira etapa, que consiste no movimento das partículas a partir das componentes de velocidade e do intervalo de tempo Δt , são estabelecidas as condições de contorno do sistema em análise, bem como, a amostragem de propriedades macroscópicas, como por exemplo da temperatura superficial, no caso de interação com superfícies sólidas. A modelagem da interação partícula/superfície requer a aplicação de leis ainda não muito bem definidas obrigando, na maioria dos casos, o uso da função de distribuição de velocidade. A grande vantagem do método *DSMC* é a possibilidade de uma descrição mais detalhada da superfície uma vez que se trabalha no nível molecular do processo.

Na segunda etapa são simuladas as colisões entre pares de partículas através de um processo probabilístico (que representou um significativo ganho de eficiência computacional quando

comparado com o processo determinístico usado no método *MD*), onde a cada intervalo Δt é determinado o número de pares para uma provável interação a partir de um determinado volume discreto ou célula e da quantidade de partículas simuladas presentes no seu interior. Para cada um dos pares selecionados é gerado um valor aleatório e em função da seção de colisão do par de partículas é implementada ou não a colisão. Caso ocorra uma colisão, novos valores das componentes de velocidade serão recalculados a partir do modelo de interação, considerando *HS*, *VHS* ou *VSS*.

Na última etapa são calculadas as propriedades do fluxo pela amostragem das partículas simuladas dentro de cada uma das células que descrevem o sistema em análise. As coordenadas espaciais e as componentes de velocidades de cada uma das partículas são usadas para calcular os valores das grandezas macroscópicas que caracterizam o fluxo no interior de cada uma das células. Os valores das propriedades macroscópicas e gradientes, como por exemplo temperatura e concentração, são determinados de célula para célula ao longo de todo o sistema. A única exigência é que dentro de cada uma das células seja considerada a condição de homogeneidade.

O método DSMC consiste em um modelo numérico de simulação da cinética molecular em atmosferas gasosas, onde os resultados são equivalentes à solução através da equação não linear de Boltzmann, considerando um volume de controle “*V*” dividido em volumes discretos ou células “*V_c*” (Figura 3.6), onde são distribuídas inicialmente de forma homogênea “*N_s*” moléculas ou partículas simuladas, as quais representam um gás com um número real de moléculas “*N_R*” de uma ou mais espécies químicas dentro do volume “*V*” a uma determinada pressão e temperatura. Embora neste caso, em particular, tenha sido considerado um fluxo unidirecional (*direção x de referência*), o modelo leva em consideração as três componentes da velocidade “*v_(i,j)*” para cada uma das moléculas simuladas. No método DSMC a distribuição inicial da velocidade de cada partícula simulada “*N_{s (i,j)}*” é feita segundo a função densidade de probabilidade da velocidade molecular *f* (*v_{i,j}*) em uma atmosfera gasosa, ou seja:

$$f(v_{i,j}) = 4\pi \left(\frac{m_{(i,j)}}{2\pi\kappa T} \right)^{3/2} v_{(i,j)}^2 \exp\left(\frac{-m_{i,j} v_{(i,j)}^2}{2\kappa T} \right) \quad 3.1$$

sendo calculadas a partir dessa distribuição a velocidade mais provável da molécula $v_{p(i,j)} = \sqrt{2\kappa T/m_{(i,j)}}$ e a velocidade média $v_{m(i,j)} = \sqrt{8\kappa T/\pi m_{(i,j)}}$, onde: $m_{(i,j)}$ é a massa da espécie molecular, κ a constante de Boltzmann e T a temperatura. Na figura 3.7 é apresentada a função densidade de probabilidade da velocidade molecular $f(v_{i,j})$ segundo a distribuição de Maxwell.

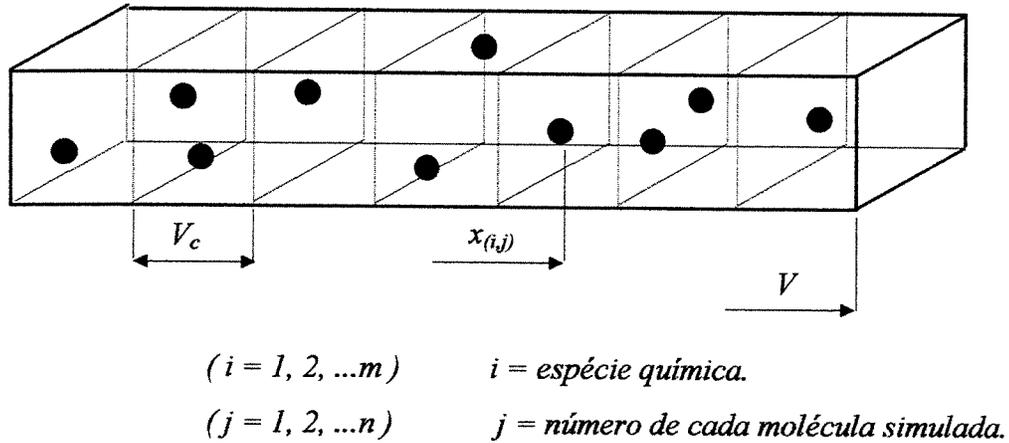


Figura 3.6 - Distribuição casual das moléculas dentro das células de volume V_c .

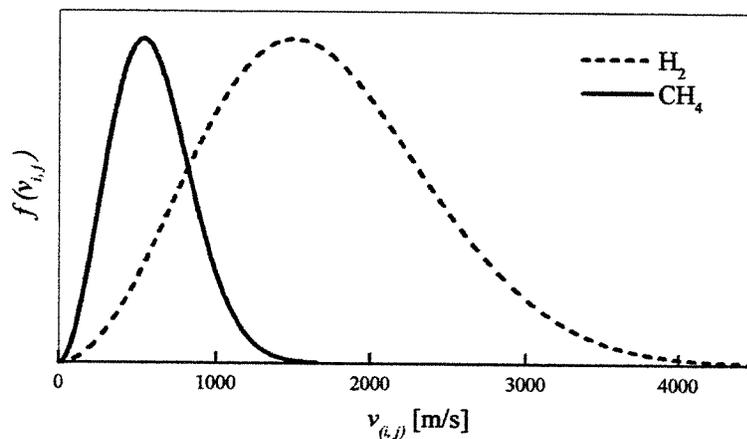


Figura 3.7 - Função densidade de probabilidade da velocidade molecular $f(v_{i,j})$ para as espécies H_2 e CH_4 a uma temperatura de 273 K.

Para cada uma das moléculas $N_{s(i,j)}$ é determinada inicialmente uma posição $x_{(i,j)}$ (casual dentro da célula), sendo suas três componentes de velocidade (x , y e z) determinadas casualmente em função do valor mais provável da velocidade molecular para um gás em equilíbrio, ou seja:

$$v_{(i,j)_{x,y,z}} = v_{p(i,j)} \sqrt{-\ln(R_a)} \text{sen}(2\pi R_a') \quad 3.2$$

onde: R_a e R_a' são números aleatórios independentes contidos em uma distribuição entre 0 e 1. Dessa forma, os valores das velocidades de translação $v_{(i,j)} = \sqrt{v_{(i,j)x}^2 + v_{(i,j)y}^2 + v_{(i,j)z}^2}$, para cada uma das espécies moleculares simuladas, apresentarão uma distribuição de acordo com a função densidade de probabilidade apresentada na equação 3.1. A cada intervalo de tempo Δt , todas as moléculas simuladas são movidas para uma nova posição $x_{(i,j)} + v_{(i,j)x}\Delta t$. Após a mudança de posição de todas as moléculas, é feita uma estimativa do provável número de colisões e uma seleção casual dos pares de moléculas dentro de cada uma das células V_c . A partir da seleção de cada um dos pares de moléculas, é verificada através de uma relação casual a probabilidade com a qual essa colisão ocorrerá. Durante a colisão são atualizadas as três componentes de velocidade para cada uma das moléculas, preservando sempre a quantidade de movimento e a energia cinética do sistema. Dessa forma, como cada molécula simulada representa milhares de moléculas dentro de um gás real, o método simula a solução da equação de Boltzmann usando um representativo número aleatório de moléculas simuladas.

3.3 - Modelo Matemático de Interação Molecular

Considerando inicialmente um gás inerte onde moléculas constituintes de duas espécies quaisquer A e B se apresentam como esferas rígidas de diâmetros " d_A e d_B " e massas " m_A e m_B " aleatoriamente distribuídas dentro de um volume V , discretizado em células de volume " V_C " como mostra a figura 3.5, na qual cada célula contém uma determinada quantidade de moléculas simuladas das espécies A e B . O número de pares de moléculas selecionados " P_{AB} " para uma provável colisão dentro de uma célula em um intervalo de tempo Δt é obtido em função do número de moléculas simuladas N_A e N_B dentro de cada uma das células, ou seja:

$$P_{AB} = (N_A N_B) Z (\pi d^2 v)_{AB} \Delta t / V_C \quad 3.3$$

onde $Z = n_R / N_S$, representa a relação entre o número de moléculas reais do sistema " n_R " e o número de moléculas simuladas " N_S ", $d_{AB} = (d_A + d_B) / 2$ é a seção de colisão do par de moléculas, e v_{AB} a velocidade relativa entre as moléculas. No caso particular de colisões entre moléculas da mesma

espécie, a equação 3.3 deverá ser multiplicada pelo fator $\frac{1}{2}$. A probabilidade de colisão para cada um dos pares de moléculas selecionados através da equação 3.3 é uma função direta da relação entre a seção de colisão e a velocidade relativa do par de moléculas selecionadas e a seção de colisão e velocidade relativa máxima calculada durante o processo de simulação. No caso das espécies A e B , a probabilidade de colisão para cada um dos pares de moléculas selecionados será:

$$\frac{(\pi d^2 v)_{AB}}{(\pi d^2 v)_{ABmax}} \geq R_a \quad 3.4$$

No caso de aplicação de modelos de interação mais realísticos como por exemplo: VHS e VSS onde o diâmetro “ d ” das moléculas é função da sua velocidade relativa v , o valor de d torna-se:

$$d = d_{ref} \left\{ [2\kappa T_{ref} / mv^2]^{\omega-1/2} / \Gamma(2,5 - \omega) \right\}^{1/2} \quad 3.5$$

onde o subscrito ref corresponde aos valores de T e d a temperatura de referência, Γ a função gama e ω o índice de viscosidade característico da espécie química segundo **Bird, 1994**.

Na ocorrência de uma colisão, as componentes de velocidade “ $v_{x,y,z}^*$ ” serão recalculadas conforme o modelo estabelecido (VHS ou VSS) para cada uma das partículas após a colisão, mantendo sempre constante a quantidade de movimento e a energia cinética durante a interação.

Para o caso da quantidade de movimento:

$$m_A v_A + m_B v_B = m_A v_A^* + m_B v_B^* = (m_A + m_B) v_{cm} \quad 3.6$$

No caso da energia cinética:

$$m_A v_A^2 + m_B v_B^2 = m_A v_A^{*2} + m_B v_B^{*2} \quad 3.7$$

O sobrescrito * indica as velocidades das partículas após a colisão e v_{cm} a velocidade do centro de massa. Como as massas são invariáveis, as velocidades relativas v_r e v_r^* são iguais, sendo definidas por:

$$v_r = v_r^* = v_A - v_B = v_A^* - v_B^* \quad 3.8$$

Como mencionado anteriormente a diferença entre os modelos *VHS* e *VSS* reside no ângulo de deflexão “ χ ”, para o caso do valor de $\alpha = 1$ os modelos são idênticos de acordo com a seguinte equação:

$$\cos \chi = 2 \left[\left(\frac{b}{d} \right)^2 \right]^{\frac{1}{\alpha}} - 1 \quad 3.9$$

sendo a relação $(b/d)^2$ uniformemente distribuída entre 0 e 1 a equação 3.9 pode ser representada da seguinte forma:

$$\cos \chi = 2R_a^{\frac{1}{\alpha}} - 1 \quad 3.10$$

Dessa forma, as componentes da velocidade relativa após a colisão $v_{r(x,y,z)}^*$ serão calculadas segundo às equações :

$$\begin{aligned} v_{r(x)}^* &= v_r^* \cos \chi \\ v_{r(y)}^* &= v_r^* \cos \chi \operatorname{sen} \phi \\ v_{r(z)}^* &= v_r^* \operatorname{sen} \chi \operatorname{sen} \phi \end{aligned} \quad 3.11$$

onde ϕ é o ângulo azimute com variação casual de $0 \leq \phi \leq 2\pi$, ou seja:

$$\phi = 2\pi R_a \quad 3.12$$

Finalmente as três componentes das velocidades das partículas *A* e *B* após a colisão serão determinadas por:

$$v_{A(x,y,z)}^* = \left[v_{cm} + \frac{m_B}{m_A + m_B} v_r^* \right]_{(x,y,z)} \quad \text{e} \quad v_{B(x,y,z)}^* = \left[v_{cm} + \frac{m_A}{m_A + m_B} v_r^* \right]_{(x,y,z)} \quad 3.13$$

4 - Produção de Diamante Sintético

4.1 - Introdução

O diamante tem sido considerado durante séculos como uma gema rara de excepcional beleza singular, mas para os tecnológicos e cientistas o principal interesse está nas suas propriedades físicas superlativas. Quando comparado com qualquer outro material, o diamante apresenta características extremas invejáveis tais como alta dureza, baixa compressibilidade, baixo coeficiente de atrito, alta condutibilidade térmica, baixa expansão térmica, quimicamente inerte a muitos ácidos e álcalis, larga faixa de transparência e largo gap como semicondutor. Sendo o diamante e a grafita formas alotrópicas, são compostos unicamente de átomos de carbono. Entretanto, a diferença de arranjo cristalográfico para cada uma das formas (Figuras 4.1 e 4.2) lhes conferem características antagônicas. Segundo *May, 1997*, sob a condição ambiente de temperatura e pressão, a grafita é apenas alguns eV mais estável que o diamante e o fato de existir diamante nessas condições é devido à enorme barreira de ativação entre as duas formas. Desse modo, não existe um mecanismo de fácil conversão, e por essa razão, uma vez que a grafita é convertida em diamante, não mais será reconvertida.

A aplicação tecnológica do diamante, na forma que é encontrado na natureza, é totalmente inviável devido ao seu custo de exploração. Por esse motivo foram desenvolvidos dois métodos básicos para a sua produção artificial. O primeiro trata-se de uma tecnologia que data de 1955, desenvolvida primeiramente pela *General Electric Company*, a qual consiste na produção de diamante através de processo industrial usando alta pressão e alta temperatura - *HPHT (High Pressure High Temperature)*, como mostra o diagrama de fase da figura 4.3. Este processo procura

imitar as condições nas quais se formaram os diamantes naturais. Embora os diamantes assim produzidos sejam repletos de imperfeições para o uso como gemas preciosas, esses apresentam uma larga escala de aplicação industrial em ferramentas de corte para os mais diversos materiais.

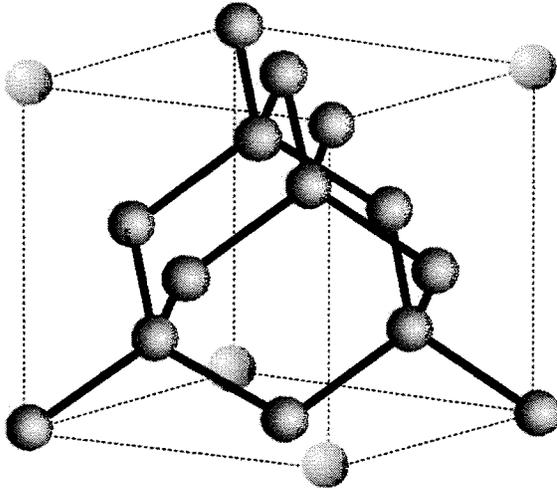


Figura 4.1 - Representação tridimensional da estrutura cristalina do diamante. Adaptado de *Young and Mehl, 1999*.

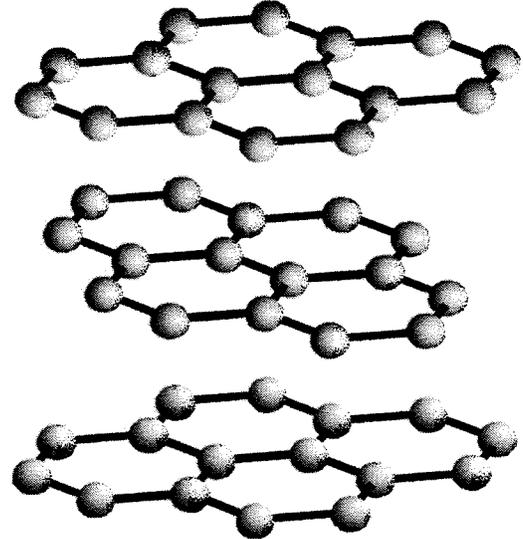


Figura 4.2 - Representação tridimensional da estrutura cristalina da grafita. Adaptado de *Young and Mehl, 1999*.

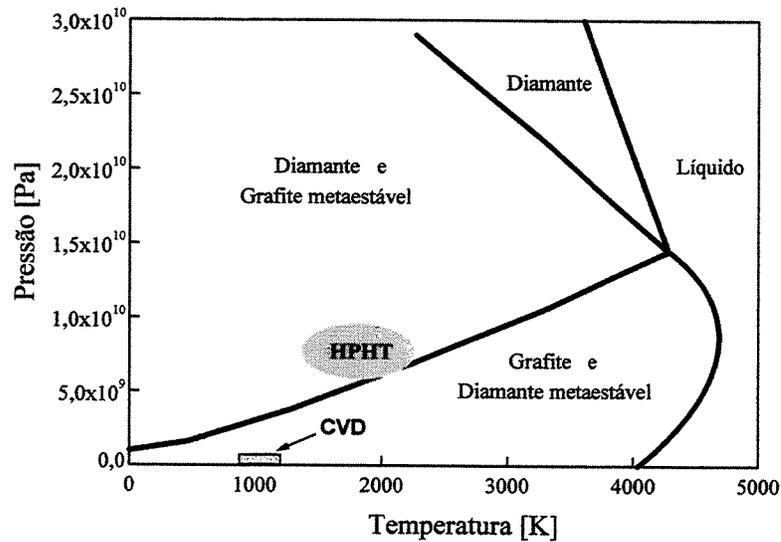


Figura 4.3 - Representação esquemática do diagrama termodinâmico do carbono (adaptado de *Franks, 1997*).

O segundo processo artificial de produção de diamante, que é de especial interesse para a aplicação do programa DSMC-REAÇÃO desenvolvido neste trabalho, também é conhecido desde os meados deste século, entretanto teve um significativo desenvolvimento tecnológico somente a partir dos anos 80 com a divulgação dos trabalhos realizados por *Matsumoto et al. (1982-83)*. Este processo conhecido como “deposição química a partir da fase vapor - *CVD (Chemical Vapour Deposition)*”, consiste no crescimento de filmes policristalinos de diamante sobre determinados substratos sob condições de metaestabilidade ainda hoje não muito bem conhecidas e por essa razão, motivo de estudo por diversos grupos de pesquisadores em todo mundo, uma vez que esse processo é de particular interesse no desenvolvimento de materiais conjugados com aplicação nas diversas áreas tecnológicas.

4.2 - Produção de Filmes de Diamantes através do Processo *CVD*

Esse processo de produção de diamantes sintéticos de alta qualidade tem sido intensamente pesquisado nos últimos 10 anos, através dos mais diversos reatores e técnicas de geração da energia para a ativação do processo (filamento quente, plasma, chama oxí-acetileno e laser ou associação de alguns desses com descargas elétricas, rádio frequência e etc.), como descrito pelos diversos trabalhos publicados: *Suzuki et al., 1988, 1990; Hsu, 1991-92; Coltrin et al., 1993-94; Winters et al., 1994; Dandy et al., 1995; Mankelevich et al., 1995; Lindstam et al., 1997; Abe et al., 1997*. Essa energia utilizada para a ativação é parte primordial do processo e responsável pela dissociação dos gases inicialmente introduzidos no reator, bem como pela condição de não equilíbrio termodinâmico, devido ao forte gradiente de temperatura, necessária para o andamento do processo. Na figura 4.4 é representado um típico reator *CVD* onde estão esquematizados os principais componentes e as etapas do processo para o crescimento de diamante. A técnica de deposição de filmes de diamantes através do processo *CVD*, envolve o domínio das reações químicas tanto na fase gasosa como na superfície do substrato. Para o crescimento de uma camada de material sólido a partir das reações de interação entre atmosfera/superfície é fundamental um processo químico que dependa do fluxo das espécies reagentes na superfície, do produto dessas reações, da estrutura da superfície e da sua temperatura (normalmente entre 1000 e 1300 K). Os gases introduzidos no reator são compostos normalmente de hidrogênio molecular “ H_2 ” e metano “ CH_4 ”, este último em

pequenas concentrações que podem variar de 0,3 a 5,0 %. Alguns gases nobres podem ser usados como gases de arraste, como por exemplo o argônio (*Mankelevich et al., 1995*). Outros tais como oxigênio (*Meeks et al., 1993*) e compostos halogenados (*Trava-Airoldi et al., 1995; ASMANN et al., 1999*) podem ser utilizados para aumentar a reatividade entre espécies químicas. Todas as espécies gasosas são constantemente renovadas através de uma complexa associação de mecanismos de transporte presente no interior do reator (vazão, convecção e difusão), onde a influência de cada um desses mecanismos varia em função do tipo de reator empregado.

Os filmes depositados são policristalinos, como pode ser observado nas figuras 4.5 e 4.6, com uma morfologia que é função das condições de operação e do tipo de reator empregado. Também as taxas de crescimento variam consideravelmente em função desses parâmetros. Normalmente maiores taxas de crescimento implicam em uma menor qualidade do filme, por exemplo em reatores de filamento quente são obtidas taxas de crescimento da ordem de 0,1 - 10 $\mu\text{m/h}$ com uma alta qualidade do filme depositado. No outro extremo do processo se encontram os reatores de combustão (tocha oxi-acetileno) onde são obtidas as mais altas taxas de deposição (100-1000 $\mu\text{m/h}$), embora restrito a pequenas áreas de deposição.

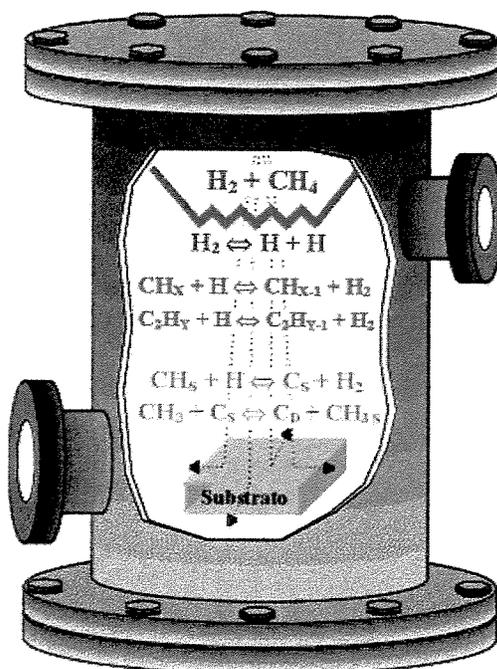


Figura 4.4 - Representação esquemática do processo de deposição de filmes de diamantes em reatores CVD.

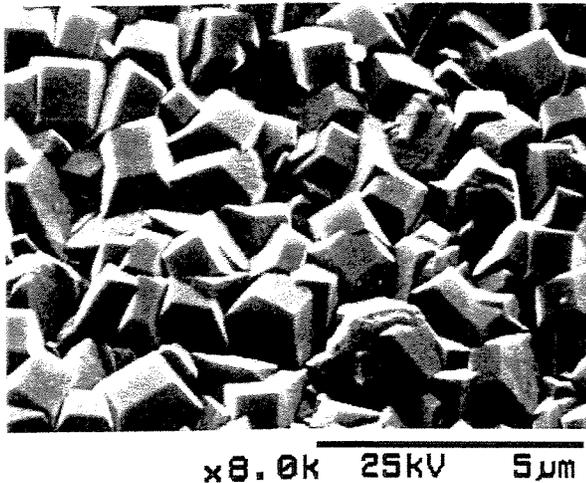


Figura 4.5 - Aparência típica da estrutura policristalina do filme de diamante (*May, 1997*).

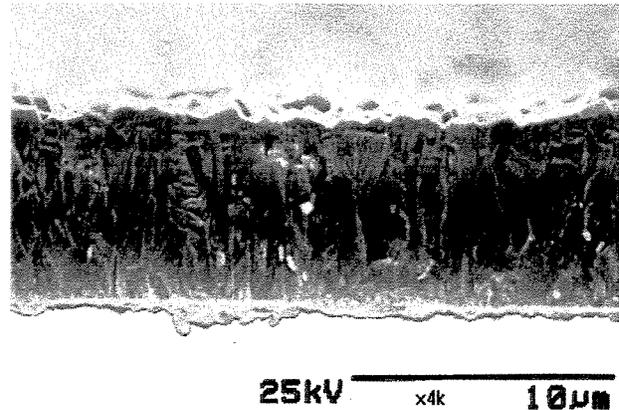


Figura 4.6 - Seção transversal do filme de diamante depositado (*May, 1997*).

Um dos grandes desafios a ser enfrentado pela tecnologia *CVD* é obtenção de taxas de deposição a um nível economicamente viável ($100 \mu\text{m}/\text{h}$ ou até mesmo $1000 \mu\text{m}/\text{h}$) sem perda da qualidade do filme depositado. Nesse sentido, um grande progresso vem sendo obtido através do uso de reatores de plasma com microondas, os quais apresentam uma taxa de deposição proporcional à potência aplicada. Segundo *May, 1997*, a potência de um típico reator de microondas está em torno de 5 kW , entretanto as próximas gerações de reatores poderão atingir potências muito superiores ($50\text{-}80 \text{ kW}$) o que permitirá a obtenção de taxas de deposição economicamente viáveis para um maior número de aplicação. Obviamente também a morfologia cristalina do filme depositado tem que ser levada em consideração. Um filme, como mostra a figura 4.5, poderia perfeitamente ser usado como abrasivo, entretanto para aplicações com finalidades ópticas, térmicas ou eletrônicas, seria necessário uma superfície com menos rugosidade possível. As formas de contornar esse problema são: ou identificar as condições de crescimento, as quais naturalmente proporcionariam a formação de filmes com superfícies lisas ou otimizar as formas de polimento da superfície rugosa do filme. Outro fator importante a ser considerado no processo *CVD* são as características do material do substrato, ou seja, além de oferecer uma adequada aderência deve também suportar temperaturas na ordem de 1000 a 1400 K requeridas para a deposição. Também bastante conveniente em termos de aderência e crescimento, mas não essencial, é a formação inicial de uma camada de carbetos na

interface entre o filme de diamante e a superfície do substrato. Entretanto o material do substrato não deve ser demasiadamente reativo, como ocorre com os metais de transição (*Fe*, *Co*, etc.), uma vez que apresentam alta solubilidade com o carbono presente nas espécies gasosas. Dessa forma, substratos de *Si*, *Mo* e *W* são os mais indicados devido à modesta solubilidade conveniente nas condições do processo *CVD*. Pode-se também recorrer a aplicação de uma camada de carbetos junto ao substrato para a melhoria da adesão e redução do stress na interface. Caso seja considerado exclusivamente a interação com o carbono, *May, 1997*, apresenta os materiais divididos em três classes:

- ***Pequena ou nenhuma solubilidade ou reação com o carbono.*** Nessa classe estão incluídos metais como: *Cu*, *Sn*, *Pb*, *Ag* e *Au*, bem como os não-metais *Ge*, safira, diamante e grafite.
- ***Difusão do carbono.*** Nesse caso ocorre uma absorção do carbono por parte do material do substrato (*Pt*, *Pd*, *Rh*, *Fe*, *Ni*, e *Ti*) formando uma solução sólida. O transporte do carbono para o interior do substrato provocaria um decréscimo da concentração superficial levando ao atraso na nucleação do diamante.
- ***Formação de carbetos.*** Nesta classe estão incluídos metais como: *Ti*, *Zr*, *Hf*, *V*, *Nb*, *Ta*, *Cr*, *Mo*, *W*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Y*, *Al*, terras raras e também os não-metais *B* ou *Si* e seus compostos *SiO₂*, quartzo, e *Si₃N₄*. Em alguns metais, como o *Ti*, a camada de carbetos continua a crescer durante a deposição de diamante. Substratos compostos de carbetos como *SiC*, *WC*, e *TiC* também são úteis na deposição de diamante.

Devido às dificuldades de se encontrar um material adequado ao processo *CVD*, o silício continua sendo bastante empregado como substrato pela sua alta temperatura de fusão (1683 K), adequada formação da camada de carbetos e baixo coeficiente de expansão térmica. Também o tungstênio e o molibdênio apresentam qualidades similares e são largamente utilizados. Esses materiais podem ainda ser empregados como camadas ou barreiras de proteção e crescimento para substratos compostos de materiais problemáticos para a deposição.

4.3 - Condições de Crescimento de Filmes de Diamante

Para uma melhor compreensão do processo de crescimento de filmes de diamante, primeiro é

necessário caracterizar o ambiente sob o qual o processo é exposto. Sob condições de fluxo a baixa pressão e fortes gradientes de temperatura, radicais livres como hidrogênio atômico e diversos hidrocarbonetos desempenham um papel fundamental no mecanismo de reação na fase gasosa e na interface gás-superfície. Embora todo o mecanismo de reação não seja ainda completamente estabelecido, principalmente quando se refere à interface gás-superfície, é de consenso geral que o H atômico e a espécie CH_3 desempenhem um papel fundamental nas reações de superfície e consequentemente no crescimento do filme de diamante. Na última década, diversos autores publicaram uma série de trabalhos experimentais e simulados de significativa importância para uma melhor compreensão do mecanismo de reação na atmosfera: *Suzuki et al., 1988, 1990; Harris, 1989; Frenklach, 1989; Harris and Weiner, 1990-91; Goodwin and Gavillet, 1991; Mercier et al., 1991; Frenklach and Wang, 1991; Hsu, 1991-1992; Corat and Goodwin, 1993; Kondoh et al., 1993; Meeks et al., 1993; Coltrin and Dandy, 1993; McMaster et al., 1994-95; Winters et al., 1994; Mankelevich et al., 1995-96; Dandy and Coltrin, 1995; Behrendt et al., 1996; Ruf et al., 1996; Behrendt et al., 1996; Masi et al., 1997-98*, bem como para o mecanismo de reação na interface gás-superfície: *Coltrin et al., 1991; Harris et al., 1991; Frenklach et al., 1992; Garrison et al., 1992, 1995-96; Krasnoperov et al., 1993; Coltrin and Dandy, 1993; Zhao et al., 1993; Harris and Weiner, 1993; Harris and Goodwin, 1993; Warnatz et al., 1994; Skokov et al., 1994-1995; Dawnkaski et al., 1995; Jansen, 1995; Dawnkaski et al., 1996; Ruf et al., 1996*. Muitos desses trabalhos se referem a reatores de filamento quente, onde os dados experimentais como composição química e temperaturas, são mais facilmente obtidos ao longo do reator devido principalmente à baixa velocidade do fluxo gasoso. Justamente devido a essas facilidades experimentais esses reatores são os de maior interesse, principalmente para os casos de comparação e ajustes dos modelos de simulação.

4.4 - Reações na Atmosfera

Durante o crescimento do filme de diamante por deposição de vapor químico é verificada uma competição entre a fase de interesse (diamante sp^3) e as de não interesse (como a fase grafite sp^2) e amorfas (ditas não-diamantes). A formação dessas fases não-diamantes são normalmente suprimidas pela presença de uma alta concentração de hidrogênio atômico o qual apresenta um papel de significativa importância no mecanismo de reação química tanto da fase gasosa como na interface

gás-superfície, sendo considerado como um dos mais críticos parâmetros da qualidade e da taxa de crescimento. Segundo *Corat, 1993*, com base nos experimentos realizados por *Spear, 1989*; *Yarbrough e Messier, 1990* e *Angus et al., 1991* diversas funções fundamentais para a estabilidade da fase metaestável nas condições de crescimento, ainda não ponderadas, são atribuídas ao hidrogênio atômico:

- **Atividade química.** Na fase gasosa o hidrogênio atômico é responsável pela produção de vários tipos de diferentes radicais através da reação com hidrocarbonetos estáveis;
- **Erosão preferencial do grafite.** A taxa de erosão do grafite pelo hidrogênio atômico é de 20 a 30 vezes maior que a taxa de erosão do diamante;
- **Criação de locais de crescimento ou posições ativas.** A reação de hidrogênio atômico da fase gasosa com o hidrogênio ligado a superfície do diamante cria ligações livres na superfície, tornando possível a reação de radicais ou moléculas de hidrocarbonetos;
- **Estabilidade da superfície.** A superfície de diamante terminada em hidrogênio é mais estável que o grafite.

