



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-13834-TDI/1057

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DO HIDROGÊNIO ATÔMICO NO
FILAMENTO DO REATOR HFCVD**

Viviane Ribeiro de Siqueira

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Jerônimo dos Santos Travelho e Maurício Ribeiro Baldan, aprovada em 28 de fevereiro de 2005.

INPE
São José dos Campos
2006

620.1

Siqueira, V. R.

Estudo da Formação do Hidrogênio Atômico no
Filamento do Reator HFCVD / Viviane Ribeiro de Siqueira.
– São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas
Espaciais (INPE), 2005.

91 p. ; - (INPE-13834-TDI/1057)

1.Diamante. 2.Deposição Química a Vapor. 3.Filamento
Quente. 4.Hidrogênio Atômico. 5. Simulação. I. Título

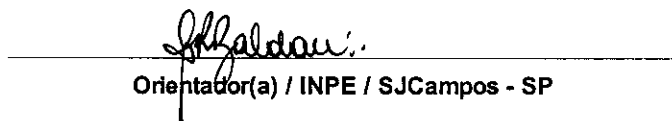
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Vladimir Jesus Trava Airoldi



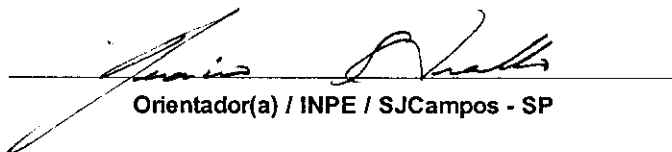
Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



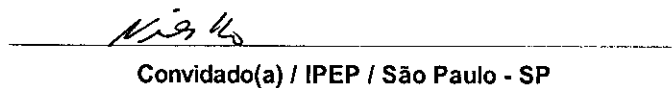
Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Jerônimo dos Santos Travelho



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Nelson Pereira Filho



Convidado(a) / IPEP / São Paulo - SP

Aluno (a): Viviane Ribeiro de Siqueira

São José dos Campos, 28 de fevereiro de 2005

Quantas Vezes
*Quantas vezes nós pensamos em desistir,
deixar de lado, o ideal e os sonhos;
Quantas vezes batemos em retirada,
com o coração amargurado pela injustiça;
Quantas vezes sentimos o peso da responsabilidade,
sem ter com quem dividir;
Quantas vezes sentimos solidão,
mesmo cercados de pessoas;
Quantas vezes falamos, sem sermos notados;
Quantas vezes lutamos por uma causa perdida;
Quantas vezes voltamos para casa
com a sensação de derrota;
Quantas vezes aquela lágrima, teima em cair,
justamente na hora em que precisamos
parecer fortes;
Quantas vezes pedimos a Deus
um pouco de força,
um pouco de luz;
E a resposta vem, seja lá como for,
um sorriso, um olhar cúmplice,
um cartãozinho, um bilhete, um gesto de amor;
E a gente insiste;
Insiste em prosseguir, em acreditar,
em transformar, em dividir,
em estar, em ser;
E Deus insiste em nos abençoar,
em nos mostrar o caminho:
Aquele mais difícil,
Mais complicado, mais bonito.
E a gente insiste em seguir,
porque tem uma missão...
SER FELIZ!!!*

(Autor desconhecido)

*Dedico este trabalho
ao Alisson,
a meus pais,
Benê e Siqueira,
e a meus irmãos,
Camilo e Alessandra.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, sendo minha fortaleza, meu refúgio, meu incentivo, minha força e minha luz.

Aos meus orientadores, Dr. Jerônimo Santos Travelho e Dr. Mauricio Ribeiro Baldan, pela valiosa orientação e todo apoio oferecido para a realização deste trabalho. Não poderia deixar de salientar e agradecer toda atenção, paciência e disponibilidade. Pelo incentivo dado a cada dia, ajudando-me a superar meus próprios limites.

A meus pais, Benê e Siqueira, pelo amor, paciência, incentivo, dedicação e apoio, ajudando-me enfrentar os desafios e a realizar meus sonhos.

A meus irmãos, Alessandra e Camilo, por fazerem meus dias mais alegres.

Ao Alisson, pelo companheirismo, amor e muita paciência demonstrados durante todos estes anos. Pela força e incentivo que me ajudaram a concluir mais uma etapa da minha vida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Aos professores do INPE pelo conhecimento e incentivo compartilhados.

A todos os amigos do INPE. Agradeço pelos momentos alegres, pela ajuda e incentivo.

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse concluído, até mesmo por um simples sorriso ou um gesto de amizade.

RESUMO

A complexidade do entendimento no processo de deposição de diamantes HFCVD é causada pela interdependência de quatro estágios principais que são: formação de radicais perto do filamento, seu transporte, reações químicas na fase gasosa e reações químicas na superfície do substrato.

Para entender os fenômenos que ocorrem durante o processo de deposição na geometria complexa como a do reator tipo CVD e para otimizar o crescimento do filme de diamante, com espessura uniforme e de boa qualidade, foram realizados estudos dos fenômenos físico-químicos que ocorrem perto do filamento. Na superfície do filamento ocorrem reações heterogêneas. Devido a alta temperatura do filamento comparada com o ambiente do reator e as pequenas dimensões do filamento existem grandes gradientes de temperatura e de concentração de espécies perto do mesmo. Por isso, se faz necessário investigar os diversos tipos de transporte, tais como difusão de espécies devido a gradiente de temperatura e difusão de calor devido a gradiente de concentração das mesmas. Do ponto de vista computacional estes fenômenos serão estudados através de um modelo unidimensional, com uma malha unidimensional não uniforme, sendo a mesma mais refinada nas regiões próximas ao filamento onde os fenômenos físico-químicos acontecem. O código computacional desenvolvido para este fim utiliza malha deslocada.

STUDY OF THE FORMATION OF ATOMIC HYDROGEN IN THE FILAMENT OF REACTOR HFCVD

ABSTRACT

The complexity in understanding the deposition of HFCVD diamonds is due to the interdependence of four main stages: formation of the radicals near the filament, the transport, the chemical reactions in the gas phase and the chemical reactions in the substrate surface. Among these phenomena the less studied is the formation of the radicals near the filament.

Studies of the physical chemical phenomena that occur near the filament have been carried on in order to know the phenomena that occur during the deposition process in the complex geometry of a HFCVD reactor and optimize the diamond films growth, with uniform width and good quality. In the filament surface heterogeneous reactions occur. Due to the high temperature of the filament, compared to the reactor environment, and its reduced dimensions great temperature and concentration gradients near the filament are present. Therefore, it's necessary to study the different kinds of concentration such as specimen diffusion due to temperature gradient and heat diffusion due to specimen gradient. The phenomena will be simulated in computer through a unidimensional model with a non-uniform unidimensional mesh refined in the filament region – where the phenomena occur. The program developed for this purpose uses staggered meshes.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	25
CAPÍTULO 2 - MECANISMOS PARA O CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE CVD	31
2.1 Métodos de Crescimento	31
2.1.1 Crescimento de Filmes de Diamante por HFCVD	31
2.1.2 Métodos de Crescimento de Filmes de Diamante por plasma.....	34
2.1.3 Métodos de Crescimento de Filmes de Diamante por Chama de Combustão.....	35
2.2 O processo de Crescimento do Diamante CVD	35
CAPÍTULO 3 - MODELO NUMÉRICO	43
3.1 Malha	43
3.2 Equações Utilizadas no Projeto	44
3.3 Discretização das Equações	46
3.4 Modelo Químico	47
3.5 Condições de Contorno e Condições Iniciais	48
3.6 Algoritmo de Solução das Equações	58
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
APÊNDICE A - DIMENSÕES DO REATOR DE CRESCIMENTO DE DIAMANTE POR HFCVD LOCALIZADO NO LAS	71
APÊNDICE B - DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS NO PROJETO	73
APÊNDICE C - ESTUDO DO PERFIL DE TEMPERATURAS UTILIZANDO MODELO 2D	77
APÊNDICE D - PROPRIEDADES DO DIAMANTE	89

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
1.1: Pressão de equilíbrio das fases diamante e grafite.	26
2.1: Figura esquemática de um reator HFCVD.	32
2.2: Foto do reator de crescimento de filmes de diamante por HFCVD presente no LAS/INPE.	33
2.3: Foto do reator de crescimento de filmes de diamante por HFCVD durante o processo de crescimento	33
2.4: Figura esquemática do crescimento de filmes de diamantes por plasma de microondas.....	34
2.5: Ilustração da complexidade química e competitividade entre os processos que ocorrem durante o crescimento de diamante CVD, diagrama esquemático das espécies químicas e reações para várias formas de deposição de carbono. Fonte: Spear et al. (1994).....	36
2.6: Estrutura cristalina do diamante.	37
2.7: Figuras esquemáticas dos arranjos atômicos do grafite, lonsdaleite e diamante. Fonte: Spear et al. (1994).....	37
2.8: Fenômenos que ocorrem durante o crescimento do diamante.....	38
2.9: Figura esquemática do crescimento do filme de diamante: a recombinação hidrogênio atômico na superfície de crescimento.	39
2.10: Figura esquemática do crescimento do filme de diamantes: formação de sítios na superfície de crescimento.....	40
2.11: Figura esquemática do crescimento do filme de diamantes: recombinação dos radicais na superfície de crescimento (formação das ligações sp^3 necessárias para a formação do diamante).....	40
3.1: Figura esquemática da malha unidimensional não uniformemente espaçada.	44
3.2: Ajuste de curva para a condutividade térmica do H_2	52
3.3: Ajuste de curva para o calor específico do H_2	54
4.1: Comparação dos resultados do perfil de temperatura obtidos por Chen et al. (2003) e os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado. Cálculo da temperatura em função da distância do filamento. Parâmetros utilizados nos cálculos: $T_{filamento}=2500K$ e $X_{H,filamento}=4,2\%$, $pressão=2,67kPa$, $distância_{filamento_substrato}=7mm$ e $r_{filamento}=0,125mm$	60
4.2: Comparação dos resultados do perfil da fração molar do hidrogênio atômico obtidos por Chen et al. (2003) e os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado. Cálculo da fração molar em função da distância do filamento. Parâmetros utilizados nos cálculos: $T_{filamento}=2500K$ e $X_{H,filamento}=4,2\%$, $pressão=2,67kPa$, $distância_{filamento_substrato}=7mm$ e $r_{filamento}=0,125mm$	61
4.3: Comparação dos perfis de fração molar do hidrogênio atômico. Em X1 foram considerados os efeitos cruzados e em X2 não foram considerados os efeitos cruzados. Parâmetros utilizados nos cálculos: $T_{filamento}=2500K$ e	

$X_{H,filamento}=4,2\%$, $pressão=2,67kPa$, $distância_{filamento_substrato}=7mm$ e $r_{filamento}=0,125mm$.	62
4.4: Comparação entre os perfis de temperatura. Em T1 foram considerados os efeitos cruzados e em T2 não foram considerados os efeitos cruzados. Parâmetros utilizados nos cálculos: $T_{filamento}=2500K$ e $X_{H,filamento}=4,2\%$, $pressão=2,67kPa$, $distância_{filamento_substrato}=7mm$ e $r_{filamento}=0,125mm$.	63
4.5: Comparação entre os perfis de temperatura. Em T1 foram considerados os efeitos cruzados e em T2 não foram considerados os efeitos cruzados e em T3 foram considerados somente o <i>efeito Soret</i> . Parâmetros utilizados nos cálculos: $T_{filamento}=2500K$ e $X_{H,filamento}=4,2\%$, $pressão=2,67kPa$, $distância_{filamento_substrato}=7mm$ e $r_{filamento}=0,125mm$.	64
A.1: Figura esquemática do reator de crescimento de diamantes HFCVD, presente no LAS, em três dimensões.	71
B.1: Cálculo das grandezas nas paredes das células.	73
B.2: Calculo das grandezas no centro das células. Neste caso, as células da malha foram deslocadas.	75
C.1: Esquema bidimensional do reator de crescimento de diamantes por HFCVD.	77
C.2: Figura esquemática da malha bidimensional não estruturada.	79
C.3: Figura esquemática da malha bidimensional estruturada.	80
C.4: Figura esquemática da malha bidimensional mista.	80
C.5: Figura esquemática do volume de controle de uma malha unidimensional.	82
C.6: Esquema de discretização utilizando a Abordagem Baseada no Circuncentro.	83
C.7: Perfil de temperatura para malha não estruturada. Tempo de processamento: 10s(exceto o tempo de pré-processamento que é de aproximadamente 15s). Número de iterações: 9681.	84
C.8: Perfil de temperatura para malha estruturada. Tempo de processamento: 3s. Número de iterações: 2959.	85
C.9: Perfil de temperatura para malha mista. Tempo de processamento: 3s. Número de iterações: 2964.	85
C.10: Perfil de temperaturas para um reator HFCVD (2D) utilizando um filamento (somente a região que engloba o filamento e o substrato).	86
C.11: Perfil de temperaturas para um reator HFCVD (2D) utilizando três filamentos.	86
C.12: Perfil de temperaturas para um reator HFCVD (2D) utilizando três filamentos (somente a região que engloba o filamento e o substrato).	87

LISTA DE TABELAS

3.1: Dados tabelados de condutividade térmica para H ₂ .	
Fonte: Incropera et al. (2002).	51
3.2: Dados tabelados de calor específico para H ₂ .	
Fonte: Incropera et al. (2002).	53

LISTA DE SÍMBOLOS

C_K	-	Concentração da espécie K
C_p	-	Calor específico
C_T	-	Concentração total da mistura
d	-	Diâmetro da molécula
D_{KL}	-	Difusividade mássica da espécie K na espécie L
$D_{mistura}$	-	Difusividade mássica da mistura
h_K	-	Entalpia da espécie K
Kn	-	Número de Knudsen
K_T	-	Difusividade térmica da mistura
L	-	Tamanho característico
n	-	Número de moles
N_A	-	Número de Avogadro
NC	-	Número de células
NE	-	Número de espécies
p	-	Pressão
q	-	Fluxo de calor
r	-	Raio
R^0	-	Constante universal dos gases perfeitos
T	-	Temperatura
V	-	Volume

V_K	-	Velocidade de difusão da espécie K
W_K	-	Peso molecular da espécie K
w_K	-	Termo de produção de espécies K por unidade de volume
$W_{mistura}$	-	Peso molecular da mistura
X_K	-	Fração Molar da espécie K
Y_K	-	Fração Mássica da espécie K
Δh_f^0	-	Entalpia de formação
Dr	-	Tamanho da célula
s	-	Coefficiente de Lennard-Jones
m	-	Viscosidade
W	-	Integral de colisão
l^*	-	Livre caminho médio
r_K	-	Massa específica da espécie K
l_K	-	Condutividade térmica da espécie K
$r_{mistura}$	-	Massa específica da mistura
$l_{mistura}$	-	Condutividade térmica da mistura

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- CVD - Chemical Vapor Deposition (Deposição Química a Vapor)
- DIMARE - Grupo de Pesquisa em Diamante e Materiais Relacionados
- HFCVD - Hot Filament Chemical Vapor Deposition (Deposição Química a Vapor Assistido por Filamento Quente)
- HPHT - High Pressure High Temperature (Alta Pressão Alta Temperatura)
- INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Esta dissertação de mestrado é um dos primeiros estudos teóricos realizados dentro do grupo de Diamante e Materiais Relacionados (DIMARE). O objetivo desta dissertação é modelar computacionalmente fenômenos físico-químicos que ocorrem dentro do reator de crescimento de filmes de diamante por deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD - do inglês Hot Filament Chemical Vapor Deposition). Nossos estudos foram focados na formação e transporte das espécies químicas responsáveis pelo crescimento. A investigação numérica de fenômenos que ocorrem durante o processo de crescimento é uma etapa importante para contribuir com as pesquisas experimentais já realizadas, resultando assim em um trabalho conjunto cujo intuito é obter filmes de diamante de boa qualidade.

O diamante é um material nobre que, devido a sua beleza e raridade em sua forma natural, tornou-se objeto de admiração e símbolo de riqueza. Como o diamante é um material com várias propriedades consideradas ideais para aplicações tecnológicas, houve grande interesse no estudo e na utilização desse material. No entanto, o uso abundante do diamante natural nessas aplicações é inviável devido ao seu alto custo. Por esse motivo houve a preocupação em buscar métodos artificiais de produção de diamante. A produção artificial do diamante tornou-se uma realidade na década de 50 através de estudos realizados pela General Electric Company, com a produção de diamantes pelo processo Alta Pressão Alta Temperatura (HPHT – do inglês High Pressure High Temperature), utilizando pressões típicas na ordem de 60000 atmosferas e temperaturas em torno de 1800K.

Na Figura 1.1 é mostrado o diagrama de fase do carbono, com os respectivos campos de estabilidade do diamante e do grafite. Pela figura podemos notar que o crescimento de diamante é estável a altas pressões. Porém, um grupo japonês incentivou a produção de diamantes artificialmente através da realização de uma série de estudos. Este grupo

divulgou através de seus trabalhos a síntese de diamante utilizando descargas de microondas ou de rádio frequência, deposição de gases através de filamento quente, utilizando misturas de pequenas quantidades de metano em hidrogênio (Corat, 1992).

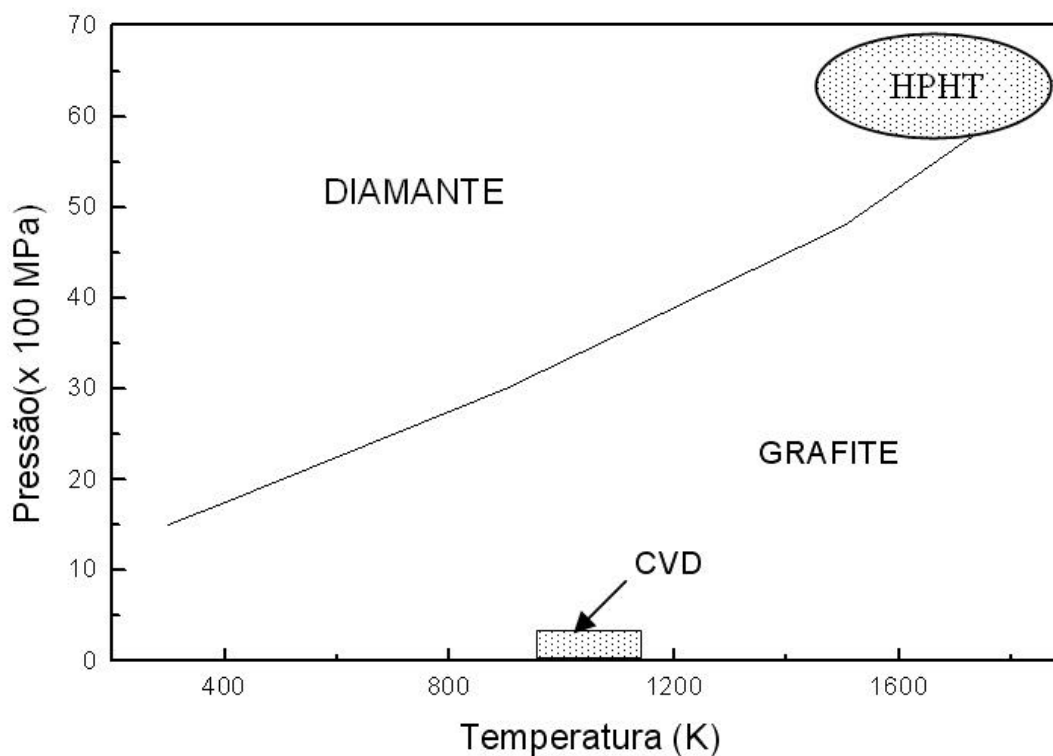


FIGURA 1.1 - Pressão de equilíbrio das fases diamante e grafite.

