

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**INPE-8701-PRP/227**

**DESENVOLVIMENTO DE MECANISMO CINÉTICO PARA  
O CRESCIMENTO DE NITRETO DE BORO**

Patrícia Regina Pereira Barreto

Projeto de Pesquisa submetido ao CENAPAD-SP

INPE  
São José dos Campos  
2002

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Nitreto de Boro Cúbico . . . . .	3
1.2	Cinética de Reação . . . . .	7
1.2.1	Função de Partição e Energia de Ativação . . . . .	9
1.3	Mecanismo Cinético . . . . .	11
1.3.1	Taxa de Crescimento Experimental $\times$ Composição Química da Fase Gasosa . . . . .	19
1.4	Mecanismo de Crescimento Superficial . . . . .	22
<b>2</b>	<b>Mecanismo Cinético Estendido</b>	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>Conclusão</b>	<b>28</b>

## Lista de Figuras

1	Estruturas cristalinas do nitreto de boro: (a) nitreto de boro hexagonal – h-BN; (b) nitreto de boro cúbico – c-BN; (c) nitreto de boro wurtzítico – w-BN, onde (●) representa os átomos de boro e (○) representa os átomos de nitrogênio . . . . .	5
2	Fração molar para o caso da tocha de plasma com: $f_{N_2} = 7,0 \text{ slm}$ , $f_{H_2} = 504 \text{ sccm}$ e $f_{BF_3} = 50 \text{ sccm}$ , $p = 235 \text{ mtorr}$ e $T = 2000 \text{ K}$ . . . . .	18
3	Fração molar em equilíbrio em função de temperatura para: $f_{N_2} = 7,0 \text{ slm}$ , $f_{H_2} = 504 \text{ sccm}$ e $f_{BF_3} = 50 \text{ sccm}$ , $p = 235 \text{ mtorr}$ . . . . .	19
4	fração molar em função da temperatura obtida através do mecanismo de reação, linha contínua e símbolos cheios, e através da taxa de crescimento, equação 20, linha tracejada e símbolos abertos, em função da temperatura para o reator CVD, com $f_t = 119 \text{ cm}^3/\text{min}$ , $\alpha = 1,2$ , $\beta = 0,6$ e $p = 1,0 \text{ kPa}$ . . . . .	21
5	Diagrama esquemático das etapas de crescimento, “etching” e reincorporação de flúor para os filmes de nitreto de boro hexagonal . . . . .	23
6	Fração molar para o caso da tocha de plasma com: $f_{N_2} = 7,0 \text{ slm}$ , $f_{H_2} = 504 \text{ sccm}$ e $f_{BF_3} = 50 \text{ sccm}$ , $p = 235 \text{ mtorr}$ e $T = 2000 \text{ K}$ . . . . .	25

## Lista de Tabelas

1	Propriedades do diamante e dos nitretos de boro cúbico e hexagonal <sup>4,8-13,18-21</sup>	2
2	Espécies consideradas . . . . .	12
3	Mecanismo cinético para a mistura <i>Ar/B/F/H/N</i> . . . . .	13
4	Taxas de reação para o mecanismo superficial . . . . .	22
5	Espécies consideradas . . . . .	26
6	Mecanismo cinético estendido para o sistema <i>Ar/B/F/H/N</i> . . . . .	30

## Resumo

Este projeto de pesquisa compreende o desenvolvimento de um mecanismo cinético para explicar o crescimento de filmes de nitreto de boro. Um mecanismo simplificado, composto por 26 espécies químicas e 67 reações elementares, foi desenvolvido e aplicado para simular o crescimento de filmes de nitreto de boro hexagonal crescido num reator CVD e por tocha de plasma; com isto foi possível identificar os precursores de crescimento. Este mecanismo precisa ser estendido para incluir reações importantes nos sub-sistemas  $B/F/H$ ,  $B/N/F$ ,  $B/N/H$ , e  $N/F/H$ . O novo mecanismo será composto por 35 espécies e 1012 reações, em que 895 reações precisam ter as taxas de reação determinadas pela teoria dos estados de transição, pois suas taxas de reação ainda não foram determinados nem experimental nem teoricamente. Neste intuito será utilizado o programa GAUSSIAN98 para determinar a geometria e as frequências dos estados de transição. Os resultados obtidos serão utilizados como dados de entrada para o programa POLYRATE que será utilizado para determinar as taxas de reação.

## 1. Introdução

Na hierarquia de dureza nós podemos classificar os materiais em três grandes grupos<sup>1,2</sup>:

- materiais comuns de construção: materiais orgânicos, alguns materiais cerâmicos, metais incluindo a maioria dos aços;
- materiais duros: óxido de alumínio (corundum) e carbetos de silício, que são usados como abrasivos e os carbetos cementados de tungstênio e titânio, que são usados como ferramentas de corte; e
- materiais superduros: diamante e nitreto de boro cúbico. Existem outros compostos a partir do carbono que também classificam-se como superduros que são: DLC (“diamondlike carbon”), fases ternárias B-C-N, C-C-C, C-B-C, C-Si-C etc; e o nitreto de carbono que poderia ter uma dureza igual ou superior à do diamante<sup>2</sup>.

A obtenção de materiais com excepcionais propriedades elétricas, térmicas ou mecânicas é um dos objetivos da ciência de materiais. O diamante, por sua vez, detém uma posição privilegiada, pois apresenta a melhor combinação de propriedades, como: maior padrão de dureza, maior condutividade térmica na temperatura ambiente, baixo coeficiente de fricção, excelente isolador elétrico e outras. Também têm sido analisadas as propriedades de outros materiais como carbetos, nitretos e boretos visando suas aplicações tecnológicas como materiais de alta dureza e semicondutores<sup>2</sup>. Entre estes materiais, o que mais se destaca é o nitreto de boro cúbico, c-BN, que possui propriedades comparáveis ou superiores às do diamante, pois é o segundo material de maior dureza, transparente desde o ultravioleta até o visível, possui um “gap” de energia superior ao do diamante, sendo o material covalente de maior banda de “gap”<sup>3</sup>, é um excelente isolador elétrico, apresenta, também, alta condutividade térmica, resistência a oxidação em altas temperaturas, tem aplicações como semicondutores para altas temperaturas, pois aceita tanto a dopagem do tipo-*p* como a do tipo-*n*, que é uma das grandes limitações dos filmes de diamante e não reage com os materiais ferrosos como ocorre com o diamante, tornando-o atrativo como ferramenta de corte para materiais ferrosos e compostos de níquel e cobalto que degradam as ferramentas de corte, rapidamente<sup>4-7</sup>. A tabela 1 compara algumas das propriedades do diamante, do nitreto de boro cúbico (cBN) e hexagonal (hBN).

O diamante pode ser usado para<sup>8-12</sup>: recobrimento de ferramentas de corte; peças móveis em mecanismos, como rolamentos; abrasivos; dissipadores de calor, principalmente de tamanhos reduzidos; janelas para laser; recobrimentos ópticos e para aplicação espacial; dispositivos acústicos; dispositivos semicondutores para altas temperaturas; substratos eletrônicos etc. Já o nitreto de boro cúbico encontra aplicações em<sup>4-6,13-17</sup>: diodos planares; trocadores de calor para circuito integrado; isoladores em diodos na forma metal-isolador-semicondutor; dispositivos de emissão por efeito de campo; como substrato transparente para máscaras de litografia de raio- $X$ ; filmes isoladores de alta qualidade para aplicações em dispositivos de alta frequência; varistores ou limitadores de voltagem em circuitos integrados; camadas protetoras de alta dureza para diversas aplicações e em ambientes oxidantes, onde os filmes a base de carbono tem suas limitações etc.

Tabela 1. Propriedades do diamante e dos nitretos de boro cúbico e hexagonal<sup>4,8-13,18-21</sup>

propriedades	diamante	<i>c</i> - BN	<i>h</i> - BN
estrutura	cúbica	cúbica	hexagonal
parâmetro de rede [Å]	3,567	3,615	6,661 / 2,504
distância interatômica [Å]	1,54	1,57	—
dureza [ $kgm^{-2}$ ]	$1 \times 10^{10}$	$7 \times 10^9$	—
principais dopantes	<i>B, N</i>	<i>B, S, Si, Al, P, e Be</i>	—
condutividade térmica [ $Wm^{-1}K^{-1}$ ]	2000	200 - 1300	45
coeficiente de expansão térmica [ $\times 10^{-6} K^{-1}$ ]	4,5	4,2	0,43( $\perp$ ) / 4,4( $\parallel$ )
estabilidade a oxidação [ $^{\circ}C$ ]	600	1200	—
ponto de fusão [K]	4100	3246	3000
índice de refração (em 589.3 nm)	2,417	1,5 - 2,117	1,65
"gap" de energia [eV]	5,47	6,1 - 6,6	5,2
constante dielétrica	5,58	5,6 - 8,0	4,0 - 4,3
resistividade elétrica [ $\Omega m$ ]	$10^{14}$	$10^8 - 10^{14}$	$10^5$
tensão de ruptura dielétrica [ $Vm^{-1}$ ]	$10^9$	$3 \times 10^8 - 1,5 \times 10^9$	—

Tanto o diamante como o c-BN são termodinamicamente estáveis somente em altas pressões<sup>1,10</sup>. O diamante é encontrado naturalmente, porém sua ocorrência na natureza é relativamente rara, e de difícil utilização na forma em que é encontrado, e principalmente muito caro. A maioria dos diamantes artificiais utilizados atualmente são sintetizados em altas pressões e altas temperaturas a partir do grafite. Já o nitreto de boro cúbico é essencialmente um material sintético que é formado em condições similares de temperatura e pressão do diamante, partindo do nitreto de boro hexagonal<sup>1,6,18</sup>.

