

SIMULAÇÃO DO FLUXO REACIONAL NO REATOR DE FILAMENTO QUENTE POR SIMULAÇÃO DIRETA DE MONTE CARLO

Edson Fernando Fumachi

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)
São José dos Campos – SP, Brasil
fumachi@las.inpe.br

João Fidélis Amstalden

Bosch Group
Campinas – SP, Brasil
stalden63@hotmail.com

Neidenei Gomes Ferreira

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)
São José dos Campos – SP, Brasil
neidenei@las.inpe.br

Vladir Wagner Ribas

Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA)
São José dos Campos – SP, Brasil
vladir@ita.br

Maurício Ribeiro Baldan

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)
São José dos Campos – SP, Brasil
baldan@las.inpe.br

Resumo: *O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de um modelo de simulação de reações químicas na fase gasosa. O modelo desenvolvido enfatiza as chamadas soluções baseadas nos métodos de Monte Carlo, mais precisamente nos modelos que utilizam a cinemática molecular conhecidos como DSMC (Direct Simulation Monte Carlo). Este método é eficiente em sistemas onde não há equilíbrio térmico e químico e em interações gasosas e superfícies sólidas. Sendo assim, aplicamos o modelo desenvolvido na simulação do fluxo reacional de reator de filamento quente no processo de deposição química à partir da fase gasosa para crescimento de diamantes. A fração molar foi calculada em função do tempo, temperatura, pressão e variação da quantidade de CH₄. Os resultados foram comparados com os dados existentes na literatura.*

Palavras-chave: *Monte Carlo, CVD, Diamante, Simulação*

1. Introdução

Aplicações tecnológicas recentes exigem dos materiais características específicas, qualidade e confiabilidade cada vez maiores. Existem várias formas de melhorar as propriedades de materiais através de tratamentos químicos, térmicos e até mesmo combinações entre materiais diferentes à fim de obter características específicas como é o caso dos semicondutores. Atualmente, os filmes de diamante possuem amplas aplicações na indústria e

no desenvolvimento de novos produtos e tecnologias e podem ser obtidos através de várias técnicas sendo uma das mais conhecida a Deposição Química à partir da Fase Gasosa (CVD – Chemical Vapour Deposition).

Esta técnica é amplamente utilizada para o revestimento de brocas odontológicas, fabricação de semicondutores, sensores entre outros; no entanto, o principal inconveniente do processo CVD na fabricação de diamante é a falta de compreensão dos mecanismos básicos do seu funcionamento devido à alta complexidade envolvida no processo de obtenção dos filmes de diamante.

Simulações macroscópicas, por outro lado, têm contribuído para uma significativa melhoria e um maior entendimento dos mecanismos envolvidos no processo CVD, porém, sua maior limitação está no fato de que não conseguem descrever o processo na escala micro. Portanto, faz-se necessário, desenvolver um modelo que seja capaz de descrever o processo em tal escala.

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

2. Crescimento de Diamante por HFCVD

Em nosso trabalho, a deposição química à partir da fase gasosa ativada por filamento quente (HFCVD), consiste de uma câmara (reator) similar ao do aparato experimental descrito por Behrendt et al. [3,13] e mostrado esquematicamente na Figura 1. Uma vantagem do HFCVD está relacionada a sua geometria que é relativamente simples e é muito utilizado para a fabricação de filmes de diamante, fornecendo assim uma ampla base de dados e enriquecendo/complementando a literatura existente.

Mesmo sendo amplamente fabricados e estudados, teoricamente e experimentalmente, não é possível encontrar uma descrição minuciosa e entendimento detalhado dos mecanismos envolvidos no crescimento. As etapas fundamentais do crescimento, no entanto, podem ser encontradas na literatura onde possuímos alguns modelos desenvolvidos por alguns autores [2]. Entretanto, para este trabalho, podemos recordar brevemente alguns pontos mais importantes.

