



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

Simulação numérica aplicada a reatores de deposição química a partir da fase vapor visando o crescimento de diamante.

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Fabiano Aizawa (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: fabianoaizawa@gmail.com

Dr. Dr. Mauricio Ribeiro Baldan (LAS /INPE, Orientador)

Julho de 2009

SUMÁRIO

Pág.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	3
CAPÍTULO 2 -OBJETIVO.....	5
CAPÍTULO 3 - PRODUÇÃO DE DIAMANTE SINTÉTICO	6
CAPÍTULO 4 -ESTUDO DO CÓDIGO.....	10
CAPÍTULO 5- RESULTADOS.....	12
CAPÍTULO 6- CONCLUSÃO.....	14
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O diamante é um dos materiais mais fascinantes para a humanidade, e desde a antiguidade este extraordinário sólido possui um altíssimo valor comercial. Isto se deve à sua grande beleza aliada à ampla aplicabilidade que abrange as áreas tecnológicas, industriais e comerciais em todo o planeta. A característica que torna o diamante um material tão importante é a sua dureza elevada aliada a baixíssima taxa de desgaste possuindo assim um baixo coeficiente de atrito, comparável ao teflon, além disso, o diamante é ópticamente transparente desde o visível até o ultravioleta, possui condutividade térmica que é cinco vezes maior que a do cobre, inerte quimicamente e um isolante elétrico quase perfeito, mas quando dopado torna-se um excelente semicondutor.

Desde o século XVIII vários centros de pesquisas pelo mundo exploram a síntese de diamante para a obtenção e domínio a respeito desta importante e estratégica tecnologia. Como produto destas pesquisas cientistas japoneses desenvolveram a técnica de deposição química a vapor ativada através de filamento quente para síntese de filmes de diamante a baixa pressão em 1960. Eles buscavam maiores taxas de crescimento comparada com a técnica desenvolvida pela General Electric Company na década de 50 e que ainda hoje é usada na fabricação de diamante em pó, utilizando alta temperatura e alta pressão.

A técnica de deposição química a partir da fase vapor- CVD (Chemical Vapour Deposition) é amplamente utilizada e estudada, geralmente com o uso de gases hidrocarbonetos diluídos em hidrogênio como fontes das moléculas de radical metil necessárias para a formação do filme de diamante. Porém, é conhecido que o processo de formação e crescimento do diamante também é possível com o uso apenas da grafite e do hidrogênio.

No programa DSMC (Direct Simulation Monte Carlo) que é possível fazer 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). 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.

CAPÍTULO 2

OBJETIVO

O principal objetivo do estudo do crescimento do diamante é através de um código computacional que simula a deposição química a partir da fase vapor. O código desenvolvido enfatiza as chamadas soluções baseadas nos métodos de Monte Carlo e é conhecido como DSMC (Direct Simulation Monte Carlo).

O entendimento do programa, seu funcionamento na teoria bem como o processo de produção de filmes através da técnica CVD (Deposição Química a Partir da Fase Vapor), serão estudados.

Para um melhor entendimento dos parâmetros utilizados no programa bem como do modelo cinético utilizado no crescimento de filmes foi necessário o acompanhamento de um crescimento do filme de diamante bem como suas etapas de caracterização.

No estudo do código foi dado início as deduções das fórmulas para um melhor entendimento dos futuros resultados obtidos. Com essas deduções é possível alterar os dados de entrada do programa, como no caso dos gases introduzidos no reator, que geralmente são compostos normalmente de hidrogênio molecular "H₂" e metano "CH₄", 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, oxigênio e compostos halogenados e com isso inferir o papel de cada molécula no crescimento de diamante.

CAPÍTULO 3

PRODUÇÃO DE DIAMANTE SINTÉTICO

Desde o início das pesquisas a respeito da síntese do diamante sob baixas pressões tem se especulado a natureza das espécies precursoras do seu crescimento, ou seja, quais são as espécies gasosas que contribuem para o acontecimento de tal fenômeno. Mediram espécies estáveis da fase gasosa sobre uma superfície de crescimento de diamante CVD com um espectrômetro de massa adicionado a um modelo de cinética química para encontrar as concentrações de átomos de hidrogênio (H) e radicais hidrocarbonetos (CH_n). Este modelo de cinética química indicou que CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , e CH_3 foram formados e transportados até a superfície em uma quantidade alta o suficiente para contribuir no crescimento do diamante em um sistema de filamento quente, sendo que destes as espécies mais prováveis no crescimento são o CH_3 (radical metil) e o C_2H_2 (acetileno). Na Figura 3.1 é ilustrada a formação da rede cristalina do diamante onde os círculos maiores representam os átomos de carbono, os círculos menores os átomos de hidrogênio e cada haste uma ligação química. Este diagrama mostra a estrutura cristalina do diamante que tem como célula unitária uma estrutura cúbica de face centrada. Onde, cada átomo de carbono está ligado em coordenadas tetraédricas a outros quatro átomos de carbono em ligações tipo σ devido aos orbitais híbridos sp^3 .