O mecanismo de deposição de filmes de diamante tem sido amplamente estudado nas últimas décadas e agora é relativamente bem entendido. Sabe-se que o hidrogênio tem um papel fundamental na remoção do grafite e na estabilização das estruturas cúbicas nos filmes<sup>22-27</sup>. Já no caso da síntese de filmes de nitreto de boro cúbico espera-se que o mesmo efeito aconteça, porém ainda não foi possível identificar um ou mais elementos capazes de remover a fase hexagonal e /ou criar um ambiente favorável o crescimento da forma cúbica<sup>14,28,29</sup>.

Resumidamente pode-se dizer que:

- Os filmes de nitreto de boro cúbico tem propriedades tecnológica desejáveis, que em alguns casos superam as do diamante, e um vasto potencial de aplicações como materiais superduros e para microeletrônica e optoeletrônica.
- Apesar dos avanços obtidos na sintetização e caracterização destes filmes ainda não foi possível encontrar uma rota química e/ou térmica para sintetizar este material e ainda não é bem entendido o processo que conduz a formação da fase cúbica e/ou hexagonal.
- O processo de sintetização de filmes de cBN está bem atrás do de diamante e conseqüentemente muitas barreiras ainda precisam ser vencidas antes que estes filmes possam ser produzidos comercialmente<sup>3,19,30</sup>.

### 1.1. Nitreto de Boro Cúbico

O nitreto de boro, como o diamante, possui diferentes estruturas cristalinas: a forma hexagonal (h-BN) similar ao grafite, a forma cúbica (c-BN) que corresponde ao diamante e uma forma mais rara, o nitreto de boro wurtzítico (w-BN) análogo ao “lonsdaleite”<sup>4,13,31,32</sup>.



O nitreto de boro hexagonal, como o grafite, tem estrutura cristalina hexagonal. A rede do h-BN consiste de camadas empilhadas com simetria hexagonal, com átomos diferentes abaixo um dos outros em camadas consecutivas. Os átomos nos planos são ligados em três vizinhos próximos de espécies diferentes através de ligação covalente forte de orbitais hidridizados  $sp^2$ , com ligação entre camadas de Van der Waals (ligação  $\pi$ ) formada como o resultado de uma superposição entre dois planos externos de orbitais  $\pi$ , conforme ilustra a figura 1(a). O nitreto de boro cúbico tem uma estrutura cristalina “zinc-blend” consistindo de duas redes cristalinas cúbicas de face centrada interpenetrantes, uma composta de átomos de boro e a outra de átomos de nitrogênio. Esta estrutura cristalina é semelhante à do diamante, exceto que existem duas espécies atômicas na estrutura “zinc-blend” com átomos diferentes em planos diferentes. No c-BN, os átomos são ligados a quatro vizinhos próximos de espécies alternadas através de ligação tetraédrica  $\sigma$  ligando orbitais hidridizados  $sp^3$ , ilustrada na figura 1(b). A estrutura wurtzítica do nitreto de boro, w-BN, pode ser vista como uma distorção da fase cúbica, figura 1(c)<sup>31</sup>.

Nitreto de boro cúbico (c-BN) foi sintetizado pela primeira vez por R.H. Wentorf Jr. em 1956<sup>4,6</sup>. Desde então, tem atraído grande interesse, devido às suas notáveis propriedades físicas, químicas, elétricas e ópticas. Relatos de filmes finos de c-BN aparecem no início da década de 70 nos trabalhos de V. N. Gashtold<sup>4</sup>, mas somente a partir de 1987 é que os filmes finos de c-BN foram caracterizados com sucesso. Conseqüentemente, muitos grupos têm crescido, com êxito, filmes de c-BN usando várias técnicas CVD (deposição química a partir da fase vapor, do inglês, *Chemical Vapour Deposition*) e PVD (deposição física a partir da fase vapor, do inglês, *Physical Vapour Deposition*)<sup>4</sup>. Progresso contínuo tem sido observado, no entendimento, processamento, aplicações tribológicas e uso de revestimento de BN depositado por métodos físicos, porém pouco progresso tem sido relatado em relação ao tamanho de grão da fase cúbica, que está na faixa de dezenas de nanômetros, o que dificulta, a caracterização e utilização dos filmes<sup>2</sup>.

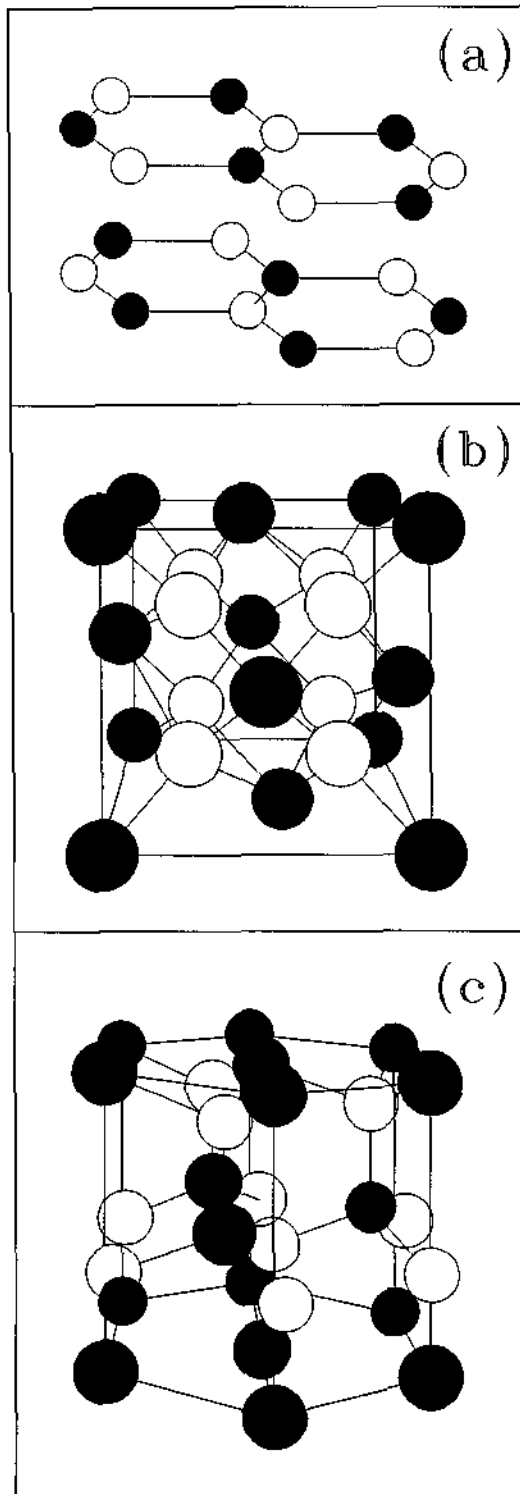


Figura 1. Estruturas cristalinas do nitreto de boro: (a) nitreto de boro hexagonal – h-BN; (b) nitreto de boro cúbico – c-BN; (c) nitreto de boro wurtzítico – w-BN, onde (●) representa os átomos de boro e (○) representa os átomos de nitrogênio

Várias técnicas têm sido propostas para sintetizar o BN, desde técnicas HPHT (altas pressões e altas temperaturas, do inglês *High Pressure and High Temperature*), como técnicas CVD e PVD. Dentre as técnicas CVD mais usadas, citam-se: as ativadas por plasmas de microondas e RF, e dentre as técnicas PVD as mais usadas são “sputtering” e feixe de íons<sup>13</sup>. Os filmes são normalmente nanocristalinos e apresentam uma mistura da fase hexagonal com a fase cúbica, podendo ainda apresentar a fase amorfa e a fase wurtzítica<sup>5</sup>. A porcentagem da fase cúbica no filme depende da técnica de obtenção dos filmes. Os filmes obtidos por processo PVD, em geral, apresentam uma maior quantidade de fase cúbica quando comparados com os filmes obtidos por processos CVD; algumas vezes a fase amorfa também está presente nos filmes.

Devido ao grande interesse tecnológico do BN em muitas áreas, intensa pesquisa tem sido realizada para sintetizar este material na forma de filmes finos. Nos últimos anos, tanto as técnicas de deposição física quanto a química, têm sido usadas para sintetizar filmes finos de BN. O mecanismo que conduz à formação da fase cúbica ainda não é completamente entendido. Entretanto, tem sido mostrado que o bombardeamento iônico e uma possível influência da pressão parcial do hidrogênio tem um papel decisivo na síntese. Muitos autores têm reportado resultados claros mostrando o efeito do bombardeamento iônico, porém o efeito do hidrogênio na fase gasosa na formação de c-BN ainda necessita ser investigado em condições experimentais<sup>33</sup>.

Recentemente, verificou-se que independentemente do método de deposição (deposição física a partir da fase vapor - PVD ou deposição química a partir da fase vapor - CVD) a formação de c-BN ocorre numa mesma faixa de parâmetros. Algumas diferenças têm sido encontradas entre as propriedades de filmes c-BN obtidas pelos dois processos. A mais notável é a limitação da quantidade de c-BN dos filmes c-BN obtidos por CVD em aproximadamente 80% quando comparada com os filmes quase puros de c-BN obtidos por PVD<sup>34</sup>.