Justamente devido a sua importância, seu mecanismo de produção e consumo dentro dos diversos tipos reatores, a participação do H na produção de diamante CVD tem sido intensivamente estudada e detalhada dentro das possibilidades. Sua produção dentro de um reator CVD, onde a temperatura da fonte de calor supera os 2500 K, ocorre pela transformação do hidrogênio molecular " H_2 " em hidrogênio atômico " $H + H$ " que rapidamente se difunde pelo reator, apresentando consequentemente concentrações de subequilíbrio nas proximidades da fonte de calor e de superequilíbrio nas vizinhanças dos substratos (baixa temperatura). Nas figuras 4.7 a 4.9 são apresentados os perfis de concentração de H atômico nas vizinhanças do filamento, medidos respectivamente por *Schäfer et al., 1991*; *Harris and Weiner, 1993* e *Chen et al., 1992*. Das figuras 4.7 e 4.8 pode ser verificada uma boa semelhança dos resultados obtidos, onde deve ser levado em consideração as características e parâmetros de operação de cada um dos reatores. Já os resultados obtidos por *Chen et al., 1992* (figura 4.9), apresentam uma diferença na concentração de H de uma ordem de magnitude quando comparados com os anteriores, diferença essa atribuída pelo próprio autor em consequência da alta temperatura empregada no setup do filamento (2820 K) e da menor distância empregada nas medições. Experimentos realizados por *Schäfer et al., 1991*, indicam ainda uma dependência da concentração do H em função do material empregado no filamento (T_a , I_r , W),

bem como do diâmetro do filamento. Filamentos de *Ta* (carbonetados) produzem uma maior concentração de *H* que os filamentos de *Ir* próximos da temperatura de fusão. Já os filamentos de *W* produzem uma menor variação na concentração de *H* com relação ao valor de equilíbrio. Entretanto, nos casos práticos de operação, a seleção do filamento a ser empregado não é função apenas da sua eficiência em dissociar o hidrogênio molecular. Outros fatores, tais como a resistência mecânica, estabilidade química e a contaminação do filme por parte da evaporação do material do filamento devem ser levado em consideração.

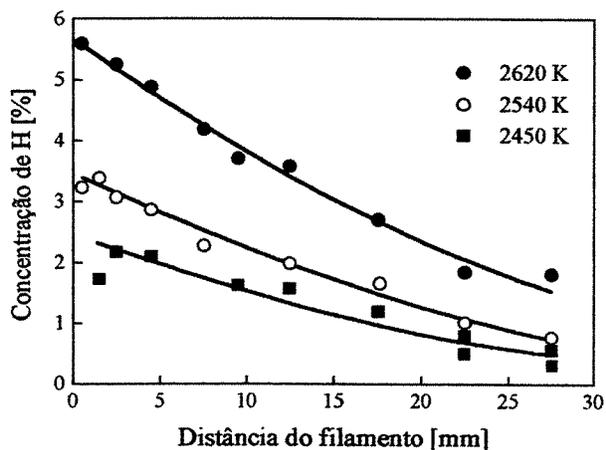


Figura 4.7 - Perfil de concentração do *H* atômico para três diferentes temperaturas no filamento de *Ta*. Pressão de 23 Torr. Adaptado de *Schäfer et al., 1991*.

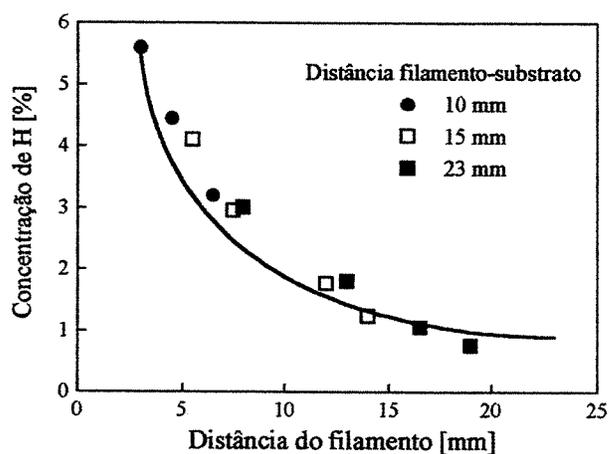


Figura 4.8 - Perfil de concentração do *H* atômico em função da distância do filamento de *W* a 2300 K. Pressão de 20 Torr. Adaptado de *Harris e Weiner, 1993*.

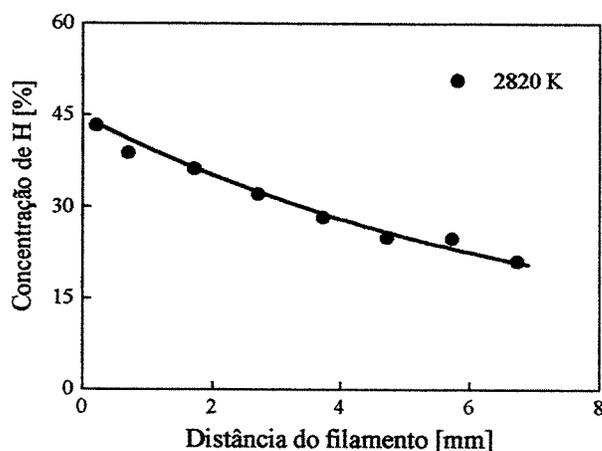


Figura 4.9 - Perfil de concentração do *H* atômico em função da distância do filamento de *W* (potência aplicada de 2 kW). Pressão de 20 Torr. Adaptado de *Chen et al., 1992*.

Nos reatores a plasma a produção de H atômico está diretamente ligada com a quantidade de elétrons livres produzido no próprio plasma. Esses elétrons possuem uma quantidade de energia suficiente para aumentar o nível de excitação da molécula de H_2 e dissociá-la após uma seqüência de colisões, ou seja:



Entretanto, segundo *Popovici and Bigelow, 1997*, o cálculo da quantidade dissociada de H_2 devido a colisão requer uma detalhada compreensão da energia de distribuição eletrônica, a qual, à baixa pressão, pode não apresentar uma distribuição segundo *Maxwell*. No caso de reatores a altas pressões (acima de *100 Torr*), ocorre com maior intensidade uma transferência de energia através das colisões entre os elétrons livres e demais espécies químicas presentes na atmosfera, resultando em um aquecimento do gás e a dissociação do H_2 devido a colisão com essas espécies:



onde M representa outra espécie ou terceiro corpo.

Nos reatores de filamento quente as taxas de dissociação também ocorrem de acordo com as reações 4.1 e 4.2 embora com uma menor intensidade devido a limitação da temperatura do filamento. Já nos reatores a plasma acrescidos de geradores de microondas ou radio frequência e reatores de descarga em arco, as taxas de dissociação são muitas vezes superior devido a maior excitação eletrônica.

Também de fundamental importância para o processo de deposição e crescimento do filme de diamante é a cinética de reação entre o hidrogênio e os hidrocarbonetos presentes na fase gasosa. A quantidade de espécies na fase gasosa que participam ativamente como reagentes e produtos de reações, bem como a cinética química, tem sido intensivamente estudadas através de diversas técnicas experimentais de medidas, tais como: *resonant enhanced multiphoton ionization* (REMPI), *molecular-beam mass spectroscopy* (MBMS), *third-harmonic generation* (THG), *laser-induced fluorescence* (LIF), *optical emission spectroscopy* (OES) e *coherent anti-Stokes Raman scattering* (CARS). Conforme verificado por *Connell et al, 1995*, muitas dessas técnicas são aplicadas em

reatores de filamento quente, onde a combinação de dados experimentais com a modelagem matemática possibilitou as seguintes conclusões a respeito da cinética da fase gasosa:

- hidrogênio atômico é gerado heterogeneamente na superfície do filamento;
- a recombinação homogênea do H atômico é desprezível;
- transporte das espécies é controlado pela difusão dentro de uma distância de vários centímetros, particularmente para o caso do H e H₂;
- reações de superfície envolvendo H atômico geram significativa quantidade de energia;
- grande parte das reações na fase gasosa envolvem hidrogênio atômico e hidrocarbonetos.

Dos resultados de uma série de trabalhos sob condições normais de operação (*Harris, 1989; Harris e Weiner, 1990; Goodwin e Gavillet, 1991; Hsu, 1992; Coltrin and Dandy, 1993; McMaster et al., 1994; Mankelevich et al., 1995; Behrendt et al., 1996; Masi et al., 1997-98*), concluiu-se que somente algumas espécies como: H, CH_n e C₂H_m se apresentam em quantidade suficiente e provavelmente participam ativamente do mecanismo de deposição. Embora alguns desses trabalhos chegam a apresentar até 190 espécies e 853 reações, de uma forma simplificada, pode-se considerar que as principais reações na fase gasosa que envolvem o hidrogênio e hidrocarbonetos são:



onde: $0 \leq n \leq 4$ e $1 \leq m \leq 6$

Dos resultados da simulação numérica *Goodwin e Gavillet, 1991*, mostraram que o tempo necessário para a recombinação do H atômico é cerca de 50 ms para condições normais de operação para um reator de filamento quente (20 Torr, 0,5 - 1,0 % CH₄), o que implicaria em uma distância de difusão de 80 mm, muito superior às empregadas entre o filamento e substrato (8 a 12 mm). Entretanto como mostram as equações 4.3 e 4.4 e experimentalmente *Schäfer et al., 1991*, quanto maior a quantidade de hidrocarbonetos presente na atmosfera maior é a taxa de consumo de H. Significativos resultados da composição química da atmosfera foram obtidos por *McMaster et al., 1994-95*, utilizando reatores de filamento quente e de plasma, com potência de microondas de 850 W. Nas figuras 4.10 e 4.11 são apresentados os perfis de concentração para um reator com as seguintes características: potência de microondas de 850 W, temperatura no substrato de 1100 K e

pressão de 20 Torr. Os resultados indicam claramente que independentemente da forma com que o carbono é introduzido no reator (CH_4 ou C_2H_2) as concentrações das espécies químicas na atmosfera se apresentam praticamente idênticas, o que demonstra ainda a ocorrência de significativas reações, do tipo:



ainda não conhecidas. Uma das hipóteses apresentadas por *Popovici e Bigelow, 1997*, para a conversão do acetileno em metano seria a ocorrência de reações heterogêneas nas paredes do reator ou então na superfície do filme de diamante.

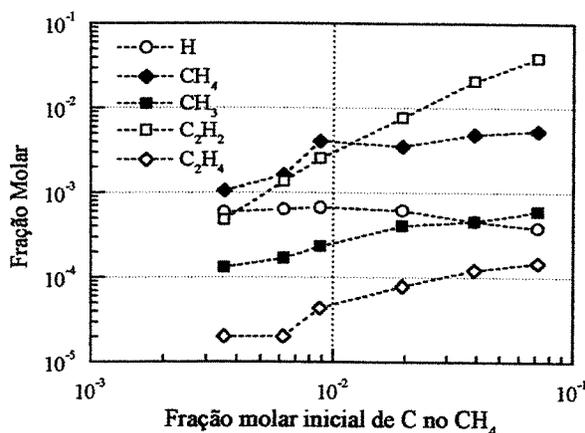


Figura 4.10 - Perfis de concentração das espécies químicas medidos próximo do substrato em função da quantidade de carbono introduzida pelo metano. Adaptado de *McMaster et al., 1995*.

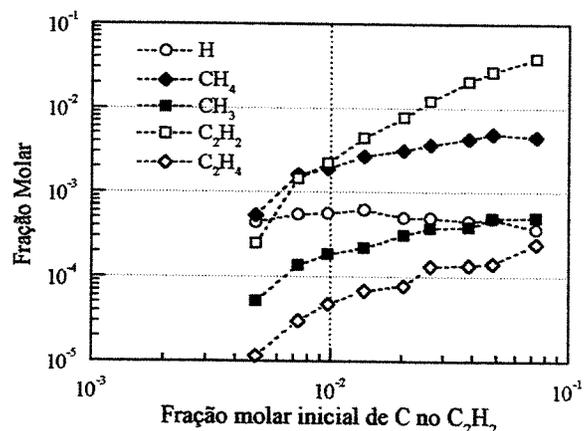


Figura 4.11 - Perfis de concentração das espécies químicas medidos próximo do substrato em função da quantidade de carbono introduzida pelo acetileno. Adaptado de *McMaster et al., 1995*.

Os resultados obtidos por *McMaster et al., 1994-95*, são compatíveis com os resultados apresentados anteriormente por *Harris et al., 1988*, para um reator de filamento quente. A partir desses resultados os autores concluíram que somente os hidrocarbonetos CH_4 , CH_3 , C_2H_2 e C_2H_4 estão presentes em quantidades suficientes nas proximidades do substrato quando levado em conta taxas de crescimento de aproximadamente $1 \mu\text{m/h}$. Da revisão apresentada por *Popovici and Bigelow, 1997*, os autores concluem que devido a baixa reatividade do metano, somente as espécies

CH_3 e C_2H_2 participariam efetivamente no crescimento do filme de diamante e dentre essas duas o CH_3 se apresentaria como espécie primordial devido à sua superior reatividade com o diamante em comparação com o C_2H_2 . Dessa forma, sob condições típicas de operação em um reator de filamento quente, a contribuição do C_2H_2 no crescimento do filme seria inferior a 10 %. Alguns autores (*Coltrin and Dandy, 1993; Warnatz, et al, 1994 e McMaster, et al.,1995*), baseados nas simulações químicas de reatores mais energéticos com alto grau de dissociação de hidrogênio atômico (acima de 10 %), apresentam a participação de outros radicais como CH_2 , CH e C como espécies relevantes no crescimento do filme, embora ainda não tenha sido verificado experimentalmente.

4.5 - Reações na Interface Gás-Superfície

Uma vez identificadas as espécies gasosas predominantes para a deposição do filme de diamante, (embora não exista ainda um consenso geral a respeito do potencial de contribuição das várias espécies), resta saber como essas espécies interagem com a superfície do diamante através dos mecanismos de adsorção, abstração, reação de superfície e difusão. Ainda que a cinética gasosa presente na atmosfera dos reatores *CVD* seja melhor compreendida devido ao auxílio da modelagem matemática e aos diversos tipos de análises experimentais realizadas durante o processo, o mesmo não pode-se dizer a respeito do mecanismo de crescimento do diamante, ou seja, enquanto as reações na fase gasosa e suas respectivas taxas são razoavelmente conhecidas, nas reações de superfície isso não ocorre, obrigando o uso de parâmetros aproximados, o que muitas vezes leva a contradições nos resultados apresentados por alguns trabalhos nessa área. Contudo, existe uma concordância geral a respeito da participação do H atômico no mecanismo de crescimento do filme. Nas condições de operação dos reatores, devido às altas concentrações de H atômico presente na fase gasosa, considera-se que as ligações livres das superfícies cristalográficas planas de baixo índice (111), (110) e (100) do diamante são terminadas em H , como representado respectivamente para as três superfícies nas figuras 4.12 a 4.14c. Entretanto, segundo os experimentos de *Chu et al, 1992*, onde foram medidas as taxas de crescimento de filmes de diamantes homoepitaxial, as superfícies que apresentam maiores condições são as (100) e ou (111). As superfícies (110) normalmente não são observadas em filmes policristalinos devido à exigência de uma taxa de crescimento maior que a permitida dentro das condições normais do processo *CVD*.

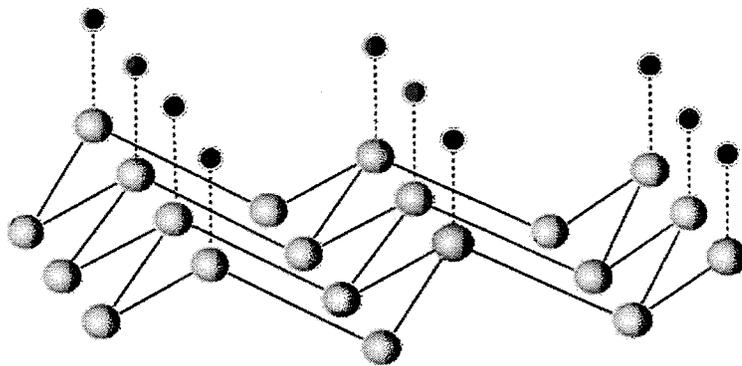


Figura 4.12 - Arranjo molecular da superfície (111) hidrogenada do filme de diamante. Os círculos menores representam os átomos de hidrogênio e os maiores os de carbono. Adaptado de *Lettington e Steeds, 1994*.

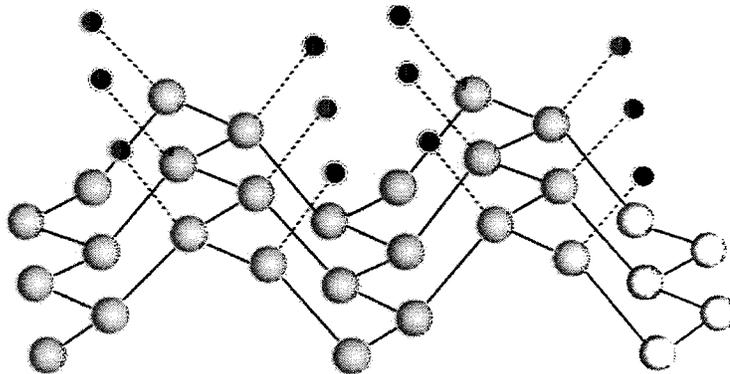


Figura 4.13 - Arranjo molecular da superfície do diamante (110) hidrogenada. Adaptado de *Lettington e Steeds, 1994*.

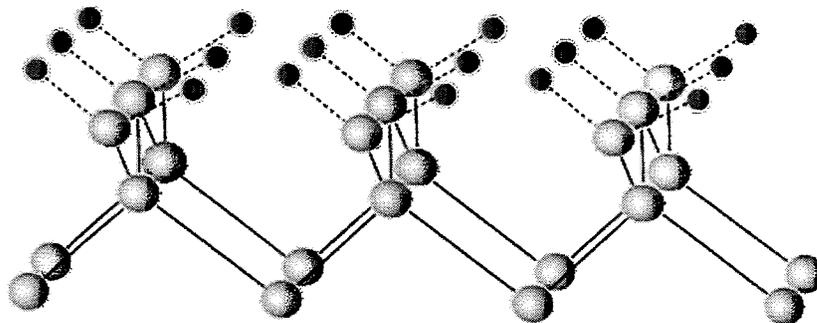


Figura 4.14a - Arranjo molecular da superfície do diamante (100)-(1x1):2H. Adaptado de *Lettington e Steeds, 1994*.

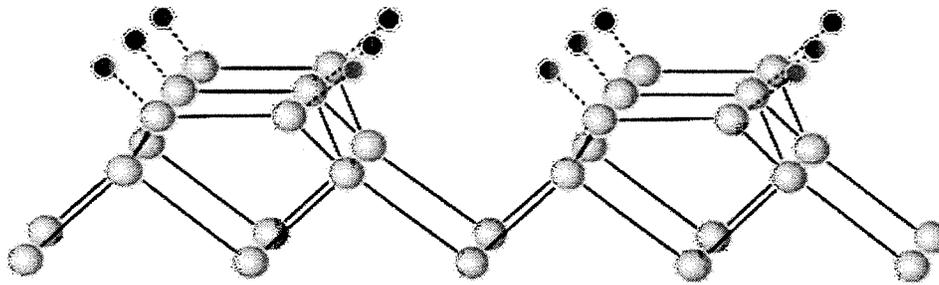


Figura 4.14b - Arranjo molecular da superfície do diamante (100)-(2x1):H. Adaptado de *Lettington e Steeds, 1994*.

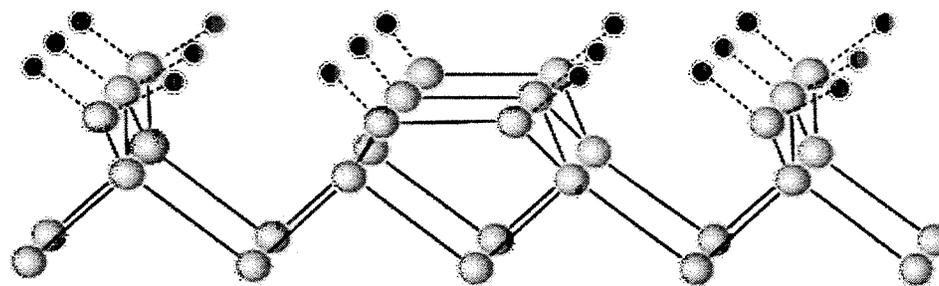
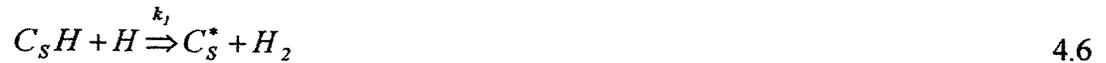


Figura 4.14c - Arranjo molecular da superfície do diamante (100)-(3x1):1,33H com alternância das configurações (100)-(1x1):2H e (100)-(2x1):H. Adaptado de *Lettington e Steeds, 1994*.

4.5.1 - Reação entre Hidrogênio e Superfície

A participação do H atômico nas reações de superfície é sem dúvida fundamental e é um ponto de concordância entre os pesquisadores para o mecanismo de crescimento do filme. Na fase gasosa, principalmente nas proximidades do substrato, o H atômico está em condição de superequilíbrio devido à alta difusão a partir do filamento quente, como demonstrado de forma experimental e simulada por *Connel et al. 1995* para três diferentes condições de operação (figura 4.15). Esse excesso de H atômico provoca constantes reações na interface gás/superfície devido às colisões do H com a superfície hydrogenada do filme de diamante, criando desse modo a presença de interstícios ativos ou radicais livres " C_S^* " nessa superfície, ocasionando uma posterior reação entre esses interstícios e os átomos de carbono provenientes dos hidrocarbonetos presentes na fase gasosa (ligação sp^3), de acordo com o seguinte esquema:



onde $C_S H$ representa uma ligação hidrogenada $C-H$ da superfície do diamante (figuras 4.12 a 4.14c), C_S^* o mesmo átomo de carbono sem a presença do hidrogênio, k_1 e k_2 as velocidades das reações.

Devido à dificuldade em determinar experimentalmente o balanço de C_S^* apresentado pelas equações 4.6 e 4.7, alguns autores como: *Garrison et al, 1992*; *Krasnoperov et al, 1993*; *Skokov et al, 1994*; *Dawnkaski et al, 1995* e *Ruf et al, 1996*, estimaram seu valor com o auxílio da química gasosa e de modelos baseados nos métodos *MD* e *MC*. Dessa forma, como pode ser observado através das equações 4.6 e 4.7, o número de interstícios ativos C_S^* presentes na superfície será função da relação entre as velocidades de reação k_1 e k_2 da concentração de H nas proximidades da superfície e da concentração de ligações $C_S H$, uma vez que, segundo *Popovici and Bigelow, 1997*, as velocidades de retorno dessas reações podem ser consideradas desprezíveis nas condições típicas de processo.

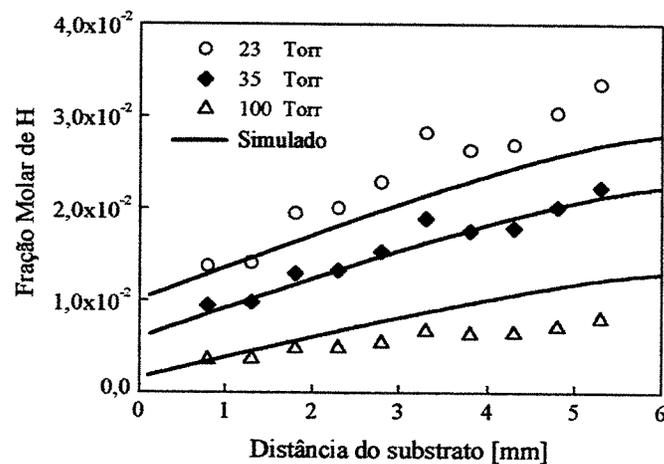


Figura 4.15 - Perfis de concentração de H atômico em função da distância do substrato para as pressões de 23, 35 e 100 Torr, temperatura do filamento 2373 K e substrato 1123 K, composição de 0,5 % CH_4 em H_2 . Adaptado de *Connel et al. 1995*.

Através do balanço das equações 4.6 e 4.7, os autores acima citados determinaram o valor da

fração de interstícios ativos f (fração de C_s^*) como sendo:

$$f = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad 4.8$$

onde: γ_1 e γ_2 são respectivamente a probabilidade de abstração e a de absorção em correspondência às equações 4.6 e 4.7.

Embora existam incertezas a respeito dos valores de γ_1 e γ_2 apresentados por esses estudos, pode ser observada uma diferença dentro de uma ordem de magnitude, sendo concordante no fato de que γ_1 é da ordem de alguns porcentos enquanto γ_2 possui um valor muito superior.

4.5.2 - Mecanismo de Crescimento do Diamante

A determinação de quais são as espécies de hidrocarbonetos responsáveis pelo transporte do carbono até a superfície de crescimento do filme de diamante é motivo de especial interesse, uma vez que, o próprio reator pode ser projetado com a finalidade de proporcionar a adequada concentração dessas espécies nas regiões de maior interesse. Partindo desse pressuposto, muitos mecanismos de interação entre hidrocarbonetos e as superfícies do diamante foram primeiramente idealizados considerando na maior parte dos casos as espécies CH_3 e C_2H_2 como precursoras. O primeiro mecanismo proposto foi apresentado por *Tsuda et al., 1986* para a superfície (111), o qual se baseia na absorção de uma monocamada de CH_3 que posteriormente sofreria reações com ions CH_3^+ provenientes da fase gasosa. Embora os autores tenham usado um reator de plasma, tal mecanismo teria sido considerado improvável devido a baixa concentração de ions em reatores de filamento quente e também devido à instabilidade energética das ligações entre os grupos metila calculada por *Valone, 1989*. Um segundo mecanismo de crescimento na superfície (111) através da abstração de um átomo de H da superfície e absorção de C_2H_2 , foi apresentado por *Frenklach e Spear, 1988*. Posteriormente *Frenklach* admitiu em colaboração com *Skokov et al., 1995*, a dificuldade desse mecanismo devido tanto ao problema da reversibilidade apontado por *Harris e Belton, 1991*, como, da instabilidade termodinâmica que não permitiria um tempo necessário à incorporação na estrutura. Uma alternativa viável para o mecanismo de incorporação do C_2H_2 proposto por *Skokov et al., 1995*, seria por meio da superfície (100)-(2x1):H, representada na figura

4.14b. Para essa superfície, os autores criaram quatro mecanismos de incorporação nos quais a energia de ativação para o processo seria baixa. Apenas com o objetivo de simplificar a apresentação, são representadas na figura 4.16 algumas etapas (a primeira e a última) dos mecanismos I e III propostos pelos autores. Estes mecanismos iniciam com a absorção do acetileno por radicais livres C_S^* presentes na superfície.

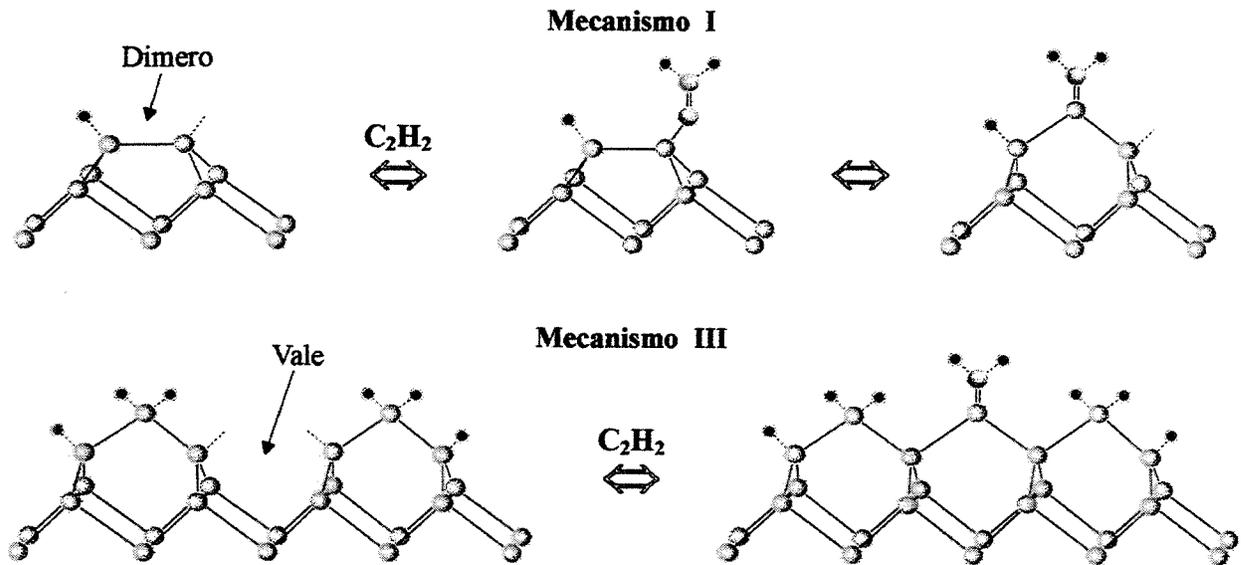


Figura 4.16 - Representação da primeira e última etapa dos mecanismos de absorção do acetileno (I e III) para a superfície (100)-(2x1):H Adaptado de *Skokov et al., 1995*.

O primeiro mecanismo de crescimento para a superfície (100)-(1x1):2H através da absorção do radical metila foi proposto por *Harris, 1990*. As etapas desse mecanismo são apresentadas na figura 4.17. Esse mecanismo se inicia com a abstração de um dos átomos de hidrogênio da superfície hydrogenada formando um interstício ativo C_S^* . A partir desse interstício uma molécula do radical metila é absorvida. Após a abstração de mais dois átomos de hidrogênio, o radical metila forma uma ligação em ponte entre os dois átomos de carbono adjacentes completando a estrutura. Apesar das críticas (*Huang e Frenklach, 1992; Harris e Goodwin, 1993*), quanto às taxas de reação, força de repulsão entre os átomos de hidrogênio e falta de análise termoquímica, esse mecanismo obteve um grande sucesso devido à sua capacidade de prever as taxas de crescimento em diferentes reatores sem o uso de parâmetros ajustáveis, o que por sua vez, sugeriu a outros grupos de pesquisadores a potencialidade da superfície (100) com outras forma de arranjos superficiais.

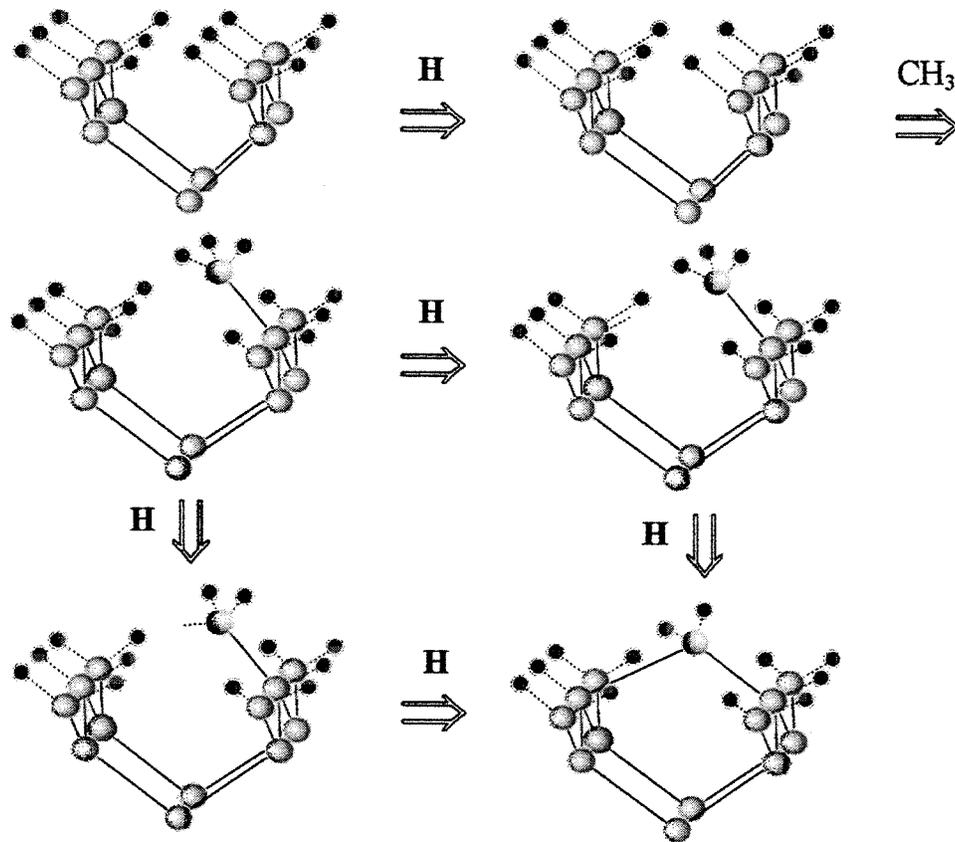


Figura 4.17 - Representação do mecanismo de crescimento através da abstração do H atômico e absorção do CH_3 na superfície (100)-(1x1):H. Adaptado de *Harris, 1990*.

Garrison et al., 1992, criaram um mecanismo de crescimento de baixa barreira de ativação a partir da abstração de um átomo de H e absorção do CH_3 na região de dímero (anel de cinco átomos de carbono), e posteriormente em colaboração com *Dawnkaski et al., 1995*, apresentaram os mecanismos na região de dímero com e sem ligação (ligação π) de átomos de H na superfície, como mostra a figura 4.18.

Também *Harris e Goodwin, 1993*, apresentaram uma modificação no mecanismo descrito inicialmente por *Garrison et al., 1992*, propondo uma interação entre esse e o mecanismo de *Harris 1990*. Nesse caso, como mostra a figura 4.19, o crescimento ocorreria em duas etapas: a primeira ocorreria na região de dímero, como apresentado por *Garrison et al., 1992*; a segunda, que consiste essencialmente no mecanismo de *Harris 1990*, ocorreria na região de vale adjacente.