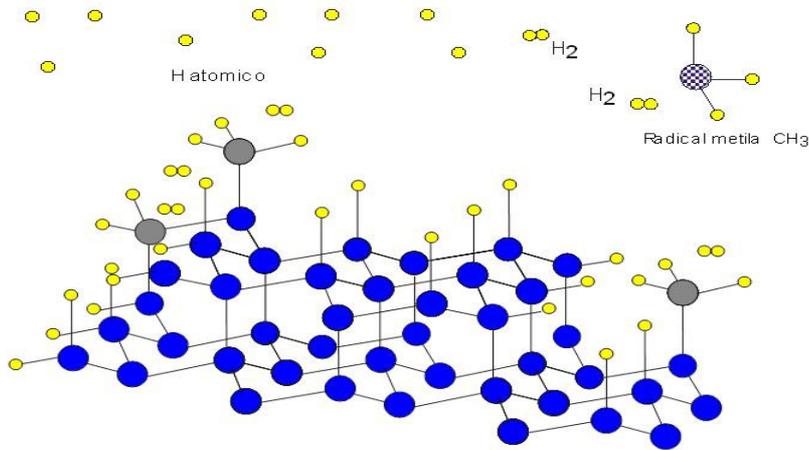
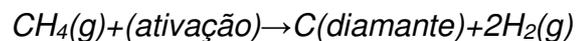


Figura 3.1 Diagrama que representa o crescimento do filme de diamante em que é possível verificar a reação do hidrogênio induzindo a produção de radical metil e a recombinação de hidrogênio na superfície de crescimento. Os círculos maiores representam os átomos de carbono, os círculos menores os átomos de hidrogênio e cada haste uma ligação química.

A técnica de deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition-CVD*) para preparação de filme de diamante acontece em condições de temperatura e pressão, aonde é bem conhecido que a grafite é a forma mais estável do carbono, mas fatores cinético-químicos permitem que o diamante cristalino seja produzido por uma reação típica que pode ser assim escrita:



Um tipo de reator para o crescimento de diamante CVD é o de deposição química a vapor ativado por filamento quente (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition – HFCVD*). Nesta técnica utiliza-se tipicamente gás metano e hidrogênio em proporções que variam entre 1 a 5% de metano e 95 a 99% de hidrogênio. No reator HFCVD o radical metil é a forma de hidrocarboneto mais esperada no meio de crescimento, baseado no fato da rede cristalina do diamante ser formada por carbono sp^3 .

Durante a deposição química a vapor do diamante acontece uma competição entre as ligações sp^2 e sp^3 provenientes dos orbitais híbridos do carbono que são responsáveis pela formação da rede cristalina do diamante. Desta forma, também é importante considerar que as mais diversas reações químicas acontecem em meio a um sistema composto de carbono e hidrogênio. É importante salientar que não acontece apenas uma reação ou uma espécie precursora para a deposição química, mas sim diversas possibilidades, cuja importância depende das condições experimentais, tais como temperatura, pressão, composição dos gases, tempo de deposição, modo de ativação e geometria do reator. A reação química que produz o radical metil na região de ativação é ilustrada na Figura 2.2.

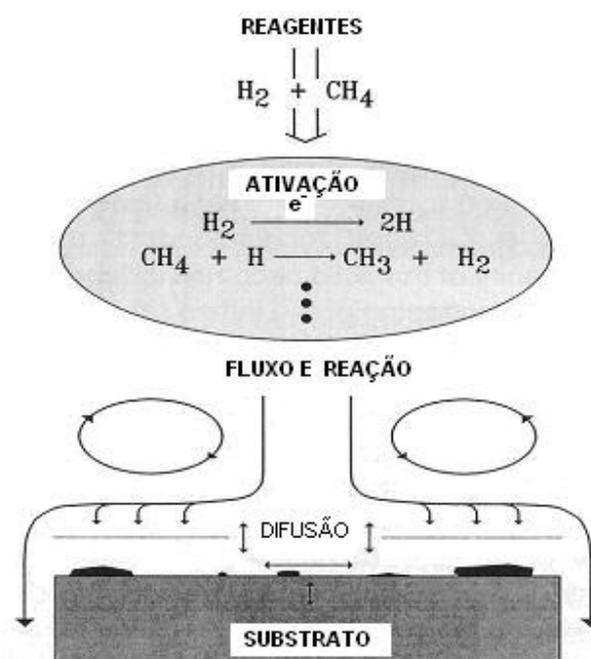


Figura0.1 Reação química entre hidrogênio e metano na região de ativação.