## 1.2. Cinética de Reação

Para a sintetização de filmes finos por meio de deposição a partir da fase vapor, o entendimento do processo químico é essencial. Isto requer o conhecimento das reações químicas entre as várias espécies químicas presentes e conseqüentemente a taxa na qual estas reações ocorrem.

Isto pode ser obtido de duas formas: experimentalmente ou teoricamente. Duas técnicas teóricas têm sido amplamente empregadas neste sentido<sup>35</sup>. Uma delas é a teoria de colisão, que considera as moléculas como esfera duras e sem estrutura, a outra é a teoria dos estados de transição, que faz uma análise mais estatística do que colisional.

As taxas de reação normalmente são expressas na forma de Arrhenius:

$$k_f = AT^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

onde  $A$  é o fator pré-exponencial,  $n$  é o fator de potência para a temperatura e  $E_a$  a energia de ativação.

Como a teoria de colisões muitas vezes não reproduzia os dados experimentais, então na década de 30 foi desenvolvida uma nova teoria com esta finalidade. Inicialmente chamada de *teoria do complexo ativado*, sendo hoje mais conhecida como *teoria dos estados de transição* – *TST*<sup>35</sup>. Esta teoria baseia-se na suposição da existência de um estado de transição, ou complexo ativado, não estável, e de energia mínima entre reagentes e produtos<sup>35,36</sup>

Considerando a reação bimolecular entre um átomo  $A$  e uma molécula  $BC$ , representada por:



onde  $X^\ddagger$  representa o estado de transição, que corresponde a um estado em que todos os átomos estão ligados, ou seja, uma molécula do tipo  $A \cdots B \cdots C$ , e neste caso a distância entre  $AB$  está diminuindo, formação da ligação  $A - B$ , e entre  $BC$  está aumentando, rompimento da ligação  $B - C$  e  $\cdots$  representa ligação se formando ou rompendo.

O coeficiente de reação, segundo TST, é expresso em termos da função de partição dos reagentes e do TS (estado de transição), e neste caso é dado por:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{X^\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

onde  $Q_A$ ,  $Q_{BC}$  e  $Q_{X^\ddagger}$  são as funções de partição do átomo  $A$ , molécula  $BC$  e do TS, respectivamente,  $E_a$  a energia de ativação da reação  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $h$  a constante de Planck,  $T$  a temperatura e  $R$  a constante universal dos gases.

As funções de partição,  $Q_A$ ,  $Q_{BC}$  e  $Q_{X^\ddagger}$ , são representadas por:

$$Q_j = Q_{trans} \times Q_{rot} \times Q_{vib} \times Q_{elet}, \quad j = A, BC, X^\ddagger \quad (4)$$

onde  $Q_{trans}$ ,  $Q_{rot}$ ,  $Q_{vib}$  e  $Q_{elet}$  representam as componentes da função de partição referentes à translação, rotação, vibração e eletrônica, que dependem do número de átomos e estrutura da molécula para cada espécie envolvidas. E a energia de ativação é expressa por:

$$E_a = E_{X^\ddagger} - (E_A + E_{BC}) \quad (5)$$

onde:

$$E_j = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elet}, \quad j = A, BC, X^\ddagger \quad (6)$$

Generalizando a reação bimolecular, reação 2, entre duas moléculas quaisquer,  $Y$  e  $Z$ , de  $N$  e  $M$  átomos respectivamente, gerando outras duas moléculas  $Q$  e  $W$ , representada por:



as funções de partição para as moléculas  $Y$ ,  $Z$  e  $TS$  terão  $3N$ ,  $3M$  e  $3(N + M) - 1$  graus de liberdade, respectivamente, o TS tem um grau de liberdade a menos que os reagentes, que corresponde a coordenada da reação.

### 1.2.1. Função de Partição e Energia de Ativação

As funções de partição bem como a energia de ativação podem ser determinadas utilizando a mecânica estatística, somando as energias  $E_j$  dos estados quânticos  $j$ , de tal forma que a função de partição e energia são dadas por:

$$q = \int_0^{\infty} N(E) \exp(-\beta E_j) dE \quad (8)$$

onde:  $q$  é a função de partição molecular e  $N(E)$  a densidade dos estados, e

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln(q) \quad (9)$$

Conhecendo as energias dos estados quânticos é possível determinar as funções de partição e a energia média para cada caso.

A função de partição de translação, que corresponde a três graus de liberdade, é representada por:

$$Q_{trans} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (10)$$

onde  $m$  é a massa de moléculas. A energia neste caso é dada por:

$$E_{trans} = \frac{3}{2} RT \quad (11)$$

A função de partição de rotação depende da estrutura molecular, no caso de uma molécula linear, a função de partição de rotação tem dois graus de liberdade,  $Q_{rot-2D}$ , e para moléculas não lineares a função de partição terá três graus de liberdade,  $Q_{rot-3D}$ , e são representadas por:

$$Q_{rot-2D} = \left( \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma_e h^2} \right) \quad (12)$$

$$Q_{rot-3D} = \left[ \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_e} \left( \frac{8\pi^2 I_m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (13)$$

onde  $I$  e  $I_m = I_A I_B I_C$  representam o momento de inércia e o produto de inércia da molécula, respectivamente e  $\sigma_e$  é o número de simetria externa da molécula. As energias neste caso são:

$$E_{rot-2D} = RT \quad (14)$$

$$E_{rot-3D} = \frac{3}{2}RT \quad (15)$$

Os demais graus de liberdade estão inclusos na função de partição de vibração ou seja,  $3N - 5$ , para moléculas lineares e  $3N - 6$ , para moléculas não lineares, onde  $N$  é o número de átomos da moléculas, lembrando que o estado de transição terá um grau de liberdade a menos, ou seja,  $3N - 6$  para TS lineares e  $3N - 7$  para TS não lineares. A função de partição de vibração bem como a energia são dadas por:

$$Q_{vib} = \prod_i \left[ 1 - \exp\left(\frac{-hc\nu_i}{k_B T}\right) \right]^{-d_i} \quad (16)$$

$$E_{vib} = RT \left[ \frac{1}{2} + \sum_i d_i \frac{\exp\left(\frac{-hc\nu_i}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-hc\nu_i}{k_B T}\right)} \right] \quad (17)$$

onde  $\nu_i$  é a frequência de vibração e  $d_i$  é a degenerescência do modo e  $i = 3N - 5$ ,  $3N - 6$  ou  $3N - 7$ , conforme o caso.

A função de partição eletrônica é dada por:

$$Q_{elet} = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (18)$$

onde  $g_i$  é a degenerescência do nível eletrônico da energia  $\epsilon_i$ . A energia de ativação neste caso é determinado utilizando a equação 9.

Conhecendo as funções de partição e energias de ativação é possível determinar os coeficientes de reação.

### 1.3. Mecanismo Cinético

A sintetização de materiais superduros, tais como, nitreto de boro, diamante, carbetos de boro e outros, em geral empregam as mesmas técnicas de crescimento CVD ou PVD. Enquanto os processos de sintetização de diamantes já são bem entendidos, os processos para sintetização de filmes de nitreto de boro e de outros materiais superduros ainda precisam ser esclarecidos.

A utilização de mecanismo cinéticos para explicar o crescimento de filmes finos é bem conhecida e largamente utilizada. No caso de filmes de diamante, por exemplo, o seu desenvolvimento foi muito rápido, pois estes puderam ser derivados a partir de mecanismos cinéticos empregados em combustão<sup>27,37</sup>, o que não aconteceu para filmes de nitreto de boro, para os quais não é possível encontrar na literatura um mecanismo que possa servir como base.

Na sintetização do nitreto de boro é praticamente inexistente o entendimento: dos processos químicos envolvidos e os quais controlam o crescimento do filme; e quando se cresce a fase cúbica ou hexagonal. Pesquisas nesta área incluem alguns cálculos de equilíbrio termodinâmico envolvendo  $B/F/N/H$ <sup>38-42</sup>,  $B/Cl/N/H$ <sup>41,42</sup> e  $B/N/H$ <sup>41</sup> e alguns estudos relacionados com as reações envolvendo  $BCl_3$  e  $NH_3$ <sup>43-46</sup>.

Foi desenvolvido pela primeira vez, pela proponente deste projeto de pesquisa (P.R.P. Barreto e M. A. Cappelli - referência 47), um mecanismo cinético para a mistura  $Ar/B/F/H/N$ . Este tipo de mistura gasosa tem sido empregada com sucesso para o crescimento de filmes de nitreto de boro<sup>3,16,29,38,40,41,48-52</sup>.

O mecanismo proposto compõe-se de 26 espécies químicas e 67 reações elementares. As espécies químicas consideradas são apresentadas na tabela 2, e o mecanismo de reação adotado na tabela 3. Para determinar o grau de dissociação dos gases foi utilizando o código "ChemKin" da Sandia<sup>53</sup>. As taxas de reação para cada uma das reações são apresentadas na forma de Arrhenius (equação 1) para as reações no sentido direto,  $k_f$  e as taxas de reação reversas,  $k_r$ , são calculadas usando dados termodinâmicos a partir do próprio código "ChemKin". As frações molares calculadas a partir do mecanismo cinético foram comparadas com as obtidas através de um código de equilíbrio químico, o "Stanjan"<sup>54</sup>.