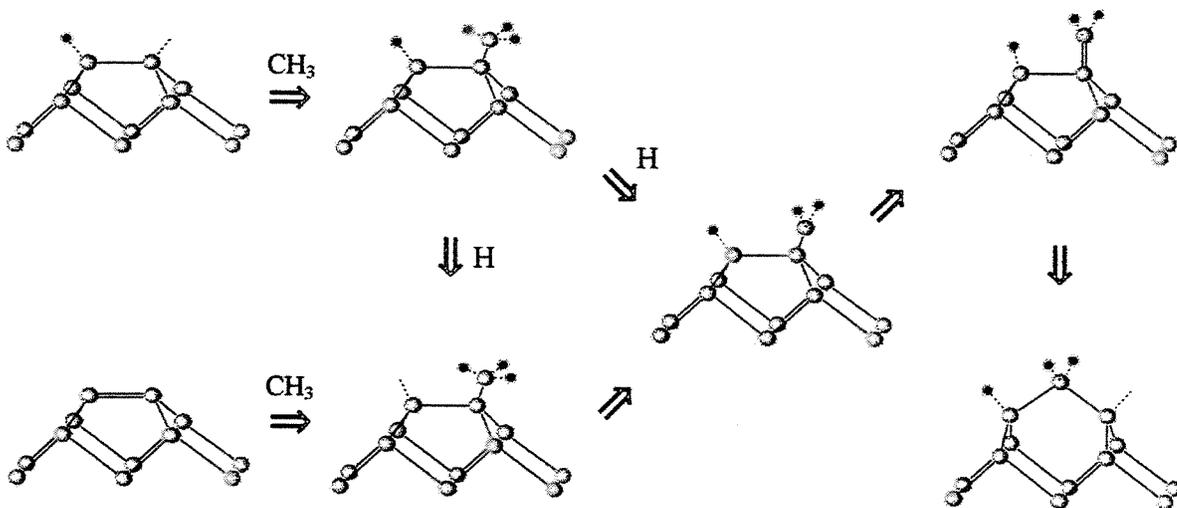


Figura 4.18 - Representação dos mecanismos de crescimento na região de dimero através da abstração e deslocamento de H e absorção do CH_3 na superfície $(100)-(2 \times 1):\text{H}$. Adaptado de *Dawnkaski et al., 1995*.

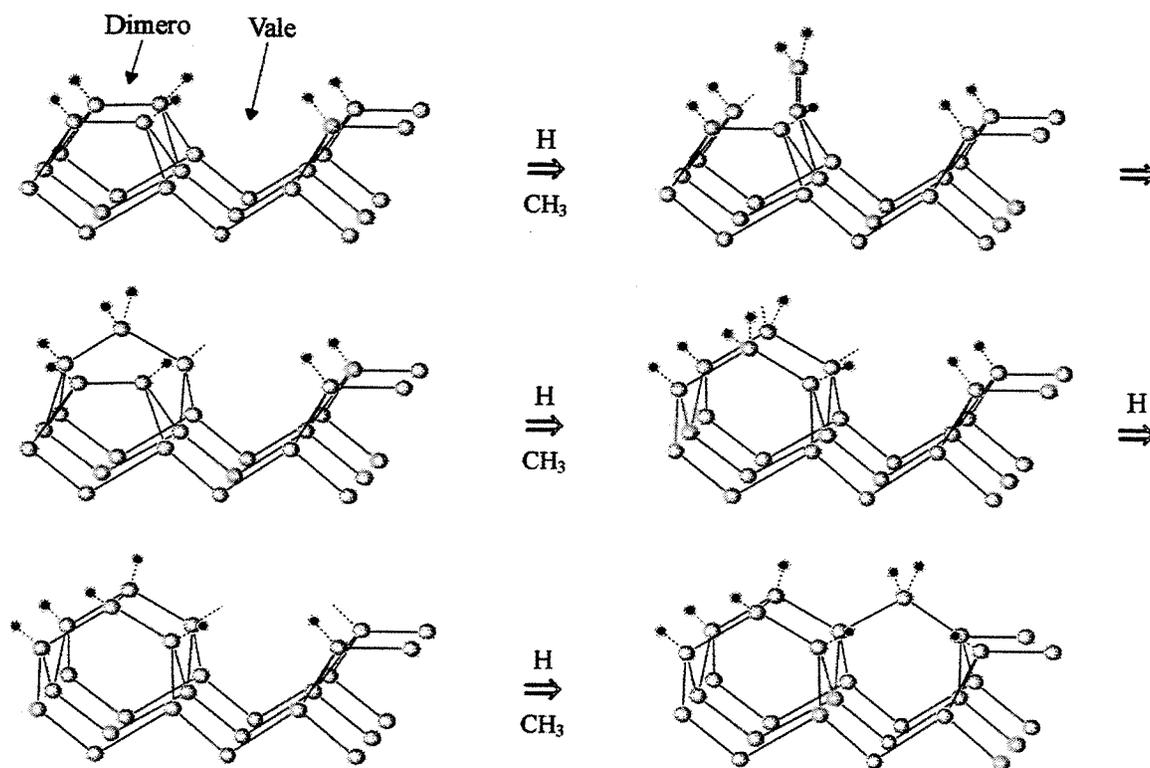


Figura 4.19 - Representação do mecanismo de crescimento na região de dimero e vale através da abstração e deslocamento de H e absorção de CH_3 na superfície $(100)-(2 \times 1):\text{H}$. Adaptado de *Harris e Goodwin, 1993*.

Como revisto por *Popovici e Bigelow, 1997* e já mencionado anteriormente, existem diversas sugestões sobre quais seriam as espécies precursoras do crescimento, da superfície e mecanismo preferencial. Algumas dessas sugestões se baseiam na observação da característica da emissão do espectro em reatores de plasma ou chama, contudo algumas espécies como C_2 e CH mesmo em pequenas quantidades podem produzir uma intensa emissão, enquanto espécies mais abundantes como por exemplo CH_3 e C_2H_2 não apresentam uma emissão visivelmente significativa. Dessa modo, torna-se ainda difícil obter respostas sobre quais seriam as espécies precursoras nesses tipos de reatores. Por outro lado, das observações dos experimentos usando reatores de filamento quente operando sob as mesmas condições, indicam que espécies ou partículas presentes nos reatores de plasma (ions, elétrons e etc.) podem não ter importância significativa. Logicamente uma mudança nas condições de operação desses reatores poderia afetar o grau de influencia, uma vez que espécies altamente reativas como CH_2 , CH e C são encontradas em grandes concentrações nesses reatores (*Coltrin et al., 1993*), não existindo dessa forma um mecanismo único de crescimento.

5 - Desenvolvimento do Modelo de Reação

5.1 - Introdução

Com o objetivo de desenvolver um método mais abrangente que permita simular situações de reações químicas na atmosfera e na superfície de tratamento de processos de crescimento de filmes finos, foram alteradas as formas originais de solução das equações da conservação da quantidade de movimento (equação 3.6) e da energia cinética (equação 3.7) e introduzidas novas etapas referentes a interação molecular e às condições de contornos, que permitam o tratamento de interações termoquímicas. O principal interesse desse trabalho é a aplicação do método na simulação de reações químicas em processos *CVD*. Dessa forma, partindo de uma atmosfera gasosa composta por moléculas de diferentes espécies químicas, podemos considerar que cada reação entre as espécies presentes nessa atmosfera é função do mecanismo de colisão entre os diversos tipos de moléculas. Para uma maior compreensão da cinética química, consideramos inicialmente um modelo de reação através da colisão bi-molecular, o qual pode ser perfeitamente descrito por uma reação química da seguinte forma:



onde *A*, *B*, *C* e *D* são as espécies químicas presentes na atmosfera reagente.

Para o caso de reações de recombinação e dissociação o equacionamento torna-se muito mais complexo, sendo também de grande influência as energias de rotação e vibração das partículas. Entretanto, como tal equacionamento implicaria em uma modelagem ainda não muito bem

conhecida e altamente dependente de condições experimentais. Neste trabalho será utilizada a presença de uma terceira partícula ou um terceiro corpo “ M ” para o caso de uma reação de recombinação, ou seja:



de forma que as condições de conservação da quantidade de movimento e energia cinética sejam satisfeitas. Como ocorre nos casos de colisões reativas uma mudança na massa das partículas não prevista no programa *DSMC* original, as equações da quantidade de movimento e energia cinética tiveram que ser reescritas de acordo com as equações abaixo.

quantidade de movimento:

$$m_A v_A + m_B v_B = m_C v_C + m_D v_D = (m_A + m_B) v_{cm} \quad 5.3$$

onde: $m_A + m_B = m_C + m_D \quad 5.4$

energia cinética:

$$m_A v_A^2 + m_B v_B^2 = m_C v_C^2 + m_D v_D^2 \quad 5.5$$

a partir das equações 5.3 e 5.4 são calculadas as velocidades de v_C e v_D sendo a velocidade relativa após a colisão igual a:

$$v_r^* = v_C - v_D \quad 5.6$$

As componentes da velocidade relativa v_r^* serão calculadas de acordo com a equação 3.12 e as componentes da velocidade de cada uma das partículas após a colisão determinadas por:

$$v_{C(x,y,z)} = \left[v_m + \frac{m_D}{m_C + m_D} v_r^* \right]_{(x,y,z)} \quad 5.7$$

e

$$v_{D(x,y,z)} = \left[v_m + \frac{m_C}{m_C + m_D} v_r^* \right]_{(x,y,z)}$$

As constante de velocidade de reação k_{AB} relativas às reações representadas nas equações generalizadas 3.14 e 3.15 são determinadas através de dados experimentais das espécies químicas reagentes, sendo expressas segundo a equação modificada de Arrhenius:

$$k_{AB} = \beta T^\eta \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad 5.8$$

onde: T é a temperatura, E_a a energia de ativação da reação, R a constante dos gases e β e η são constantes da equação.

Considerando que o produto de uma determinada reação seja conhecido, como representado nas equações 5.1. e 5.2, o modelo de simulação desenvolvido estabelece que a seleção para uma provável reação entre duas espécies será determinada em função da afinidade entre as mesmas (no caso de A e B serem reagentes) e da certeza de ocorrência de uma colisão determinada através da equação 3.4. Dessa forma, a ocorrência de reação entre as duas moléculas simuladas se dará somente se, durante a colisão, for satisfeita a relação entre a seção de colisão pela velocidade relativa $(\pi d^2 v)_{AB}$ e a constante de velocidade de reação k_{AB} , ou seja:

$$\left(\frac{k_{AB}}{\pi d^2 v}\right)_{AB} \geq R_a \quad 5.9$$

de acordo com a seguinte condição:

$$(\pi d^2 v)_{AB} \geq k_{AB} \quad 5.10$$

A equação 5.10 estabelece que o número total de colisões (reativas e não reativas) entre as espécies A e B deve ser logicamente maior ou igual ao número de colisões reativas. Dessa forma, a ocorrência de uma reação entre as moléculas A e B será igual às probabilidades apresentadas nas equações 3.4 e 5.9, se satisfeita a condição imposta pela equação 5.10. No caso de uma reação exotérmica ou endotérmica, a energia que será produzida ou consumida pela reação poderá ser introduzida no sistema através da variação das velocidades das moléculas do produto da reação, sendo esta energia posteriormente difusa no sistema através das sucessivas colisões entre as moléculas adjacentes.

5.2 - Aplicação das Condições de Contorno

Como já discutido anteriormente, o método *DMSC* permite alguns tipos de condições de contorno, entre os quais: reflexão especular, troca térmica, fluxo contínuo ou a associação dessas condições. Neste trabalho, como o modelo é unidimensional, serão utilizadas duas condições de contorno nos extremos do sistema em análise, de acordo com a figura 5.1. Para a condição de contorno situada na origem do sistema de referência, ou seja, $x=0$, será considerada uma interação térmica entre as moléculas e o plano yz . Para tanto, quando uma molécula colidir com esse plano, as componentes de velocidade $v_{(i,j)x,y,z}$ serão recalculadas e redirecionadas em função da temperatura “ T_0 ” desse plano. Para essa condição serão empregadas as equações desenvolvidas por *Maxwell* e também usadas por *Akiyama et al., 1995*, para casos de interação entre gás/superfície, ou seja:

$$\begin{aligned}v_{(i,j)x} &= v_{p(i,j)} \sqrt{-\ln(R_a)} \\v_{(i,j)y} &= v_{p(i,j)} \cos \phi \sqrt{-\ln(R'_a)} \\v_{(i,j)z} &= v_{p(i,j)} \text{sen } \phi \sqrt{-\ln(R''_a)}\end{aligned}\tag{5.11}$$

No caso da condição de contorno situada no substrato, isso é, na posição $x=L$ da figura 3.8, foram consideradas duas situações: a primeira seria a ocorrência de reação durante a colisão entre a espécie química presente na atmosfera e a espécie ou interstício na superfície do substrato; a segunda situação seria uma interação térmica devido à incompatibilidade entre as espécies ou interstício. Neste último caso, o tratamento seria o mesmo da condição de contorno situada na origem, ou seja, de acordo com a equação 5.11, considerando a condição de “ T_S ” como a temperatura do substrato e considerando a inversão do sinal para a componente de velocidade $v_{(i,j)x}$, uma vez que a molécula deve retornar à atmosfera. Caso seja também considerado um fluxo gasoso unidirecional (direção “ x ”), será considerada a condição de continuidade, isto é, a cada intervalo de tempo Δt , o número de partículas ou moléculas excluídas das vizinhanças do substrato será o mesmo das moléculas criadas na origem do sistema.

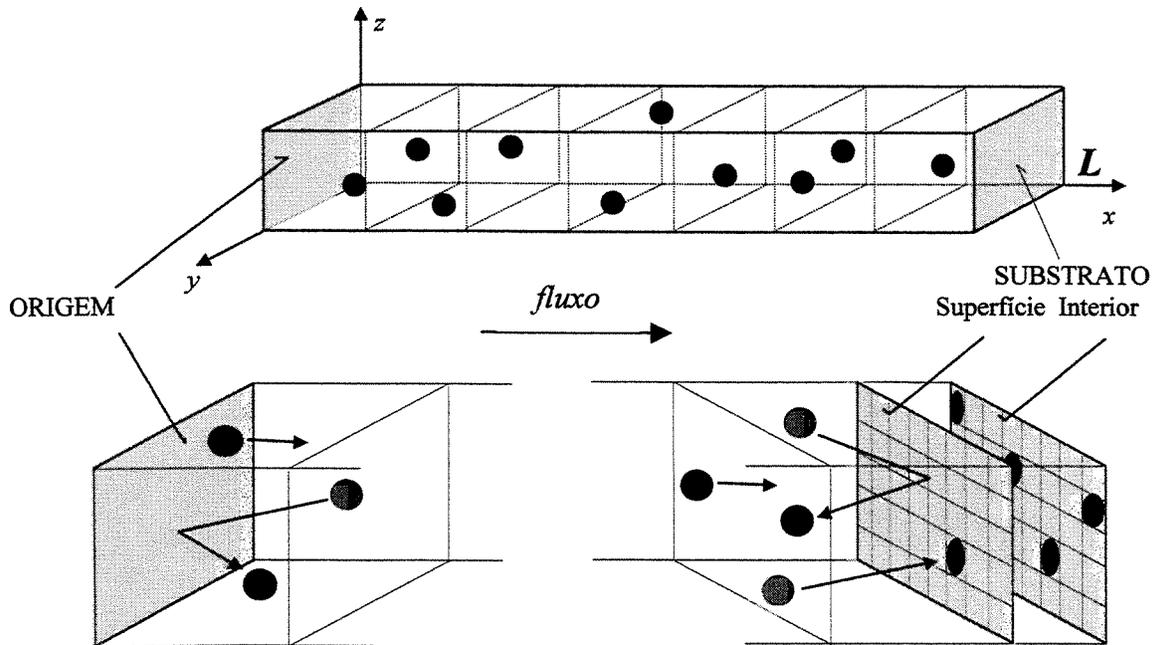


Figura 5.1 - Representação das condições de contornos utilizadas na origem e na superfície do substrato.

5.3 - Reação entre Gás e Superfície

A cinética química que ocorre entre a atmosfera de tratamento e a superfície do substrato é de especial interesse para a engenharia de materiais pelas diversas propriedades superficiais obtidas em função dos parâmetros de processo. Por exemplo, considerando uma atmosfera composta de hidrocarbonetos, é possível obter tanto a deposição de filmes finos de grafita, como a deposição de filmes de diamante (*Coltrin et al., 1991, 1993-94; McMaster, 1994*). Embora a compreensão de todos os parâmetros do processo das reações superficiais seja ainda modesta, um significativo avanço foi obtido nas últimas duas décadas devido à viabilidade de aplicação de modelos baseados nos métodos *MC* e *MD* (*Eerden et al, 1979; Jaroniec et al., 1980; Borowko et al., 1980; Czarneiecki et al., 1981-1983; Dumont et al., 1986; Frenklach, 1992; Garrison et al, 1992, 1995-1996; Zhao et al., 1993; Dawnkaski et al., 1995-1996; Jansen, 1995*). Neste trabalho, a dinâmica do processo que envolve a atmosfera e a superfície de tratamento será dada pela condição de contorno representada na figura 5.1, considerando primeiramente “*A, B, C ...*” como as espécies químicas presentes na

atmosfera de tratamento, “ Y_S ” como um interstício vazio na superfície do substrato e “ $A_S, B_S, C_S \dots$ ”, como as espécies já presentes na superfície do substrato. Na ocorrência de uma colisão reativa com a superfície do substrato, isto é, para o caso em que $x_{i,j} > L$, as seguintes situações poderão ser consideradas:



caso : $R_a \leq \gamma$ 5.13

onde γ é o coeficiente de reação superficial ou coeficiente de probabilidade, ou seja, cada vez que uma molécula reativa colidir com a superfície do substrato poderá ocorrer uma reação segundo a condição 5.13. O subíndice “ I ” (*interior*) representa a deposição da espécie química a um nível mais interno em relação à superfície do substrato do próprio filme (por exemplo no interior da célula cristalina). O número de interstícios na superfície do substrato “ $\Phi_{(i,j)}$ ” é dado por “ $N \times M$ ”, onde i ($i = 1, 2, \dots, N$) e j ($j = 1, 2, \dots, M$) representam as coordenadas de cada interstício no substrato, como mostra a figura 5.2. No caso de crescimento de cristal, o número de interstício pode ser função do plano cristalográfico. Na ocorrência de difusão para o interior do substrato, como por exemplo em tratamentos termoquímicos, o número de interstício será função dos parâmetros termofísicos da estrutura cristalina adotada para o material do substrato.

Sob o ponto de vista macroscópico da interação reativa entre espécies da fase gasosa e aquelas presentes na superfície do substrato podemos considerar com base nos resultados de *Coltrin et al. 1991; 1993*, que para a deposição de filmes de diamante a constante de velocidade da reação k_F pode ser convertida em um coeficiente de probabilidade “ γ ”, o qual representa a relação entre o número de colisões reativas e o total de colisões entre uma determinada espécie molecular da fase gasosa e aquela presente na superfície. A conversão para uma ou outra forma é expressa através da seguinte relação:

$$k = \left(\frac{\gamma}{1-\gamma/2} \right) \frac{1}{\Phi^\alpha} \sqrt{\frac{\kappa T}{2\pi m}} \quad \text{sendo que :} \quad 0 \leq \gamma \leq 1 \quad 5.14$$

onde: m é a massa da espécie gasosas, Φ é o número total de interstícios da superfície e α é a soma de todas espécies superficiais que participam da reação.

O uso desse coeficiente de probabilidade γ é muitas vezes conveniente para alguns mecanismos de reação que envolvem colisões entre espécies da fase gasosas e espécies presentes em superfícies sólidas, principalmente quando o sistema é descrito a um nível microscópico de interação molecular. Dessa forma, da colisão de uma espécie molecular da fase gasosa com uma espécie presente em um interstício na superfície, uma determinada reação poderá ocorrer com a probabilidade entre $0 \leq \gamma \leq 1$.

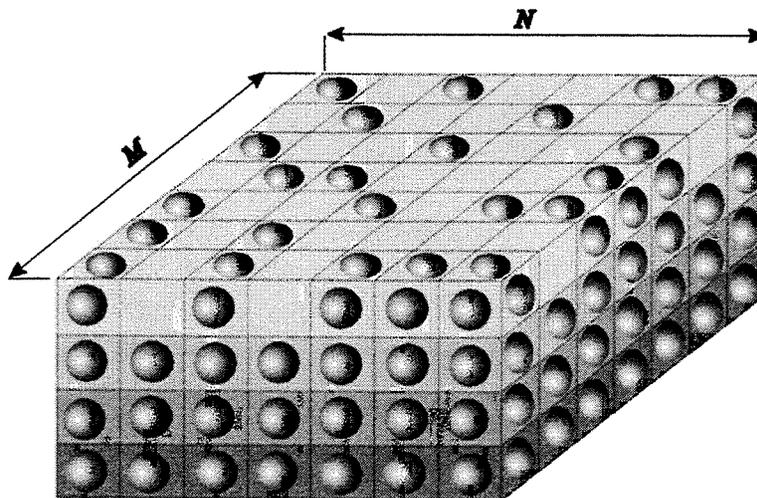


Figura 5.2 - Estrutura das camadas de deposição representadas por $N \times M$ interstícios.

5.3 - Descrição geral do algoritmo DSMC-REAÇÃO

Devido a complexidade envolvida na simulação de um processo de deposição de filmes finos, o algoritmo desenvolvido foi estruturado em várias fases, sendo cada uma delas representada por uma subrotina. O programa principal é dividido em subrotinas objetivando separar as diversas fases do processo e principalmente facilitar a sua compreensão. Ao interno do programa existe um

loop com a função de amostrar as variáveis microscópicas e em função destas, quantificar as propriedades macroscópicas em função do tempo decorrido. Na figura 5.3 é apresentado o esquema da estrutura do programa. Na seqüência são descritas as funções de cada uma das subrotinas que envolve o processo de simulação de reações gasosas na interface gás/superfície.

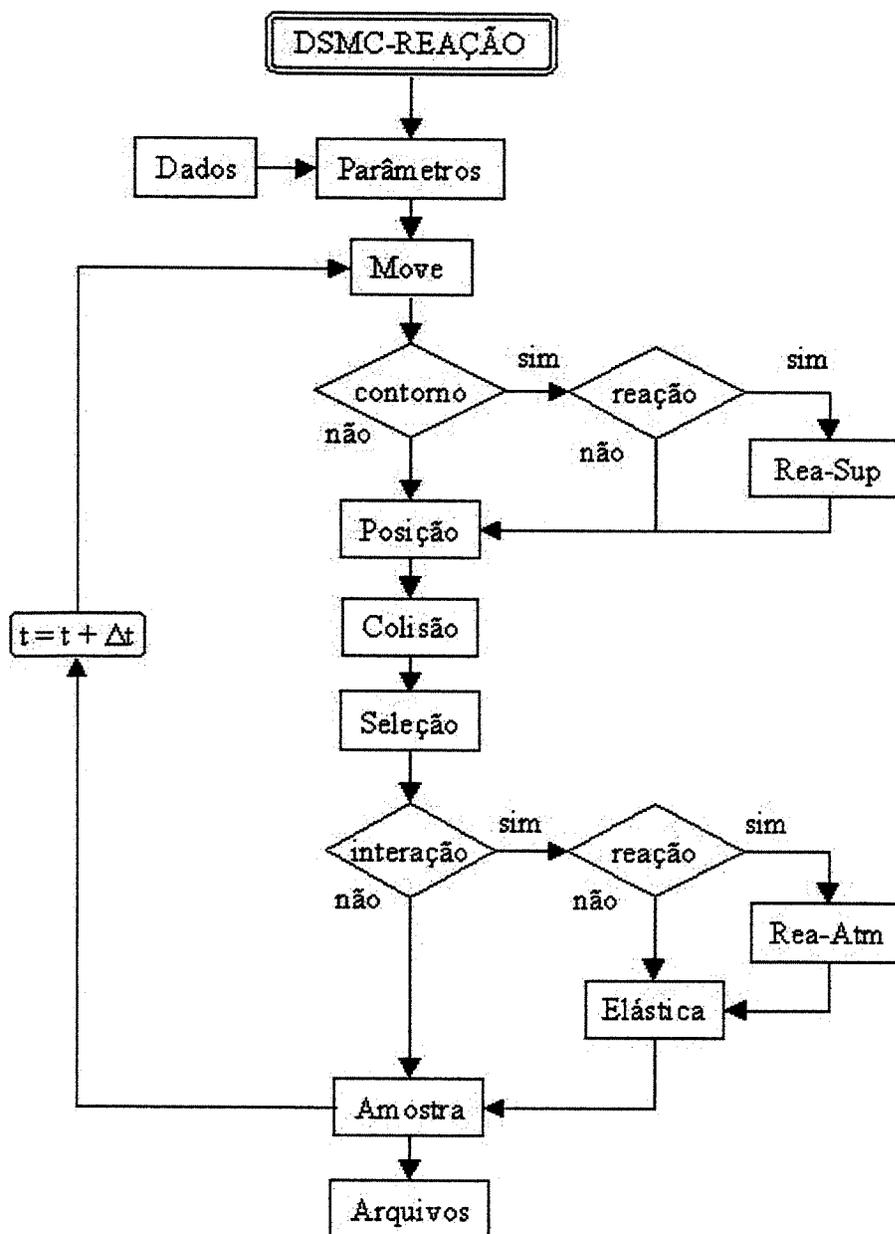


Figura 5.3 - Estrutura do algoritmo DSMC-REAÇÃO desenvolvido para simulação de reações na fase gasosas e de interface gás/superfície.

O programa é inicializado com a **subrotina Parâmetros** que tem a finalidade de calcular todos os parâmetros iniciais do processo com base nos dados introduzidos na **subrotina Dados**, tais como:

- relação entre número de moléculas reais (lei dos gases) e simuladas;
- seção de colisão entre espécies moleculares (modelo *VHS* ou *VSS*);
- viscosidade;
- massa reduzida;
- divisão do sistema em células com volume V_C e subcélulas com dimensão linear inferior ao caminho livre entre moléculas " λ ";
- posicionamento e indexação das moléculas no sistema por ordem de célula e subcélula;
- velocidade inicial das moléculas por espécie (segundo distribuição de Maxwell-Boltzmann equação 3.2);
- mapeamento da superfície em interstícios e distribuição das espécies superficiais;
- introdução das reações químicas na fase gasosa e na interface gás/superfície.

A **subrotina Move** atualiza a posição das moléculas do sistema simulado para uma nova posição " $x' = x + v\Delta t$ ", em função da velocidade de cada molécula " v " e do intervalo de tempo " Δt " e estabelece as condições de contorno para o sistema de duas formas:

- Para o caso de *interação não reativa* com a condição de contorno (parede) a molécula retorna para o sistema com as componentes de velocidade em função da condição de interação térmica nas posições " $x = 0$ " ou " $x = L$ " (equação 5.11).
- Para o caso de *interação reativa*, ou seja, quando a espécie gasosa é reativa com alguma espécie presente na superfície é inicializada a **subrotina Rea-Sup** e é escolhido aleatoriamente um interstício do substrato e verificada qual a espécie química residente (equação 5.12). Em função do coeficiente de probabilidade " γ " é realizada ou não a reação (equação 5.13). Em caso afirmativo altera-se a espécie superficial e gasosa de acordo com o produto da reação pré-estabelecida, caso contrário realiza-se uma *interação não reativa* em " $x = L$ ". Após todas as moléculas terem sido deslocadas, a **subrotina Posição** localiza e determina dentro de cada célula e subcélula a quantidade de moléculas em função da espécie química.

Na **subrotina Colisão** é calculado um número “provável” (uma estimativa, equação 3.3) de colisões (para um gás real) entre todos os pares de moléculas presente dentro de cada uma das células de volume “ V_C ”. Na **subrotina Seleção** é selecionado aleatoriamente dentro de cada célula um par de molécula para cada uma das prováveis colisões, como segue:

- a localização da primeira molécula dentro da célula;
- a localização da segunda molécula, se possível dentro da mesma subcélula ou então da subcélula mais próxima;
- as espécies químicas de cada uma das moléculas;
- a seção de colisão e a velocidade relativa entre as moléculas;
- a probabilidade de colisão do par de moléculas segundo a equação 3.4.

Caso não ocorra a colisão, as moléculas permanecem com suas variáveis inalteradas. Caso ocorra a colisão e o par de molécula seja reativo, é chamada a **subrotina Rea-Atm**, a qual determina a probabilidade de ocorrência de uma colisão reativa (equação 5.9) e conseqüentemente o produto da reação para as espécies selecionadas (equações 5.1 e 5.2). Após a ocorrência de uma colisão reativa ou não, é chamada a **subrotina Elástica**, que tem como finalidade de recalculer para cada uma das moléculas suas componentes de velocidade de pós colisão (equação 5.7) e manter todo o sistema estável em função da quantidade de movimento (equação 5.3) e da energia cinética (equação 5.3) das moléculas. Após terem sido verificadas todas as colisões dentro de todas as células do inteiro sistema, é chamada a **subrotina Amostra** que tem a função de verificar dentro de cada célula as novas quantidades moleculares de cada espécie e amostrar as grandezas de interesse para cada espécie dentro sistema. Na **subrotina Arquivos** são registrados alguns dos dados de maior interesse nos seguintes arquivos de saída referentes a evolução termoquímica do sistema em análise:

- evolução das espécies químicas na fase gasosa em função do tempo e da distância;
- evolução da temperatura na fase gasosa em função da distância filamento / substrato;
- evolução do fluxo gasoso em função do tempo e da distância filamento / substrato;
- evolução das espécies químicas superficiais em função do tempo;
- mapeamento das espécie superficiais em função do tempo.

6. Resultados e Discussões

6.1 - Validação do modelo DSMC-REAÇÃO

Para validar o modelo DSMC-REAÇÃO desenvolvido, foram simuladas inicialmente uma série de reações bi-moleculares fictícias, como apresentado na tabela 6.1. Os resultados foram confrontados com outros dois modelos de simulação de reações químicas: no primeiro caso, os resultados foram comparados com o *software ChemLab-1.02* de características macroscópicas, ou seja, solução através de equações diferenciais; no segundo caso, foi realizada uma comparação com o modelo proposto por *Gillespie, 1976*, também de características macroscópicas mas com solução através do método de Monte Carlo. Como parâmetros iniciais de processo, foram consideradas as seguintes características para a atmosfera gasosa: pressão de *30 Torr*; frações molares de $A = 0,45$, $B = 0,45$ e $D = 0,10$, e temperatura de *2500 K*.

Tabela 6.1 - As constantes de velocidade de reação " k_F " e " k_B " (ida e volta) são expressas em $\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$.

Reação	$k_F \times 10^{15}$	$k_B \times 10^{15}$	$d_{1,2} \times 10^{-10} [m]$		$m_{1,2} \times 10^{-27} [kg]$	
$A+B \Leftrightarrow C+D$	5,71	4,62	6,35	6,69	1,57	2,95
$C+B \Leftrightarrow E+D$	5,60	4,55	6,29	6,62	1,56	2,92
$E+B \Leftrightarrow F+D$	5,48	4,46	6,21	6,54	1,56	2,89
$F+B \Leftrightarrow G+D$	5,37	4,38	6,14	6,46	1,55	2,86

Os valores utilizados para as constantes das velocidades de reação foram calculados a partir da equação apresentada por *Gillespie, 1976*:

$$k_{F,B} = \pi d_{1,2}^2 \sqrt{\frac{8\kappa T}{\pi m_{1,2}}} \quad 6.1$$

onde $d_{1,2}$ e $m_{1,2}$ representam respectivamente o diâmetro médio e a massa reduzida do par de moléculas reagentes.

Com o objetivo de otimizar o tempo de simulação do modelo *DSMC-REAÇÃO*, foram utilizadas de forma crescente quantidades de moléculas simuladas " N_S " de 1000, 10000 e 100000. A figura 6.1 apresenta os resultados das concentração das espécies simuladas usando as reações da tabela 6.1 e essas diferentes quantidades de moléculas. Dessa variação no número de moléculas simuladas não foram observadas significativas diferenças nas curvas de concentração na fase de equilíbrio. Entretanto, como pode ser observado para uma quantidade de $N_S = 1000$, um número reduzido de moléculas simuladas provoca oscilações nas curvas de concentração das espécies com menores frações molares, principalmente para o caso das espécies *E*, *F* e *G*, tanto na fase transitória como na de equilíbrio.

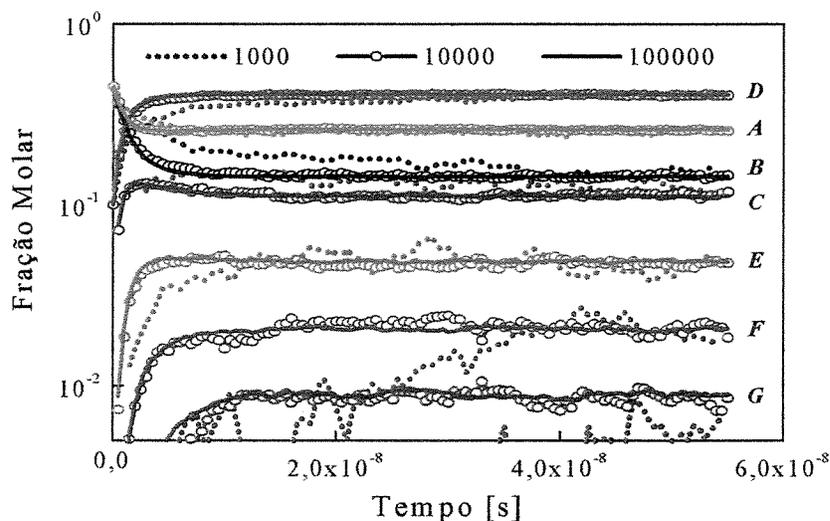


Figura 6.1 - Comparação das curvas de concentração simuladas com o modelo *DSMC-REAÇÃO* utilizando $N_S = 1000$, 10000 e 100000 moléculas simuladas. Pressão de 30 Torr, temperatura de 2500 K e concentração inicial: 45% A; 45% B e 10% D.