Para haver crescimento de diamante é necessário que não exista equilíbrio entre as espécies existentes na fase gasosa e o substrato. Filmes de diamante são normalmente obtidos a partir de hidrocarbonetos numa atmosfera de hidrogênio. As concentrações de hidrocarbonetos mais comumente estão em torno de 0,5% à 2%. Uma fonte de calor (filamento) é necessário para ocorrer a quebra das moléculas e a dissociação do hidrogênio. Muitos pesquisadores concordam que o papel do hidrogênio atômico perto da superfície do substrato/filme é fundamental para promover a deposição de diamante em vez da grafite. Filmes de diamante foram crescidos sobre diversos materiais e um dos fatores mais importantes é a temperatura da superfície do substrato ficando em torno de 1000 K. A distância da fonte quente (filamento) e o substrato fica em torno de 1 cm.

Figura representativa de um Reator de Filamento Quente - HFCVD

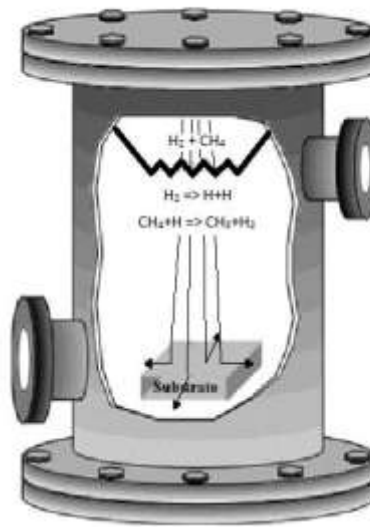


Figura 1

3. O Modelo Matemático de Interação Molecular

O modelo desenvolvido baseia-se na solução de equações através do método de Monte Carlo, mais precisamente nos modelos que utilizam a cinemática molecular, conhecidos como DSMC. Diversas publicações sugerem esse método como uma potente ferramenta no estudo da cinemática gasosa em sistemas que apresentam um estado de não equilíbrio térmico. Outra característica importante da técnica de DSMC é que ela permite simular a interação da fase gasosa com a superfície do substrato embora este assunto não esteja contemplado nesse trabalho. A técnica apresenta ainda, comparada com outras variações da simulação de Monte Carlo (MC), a possibilidade de simular fenômenos dependentes do tempo à fim de descrever a real evolução do processo em análise.

O método ainda apresenta uma maior rapidez de simulação, pois, durante o processo, não são calculados todos os movimentos das partículas mas, selecionados aleatoriamente as interações mais prováveis através de probabilidades obtidas através da teoria cinética.

Sendo assim, desenvolvemos um modelo unidimensional onde o fluxo gasoso é simulado usando o conceito de movimento e colisões das partículas existentes no gás real. O número de partículas simuladas está relacionado com o número de moléculas reais presentes no gás. A posição da partícula é atualizada em função do tempo de simulação, enquanto sua velocidade modifica-se somente após colisões com outras partículas ou com as paredes delimitadoras. A fim de evitar resultados imprecisos o movimento das partículas e suas respectivas colisões são calculados usando intervalos de tempo menores que os valores de tempo para as colisões entre as mesmas.

Este modelo permite-nos compara-lo diretamente com as equações de Navier-Stokes ou com modelos baseados em experiências reais. Essas funcionalidades do modelo proposto será ilustrado com referência a um reator de geometria 1D, embora o seu alargamento a geometrias

2D ou 3D é de simples implementação. O volume de simulação é delimitada pelo filamento quente (superior), e pelo substrato (abaixo), como mostrado na figura 1.

A colisão entre as moléculas são de natureza puramente estatísticas, a fim de prever a probabilidade de reação função da seção de colisão entre os pares de partículas.

Existem duas aberturas virtuais no reator localizadas nos limites extremos do sistema, coincidindo com o filamento quente e as paredes do substrato, respectivamente. Como resultado, estas duas limitações trabalharão como paredes permeáveis garantindo assim, um fluxo macroscópico de partículas. Este fluxo depende da temperatura e concentração de espécies de acordo com reatores reais, ou seja, o fluxo gasoso depende da geometria do reator e justifica assim a baixa concentração de espécies aprisionadas no substrato e a inserção de novas partículas a fim de garantir a dinâmica e o balanço de massa. As novas partículas que entrarão no reator não possuirão as mesmas propriedades daquelas que deixaram o reator outrora. De acordo com Ruf et al. [3,13] e Winters et al. [17] os gases de entrada são compostos por H-H₂-CH₄. As reações químicas na fase gasosa são modeladas através de colisões (bimoleculares) com uma probabilidade de reação empírica associada às mesmas (progredindo ou recuando).