Tabela 2. Espécies consideradas

Espécies						
<i>Ar</i>	<i>B</i>	<i>B(s)</i>	<i>BF</i>	<i>BF<sub>2</sub></i>	<i>BF<sub>3</sub></i>	<i>BH</i>
<i>BN</i>	<i>F</i>	<i>F<sub>2</sub></i>	<i>H</i>	<i>HF</i>	<i>HNF</i>	<i>HN<sub>3</sub></i>
<i>H<sub>2</sub></i>	<i>N</i>	<i>NF</i>	<i>NF<sub>2</sub></i>	<i>NF<sub>3</sub></i>	<i>NH</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>
	<i>NH<sub>3</sub></i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub>F<sub>4</sub></i>	<i>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	<i>N<sub>3</sub></i>	

Tabela 3. Mecanismo cinético para a mistura Ar/B/F/H/N

Reação	$A [cm^3 mol^{-1} s^{-1}]^a$	$n$	$E_a [cal mol^{-1}]$	referência
1. $B + F + M = BF + M$	$5.00 \times 10^{15}$	0.0	-1987.0	55
2. $B + H + M = BH + M$	$1.10 \times 10^{15}$	0.0	-1990.0	56,57
3. $B + HF = H + BF$	$3.61 \times 10^{14}$	0.0	0.0	55
4. $B_{(s)} + B_{(s)} + HF = BH + BF$	4.88	0.5	10000.0	56
5. $B_{(s)} + BF_2 = BF + BF$	2.08	0.5	3000.0	56
6. $B_{(s)} + BF_3 = BF + BF_2$	1.77	0.5	3000.0	56
7. $B_{(s)} + F = BF$	$1.67 \times 10^1$	0.5	1000.0	56
8. $B_{(s)} + H = BH$	$3.64 \times 10^2$	0.5	0.0	56
9. $B_{(s)} + N = BN$	$3.8 \times 10^1$	0.5	0.0	56
10. $BF + BF = F_2 + B$	$1.58 \times 10^{14}$	0.0	63761.4	58
11. $BF + F + M = BF_2 + M$	$3.63 \times 10^{14}$	-0.5	5961.0	55
12. $BF_2 + B = BF + BF$	$3.61 \times 10^{13}$	0.0	0.0	55
13. $BF_2 + BF_2 = BF_3 + BF$	$6.02 \times 10^{11}$	0.0	0.0	55
14. $BF_2 + H = BF + HF$	$3.01 \times 10^{13}$	0.0	0.0	55
15. $BF_2 + HF = BF_3 + H$	$1.81 \times 10^{12}$	0.0	9935.0	55
16. $BF_3 + B = BF_2 + BF$	$3.61 \times 10^{13}$	0.0	0.0	55
17. $BF_3 + N = NF + BF_2$	$6.03 \times 10^9$	0.0	2629.0	estimado <sup>b</sup>
18. $BF_3 = BF_2 + F$	$3.13 \times 10^{14}$	0.0	154977.2	estimado <sup>c</sup>
19. $BH + F = BF + H$	$1.90 \times 10^{11}$	0.0	2899.3	59
20. $BH + H = H_2 + B$	$1.44 \times 10^{12}$	0.7	2398.6	59
21. $BH + N = BN + H$	$2.70 \times 10^{13}$	0.0	-140.0	60
22. $BN + M = B + N + M$	$2.00 \times 10^{14}$	0.0	150000.0	58

23.	$BN + N = N_2 + B$	$1.80 \times 10^{14}$	0.0	0.0	58
24.	$F + F = F_2$	$3.25 \times 10^8$	1.0	-6339.2	61
25.	$F + HF = F_2 + H$	$2.43 \times 10^{14}$	0.0	99731.6	62
26.	$F + HF = HF + F$	$3.98 \times 10^{11}$	0.0	13898.5	63
27.	$F + HN_3 = HF + N_3$	$9.64 \times 10^{13}$	0.0	0.0	64
28.	$F + HN_3 = HNF + N_2$	$3.79 \times 10^{12}$	0.0	0.0	65
29.	$F + HNF = HF + NF$	$1.21 \times 10^{14}$	0.0	0.0	65
30.	$F + N_3 = NF + N_2$	$1.21 \times 10^{12}$	0.0	0.0	66
31.	$F + NF_2 = NF_3$	$8.34 \times 10^{16}$	0.0	0.0	67
32.	$F + NH_3 = HF + NH_2$	$1.18 \times 10^{19}$	-1.6	240.5	68
33.	$F_2 + H_2 = H + F + HF$	$3.44 \times 10^{12}$	0.0	19798.8	69
34.	$F_2 + NF = NF_2 + F$	$6.03 \times 10^{11}$	0.0	0.0	estimado <sup>d</sup>
35.	$F_2 + NF_2 = NF_3 + F$	$4.80 \times 10^{12}$	0.0	14399.3	70
36.	$H + H + H_2 = H_2 + H_2$	$9.20 \times 10^{16}$	-0.6	0.0	37
37.	$H + H + M = H_2 + M$	$1.00 \times 10^{18}$	-1.0	0.0	37
38.	$H + HF = F + H_2$	$1.65 \times 10^{12}$	0.6	32514.6	71
39.	$H + HN_3 = NH_2 + N_2$	$1.53 \times 10^{13}$	0.0	4600.4	72
40.	$H + N_2 = NH + N$	$3.00 \times 10^{12}$	0.5	141985.4	73
41.	$H + N_3 = NH + N_2$	$6.03 \times 10^{13}$	0.0	0.0	74
42.	$H + NF = HF + N$	$1.51 \times 10^{11}$	0.0	0.0	75
43.	$H + NF_2 = HF + NF$	$1.15 \times 10^{13}$	0.0	145.1	76
44.	$H + NH = H_2 + N$	$1.60 \times 10^{14}$	0.0	25135.0	77
45.	$H + NH_2 = NH_3$	$1.60 \times 10^{13}$	0.0	0.0	78
46.	$H + NH_3 = H_2 + NH_2$	6.84	3.9	7785.8	79
47.	$HF = H + F$	$4.70 \times 10^{18}$	-1.0	134042.6	80
48.	$HN_3 = NH + N_2$	$5.50 \times 10^{13}$	0.0	27820.8	81
49.	$HNF + NF_2 = HF + N_2 + F_2$	$6.03 \times 10^{10}$	0.0	0.0	82
50.	$HN_3 + NH = NH_2 + N_3$	$3.00 \times 10^{11}$	0.0	1599.7	83

51.	$HN_3 + NH_2 = NH_3 + N_3$	$6.00 \times 10^{11}$	0.0	1098.9	83
52.	$H_2 + N = NH_2$	$3.63 \times 10^{21}$	0.0	0.0	84
53.	$H_2 + NH = NH_2 + H$	$3.59 \times 10^{13}$	0.0	7782.0	85
54.	$N + NF_2 = NF + NF$	$2.77 \times 10^{12}$	0.0	0.0	86
55.	$N + NH_2 = NH + NH$	$1.80 \times 10^{11}$	0.0	15098.7	59
56.	$N + N = N_2$	$5.01 \times 10^{14}$	0.0	-1000.0	87
57.	$N_2F_4 = NF_2 + NF_2$	$1.50 \times 10^{15}$	0.5	15198.1	88
58.	$N_2H_4 = NH_2 + NH_2$	$3.98 \times 10^{15}$	0.0	40999.9	89
59.	$NF + NF = F + F + N_2$	$2.50 \times 10^{13}$	0.0	0.0	90
60.	$NF + NF_3 = NF_2 + NF_2$	$1.21 \times 10^{10}$	0.0	0.0	91
61.	$NF_2 = NF + F$	$7.60 \times 10^{14}$	0.0	51071.0	61
62.	$NH + NH = H + H + N_2$	$7.00 \times 10^{14}$	0.0	0.0	92
63.	$NH + NH_3 = N_2H_4$	$6.50 \times 10^{11}$	0.0	-1629.5	93
64.	$NH + NH_3 = NH_2 + NH_2$	$3.16 \times 10^{14}$	0.0	26767.6	94
65.	$NH = N + H$	$2.65 \times 10^{14}$	0.0	75513.6	95
66.	$NH_2 + NH_3 = NH_3 + NH_2$	$3.80 \times 10^{11}$	0.0	14788.7	63
67.	$NH_3 = H_2 + NH$	$6.31 \times 10^{14}$	0.0	93398.4	96

<sup>a</sup>para reação de três corpos  $A$  tem unidade de  $cm^6 mol^{-2} s^{-1}$

<sup>b</sup>estimado através da reação  $BCl_3 + N = NCl + BCl_2$ <sup>97</sup>

<sup>c</sup>estimado através da teoria de colisão

<sup>d</sup>estimado através da reação  $NCl + Cl_2 = NCl_2 + Cl$ <sup>98</sup>

Foi considerado um escoamento unidimensional, tal que a concentração das espécies dependem somente da distância axial do reator. Dois casos distintos foram analisado, um referente ao reator CVD e outro referente a tocha de plasma.