A taxa de deposição de carbono sp^2 e sp^3 , a conversão de sp^2 para sp^3 (ou caminho inverso), o ataque químico nas mais variadas formas do carbono, e outros processos determinam tanto as características da deposição assim como a qualidade do diamante. O completo entendimento destes processos inclui não apenas conhecer o processo da fase gasosa que pode alterar concentrações de

precursores de hidrocarbonetos, mas observar também os sítios específicos de reações químicas e onde ocorrem na superfície.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DO CÓDIGO

No estudo do código foi dado o início as deduções das fórmulas para entender melhor o processo e os resultados obtidos pelo programa DSMC. Através dessas deduções foi possível saber a largura da célula, volume da célula, coordenada máxima e mínima, entre outros. Com essas deduções pude entender a etapa do programa onde são simuladas as colisões entre pares de partículas através do processo probabilístico, onde a cada intervalo de tempo 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.

Nas figuras 4.1 e 4.2 abaixo, estão 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 o substrato ($x= L$).

As figuras apresentam a evolução temporal da composição das espécies químicas da fase gasosa até atingir a concentração de equilíbrio. Também 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.

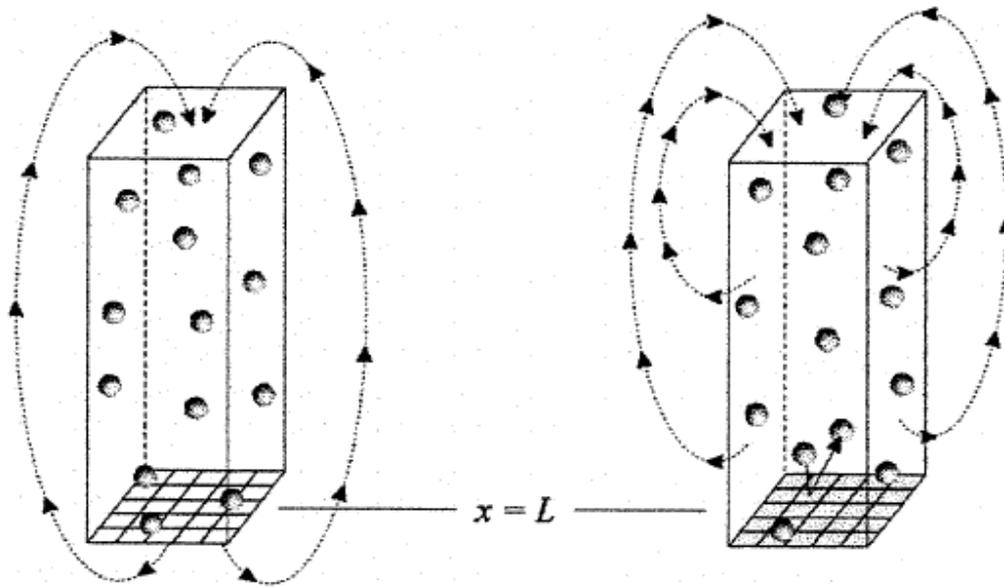


Figura 4.1
 Representação das condições
 de contornos de fluxo contínuo
 direto simuladas pelo
 modelo DSMC.

Figura 4.2
 Representação das condições
 de contornos de fluxo contínuo
 indireto simuladas pelo
 Modelo DSMC.

No relatório anterior falei sobre o algoritmo do programa DSMC e com essa breve explicação acima, é possível entender melhor o que ocorre no algoritmo.

CAPITULO 5

RESULTADOS

Os resultados obtidos são apresentados na figura 5 onde é apresentada a evolução das espécies químicas em função do tempo e simuladas pelo modelo DSMC. Os resultados simulados pelo modelo DSMC 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 1).