Em virtude de suas fortes ligações químicas, a estrutura do diamante possui propriedades singulares, como: elevada resistência mecânica, alta condutividade térmica, baixo coeficiente de atrito e alta dureza (Lee e Zhangda e Jiang, 1999; veja tabela no Apêndice D). Devido às propriedades citadas e outras propriedades que esse material possui (Lee e Zhangda e Jiang, 1999), o diamante artificial pode ser aplicado em várias áreas tecnológicas, por exemplo, como ferramenta de corte na indústria, como protetor de células solares e superfícies sujeitas a bombardeamento de partículas, dissipadores de calor e dispositivos eletrônicos (Lee e Zhangda e Jiang, 1999).

Devido à vasta possibilidade de aplicações, o grupo DIMARE do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) vem investigando esse material. Vários estudos foram realizados com o intuito de investigar o crescimento e as aplicações dos filmes de diamante. Dentre esses estudos podemos citar brocas para aplicações odontológicas, ferramentas de corte, filmes finos para aplicações óticas e eletrodos de diamante.

O mecanismo de crescimento do diamante do CVD - do inglês Chemical Vapor Deposition - atraiu a atenção crescente de muitos autores nos últimos anos (Goodwin, 1993; Zumbach et al., 1997; Frenklach, 1989; Hsu, 1991; Coltrin e Dandy, 1993; Wolden e Gleason, 1993; dentre outros), principalmente devido ao fato de que um avanço tecnológico requer uma compreensão mais detalhada dos fenômenos fundamentais responsáveis para o crescimento do diamante. Alguns pontos requerem uma compreensão completa dos mecanismos de crescimento, tais como: obter mais eficiente e economicamente um filme de diamante, minimizar a densidade dos defeitos nos filmes, e identificar quais métodos são mais eficazes. Porém ainda não existe um mecanismo químico que seja completamente aceito para explicar este processo (Qi e Chen e Wang, 2003). A complexidade em simular numericamente fenômenos físico-químicos é devido às inúmeras possibilidades de reações químicas que envolvem o processo de crescimento, tanto nas reações homogêneas quanto nas reações heterogêneas e ainda, devido à incerteza e raridade de certos parâmetros cinéticos fundamentais para a simulação do processo.

O crescimento do diamante à baixa pressão não é uma simples deposição de átomos de carbono, porque desta maneira, somente o grafite seria obtido. O crescimento do diamante é determinado pela adsorção, migração e interconexão de radicais de hidrocarbonetos na superfície de crescimento, bem como a reconstrução de átomos de carbono na rede do diamante. O crescimento do diamante através da deposição química se faz através da conversão de espécies presentes na fase gasosa que contenham carbono para a formação cristalina cúbica do diamante. Dependendo dos parâmetros experimentais como modo de ativação, pressão, temperatura e geometria do reator, faz-se um delineamento de quais espécies participam do processo. Os precursores do crescimento são sempre radicais de hidrocarbonetos ou modificações deles, que são

adsorvidos na superfície de crescimento. Muitos debates remanesçam ainda sobre o mecanismo do crescimento do diamante do CVD. Qual espécie (CH, CH₂, CH₃, C₂H₂, etc.) é precursora para o crescimento do diamante? Onde são os locais de adsorção destes precursores? Como estes precursores se interconectam para dar forma a um cristal de diamante? A partir da modelagem cinética pode-se sugerir quais são os caminhos seguidos por cada espécie, quais os caminhos intermediários, qual a concentração de espécies em um determinado local. Estas questões são difíceis de serem respondidas através de modelos experimentais, porém através de modelos teóricos é possível esclarecer algumas dessas questões.

A primeira tentativa de esclarecer o crescimento do diamante em escala atômica foi dada por Tsuda e Nakajima e Oikawa (1986), que propuseram o crescimento do diamante utilizando cátions de CH₃⁺. Mais tarde, Chu et al. (1991) propuseram que o radical metila é o precursor dominante do crescimento sob as condições HFCVD. Entretanto, em um ambiente de alta temperatura, CH₄ e C₂H₂ irão se decompor em vários produtos onde não é possível distinguir qual é a fonte produtora dos radicais. Harris e Martin (1990) e Martin e Hill (1990) mostraram que radical metila ou o metano são muito mais eficazes do que o acetileno para o crescimento dos filmes de diamante. Harris (1990) propôs um mecanismo do crescimento que envolve somente moléculas neutras de CH₃ e de hidrogênio. Frenklach e Spear (1988) propuseram que o acetileno é o principal precursor para o crescimento dos filmes de diamante.

De acordo com Anthony (1997) a complexidade do entendimento do processo de deposição do diamante CVD é causada pela interdependência de quatro estágios principais que são: formação de radicais perto do filamento, transporte das espécies reativas para a superfície, reações químicas perto e sobre a superfície e transporte dos produtos na superfície.

Goodwin e Gavillet (1990) fizeram uma simulação unidimensional de um reator de crescimento de diamantes cujo objetivo era obter a velocidade de difusão de espécies e os perfis de temperatura e concentração de espécies. Nessa simulação eles consideraram somente a química na fase gasosa. Seus resultados não foram satisfatórios quando

comparados com dados experimentais. Assim, eles concluíram que as reações heterogêneas têm papel fundamental no processo de crescimento de diamantes. Essa conclusão também obtida por Tankala e DebRoy (1992), Jansen e Chen e Machonkin (1989), que segundo seus estudos, quando o filamento é recoberto por quartzo, não há indícios de formação de hidrogênio atômico.

Segundo Tankala e DebRoy (1992) e Anthony (1997), o hidrogênio atômico é muito importante no crescimento de um filme de diamante de boa qualidade, pois produz diamantes com altas taxas de crescimento e reduz a deposição do grafite. A formação do hidrogênio atômico perto da superfície do filamento é altamente endotérmica. A recombinação do hidrogênio atômico na superfície do substrato é altamente exotérmica. Assim, o hidrogênio atômico atua como um portador de calor do filamento para a superfície de crescimento. Dizemos que a reação do hidrogênio atômico na superfície do substrato tem um papel fundamental para a transferência de calor para o substrato.

Preocupado em esclarecer a formação de precursores responsáveis pelo crescimento, Qi e Chen e Wang (2003) simularam computacionalmente a reação heterogênea e a reação na fase gasosa em um reator onde o gás era composto somente de hidrogênio. Com esse estudo, pretendiam obter os perfis de temperatura e concentração de espécies na região que engloba o filamento e o substrato e identificar o mecanismo mais importante para a geração dos reagentes. Eles obtiveram bons resultados de temperatura e concentração e concluíram que a reação heterogênea é o fenômeno principal para a formação das espécies responsáveis pelo crescimento dos filmes de diamante.

Em seus cálculos, não foram considerados os efeitos cruzados, ou seja, a difusão de calor devido ao gradiente de concentração de espécies e a difusão de espécies devido ao gradiente de temperatura. A importância desta dissertação de mestrado é estudar a influência dos efeitos cruzados para verificar se estes efeitos são desprezíveis ou não, pois durante o processo de crescimento de diamantes são encontrados dentro do reator grandes gradientes de temperatura e concentração. Com a realização desse estudo obtivemos os perfis de concentração de espécies e de temperatura dentro do reator durante o processo de crescimento dos filmes.

Esta dissertação de mestrado apresenta no Capítulo 2 uma breve discussão sobre o mecanismo de crescimento de filmes de diamante por CVD, mostrando alguns dos diferentes tipos de reatores que podem ser utilizados nesse processo, enfatizando o processo de crescimento de diamantes por HFCVD, identificando os principais fenômenos que aparecem durante o processo de crescimento. No Capítulo 3, apresenta o modelo matemático utilizado para simular o processo de crescimento, a malha utilizada, as equações utilizadas no processo, as discretizações dessas equações, o modelo químico, os parâmetros de entrada do problema e o algoritmo de solução destas equações. No Capítulo 4, apresenta os resultados e as conclusões deste trabalho.

CAPÍTULO 2

MECANISMOS PARA O CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE CVD

Deposição química a partir da fase vapor (CVD – do inglês Chemical Vapor Deposition) é atualmente um dos processos de grande interesse para o crescimento de filmes de diamante. Um processo típico de CVD consiste na ativação de gases reagentes à baixa pressão utilizando filamento quente, plasma, ou chama de combustão. O processo de crescimento de filmes de diamante através da deposição química a vapor assistido por filamento quente foi o alvo de interesse de estudo desta dissertação de mestrado para poder identificar qual é a região de formação dos radicais responsáveis pelo crescimento.

2.1 Métodos de Crescimento

O primeiro método de crescimento de diamante a baixa pressão foi desenvolvido por Eversole em 1962. No começo dos anos 70, o trabalho de Eversole foi expandido por Spitsyn e Bouilov e Derjaguin (1981), onde foram desenvolvidos vários experimentos físico-químicos. Em 1982, Matsumoto et al. (1982) fizeram uma descoberta na tecnologia de crescimento de diamantes CVD. Eles usaram filamento quente para a ativação do hidrogênio e dos hidrocarbonetos presentes no gás. O filme de diamante foi depositado sobre um substrato que se localizava a 10mm do filamento. Vários outros estudos foram realizados e outras técnicas foram desenvolvidas como a técnica de ativação por plasma e por chama de combustão.

2.1.1 Crescimento de Filmes de Diamante por HFCVD

O processo de crescimento por HFCVD é um dos mais populares métodos de crescimento de filmes de diamantes a baixa pressão. Como mostrado na Figura 2.1, a mistura gasosa está em constante fluxo no interior do reator, sendo ativada através de um filamento quente. O hidrogênio molecular se dissocia sobre a superfície do filamento quente para ativar o processo. A região reativa compreende um volume

pequeno ao redor do filamento. Isto limita a área de ação de um filamento individual e a melhor distância entre o filamento e o substrato está na faixa de 1 a 10 mm. Fazer deposição de diamante em grande área é possível somente em reatores com múltiplos filamentos, porém a distribuição dos filamentos é algo que deve ser feito com bastante cautela para que haja uma taxa de crescimento uniforme e não ocorra a contaminação do filme pelo envenenamento causado pelo filamento (Lee e Zhangda e Jiang, 1999; McMaster et al., 1994).

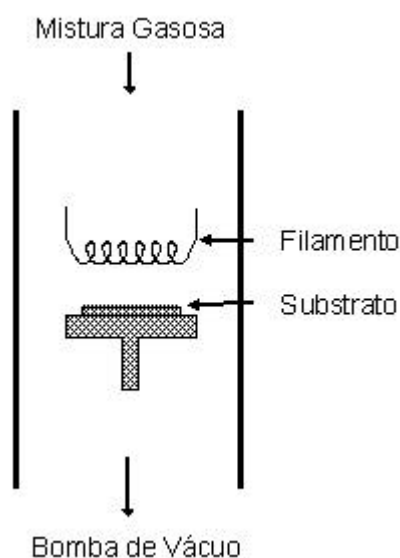


FIGURA 2.1 - Figura esquemática de um reator HFCVD.

Os fenômenos físico-químicos que estudamos neste projeto ocorrem dentro de um reator HFCVD. Nas Figuras 2.2 e 2.3 temos as fotos do reator HFCVD utilizado pelos integrantes do grupo DIMARE. Este reator pode ser descrito como um tubo de Pyrex de 60 mm de diâmetro interno e 250 mm de comprimento com duas tampas de alumínio nas extremidades por onde são introduzidos os aparatos necessários ao seu funcionamento. O filamento quente consiste de fios de tungstênio, usualmente aquecidos a aproximadamente 2400°C. O substrato geralmente é aquecido a uma temperatura variando de 800°C a 1000°C. Nas paredes do reator a temperatura é da ordem de 100°C. A pressão típica no interior do reator é cerca de 50 Torr e a vazão é de

100 mililitros por minuto às condições normais de pressão e temperatura. As dimensões desse reator são descritas com mais detalhes no Apêndice A.

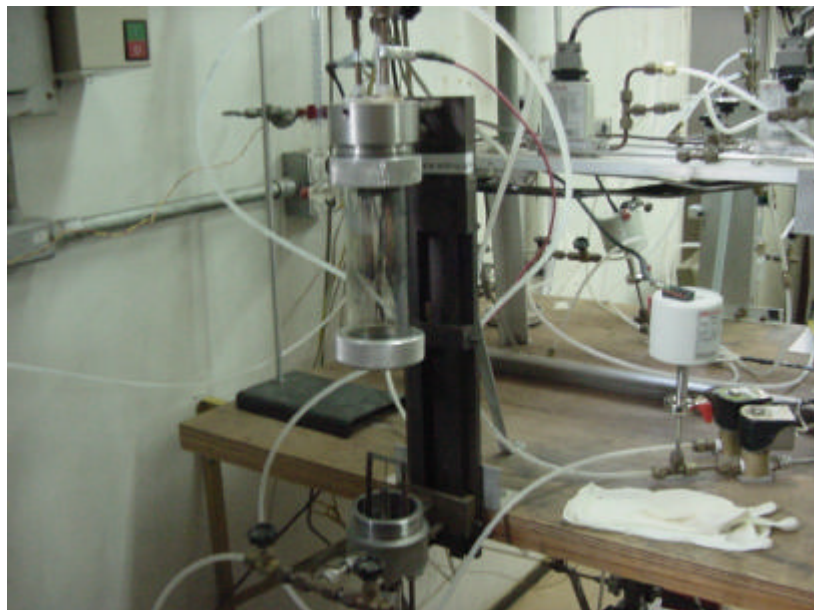


FIGURA 2.2 - Foto do reator de crescimento de filmes de diamante por HFCVD presente no LAS/INPE.

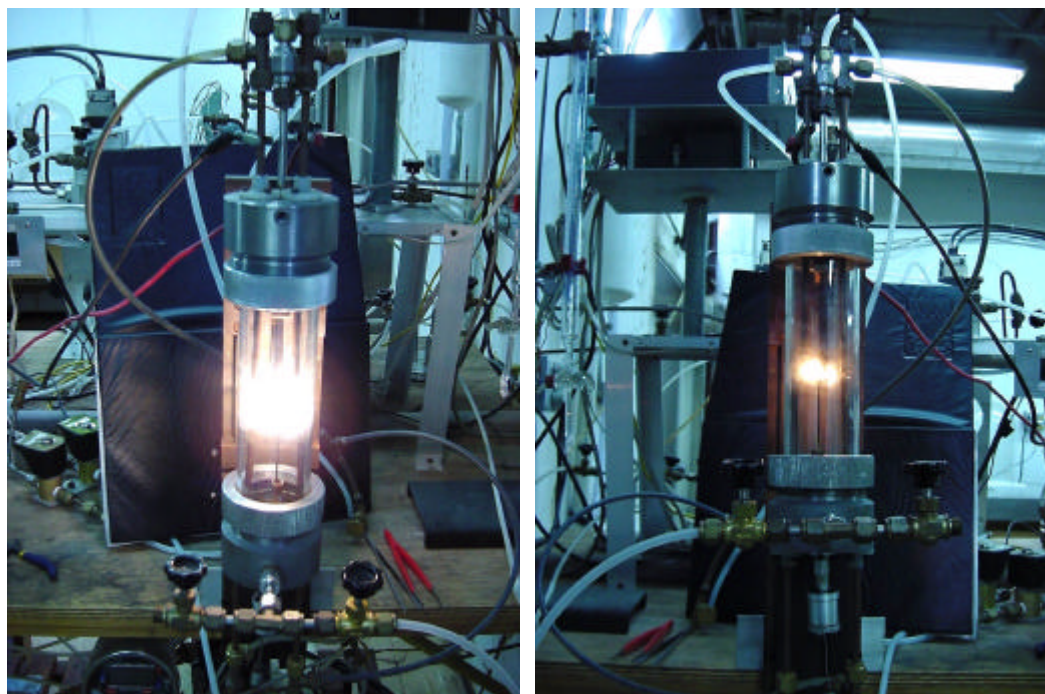


FIGURA 2.3 - Foto do reator de crescimento de filmes de diamante por HFCVD durante o processo de crescimento.

2.1.2 Métodos de Crescimento de Filmes de Diamante por Plasma

No começo dos anos 70, cientistas descobriram que a concentração do hidrogênio atômico pode aumentar com o uso de um plasma. O plasma se torna outro método muito eficaz na dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico e na ativação dos radicais de hidrocarbonetos para promover a formação do diamante.

A Figura 2.4 apresenta o diagrama básico da técnica assistida por plasma de microondas. O hidrogênio molecular é dissociado através da transferência de energia dos elétrons na bola de plasma. A região reativa, neste caso, é coincidente com a região de ativação. O substrato é normalmente colocado próximo à bola de plasma. O comprimento de onda do microondas limita o tamanho da bola de plasma e conseqüentemente a área de deposição. A taxa de crescimento de diamante é fortemente dependente da potência do microondas.

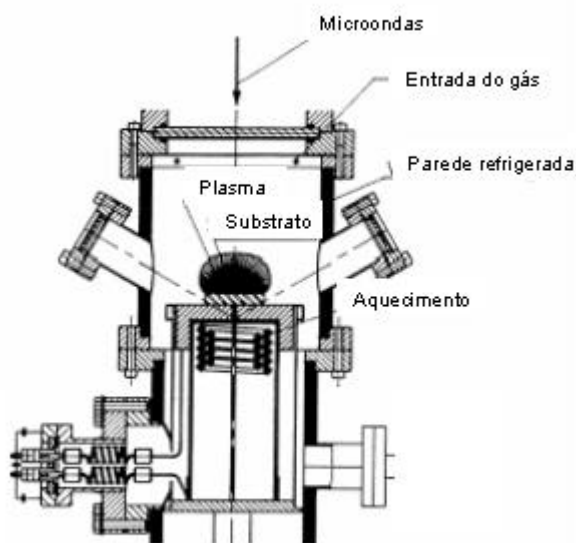


FIGURA 2.4 - Figura esquemática do crescimento de filmes de diamantes por plasma de microondas.