Os mecanismos utilizados pelo modelo para simular a fase gasosa e suas respectivas constantes de velocidade de reação, obedecem a equação modificada de Arrhenius e, foram retiradas de Bowman [5] e Warnatz [16] e estão apresentadas na tabela a seguir:

$$k_{AB} = \alpha T^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Tabela 1 – Reações químicas usadas para simular a fase gasosa durante o processo CVD no crescimento do filme de diamante

	Reação
1	CH ₄ +H=CH ₃ +H ₂
2	CH ₃ +H=CH ₂ +H ₂
3	CH ₂ +H=CH+H ₂
4	CH+H=C+H ₂
5	C+CH ₃ =C ₂ H ₂ +H
6	C+CH ₂ =C ₂ H+H
7	CH+CH ₂ =C ₂ H ₂ +H
8	CH+CH ₃ =C ₂ H ₃ +H
9	CH+CH ₄ =C ₂ H ₄ +H
10	CH ₂ +CH ₄ =CH ₃ +CH ₃
11	CH ₂ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H
12	CH ₂ +CH ₂ =C ₂ H ₂ +H ₂
13	CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H ₂
14	C ₂ H ₄ +CH ₃ =C ₂ H ₃ +CH ₄
15	C ₂ H ₄ +H=C ₂ H ₃ +H ₂
16	C ₂ H ₃ +C ₂ H=C ₂ H ₂ +C ₂ H ₂
17	C ₂ H ₃ +H=C ₂ H ₂ +H ₂
18	C ₂ H+H ₂ =C ₂ H ₂ +H
19	CH ₃ +CH ₃ =CH ₂ +CH ₄
20	C ₂ H ₃ +CH ₂ =C ₂ H ₂ +CH ₃
21	C ₂ H ₃ +CH=C ₂ H ₂ +CH ₂

Uma vez definido os mecanismos de crescimento em nosso modelo é necessário definir as variáveis envolvidas no crescimento do filme de diamante, tais como: temperatura do filamento e substrato, pressão, concentração inicial das espécies químicas precursoras para o crescimento do filme (H , H_2 , e CH_4), a distância entre o filamento e o substrato e a taxa de retorno das partículas. Objetivando a validação do nosso modelo, variamos a temperatura do filamento numa faixa de 1800 K à 2400 K, mantivemos a temperatura do substrato em 1240 K, a pressão foi variada de 20 a 30 Torr com incremento de 5 Torr, a distância entre o filamento e o substrato foi definida em 0,01 m, a taxa de retorno mantida em 2 %. As espécies químicas foram definidas como frações molares relativas; a quantidade de CH_4 foi variada entre 0 % e 2% com incremento de 0,25 %, a quantidade de H foi mantida em 10,51 % e a quantidade de H_2 foi definida como $100 - ([CH_4] + 10,51)$.

4. Resultados e discussões

A figura 2 representa a fração molar das espécies em função da variação de temperatura do filamento, sendo fixo os valores para a pressão (25 Torr), taxa de retorno (2%), distância do filamento ao substrato (0,01 m) e as concentrações das espécies (0,4% CH_4 , 10,51% de H e 89,09% de H_2).

Notamos através dos dados obtidos que durante o processo de crescimento as frações molares de H , H_2 , CH_3 e CH_4 permaneceram praticamente constantes com as variações de temperatura.

Em todo o intervalo de temperatura simulado pelo nosso programa a concentração de H muito superior às concentrações de CH_3 garantindo assim a manutenção das espécies precursoras para o crescimento de diamante.

Há um pequeno aumento na concentração de CH_3 com a variação de temperatura de 2200K à 2400 K devido à uma maior quantidade de H atômico presente na atmosfera do reator originado da dissociação ocasionada pelo filamento quente.