Tabela 1- Condições de operação do modelo

Reator:	HFCVD
Pressão:	20 Torr
Temperatura do filamento:	1830 K
Temperatura do substrato:	1240 K (não reativo e reativo)
Concentração de H:	10,51%
Concentração de CH₄:	0,40%
Concentração de H₂:	100 - (H+CH₄) %
Distância filamento/substrato:	0,01m

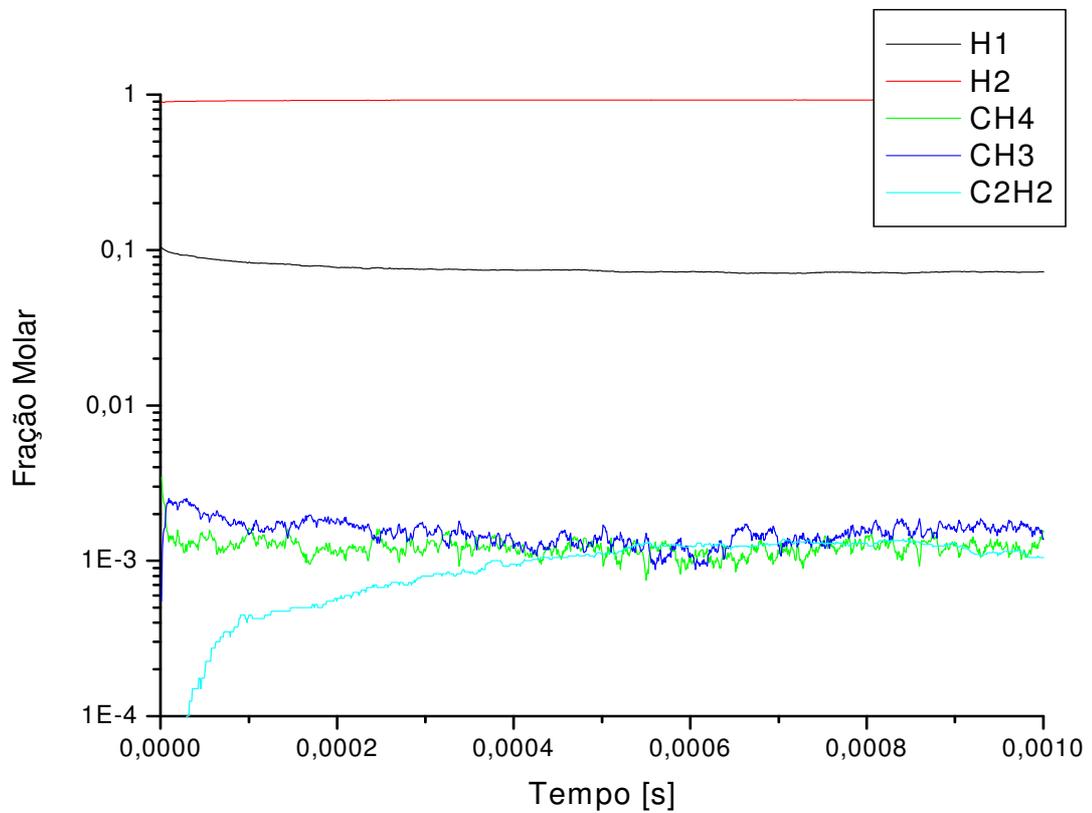


Figura 5

No gráfico acima podemos observar que a concentração da espécie H1 permanece constante, as concentrações de H2 e CH4 sofrem uma pequena queda e depois permanecem constantes, a concentração de CH3 sofre um aumento, depois uma pequena queda e se estabiliza permanecendo praticamente constante e a concentração de C2H2 sofre um aumento até se estabilizar.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

Com modelo DSMC foi possível fazer a simulação da cinemática molecular em atmosferas reativas e a interação entre espécies gasosas e superfícies sob diferentes parâmetros de operação, considerando todo o processo de reação sob condição de não equilíbrio termoquímico. Através do modelo 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 de sistema, tais como temperatura. 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.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMSTALDEN, F. J. **Modelo microscópio de interação molecular para simular reações na fase gasosa e de interação gás/superfície durante a deposição de filmes finos de diamante em reatores de filamento quente (HFCVD)**. Tese (Doutorado)- Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2000.

SILVA, W. M. **Estudo do crescimento de filme de diamante através do ataque à grafite pelo hidrogênio em um reator de deposição química a vapor ativado por filamento quente**. Tese de mestrado- INPE (Instituto de Tecnologia Espacial), São José dos Campos, 2007.

BIRD, G.A. **Molecular gás dynamics and the direct simulation of gás flows** (Oxford engineering science series) (Hardcover).

Garcia, A. L. **Numerical Methods for Physics** (Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ, 2000).