No caso do reator CVD<sup>48,49</sup> foi considerada uma zona quente de  $5 \times 10^{-2} m$  de comprimento. A velocidade do gás,  $v$ , foi calculada supondo um fluxo de massa constante,  $\rho v A = cte$ , onde  $\rho$  é a densidade do gás,  $A$  é a seção de choque, igual a  $2 \times 10^{-3} m^{-2}$ , com a temperatura de crescimento na faixa de  $1125 < T < 1925 K$ , pressão total de  $0,5 < p < 60 kPa$  e fluxo total do gás de  $30 < f_t < 600 sccm$ . Os gases empregados neste caso foram o argônio,  $Ar$ , amônia,  $NH_3$  e o trifluoreto de boro,  $BF_3$ , e a composição da fase gasosa foi definida em termos dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , dados por

$$\alpha = \frac{f_{BF_3}}{f_{NH_3}}, \quad \beta = \frac{f_{Ar}}{f_{BF_3} + f_{NH_3}} \quad (19)$$

No caso da tocha de plasma considerou-se uma mistura gasosa de nitrogênio,  $N_2$ , hidrogênio,  $H_2$ , trifluoreto de boro,  $BF_3$ , e em alguns casos também foi adicionado argônio,  $Ar$  e/ou trifluoreto de nitrogênio,  $NF_3$ . Baseado em dados anteriores<sup>20,99</sup> foi estimado que o fluxo se expande no plano do bocal com uma pressão estática entre 0,5 e 3,0 *torr*, maior que a pressão básica na câmara de vácuo (300 – 400 *mtorr*) e temperatura de gás entre 2000 – 3000 *K*. O tempo de residência para os reagentes atingirem o substrato é de aproximadamente 20–30  $\mu s$  para velocidades típicas do jato de plasma de 5000 – 8000  $m/s$ <sup>20,99</sup> e a distância entre injetor e substrato de  $\sim 15 cm$ . Também foi considerado que 33% do nitrogênio molecular,  $N_2$ , e hidrogênio molecular,  $H_2$ , admitido dissocia-se em átomos de nitrogênio,  $N$ , e hidrogênio,  $H$ . O argônio foi incluído na mistura, como um gás de diluição, portanto, não reage com nenhuma outra espécie na fase gasosa, podendo, porém, influenciar nas reações a três corpos, tais como as reações 1, 2, 11 e 37 da tabela 3. As frações molares iniciais para as espécies são normalizadas, bem como o resultado final. A pressão e temperatura foram consideradas constantes com o tempo.

As frações molares de equilíbrio foram obtidas usando o código de equilíbrio termodinâmico “Stanjan” utilizando as mesmas espécies químicas apresentadas no mecanismo cinético, porém com a inclusão das fases sólidas do nitreto de boro cúbico e hexagonal. Como o tempo de residência é pequeno, cerca de 25  $\mu s$  para o caso da tocha de plasma e de 35 *ms* – 3 *s* para o caso do reator CVD, o equilíbrio termodinâmico não é atingido. Os resultados obtidos por Harris<sup>25,100</sup> e por Goodwin e Gavillet<sup>22</sup> para a sintetização de diamante em reatores

CVD, também mostram que os resultados obtidos a partir de modelos cinéticos não estão em equilíbrio termodinâmico.

A figura 2 ilustra as concentrações calculadas para as várias espécies químicas consideradas (tabela 2) em função do tempo de residência, considerando a injeção de  $BF_3$  num plasma de  $N_2/N - H_2/H$ . Os fluxos iniciais foram:  $f_{N_2} = 7,0 \text{ slm}$ ,  $f_{H_2} = 504 \text{ sccm}$  e  $f_{BF_3} = 50 \text{ sccm}$ , pressão de  $235 \text{ mtorr}$  e a temperatura do gás de  $2000 \text{ K}$ .

Nesta figura é possível observar que a dissociação do  $BF_3$  em  $BF_2$  e em  $BF$  é lenta, somente cerca de 0.25% do  $BF_3$  é dissociado. Como considerado inicialmente 33% do nitrogênio molecular é dissociado em nitrogênio atômico e 91% deste se recombina voltando à forma molecular. Dos 9% restantes, 4% permanece na forma atômica e o restante se recombina com o fluor liberado pelo  $BF_3$  e/ou hidrogênio para formar os compostos  $N_xH_y$ ,  $N_xF_y$  (quando  $x = 1$ ,  $y = 1, 2$  ou  $3$  e quando  $x = 2$ ,  $y = 4$ ),  $NHF$ , ou ainda recombina com o boro liberado pelo  $BF_3$  para formar o  $BN$ . O fluor liberado pelo  $BF_3$  associa-se com o hidrogênio formando  $HF$ .

A figura 3 ilustra as frações molares em equilíbrio para as espécies consideradas, com a inclusão do nitreto de boro cúbico e hexagonal na fase sólida, em função da temperatura para fluxos iniciais de  $f_{N_2} = 7,0 \text{ slm}$ ,  $f_{H_2} = 504 \text{ sccm}$  e  $f_{BF_3} = 50 \text{ sccm}$ , e pressão de  $235 \text{ mtorr}$ .

Com esta figura é possível verificar que a formação das fases sólidas, boro ( $B_{(s)}$ ) e nitreto de boro ( $cBN$  e  $hBN$ ) ocorre somente na região de baixa temperatura,  $T \leq 1500 \text{ K}$ . A fração molar de nitreto de boro na fase gasosa ( $BN$ ) pode atingir valores de  $\sim 1 \times 10^{-5}$ , na região de alta temperatura ( $3000 - 4000 \text{ K}$ ) e de  $2 \times 10^{-25} - 7 \times 10^{-9}$  na região de baixa temperatura ( $1000 - 2000 \text{ K}$ ).

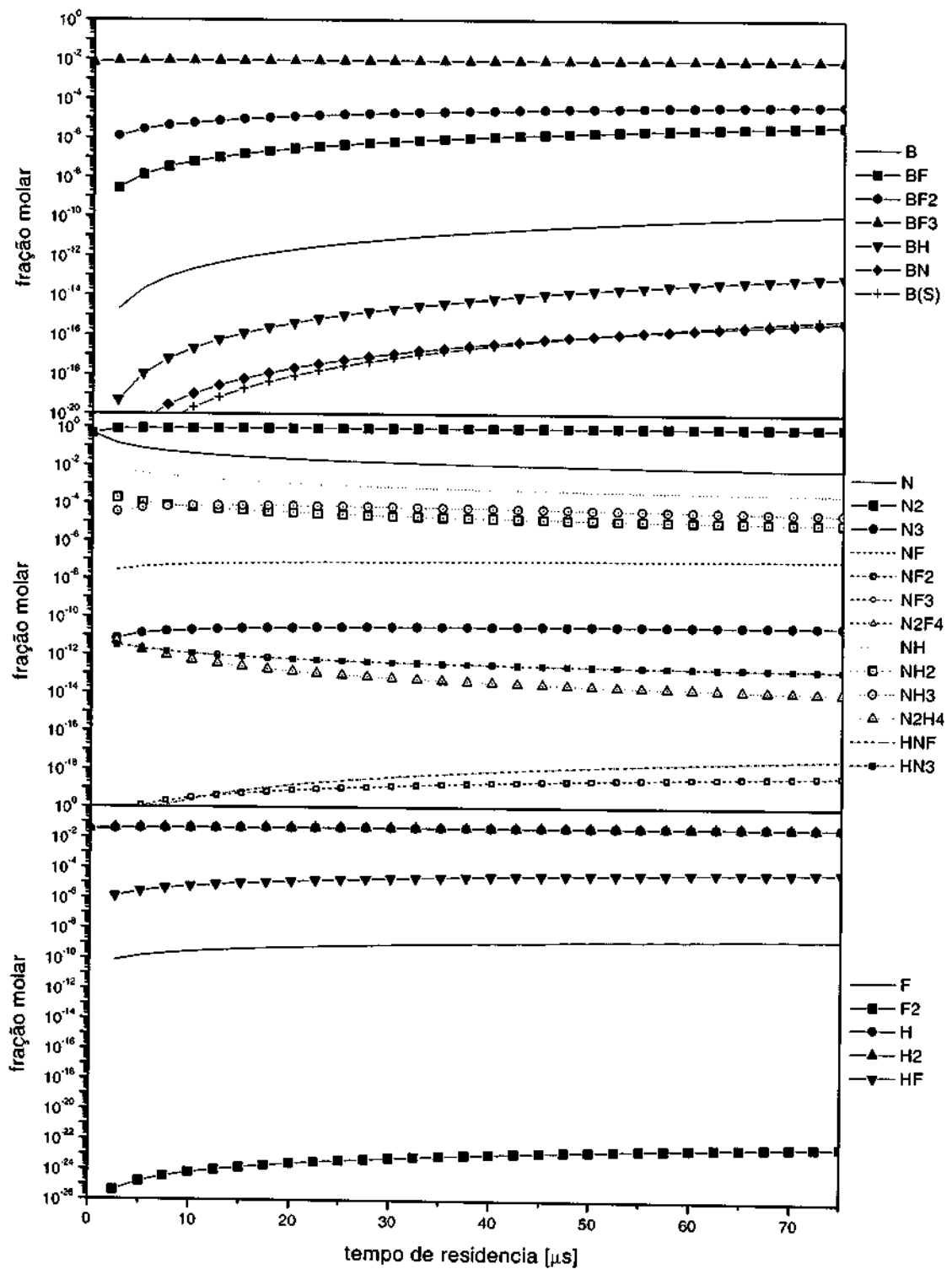


Figura 2. Fração molar para o caso da tocha de plasma com:  $f_{N_2} = 7,0 \text{ slm}$ ,  $f_{H_2} = 504 \text{ sccm}$  e  $f_{BF_3} = 50 \text{ sccm}$ ,  $p = 235 \text{ mtorr}$  e  $T = 2000 \text{ K}$