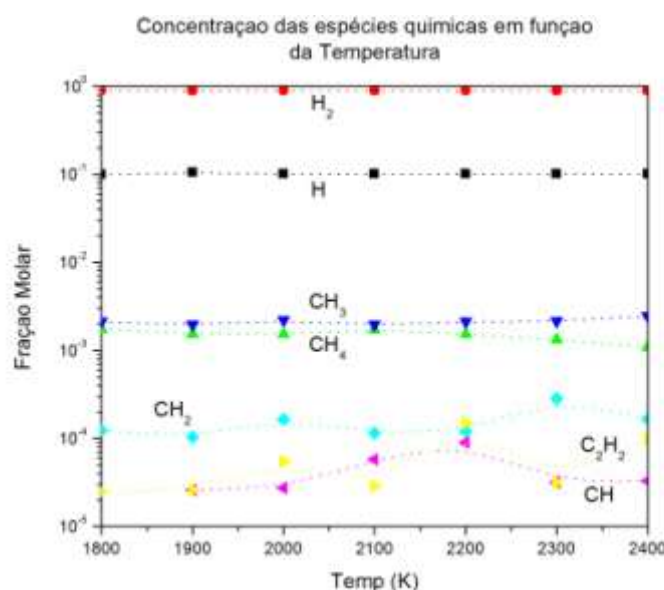


Figura 2 – Concentração das espécies químicas em função da temperatura de operação do filamento para pressão de 20 Torr.

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

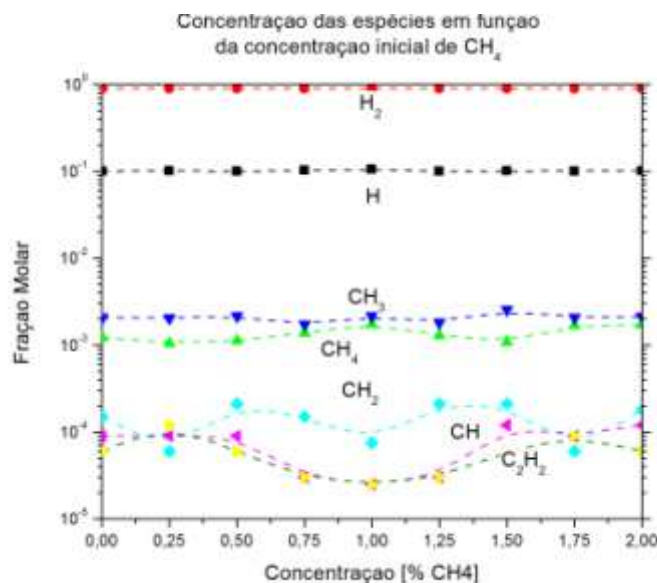


Figura 3 – Concentração das espécies em função da concentração inicial de metano, as concentrações das espécies foram definidas como 10,51% de H e $[1-(\%[\text{CH}_4]+10,51\%)]$ % de H_2 .

A figura 3 apresenta a fração molar em função da concentração de CH_4 variando de 0% a 2% de CH_4 sendo fixados a distância do filamento/substrato em 0,01 m, temperatura do filamento em 2200 K, pressão de 25 Torr, 2% de retorno.

Vemos que no intervalo de 0,50 à 1,50 houve um aumento na concentração de CH_4 e CH_2 pois, reações do tipo 1 (ver tabela 1) são rápidas quando comparadas com reações do tipo 2 e 19 Ruf et al [13], justificando assim o aumento da concentração de outras espécies químicas, tais como CH_2 e CH_4 , devido a recombinação do CH_3 com H e com o próprio CH_3 .

Os dados representados na figura 4 nos mostra o comportamento da fração molar em função da variação da pressão sendo mantido constante a distância do filamento/substrato em 0,01 m, temperatura de filamento igual a 2200 K, taxa de retorno de 2%. Notamos uma diminuição de H, CH_3 e CH_4 e um aumento de C_2H_2 conforme aumenta a pressão. Com o aumento da pressão, o livre caminho médio das partículas diminui aumentando assim a probabilidade de recombinação por parte do H atômico e um aumento de ligações do tipo sp^2 (grafíticas).