Outra técnica de crescimento de filmes de diamantes por plasma é a técnica assistida por jato de plasma em arco. Os gases precursores estão em constante fluxo e se expandem

através de uma descarga em arco formando um plasma térmico. A temperatura dos gases alcança 5000°C e produz a ativação do processo. A expansão do gás quente através do orifício forma uma pluma característica de uma tocha. Esta pluma de plasma caracteriza a região reativa neste reator. O substrato deve ser colocado a vários centímetros de separação à frente da tocha.

2.1.3 Métodos de Crescimento de Filmes de Diamante por Chama de Combustão

O reator de crescimento de diamantes CVD assistido por chama de combustão é um equipamento mais simples e mais barato para o crescimento dos filmes de diamante. O processo de ativação é somente químico. A reação de combustão produz uma fase gasosa muito quente (mais que 3000°C) que produz hidrogênio atômico suficiente e outras espécies de radicais. A região reativa compreende a pluma da tocha inteira. Os gases podem queimar diretamente na atmosfera. Algumas vantagens do método de crescimento por chama de combustão quando comparado com outros métodos convencionais de CVD incluem a simplicidade e o baixo custo do equipamento, alta taxa de crescimento e capacidade de deposição de diamantes em grandes áreas.

2.2 O Processo de Crescimento do Diamante CVD

A dificuldade em se estudar o desenvolvimento do crescimento de filmes de diamante CVD se dá através da complexidade química do processo. A competição para ligação tipo sp^2 e sp^3 de carbono e as diversas reações químicas possíveis que podem acontecer resultam em um sistema muito complexo e difícil de ser estudado. Há muitas possibilidades de reações e precursores importantes para a deposição do filme. A importância desses parâmetros é determinada pela temperatura, pressão, composição, modo de ativação e geometria do reator. A Figura 2.5 mostra esquematicamente os processos competitivos durante o crescimento de filmes de diamante. A competição entre hibridações tipo sp^2 e sp^3 e a conversão de carbono sp^2 para sp^3 e vice versa determina a taxa de deposição do diamante e a qualidade da deposição.

Para entender o mecanismo de crescimento de filmes de diamante é necessário conhecer a estrutura cristalina do diamante e identificar a competição entre as fases cristalinas e amorfas. O diamante possui dois conjuntos de três carbonos que estão conectados a ligação C-C. O diamante, em sua forma cúbica conforme mostrado na Figura 2.6, contém somente hibridações tipo sp^3 enquanto o grafite contém somente hibridações tipo sp^2 . *Lonsdaleite*, como mostrado na Figura 2.7, contém somente hibridações tipo sp^3 e é, às vezes, chamado de diamante hexagonal. Os arranjos atômicos do diamante, grafite e *lonsdaleite* são comparados na Figura 2.7.

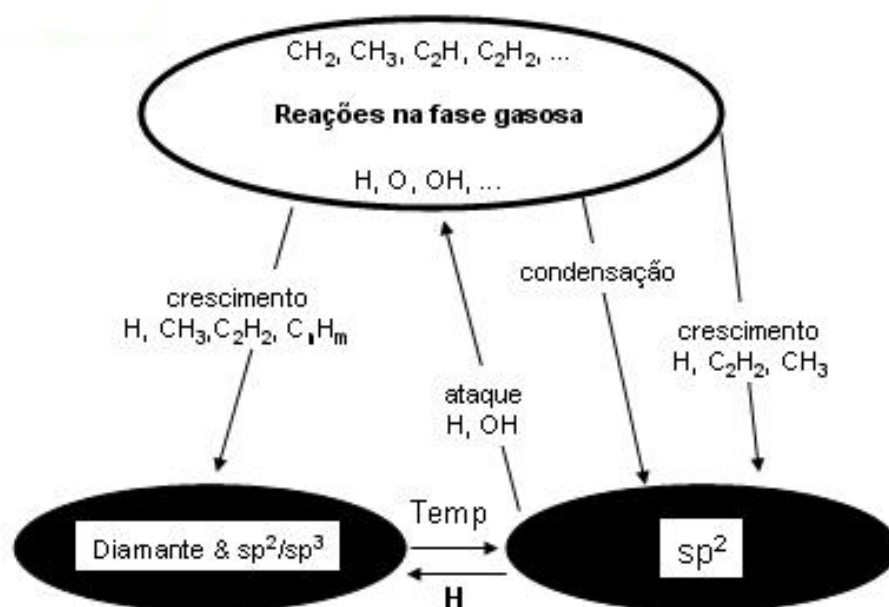


FIGURA 2.5 - Ilustração da complexidade química e competitividade entre os processos que ocorrem durante o crescimento de diamante CVD, diagrama esquemático das espécies químicas e reações para várias formas de deposição de carbono.
 FONTE: Spear e Dismukes (1994).

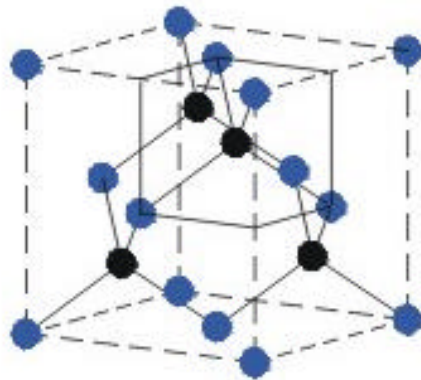


FIGURA 2.6 - Estrutura cristalina do diamante.

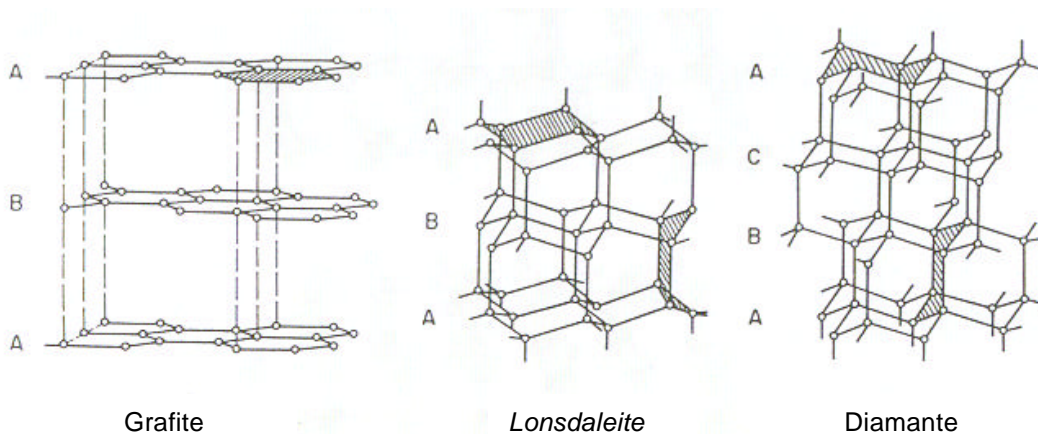


FIGURA 2.7 - Figuras esquemáticas dos arranjos atômicos do grafite, lonsdaleite e diamante.

FONTE: Spear e Dismukes (1994).

Para descrever o processo de crescimento dos filmes por HFCVD podemos analisar a Figura 2.8. Uma mistura gasosa é introduzida no reator. Essa mistura, também denominada reagentes, normalmente é composta de hidrogênio molecular, com pequenas porcentagens de hidrocarbonetos. O metano é um dos hidrocarbonetos usados, com concentrações que variam entre 0,3% a 5%. Essa mistura pode ser ativada através de um filamento quente, plasma ou chama de combustão. Como nosso intuito é estudar fenômenos durante o crescimento de diamantes por HFCVD, daremos ênfase à ativação por filamento quente. No filamento quente os gases reagem para produzir as espécies precursoras responsáveis pelo crescimento, onde acontece a dissociação do hidrogênio

molecular em hidrogênio atômico e a dissociação das espécies de hidrocarbonetos. O filamento deve ser capaz de produzir hidrogênio atômico em grandes quantidades, a ponto de criar uma supersaturação de hidrogênio atômico na região de crescimento, para que este possa estabilizar a superfície do diamante e fazer a erosão preferencial do grafite. Os reagentes podem atingir o substrato por uma combinação de processos de transporte como fluxo convectivo ou fluxo difusivo. A linha tracejada horizontal, na Figura 2.8, representa uma possível camada limite da interação do fluxo de gás com o substrato. Os radicais e outras espécies reagem sobre a superfície do substrato, iniciando o processo de crescimento do filme. Processos de adsorção e desorção química fazem o acoplamento das reações de superfície e da fase gasosa. Através do processo de convecção algumas espécies são transportadas para outras partes do reator.

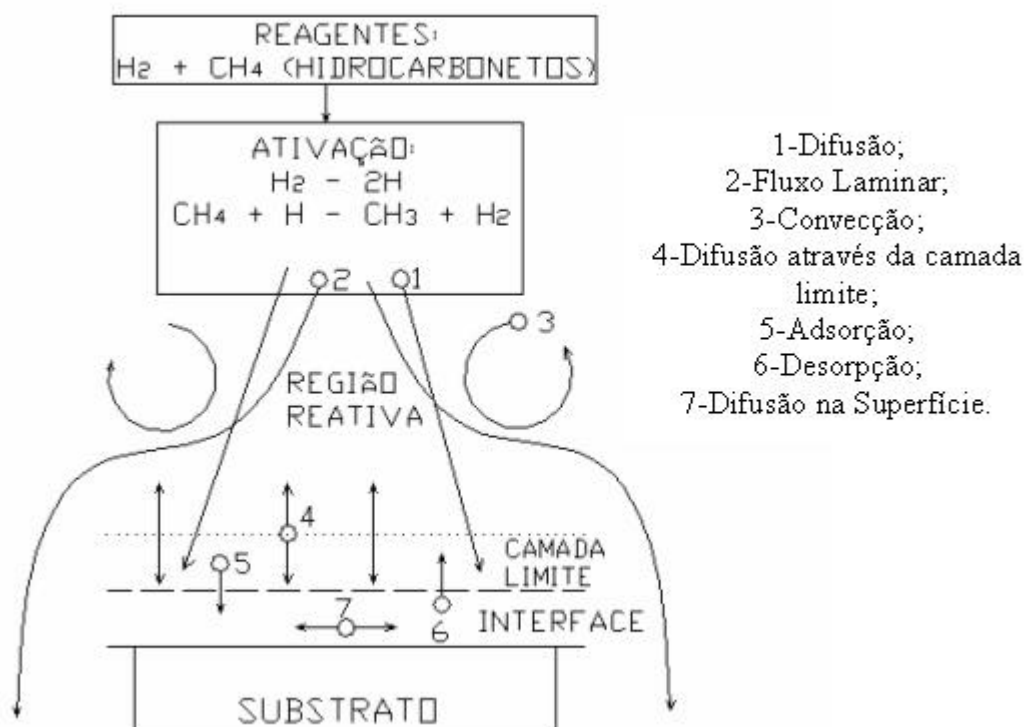


FIGURA 2.8 - Fenômenos que ocorrem durante o crescimento do diamante.

Nas Figuras 2.9 a 2.11 exemplificaremos as reações descritas anteriormente, dando ênfase às reações na fase gasosa e as reações de superfície. Nessas figuras é considerado que os reagentes já passaram pelo filamento quente. É encontrada uma quantidade significativa de hidrogênio atômico no gás, porém verificamos que muitos desses átomos se recombinam novamente, sem ao menos atingir a superfície. Alguns átomos de hidrogênio conseguem atingir a superfície, e nela se recombinam, formando o que chamamos de sítios ativos para o crescimento do filme de diamante (posições onde um precursor de carbono pode se fixar e reagir ao ser incorporado à estrutura do diamante), conforme verificamos nas Figuras 2.9 e 2.10. Os radicais metila se recombinam nos sítios ativos formando as ligações tipo sp^3 necessárias para o crescimento do diamante, conforme verificamos na Figura 2.11.

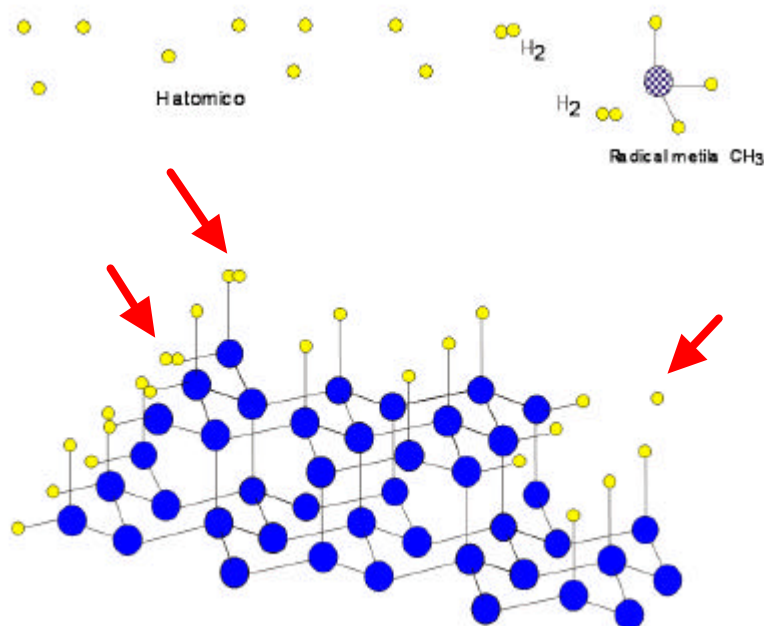


FIGURA 2.9 - Figura esquemática do crescimento do filme de diamante: a recombinação hidrogênio atômico na superfície de crescimento.

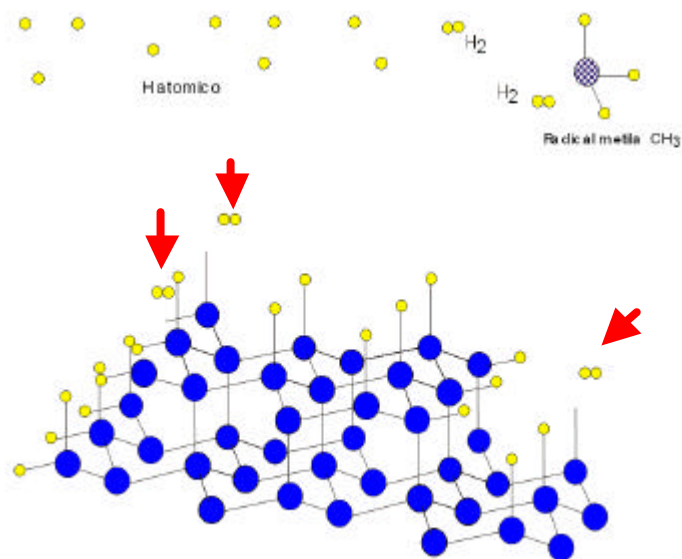


FIGURA 2.10 - Figura esquemática do crescimento do filme de diamantes: formação de sítios na superfície de crescimento.

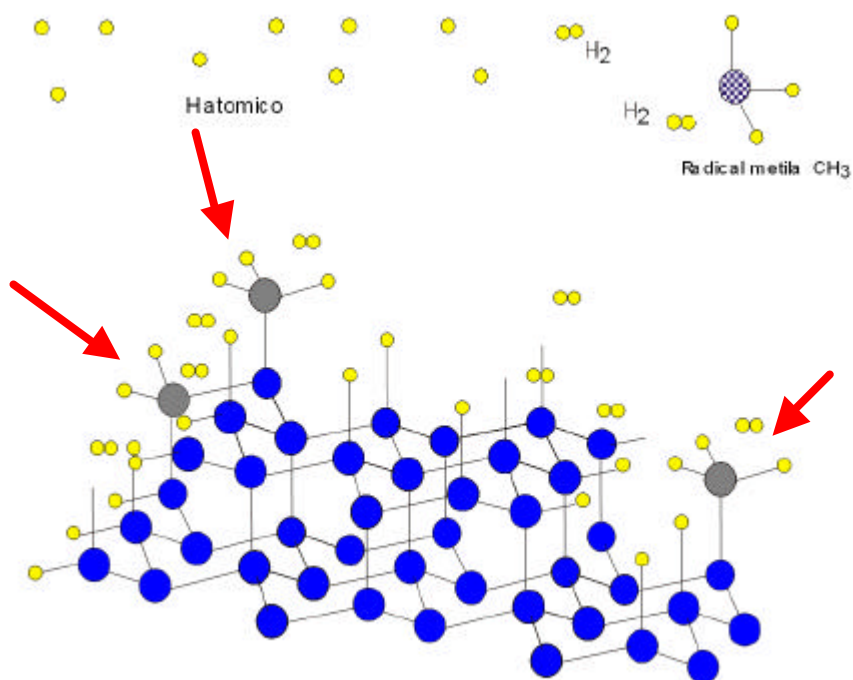


FIGURA 2.11 - Figura esquemática do crescimento do filme de diamantes: recombinação dos radicais na superfície de crescimento (formação das ligações sp^3 necessárias para a formação do diamante).

Como descrito anteriormente, uma parte importante do processo de crescimento do diamante é o uso de um método de ativação da mistura gasosa. Não basta apenas a dissociação dos gases componentes da mistura, mas é necessária uma condição que provoque o não equilíbrio termodinâmico, como ocorre com a existência de altos gradientes de temperatura na região de ativação. O processo de ativação é a principal diferença entre os vários métodos de crescimento de diamante hoje disponíveis. A altas temperaturas, o gás ativado é extremamente reativo, contendo altas concentrações de radicais.

Os principais aspectos que direcionam o processo de crescimento podem ser resumidos em:

- *o meio de ativação*: o meio de ativação deve ser capaz de produzir uma quantidade abundante de hidrogênio atômico, além de dissociar outras espécies de reagentes e com isso obter taxas de crescimento apreciáveis;

- *o papel do hidrogênio atômico*: (a) o hidrogênio atômico em condições de supersaturação promove o crescimento. (b) O hidrogênio atômico ataca espécies estáveis para produzir radicais de hidrocarbonetos que são possíveis precursores do crescimento. Ele ataca o grafite a uma taxa muito mais alta que o diamante. Reações de abstração de hidrogênio e recombinação sobre a superfície criam os sítios de crescimento. (c) O mais importante de tudo, o hidrogênio atômico estabiliza a superfície do diamante. Uma superfície do diamante terminada em hidrogênio é termodinamicamente mais estável que o grafite;

- *o papel dos precursores*: acetileno e radicais metila são predominantes precursores detectados na vizinhança do substrato em experimentos de processos de crescimento de diamantes. Em muitos reatores usa-se pequenas quantidades de metano na entrada de gases. Existem muitas discussões envolvendo a importância entre o principal precursor, CH_3 ou C_2H_2 (Harris e Martin, 1990; Martin e Hill, 1990; Frenklach e Spear, 1988).