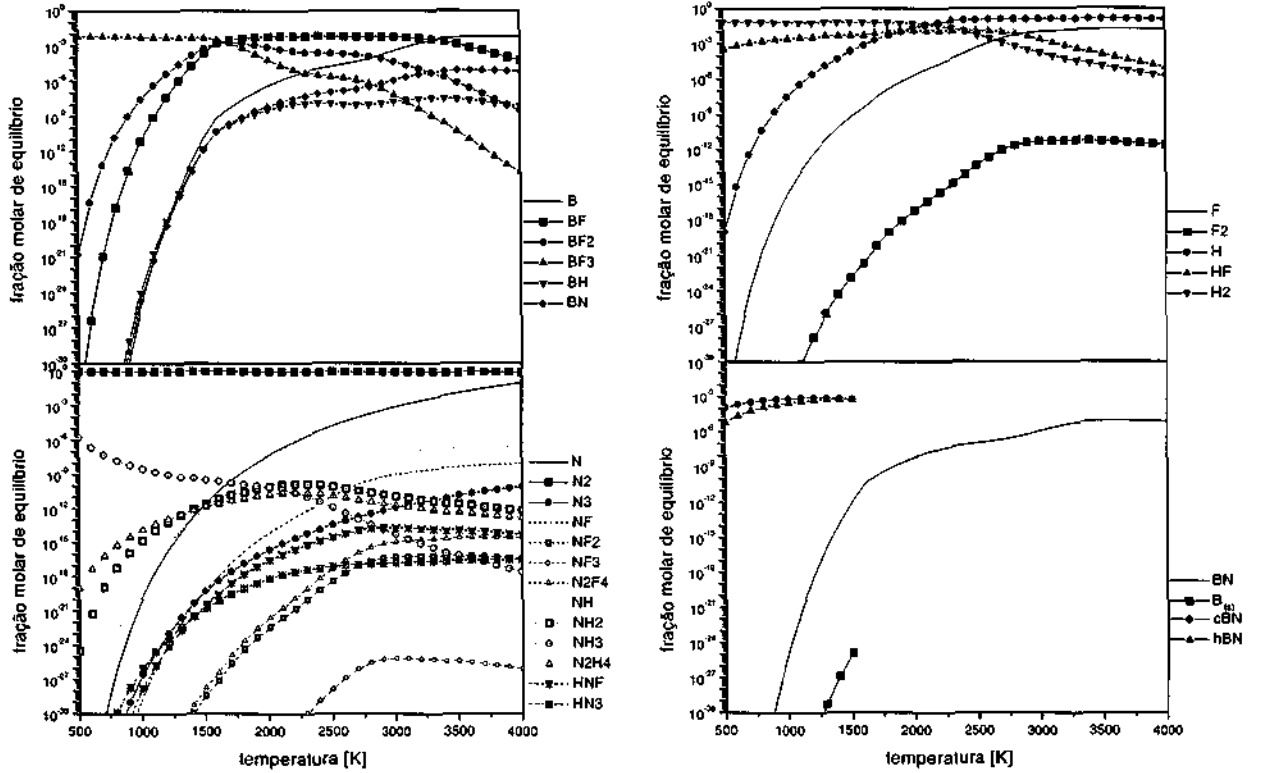


Figura 3. Fração molar em equilíbrio em função de temperatura para:  $f_{N_2} = 7,0 \text{ slm}$ ,  $f_{H_2} = 504 \text{ sccm}$  e  $f_{BF_3} = 50 \text{ sccm}$ ,  $p = 235 \text{ mtorr}$

### 1.3.1. Taxa de Crescimento Experimental $\times$ Composição Química da Fase Gasosa

A taxa de crescimento,  $\dot{G}$ , é proporcional à concentração das espécies na fase gasosa,  $\rho\chi_j$  e ao fluxo de partículas,  $\Gamma_j$ , que atingem o substrato por unidade de tempo, podendo ser escrita como:

$$\dot{G} = \rho\chi_j\Gamma_j\gamma\left(\frac{m_{BN}}{m_i}\right) \quad (20)$$

onde  $\rho$  é a densidade do gás,  $\chi_j$  e  $\Gamma_j$  representam a fração molar e fluxo de partículas para os precursores de crescimento  $j$ , respectivamente,  $\gamma$  é a probabilidade de reação,  $m_{BN}$  é a massa do nitreto de boro,  $m_i$  é a massa das espécies  $i$ , que reagem com as espécies  $j$ . O fluxo de partículas que atingem o substrato por unidade de tempo é dado por:

$$\Gamma_j = \frac{\bar{c}_j m_j}{4} \quad (21)$$



onde  $m_j$  é a massa das espécies  $j$  e  $\bar{c}_j$  é a velocidade média, dada por:

$$\bar{c}_j = \left( \frac{8k_B T}{\pi m_j} \right)^{(1/2)} \quad (22)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

As frações molares críticas,  $\chi_j$ , calculadas a partir da equação 20 utilizando  $\gamma = 1$  e as taxas de crescimento experimentais foram de até  $1 \times 10^{-10}$ , de acordo com a pressão, temperatura, fluxo de gás e tipo de reator analisado, CVD ou tocha de plasma. As espécies químicas que apresentam frações molares superiores a este valor podem ser consideradas como precursores de crescimento. Comparando-se as frações molares experimentais, equação 20, com as obtidas através do modelo cinético apresentado na seção 1.3 (tabelas 2 e 3) é possível identificar os precursores de crescimento.

Os resultados teóricos obtidos pelo modelo cinético apresentado na seção 1.3, linha contínua e símbolos cheios, e os resultados das frações molares obtidos pela equação 20 usando a probabilidade de reação  $\chi_j$  igual a  $um$ , linha tracejada e símbolos abertos, são mostrados na figura 4, em função da temperatura, para o reator CVD, com  $f_t = 119 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $\alpha = 1, 2$ ,  $\beta = 0,6$  e  $p = 1,0 \text{ kPa}$  e para as espécies que apresentam frações molares superiores à  $1,0 \times 10^{-8}$ .

Esta figura mostra que  $B$ ,  $B_{(s)}$  e  $BH$  não podem ser os precursores de crescimento, porque a fração molar obtidas pelo mecanismo desenvolvido, seção 1.3, são menores que as frações molares obtidas através da equação 20. Desta figura pode-se, também, constatar que somente para temperaturas acima de  $1350 \text{ K}$  é que o  $BF$  pode ser considerado como um dos precursores de crescimento.

O  $N_2H_4$  somente pode representar um dos precursores de crescimento na região de baixa temperatura  $T \leq 1375 \text{ K}$ . Na região de baixa/média temperatura,  $T \leq 1650 \text{ K}$  é observado que  $N$ ,  $NH$  e  $NH_2$  podem ser os precursores de crescimento e na região de média/alta temperatura  $1650 < T < 1800 \text{ K}$  o  $NH_3$  e  $N_2$  podem ser os precursores de crescimento, mas para temperaturas superiores à  $1800 \text{ K}$  somente o  $N_2$  pode ser responsável pelo crescimento de nitreto de boro.

Também é observado que espécies como  $H$ ,  $HF$  e  $H_2$  apresentam altas frações molares. O argônio é usado como diluente, e não contribui para o mecanismo de crescimento.