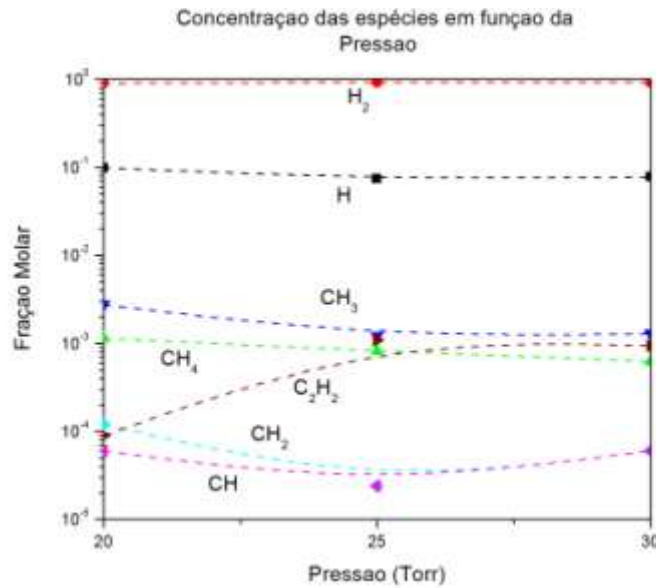


Figura 4 – Concentração das espécies em função da pressão para temperatura do filamento igual à 2200 K.

Já na figura 5 apresentamos a fração molar das espécies em função do tempo, mantendo constantes a distância do filamento/substrato em 0,01 m, 2% de retorno, temperatura do filamento de 2200 K, 0,4% de CH_4 , 10,51% de H e 89,09% de H_2 e, podemos ver a pequena diminuição do H atômico no reator pode estar relacionada com o alto consumo por parte de C_2H_2 devido à formação de estruturas gráficas. Com o aumento de C_2H_2 notamos a diminuição de CH_3 e CH_4 uma vez que o maior consumo de H diminui a formação dessas espécies. Outras espécies como CH e CH_2 presentes na atmosfera possuem uma concentração pequena devido à sua alta probabilidade de reação com outros H formando outras espécies, justificando assim, sua diminuição na atmosfera gasosa. Outro fato importante que podemos ver é que todo o processo se estabiliza em torno de 1×10^{-3} s, ou seja, tempo suficiente para que as espécies passem pelo filamento o cheguem ao substrato possibilitando assim o crescimento do filme de diamante.

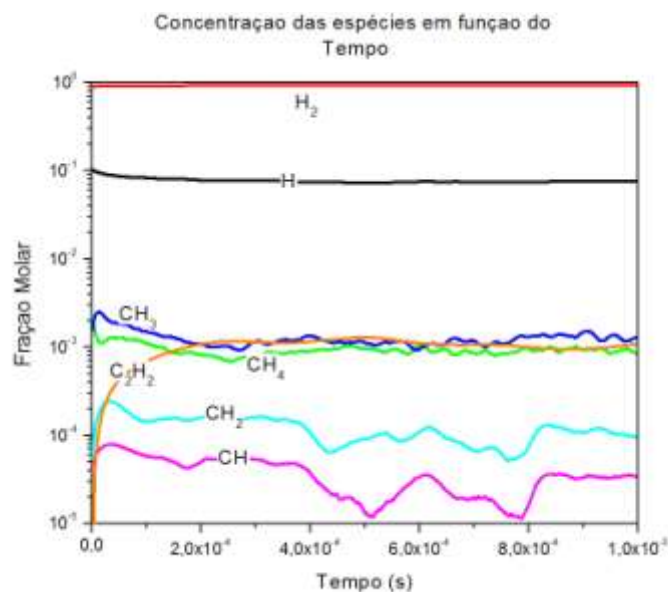


Figura 5 – Concentração das espécies em função do tempo para pressão de 25 Torr. O processo estabiliza em torno de 1×10^{-3} s.

5. Conclusões

Com base nos resultados obtidos e comparados com outros modelos de simulação baseados em diferentes formas de solução matemática, verifica-se que o modelo desenvolvido é adequado para simular a atmosfera de um reator HFCVD. Quando comparado com modelos macroscópicos (Ruf et al [13], Coltrin et al [7-8] e Winters et al [17]), uma das vantagens do modelo desenvolvido é a apresentação das frações molares na fase gasosa em função do tempo de operação, permitindo determinar a difusão das espécies e conseqüentemente o tempo de permanência dentro do sistema simulado.

A aplicação do modelo na simulação de condições típicas de um reator HFCVD apresenta grande flexibilidade na incorporação de condições de contorno mais elaboradas, bem como, de novas espécies e reações na fase gasosa.