Caso o valor de N_S seja ainda inferior, além de uma menor resolução, uma provável alteração na temperatura de equilíbrio do sistema poderia ocorrer devido à baixa quantidade representativa de moléculas simuladas. Por outro lado, um grande aumento no número de moléculas simuladas contribuiria para um excessivo tempo de simulação. Na figura 6.2 é apresentado o resultado da simulação entre o modelo *DSMC-REAÇÃO* com o “software *ChemLab-1.02*” até a fase de equilíbrio químico. Na figura 6.3 é feita a comparação com o “modelo de *Gillespie*”. Das duas figuras pode ser observada uma excelente concordância das curvas de concentração entre os modelos de simulação, tanto na fase transitória como na fase de equilíbrio químico.

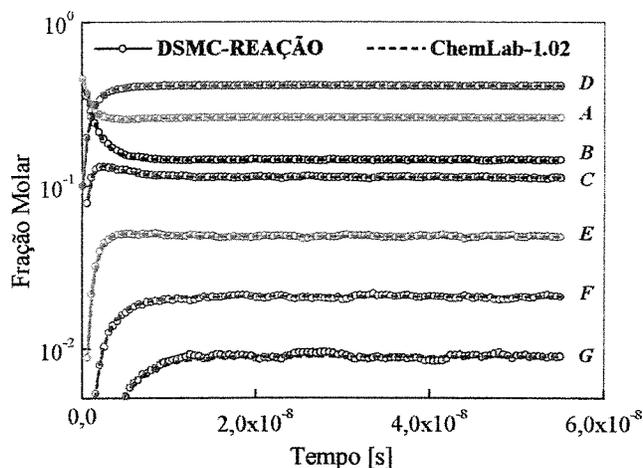


Figura 6.2 - Comparação das curvas de concentração simuladas pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* com o software *ChemLab-1.02*. Concentração inicial: 45% A; 45% B e 10% D e $N_S = 100000$.

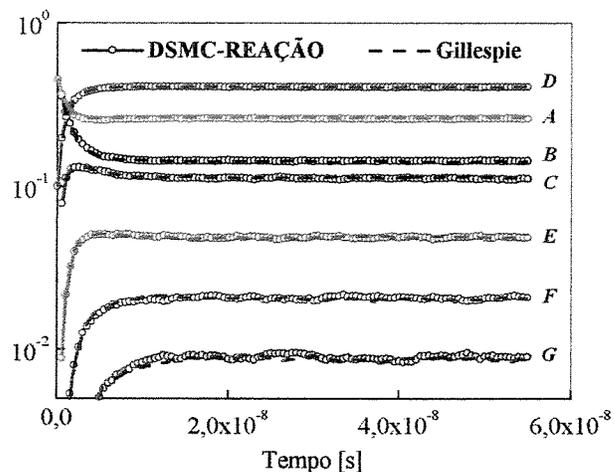


Figura 6.3 - Comparação das curvas de concentração simuladas pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* com o modelo de *Gillespie*. Concentração inicial: 45% A; 45% B e 10% D e $N_S = 100000$.

A grande vantagem do modelo *DSMC-REAÇÃO*, quando comparado com os modelos anteriores, é a sua aplicação em problemas que ocorrem fora do equilíbrio térmico, bem como a utilização de diferentes condições de contorno, possibilitando a simulação de processos mais realísticos de tratamento de superfícies que exigem uma descrição detalhada (microscópica) da superfície a ser tratada. Enquanto os modelos utilizados na comparação não possuem dimensão espacial (zero-dimensional), ou seja, não é possível aplicar condições de contorno, o método *DSMC* permite sua aplicação em casos tridimensionais, bem como um completo monitoramento da posição

e velocidade de cada uma das moléculas simuladas na atmosfera, como também a localização de cada molécula na superfície do substrato durante todo o processo de simulação. Neste último caso, essa vantagem também é considerável quando feitas as comparações com *softwares* comerciais, como o caso do *Chemkin* (Coltrin et al, 1993-95), o qual também permite tratamento tridimensional com diferentes condições de contorno. Entretanto, por ser de características macroscópicas não permite uma descrição detalhada de uma superfície de interação. Mais à frente, serão apresentadas comparações com os resultados obtidos por esse programa.

Como já citado anteriormente, a desvantagem dos modelos que utilizam a dinâmica molecular quando comparados com os modelos baseados, de um modo geral, nos métodos de solução por equações diferenciais, é o maior tempo de cálculo empregado durante a simulação. No entanto, devido às características microscópicas, permitem um tratamento mais abrangente do fenômeno, principalmente com relação à descrição superficial e à interação gás/superfície.

Para o caso de reações de dissociação e recombinação, o modelo *DSMC-REAÇÃO* utiliza um terceiro corpo “*M*” (qualquer espécie molecular nas vizinhanças da interação), que embora não participe da reação, ou seja, não apresenta alteração na sua composição química, tem como objetivo manter inalterada a quantidade de movimento e a energia cinética após a interação entre as moléculas. Embora o algoritmo dessas reações (dissociação e recombinação) não esteja ainda completamente desenvolvido para uma aplicação mais abrangente dentro do modelo *DSMC-REAÇÃO*, foram realizados a caráter de teste as reações apresentadas na tabela 6.2. Os resultados também foram comparados com os do programa *ChemLab 1.02*. As espécies moleculares, assim como os valores das constantes das velocidades de reação utilizados, são fictícios.

Nas figuras 6.4 e 6.5 são apresentados os resultados para as reações de recombinação e dissociação, como indicado na tabela 6.2. Da figura 6.4 os resultados apresentam uma razoável concordância na fase de equilíbrio para um intervalo de tempo acima do considerado. Entretanto, para a fase de transitório ocorrem diferenças entre as velocidades de resposta do programa *DSMC-REAÇÃO* em comparação com o *software ChemLab 1.02*. Na figura 6.5, são apresentados os resultados para uma reação de dissociação. Nesse caso da comparação dos perfis, como no caso anterior, verifica-se uma certa diferença na fase transitória. Embora os resultados sejam preliminares

para esses dois tipos de reações e não apresentem uma concordância ótima, nenhum parâmetro adicional de correção foi utilizado no modelo.

Tabela 6.2 - Condições dentro das quais os modelos foram comparados. A constante de velocidade de reação “ k_F ” é expressa em mol/m³.s.

Reação		$k_F \times 10^{15}$	$d_{1,2} \times 10^{-10}$	$m_{1,2} \times 10^{-27}$
DSMC - REAÇÃO	ChemLab 1.02			
$A + A + M^* \Rightarrow A_2 + M^*$	$A + A \Rightarrow A_2$	1,17	2,46	0,84
$A_2 + M^* \Rightarrow A + A + M^*$	$A_2 + A_2 \Rightarrow A + A + A_2$	1,18	2,93	1,67
* M é igual a A_2 .				

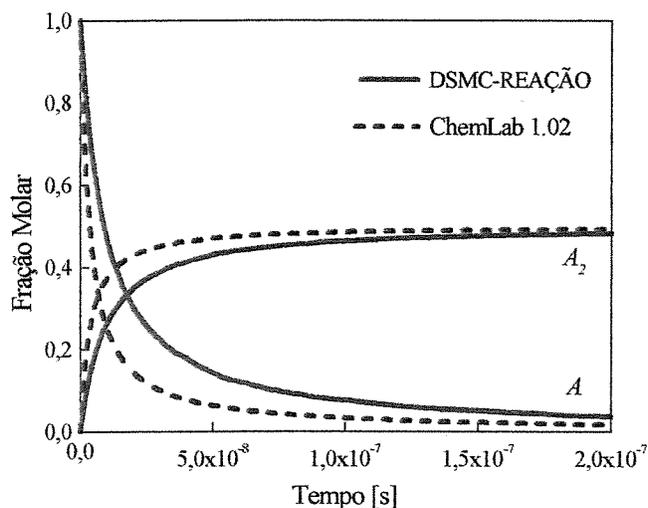


Figura 6.4 - Comparação das curvas de concentração simuladas com o modelo DSMC-REAÇÃO e o software ChemLab 1.02. Condições iniciais: 20 Torr, 2500 K e 100 % A.

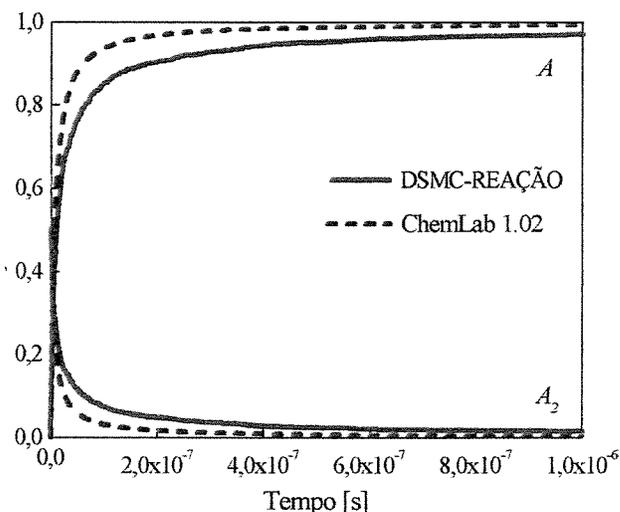


Figura 6.5 - Comparação das curvas de concentração simuladas com o modelo DSMC-REAÇÃO e o software ChemLab 1.02. Condições iniciais: 20 Torr, 2500 K e 100 % A₂.

6.2 - Simulação das reações químicas presentes na atmosfera de um reator *HFCVD*

O objetivo do desenvolvimento desse modelo microscópico é sua aplicação na simulação dos mecanismos de interação e reação, que ocorrem tanto na fase gasosa como na interface atmosfera/superfície do substrato na deposição de filmes de diamantes. Alguns modelos chegam a utilizar dezenas de espécies químicas e centenas de reações durante a simulação. Neste trabalho foram utilizadas somente as espécies químicas que aparecem em maior quantidade nos reatores de filamento quente, bem como as reações que possuem as mais altas velocidades de reação. Na tabela 6.3 são apresentadas as espécies químicas e as principais reações presentes na atmosfera de um reator *HFCVD*. Essas reações foram selecionadas com base nas espécies H , H_2 , CH_{x-1} e C_2H_{y-1} (sendo: $x = 4,3,2,1$ e $y = 6,5,4,3,2$) e nos valores da constante de velocidade de reação $k_{F,B}$ superiores a 10^{11} [mol/cm³ s] a temperatura de 2000 K. Em todas as simulações realizadas a composição química inicial da atmosfera era composta das espécies H , H_2 e CH_4 . Embora durante a operação real de reatores *CVD* o hidrogênio atômico não faça parte da composição inicial do gás introduzido, a sua presença como parâmetro inicial para as simulações desse modelo, bem como em outros modelos presentes na literatura (*Meeks et al, 1993; Coltrin et al., 1991,93-94; Warnatz et al., 1994; Winters et al., 1994; McMaster et al., 1994-95*), é devido a falta de uma formulação matemática para um mecanismo de reação que descreva a sua geração nos reatores de filamento quente e plasma a partir da introdução das espécies H_2 e CH_4 .

Devido à falta de uma formulação adequada para a determinação do grau de dissociação do H_2 em H atômico na região da fonte de calor dos reatores *CVD* (filamento quente e plasma com ou sem gerador de microondas), para todas as simulações a seguir realizadas com o modelo *DSMC-REAÇÃO* foram considerados valores iniciais de H atômico de aproximadamente 10 %, além das concentrações típicas de 0,5 % de CH_4 em H_2 . Esse procedimento torna-se necessário para dar início ao processo de simulação das várias reações presentes na atmosfera dos reatores, como mostra a tabela 6.3. Tal consideração também foi anteriormente utilizada por *Coltrin e Dandy, 1993, McMaster et al, 1994, e Ruf et al. 1996*, usando para as simulações o programa de características macroscópicas.

Os resultados das simulações apresentados nas figuras 6.6a a 6.6f (sob as condições de operação segundo apresentado na tabela 6.4), têm por objetivo verificar a influência da concentração inicial de H atômico na composição e na concentração das principais espécies presentes na atmosfera de um reator *CVD*. Das figuras 6.6a a 6.6c pode ser claramente observada a influencia dominante da espécie CH_3 para baixas concentrações de H , atingindo um valor máximo de 0,2 % de CH_3 para concentrações crescentes de H atômico até 5 %. Entre 10 % e 30 % ocorre a competição entre as espécies C_2H_2 e C com predominância do C_2H_2 . A partir dessa concentração de H atômico o C passa a ser predominante no reator .

Tabela 6.3 - Reações consideradas na atmosfera de tratamento. As constantes de velocidade de reação “ k_F ” foram calculadas de acordo com a equação 5.8. As constantes das velocidades de retorno “ k_B ” foram obtidas de *Bowman, 1997* e *Warnatz, 1984*. Os valores são expressos em $[mol/cm^3 s]$.

	Reação	α	η	E_a [cal/mol]
1	$CH_4+H \rightleftharpoons CH_3+H_2$	$6,60 \times 10^8$	1,62	10840
2	$CH_3+H \rightleftharpoons CH_2+H_2$	$5,00 \times 10^5$	2,00	7230
3	$CH_2+H \rightleftharpoons CH+H_2$	$1,11 \times 10^8$	1,79	1670
4	$CH+H \rightleftharpoons C+H_2$	$1,10 \times 10^{14}$	-	-
5	$C+CH_3 \rightleftharpoons C_2H_2+H$	$5,00 \times 10^{13}$	-	-
6	$C+CH_2 \rightleftharpoons C_2H+H$	$5,00 \times 10^{13}$	-	-
7	$CH+CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2+H$	$4,00 \times 10^{13}$	-	-
8	$CH+CH_3 \rightleftharpoons C_2H_3+H$	$3,00 \times 10^{13}$	-	-
9	$CH+CH_4 \rightleftharpoons C_2H_4+H$	$6,00 \times 10^{13}$	-	-
10	$CH_2+CH_4 \rightleftharpoons CH_3+CH_3$	$2,46 \times 10^6$	2,00	8270
11	$CH_2+CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4+H$	$4,00 \times 10^{13}$	-	-
12	$CH_2+CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2+H_2$	$3,20 \times 10^{13}$	-	-
13	$CH_3 +CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4+H_2$	$1,00 \times 10^{16}$	-	32000
14	$C_2H_4+CH_3 \rightleftharpoons C_2H_3+CH_4$	$2,27 \times 10^5$	2,00	9200
15	$C_2H_4+H \rightleftharpoons C_2H_3+H_2$	$1,32 \times 10^6$	2,53	12240
16	$C_2H_3+C_2H \rightleftharpoons C_2H_2+C_2H_2$	$3,00 \times 10^{13}$	-	-
17	$C_2H_3+H \rightleftharpoons C_2H_2+H_2$	$3,00 \times 10^{13}$	-	-
18	$C_2H+H_2 \rightleftharpoons C_2H_2+H$	$4,07 \times 10^5$	2,4	200

Os resultados expostos para as condições de operação citadas anteriormente concordam com os resultados apresentados por *Coltrin e Dandy, 1993*, usando 190 espécies químicas e um sistema de 853 reações dentro do programa comercial *Chemkin*.

Tabela 6.4 - Condições de operação do reator.

Reator:	isotérmico e isobárico
Pressão:	30 Torr
Temperatura na atmosfera:	2500 K
Concentração de H :	1 % (a), 5 % (b), 10 % (c), 15 % (d), 30 % (e) e 60 % (f)
Concentração de CH ₄ :	0,5 %
Concentração de H ₂ :	100 - (H + CH ₄) %

Nessas simulações foi desconsiderada a reação de recombinação do H atômico em H₂ envolvendo um terceiro corpo “M” ($H + H + M \Leftrightarrow H_2 + M$) devido a alta difusão do H e principalmente ao demasiado tempo para ocorrência dessa reação, o qual é muito superior ao tempo de residência do H (alguns *ms*) dentro de um reator *HFCVD*. Mesmo possuindo uma constante de velocidade de reação “*k_F*” relativamente alta, quanto mais rarefeita é a atmosfera, menor é a probabilidade de ocorrência de uma colisão trimolecular.

Na figura 6.7 é apresentada a evolução da concentração das espécies H e H₂ simuladas pelo *software ChemLab 1.02* a partir de uma concentração inicial na fase gasosa de 10 % H e 90 % H₂, considerando uma temperatura média dentro do reator de 1500 K e pressão de 20 Torr. Nessa simulação não foi utilizado o modelo *DSMC-REAÇÃO*, devido a necessidade de um melhor desenvolvimento do algoritmo para esse tipo de reação e também ao tempo de cálculo atualmente impraticável. Como pode ser observado dessa figura o tempo necessário para uma recombinação significativa é da ordem de *segundos*, muito superior ao tempo de permanência do H atômico no reator (*ms*).

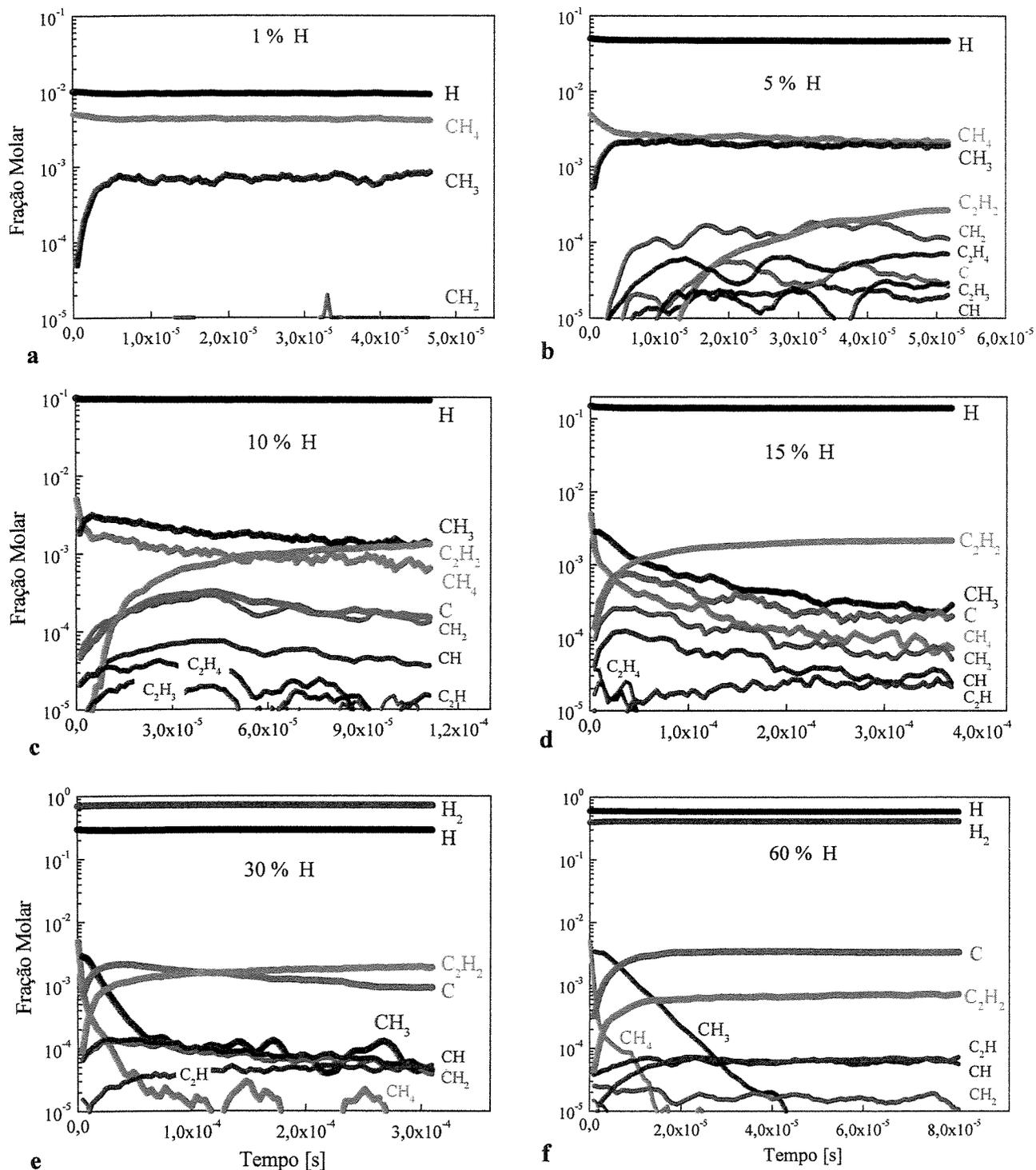


Figura 6.6 - Concentração das espécies no interior do reator para diferentes valores iniciais de H atômico sem a presença do substrato. Concentração inicial: **a**: 1 % H; 98,5 % H_2 e 0,5 % CH_4 - **b**: 5 % H; 94,5 % H_2 e 0,5 % CH_4 - **c**: 10 % H; 89,5 % H_2 e 0,5 % CH_4 - **d**: 15 % H; 84,5 % H_2 e 0,5 % CH_4 - **e**: 30 % H, 69,5 % H_2 e 0,5 % CH_4 - **f**: 60 % H, 39,5 % H_2 e 0,5 % CH_4 .

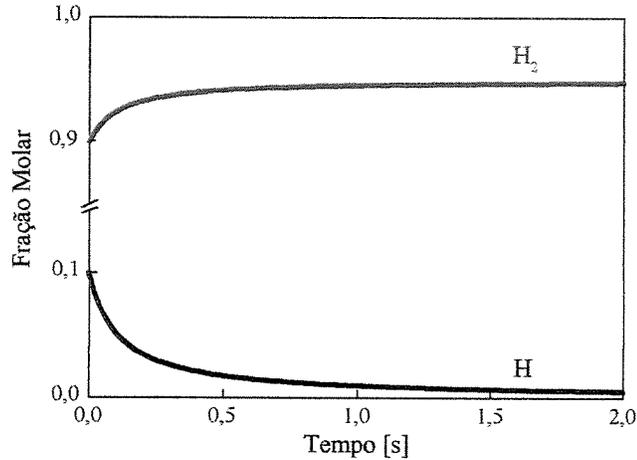


Figura 6.7 - Perfis de concentração de H atômico e H_2 em função do tempo simulados pelo *software ChemLab 1.02*, considerando o terceiro corpo $M = H_2$.

Nas figuras 6.8a e 6.8b são apresentadas as comparações dos perfis de concentração simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* e pelo programa *Chemkin*, partindo de uma concentração inicial de 30 % de H , 69,5 % de H_2 e 0,5 % de CH_4 , temperatura de 2500 K e uma velocidade de fluxo de 2000 m/s na entrada do reator. As diferenças nos perfis de concentração encontradas na posição $x = 0$, ou seja, na superfície do substrato, é devido ao fato de não ter sido considerado, nesta simulação, a presença do substrato no modelo desenvolvido. Também a grande diferença no perfil de concentração da espécie CH_2 é provocada devido ao valor da constante de velocidade de reação “ k_F ” usada por *Coltrin e Dandy, 1993*, para a reação $CH_3 + H \rightleftharpoons CH_2 + H_2$ ser de aproximadamente 4 vezes superior que o utilizado neste trabalho. Em geral, pode-se concluir que as diferenças existentes nos perfis de concentração são devidas principalmente aos valores adotados para as constantes de velocidades de reação “ k_F ” e “ k_B ”.

6.3 - Mecanismo de transporte na fase gasosa

Para uma precisa descrição das espécies químicas que estão nas vizinhanças da superfície e principalmente daquelas que efetivamente participam do crescimento do filme, é importante uma compreensão não somente do mecanismo de reação, mas também do mecanismo de transporte das espécies gasosas até a superfície de crescimento. Dessa forma, considera-se que o transporte das

espécies químicas a partir da fonte de calor até a superfície do substrato se dá basicamente de duas formas: *por difusão*, através do movimento casual das moléculas, como nos casos de reatores de filamento quente, ou então, através da *convecção* provocada por um intenso fluxo gasoso (reatores de tocha e a pistola de plasma). Para se determinar qual a forma predominante de transporte no interior do reator é conveniente a utilização do *número de Peclet* “*Pe*” como apresentado também por *Popovici and Bigelow, 1997*, sendo que:

$$Pe = \frac{vL}{D} \tag{6.3}$$

onde: *v* é a velocidade do fluxo gasoso, *L* a dimensão característica do reator e *D* o coeficiente de difusão em função de cada uma das espécies químicas.

Caso a difusão seja a principal responsável pelo transporte das espécies no interior do reator, temos $Pe \ll 1$. Para a situação onde a velocidade do fluxo gasoso impõe uma forte convecção temos $Pe \gg 1$.

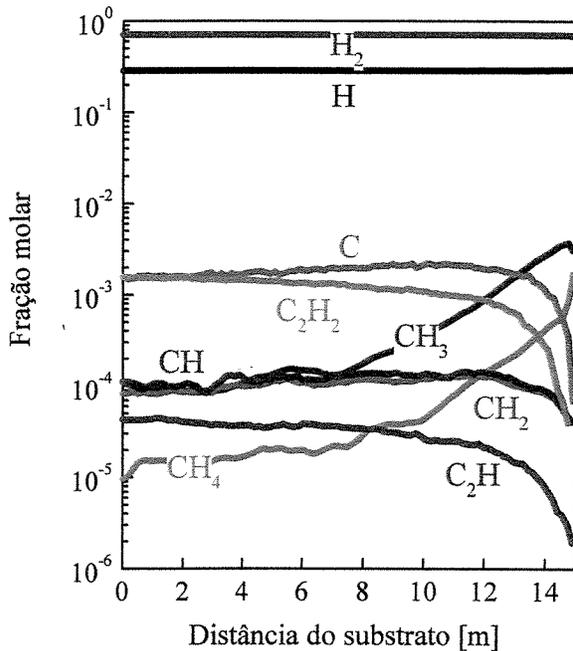


Figura 6.8a - Distribuição das espécies químicas na atmosfera simulada pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*.

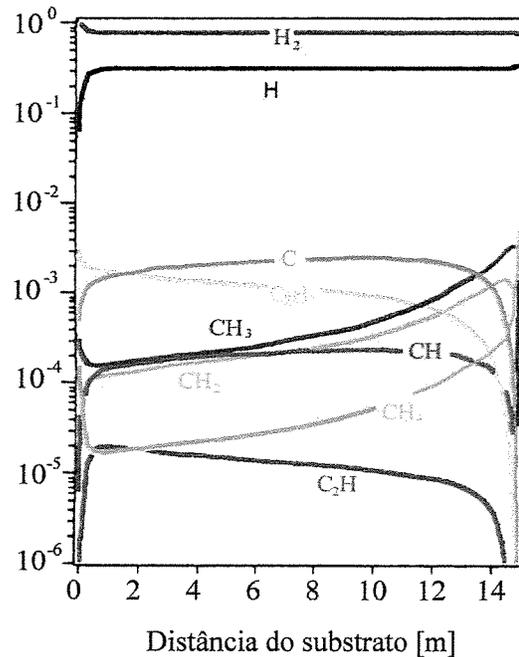


Figura 6.8b - Distribuição das espécies químicas na atmosfera simulada pelo programa *Chemkin*. Adaptado de *Coltrin e Dandy, 1993*.

6.4 - Determinação do tempo de residência das espécie químicas no interior do reator

Como o modelo atual apresenta a limitação da unidimensionalidade, é necessário adequar as condições de contorno para que possam promover um fluxo contínuo de moléculas no interior do sistema, de forma que o tempo de residência das moléculas simuladas seja compatível com o sistema real. Esse tempo de permanência das moléculas no interior do reator é de fundamental importância para permitir a ocorrência das reações e determinar quais são as espécies e em que quantidades estão presentes. Desse modo e de acordo com o que foi descrito no item anterior a respeito do mecanismo de transporte, procurou-se adequar ao modelo unidimensional um tempo de residência e um fluxo de moléculas que fosse compatível com composição química no interior dos reatores *HFCVD*. Dessa forma, considerando que as moléculas devem manter um fluxo contínuo do filamento ($x = 0$) em direção ao substrato ($x = L$), foram inicialmente testadas duas condições de contorno para dar continuidade ao mecanismo de transporte na fase gasosa:

- *fluxo contínuo direto*, para cada molécula que atinge a posição $x > L$ uma nova molécula é gerada na posição $x = 0$, conforme representado na figura 6.9a.
- *fluxo contínuo indireto*, quando uma molécula atinge a posição $x > L$, esta retorna para o reator sob condição de interação térmica e uma nova molécula é gerada na posição referente ao filamento a partir da exclusão aleatória de uma molécula qualquer do sistema, conforme representado na figura 6.10a.

Na tabela 6.5 são apresentadas as condições típicas de operação de reator de filamento quente para crescimento de filmes de diamante. Esses dados de operação terão como objetivo adequar as condições de contorno do modelo para simular a evolução química e o transporte das espécies no interior do sistema, ou seja, determinar qual a condição de contorno que melhor representa uma situação real de operação. Para verificar o mecanismo de transporte vigente (difusão ou convecção) para essas duas condições de contorno, foi considerada primeiramente uma composição inicial de 100 % H_2 na fase gasosa e à medida que as moléculas atingissem a condição de contorno em $x > L$, novas moléculas, em substituição àquelas, seriam introduzidas na posição $x = 0$ de acordo com a concentração de operação do reator.

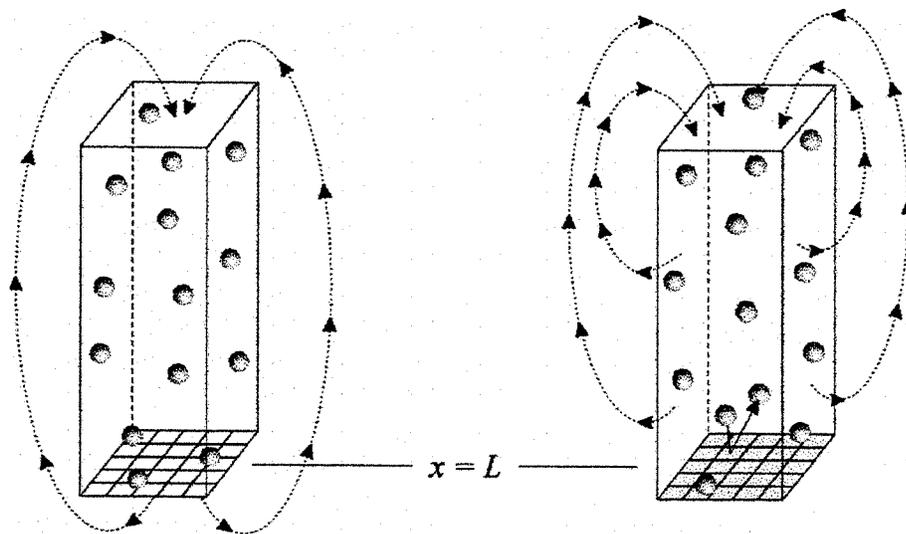


Figura 6.9a - Representação das condições de contornos de *fluxo contínuo direto* simuladas pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*.

Figura 6.10a - Representação das condições de contornos de *fluxo contínuo indireto* simuladas pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*.

Os resultados simulados da concentração química na fase gasosa em função do tempo e a evolução do transporte das espécies moleculares do filamento ($x = 0$) até a posição que se refere ao substrato ($x = L$) são apresentados nas figuras 6.9b a 6.10c. As figuras 6.9b e 6.10b apresentam a evolução temporal da composição das espécies químicas da fase gasosa até atingir a concentração de equilíbrio. Também as figuras 6.9c e 6.10c apresentam para cada uma das espécies os perfis de concentração (difusão) em função da distância do filamento ao substrato para dois intervalos de tempo, sendo que o segundo intervalo seria o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Da comparação entre as condições de contorno testadas, pode ser observado um menor tempo para se atingir o equilíbrio para a condição de *fluxo contínuo direto*. Esse menor tempo é devido à forte convecção criada pela alta velocidade de fluxo v_x em direção à posição $x = L$, como mostra a figura 6.9d. Essa velocidade (decorrente da quantidade de moléculas que saem e entram do sistema respectivamente nas posição $x > L$ e $x = 0$), provoca uma pequena variação da densidade ao longo da direção x do sistema. Na condição de *fluxo contínuo indireto*, é observado uma maior variação da densidade ao longo da direção x , devido à retirada aleatória das moléculas do sistema e à introdução das novas espécies moleculares na posição $x = 0$. Também o aumento da densidade de moléculas

próximo da posição $x = L$ é devido à colisão com a superfície a uma temperatura inferior àquela da atmosfera. Já a menor velocidade v_x , quando comparado com a condição de fluxo direto, é devido à condição de contorno de interação térmica utilizada na posição $x = L$, onde a velocidade tende a ser nula (figura 6.10d), aumentando conseqüentemente a densidade de moléculas nas vizinhanças do substrato.

Tabela 6.5 - Condições de operação do reator.