CAPÍTULO 3

MODELO NUMÉRICO

A dinâmica dos fluidos computacional permite reduzir o número de experimentos, otimizando os procedimentos dos mesmos, economizando custo e tempo. Para estudar um fenômeno físico computacionalmente, devemos modelar a física do problema. Nesta dissertação iremos estudar a região próxima ao filamento quente de um reator HFCVD.

Nesse reator o fluxo do gás é bastante baixo, na ordem de 100 centímetros cúbicos por minuto. Tankala e DebRoy (1992) e Qi e Chen e Wang (2003) analisaram os fenômenos predominantes para o crescimento. Segundo seus estudos, o transporte difusivo é o fenômeno dominante no transporte de espécies químicas para o substrato e também no transporte de calor para o substrato. Devido a esse fator, a velocidade do gás não apresenta um papel fundamental na formação de filme de diamante. Assim, não foi considerado transporte convectivo no modelo numérico utilizado nesta dissertação de mestrado. Como o foco de nossos estudos é a formação e transporte difusivo das espécies dentro do reator HFCVD, e a região de maior interesse está localizada entre o filamento e o substrato, assim, o modelo numérico foi baseado em uma análise unidimensional do problema, considerando o caso estacionário.

3.1 Malha

Nesta dissertação a região do domínio foi definida como sendo a região entre o filamento e o substrato. Foram utilizadas nesta dissertação as malhas não uniformemente espaçadas. Essas malhas foram mais refinadas na região próxima ao filamento. Na Figura 3.1 é mostrado um esquema da malha que foi utilizada.

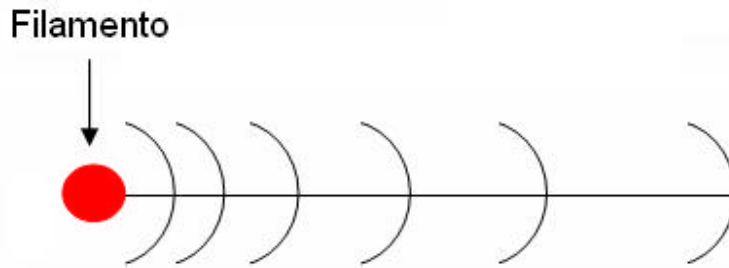


FIGURA 3.1 - Figura esquemática da malha unidimensional não uniformemente espaçada.

3.2 Equações Utilizadas no Projeto

A hipótese do contínuo foi utilizada nesta dissertação de mestrado. Para utilizar essa hipótese foi analisado o número de Knudsen, devido às pequenas dimensões apresentadas no reator HFCVD. Para utilizar a hipótese do contínuo o número de Knudsen tem que ser menor que 0,2 (Bird, 1994). O número de Knudsen é dado pela razão entre o livre caminho médio l^* e um tamanho característico L :

$$Kn = \frac{l^*}{L} \quad (3.1)$$

O livre caminho médio ou a distância média atravessada por uma molécula entre colisões pode ser estimada pela teoria cinética (Hirschfelder e Curtiss e Bird, 1954; Denbigh, 1971):

$$l^* = \frac{kT}{p d^2 \sqrt{2} p} \quad (3.2)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, d é o diâmetro da molécula e p é a pressão. Calculando o número de Knudsen e o livre caminho médio para os seguintes parâmetros: $d_{H_2} = 3,0 \cdot 10^{-10}$, $T = 2000K$, pressão = 6579 Pa, $k = 1,3808 \cdot 10^{-23}$ J/K e $L =$ diâmetro do filamento = 0,125 mm:

$$l^* = \frac{kT}{p d^2 \sqrt{2} p} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} * 2500}{\sqrt{2} p * (2,92 \cdot 10^{-10})^2 * 2670} = 3,41 \cdot 10^{-5} m$$

$$Kn = \frac{l^*}{L} = \frac{3,41 \cdot 10^{-5} m}{2,5 \cdot 10^{-4} m} = 0,1364$$

Para obter os perfis de concentração de espécies e temperatura foram utilizadas neste projeto as equações de balanço de espécies e de energia (Bird e Stewart e Lightfoot, 1960; Kuo, 1986; Hirschfelder e Curtiss e Bird, 1954; Williams, 1965). Um dos parâmetros necessário para a obtenção desses perfis é a velocidade de difusão das espécies. Para obter essa velocidade de difusão utilizamos a equação de balanço para espécies químicas. Como não estamos considerando a variação temporal e o transporte convectivo, a equação se resume ao transporte difusivo da espécie K igual à produção ou destruição de massa de K por reação química:

$$\nabla \cdot (\mathbf{r}_K V_K) = \hat{w}_K \quad (3.3)$$

Nessa Equação \mathbf{r}_K é a massa específica da espécie K , V_K é a sua velocidade de difusão e w_K é o termo de produção de massa de K por unidade de volume.

Escrevendo a Equação 3.3 em coordenadas cilíndricas, para acompanhar a geometria do filamento, a equação de balanço é escrita na seguinte forma:

$$w_K = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \mathbf{r}_K V_{K,r}) \quad (3.4)$$

onde r é o raio da célula em estudo.

Outro parâmetro importante para a obtenção dos perfis de temperatura e concentração é o fluxo de calor. Para obter o fluxo de calor utilizamos a equação da conservação de energia. Como não consideramos a variação temporal, as forças de corpo, de superfície e o processo de convecção, a equação de fluxo de calor se resume ao aumento da entalpia devido à difusão igual ao fluxo de calor:

$$\nabla \cdot \left(\sum_K \mathbf{r}_K h_K V_{K,r} \right) = -\nabla \cdot q \quad (3.5)$$

Nessa Equação h_k é a entalpia da espécie K e q é o fluxo de calor.

Escrevendo a Equação 3.5 em coordenadas cilíndricas:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \sum_K \mathbf{r}_K h_K V_{K,r} \right) = -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rq) \quad (3.6)$$

Para obter o perfil de concentração de espécies, utilizamos a equação de difusão multicomponente, onde temos a diferença entre a velocidade de difusão das diferentes espécies químicas igual ao fluxo de massa devido ao gradiente de espécies mais o fluxo de massa devido ao gradiente de temperatura, este último denominado “efeito Soret” ou “efeito de difusão térmica”:

$$(V_{L,r} - V_{K,r}) = -\frac{1}{X_K X_L} D_{KL} \left(\nabla X_K + K_T \frac{\nabla T}{T} \right) \quad (3.7)$$

Nessa Equação X_K e X_L são as frações molares das espécies K e L , D_{KL} é a difusividade mássica da espécie K na espécie L e K_T é o coeficiente de difusão térmica.

Escrevendo a Equação 3.7 em coordenadas cilíndricas:

$$(V_{L,r} - V_{K,r}) = -\frac{1}{X_K X_L} D_{KL} \left(\frac{dX_K}{dr} + K_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dr} \right) \quad (3.8)$$

E finalmente para obter o perfil de temperaturas, utilizamos a equação de fluxo de calor. Nessa Equação temos o fluxo de calor dado pela Lei de Fourier, mais o aumento da entalpia devido à difusão e mais o fluxo de calor devido gradiente de concentração de espécies. Este último denominado também é denominado “efeito Dufour”:

$$q = -I \nabla T + \sum_K h_K \mathbf{r}_K V_K + C_{mistura} R^0 T K_T (V_K - V_L) \quad (3.9)$$

Nessa Equação I é a condutividade térmica, C_T é a concentração total da mistura. Em coordenadas cilíndricas a Equação 3.9 pode ser escrita como:

$$q = -I \frac{dT}{dr} + \sum_K h_K \mathbf{r}_K V_K + C_{mistura} R^0 T K_T (V_K - V_L) \quad (3.10)$$

3.3 Discretização das Equações

Nesta dissertação as equações foram discretizadas utilizando o método de volumes finitos (Patankar, 1980). A equação de volumes finitos é escrita para cada célula da malha onde se deseja obter uma solução para uma grandeza qualquer. A equação de volumes finitos substitui o operador diferencial por uma aproximação discreta, calculada a partir dos valores de f em um número finito de pontos. A equação de volumes finitos através de diferenças centradas foi a aproximação utilizada para

escrever as equações utilizadas nesta dissertação. Abaixo temos as quatro equações utilizadas no projeto discretizadas por volumes finitos e no Apêndice B são descritas detalhadamente as discretizações das equações.

1) *Equação de balanço das espécies discretizada:*

$$V_{K,re} = \frac{r_w \mathbf{r}_{Kw} V_{K,rw} - w_{Kp} r_p \Delta r}{r_e \mathbf{r}_{Ke}} \quad (3.11)$$

onde \mathbf{Dr} é o tamanho da célula.

2) *Equação de conservação de energia discretizada:*

$$q_e = \frac{r_w q_w - r_e \sum_K \mathbf{r}_{Ke} h_{Ke} V_{K,re} + r_w \sum_K \mathbf{r}_{Kw} h_{Kw} V_{K,rw}}{r_e} \quad (3.12)$$

3) *Equação de difusão multicomponente discretizada:*

$$X_{KE} = X_{KP} - \frac{K_{Te} \Delta r_e}{T_e} \left(\frac{T_E - T_P}{\Delta r} \right) - \frac{X_{Ke} X_{Le} \Delta r_e}{D_{KLe}} (V_{L,re} - V_{K,re}) \quad (3.13)$$

onde \mathbf{Dr}_e é a distância entre o centro das células.

4) *Equação de fluxo de calor discretizada:*

$$T_E = T_P - q_e \frac{\Delta r_e}{I_e} + \frac{\Delta r_e}{I_e} \sum_K h_{Ke} \mathbf{r}_{Ke} V_{Ke} + \frac{\Delta r_e}{I_e} C_{mistura} R^0 T_e K_{Te} (V_{Ke} - V_{Le}) \quad (3.14)$$

3.4 Modelo Químico

O modelo químico estudado foi baseado nos estudos realizados por Qi e Chen e Wang (2003). Nesse modelo os reagentes eram compostos somente por hidrogênio. Na fase gasosa, a formação do hidrogênio atômico através da dissociação do hidrogênio molecular é dada pela reação reversível:



onde M é uma partícula neutra.

A taxa de reação e a taxa de produção de espécies:

$$k_f = 7,09 \cdot 10^{14} T^{-0,68} e^{-5,27 \cdot 10^4 / T} \left(\frac{m^3}{kmol \cdot s} \right) \quad (3.16)$$

$$k_r = 9,26 \cdot 10^{10} T^{-0,6} \left(\frac{m^6}{kmol^2 \cdot s} \right) \quad (3.17)$$

$$r_+ = k_f C_{H_2} C_{mistura} \quad (3.18)$$

$$r_- = k_r C_H^2 C_{mistura} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} w_H &= 2(r_+ - r_-) \\ w_{H_2} &= \frac{1}{2} w_H \end{aligned} \quad (3.20)$$

onde, nas expressões acima, k_f e k_r são as taxas de reação, r_+ e r_- são as velocidades da reação, C_{H_2} e C_H é a concentração de H_2 e H e $C_{mistura}$ é a concentração total da mistura.

3.5 Condições de Contorno e Estimativas Iniciais

As condições de contorno utilizadas nesta dissertação foram obtidas de acordo com os dados fornecidos no artigo do Qi e Chen e Wang (2003). Desta maneira, como condição de contorno foi utilizada a temperatura do filamento ($T_{filamento} = 2473K$) e a fração molar do hidrogênio atômico no filamento ($X_{H,filamento} = 4,2\%$). Depois de definidas as condições de contorno, foi possível determinar as condições iniciais envolvidas no problema e assim determinar todos os parâmetros utilizadas nas equações de balanço.

As estimativas iniciais desta dissertação foram a temperatura e a fração molar. Nos cálculos realizados por Qi e Chen e Wang (2003), a temperatura no substrato é $T_{substrato} = 1130K$. Conhecendo a temperatura no filamento e sabendo seu valor no substrato,

fizemos uma variação linear para achar o valor da temperatura em todas as células da malha. E o valor inicial da fração molar foi obtido a partir da condição de contorno de hidrogênio atômico no filamento. Assim, em todas as células da malha foram definidos os valores $X_{H_2} = 95,8\%$ de $X_H = 4,2\%$.

A partir das duas estimativas iniciais é possível achar todos os parâmetros utilizados nas equações. Alguns desses parâmetros, como condutividade térmica e calor específico, foram obtidos de dados tabelados, outros desses parâmetros foram obtidos da teoria cinética dos gases, através das equações de Boltzmann.

Fração Mássica: A relação entre a fração mássica e a fração molar é dada por:

$$Y_{H_2} = \frac{X_{H_2} W_{H_2}}{X_{H_2} W_{H_2} + X_H W_H} \quad (3.21)$$

$$Y_H = 1 - Y_{H_2} \quad (3.22)$$

onde Y_H e Y_{H_2} é a fração mássica do hidrogênio atômico e do hidrogênio molecular, W_H e W_{H_2} é o peso molecular do hidrogênio atômico e do hidrogênio molecular, e o peso molecular da mistura é dado por $W_{mistura} = X_{H_2} W_{H_2} + X_H W_H$.

Massa específica: A massa específica da mistura foi obtida à partir da equação de estado do gás ideal:

$$pV = nR^0T \quad p = \frac{n}{V} R^0T$$

Sabendo que a equação de estado do gás ideal para uma determinada substância

é: $p = \mathbf{r} \frac{R^0}{W} T$ onde $\mathbf{r} = \frac{n}{V}$, então temos a massa específica da mistura:

$$\mathbf{r}_{mistura} = \frac{p W_{mistura}}{R^0 T} \quad (3.23)$$

onde p é a pressão.

A massa específica da espécie pode ser obtida a partir da massa específica da mistura:

$$\mathbf{r}_{H_2} = \mathbf{r}_{mistura} Y_{H_2} \quad (3.24)$$

$$\mathbf{r}_H = \mathbf{r}_{mistura} Y_H \quad (3.25)$$

Condutividade Térmica: a condutividade térmica para gás monoatômico é obtida pela teoria cinética dos gases (Hirschfelder e Curtiss e Bird, 1954; Bird e Stewart e Lightfoot, 1960):

$$I_H = \left(1,9891 \cdot 10^4 \frac{\sqrt{T/W_H}}{s^2 \Omega_I} \right)^* 4,184 \cdot 10^2 \left(\frac{W}{m \cdot K} \right) \quad (3.26)$$

onde σ é o potencial de Lennard-Jonnes e Ω_λ é a integral de colisão.

A integral de colisão Ω_λ (Bird e Stewart e Lightfoot, 1960; Neufeld e Janzen e Aziz, 1972; Hirschfelder e Curtiss e Bird, 1954):

$$\Omega_I = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{e^{0.77320T^*}} + \frac{2.16178}{e^{2.43787T^*}} \quad (3.27)$$

onde $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{KL}}$.

A condutividade térmica para gás poliatômico, pela teoria cinética dos gases, é dada por (Hirschfelder e Curtiss e Bird, 1954; Bird e Stewart e Lightfoot, 1960):

$$I = \left(Cp + \frac{5 R^0}{4 W} \right) \mathbf{m} \left(\frac{cal}{cm \cdot s \cdot K} \right) \quad (3.28)$$

onde Cp é o calor específico e μ é a viscosidade:

$$\mathbf{m} = 2,6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{WT}}{s^2 \Omega_m} \left(\frac{g}{cm \cdot s} \right) \quad (3.29)$$

A integral de colisão Ω_m (Bird e Stewart e Lightfoot, 1960; Neufeld e Janzen e Aziz, 1972; Hirschfelder e Curtiss e Bird, 1954):

$$\Omega_m = \frac{1,16145}{T^{*0,14874}} + \frac{0,52487}{e^{0,77320T^*}} + \frac{2,16178}{e^{2,43787T^*}} \quad (3.30)$$

Quando implementamos a Equação 3.28, verificamos que os resultados obtidos para a condutividade térmica do H_2 não eram satisfatórios. Assim, buscando formas para solucionar esse problema verificamos que de acordo com Bird e Stewart e Lightfoot (1960), esta Equação possui resultados satisfatórios para vários gases quando comparados com dados experimentais, exceto quando o gás em questão é H_2 . Utilizando a Equação acima para obter a condutividade térmica para o hidrogênio molecular é encontrado um erro de 20% quando comparado com os dados experimentais. Desta maneira, foi necessário fazer um ajuste de curva a partir de dados tabelados de condutividade térmica para H_2 descritos por Incropera e DeWitt (2002), conforme exemplificado na Tabela 3.1:

TABELA 3.1 - Dados tabelados de condutividade térmica para H_2 .

T(K)	$\lambda * 10^3$ (W/m·K)
1000	448
1100	488
1200	528
1300	568
1400	610
1500	655
1600	697
1700	742

(continua)

TABELA 3.1 - Continuação

1800	786
1900	835
2000	878

FONTE: Incropera e DeWitt (2002).

Assim, ajustando um polinômio de grau 3 nesses valores de condutividade térmica, obtemos a seguinte curva de ajuste:

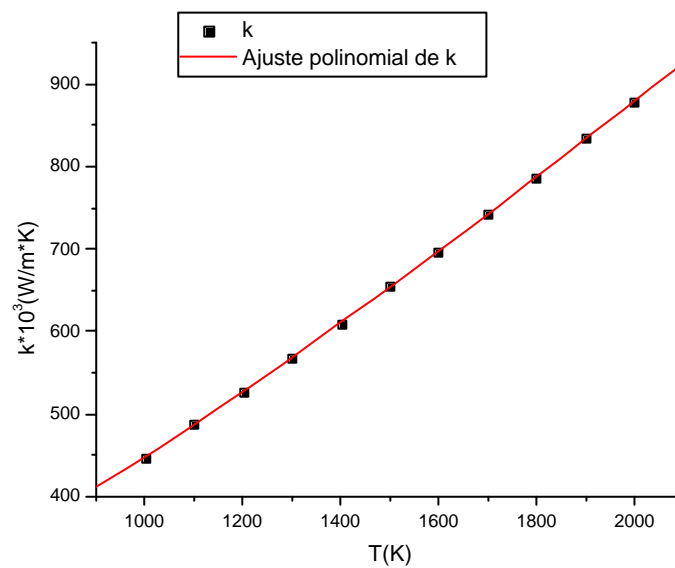


FIGURA 3.2 - Ajuste de curva para a condutividade térmica do H₂.

E a expressão obtida deste ajuste para o cálculo da condutividade térmica para o hidrogênio molecular é descrita na Equação 3.31:

$$I = 142,94872 + 0,21274 T + 1,07925E^{-4} T^2 - 1,51515 \cdot 10^{-8} T^3 \left(\frac{W}{m \cdot K} \right) \quad (3.31)$$

Analisando os dados tabelados e os resultados calculados utilizando a equação obtida pelo ajuste de curva, verificamos que o erro quadrático médio é 0,13% na condutividade térmica para hidrogênio molecular.