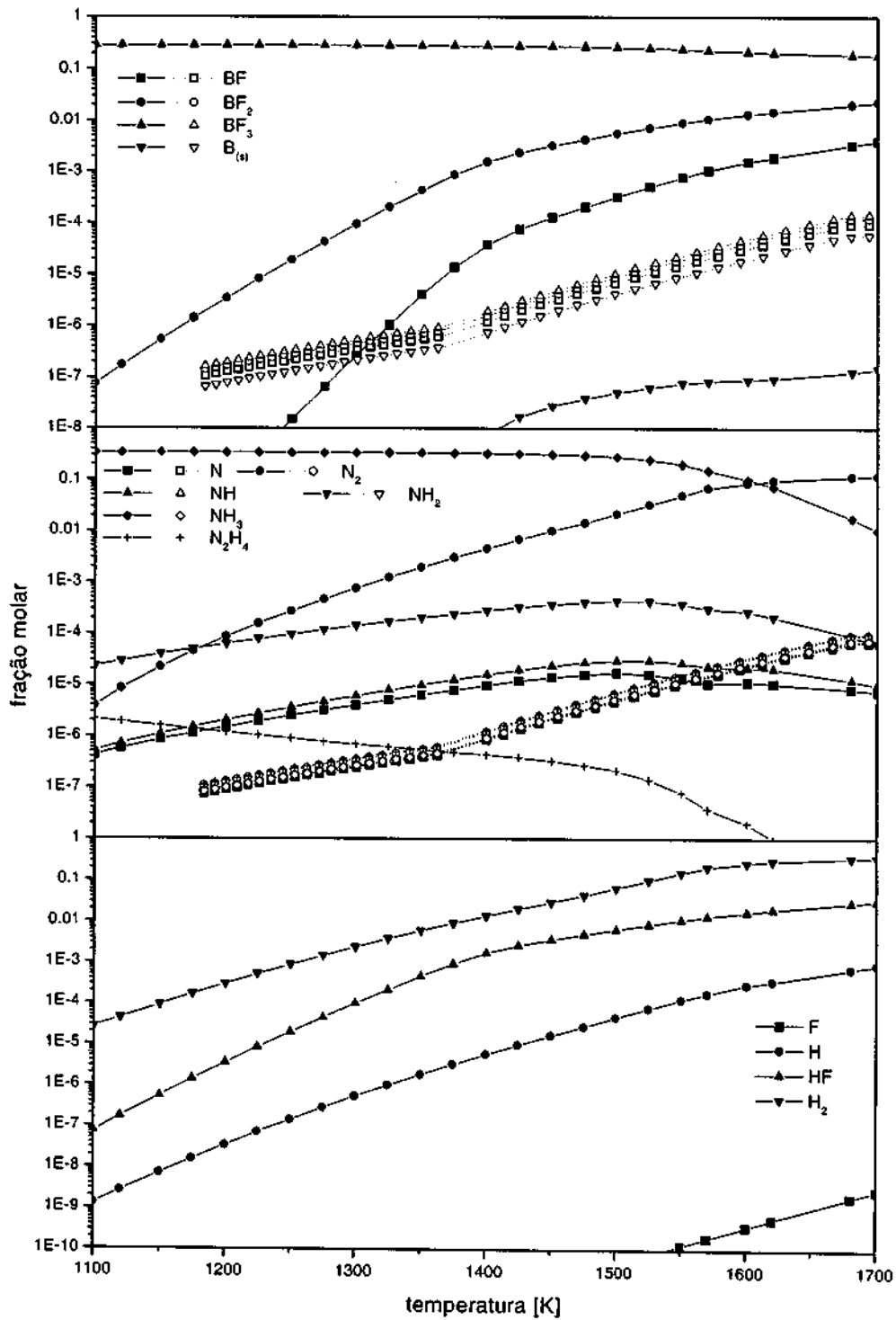


Figura 4. fração molar em função da temperatura obtida através do mecanismo de reação, linha contínua e símbolos cheios, e através da taxa de crescimento, equação 20, linha tracejada e símbolos abertos, em função da temperatura para o reator CVD, com  $f_t = 119 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $\alpha = 1,2$ ,  $\beta = 0,6$  e  $p = 1,0 \text{ kPa}$

#### 1.4. Mecanismo de Crescimento Superficial

Foi proposto, também pela primeira vez por P.R.P. Barreto e M. A. Cappelli<sup>47</sup>, um mecanismo de crescimento superficial simples, que inclui sete reações para prever a influência da temperatura e pressão na taxa de crescimento experimental, bem como, a influência da concentração dos átomos de flúor e hidrogênio<sup>47,101-103</sup>. As sete etapas do mecanismo superficial estão divididas em três categorias compostas pelas etapas de crescimento, reincorporação de flúor e “etching”, sendo apresentadas resumidamente na tabela 4 e esquematicamente na figura 5.

Tabela 4. Taxas de reação para o mecanismo superficial

Reação	Coefficiente de reação [ $10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]
$SF + H \xrightarrow{k_1} S^* + HF$	$k_1 = 3.16 T^{0.5} \text{ }^a$
$S^* + F \xrightarrow{k_2} SF$	$k_2 = 31.6 T^{0.5} \text{ }^b$
	$k_{3_{BF}} = 1.86 T^{0.5} e^{(-2959.46/RT)} \text{ }^c$
$P_1 + S^* \xrightarrow{k_3} P_1^*$	$k_{3_{BF_2}} = 2.19 T^{0.5} e^{(-8721.50/RT)} \text{ }^c$
	$k_{3_{BF_3}} = 2.61 T^{0.5} e^{(-23255.73/RT)} \text{ }^c$
$P_2 + P_1^* \xrightarrow{k_4} R + Prod.$	$k_4 \gg k_3$
$R + H \xrightarrow{k_5} hBN + S^* + Prod.$	$k_5 = 0.387 T^{0.5} \text{ }^c$
$F + SF \xrightarrow{k_6} PF$	$k_6 = 43.5 T^{0.5} e^{(-7867.23/RT)} \text{ }^c$
$PF \xrightarrow{k_7} S^* + Prod.$	$k_7 \gg k_6$

<sup>a</sup>análoga a reação  $H + NF_2 = NF + HF$ , onde  $k_f = 1,15 \times 10^{13} e^{-145.1/RT} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

<sup>b</sup>termodinamicamente favorável, taxa de reação próxima do limite cinético

<sup>c</sup>estimada a partir de resultados experimentais

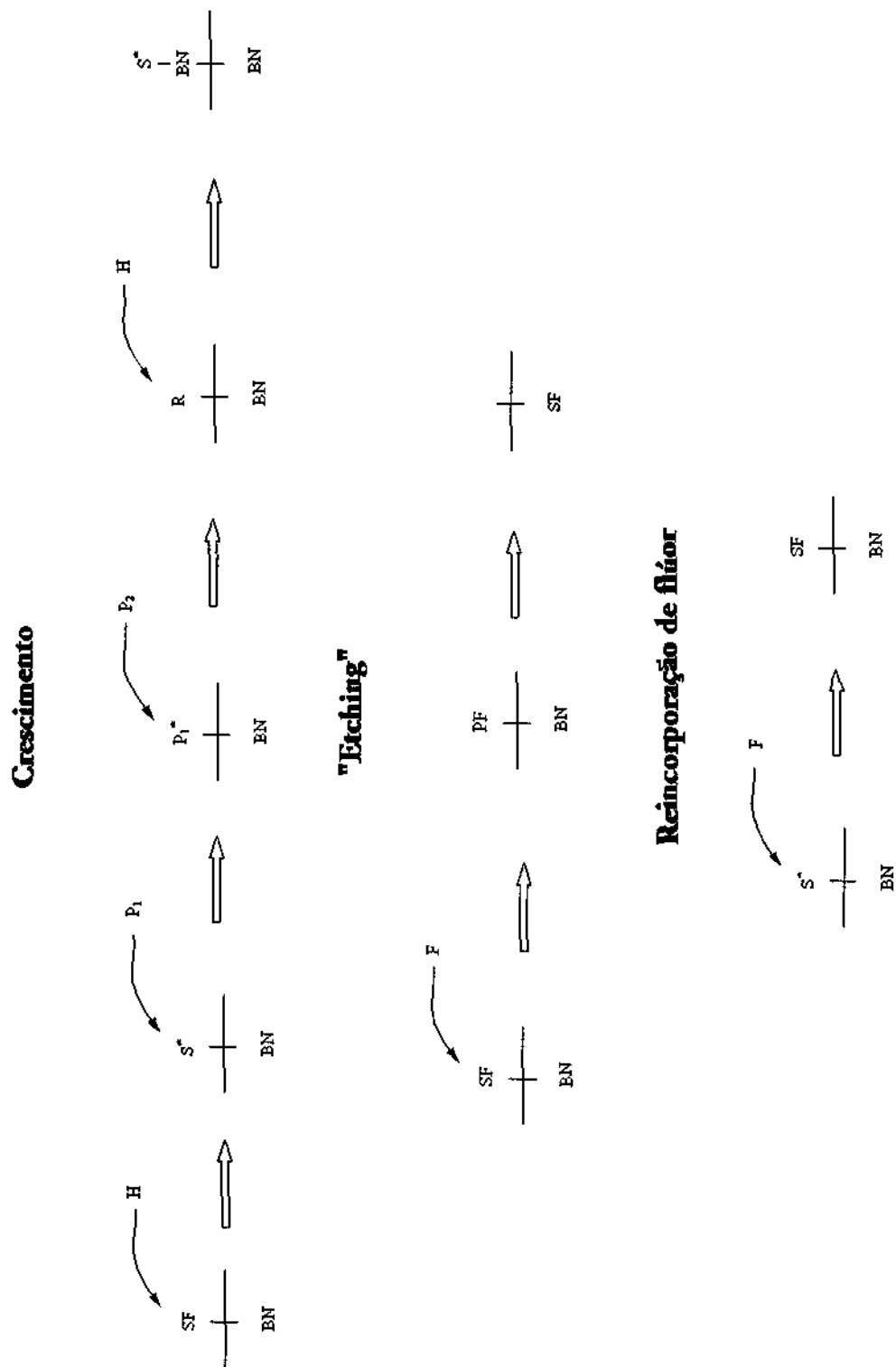


Figura 5. Diagrama esquemático das etapas de crescimento, "etching" e reincorporação de flúor para os filmes de nitrato de boro hexagonal

O número total de radicais superficiais podem ser escritos como sendo a soma de todos os radicais superficiais,  $S^*$ ,  $SF$ ,  $P_1^*$ ,  $R$  e  $PF$ , a concentração total de sítios superficiais estimada para o  $hBN$  é  $[S] = 7.9 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ . A taxa de crescimento para o nitreto de boro hexagonal obtida a partir do mecanismo superficial desenvolvido é dado por:

$$\dot{G}_{hBN} = m_{BN} \frac{k_5 (k_1 k_3 [H][P_1] - k_2 k_6 [F]^2) [S]}{k_1 k_3 [P_1] + k_5 (k_2 [F] + k_1 [H])} \quad (23)$$

onde  $[H]$ ,  $[F]$  e  $[P_1]$  representam as concentrações molares em unidade de  $[\text{mol cm}^{-3}]$  para os átomos de hidrogênio, flúor e para os precursores  $P_1$  ( $BF$ ,  $BF_2$  e  $BF_3$ ), respectivamente. O termo referente ao crescimento do filme é proporcional às concentrações dos precursores  $P_1$  ( $BF_x$  com  $x = 1, 2$  ou  $3$ ) e hidrogênio, e o termo referente ao “etching” é proporcional à concentração de flúor ao quadrado.