<i>Reator:</i>	HFCVD
Pressão:	20 Torr
Temperatura do filamento:	2000 K
Temperatura do substrato:	1200 K (não reativo)
Concentração de H :	10,0 %
Concentração de CH ₄ :	0,5 %
Concentração de H ₂ :	100 - (H + CH ₄) %

Em ambos os casos o tempo para se atingir o equilíbrio é muito inferior quando comparado com o tempo necessário para a ocorrência da maioria das reações e conseqüentemente a produção em quantidades relevantes, principalmente, da espécie C₂H₂ presente na maioria dos modelos de simulação. Este problema relativo ao curto tempo para se atingir o equilíbrio se deve à ocorrência das altas velocidades de fluxo na direção “x” do sistema, provocada pela limitação da unidimensionalidade do modelo. Provavelmente em um sistema bidimensional, com uma adequada modelagem física do reator (com posições de entrada e saída das moléculas), haveria um maior tempo de residência para a ocorrência das demais reações em virtude da própria geometria e das linhas de fluxo ou convecções laterais, também presentes no reator.

Dos resultados simulados por esses dois tipos de condição de contorno e com base na literatura apresentada no item 6.3, ($Pe \cong 130$ para a condição de fluxo direto e $Pe \cong 14$ para a condição de fluxo indireto) pode-se concluir que nenhuma das condições de contorno sugeridas apresentam-se adequadas para simular o tempo de residência das espécies químicas no interior de um reator HFCVD.

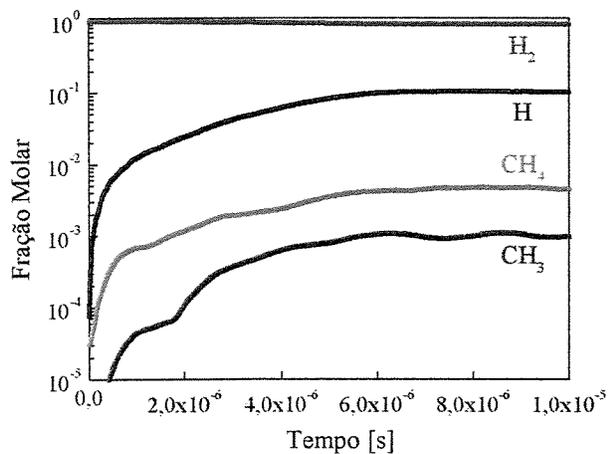


Figura 6.9b - Concentração das espécies químicas em função do tempo para a condição de contorno de fluxo direto.

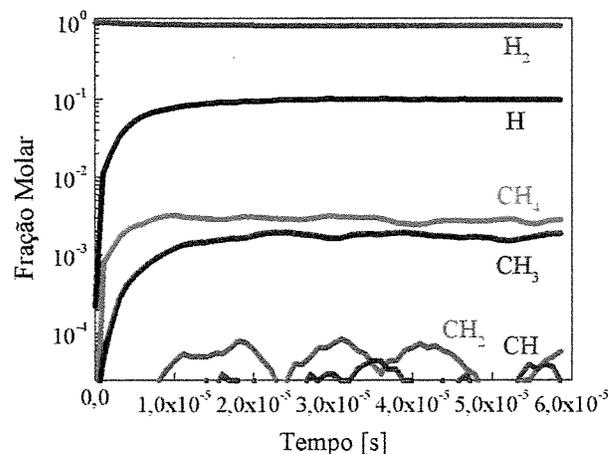


Figura 6.10b - Concentração das espécies químicas em função do tempo para a condição de contorno de fluxo indireto.

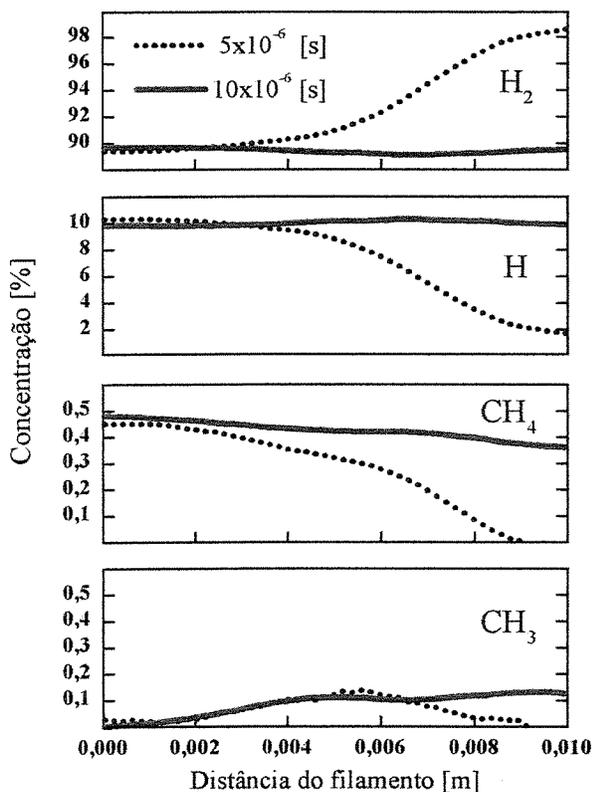


Figura 6.9c - Difusão das espécies para a condição de contorno de fluxo direto.

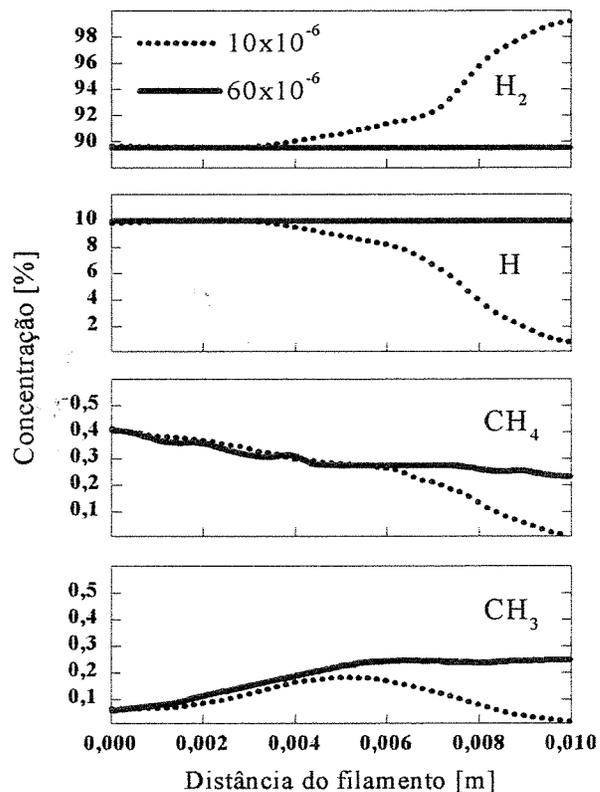


Figura 6.10c - Difusão das espécies para a condição de contorno de fluxo indireto.

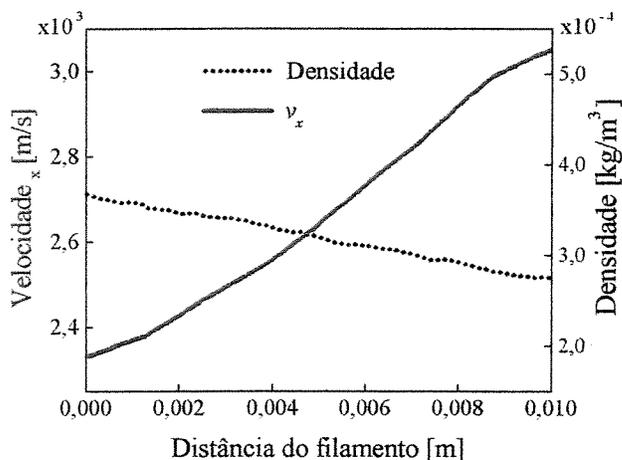


Figura 6.9d - Variação da velocidade de fluxo v_x e da densidade para a condição de contorno de *fluxo direto*.

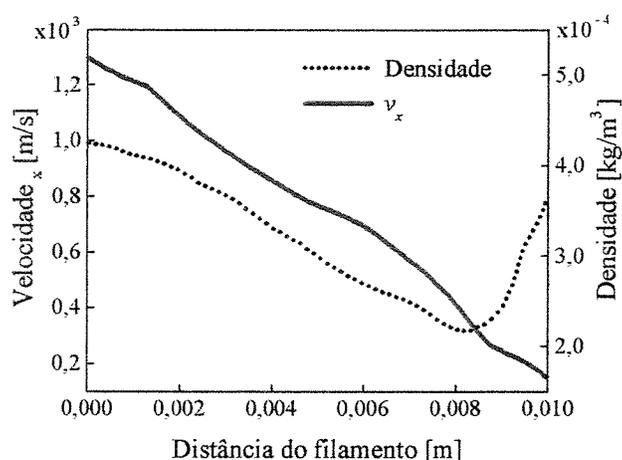


Figura 6.10d - Variação da velocidade de fluxo v_x e da densidade para a condição de contorno de *fluxo indireto*.

Com base nos resultados obtidos pelas condições de contorno testadas anteriormente, as quais deixam claro a necessidade de um controle para a quantidade de moléculas que saem e retornam no sistema, e com base nos resultados simulados por *Ruf et al, 1996* para a concentração na fase gasosa, procurou-se encontrar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio termoquímico dentro do reator nas condições de operação reportadas na tabela 6.6. Desse modo, para se obter um menor fluxo e conseqüentemente um maior tempo de residência, foi imposta uma condição de contorno intermediária, de forma a controlar a quantidade de moléculas que saem e retornam no sistema:

- *condição de contorno intermediária* - quando uma molécula atinge a posição $x > L$, esta apresenta uma interação térmica com a superfície e uma probabilidade de reentrada como uma nova espécie (H , H_2 ou CH_4) na posição $x = 0$ e com componentes de velocidade de acordo com a distribuição *Maxwell* segundo a temperatura na fonte de calor.

Nas figuras 6.11a a 6.14b são apresentados os resultados das simulações utilizando a condição de *contorno intermediária* com probabilidades iguais a 0, 1, 2 e 5 % para uma molécula retornar na posição $x = 0$ após uma colisão com a superfície do substrato. Nas figuras 6.11a e 6.11c é apresentada a evolução das espécies químicas em função do tempo e simuladas pelo modelo *DSMC*-

REAÇÃO. Nas figuras 6.11b e 6.11d podem ser comparadas as concentrações das espécies moleculares simuladas pelo modelo de *Ruf et al, 1996*. Os resultados simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* são apresentados em função do tempo devido à incerteza em estabelecer um tempo necessário para estabilizar termoquimicamente o reator nas condições estipuladas (concentração inicial de acordo com a tabela 6.6).

Tabela 6.6 - Condições de operação do modelo de *Ruf et al, 1996*.

Reator:	HFCVD
Pressão:	25 Torr
Temperatura do filamento:	1830 K
Temperatura do substrato:	1240 K (não reativo e reativo)
Concentração de H :	10,51 %
Concentração de CH_x :	0,40 %
Concentração de H_2 :	$100 - (H + CH_x)$ %
Distância filamento/substrato:	0,01 m

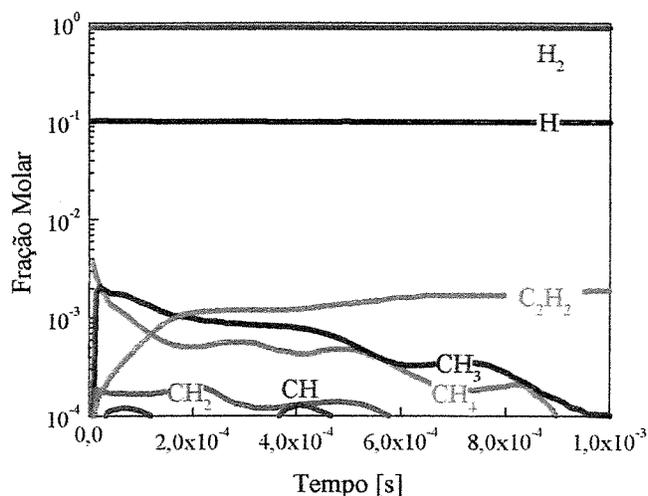


Figura 6.11a - Perfis de concentração em função do tempo simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*. Probabilidade de 0 % de retorno (substrato não reativo).

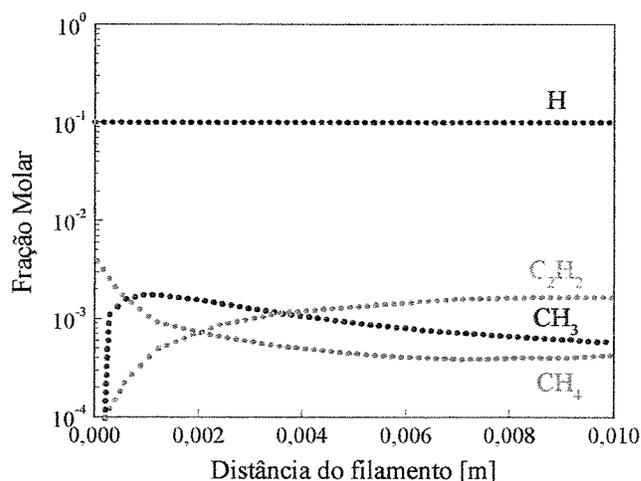


Figura 6.11b - Perfis de concentração em função da distância filamento-substrato simulados pelo modelo de *Ruf et al, 1996*, (substrato não reativo).

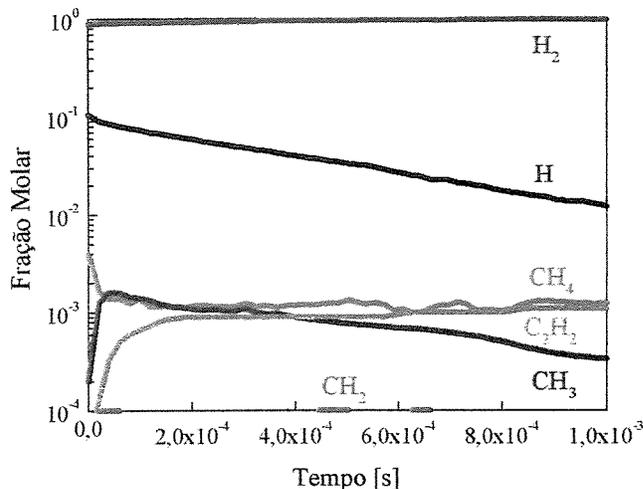


Figura 6.11c - Perfis de concentração em função do tempo simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*. Probabilidade de 0 % de retorno (substrato reativo).

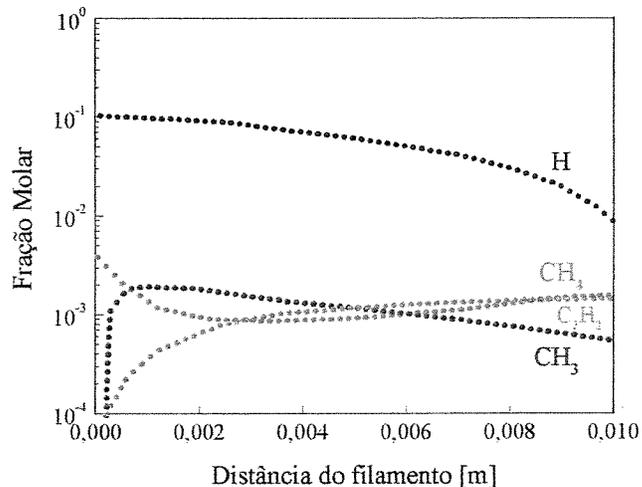


Figura 6.11d - Perfis de concentração em função da distância filamento-substrato simulados pelo modelo de *Ruf et al, 1996*, (substrato reativo).

Nas figuras 6.11a a 6.11d pode-se observar que as curvas de concentração das espécies simuladas pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*, para a condição de 0 % de probabilidade de retorno, apresentam boa concordância em comparação com os resultados de *Ruf et al, 1996*. Com base nessas simulações e levando em consideração que os resultados do modelo *DSMC-REAÇÃO* apresentam as concentrações médias para cada espécie dentro do sistema durante o tempo de operação, acredita-se que o tempo necessário para estabilizar termoquimicamente o sistema em análise seja de no máximo de 1 ms.

Nas figuras 6.12, 6.13 e 6.14 são apresentados os resultados das simulações para as probabilidades de retorno após uma colisão molecular com a superfície do substrato igual a 1%, 2 % e 5 % respectivamente, considerando sempre um tempo total de operação de 1 ms para estabilizar o sistema. Da comparação entre essas figuras pode-se observar que as condições de retorno entre 1 e 2 % seriam capazes de estabilizar o sistema dentro do tempo fixado, enquanto condições com probabilidades superiores estabilizariam em tempos inferiores (condição de 5 %), apresentando como consequência concentrações diferentes das esperadas para determinadas espécies devido à maior velocidade de fluxo v_x na direção filamento/substrato.

Nas figuras 6.12, 6.13 e 6.14 são apresentados os resultados das simulações para as probabilidades de retorno após uma colisão molecular com a superfície do substrato igual a 1%, 2% e 5% respectivamente, considerando sempre um tempo total de operação de 1 ms para estabilizar o sistema. Da comparação entre essas figuras pode-se observar que a condições de retorno entre 1 e 2% seriam capazes de estabilizar o sistema dentro do tempo fixado, enquanto condições com probabilidades superiores estabilizariam em tempos inferiores (condição de 5%), apresentando como consequência concentrações diferentes das esperadas para determinadas espécies, devido à maior velocidade de fluxo v_x na direção filamento/substrato.

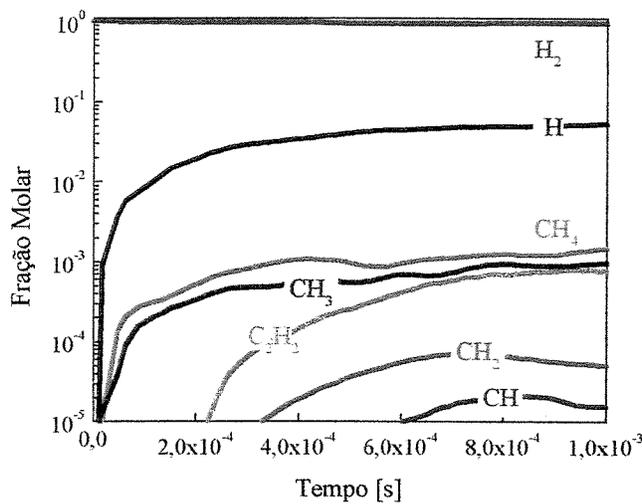


Figura 6.12 - Perfis de concentração em função do tempo simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*. Probabilidade de 1% de retorno (substrato reativo).

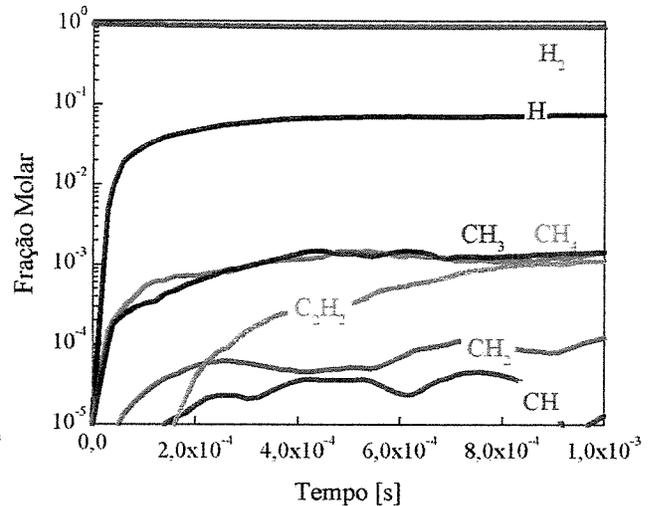


Figura 6.13 - Perfis de concentração em função do tempo simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*. Probabilidade de 2% de retorno (substrato reativo).

Na figura 6.15 são apresentados os perfis de concentração do *H* atômico para cada uma das 3 condições testadas (gráfico linear). Dessa figura é possível visualizar melhor o tempo necessário para estabilizar cada um dos sistemas, considerando o substrato reativo e não-reativo, indicando claramente que a condição de retorno de 2% é a que melhor se adapta ao sistema unidimensional. Também nessa figura se observa que em nenhum dos casos onde são consideradas as reações de

interação com a superfície do substrato as concentrações médias atingem o valor nominal de 10,51 % H . Isso ocorre, principalmente, devido ao alto consumo de H atômico na superfície do substrato.

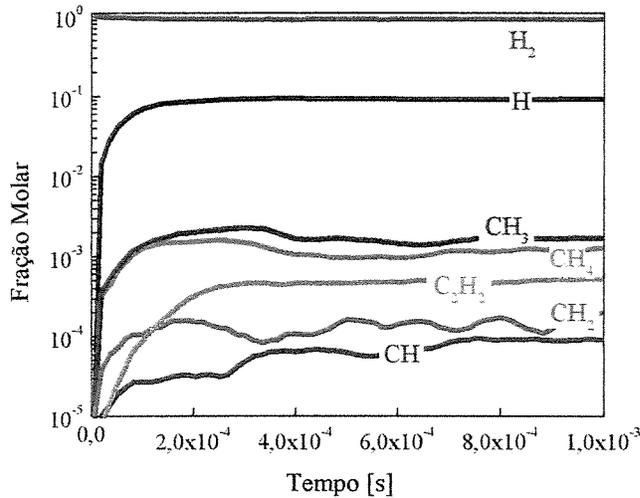


Figura 6.14 - Perfis de concentração em função do tempo simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*. Probabilidade de 5 % de retorno (substrato reativo).

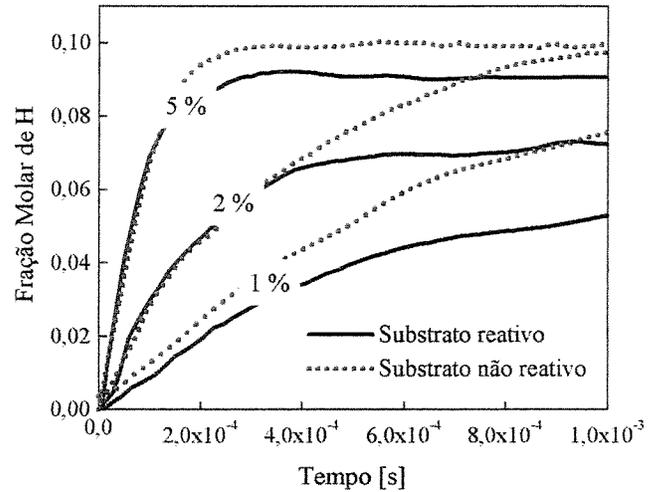


Figura 6.15 - Perfis de concentração de H atômico simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* considerando as probabilidades de 1 %, 2 % e 5 % (substrato reativo e não-reativo).

Na figura 6.16a são comparados os perfis de temperatura ao longo do eixo “ x ” (distância entre filamento e substrato), simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* para a condição de contorno intermediária com 0, 2 e 5 % de probabilidade de retorno. Os valores simulados para essas três condições são comparados com os resultados de *Ruf et al, 1996*.

Dessa comparação pode-se verificar o aumento da diferença à medida que aumenta a probabilidade, devido provavelmente à maior velocidade de fluxo gerada ao longo da distância entre filamento e substrato. No caso do modelo *DSMC-REAÇÃO*, a curva de equilíbrio térmico seria igual à apresentada por *Ruf et al, 1996*, (uma reta), somente na condição de 0 % de retorno e em um tempo de operação superior a 1 ms. Na figura 6.16b são apresentados os perfis de densidade para as mesmas condições de probabilidade simuladas (0, 2 e 5 %). Também nesse caso as diferenças nos

perfis de densidade ocorrem em função do fluxo gerado e do gradiente de temperatura entre o filamento e o substrato.

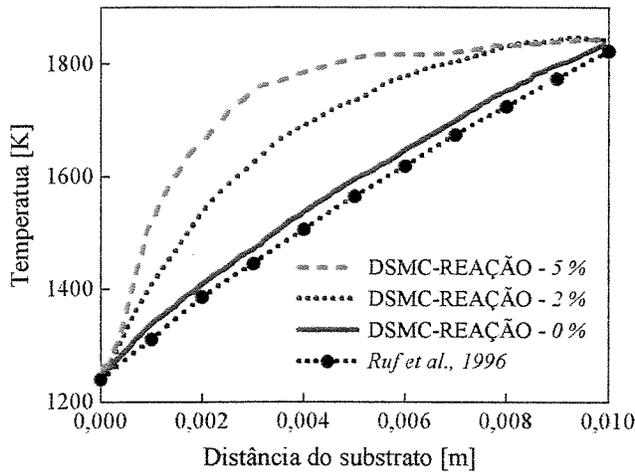


Figura 6.16a - Comparação dos perfis de temperatura na fase gasosa apresentados pelos modelos *DSMC-REAÇÃO* e de *Ruf et al., 1996*.

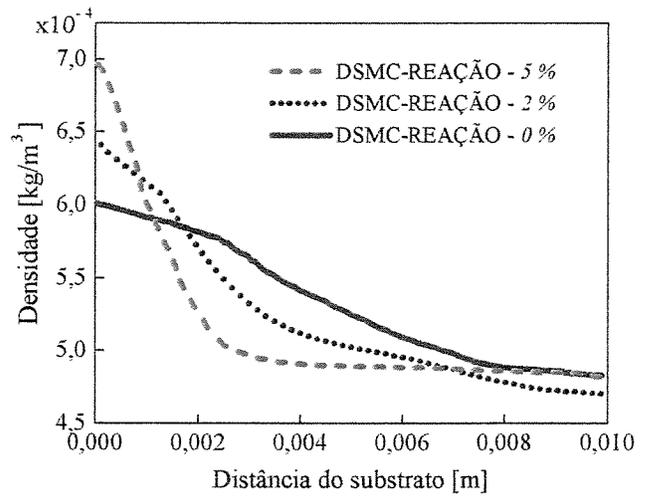


Figura 6.16b - Perfil de densidade na fase gasosa calculado pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*.

Da figura 6.17 é possível observar os perfis de difusão das espécies H , CH_4 e CH_3 , em uma atmosfera inicialmente composta de 100 % de H_2 , função da distância filamento/substrato, simulada pelo modelo desenvolvido após um tempo de $7,0 \times 10^{-5}$ [s], considerando a condição de *fluxo intermediário* de 2 %.. Esta condição, quando comparada com as condições de *fluxo direto* (Figura 6.9c) e *indireto* (Figura 6.10c), apresenta um tempo muito superior para a distribuição das espécies devido ao mecanismo de transporte na fase gasosa ser governado basicamente pela difusão das espécies.

Com relação ao número de *Peclet*, verifica-se que o valor médio encontrado para a condição de *fluxo intermediário* de 2 % apresentam-se dentro da condição " $Pe \ll 1$ " com valor de $Pe \cong 0,2$ e velocidade de fluxo média $v_x = 2,6$ m/s, os quais se apresentam dentro do esperado para as condições de operação de um reator *HFCVD*. Já na condição de 5 %, o número de *Peclet* é de 4,2 e a velocidade de fluxo média é de 53,7 m/s, afastando-se dessas condições.

Com base nos resultados apresentados nas figuras anteriores, considera-se que a condição de contorno de *fluxo intermediário* com 2 % de retorno é a que melhor se adapta para simular as condições da fase gasosa em um reator *HFCVD*, dentro das limitações impostas pela unidimensionalidade do modelo. Ainda com relação às condições de contorno simuladas, de uma forma geral, é possível observar que o aumento na velocidade de fluxo leva a uma maior concentração na fase gasosa das espécies *H* e *CH₃*, o que implicaria em um aumento da taxa de crescimento de diamante, uma vez que essas espécies seriam as principais responsáveis pela incorporação de carbono na estrutura do diamante.

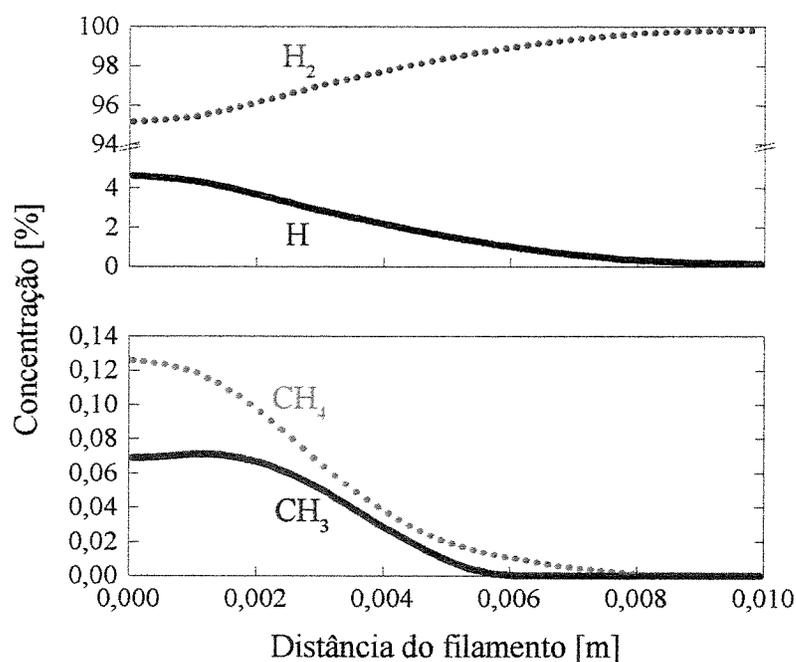


Figura 6.17 - Perfis de concentração simulados em função da função da distância entre filamento e substrato simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* após um tempo de $7,0 \times 10^{-5}$ [s]. Condição de 2 % de retorno, concentração inicial de 100 % *H₂*.

A seguir são apresentados os resultados das simulações da composição química na fase gasosa em função do tempo para uma distância entre filamento e substrato de 1 cm, utilizando a condição intermediária de 2 % de retorno com as mesmas condições de operação apresentadas na tabela 6.6, para a condição de substrato reativo, considerando um tempo total de operação de 1 ms.

Nas figura 6.18a e 6.19a são apresentados os resultados do modelo desenvolvido e da condição de contorno adotada em comparação com os resultados dos autores citados anteriormente. Desses resultados pode-se observar uma concordância razoável nas proximidades do substrato entre o modelo desenvolvido (figura 6.18a) e os resultados apresentados pelo modelo de *Ruf et al., 1996*, (figura 6.11d). Entretanto, o mesmo não é observado para a região próxima do filamento, onde a concentração dos hidrocarbonetos deveria ser próxima das condições iniciais de operação, com exceção para a figura 6.19a, a qual apresenta as concentrações médias das espécies em função do tempo, a partir da concentração inicial de operação. Levando em consideração que o modelo apresentado por *Ruf et al., 1996* é coerente, a razão para tal discrepância apresentada pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* ainda não está completamente entendida. Entretanto, um fator significativo seria a limitação do número de moléculas simuladas imposto exclusivamente pelo tempo de processamento. Nesta simulação, em particular, foram utilizadas 40000 moléculas simuladas, implicando em um tempo de processamento de 4 dias, usando uma “*Personal Workstation alfa 500 Digital*”.

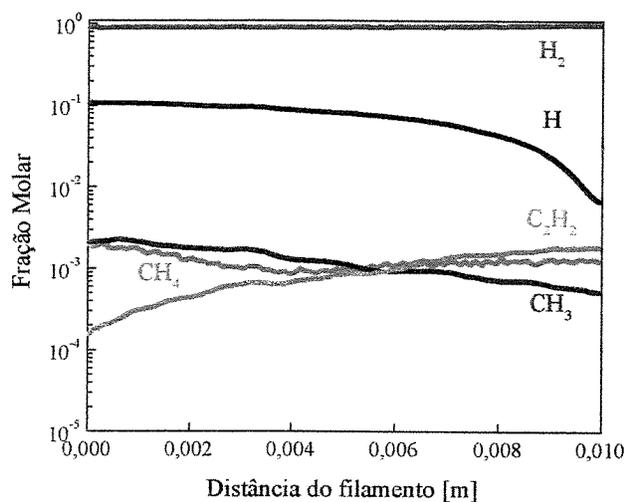


Figura 6.18a - Perfis de concentração na fase gasosa simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*. Início: 100 % H_2 .

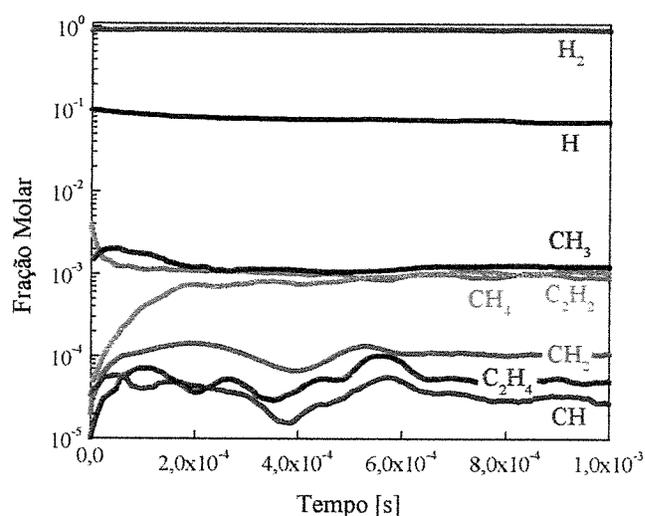


Figura 6.19a - Perfis de concentração médios simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*. Início: 10,51 % H , 89,09 % H_2 e 0,4 % CH_4 .

O modelo utilizado simula um número limitado de moléculas e a quantidade total de moléculas de hidrocarbonetos presente na atmosfera é relativamente pequena devido aos próprios

parâmetros de operação de um reator. Isso acarreta em um número bastante reduzido de espécies moleculares simuladas por células, o que leva obrigatoriamente a um ajuste gráfico e conseqüentemente à perda da sensibilidade para regiões (células) com baixa ou nenhuma quantidade de molécula, como pode ser visto do gráfico original das figuras 6.18b e 6.19b. Nas figuras onde são apresentadas as concentrações médias em função do tempo, é possível visualizar melhor quais são as espécies químicas presentes dentro do reator durante todo o tempo de operação.