Dos resultados obtidos podemos concluir que a concentração de H atômico introduzida inicialmente nas simulações contribui de forma significativa a formação e concentração das espécies responsáveis pelo crescimento do filme e que são altamente competitivas entre elas, tais como CH_4 , CH_3 e C_2H_2 . Essa alta competitividade entre as espécies pode favorecer o crescimento de ligações do tipo sp^2 ou sp^3 como foi encontrado na literatura.

O modelo ainda encontra-se na fase de desenvolvimento devendo ser aprimorado as equações de reações na fase gasosa, condições de contorno, inserir reações entre a fase gasosa e superfície.

6. Referência Bibliográfica.

- [1] Amstalden, J. F. Modelo Microscópico de Interação Molecular para Simular Reações na Fase Gasosa e de Interação Gás/Superfície Durante a Deposição de Filmes Finos de Diamante em Reatores de Filamento Quente (HFCVD). Unicamp - Campinas, 2000.
- [2] Angus, J. C. Hayman, C. C. Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and “Diamondlike” Phases. *Science* 241, 913-921, 1988.
- [3] Behrendt, F. Deutschmann, O. Ruf, B. Warnatz, J. Numerical study of apparent activation energies of diamond growth rates in hot filament chemical vapor deposition systems. *Journal of Vacuum Science and Technology* 14, 1604-1608, 1996.
- [4] Bird, G. A. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Clarendon Press – Oxford, 1994.
- [5] Bowman, C. T. – GRI-Mech 2.11, Gas Research Institute, Chicago, url: <http://euler.berkeley.edu/gri_mech/data/rxn_table.html>, 1997.
- [6] Coltrin, M. E. Dandy, D. S. Analysis of diamond growth in subatmospheric dc plasma-gun reactors. *Journal of Applied Physics* 74, 5803-5820, 1993.
- [7] Dandy, D. S. Coltrin, M. E. Effects of temperature and filament poisoning on diamond growth in hot-filament reactors. *Journal of Applied Physics* 76, 3102-3113, 1994.
- [8] Dandy, D. S. Coltrin, M. E. Relationship between diamond growth rate and hydrocarbon injector location in direct-current arcjet reactors. *Applied Physics Letters* 66, 391-393, 1995.
- [9] Gavinier, D. B. Estudo do ambiente de crescimento de filmes nonestruturados de diamante. INPE – São José dos Campos, 2009.
- [10] Mankelevich, Y. A. Rakhimov, A. T. Suetin, N. V. Two-dimensional simulation of a hot-filament chemical vapor deposition reactor. *Diamond and Related Materials* 5, 1996.
- [11] May, P. W. Ashfold, M. N. R. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size. *Journal of Applied Physics* 101, 2007.
- [12] Rego, C. A. May, P. W. Henderson, C. R. et al. In-situ mass spectrometric study of the gas-phase species involved in CVD of diamond as a function of filament temperature. *Diamond and Related Materials* 4, 770-774, 1995.
- [13] Ruf, B. Behrendt, F. Deutschmann, O. Warnatz, J. Simulation of reactive flow in filament-assisted diamond growth including hydrogen surface chemistry. *Journal of Applied Physics* 79, 7256-7263, 1996.
- [14] Tsang, R. S. May, P. W. Ashfold, M. N. R. Modelling of the gas phase chemistry during diamond CVD: the role of different hydrocarbon species. *Diamond and Related Materials* 8, 242-245, 1999.
- [15] Tsang, R. S. May, P. W. Cole, J. Ashfold, M. N. R. Simulations of the hot-filament diamond CVD gas-phase environment: direct comparison with experimental measurements. *Diamond and Related Materials* 8, 1388-1392, 1999.
- [16] Warnatz, J. Rate coefficients in the C/H/O system *Combustion Chemistry*, (ed. W. C. Gardiner, Jr.) Springer-Verlag, NY, p 197, 1984.
- [17] Winters, H. F. Seki, H. Rye, R. R. and Coltrin, M. E. Interaction of Hydrogen, Methane, Ethylene and Cyclopentane with Hot Tungsten: Implications for the Growth of Diamond Films. *Journal of Applied Physics* 76, 1228-1243, 1994.