A condutividade térmica para a mistura é dada por:

$$I_{mistura} = Y_{H_2} I_{H_2} + Y_H I_H \quad (3.32)$$

Calor Específico: O calor específico para o hidrogênio atômico é constante e foi obtido através da JANAF Thermochemical Tables (1986):

$$C_{P_H} = 1,0 \cdot 10^3 \left(\frac{20,786}{W_H} \right) \left(\frac{J}{kg \cdot K} \right) \quad (3.33)$$

O calor específico para o hidrogênio molecular foi obtido pelo ajuste de curva dos dados tabelados apresentados por Incropera e DeWitt (2002), conforme exemplificado na Tabela 3.22:

TABELA 3.2 - Dados tabelados de calor específico para H₂.

T(K)	Cp(kJ/kg·K)
1000	14,99
1100	15,17
1200	15,37
1300	15,59
1400	15,81
1500	16,02

(continua)

TABELA 3.2 - Continuação

1600	16,28
1700	16,58
1800	16,96
1900	17,49
2000	18,25

FONTE: Incropera e DeWitt (2002).

Assim, ajustando um polinômio de grau 3 nesses valores de calor específico, obtemos a seguinte curva de ajuste:

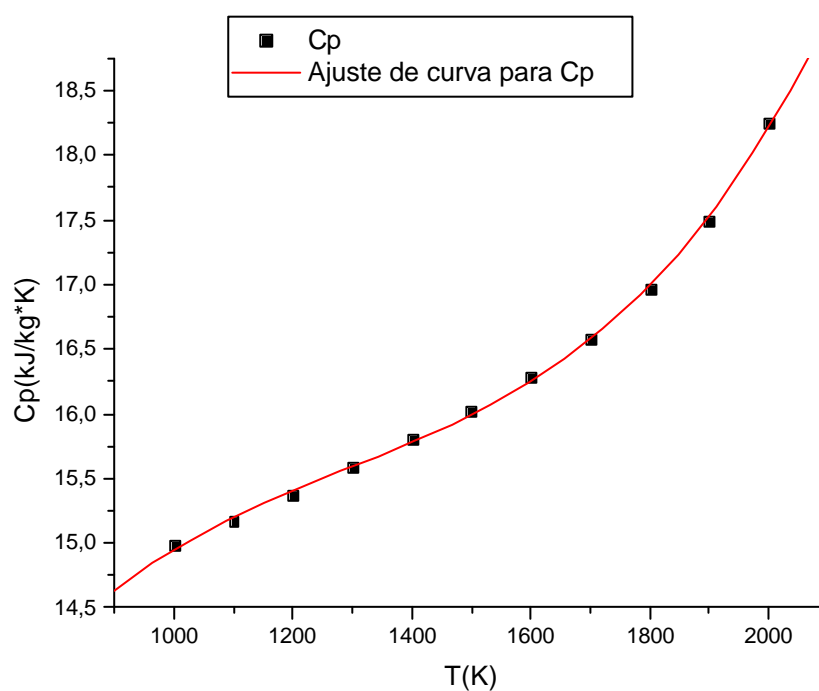


FIGURA 3.3 - Ajuste de curva para o calor específico do H₂.

Portanto, o calor específico para o hidrogênio molecular é dado por:

$$Cp_{H_2} = 5,01431 + 0,02088T - 1,47348E - 5T^2 + 3,79759E - 9T^3 \left(\frac{J}{kg \cdot K} \right) \quad (3.34)$$

Analisando os dados tabelados e os resultados calculados utilizando a equação obtida pelo ajuste de curva, verificamos que o erro quadrático médio é 0,21% no calor específico para hidrogênio molecular.

Difusividade Mássica: a difusividade mássica para espécies com diferente peso e diâmetro é dada por:

$$D_{H_2H} = 1,0 \cdot 10^{-4} \left[0,0018583 \left(\frac{\sqrt{T^3} \left(\frac{1}{W_{H_2}} + \frac{1}{W_H} \right)}{p s_{H_2H}^2 \Omega_{D_{H_2H}}} \right) \right] \left(\frac{m^2}{s} \right) \quad (3.35)$$

onde: $s_{AB}^2 = \frac{1}{2}(s_A + s_B)$ e $e_{AB} = \sqrt{e_A e_B}$.

A integral de colisão Ω_{DAB} (Bird e Stewart e Lightfoot, 1960; Neufeld e Janzen e Aziz, 1972; Hirschfelder e Curtiss e Bird, 1954):

$$\Omega_{DAB} = \frac{1,06036}{T^{*0,15610}} + \frac{0,19300}{e^{0,47635T^*}} + \frac{1,03587}{e^{1,52996T^*}} + \frac{1,76474}{e^{3,89411T^*}} \quad (3.36)$$

Pela teoria cinética dos gases, $D_{AB}=D_{BA}$. A difusividade mássica para a mistura é dada por:

$$D_{mistura} = D_{H_2H} \quad (3.37)$$

Coefficiente de Difusão Térmica: de acordo com a teoria cinética dos gases (Hirschfelder e Curtiss e Bird, 1954), o coeficiente de difusão térmica para a mistura é dado pela seguinte Equação:

onde:

$$K_T = \frac{X_K X_L}{6I_{KL}} \frac{S_1 X_K - S_2 X_L}{X_I + Y_I} (6C_{KL} - 5) \quad (3.38)$$

$$S_1 = \frac{W_K + W_L}{2W_L} \frac{I_{KL}}{I_K} - \frac{15}{4A_{KL}} \left(\frac{W_L - W_K}{2W_K} \right) - 1 \quad (3.39)$$

$$S_2 = \frac{W_L + W_K}{2W_K} \frac{I_{KL}}{I_L} - \frac{15}{4A_{KL}} \left(\frac{W_K - W_L}{2W_L} \right) - 1 \quad (3.40)$$

$$A_{KL} = \frac{\Omega^{(2,2)}}{\Omega^{(1,1)}} \quad (3.41)$$

$$B_{KL} = \frac{5\Omega^{(1,2)} - 4\Omega^{(1,3)}}{\Omega^{(1,1)}} \quad (3.42)$$

$$C_{KL} = \frac{\Omega^{(1,2)}}{\Omega^{(1,1)}} \quad (3.43)$$

$$X_I = \frac{X_K^2}{I_K} + \frac{2X_K X_L}{I_{KL}} + \frac{X_L^2}{I_L} \quad (3.44)$$

$$Y_I = \frac{X_K^2}{I_K} U^{(1)} + \frac{2X_K X_L}{I_{KL}} U^{(Y)} + \frac{X_L^2}{I_L} U^{(2)} \quad (3.45)$$

e,

$$U^{(1)} = \frac{4}{15} A_{KL} - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{KL} + 1 \right) \frac{W_K}{W_L} + \frac{1}{2} \frac{(W_K - W_L)^2}{W_K W_L} \quad (3.46)$$

$$U^{(2)} = \frac{4}{15} A_{KL} - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{KL} + 1 \right) \frac{W_L}{W_K} + \frac{1}{2} \frac{(W_L - W_K)^2}{W_K W_L} \quad (3.47)$$

$$U^{(Y)} = \frac{4}{15} A_{KL} \left(\frac{(W_K + W_L)^2}{4W_K W_L} \right) \left(\frac{I_{KL}}{I_K I_L} \right) - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{KL} + 1 \right) - \frac{5}{32A_{KL}} \left(\frac{12}{5} B_{KL} - 5 \right) \frac{(W_K + W_L)^2}{W_K W_L} \quad (3.48)$$

$$\Omega^{(1,1)} = \frac{1,06036}{T^{*0.15610}} + \frac{0,19300}{e^{0.47635T^*}} + \frac{1,03587}{e^{1.52996T^*}} + \frac{1,76474}{e^{3.89411T^*}} \quad (3.49)$$

$$\Omega^{(1,2)} = \frac{1,00220}{T^{*0.15530}} + \frac{0,16105}{e^{0.72751T^*}} + \frac{0,86125}{e^{2.06848T^*}} + \frac{1,95162}{e^{4.84492T^*}} \quad (3.50)$$

$$\Omega^{(1,3)} = \frac{0,96573}{T^{*0.15611}} + \frac{0,44067}{e^{1.52420T^*}} + \frac{2,38981}{e^{5.08063T^*}} \quad (3.51)$$

$$\Omega^{(2,2)} = \frac{1,16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0,52487}{e^{0.77320T^*}} + \frac{2,16178}{e^{2.43787T^*}} \quad (3.52)$$

Concentração de Espécies: a concentração total da mistura é dada pela lei do gás ideal:

$$pV = nR^0T \quad (3.53)$$

$$\frac{p}{R^0T} = \frac{n}{V} = C_{mistura}$$

A partir da concentração da mistura podemos obter a concentração das espécies:

$$C_{H_2} = X_{H_2} C_{mistura} \quad (3.54)$$

$$C_H = X_H C_{mistura}$$

Entalpia: a entalpia da espécie é obtida através da seguinte expressão:

$$h = \Delta h_f^0 + \int_{T_0}^T C_p dT \left(\frac{J}{K} \right) \quad (3.55)$$

onde T_0 é a temperatura de referência de entalpia de formação ($T_0=298.15\text{K}$). Para H_2 , $\Delta h_f^0 = 0$. Para H, $\Delta h_f^0 = 217,999 \text{ kJ/mol}$ (JANAF Thermochemical Tables, 1986).

3.6 Algoritmo de Solução das Equações

Para resolver esse sistema de equações implementou-se um algoritmo iterativo de solução, onde as equações foram resolvidas separadamente, apesar de estarem acopladas. Esse algoritmo executa os seguintes passos:

- 1) Criação da geometria da malha computacional a ser utilizada e cálculo dos coeficientes que dependem da mesma.
- 2) Leitura das condições de contorno e das estimativas iniciais do problema.
- 3) Cálculo dos parâmetros (como condutividade térmica, massa específica, etc.).
- 4) Cálculo da velocidade de difusão das espécies.
- 5) Cálculo do fluxo de calor.
- 6) Cálculo da temperatura.
- 7) Executa os passos 5 e 6 até atingir os critérios convergência para temperatura.
- 8) Volta ao passo 4 e repete processo até conseguir atingir os critérios de convergência para a velocidade de difusão de espécies.
- 9) Cálculo da fração molar das espécies.
- 10) Volta ao passo 2 e repete todo o processo até conseguir atingir os critérios de convergência para a fração molar.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Nesta dissertação de mestrado nossos estudos foram focalizados na formação e transporte em um reator tipo HFCVD onde os gases reagentes eram compostos somente de hidrogênio. Foram implementadas a equação da continuidade para espécies químicas e a equação da energia para obter o perfil de temperatura e o perfil de concentração de espécies. Foram analisados os perfis de temperatura e de concentração de espécies para dois casos. O primeiro, utilizando as equações de balanço sem considerar os efeitos cruzados, e no segundo foram implementadas as equações de balanço adicionando esses efeitos. Dentro do reator HFCVD temos um alto gradiente de temperatura e um alto gradiente de concentração, desta forma a difusão de espécies devido ao gradiente de temperatura e a difusão de calor devido ao gradiente de espécies foi analisada para compreender a importância desses fenômenos verificando se eles são desprezíveis ou não.

O nosso modelo foi testado utilizando os parâmetros considerados nas simulações realizadas por Qi e Chen e Wang (2003), onde os parâmetros do reator são dados por Hsu (1991). Definindo como condição de contorno $T_{filamento}=2500K$ e $X_{H,filamento}=4,2\%$, utilizando os seguintes parâmetros para o reator $pressão=2,67kPa$, $distância_{filamento_substrato}=7mm$ e $r_{filamento}=0,125mm$, nós calculamos a temperatura e a fração molar ignorando os efeitos cruzados. Para realizar a comparação dos resultados, os valores calculados por Qi e Chen e Wang (2003) foram obtidos através da análise manual do gráfico ilustrado em seu artigo. Foi realizada uma cópia em escala maior e, a partir dessa cópia, foram encontrados os valores correspondentes a um determinado grupo de pontos, ilustrado nesse gráfico. As comparações dos perfis calculados neste projeto com os perfis obtidos por Qi e Chen e Wang (2003) são mostradas nas Figuras 2.5 e 2.6, onde verificamos que os nossos resultados concordam exatamente com os resultados mostrados no artigo. Nessas simulações encontramos que a velocidade de

difusão do hidrogênio atômico no filamento é igual a $4,24 \times 10^2 \text{ m/s}$ e o fluxo de calor no filamento é igual a $2,61 \times 10^6 \text{ W/m}^2$.

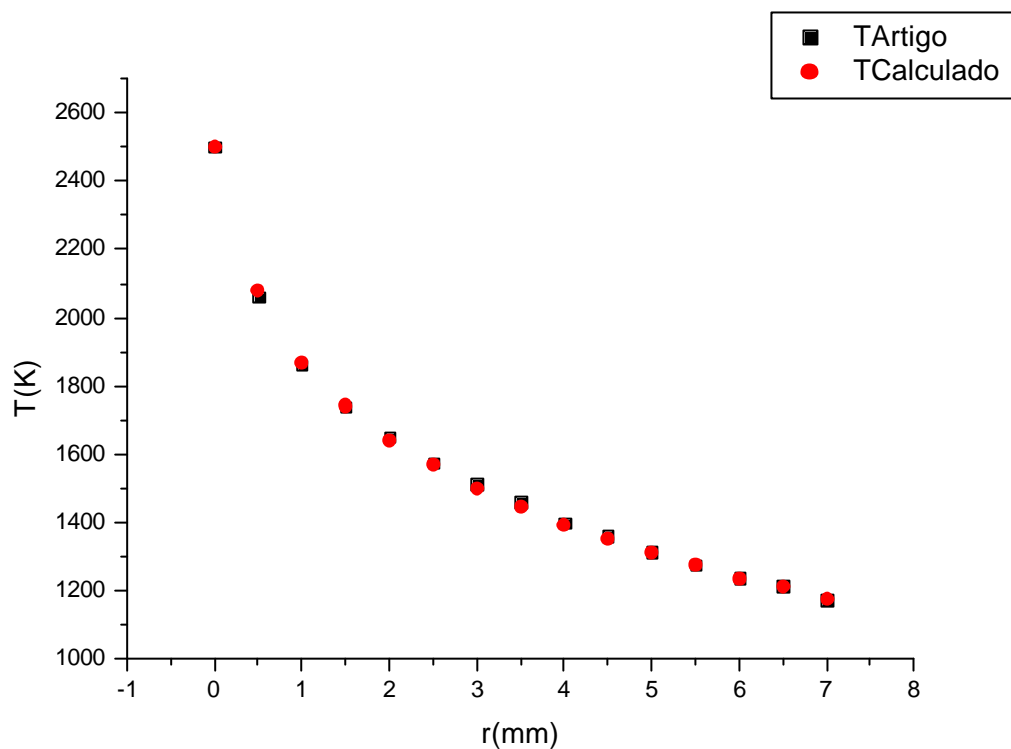


FIGURA 4.1 - Comparação dos resultados do perfil de temperatura obtidos por Qi e Chen e Wang (2003) e os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado. Cálculo da temperatura em função da distância do filamento. Parâmetros utilizados nos cálculos: $T_{\text{filamento}}=2500\text{K}$ e $X_{\text{H,filamento}}=4,2\%$, $\text{pressão}=2,67\text{kPa}$, $\text{distância}_{\text{filamento_substrato}}=7\text{mm}$ e $r_{\text{filamento}}=0,125\text{mm}$.

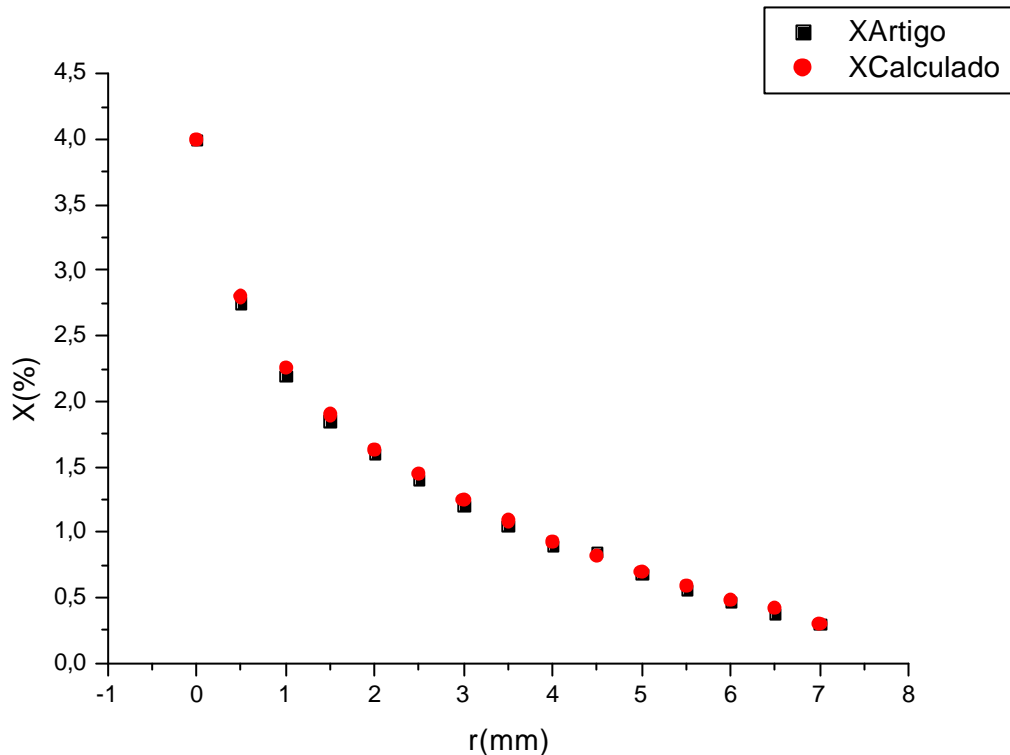


FIGURA 4.2 - Comparação dos resultados do perfil da fração molar do hidrogênio atômico obtidos por Qi e Chen e Wang (2003) e os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado. Cálculo da fração molar em função da distância do filamento. Parâmetros utilizados nos cálculos: $T_{filamento}=2500K$ e $X_{H,filamento}=4,2\%$, $pressão=2,67kPa$, $distância_{filamento_substrato}=7mm$ e $r_{filamento}=0,125mm$.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 foram feitas comparações entre os perfis de temperatura e concentração de espécies, verificando a diferença quando os efeitos cruzados são incorporados à equação e quando esses efeitos são ignorados. Analisando a Figura 4.3, que contem os perfis da fração molar de hidrogênio atômico, verificamos que os perfis obtidos são semelhantes. Analisando a Figura 4.4, verificamos uma diferença entre os perfis de temperatura. Quando não são considerados os efeitos cruzados, encontramos que o fluxo de calor no filamento é maior do que o fluxo de calor quando são considerados os efeitos cruzados. O fluxo de calor no filamento quando os efeitos cruzados não foram considerados é igual a $2,61 \times 10^6 W/m^2$ e quando são considerados os efeitos cruzados, o fluxo de calor no filamento é igual a $1,97 \times 10^6 W/m^2$. Já a velocidade

de difusão do hidrogênio atômico no filamento não apresentou uma variação significativa comparando as velocidades com a consideração e não consideração dos efeitos cruzados. A velocidade de difusão no filamento quando os efeitos cruzados não foram considerados é igual a $4,24 \times 10^2$ m/s e velocidade de difusão no filamento quando os efeitos cruzados foram considerados é igual a $4,37 \times 10^2$ m/s.