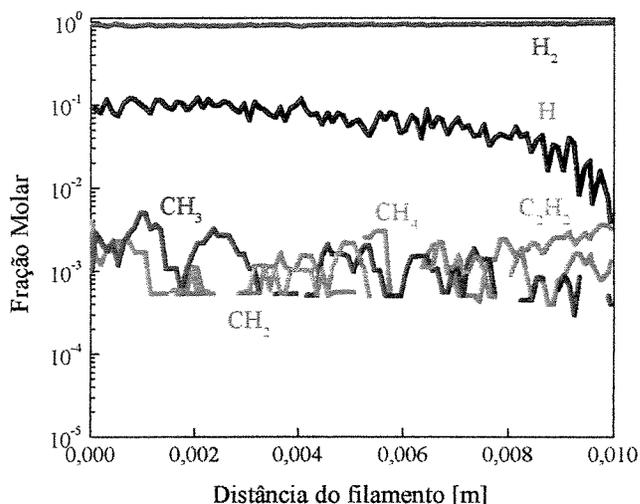


Figura 6.18b - Perfis de concentração na fase gasosa em função da distância filamento-substrato simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* com ausência de ajuste gráfico.

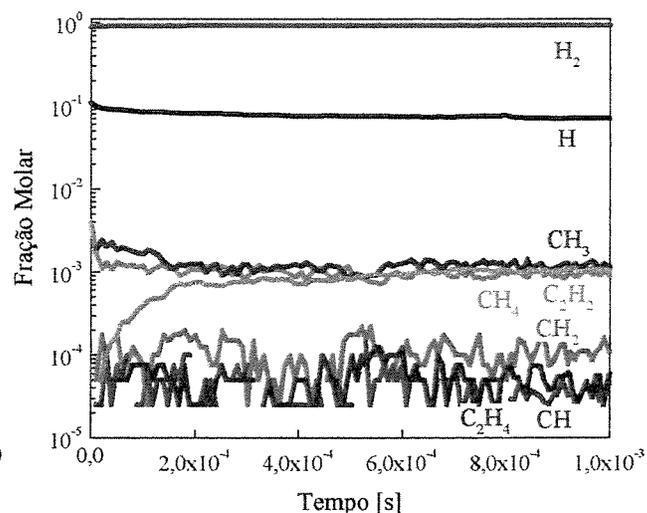


Figura 6.19b - Perfis de concentração médios em função do tempo simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* com ausência de ajuste gráfico. Início: 10,51 % H, 89,09 % H_2 e 0,4 % CH_4 .

Nas figura 6.19c e 6.19d são apresentados os resultados simulados pelo modelo *DSMC REAÇÃO* em comparação com os resultados simulados de *Winters et al., 1994*, sob as condições de operação apresentadas na tabela 6.7. Nestas simulações, ao contrário das realizadas anteriormente, foram consideradas as reações de formação da espécie “C”. Neste caso, a concentração inicial de operação na atmosfera do reator foi de 100 % H_2 .

Tabela 6.7 - Condições de operação do modelo de *Winters et al., 1994*.

Reator:	<i>HFCVD</i>
Pressão:	<i>20 Torr</i>
Temperatura do filamento:	<i>2000 K</i>
Temperatura do substrato:	<i>1000 K (reativo)</i>
Concentração de H :	<i>9,0 %</i>
Concentração de CH_4 :	<i>0,50 %</i>
Concentração de H_2 :	<i>100 - (H + CH_4) %</i>
Distância filamento/substrato:	<i>0,01 m</i>

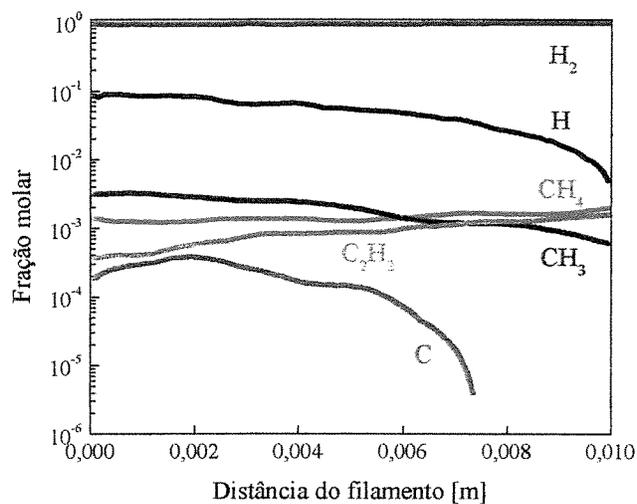


Figura 6.19c - Perfis de concentração na fase gasosa em função da distância filamento-substrato simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*.

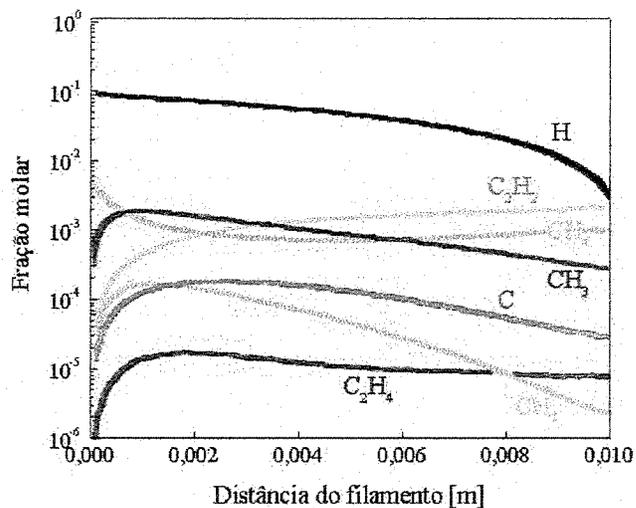


Figura 6.19d - Perfis de concentração em função da distância filamento-substrato simulados pelo modelo de *Winters et al., 1994*, (substrato reativo).

Das curvas de concentração simuladas pelos modelos, observa-se uma boa concordância para as espécies H , CH_4 e CH_3 , com exceção para as regiões próximas do filamento, por razões já explicadas anteriormente. Outras espécies não foram incluídas devido à reduzida quantidade de

moléculas simuladas. O número total de espécie dentro do reator pode ser melhor observado na figura 6.19e, a qual apresenta a concentração das espécies em função do tempo, a partir de uma concentração inicial de 100 % H_2 . Dessa figura também é possível observar que a concentração das principais espécies de interesse atingem o equilíbrio após um tempo de $1ms$, como previsto anteriormente.

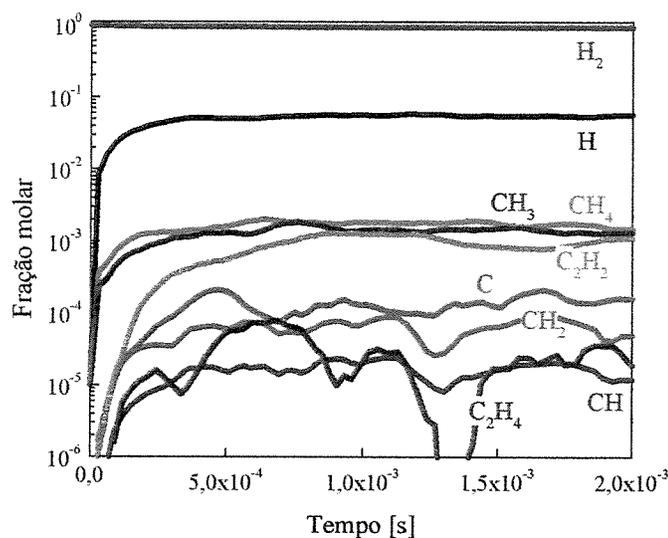


Figura 6.19e - Perfis de concentração médios em função do tempo simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*. Concentração inicial: 100 % H_2 .

6.5 - Frequência de colisão do Hidrogênio atômico e Hidrocarbonetos com os interstícios presentes na superfície do substrato

Partindo da hipótese que a recombinação de H atômico em H_2 na fase gasosa pode ser considerada desprezível devido ao longo tempo necessário para a ocorrência dessa reação (figura 6.7), conclui-se que a perda de H atômico deve ocorrer principalmente na própria superfície de crescimento do filme e em menor escala nas paredes do reator. Como apresentado anteriormente na figura 4.15 do item 4.5.1, a queda na concentração de H atômico a partir do filamento, mostra claramente que a superfície do diamante representa um papel fundamental no consumo de H

atômico, através das reações de interface gás/superfície (equações 4.6 e 4.7), além do pequeno consumo na própria fase gasosa em reações com os Hidrocarbonetos (equações 4.3 e 4.4). Através de medições realizadas por *Schafer et al., 1991*; *Chen et al., 1992* e segundo os resultados comparativos das figuras 6.10c e 6.10d e de simulações também feitas por *Winters and Seki, 1994*, a concentração de H atômico decresce fortemente com a distância a partir do filamento, principalmente em razão da forte recombinação que ocorre na superfície do substrato. No caso de um substrato inerte, os últimos autores citados mediram e calcularam respectivamente em $\sim 70\%$ e 84% o valor da concentração do H atômico na posição referente ao substrato ($0,8 < L < 1,0 \text{ cm}$) em comparação com a concentração próxima do filamento.

É importante o papel do H atômico e principalmente do CH_3 nas reações de interface atmosfera/superfície para o crescimento do filme de diamante, como descrito no capítulo 4. Na figura 6.20 são apresentadas as frequências de colisões elásticas dos átomos de H com os interstícios da superfície do substrato, em função da temperatura. Na figura 6.21 é apresentado um esquema representativo do mecanismo de colisão entre as moléculas da fase gasosa e os interstícios presentes na superfície do substrato simulados pelo modelo desenvolvido.

Os resultados dessa simulação foram comparados com os valores obtidos por *Dawnkaski et al., 1995*, usando o método de simulação *TDMC (Time Dependent Monte Carlo)*. Em todas as simulações foi considerado para o H atômico a pressão parcial de $0,1 \text{ Torr}$ (a qual está bastante próxima aos resultados simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*, como mostra a figura 6.18a) e um número de interstícios no substrato igual a $2,56 \times 10^9 \text{ mol/cm}^2$. Analiticamente, de acordo com *Dawnkaski et al., 1995*, a frequência de colisão “ F ” da espécie gasosa com os interstícios do substrato a uma determinada temperatura T pode ser obtida por:

$$F = \frac{A_s P}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad 6.2$$

onde: A_s é a área do interstício, m a massa molecular e P a pressão parcial da espécie gasosa.

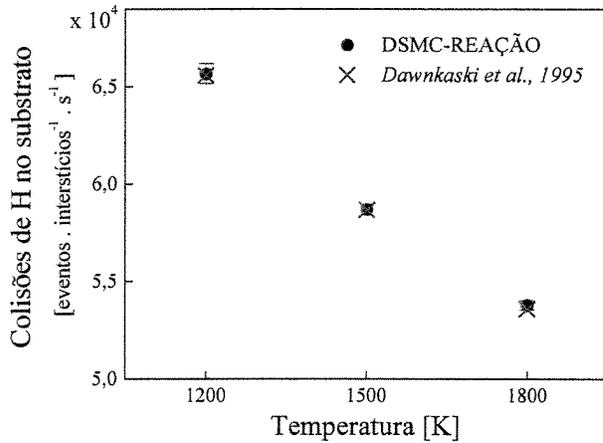


Figura 6.20 - Colisões de H atômico com a superfície do substrato em função da temperatura.

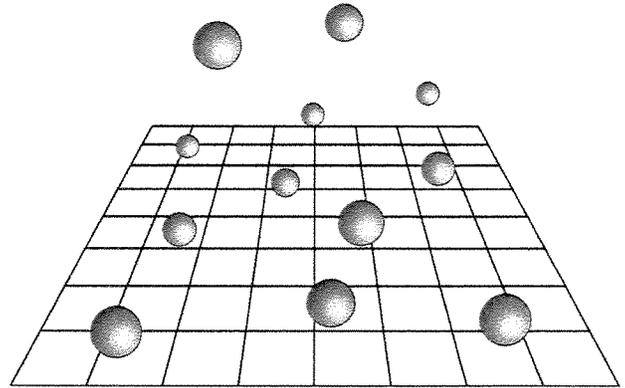
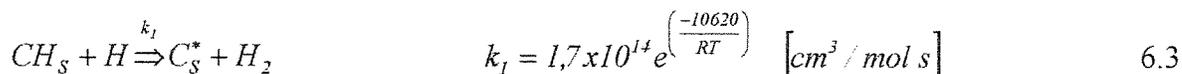


Figura 6.21 - Representação da interação molecular com os interstícios presentes na superfície do substrato.

Nas figuras 6.22 e 6.23 também são apresentadas frequências das colisões elásticas de H atômico (pressão parcial de $0,1 \text{ Torr}$) e das espécies CH_3 , C_2H_2 , C (pressão parcial de $0,01 \text{ Torr}$) com a superfície do substrato em função da temperatura. Nesse caso foi incluída a presença da espécie C devido à sua relevante concentração em sistemas mais energéticos com altas concentrações de H atômico (figuras 6.6e e 6.6f). Como pode ser observado nessas figuras e na equação 6.2, o aumento da massa molecular e da temperatura provocam uma diminuição da frequência de colisão com os interstícios presentes na superfície. Embora esse aumento de temperatura também aumente a velocidade média de translação das moléculas (equação 6.1), este não é o fator predominante para o acréscimo das colisões elásticas com a superfície. Vale ainda lembrar que um acréscimo de colisões elásticas não significa necessariamente um acréscimo proporcional de colisões reativas com a superfície (colisões estas que efetivamente importam para o crescimento do filme), uma vez que, para a ocorrência de algumas das reações que envolvem as espécies provavelmente precursoras do crescimento, outros fatores, como por exemplo a energia de ativação da reação " E_a ", devem ser levados em consideração. Nesse caso, como pode ser verificado na figura 6.24, dependendo da equação da constante de velocidade de reação (equação do tipo Arrhenius), um aumento de temperatura pode influenciar significativamente no aumento das colisões reativas. Um exemplo dessa influência está no valor de k_1 , utilizado por *Ruf et al, 1996*,

para as reações de interação (equação 4.6 e 4.7) entre H atômico e a superfície do diamante considerando para cada reação o número de interstícios reativos (CH_S para a equação 6.3 e C_S^* para a equação 6.4) no substrato igual a 100 %:



onde:

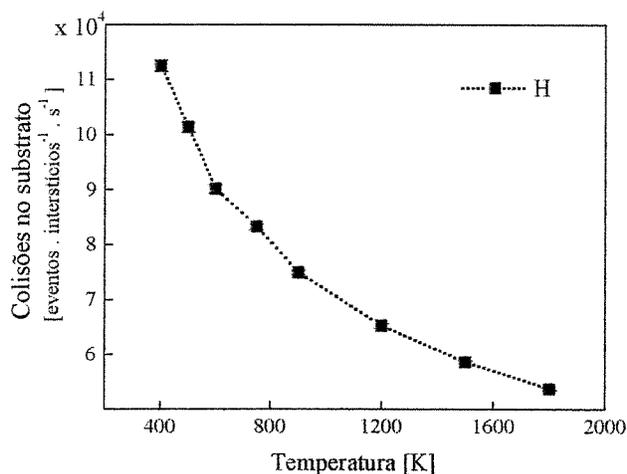
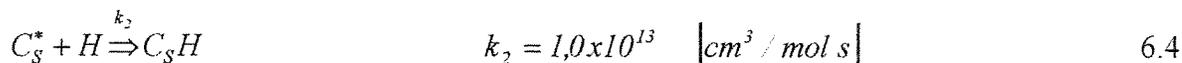


Figura 6.22 - Freqüência de colisões elásticas do H atômico com a superfície dos interstícios presentes no substrato em função da temperatura. Pressão parcial de 0,1 Torr.

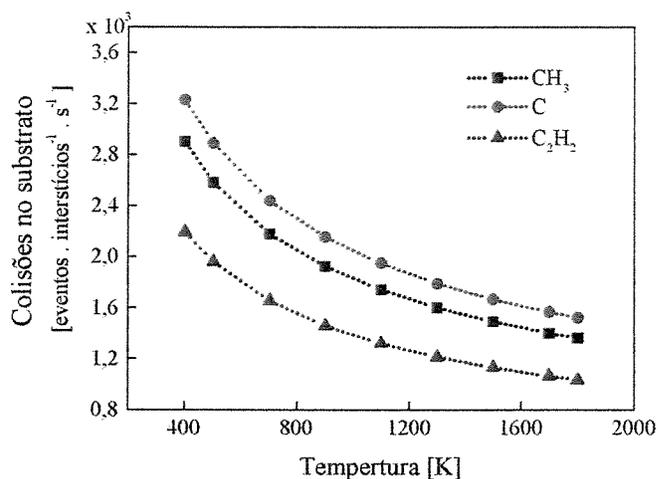


Figura 6.23 - Freqüência de colisões elásticas de CH_3 , C_2H_2 e C com a superfície dos interstícios presentes no substrato em função da temperatura. Pressões parciais de 0,01 Torr.

Para identificar a perda de H atômico por recombinação superficial foi estabelecido um coeficiente de recombinação “ γ_H ” que na realidade representa a razão entre as colisões elásticas e reativas com a superfície. Tal coeficiente de recombinação foi medido por alguns autores, tais como *Harris and Weiner, 1993* e *Krasnoperov et al., 1993*, os quais obtiveram valores para γ_H entre 0,12 e 0,16 para uma temperatura superficial de 1200 K, com um fator de incerteza igual a 2.

Krasnoperov et al., 1993 apresentou a seguinte expressão de γ_H para experimentos feitos entre 300 e 1119 K :

$$\gamma_H = 10^{-3,4 \pm 0,3} + 10^{0,29 \pm 0,15} e^{\left(\frac{-6020 \pm 470}{RT}\right)} \quad 6.5$$

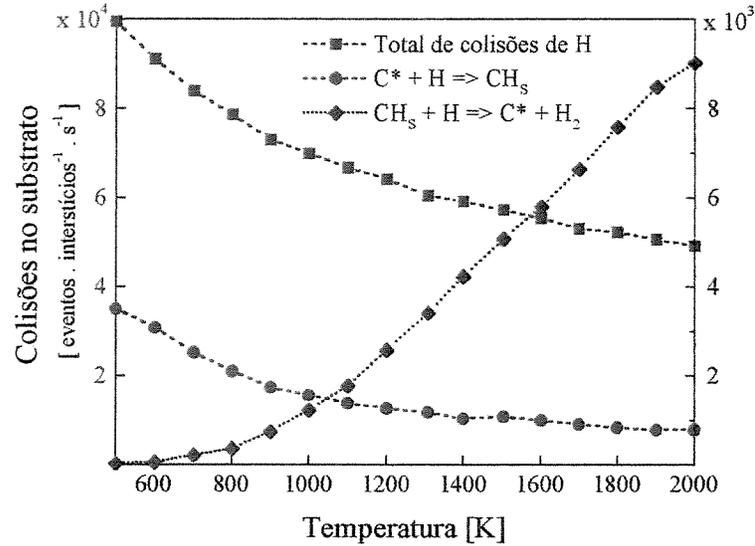


Figura 6.24 - Frequência de colisões elásticas e reativas do H atômico com os interstícios presentes na superfície do substrato em função da temperatura. Pressão parcial de 0,1 Torr.

Posteriormente *Ruf et al., 1996* calcularam o valor de γ_H para temperaturas entre 600 e 1400 K usando os valores de $k_{1,2}$ citados anteriormente (equações 4.6 e 4.7) e um modelo baseado nas equações de *Navier-Stokes*, incluindo a difusão e reações químicas na fase gasosa.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos por esses dois autores, bem como apresentar a flexibilidade do modelo *DSMC-REAÇÃO* na incorporação de parâmetros reativos (γ_H ou $k_{1,2}$) que relacionam a interação entre a fase gasosa com a superfície do filme ou do substrato, são apresentados nas figuras 6.25 e 6.26 os resultados da simulação das colisões (elásticas e reativas de H atômico com a superfície), calculadas pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* em função da temperatura das constantes de velocidades de reação $k_{1,2}$ apresentadas pelas equações 6.3 e 6.4 e do coeficiente γ_H .

Na figura 6.25 são simulados os valores das colisões elásticas e reativas calculados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* em função da temperatura e do valor de γ_H apresentado por *Krasnoperov et al., 1993*.

Na figura 6.26 são apresentados os valores de γ_H em função da temperatura e das constantes $k_{1,2}$ apresentadas por *Ruf et al., 1996*. Como o modelo desenvolvido calcula o número de colisões elásticas de qualquer espécie gasosa com uma superfície sólida, é possível a partir de coeficientes do tipo “ γ ” ou de constantes de velocidades de reação “ k ” calcular o número de colisões reativas com os interstícios ou espécies presentes na superfície, como mostra a figura 6.25, usando os valores de γ_H calculados pela equação 6.5.

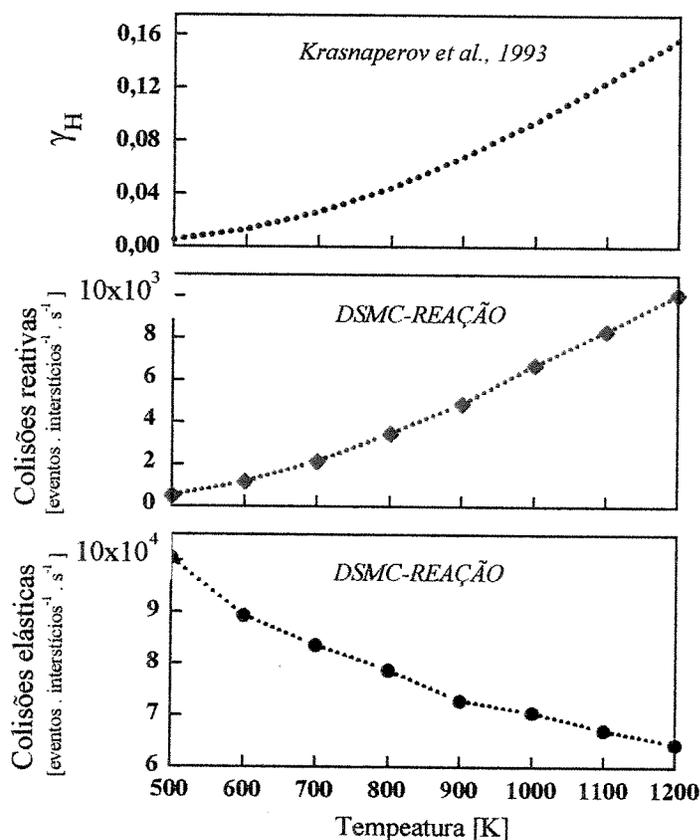


Figura 6.25 - Simulação das colisões elásticas e reativas com a superfície do substrato através do modelo *DSMC-REAÇÃO* em função do coeficiente γ_H (equação 6.5) e da temperatura do substrato.

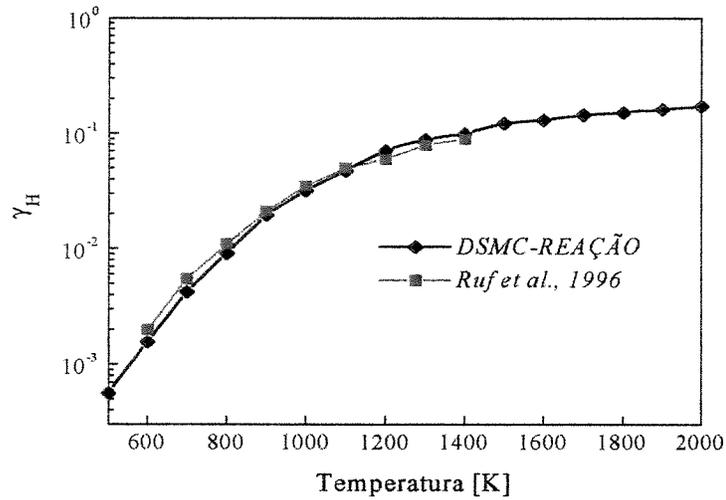
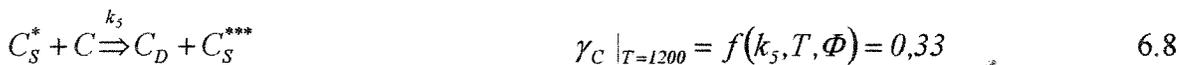
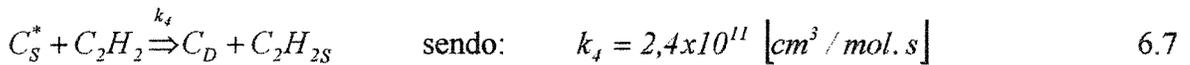
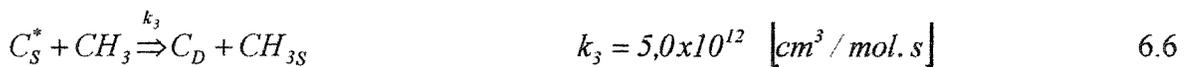


Figura 6.26 - Comparação do coeficiente de recombinação do H atômico “ γ_H ” em função da temperatura do substrato simulados pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* e por *Ruf et al., 1996*.

Considerando que as espécies gasosas: CH_3 , C_2H_2 e C sejam responsáveis pela deposição de carbono na estrutura do filme, na figura 6.27 são apresentadas as frequências de colisões reativas com a superfície do filme, considerando uma composição superficial de 100 % da espécie C^* . As condições de operação são idênticas às apresentadas para a simulação das colisões elásticas (figura 6.23). Para as reações de interação das espécies CH_3 , C_2H_2 e C , foram utilizados os seguintes valores de $k_{3,4,5}$ para as reações de interação com os radicais livres presentes na superfície:



Da figura 6.27 é observado para as três espécies gasosas um acréscimo das colisões reativas com a diminuição da temperatura, assim como das colisões elásticas (figura. 6.23). Logicamente essa mesma tendência para o caso das colisões reativas é devida aos valores constantes para as

velocidades de reação de $k_{3,4,5}$ presentes na literatura e utilizadas nas simulações. Por outro lado, se essas constantes se apresentassem na forma de uma equação do tipo Arrhenius (ex.: equação 6.3) a frequência de colisões reativas poderia ter outra tendência, como no caso das colisões reativas de H atômico com CH_S , mostrada na figura 6.24.

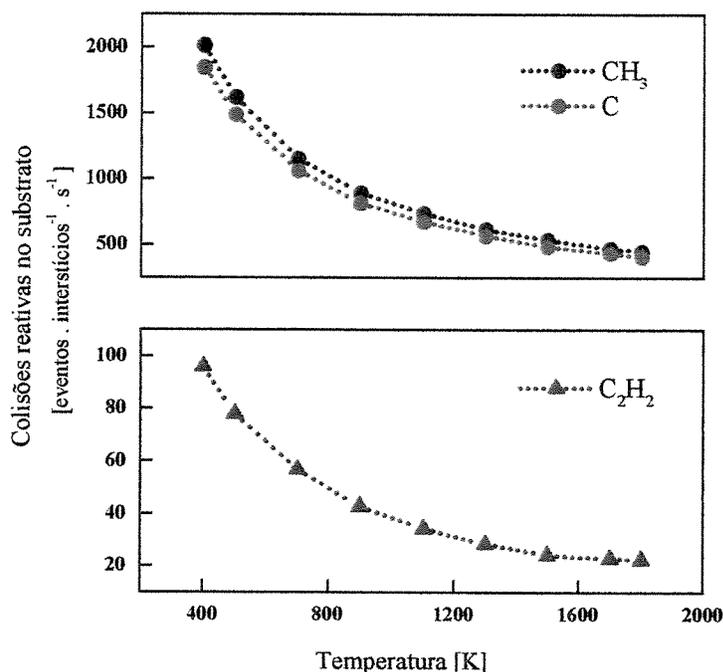


Figura 6.27 - Simulação das colisões reativas das espécies gasosas CH_3 , C_2H_2 e C com a superfície do substrato (composição superficial com 100 % C_S^*) através do modelo *DSMC-REAÇÃO* em função da constante de velocidade de reação ou do coeficiente de probabilidade γ (equações 6.6 a 6.8) e da temperatura do substrato. Pressão 0,01 Torr.

Como pode ser observado da tabela 6.6, para alguns mecanismos de reações de interface gás/superfície, certos autores consideram conveniente especificar a constante de velocidade de reação “ k ” em termos de um coeficiente de probabilidade “ γ ”. Dessa forma, é possível estabelecer em que probabilidade ocorre uma determinada reação, levando-se em conta o número de interações ou colisões entre as espécies moleculares gasosas e aquelas presentes na superfície. Uma vez que esse coeficiente é definido em termos de probabilidade, seu valor deve estar entre 0 e 1, podendo também ser expresso na forma da equação de Arrhenius:

$$\gamma = aT^b e^{\left(\frac{-c}{RT}\right)} \quad 6.9$$

onde: a , b e c são coeficientes cujos valores dependem das espécies reagentes.

Para converter “ k ” em “ γ ” ou vice versa, pode ser empregada a equação 5.14, utilizada por *Coltrin et al, 1991, 1993*.

Devido às incertezas e dificuldades de medição experimental, muitas das reações de interface atmosfera/superfície presentes na literatura são baseadas no mecanismo proposto por *Harris and Goodwin, 1993*, (figura 4.19), onde os valores das constantes de velocidade de reação foram baseados nas seções de reação equivalentes para a fase gasosa, levando em consideração o efeito da frequência de colisão e a simetria dos interstícios. O mecanismo de reação superficial proposto por esses autores, composto de duas partes (região de dimero e vale), apresenta respectivamente 13 e 19 reações. Na tabela 6.7 são apresentadas algumas das principais reações de interação entre atmosfera e superfície para a incorporação das espécies CH_3 , C_2H_2 e C utilizadas na literatura para as superfícies (100) e (111), bem como os valores correspondentes às constantes de velocidade de reação “ k ” ou coeficientes de probabilidade “ γ ”.

6.6 - Mecanismo de reação superficial usado no modelo desenvolvido

Neste trabalho, o mecanismo de interação gás/superfície responsável pela deposição do filme de diamante é apresentado de forma simplificada devido às limitações do modelo em não considerar reações entre espécies superficiais, além da desconsideração na distinção entre regiões de dimero e vale. Dessa forma, com base em algumas reações apresentadas por *Ruf et al, 1996*, as quais também se baseiam no mecanismo de *Harris and Goodwin, 1993*, foram utilizadas neste modelo algumas reações específicas para o mecanismo de incorporação de carbono à rede cristalina do diamante na região de dimero. Embora até hoje nenhum mecanismo proposto tenha sido realmente comprovado, as limitações do modelo *DSMC-REAÇÃO* certamente implicam em um erro de comparação entre modelos, o qual brevemente poderá ser evitado com a incorporação de reações entre as espécies

presentes na superfície e através de uma distribuição aleatória ou organizada de espécies superficiais.

Tabela 6.8 - Principais reações de incorporação de H , CH_3 , C_2H_2 e C utilizadas na interface atmosfera/superfície. O subíndice (S) significa a espécie presente na superfície do filme; (S^*) a espécie superficial com um radical livre; (S^{***}) a espécie com três radicais livres e (D) o átomo de carbono incorporado a rede cristalina do diamante.

Sup.	Reação de interface	k_F [$cm^3/mol.s$]	γ (1200 K)	Referência
(100)	$CH_S + H \Rightarrow C_S^* + H_2$	$1,7 \times 10^{14} \exp(-10620/RT)$		Ruf et al., 1996
(100)	$CH_S + H \Rightarrow C_S^* + H_2$	$3,0 \times 10^{12}$ (1200 K)		Skokov et al., 1995
(111)	$CH_S + H \Rightarrow C_S^* + H_2$	$10^{-10,06 \pm 0,15} e^{\left(\frac{-6680 \pm 470}{RT}\right)}$		Krasnoperov et al., 1993
(111)	$CH_S + H \Rightarrow C_S^* + H_2$	$1,3 \times 10^{14} \exp(-7300/RT)$		Westbrook et al., 1988
(111)	$CH_S + H \Rightarrow C_S^* + H_2$	$9,0 \times 10^6 T^2 \exp(-5000/RT)$		Harris and Belton, 1991
(100)	$C_S^* + H \Rightarrow CH_S$	$1,0 \times 10^{13}$ (1200 K)		Harris and Goodwin, 1993
(100)	$C_S^* + H \Rightarrow CH_S$	$3,0 \times 10^{13}$ (1200 K)		Skokov et al., 1995
(100)	$C_S^* + H \Rightarrow CH_S$		0,3	Coltrin and Dandy, 1994
(100)	$C_S^* + H \Rightarrow CH_S$	$\sim 4,0 \times 10^{13}$ (1200 K)		Harris and Weiner, 1993
(111)	$C_S^* + H \Rightarrow CH_S$	$2,0 \times 10^{13}$ (1200K)		Harris and Belton, 1991
(100)	$C_S^* + CH_3 \Rightarrow C_D + CH_3 S$	$5,0 \times 10^{12}$ (1200K)		Harris and Goodwin, 1993
(100)	$C_S^* + CH_3 \Rightarrow C_D + CH_3 S$	$1,0 \times 10^{13}$ (1200 K)		Skokov et al., 1995
(100)	$C_S^* + CH_3 \Rightarrow C_D + CH_3 S$		0,33	Coltrin and Dandy, 1994
(100)	$C_S^* + C \Rightarrow C_D + C_S^{***}$		0,33	Coltrin and Dandy, 1994
(100)	$C_S^* + C_2H_2 \Rightarrow C_D + C_2H_2^* S$	$2,4 \times 10^{11}$ (1200 K)		Skokov et al., 1995
(100)	$C_S^* + C_2H_2 \Rightarrow C_D + C_2H_2^* S$	$8,0 \times 10^{10} \exp(-7300/RT)$		Coltrin and Dandy, 1994
(111)	$C_S^* + C_2H_2 \Rightarrow C_D + C_2H_2^* S$	$8,0 \times 10^{10} \exp(-7700/RT)$		Harris and Belton, 1991

Na tabela 6.8 são apresentadas as seis primeiras reações referentes ao mecanismo de interação e deposição superficial adotadas por *Ruf et al, 1996*, na região de dimero (superfície (100)-(2x1):H), e usadas nas simulações deste trabalho. Na figura 6.28 é apresentado o esquema do mecanismo usado nas simulações. Na figura 6.29 são apresentadas as taxas de incorporação de $CH_2^*_S$ na superfície para diferentes temperaturas no substrato, considerando uma concentração superficial igual a $2,56 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ interstícios e na atmosfera vizinha à superfície do substrato uma concentração de $0,1 \text{ Torr de H}$ atômico e $0,01 \text{ Torr de } CH_3$, de acordo com *Dawnkaski et al, 1995-96*.

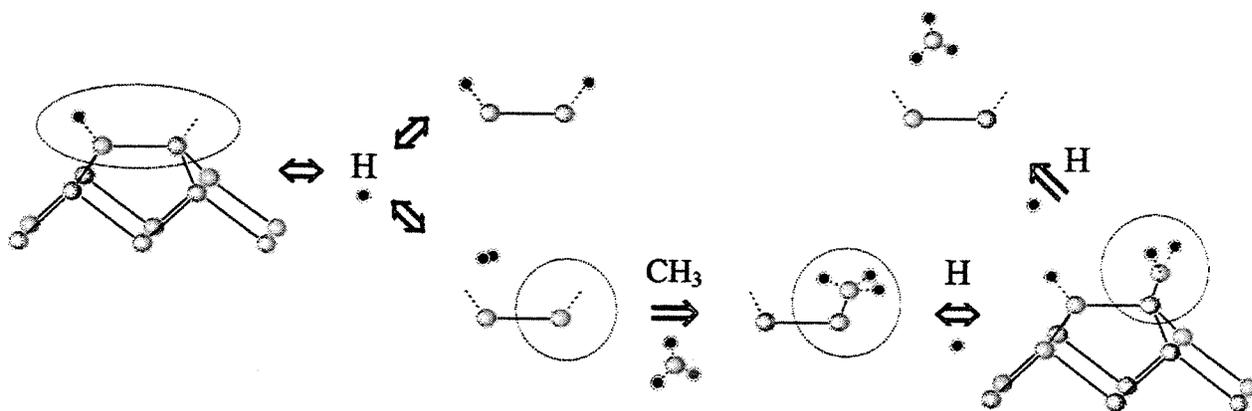


Figura 6.28 - Representação das etapas utilizadas no modelo *DSMC-REAÇÃO* para adição de $CH_2^*_S$ na superfície (100) com base nas equações da tabela 6.8.

Tabela 6.9 - Principais reações envolvendo as espécies gasosas H e CH_3 e de superficiais CH_S , C_S^* , CH_{3S} e $CH_2^*_S$ utilizadas nas colisões reativas de interface.

	Reação de interface	$k_F [cm^3/mol.s]$
S1	$CH_S + H \Rightarrow C_S^* + H_2$	$1,7 \times 10^{14} \exp(-10620/RT)$
S2	$C_S^* + H \Rightarrow CH_S$	$1,0 \times 10^{13}$
S3	$C_S^* + CH_3 \Rightarrow CH_{3S}$	$5,0 \times 10^{12}$
S4	$CH_{3S} + H \Rightarrow CH_2^*_S + H_2$	$2,8 \times 10^7 T^2 \exp(-7713/RT)$
S5	$CH_2^*_S + H \Rightarrow CH_{3S}$	$1,0 \times 10^{13}$
S6	$CH_2^*_S + H \Rightarrow C_S^* + CH_3$	$3,0 \times 10^{13}$

Considerando que as etapas do mecanismo de incorporação de CH_3S representam uma parte importante do crescimento de diamante, conclui-se que o aumento dessa taxa em função da temperatura, como mostra a figura 6.29, também apresente uma razoável correlação com as taxas de crescimento de diamante experimentais e simuladas, apresentadas respectivamente por *Chu et al., 1992* e *Dawnkaski et al., 1995-96*, sendo que esse autores apresentam valores de temperatura no substrato até 1250 K .

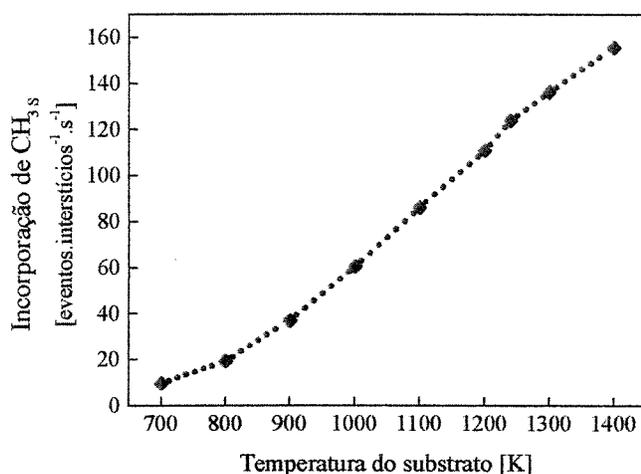


Figura 6.29 - Taxa de incorporação de CH_3S em função da temperatura do substrato simuladas pelo modelo *DSMC-REAÇÃO*.

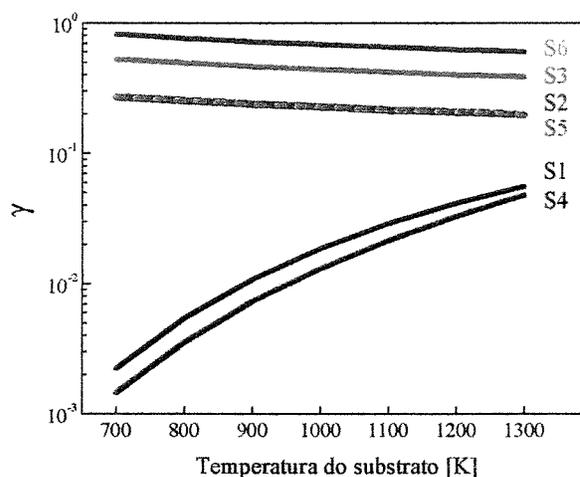


Figura 6.30 - Valores do coeficiente de probabilidade “ γ ” calculados em função da temperatura segundo a equação 5.14.

Com relação aos resultados comparativos entre *Chu et al., 1992* e *Ruf et al., 1996*, é verificada nas simulações deste último uma inversão na curva de crescimento de diamante a partir da temperatura de 1240 K , o que não é observado nas simulações apresentadas neste trabalho, devido possivelmente à falta das demais reações de superfície, uma vez que, como mostra a figura 6.30, para a reação *S1*, o coeficiente de probabilidade “ γ ”, assim como “ k_F ” (tabela 6.8) são fortemente dependentes da temperatura, provocando dessa forma um aumento contínuo na frequência de incorporação de CH_3S com a temperatura.

Com a introdução dessas reações superficiais no modelo, a condição de contorno na posição

$x = L$ (superfície do substrato) se apresentará da seguinte forma no caso de colisão reativa:

- No caso das reações $S1$ e $S4$ as espécies superficiais serão alteradas respectivamente para C_S^* e $CH_2^*_S$ e a espécie gasosa H será alterada para H_2 ;
- na reação $S2$ a espécie superficial C_S^* será alterada para CH_S e será criada uma nova partícula H na posição $x = 0$;
- na reação $S3$ a espécie superficial C_S^* será alterada para CH_3_S e será criada uma nova molécula de CH_4 na posição $x = 0$;
- na reação $S5$ a espécie superficial $CH_2^*_S$ será alterada para CH_3_S e será criada uma nova partícula H na posição $x = 0$;
- na reação $S6$ a espécie superficial $CH_2^*_S$ será alterada para C_S^* e a espécie gasosa H será alterada para CH_3 .

Nas figura 6.31a a 6.31d são apresentados respectivamente os perfis simulados da concentração em função do tempo das espécies depositadas na superfície para duas concentrações independentes de H e CH_3 na fase gasosa próxima do substrato ($0,1 - 0,2$ Torr de H e $0,01 - 0,02$ Torr de CH_3). Esses resultados foram obtidos após um tempo de 8 ms, considerando uma temperatura uniforme de 1240 K na interface gás/superfície.

Nas figuras 6.31a e 6.31b pode ser observado que o aumento de CH_3 (figura 6.32b) na fase gasosa nas proximidades da superfície do substrato implica em um aumento proporcional na quantidade das espécies CH_3_S e $CH_2^*_S$. Esse acréscimo nas quantidades é devido ao maior número de colisões elásticas e reativas entre a espécie CH_3 e os interstícios presentes na superfície do substrato.

Na figura 6.31c o aumento da espécie H provocou uma diminuição na deposição das espécies CH_3_S e $CH_2^*_S$, devido ao maior coeficiente de probabilidade " γ " da reação $S6$ em comparação com os coeficientes das reações $S4$ e $S5$. Na figura 6.32d é observado que o aumento da quantidade das espécies H e CH_3 , manteve praticamente as mesmas condições de deposição da figura 6.32a, uma vez que dobrou consideravelmente o número de colisões elásticas e reativas com a superfície.

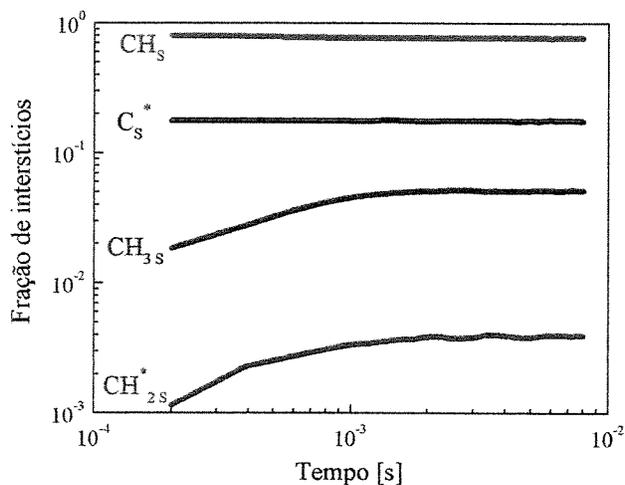


Figura 6.31a - Perfil de concentração das espécies presentes na superfície do substrato a 1240 K. Concentração inicial de 0,1 Torr de H e 0,01 Torr de CH₃.

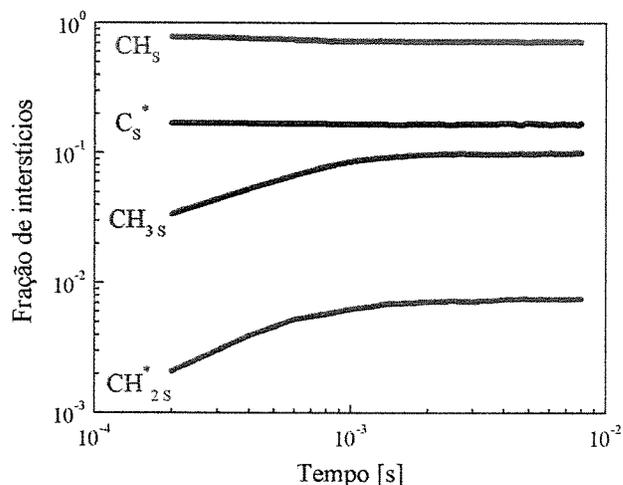


Figura 6.31b - Perfil de concentração das espécies presentes na superfície do substrato a 1240 K. Concentração inicial de 0,1 Torr de H e 0,02 Torr de CH₃.

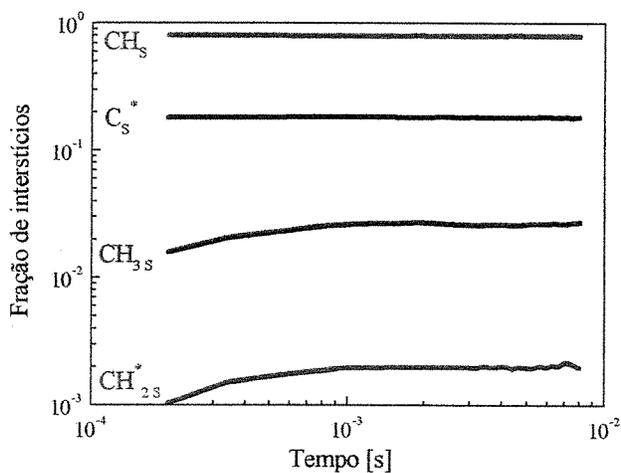


Figura 6.31c - Perfil de concentração das espécies presentes na superfície do substrato a 1240 K. Concentração inicial de 0,2 Torr de H e 0,01 Torr de CH₃.

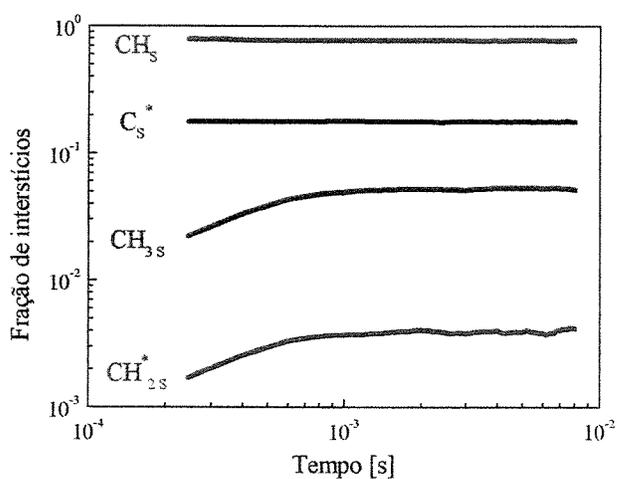


Figura 6.31d - Perfil de concentração das espécies presentes na superfície do substrato a 1240 K. Concentração inicial de 0,2 Torr de H e 0,02 Torr de CH₃.

Nas figuras 6.32a e 6.32b são apresentadas respectivamente as distribuições por camada das espécies C_s^* , CH_3^* e CH_2^* , também em função das concentrações na fase gasosa citadas anteriormente, considerando ainda as reações de S1 a S6 após um tempo de 8 ms.

Entretanto, como já mencionado anteriormente, os mecanismos de deposição e crescimento de diamante não são completamente definidos e é sabido da literatura que um aumento excessivo na quantidade de hidrocarbonetos, como por exemplo acima de 1 % de CH_4 na origem, aumenta de forma crescente a deposição de grafita na superfície do filme. Dessa forma, para um aumento eficaz nas taxas de deposição de filmes de diamante de qualidade, outros parâmetros, tais como a quantidade de H atômico e a temperatura nas vizinhanças do substrato, devem ser levados em consideração.

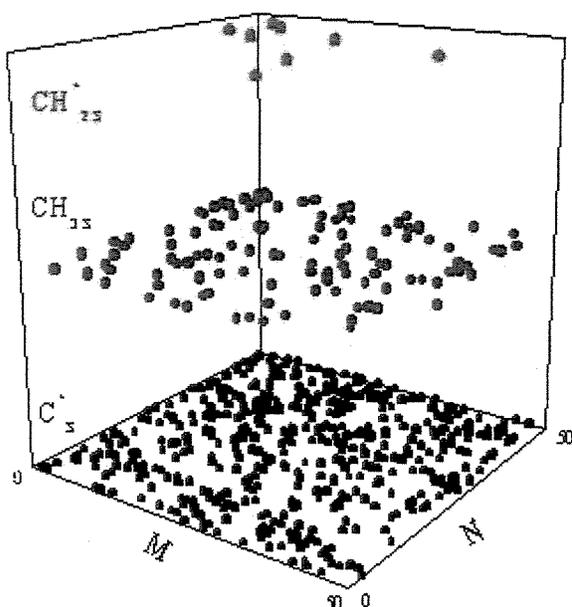


Figura 6.32a - Distribuição em camadas das espécies presentes na superfície do substrato a 1240 K. Concentração inicial de 0,1 Torr de H e 0,01 Torr de CH_3 .

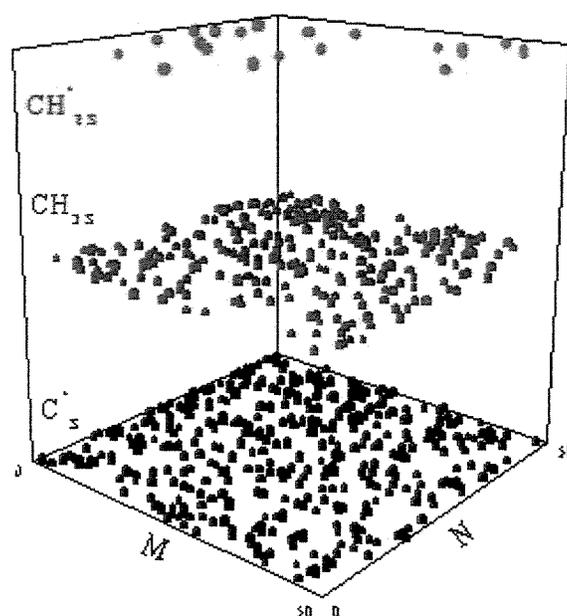


Figura 6.32b - Distribuição em camadas das espécies presentes na superfície do substrato a 1240 K. Concentração inicial de 0,1 Torr de H e 0,02 Torr de CH_3 .

Devido ao ciclo fechado provocado pelas reações $S5$ e $S6$, nas figuras 6.33a a 6.35d foram desconsideradas essas reações de forma a permitir uma crescente incorporação da espécie CH^*_{2S} em função do tempo de operação.

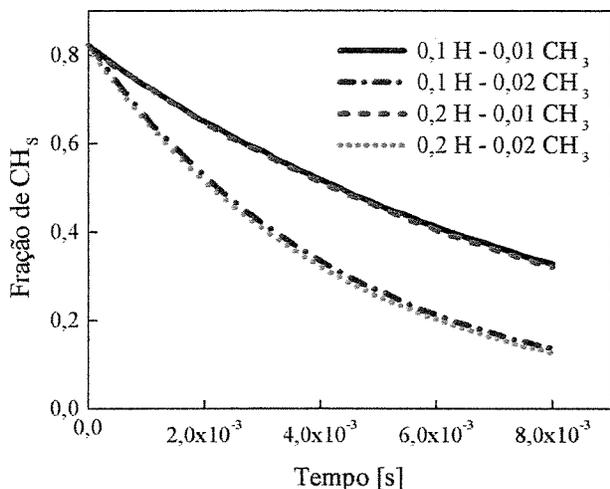


Figura 6.33a - Concentração superficial da espécie CH_S em função do tempo e da concentração da fase gasosa.

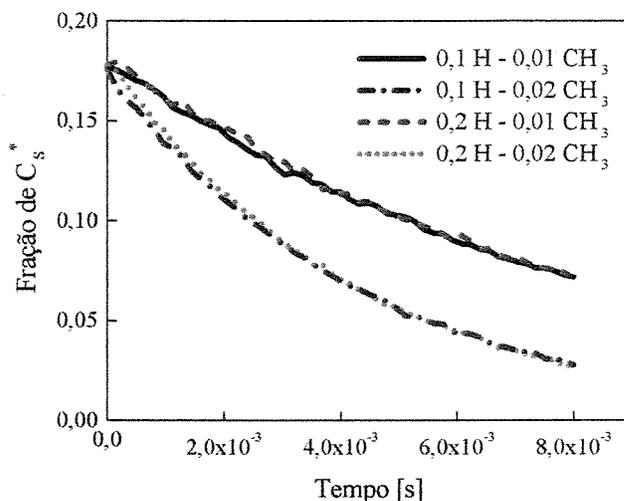


Figura 6.33b - Concentração superficial da espécie C_S^* em função do tempo e da concentração da fase gasosa.

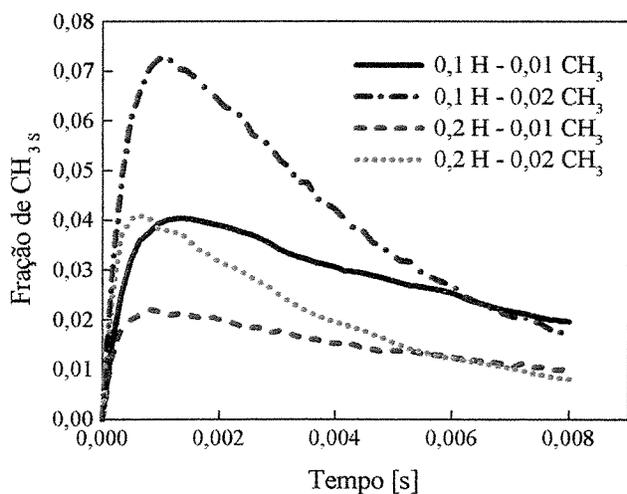


Figura 6.33c - Concentração superficial da espécie $CH_{3,S}$ em função do tempo e da concentração da fase gasosa.

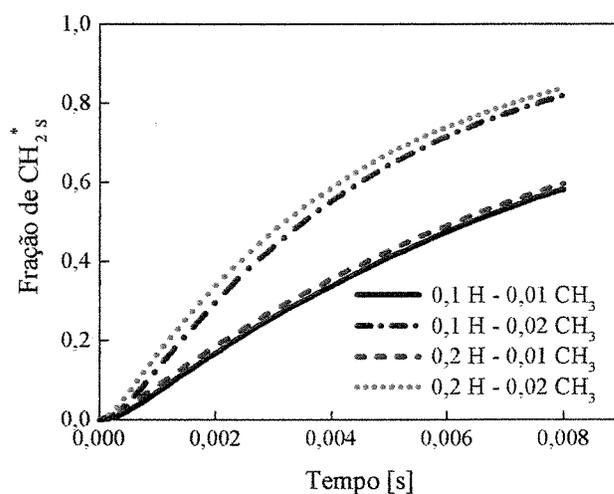


Figura 6.33d - Concentração superficial da espécie CH^*_{2S} em função do tempo e da concentração da fase gasosa.

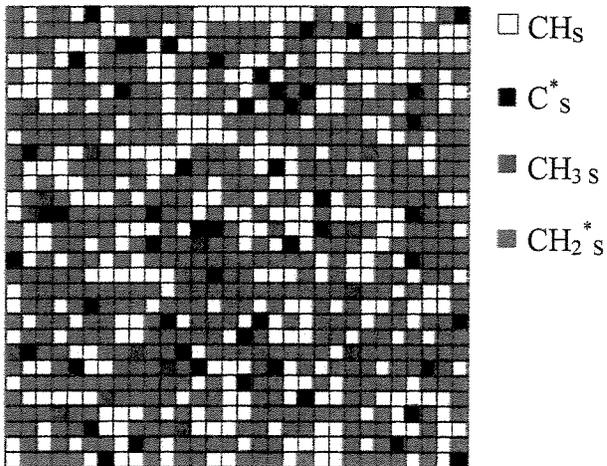


Figura 6.34a - Layout da distribuição das espécies presentes na superfície do substrato a 1240 K. Concentração inicial de 0,1 Torr de H e 0,01 Torr de CH₃.

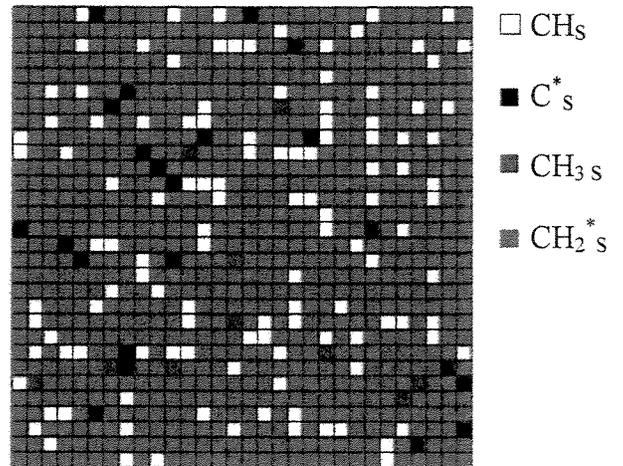


Figura 6.34b - Layout da distribuição das espécies presentes na superfície do substrato a 1240 K. Concentração inicial de 0,1 Torr de H e 0,02 Torr de CH₃.

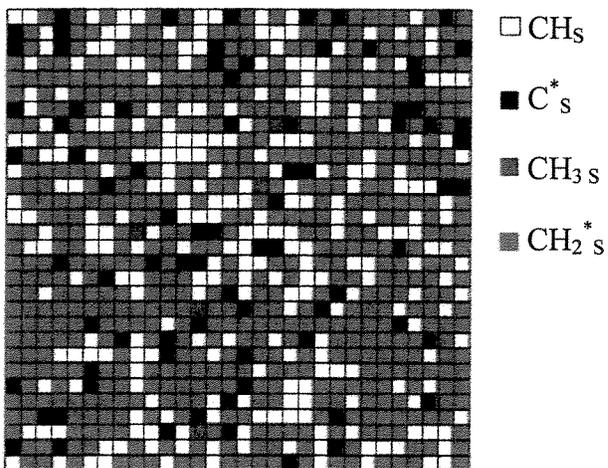


Figura 6.34a - Layout da distribuição das espécies presentes na superfície do substrato a 1240 K. Concentração inicial de 0,2 Torr de H e 0,01 Torr de CH₃.

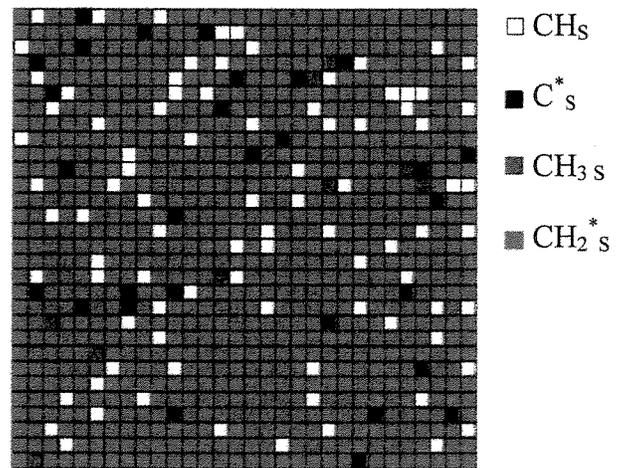


Figura 6.34b - Layout da distribuição das espécies presentes na superfície do substrato a 1240 K. Concentração inicial de 0,2 Torr de H e 0,02 Torr de CH₃.

Nas figuras 6.35a a 6.35d foi considerada uma redução de 10 vezes na concentração de H atômico na fase gasosa. Dessas simulações pode-se melhor observar a dependência da deposição das espécies superficiais com relação à concentração presente na fase gasosa.

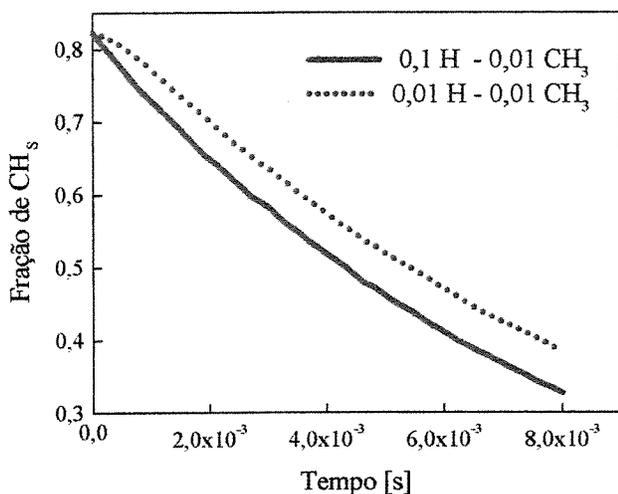


Figura 6.35a - Concentração superficial da espécie CH_s em função do tempo e da concentração da fase gasosa.

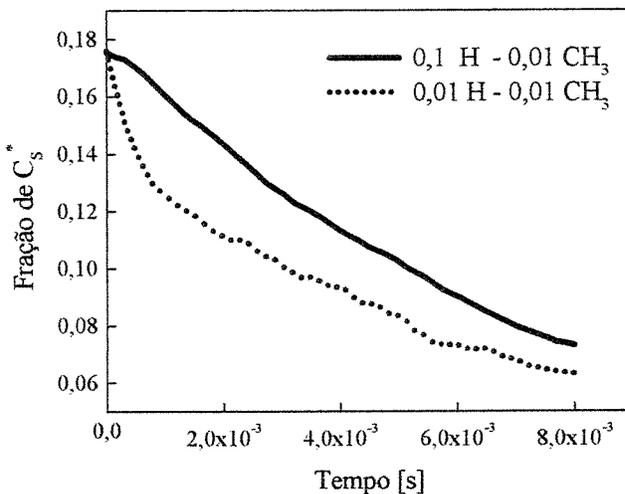


Figura 6.35b - Concentração superficial da espécie C_s^* em função do tempo e da concentração da fase gasosa.

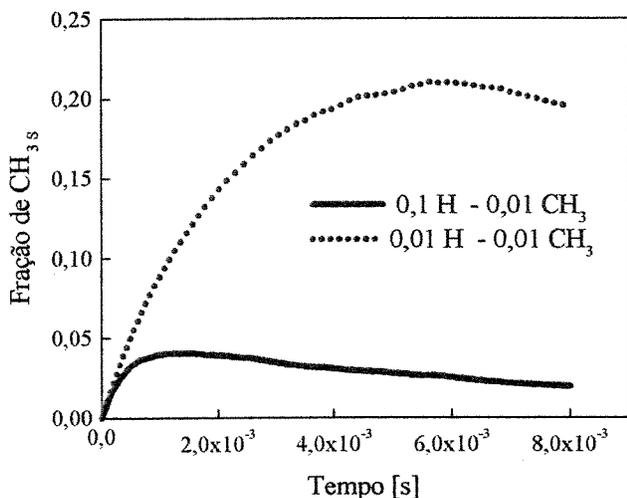


Figura 6.35c - Concentração superficial da espécie CH_3_s em função do tempo e da concentração da fase gasosa.

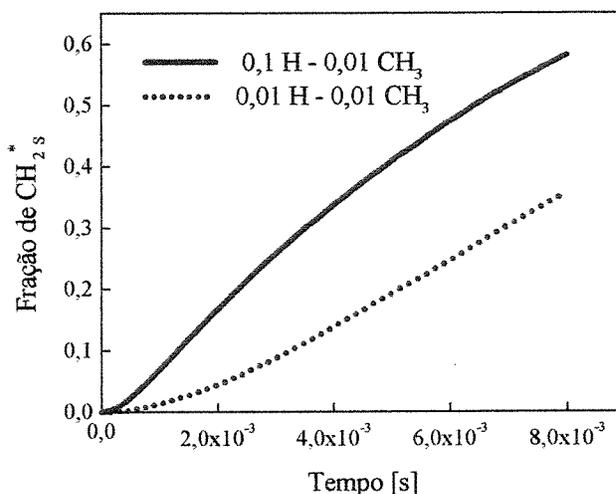


Figura 6.35d - Concentração superficial da espécie $CH_2_s^*$ em função do tempo e da concentração da fase gasosa.

Das figuras 6.32a e 6.32d pode ser verificado que a partir de uma determinada concentração de H atômico nas vizinhanças do substrato pouco se altera no perfil de concentração das espécies superficiais consideradas, com exceção para a espécie CH_3S que após sua deposição está sujeita a se transformar em CH_2^*S em função da frequência de colisão de H atômico. Por outro lado, comparando com uma concentração de H atômico *dez vezes* inferior, como mostra as figuras 6.35a a 6.35d, é certo que a influência do H atômico passa a ser significativa dentro de determinados valores.

6.7 - Considerações finais

Com base nos resultados obtidos pelo modelo *DSMC-REAÇÃO* em comparação com outros modelos de diferentes formas de solução matemática, verifica-se que o modelo desenvolvido é suficientemente adequado para a modelagem da atmosfera de um reator *HFCVD*, permitindo estabelecer diferentes formas de condições de contorno. No que se refere à interface atmosfera/superfície e mecanismo de deposição de diamante, embora o modelo não esteja ainda otimizado, permite estabelecer na forma atual, em função das velocidades de reação “ k ” ou dos coeficientes de probabilidade “ γ ”, relações importantes entre as taxas de colisões elásticas e reativas para as principais espécies precursoras para a deposição superficial, além de uma representação esquemática da superfície de deposição.

Quando comparado com os modelos matemáticos macroscópicos (baseados nas equações de *Navier-Stokes*) usados na simulação da fase gasosa e da interação gás/superfície (*Ruf et al, 1996, Coltrin et al, 1991, 1993 e Winters et al., 1994*), uma das vantagens do modelo desenvolvido é a apresentação das concentrações químicas na fase gasosa e a interação gás/superfície em função do tempo de operação, o que permite determinar a difusão das espécies e conseqüentemente o tempo de permanência dentro do sistema simulado, além de uma distribuição aleatória ou ordenada das espécies reativas e não reativas inicialmente presentes na superfície.