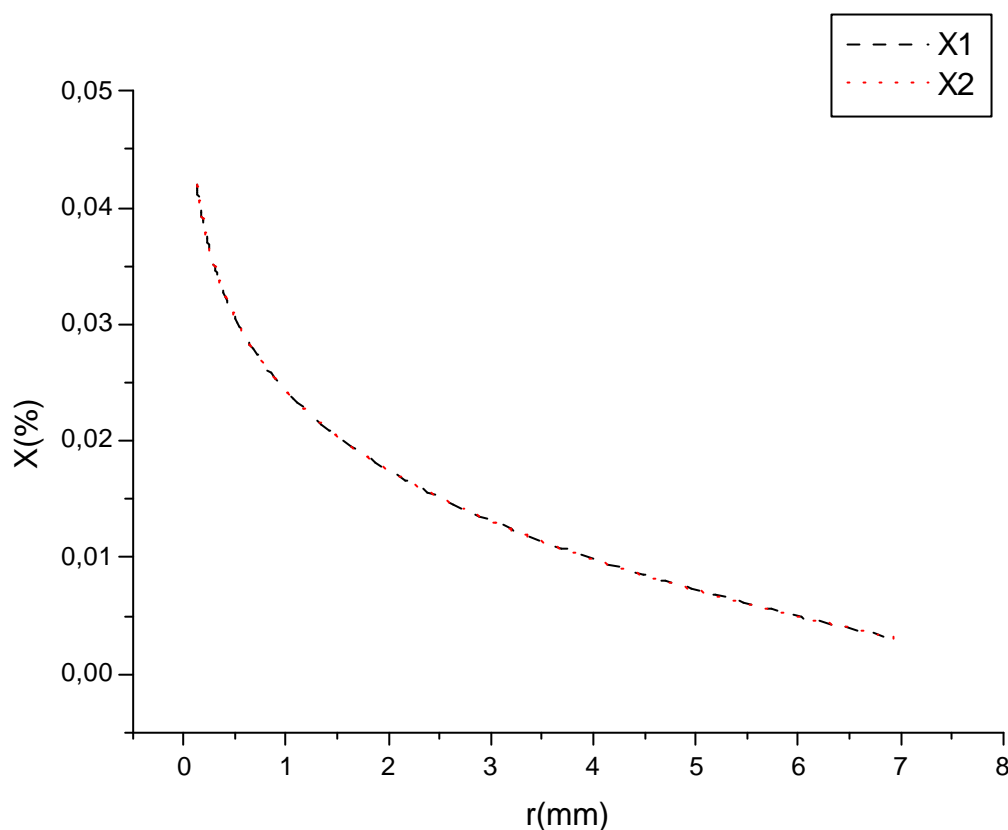


FIGURA 4.3 - Comparação dos perfis de fração molar do hidrogênio atômico. Em X1 foram considerados os efeitos cruzados e em X2 não foram considerados os efeitos cruzados. Parâmetros utilizados nos cálculos: $T_{\text{filamento}} = 2500K$ e $X_{H,\text{filamento}} = 4,2\%$, $\text{pressão} = 2,67kPa$, $\text{distância}_{\text{filamento_substrato}} = 7mm$ e $r_{\text{filamento}} = 0,125mm$.

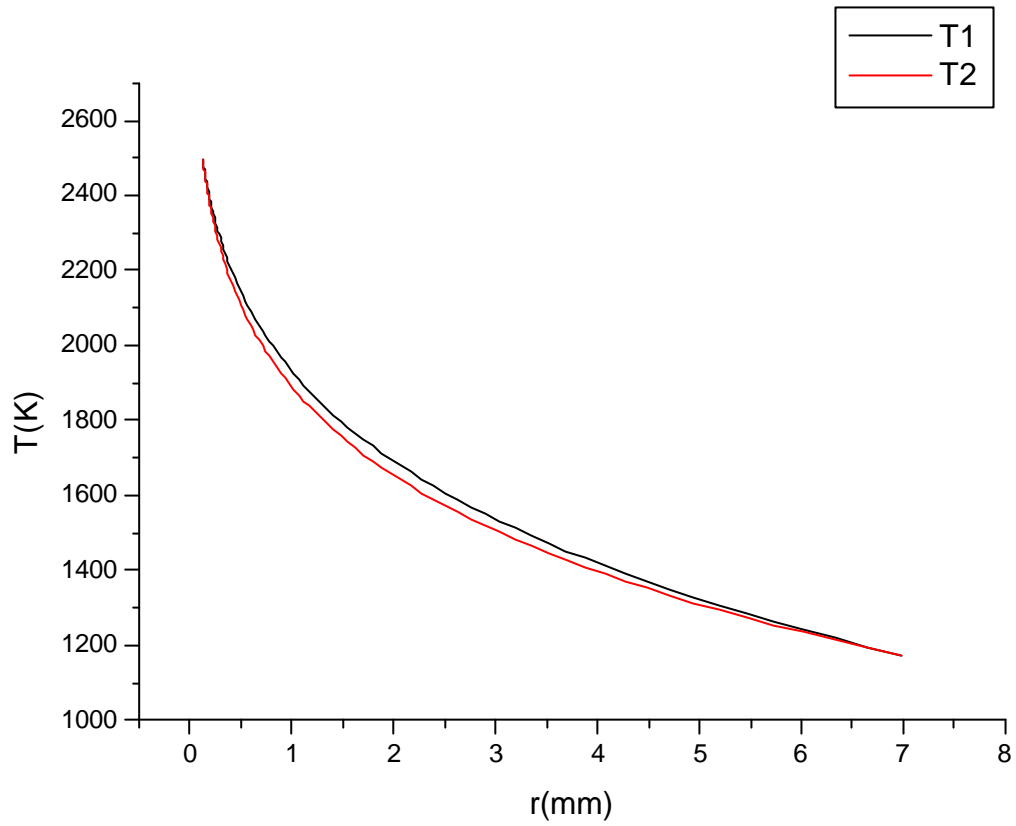


FIGURA 4.4 - Comparação entre os perfis de temperatura. Em T1 foram considerados os efeitos cruzados e em T2 não foram considerados os efeitos cruzados. Parâmetros utilizados nos cálculos: $T_{\text{filamento}}=2500K$ e $X_{H,\text{filamento}}=4,2\%$, $\text{pressão}=2,67kPa$, $\text{distância}_{\text{filamento_substrato}}=7mm$ e $r_{\text{filamento}}=0,125mm$.

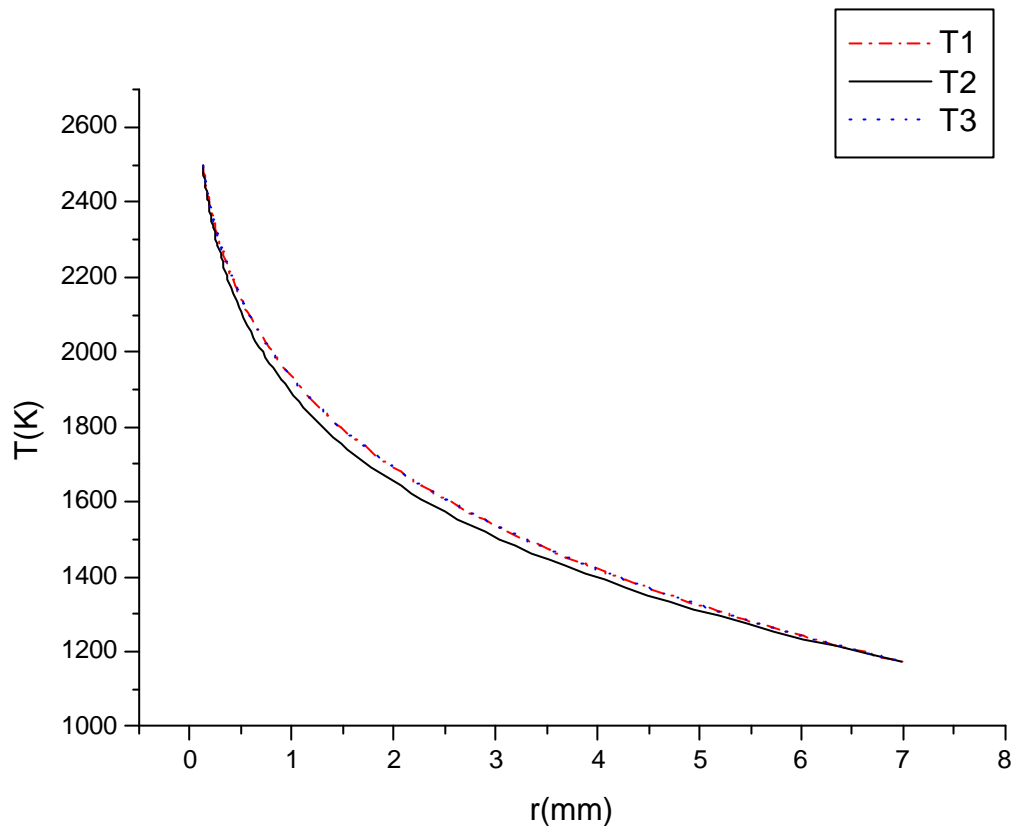


FIGURA 4.5 - Comparação entre os perfis de temperatura. Em T1 foram considerados os efeitos cruzados e em T2 não foram considerados os efeitos cruzados e em T3 foram considerados somente o *efeito Soret*. Parâmetros utilizados nos cálculos: $T_{filamento}=2500K$ e $X_{H,filamento}=4,2\%$, $pressão=2,67kPa$, $distância_{filamento_substrato}=7mm$ e $r_{filamento}=0,125mm$.

Deste trabalho podemos concluir que a contribuição do termo relativo ao *efeito Dufour* não altera significativamente os perfis de concentração de espécies. Por outro lado, a contribuição do termo relativo ao *efeito Soret* altera de maneira não desprezível o fluxo de calor quando comparados os resultados em um modelo unidimensional. Desta maneira concluímos que os efeitos cruzados têm papel importante no estudo da formação e transporte do hidrogênio atômico em um reator tipo HFCVD e não devem ser desconsiderados nas simulações.

Como a continuação deste trabalho, pretende-se realizar simulações dos fenômenos físico-químicos do problema incluindo o CH_4 e o CH_3 , e também ampliar os estudos utilizando um modelo bidimensional e posteriormente, com o uso de modelos tridimensionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anthony, T. R. Cylindrically symmetric diamond parts by hot-filament CVD. **Diamond and Related Materials**, v. 6, p. 1707-1715, Apr. 1997.

Bird, G. A. **Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows**. New York: Clarendon Press Oxford, 1994. 458p.

Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. **Transport phenomena**. New York: John Wiley & Sons, 1960. 780p.

Chu, C. J. et al. Mechanism of diamond growth by chemical vapor-deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces: carbon-13 studies. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 3, p. 1695-1705, Aug. 1991

Coltrin, M. E.; Dandy, D. S. Analysis of diamond growth in subatmospheric dc plasma-gun reactors. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 9, p. 5803-5820, Nov. 1993.

Corat, E. J. **Técnicas ópticas não lineares de diagnóstico aplicadas ao estudo de crescimento de filmes de diamante**. 1993. 192 p. (CTA-BC / T535.374:54(043) / C788t) Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1993.

Denbigh, K. **The principles of chemical equilibrium**. London: Cambridge University Press, 1971. 494p.

Frenklach, M. The role of hydrogen in vapor deposition of diamond. **Journal Applied of Physics**, v. 65, n. 12, p. 5142-5149, June 1989.

Frenklach, M.; Spear, K. E. Growth-mechanism of vapor-deposited diamond. **Journal of Materials Research**, v. 3, n. 1, p. 133-140, Jan. 1988.

Goodwin, D. G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 11, p. 6888-6894, Dec. 1993.

Goodwin, D. G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. II. Atomic hydrogen transport. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 11, p. 6895-6906, Dec. 1993.

Goodwin, D. G.; Gavillet, G. G. Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 12, p. 6393-6400, Dec. 1990.

Harris, S. J. Mechanism for diamond growth from methyl radicals. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 23, p. 2298-2300, June 1990.

Harris, S. J.; Martin, L. R. Methyl versus acetylene as diamond growth species. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 11, p. 2313-2319, Nov. 1990.

Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. **Molecular Theory of Gases and Liquids**. New York: John Wiley & Sons, 1954. 1428p.

Hsu, W. L. Mole fractions of H, CH₃, and other species during filament-assisted diamond growth. **Applied Physics Letter**, v. 59, n. 12, p. 1427-1429, Sept. 1991.

Incropera, F. P.; DeWitt, D. P. **Transferência de Calor e Massa**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 698p.

Jansen, F.; Chen, I.; Manchonkin, M. A. On the thermal dissociation of hydrogen. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 12, p. 5749-5755, Dec. 1989.

Kuo, K. K. **Principles of Combustion**. New York: John Wiley & Sons, 1986. 810p.

Lee, S. T.; Zhangda, L.; Jiang, X. CVD diamond films: nucleation and growth. **Materials Science and Engineering**, v. 25, p. 123-154, June 1999.

Martin, L. R.; Hill, M. W. A flow-tube study of diamond film growth - methane versus acetylene. **Journal of Materials Science Letters**, v. 9, n. 6, p. 621-623, June 1990.

Matsumoto, S. et al. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 11, p. 3106-3112, 1982.

McDonald, R. A. et al. **JANAF Thermochemical Tables**. 3.ed. Washington: American Institute of Physics, 1986.

McMaster, M. C. et al. Experimental measurements and numerical simulations of the gas composition in a hot-filament chemical-vapor-deposition reactor. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 11, p. 7567-7577, Dec. 1994.

Neufeld, P. D.; Janzen, A. R.; Aziz, R. A. Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals for the Lennard-Jones (12-6) Potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 57, n. 3, p. 1100-1102, Aug. 1972.

Niceno, B. **EasyMesh – version 1.4 - A Two-Dimensional Quality Mesh**

Disponível em:

<<http://www-dinma.univ.trieste.it/~nirftc/research/easymesh/easymesh.html>>.

Acesso em: 4 jun 2004.

Patankar, S. V. **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1980. 196p.

Qi, X.; Chen, Z.; Wang, G. Formation and Transport of Atomic Hydrogen in Hot-Filament Chemical Vapor Deposition Reactors. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 19, n. 3, p. 235-239, June 2003.

Spear, K. E.; Dismukes, J. P. **Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology**. New York: John Wiley and Sons, 1994. 663p.

Spitsyn, B. V.; Bouilov, L. L.; Derjaguin, B. V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, p. 219-226, Apr. 1981.

Siqueira, V. R.; Travelho, J. S. Transporte Transiente de Calor em Geometrias Tridimensionais Complexas. In: Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, 24., 2001, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: SBMAC, 2001. v. II. p. 629-629.

Tankala, K.; DebRoy, T. Modeling of the role of atomic hydrogen in heat transfer during hot filament assisted deposition of diamond. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 2, p. 712-718, July 1992.

Tsuda, M.; Nakajima, M.; Oikawa, S. Epitaxial-growth mechanism of diamond crystal in CH₄-H₂ plasma. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 19, p. 5780-5783, Sept. 1986.

Williams, F. A. **Combustion Theory**. London: Addison-Wesley, 1965. 447p.

Wolden, C.; Gleason, K. K. Heterogeneous Formation of atomic hydrogen in hot-filament diamond deposition. **Applied Physics Letter**, v. 62, n. 19, p. 2329-2331, Feb. 1993.

Zumbach, V. et al. Experimental investigation and computational modeling of hot filament diamond chemical vapor deposition. **Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 15, p. 5918-5928, Oct. 1997.

APÊNDICE A

DIMENSÕES DO REATOR DE CRESCIMENTO DE DIAMANTE POR HFCVD LOCALIZADO NO LAS

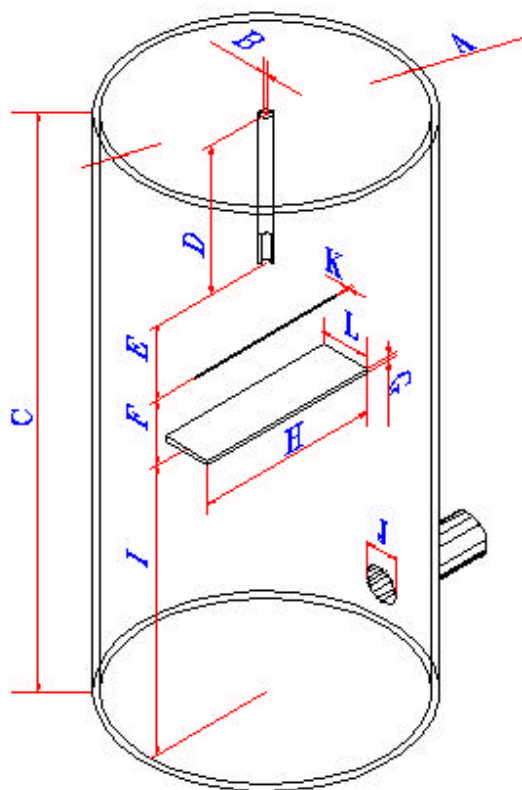


FIGURA A.1 - Figura esquemática do reator de crescimento de diamantes HFCVD, presente no LAS, em três dimensões.

- A - Diâmetro do reator: 5.7 cm de diâmetro interno e 6.1 cm de diâmetro externo.
- B - Diâmetro do tubo de entrada de gases: 0.18 cm de diâmetro interno e 0.31 cm de diâmetro externo.
- C - Altura do reator: aproximadamente 21 cm.
- D - Altura do tubo de entrada de gases: aproximadamente 9.7 cm.
- E - Distância entre filamento e tubo de entrada de gases: aproximadamente 3.6 cm.
- F - Distância entre o porta-substrato e o filamento: entre 0.5 e 0.7 cm.
- G - Espessura do porta-substrato: 0.2 cm.
- H - Largura do porta-substrato: 4.7 cm.

- I - Distância entre o porta-substrato e o fundo do reator: aproximadamente 7 cm.
- J - Diâmetro do cano de saída de gás: 0.48 cm de diâmetro interno e 0.63 cm de diâmetro externo.
- K - Diâmetro do filamento: entre 60 e 300 μm .
- L - Profundidade do porta-substrato: 1 cm.