O modelo desenvolvido, na sua forma atual, apresenta um alto grau de complexidade mas trata-se ainda de uma primeira versão que pode e deve ser otimizada visando um tratamento mais

generalizado do fenômeno. Assim, como continuidade deste trabalho, pretende-se adaptar o modelo para o tratamento de casos bidimensionais, o que permitirá descrever o fluxo de moléculas no reator de forma mais realística sem o uso de fatores de correção. Seqüencialmente pretende-se ainda incluir reações entre as espécies na superfície, bem como adotar procedimentos que permitam descrever mais satisfatoriamente a superfície, como por exemplo o tratamento de regiões de dimero e vale.

7 Conclusões

Com base no método *DSMC* foi possível desenvolver o modelo *DSMC-REAÇÃO*, o qual possibilita a simulação da cinemática molecular em atmosferas reativas e a interação entre espécies gasosas e superficiais sob diferentes parâmetros de operação, considerando todo o processo de reação sob condições de não equilíbrio termoquímico. Através do modelo desenvolvido, é possível determinar para cada molécula simulada na fase gasosa, a sua posição, componentes de velocidade e espécie química. A partir da amostragem desses parâmetros microscópicos são obtidos os parâmetros macroscópicos do sistema, tais como temperatura, densidade e difusão. Com relação à superfície de tratamento, o modelo permite distribuir as espécies moleculares e detalhar a posição de cada molécula, reativa ou não, durante a interação gás/superfície e finalmente determinar a concentração das espécies superficiais.

A aplicação do modelo na simulação de condições típicas de operação de um reator *HFCVD*, apesar de não possuir uma interface gráfica, apresenta grande flexibilidade na incorporação de complexas condições de contorno, bem como de novas espécies e reações na fase gasosa e com menor grau para as reações de interação gás/superfície. Dessa forma, torna possível realizar simulações próximas das condições reais de operação de um reator *HFCVD*.

Da comparação entre o modelo *DSMC-REAÇÃO* desenvolvido com modelos mais simples (*zero-dimensional*) de diferentes formas de solução, foi observado nas simulações para a fase gasosa uma excelente concordância dos resultados. Quando comparado com modelos mais elaborados e específicos para simulações de processos de deposição de filmes de diamantes, o modelo desenvolvido apresentou uma concordância bastante razoável, considerando que parâmetros

específicos para as reações, tais como as constantes de velocidade de reação k_F e k_B , apresentam na literatura variações algumas vezes superiores a 100 %.

Os resultados obtidos a partir do modelo desenvolvido, aplicado à deposição de filmes finos de diamantes, permitem estabelecer que:

- Através do método usado é possível determinar ao longo da distância entre filamento e substrato a evolução das reações de formação e principalmente a difusão molecular em função do tempo para cada uma das espécies presentes dentro do sistema sob diferentes condições iniciais de operação de um reator *HFCVD*.
- É possível definir com alto grau de precisão a concentração das espécies muito próximas da superfície de crescimento, bem como as frequências de colisões entre as espécies mais relevantes e os interstícios presentes na superfície, visto que essa região apresenta uma maior densidade de espécies, principalmente as de maior massa molecular.

Das simulações realizadas pelo modelo, pode-se concluir:

- ❖ A concentração de H atômico introduzida inicialmente nas simulações contribui de forma significativa na formação e concentração das demais espécies. Nos casos de reatores *HFCVD*, onde a concentração de H atômico nas proximidades do filamento atinge valores de até 10 %, segundo a literatura pesquisada, espécies tais como: CH_4 , CH_3 e C_2H_2 , se apresentam altamente competitivas. Embora a quantidade da espécie CH_3 seja diretamente proporcional à quantidade de H atômico, a partir de concentrações superiores a 5 % de H atômico, inicia-se um acentuado decréscimo de CH_3 e ascensão da espécie C_2H_2 . Supondo casos de reatores altamente energéticos com concentrações de H atômico superiores a 30 %, o C passa a ser a espécie dominante.
- ❖ Devido à estagnação do fluxo e da menor temperatura nas proximidades da superfície de crescimento do filme, espécies com maiores massas moleculares apresentam concentrações superiores quando comparadas com outras regiões. O acréscimo da espécie CH_4 nessa região, além do exposto anteriormente, também é devido à diminuição do valor de k_F em função dessa menor temperatura.

- ❖ Considerando as condições de contorno testadas: 0 %, 1 %, 2 % e 5 %, é possível observar que o aumento na velocidade de fluxo leva a uma maior concentração na fase gasosa das espécies H e CH_3 , o que implicaria em um aumento da taxa de crescimento de diamante, uma vez que essas espécies seriam as principais responsáveis pela incorporação de carbono na estrutura do diamante.

Sugestões para futuros trabalhos

1. Desenvolvimento de uma interface mais amigável para introdução dos parâmetros de processo através de um programa de visualização.
2. Maior adequação das reações de dissociação e recombinação na fase gasosa, principalmente no que se refere à seção de reação envolvendo três corpos.
3. Definição mais detalhada da superfície, por exemplo através da distribuição adequada de regiões de dímeros, vales ou relevos, bem como a introdução de reações entre espécies superficiais.
4. Desenvolvimento de um sistema bidimensional, com uma adequada modelagem física do reator, com dimensões bem definidas para o filamento e substrato, assim como posições de entrada e saída das moléculas, para tornar possível descrever condições de contorno mais realísticas sem o uso de parâmetros corretivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABE, Y.; MAIZZA, G.; SONE, N.; ISHIZUKA, M.; SUZUKI, T. and NAGASAKA, Y. - Development of High Gravity CVD. Conference: 48th International Astronautical Congress, 6-10 oct., p. 1-9, Italy, 1997.
2. AKIYAMA, Y.; MATSUMURA, S. and IMAISHI, N. - Shape of Film Grow on Microsize Trenches and Holes by Chemical Vapor Deposition: 3-Dimensional Monte Carlo Simulation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 34, n. 11, p. 6171-6177, 1995.
3. ALDER, B.J. and WAINWRIGHT, T. - Phase Transition for a Hard Sphere System. *Proceedings of the international Symposium on Transport Processes in Statistical Mechanics*, Interscience, New York, p.97, 1957.
4. ALEXANDER, F.J.; GARCIA, A.L. and ALDER, B.J. - A Consistent Boltzmann Algorithm *Physical Review Letters*, v. 74, n. 26, p. 5212-5215, 1995.
5. ALEXANDER, F.J.; GARCIA, A.L. and ALDER, B.J. - Cell Size Dependence of Transport Coefficients in Stochastic Particle Algorithms. url <http://77fire.sjsu.edu/~agarcia/CUBA_tr/CUBA_tr.html>, 1997.
6. ALEXANDER, F.J.; GARCIA, A.L. and ALDER, B.J. - The Consistent Boltzmann Algorithm for the Van Der Waals Equation of State. *Physica A*, v. 240 p. 196-201, 1997.
7. ANDERSEN, H.C. - Molecular Dynamics Simulations at Constante Pressure and/or temperature. *Journal Chemical Physics*, v. 74, n. 4, p. 2384-2393, 1980.
8. ANGUS, J.C.; WANG, Y and SUNKARA, M. - Metastable Growth of Diamond and Diamond-Like Phases. *Annual Reviews Materials Science*, v. 21, p. 221-248, 1991.
9. ASMANN, M.; HEBERLEIN, J. and PFERNDER, E. - Review of Diamond CVD Utilizing Halogenated Precursors. *Diamond and Related Materials*, v. 8, n. 1, p. 1-16, 1999.
10. BARAS, F. and MANSOUR, M.M. - Microscopic Simulations of Chemical Instabilities. *Adv. Chem. Phys.*, v. 100, p. 393-474, 1997.
11. BARAS, F.; MANSOUR, M.M. and GARCIA, A.L. - Microscopic Simulation of Dilute Gases with Adjustable Transport Coefficients, *Physical Review E*, v. 49, n. 4, p. 3512-3515, 1994.

12. BEHRENDT, F.; DEUTSCHMANN, O.; RUF, B. and WARNATZ, J. - Numerical Study of Apparent Activation Energies of Diamond Growth Rates in Hot Filament Chemical Vapor Deposition Systems. *Journal Vacuum Science Technology A*, v. 14, n. 3, p. 1604-1608, 1996.
13. BIRD, G.A. - Direct Simulation and the Boltzmann Equation. *The Physics of Fluids* v. 13, n. 11, p. 2676-2681, 1970.
14. BIRD, G.A. - *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Published in the USA by Oxford University Press Inc., New York, 1994.
15. BIRD, G.A. - Monte Carlo Simulation in an Engineering Context. *Progress Astronautics Aerospace*, v. 74, p. 239-255, 1981.
16. BIRD, G.A. - Recent Advances and Current Challenges for DSMC. *Computers Mathematics Applications*, v. 35, n. 1-2, p. 1-14, 1998.
17. BOROWKO, M.; JARONIEC, M. and RUDZINSKI, W. - The Adsorbate - Adsorbate Association Model in Mixed Gas Adsorption on Homogeneous Solid Surfaces. *Thin Solid Films*, v. 69, p. 369-378, 1980.
18. BOWMAN, C.T. - GRI-Mech 2.11, Gas Research Institute, Chicago, url: http://euler.Berkeley.EDU/gri_mech/data/rxn_table.html, 1997.
19. BOYD, I.D. - Conservative Species Weighting Scheme for the Direct Simulation Monte Carlo. *Journal of Thermophysics Heat Transfer*, v. 10, n. 4, p. 579-585, 1996.
20. BOZZINI, B.; CAVALLOTTI, P.L.; NOBILI, L. and BONOARDI, M. - Problemi Chimico-Fisico nei Trattamenti Termici. 13° Convegno Nazionale Trattamenti Termici. Salsomaggiore - Palazzo dei Congressi, Italia. p. 123-138, Nov., 1991.
21. BRANDINO, M.A. - Sviluppo di Tecniche di Simulazione Micro e Mesoscopiche per lo studio e la Progettazione dei Materiali. Tesi di Laurea, Politecnico di Torino, Italia, 1997.
22. CHEN, K.; CHUANG, M.; PENNEY, C.M. and BANHOLZER, W.F. - Temperature and Concentration Distribution of H₂ and H Atoms in Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Diamond. *Journal Applied Physics*, v. 71, n. 3, p. 1485-1493, 1992.
23. CHU, C.J.; HAUGE, R.H.; MARGRAVE, J.L. and D'EVERLYN, M.P. - Growth Kinetics of (100), (110) and (111) Homoepitaxial Diamond Films. *Applied Physical Letters*, v. 61, p. 1393, 1992.

24. CICCOTTI, G.; FRENKEL, D. and McDONALD, I.R. - Simulation of Liquids and Solids - Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics. North-Holland Physics Publishing, 1987.
25. COLLINS, F.G. and KNOX, E.C. - Determination of Wall Boundary Conditions for High-Speed-Ratio Direct Simulation Monte Carlo. Journal of Spacecraft and Rockets, v. 31, n. 6, 965-970, 1994.
26. COLTRIN, M.E. and DANDY, D.S. - Analysis of Diamond Growth in Subatmospheric dc Plasma-Gun Reactors. Journal of Applied Physics, v. 74, n. 9, p. 5802-5821, 1993.
27. COLTRIN, M.E. and MOFFAT, H.K. - Surftherm: A Program Analyze Thermochemical and Kinetic Data in Gas-Phase and Surface Chemical Reaction Mechanisms. Sandia National Laboratories, SAND94-0219, p. 3-49, 1994.
28. COLTRIN, M.E.; KEE, R.J. and RUPLEY, F.M. - Surface Chemkin: A General Formalism and Software for Analysing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Gas-Surface Interface, International Journal of Chemical Kinetics, v. 23, p. 1111-1128, 1991.
29. CONNELL, L.L.; FLEMING, J.W.; CHU, H.N.; VESTYCK, J.D.; JENSEN, E. and BUTLER, J.E. - Spatially Resolved Atomic Hydrogen Concentrations and Molecular Hydrogen Temperature Profiles in the Chemical Vapor Deposition of Diamond. Journal Applied Physics, v. 78, n. 6, 1995.
30. CORAT, Evaldo José. - *Técnicas ópticas não lineares de diagnostico aplicadas ao estudo de crescimento de filmes de diamante*. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil, 1993. Tese de Doutorado.
31. CORAT, E.J. and GOODWIN, D.G. - Temperature Dependence of Species Concentrations Near the Substrate During Diamond Chemical Vapor Deposition. Journal Applied Physical Letters, v. 74, n. 3, p. 2021-2029, 1993.
32. CZARNIECKI, J. and JARONIEC, M. - A Stochastic Approach to the Kinetics of Adsorption from Binary Gas Mixtures on Homogeneous Solid Surfaces. Thin Solid Films, v. 75, L11-L14, 1981.
33. CZARNIECKI, J. and JARONIEC, M. - Mass Transfer Kinetics of Mixed Gas Adsorption in Porous Media. Thin Solid Films, v. 75, p. 347-353, 1981.
34. CZARNIECKI, J. and JARONIEC, M. - Stochastic Modelling of Adsorption Kinetics on Solid Surfaces. Thin Solid Films, v. 94, p. 365-371, 1982.

35. CZARNIECKI, J. and JARONIEC, M. - Studies of Adsorption Kinetics by Means of the Stochastic Numerical Simulation. Surface Science Reports, North-Holland, Amsterdam, v. 3, p. 301-354, 1983.
36. DANDY, D.S. and COLTRIN, M. E. - Relationship Between Diamond Growth Rate and Hydrocarbon Injector Location in Direct-Current Arcjet Reactors. Applied Physical Letters, v. 66, n. 3, p. 391-393, 1995.
37. DAWNKASKI, E.J.; SRIVASTAVA, D. and GARRISON, B.J. - Growth of Diamond Films on a Diamond {001}(2x1):H Surface by Time Dependent Monte Carlo. Journal Chemical Physics, v. 104, n. 15, p. 5997-6008, 1996.
38. DAWNKASKI, E.J.; SRIVASTAVA, D. and GARRISON, B.J. - Time dependent Monte Carlo Simulation of H reactions on the Diamond {001}(2x1) Surface under Chemical Vapor Deposition Conditions. Journal Chemical Physics, v. 102, n. 23, p. 9401-9411, 1995.
39. DUMONT, M. and DUFOUR, P. - Monte Carlo Simulation of Surface Reactions. Computer Physics Communications, v. 41, p. 1-19, 1986.
40. FRANKS, S. - Structure and Properties of Diamond. url: <<http://www.u.arizona.edu/~franks/synthesis.htm>>, 1997.
41. FRENKLACH, M. - Monte Carlo Simulation of Diamond Growth by Methyl and Acetylene Reactions. Journal Chemical Physics, v. 97, n. 8, p. 5794-5802, 1992.
42. FRENKLACH, M. - The Role of Hydrogen in Vapor Deposition of Diamond. Journal Applied Physics, v. 65, n. 12, p. 5142-5149, 1989.
43. FRENKLACH, M. and WANG, H. - Detailed Surface and Gas-Phase Chemical Kinetics of Diamond Deposition. Physical Review B, v. 43, n. 2, p. 1521-1545, 1991.
44. GARCIA, A.L. - Numerical Methods for Physics. Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ, 1994.
45. GARCIA, A.L.; ALEXANDER, F.J. and ALDER, B.J. - A Particle Method with Adjustable Transport Properties - The Generalized Consistent Boltzmann Algorithm. url: <http://fire.sjsu.edu/~agarcia/CUBA_tr/CUBA_tr.html>, 1996.
46. GARRISON, B.J. - Molecular Dynamics Simulations of Surface Chemical Reactions. Chemical Society Reviews, v. 21, n. 3, p. 155-162, 1992.
47. GARRISON, B.J. and SRIVASTAVA, D. - Potential Energy Surfaces for Chemical Reactions at Solid Surfaces. Annual Review of Physical Chemistry, v. 46, n. 373, p. 373-394, 1995.

48. GARRISON, B.J.; DAWNKASKI, E.J.; SRIVASTAVA, D. and BRENNER, D.W. - Molecular Dynamics Simulation of Dimer Opening on Diamond {001}(2x1) Surface. *Science*, v. 255, n. 5046, p. 835-838, 1992.
49. GARRISON, B.J.; KODALI, P.B.S. and SRIVASTAVA, D. - Modeling of Surface Processes as Exemplified by Hydrocarbon Reactions. *Chemical Reviews*, v. 96, p. 1327-1341, 1996.
50. GILLESPIE, D.T. - A General Method for Numerically Simulating the Stochastic Time Evolution of Coupled Chemical Reactions *Journal of Computational Physics* v. 22, p. 403-434, 1976.
51. GODDINGTON, P. - Monte Carlo Simulation for Statistical Physics. [url<http://npac.syr.edu/users/gcf/cps713montecarlo>](http://npac.syr.edu/users/gcf/cps713montecarlo), 1997.
52. GOODWIN, D.G. and GAVILLET, G.G. - A Computation Model for the Hot-Filament Diamond Growth Environment. *Workshop on Diamond Thin Films*, p. 785, 1991.
53. HARRIS, S. J. and WEINER, A.M. - Reaction Kinetics on Diamond: Measurement of H atom destruction rates. *Journal Applied Physics*, v. 74, n. 2, p. 1022-1026, 1993.
54. HARRIS, S.J. - Gas-Phase Kinetics During Diamond Growth: CH₄ As-Growth Species. *Journal Applied Physics*, v. 65, n. 8, p. 3044-3049, 1989.
55. HARRIS, S.J. - Mechanism for Diamond Growth from Methyl Radicals. *Applied Physical Letters*, v. 56, p. 2298-2300, 1990.
56. HARRIS, S.J. and BELTON, D.N. - Thermochemical Kinetics of a Proposed Mechanism for Diamond Growth from Acetylene. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 10, p. 2615-2618, 1991.
57. HARRIS, S.J. and GOODWIN, D.G. - Growth on the Reconstructed Diamond (100) Surface. *Journal Physical Chemistry*, v. 97, n. 1, p. 23-28, 1993.
58. HARRIS, S.J. and WEINER, A.M. - Filament-Assisted Diamond Growth Kinetics. *Journal Applied Physics*, v. 70, n. 3, p. 1385-1391, 1991.
59. HARRIS, S.J. and WEINER, A.M. - Methyl Radical and H-atom Concentrations During Diamond Growth. *Journal Applied Physics*, v. 67, n. 10, p. 6520-6527, 1990.
60. HARRIS, S.J.; WEINER, A.M. and PERRY, T.A. - Measurement of Stable Species Present During Filament Assisted Diamond Growth. *Journal Applied Physical Letters*, v. 53, p. 1605-1607, 1988.

61. HASSAN, H.A. and HASH, D.B. - A Generalized Hard-Sphere Model for Monte Carlo Simulation. *Physics Fluids*, v. A5, n. 3, p. 738-744.
62. HSU, W.L. - Gas-Phase Kinetics During Microwave Plasma-Assisted Diamond Deposition: Is the Hydrocarbon Product Distribution Dictated by Neutral-Neutral Interactions. *Journal Applied Physics*, v. 72, n. 7, p. 3102-3109, 1992.
63. HSU, W.L. - Mole Fractions of H, CH₃, and other Species During Filament-Assisted Diamond Growth. *Journal Applied Physical Letters*, v. 59, n. 12, p. 1427-1429, 1991.
64. HUANG, D. and FRENKLACH, M. - Energetics of Surface Reactions on (100) Diamond Plane. *Journal Physical Chemistry*, v. 96, p. 1868-1875, 1992.
65. IKEGAWA, M. and KOBAYASHI, J. - Development of a Rarefied Gas Flow Simulator Using the Direct-Simulation Monte Carlo Method (2-D Flow Analysis with the Pressure Conditions Given at the Upstream and Downstream Boundaries). *JSME International Journal*, series II, v. 33, n. 3, p. 463-467, 1990.
66. JANSEN, A.P.J. - Monte Carlo Simulations of Chemical Reactions on a Surface with Time-Dependent Reaction-Rate Constants. *Computer Physics Communications*, v. 86, p. 1-12, 1995.
67. JARONIEC, M. and DERYLO, A. - Prediction of the Composition of a Multicomponent Surface Phas by Means of Adsorption Data of Single Gases - *Thin Solid Films*, v. 69, L25-L27, 1980.
68. KONDOH, E.; TANAKA, K. and OHTA, T. - Reactive-Flow Simulation of the Hot-Filament Chemical-Vapor Deposition of Diamond. *Journal Applied Physics*, v. 74, n. 7, p. 4513-4520, 1993.
69. KOURA, K. - Direct Simulation of Vortex Shedding in Dilute Gas Flows Past an Inclined Flat Plate. *Physics Fluids*, v. A2, n. 2, p. 209-213, 1990.
70. KOURA, K. and MATSUMORO, H. - Variable Soft Sphere Molecular Model for Inverse-Power-Law or Lennard-Jones Potential. *Physics Fluids A*, v. 3, p. 2459-2465, 1991.
71. KOURA, K. and MATSUMOTO, H. - Variable Soft Molecular Model for Air Species. *Physics Fluids A*, v. 4, n. 5, p. 1083-1085, 1992.
72. KRASNOPEROV, L.N.; KALINOVSKI, I.J.; CHE, H.N. and GUTMAN, D. - Heterogeneous Reactions of H Atoms and CH₃ Radicals with a Diamond Surface in the 300-1133 K Temperature Range. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 45, p. 11787-11796, 1993.
73. LETTINGTON, A. and STEEDS, J.W. - *Thin Film Diamond*. Published by Chapman & Hall for The Royal Society, Great Britain, 1994.

74. LINDSTAM, M.; BOMAN, M. and CARLOSSON, J.O. - Area Selective Laser Chemical Vapor Deposition of Diamond and Graphite. *Applied Surface Science*, v. 109-110, p. 462-466, 1997.
75. MAIZZA, G.; AMSTALDEN, J. and SCAVINO, G. - Simulation of a Multi-Step Boost-Diffusion Carburizing Process. The 4th european conference on advanced materials and process. Padua/Venice, Italy, p. 457-461, Set., 1995.
76. MANKELEVICH, Y.A.; RAKHIMOV, A.T. and SUETIN, N.V. - Two-Dimensional Model of Reactive Gas Flow in a Diamond Film CVD Reactor. *Diamond and Related Materials*, v. 4, p. 1065-1068, 1995.
77. MANKELEVICH, Y.A.; RAKHIMOV, A.T.; SUETIN, N.V. and KOSTYUK, S.V. - Diamond Growth Enhancement in DC Discharge CVD Reactors. Effects of Noble Gas Addition and Pulsed Mode Application. *Diamond and Related Materials*, v. 5, p. 964-967, 1996.
78. MASI, M.; CAVALLOTTI, C. and CARRA, S. - Different Approaches for Methane Plasmas Modeling. Politecnico di Milano (publicação interna), p. 1-31, 1998.
79. MASI, M.; CAVALLOTTI, C. and CARRA, S. - Simulation of Diamond-Like Carbon Deposition in PECVD Reactors. Politecnico di Milano (publicação interna), p. 1-8, 1998.
80. MATSUMOTO, S.; KAMO, M.; SATO, Y. and SETAKA, N. - Diamond Synthesis from Gas-Phase in Microwave Plasma. *Journal of Crystal Growth*, v. 62, n. 3, p. 642-644, 1983.
81. MATSUMOTO, S; SATO, Y, and SETAKA, N. - Effect of the Preceding Heat-Treatment on Hydrogen Chemisorption of Diamond Powders. *Carbon*, v. 19, n. 3, p. 232-234, 1981.
82. MATSUMOTO, S; SATO, Y; KAMO, M. and SETAKA, N. - Vapor-Deposition of Diamond Particles from Methane. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, v. 21, n. 4, p. L183-L185, 1982.
83. MATSUMOTO, S; SATO, Y; TSUTSUMI, M. and SETAKA, N. - Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas. *Journal of Materials Science*, v. 17, n. 11, p. 3106-3112, 1982.
84. MAY, P.W. - CVD Diamond : A New Technology for the Future. <http://www.me.berkeley.edu/diamond/submissions/diam_review/review.htm>, 1997.
85. McMASTER, C.; HSU, L.; COLTRIN, M.E and DANDY, D.S. - Experimental Measurements and Numerical Simulations of the Gas Composition in a Hot Filament Assisted Diamond Chemical-Vapour-Deposition Reactor. *Journal of Applied Physics*, v. 76, n. 11, p. 7567-7577, 1994.

86. McMASTER, C.; HSU, L.; COLTRIN, M.E.; DANDY, D.S. and FOX, C. - Dependence of the Gas Composition in a Microwave Plasma Assisted Diamond Chemical Vapour Deposition Reactor on the Inlet Carbon Source. *Diamond and Related Materials*, v. 4, p. 1000-1008, 1995.
87. MEEKS, E.; KEE, R.J.; DANDY, D.S. and COLTRIN, E.M. - Computational Simulation of Diamond Chemical Vapor Deposition in Premixed C₂H₂/O₂/H₂ and CH₄/O₂ - Strained Flames. *Combustion and Flame*, v. 92, p. 144-160, 1993.
88. MEIBURG, E. - Comparison of the Molecular Dynamics Method and the Direct Simulation Monte Carlo Technique for Around Simple Geometries. *Phys. Fluids*, v. 29, n. 10, p. 31063113, 1986.
89. MERCIER, J.; BONNOT, A.M.; CAIGNOL, E. and GHEERAERT, E. - Investigations on Growth Mechanism of Diamond Thin Films by Hot Filament Assisted CVD. *Diamond and Diamond Like Films Coatings*, 1991.
90. METROPOLIS, N. ; ROSENBLUTH, A.W.; ROSENBLUTH, M.N. and TELLER, A.H. - Equation of State Calculation by Fast Computing Machines. *Journal of Chemical Physical*, v.21. n. 6, p.1087-1092, 1953.
91. MOROKOFF, W.J. and KERSCH, A. - A Comparison of Scattering Angle Models. *Computers Mathematics Applied*, v. 35, n. 1-2, p. 155-164, 1998.
92. MORRIS, D.L.; HANNON, L. and GARCIA, A.L. - Slip Length in a Dilute Gas, *Physical Review A*, v. 46, n. 8, p. 5279-5281, 1992.
93. NANBU, K - Variable Hard-Sphere Model for Gas Mixture. *Journal Physics Society of Japan*, v. 59, n.12, p. 4331, 1990.
94. ORAN, E.S.; OH, C.K. and CYBYK, B.Z. - Direct Simulation Monte Carlo: Recent Advances and Applications. *Annual Review Fluid Mechanics*, v.30, p.403-441, 1998.
95. POPOVICI, G. and BIGELOW, L.K. - *Draft to appear in: "Handbook of Industrial Diamond and Diamond Films"*. Edited by M. Preias, 1997.
96. RAIC, K.T. - Numerical Treatment of Plasma Carburizing Process. *Surface and Coatings Technology*. v. 92, p. 22-28, 1997.
97. REIF, F. - *Fisica Statistica, La Fisica di Berkeley*. Zanichelli Bologna, v. 5, p. 245-264, 1984.
98. RUF, B.; BEHRENDT, F.; DEUTSCHMANN, O. and WARNATZ, J. - Simulation of Reactive Flow in Filament-Assisted Diamond Growth Including Hydrogen Surface Chemistry. *Journal Physical Chemistry*, v. 79, n. 9, p. 7256-7263, 1996.

99. RUF, B.; BEHRENDT, F.; DEUTSCHMANN, O. and WARNATZ, J. - Simulation of Homoepitaxial Growth on the Diamond (100) Surface Using Detailed Reaction Mechanisms. *Surface Science*, 352-354, p. 602-606, 1996.
100. SCHAFER, L.; KLAGES, C.P.; MEIER, U. and KOHSE-HOINGHUS, K. - Atomic Hydrogen Concentration Profiles at Filaments Used for Chemical Vapor Deposition of Diamond. *Applied Physical Letters*, v. 58, n. 6, p. 571-573, 1991.
101. SHUFFLEBOTHAM, P.K.; BARTEL, T.J. and BERNEY, B. - Experimental Validation of a Direct Simulation by Monte Carlo Molecular Gas Flow Model. *Journal Vacuum Science Technology B*, v. 13, n. 4, p. 1862-1867, 1995.
102. SKOKOV, S.; WEINER, B. and FRENKLACH, M. - Chemistry of Acetylene on Diamond (100) Surfaces. *Journal Physical Chemistry*, v. 99, n. 15, p. 5616-5625, 1995.
103. SKOKOV, S.; WEINER, B. and FRENKLACH, M. - Elementary Reaction Mechanism for Growth of Diamond (100) Surfaces from Methyl Radicals. *Journal Physical Chemistry*, v. 98, n. 28, p. 7073-7082, 1994.
104. SKOKOV, S.; WEINER, B. and FRENKLACH, M. - Elementary Reaction Mechanism of Diamond Growth from Acetylene. *Journal Physical Chemistry*, v. 98, p. 8-11, 1994.
105. SOHN, H.Y. and ABOUKHESHEM, M.B. - Gas-Solid Reaction-Rate Enhancement by Pressure Cycling. *Metallurgical Transactions B*, v. 23, p. 285-294, 1992.
106. SPEAR, K.E. - Diamond : Ceramic Coating of the Future. *Journal American Ceramic Society*, v. 72, p. 171-191.
107. SUZUKI, K.; SAWABE, A. and INUZUKA, T. - Characterizations of the DC Discharge Plasma During Chemical Vapor Deposition For Diamond Growth. *Applied Physical Letters*, v. 53, n. 19, p. 1818-1819, 1988.
108. SUZUKI, K.; SAWABE, A. and INUZUKA, T. - Growth of Diamond Thin Films by DC Plasma Chemical Vapor Deposition and Characteristics of the Plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 29, n. 1, p. 153-157, 1990.
109. TANAKA, T.; YONEMURA, S.; KIRIBAYASHI, K. and TSUJI, Y. - Cluster Formation and Particle-Induced Instability in Gas-Solid Flow Predicted by the DSMC Method, *JSME International Journal, Series B*, v. 39, n. 2, p. 239-245, 1996.

110. THÉVENIN, D.; BEHRENDT, F.; MAAS, U.; PRZYWARA, B. and WARNATZ, J. - Development of a Parallel Direct Simulation Code to Investigate Reactive Flows. *Computers and Fluids*, v. 25, n. 5, p. 485-496, 1996.
111. TRAVA-AIROLDI, V.J.; NOBREGA, B.N.; CORAT, E.J.; BOSCO, E. DEL; LEITE, N.F. AND BARANAUSKAS, V. - Low Temperature Chemical Vapour Deposition of Diamond on Tungsten Carbides Using CF₄ Gas Doping For Machine Tool Applications. *Vacuum*, v. 46, n. 1, p. 5-8, 1995.
112. TSUDA, M.; NAKAJIMA, M. and OIKAWA, S. - Epitaxial Growth mechanism of Diamond Crystal in CH₄-H₂ Plasma. *Journal American Chemical Society*, v. 108, p. 5780-5783, 1986.
113. VALONE, S.M. - Barriers to the Nucleation of a Methyl Groups on the Diamond (111) Surface. *Processing Science of Advanced Ceramics*, Materials Research Society, p. 227-234, 1989.
114. VAN DER EERDEN, J.P.; STAIKOV, G., KASHCHIEV, D.; LORENZ, W.J. and BUDEVISK, E. - Mean Field Theory and Monte Carlo Simulation of Multisite Adsorption. *Surface Science*, v. 82, pp. 364-382, 1979.
115. WARNATZ, J., *Rate coefficients in the C/H/O system Combustion Chemistry*, (ed. W.C. Gardiner, Jr.) Springer-Verlag, NY, p. 197, 1984.
116. WARNATZ, J.; ALLENDORF, M.D.; KEE, R.J. and COLTRIN, M.E. - A Model of Elementary Chemistry and Fluid Mechanics in the Combustion of Hydrogen on Platinum Surfaces. *Combustion and Flame*, v. 96, p. 393-406, 1994.
117. WESTBROOK, C.K.; WARNATZ, J. and PITZ, W.J. - Twenty-second International Symposium on Combustion. The Combustion Institute, p. 893, 1989.
118. WILLAUER, D.L. and VARGHESE, P.L. - Direct Simulation of Rotational Relaxation Using State-to-State Cross Sections. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, v. 7, n. 1, p. 1993.
119. WINTERS, H.F.; SEKI, H.; RYE, R.R. and COLTRIN, M.E. - Interaction of Hydrogen, Methane, Ethylene and Cyclopentane with Hot Tungsten: Implications for the Growth of Diamond Films. *Journal Applied Physics*, v. 76, n. 2, p. 1228-1243, 1994.
120. YARBROUGH, W.A. and MESSIER, R. - Current Issue and Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond. *Science*, v. 247, p. 688-696, 1990.

121. YOUNG, T.R. and BORIS, J.P. - A Numerical Technique for Solving Stiff Ordinary Differential Equations Associated with the Chemical Kinetics of Reactive-Flow Problems. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 81, n. 25, p. 2424-2427, 1977.
122. Young, R.B. and Mehl, M. - Carbon and Related Structures, url <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/carbon.html>>, 1999.
123. ZHAO, X.G.; CARMER, C.S.; WEINER, B. and FRENKLACH, M. - Molecular Dynamics with the AM1 Potential: Reactions on Diamond Surfaces. *Journal Physical Chemistry*, v. 97, p. 1639-1648, 1993.
124. ZHOU, Y. and NORTH, T.H. - Kinetics Modelling of Diffusion-Controlled, Two-Phase Moving Interface Problems. *Modelling Simulation Materials Science. Eng.*, v. 1, p. 505-516, 1993.