APÊNDICE B

DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS NO PROJETO

Como descrito anteriormente, as equações utilizadas neste projeto foram discretizadas em volumes finitos, pela aproximação de diferenças centradas.

B.1 Discretização da Equação de Balanço das Espécies

A equação de balanço de espécies coordenadas cilíndricas é dada por:

$$w_K = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \rho Y_K V_{K,r}) \quad (\text{B.1})$$

Escrevendo a equação de balanço de espécies no ponto **P**, conforme mostrado na Figura B.1:

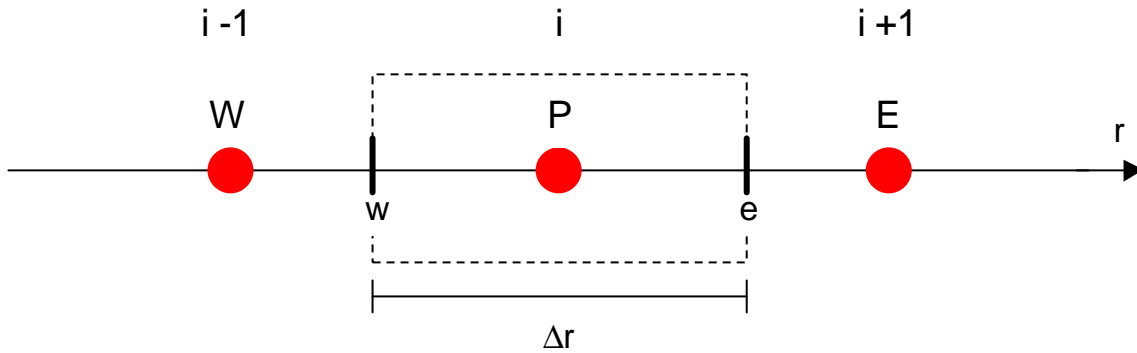


FIGURA B.1: Cálculo das grandezas nas paredes das células.

$$w_{K_P} = \frac{1}{r_P} \left(\frac{r_e \rho_{Ke} V_{K,re} - r_w \rho_{Kw} V_{K,rw}}{\Delta r} \right)$$

$$w_{K_P} r_P \Delta r = r_e \rho_{Ke} V_{K,re} - r_w \rho_{Kw} V_{K,rw}$$

$$r_e \rho_{Ke} V_{K,re} = r_w \rho_{Kw} V_{K,rw} - w_{K_P} r_P \Delta r$$

$$V_{K,re} = \frac{r_w \rho_{Kw} V_{K,rw} - w_{K_P} r_P \Delta r}{r_e \rho_{Ke}} \quad (\text{B.2})$$

B.2 Discretização da Equação de Conservação de Energia

A equação de conservação de energia coordenadas cilíndricas é dada por:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r r \sum_K Y_K h_K V_{K,r} \right) = -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r q) \quad (\text{B.3})$$

Escrevendo a equação de conservação de energia no ponto **P**, conforme anteriormente mostrado na Figura B.1:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_p} \left(\frac{r_e \sum_K \rho_{Ke} h_{Ke} V_{K,re} - r_w \sum_K \rho_{Kw} h_{Kw} V_{K,rw}}{\Delta r} \right) + \frac{1}{r_p} \left(\frac{r_e q_e - r_w q_w}{\Delta r} \right) &= 0 \\ \frac{r_e \sum_K \rho_{Ke} h_{Ke} V_{K,re} - r_w \sum_K \rho_{Kw} h_{Kw} V_{K,rw}}{r_p \Delta r} + \frac{r_e q_e - r_w q_w}{r_p \Delta r} &= 0 \\ \frac{r_e q_e}{r_p \Delta r} = \frac{r_w q_w}{r_p \Delta r} - \frac{r_e \sum_K \rho_{Ke} h_{Ke} V_{K,re}}{r_p \Delta r} + \frac{r_w \sum_K \rho_{Kw} h_{Kw} V_{K,rw}}{r_p \Delta r} \\ r_e q_e = r_w q_w - r_e \sum_K \rho_{Ke} h_{Ke} V_{K,re} + r_w \sum_K \rho_{Kw} h_{Kw} V_{K,rw} \\ q_e = \frac{r_w q_w - r_e \sum_K \rho_{Ke} h_{Ke} V_{K,re} + r_w \sum_K \rho_{Kw} h_{Kw} V_{K,rw}}{r_e} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

B.3 Discretização da Equação de Difusão Multicomponente

A equação de difusão multicomponente coordenadas cilíndricas é dada por:

$$(V_{L,r} - V_{K,r}) = -\frac{1}{X_K X_L} D_{KL} \left(\frac{dX_K}{dr} + K_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dr} \right) \quad (\text{B.5})$$

Escrevendo a equação de difusão multicomponente no ponto **e**, conforme mostrado na Figura B.2:

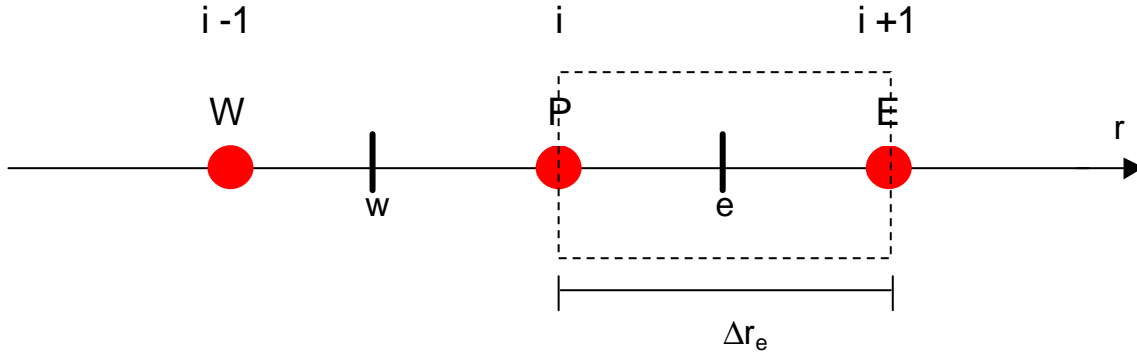


FIGURA B.2 - Cálculo das grandezas no centro das células. Neste caso, as células da malha foram deslocadas.

$$\begin{aligned} (V_{L,re} - V_{K,re}) &= -\frac{D_{KLe}}{X_{Ke}X_{Le}} \left(\frac{X_{KE} - X_{KP}}{\Delta r} + K_{Te} \frac{1}{T_e} \frac{T_E - T_P}{\Delta r_e} \right) \\ (V_{L,re} - V_{K,re}) &= -\frac{D_{KLe}}{X_{Ke}X_{Le}} \frac{X_{KE}}{\Delta r_e} + \frac{D_{KLe}}{X_{Ke}X_{Le}} \frac{X_{KP}}{\Delta r_e} - \frac{D_{KLe}}{X_{Ke}X_{Le}} K_{Te} \frac{1}{T_e} \frac{T_E - T_P}{\Delta r_e} \\ \frac{D_{KLe}}{X_{Ke}X_{Le}} \frac{X_{KE}}{\Delta r_e} &= \frac{D_{KLe}}{X_{Ke}X_{Le}} \frac{X_{KP}}{\Delta r_e} - \frac{D_{KLe}}{X_{Ke}X_{Le}} K_{Te} \frac{1}{T_e} \frac{T_E - T_P}{\Delta r_e} - (V_{L,re} - V_{K,re}) \\ X_{KE} &= X_{KP} - \frac{K_{Te} \Delta r_e}{T_e} \left(\frac{T_E - T_P}{\Delta r} \right) - \frac{X_{Ke}X_{Le} \Delta r_e}{D_{KLe}} (V_{L,re} - V_{K,re}) \end{aligned} \quad (B.6)$$

B.4 Discretização da Equação de Fluxo de Calor

A equação de difusão multicomponente coordenadas cilíndricas é dada por:

$$q = -l \frac{dT}{dr} + r \sum_K h_k Y_k \bar{V}_k + C_T R^0 T K_T (V_K - V_L) \quad (B.7)$$

Escrevendo a equação de difusão multicomponente no ponto **e**, conforme anteriormente mostrado na Figura B.2:

$$\begin{aligned}
q_e &= -\mathbf{l}_e \frac{T_E - T_P}{\Delta r_e} + \sum_K h_{K_e} \mathbf{r}_{K_e} V_{K_e} + C_{T_e} R^0 T_e K_{T_e} (V_{K_e} - V_{L_e}) \\
\mathbf{l}_e \frac{T_E}{\Delta r_e} &= \mathbf{l}_e \frac{T_P}{\Delta r_e} - q_e + \sum_K h_{K_e} \mathbf{r}_{K_e} V_{K_e} + C_{T_e} R^0 T_e K_{T_e} (V_{K_e} - V_{L_e}) \\
T_E &= T_P - q_e \frac{\Delta r_e}{\mathbf{l}_e} + \frac{\Delta r_e}{\mathbf{l}_e} \sum_K h_{K_e} \mathbf{r}_{K_e} V_{K_e} + \frac{\Delta r_e}{\mathbf{l}_e} C_{T_e} R^0 T_e K_{T_e} (V_{K_e} - V_{L_e}) \tag{B.7}
\end{aligned}$$

APÊNDICE C

ESTUDO DO PERFIL DE TEMPERATURAS UTILIZANDO MODELO 2D

Um dos trabalhos realizados em paralelo ao projeto de dissertação foi o estudo do perfil de temperaturas no reator HFCVD, utilizando um modelo numérico bidimensional. Na Figura C.1 temos um esquema bidimensional do reator que foi modelado:

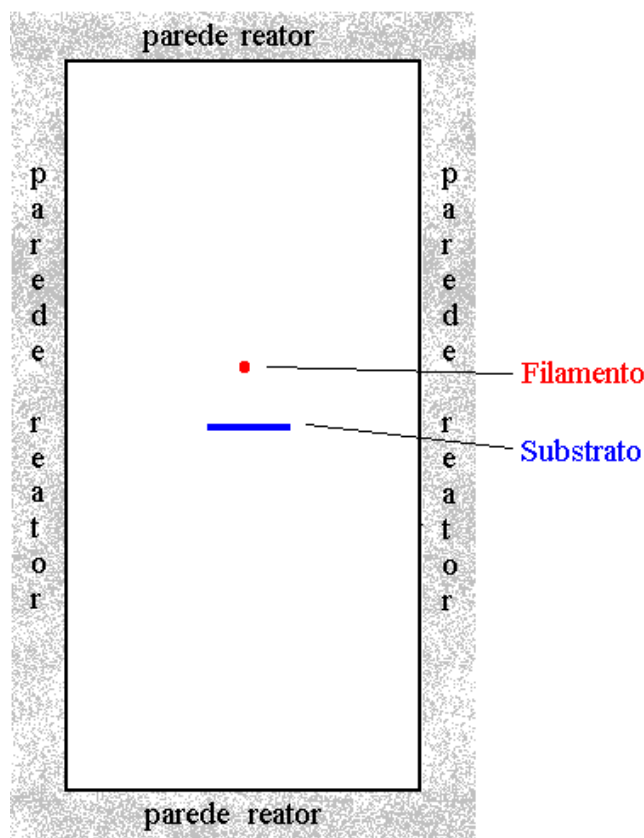


FIGURA C.1 - Esquema bidimensional do reator de crescimento de diamantes por HFCVD.

Para entender a distribuição da temperatura numa geometria complexa como a do reator tipo CVD optou-se por três metodologias de construção de malhas que são: as malhas não estruturadas, as malhas não estruturadas e as malhas construídas por multi-blocos, sendo que todas oferecem algumas vantagens quando comparadas a métodos tradicionais de malhas estruturadas na simulação do fluxo de um fluido. A principal

vantagem deve-se ao fato de que é mais fácil acompanhar os contornos da geometria, facilitando o refinamento da malha nas regiões de interesse.

O código computacional desenvolvido para este fim é baseado numa discretização onde o valor da grandeza é calculado no circuncentro da célula, esta abordagem, conhecida como ABC – Abordagem baseada no circuncentro, conforme mostrado em Siqueira e Travelho (2001), é especialmente útil para problemas difusivos uma vez que duas células que compartilham um mesmo lado têm a linha que passa pelos seus circuncentros perpendicular a esta mesma parede. Neste trabalho faremos uma análise da distribuição de temperatura utilizando estas três metodologias sendo que a discretização foi elaborada em duas dimensões.

Como resultado mostraremos como está distribuída a temperatura no reator CVD em função das coordenadas xy levando-se em conta o efeito difusivo da temperatura. Um estudo comparativo entre as metodologias é feito tanto do ponto de vista de implementação da técnica como também do melhor resultado obtido na distribuição da temperatura ao redor do filamento onde ocorrem as reações químicas.

C.1 Modelo Matemático

C.1.1 Malha

Foram utilizados três tipos de malhas: malha estruturada, malha não estruturada e malha mista (construída por multi-blocos). Nas Figuras C.2, C.3 e C.4 temos esquemas das malhas utilizadas. A vantagem de se utilizar a malha estruturada é a facilidade no cálculo das variáveis durante o processamento, devido a sua relação de vizinhança bem definida. A vantagem da malha não estruturada é a sua adaptação a contornos e o refinamento em partes específicas, porém tornou-se necessário fazer um pré-processamento para a identificação da vizinhança. E na malha mista teríamos as duas facilidades.

As malhas não estruturada e mista foram implementadas durante o processo de estudo da distribuição da temperatura. A malha não estruturada foi gerada utilizando o software Easymesh 1.4, distribuído gratuitamente pela internet.

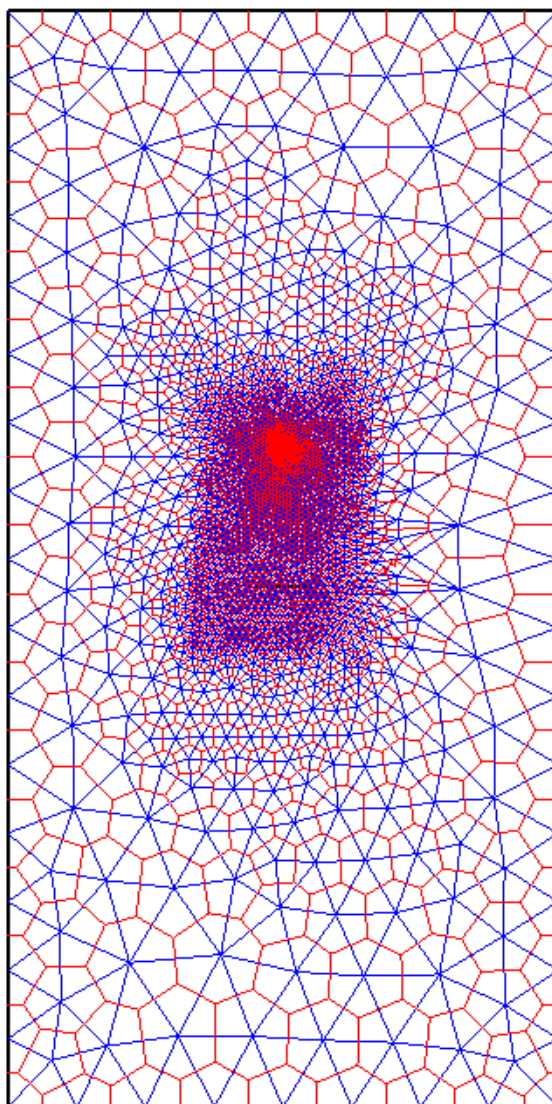


FIGURA C.2 - Figura esquemática da malha bidimensional não estruturada.

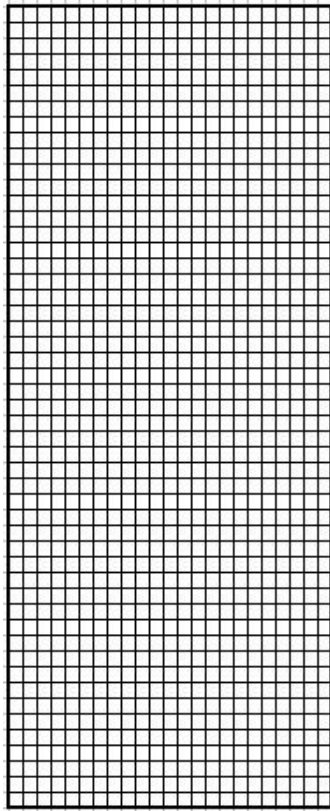


FIGURA C.3 - Figura esquemática da malha bidimensional estruturada.

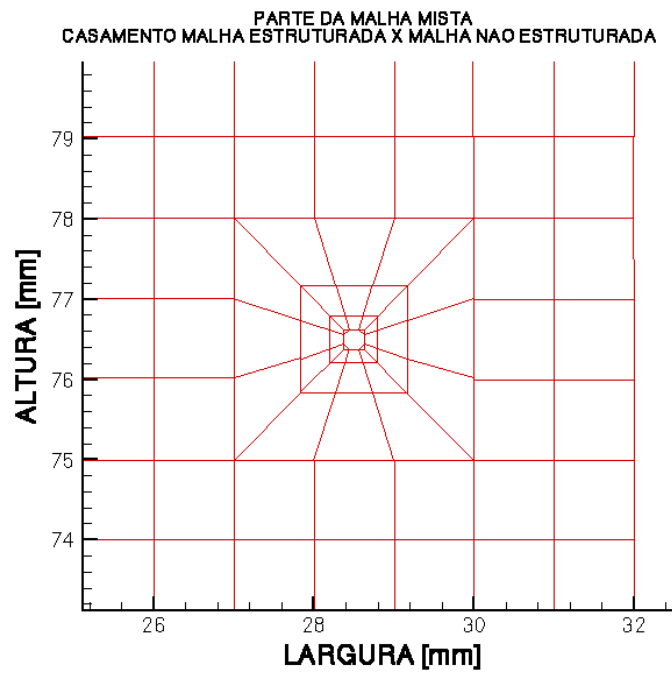


FIGURA C.4 - Figura esquemática da malha bidimensional mista.

C.1.2 A Abordagem Baseada no Circuncentro

A Abordagem Baseada no Circuncentro visa simplificar a forma de aproximação dos fluxos difusivos em malhas não estruturadas. No caso de malhas triangulares, geralmente usa-se o baricentro como o centro geométrico onde as propriedades são calculadas. Entretanto, a linha que une dois baricentros de triângulos vizinhos, geralmente, não é perpendicular a face compartilhada pelos dois triângulos. Disto resulta que devam ser criados métodos mais robustos para tratar o fluxo difusivo que passa pelas faces de um volume de controle. A idéia da ABC é co-localizar as propriedades calculadas no circuncentro para malhas bidimensionais triangulares ou na circunferência para malhas tridimensionais formada de tetraedros, o que, em duas dimensões, é definido pelo cruzamento de suas mediatrizes. O circuncentro em todos os casos dista igualmente de todos os vértices, o que significa que dois triângulos que têm um lado em comum têm seus circuncentros sobre a bissetriz daquele lado. Ou seja, a linha que passa por dois centros de triângulos adjacentes é perpendicular ao lado comum e passa pelo seu ponto médio.

C.1.3 Discretização das equações

Utilizando a equação geral do transporte:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\hat{\phi}) = -\nabla \cdot (\rho\nu\hat{\phi}) - \nabla \cdot \Gamma_{\hat{\phi}} + \rho\hat{w}\hat{\phi} \quad (\text{C.1})$$

Para calcular o perfil de temperatura utilizamos somente a parte difusiva da equação e discretizamos a equação utilizando o método dos volumes finitos (Patankar, 1980) que consiste na integração das equações em um volume do domínio, conforme visto na Figura C.5. Neste método aplica-se as equações de balanço a cada célula da malha. Se os fluxos forem calculados corretamente nas faces das células garante-se que as equações de balanço serão válidas para qualquer grupo de células vizinhas.

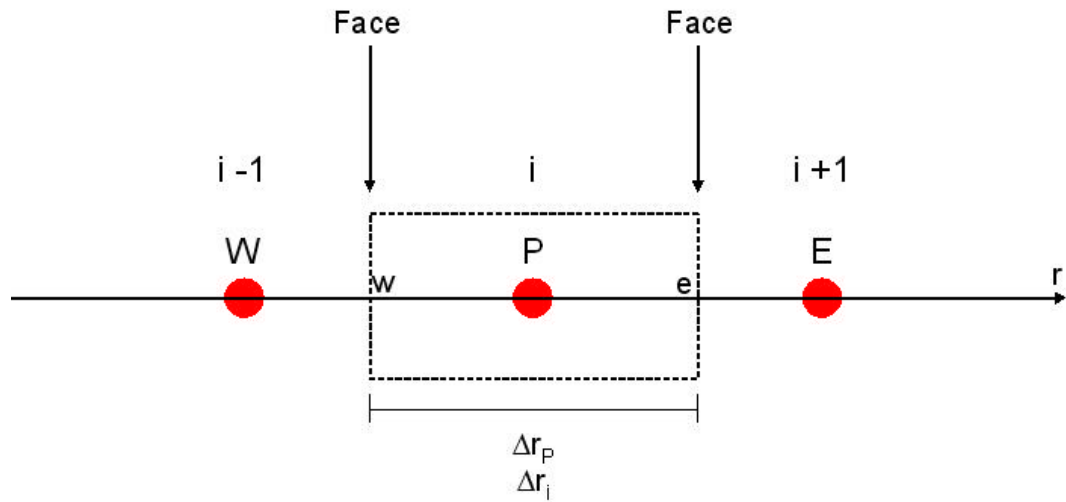


FIGURA C.5 - Figura esquemática do volume de controle de uma malha unidimensional.

Usando somente a parte difusiva da equação geral do transporte $\nabla \cdot \Gamma_{\phi} = 0$ e sabendo que pela lei de Fourier $\Gamma_{\phi} = k \nabla T$, a discretização pelo método dos volumes finitos:

$$\iiint_V \nabla \cdot (k \nabla T) dv = 0 \quad (C.2)$$

Utilizando o Teorema de Gauss:

$$\iiint_V \nabla \cdot (k \nabla T) dv = \oint_S (k \nabla T) \cdot \hat{n} dS \quad (C.3)$$

$$\nabla T \cdot \hat{n} = \frac{\partial T}{\partial n} = \frac{T_P - T_{\text{vizinho}}}{\text{Distância}_{P-\text{vizinho}}} \quad (C.4)$$

Utilizando a Abordagem Baseada no Circuncentro (ABC):

$$\oint_S (k \nabla T) \cdot \hat{n} dS = \frac{\partial(kT)}{\partial \hat{n}} S = k_{(B-A)} \frac{T_B - T_A}{d} S \quad (C.5)$$

Sabendo que n representa a quantidade de vizinhos

(C.6)

$$\sum_{i=1}^n (k \nabla T \cdot \hat{n}) S_i = 0$$

Para a malha triangular não estruturada $n=3$, e para a malha quadrada estruturada $n=4$. Para a malha triangular não estruturada, como exemplificado na Figura C.6, a equação da difusão discretizada pelo método ABC é dada por:

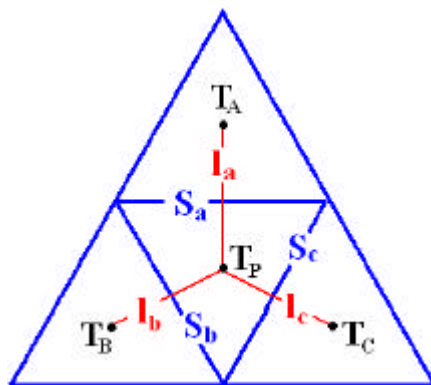


FIGURA C.6 - Esquema de discretização utilizando a Abordagem Baseada no Circuncentro.

$$S_a k_a \frac{T_P - T_A}{\text{Dist}_{P-A}} + S_b k_b \frac{T_P - T_B}{\text{Dist}_{P-B}} + S_c k_c \frac{T_P - T_C}{\text{Dist}_{P-C}} = 0 \quad (\text{C.7})$$

onde S_a , S_b e S_c são os tamanhos dos lados do triângulo, e l_a , l_b e l_c são as distâncias entre os circuncentros.

C.1.4 Condições de Contorno

Assim como na simulação realizada por Goodwin e Gavillet (1990), a temperatura na parede do reator foi considerada igual a 300 K, no substrato igual a 1000 K e no filamento 2000 K.

C.1.5 Resultados

Foram executados dois tipos de testes: um dos testes foi considerado a presença de apenas um filamento. O outro teste realizado foi considerado a presença de três filamentos. Verificou-se que o perfil de temperaturas é o mesmo independente da malha

utilizada. Isso é um resultado muito importante pois verifica que o método não depende da malha. A diferença em se usar diferentes tipos de malha é verificada através do número de iterações e do tempo de processamento, conforme mostrado nas Figuras C.7, C.8 e C.9.

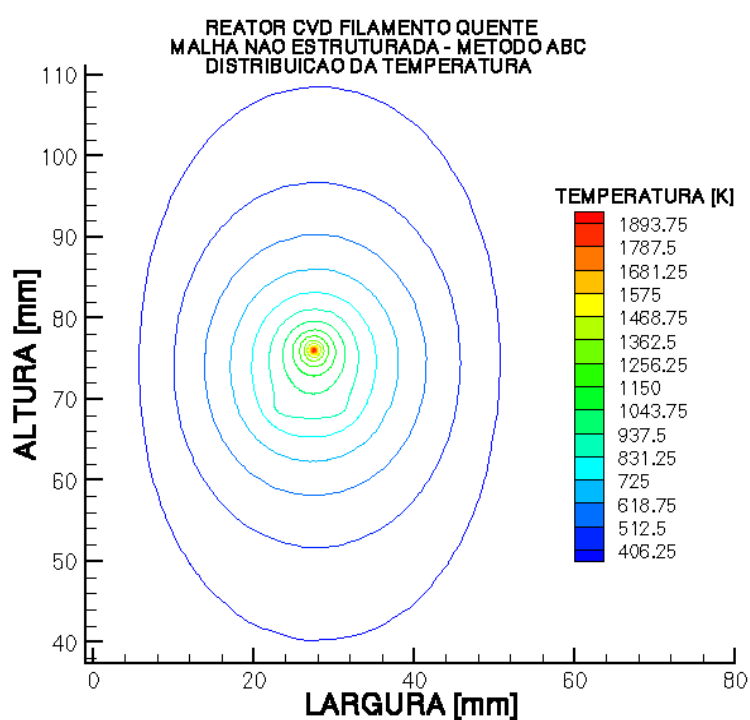


FIGURA C.7 - Perfil de temperatura para malha não estruturada. Tempo de processamento: 10s(exceto o tempo de pré-processamento que é de aproximadamente 15s). Número de iterações: 9681.

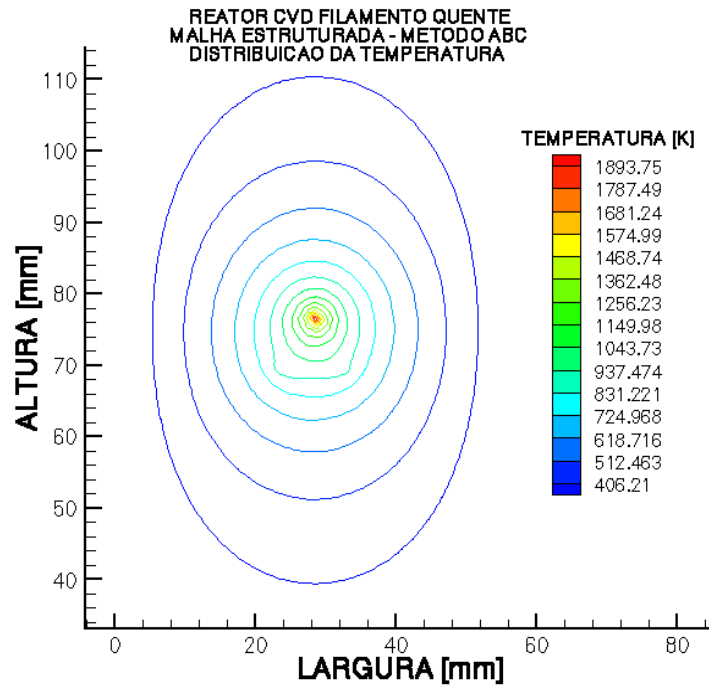


FIGURA C.8 - Perfil de temperatura para malha estruturada. Tempo de processamento: 3s. Número de iterações: 2959.

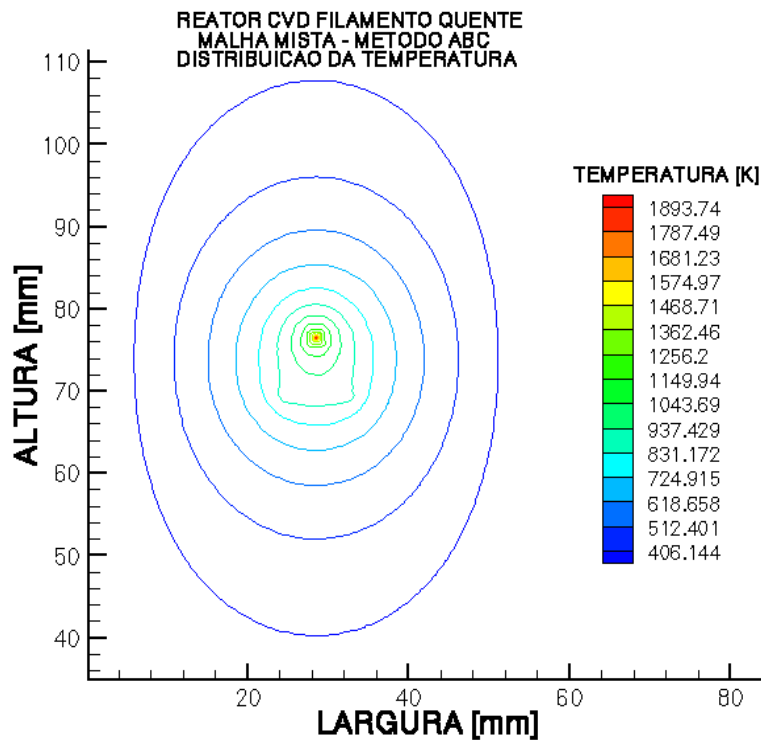


FIGURA C.9 - Perfil de temperatura para malha mista. Tempo de processamento: 3s. Número de iterações: 2964.

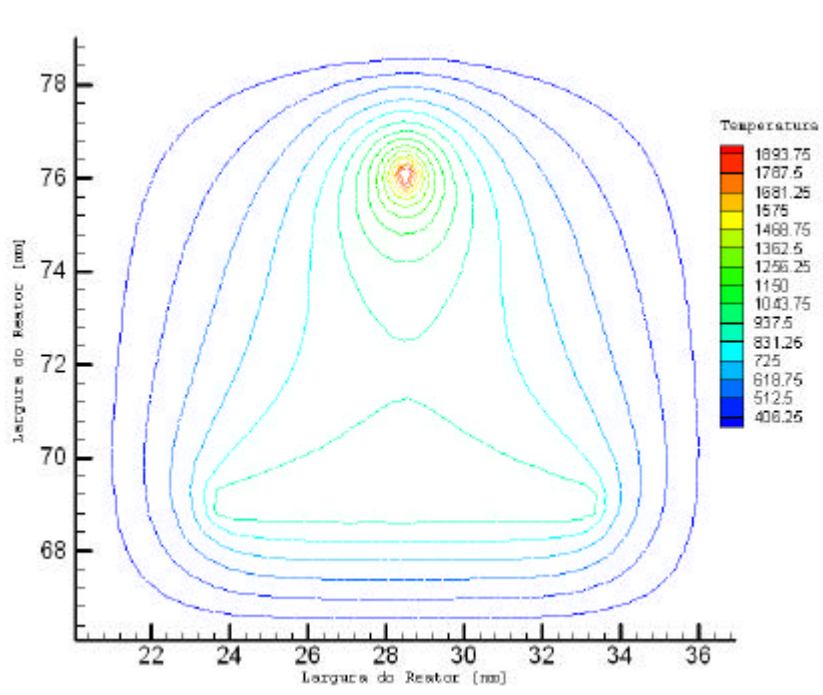


FIGURA C.10 - Perfil de temperaturas para um reator HFCVD (2D) utilizando um filamento (somente a região que engloba o filamento e o substrato).

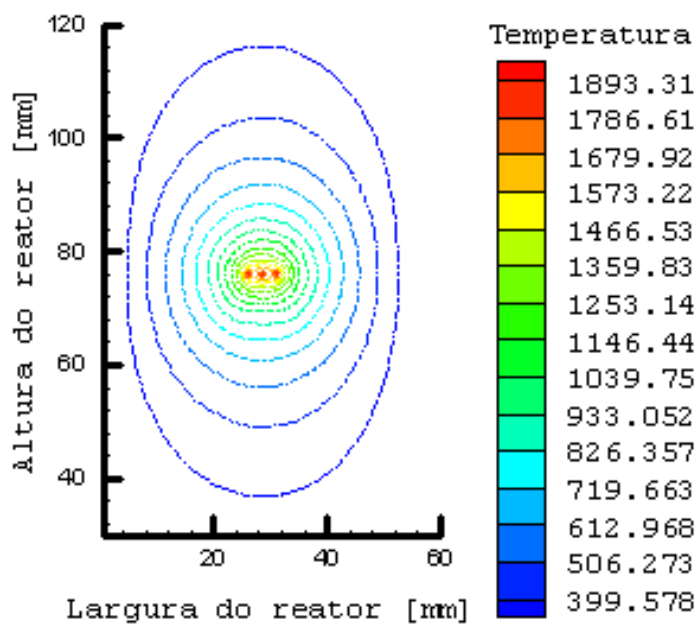


FIGURA C.11 - Perfil de temperaturas para um reator HFCVD (2D) utilizando três filamentos.

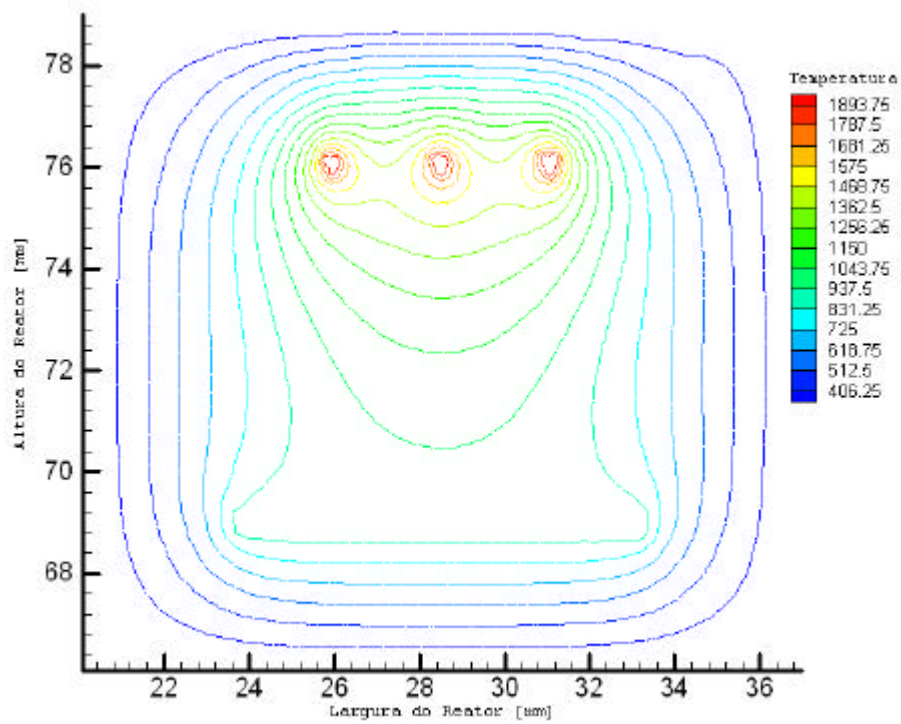


FIGURA C.12 - Perfil de temperaturas para um reator HFCVD (2D) utilizando três filamentos (somente a região que engloba o filamento e o substrato).

APÊNDICE D

PROPRIEDADES DO DIAMANTE

Este apêndice mostra uma coleção das propriedades mais importantes do diamante, que são relacionadas a seguir.

D.1 Propriedades Mecânicas

Limite Elástico	272 kg/mm
Dureza	10.000 kg/mm ²
Densidade /específica	3,31 g/cm ³
Coefficiente de Fricção	0,05 (~Teflon)
Velocidade do Som	18,2 km/s

D.2 Propriedades Térmicas

Condutividade Térmica	20 W/cm.K (5 x CU)
Coefficiente de Expansão	4,5x10 ⁻⁵ a 750°C
Parâmetro de Choque Térmico	10 ⁷ W/m

D.3 Propriedades Ópticas

Transparência	225 nm – IV longínquo
Índice de Refração	2,417
Limiar de Dano para o Laser de CO ₂	> 40 MW/mm ²

D.4 Propriedades Elásticas

Gap de Energia	5,47 eV
Constante Dielétrica	5,58
Velocidade de Elétrons	$2,7 \times 10^7$ cm/s
Tensão de Ruptura Elétrica	10^7 V/cm

Além disso, o diamante é material quimicamente inerte, tendo problemas de corrosão apenas pelo oxigênio, em altas temperaturas, acima de 800 °C. O diamante, também, é material resistente a radiações ionizantes.