O mecanismo de crescimento foi utilizado para reproduzir as taxas de crescimento obtidas experimentalmente para filmes de nitreto de boro hexagonal crescidos num reator CVD utilizando uma mistura de  $Ar$ ,  $BF_3$  e  $NH_3$ <sup>48,49</sup>, e para filmes crescido por tocha de plasma, no “Stanford Plasma Dynamic Laboratory” (Universidade de Stanford, CA, EUA) em 1998 e em 2000/2001 e para dados enviados pelo Dr. S. Matsumoto<sup>104</sup> do NIRIM, “National Institute for Research in Inorganic Materials”, Japão, utilizando uma mistura de  $BF_3$ ,  $H_2$  e  $N_2$ , com a inclusão de  $Ar$  e/ou  $NF_3$  para alguns casos.

A figura 6 compara as taxas de crescimento experimentais com as obtidas pelo mecanismo superficial para a tocha de plasma, considerando o  $BF$ ,  $BF_2$  e  $BF_3$  como precursores de crescimento, em função do fluxo de hidrogênio, figura 6(a), fluxo de  $BF_3$ , figura 6(b) e de  $NF_3$ , figura 6(c). Também são apresentadas as barras de erro para cada caso.

As taxas de crescimento crescem com o aumento do fluxo de hidrogênio e de  $BF_3$  e decrescem com o fluxo de  $NF_3$ . Nas figuras 6(a) e 6(b) tanto o  $BF$ , como o  $BF_2$  ou  $BF_3$  podem ser considerados como precursores de crescimento. Na figura 6(c) nota-se que a taxa de crescimento experimental decresce mais rapidamente do que a taxa de crescimento obtida pelo modelo teórico, apesar de estar praticamente dentro das barras de erro.

A taxa de crescimento obtida através do modelo teórico concorda com os dados experimentais tanto para os filmes crescidos no reator CVD como para os crescidos por tochas de plasma, com um fator de 2 – 4 no valor da taxa de crescimento medida, e este valor está compatível com as barras de erro experimentais.

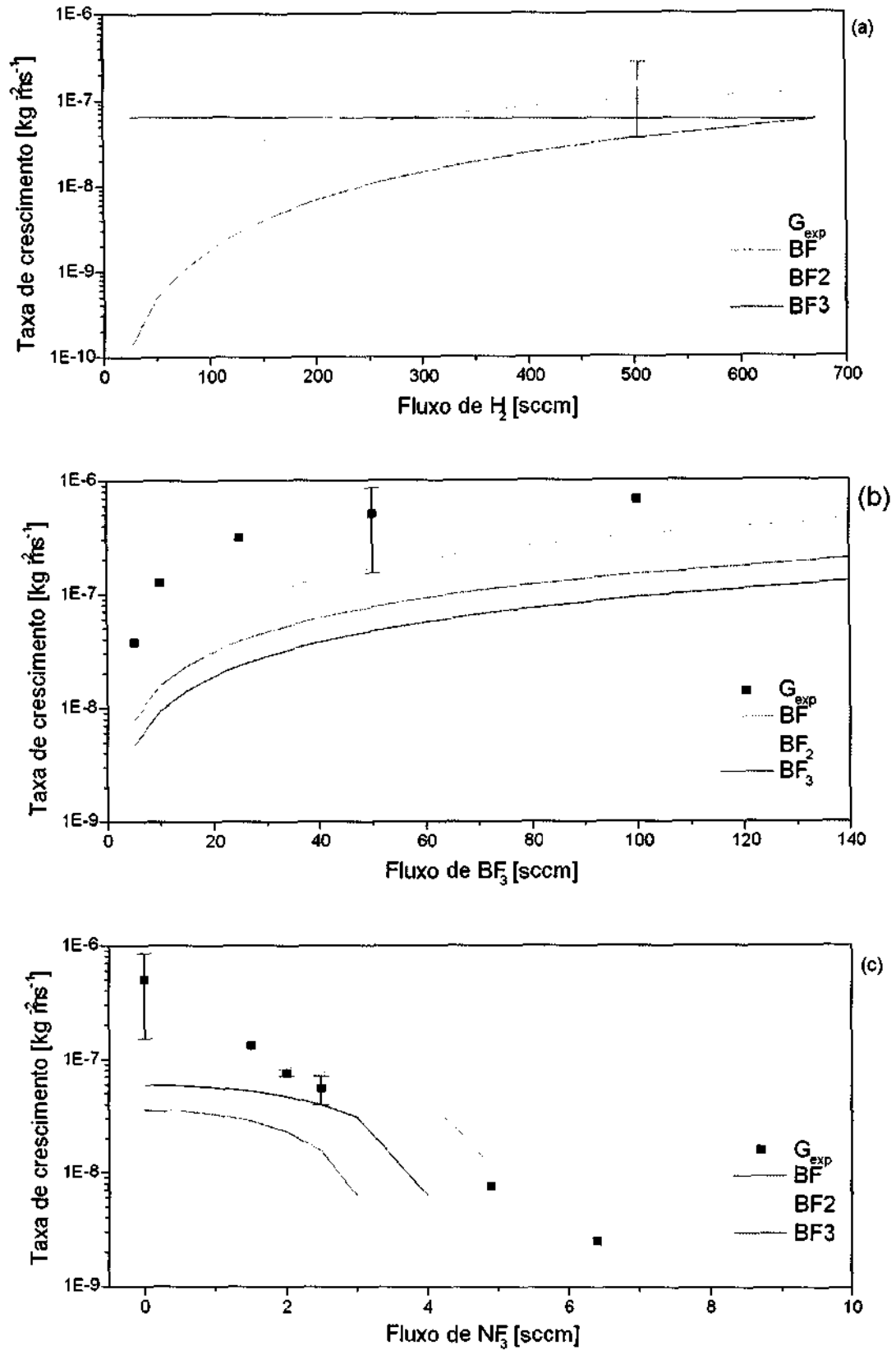


Figura 6. Fração molar para o caso da tocha de plasma com:  $f_{\text{N}_2} = 7,0 \text{ slm}$ ,  $f_{\text{H}_2} = 504 \text{ sccm}$  e  $f_{\text{BF}_3} = 50 \text{ sccm}$ ,  $p = 235 \text{ mtorr}$  e  $T = 2000 \text{ K}$

## 2. Mecanismo Cinético Estendido

O mecanismo cinético, hoje, é composto por 26 espécies químicas e 67 reações elementares, conforme descrito na seção 1.3. Este mecanismo deverá ser modificado para prever uma melhor dissociação do  $BF_x$  e do  $NF_x$ ,  $x = 1, 2$  e  $3$  e com isto obter valores mais exatos das concentrações de  $BF_x$ ,  $x = 1, 2$  e  $3$ ,  $H$  e  $F$  e conseqüentemente um melhor ajuste entre as taxas de crescimento experimentais e teóricas. Para isto será necessário a inclusão de novas reações bem como novas espécies químicas. O novo mecanismo de reação será composto por 35 espécies e 1012 reações. As novas reações são principalmente nos sub-sistemas  $B/F/H$ ,  $B/N/F$ ,  $B/N/H$  e  $N/F/H$ . Somente 118 das reações, principalmente no sub-sistema  $N/H$ , têm seus coeficiente de reação já determinados, e portanto as demais reações ainda precisam ter seus coeficientes de reação estimados. Esta estimativa será feita através da teoria dos estados de transição, TST<sup>35,36,105</sup>, apresentada resumidamente na seção 1.2.

A tabela 5 ilustra as espécies químicas consideradas para o mecanismo estendido e no apêndice, tabela 6, são apresentadas as reações consideradas, explicitando as reações que deverão ter as taxas de reação determinadas por TST, na coluna referência.

Tabela 5. Espécies consideradas

Espécies						
<i>Ar</i>	<i>B</i>	<i>B(s)</i>	<i>BF</i>	<i>BF<sub>2</sub></i>	<i>BF<sub>3</sub></i>	<i>BH</i>
<i>BH<sub>2</sub></i>	<i>BH<sub>3</sub></i>	<i>BF<sub>2</sub>H</i>	<i>BN</i>	<i>F</i>	<i>F<sub>2</sub></i>	<i>H</i>
<i>H<sub>2</sub></i>	<i>HF</i>	<i>N</i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>3</sub></i>	<i>NF</i>	<i>NF<sub>2</sub></i>
<i>NF<sub>3</sub></i>	<i>N<sub>2</sub>F<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub>F<sub>4</sub></i>	<i>NH</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	<i>NH<sub>3</sub></i>	<i>N<sub>2</sub>H</i>
<i>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub></i>	<i>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	<i>N<sub>3</sub>H</i>	<i>NHF</i>	<i>NH<sub>2</sub>F</i>	<i>NHF<sub>2</sub></i>

Como mencionado na seção 1.2 é necessário conhecer as propriedades termodinâmicas, entalpia e entropia, dos reagentes e/ou produtos e do estado de transição. Existem algumas técnicas para isto, uma delas é através dos parâmetros moleculares, em que a entropia é determinada pela soma das entropias de translação, rotação, vibração e eletrônica para cada espécie. Os reagentes não apresentam grandes problemas, uma vez que suas estruturas moleculares, bem como frequências de vibração são bem conhecidas e podem ser encontradas na literatura sem grandes problemas<sup>106,107</sup>. O problema está na determinação das propriedades termodinâmicas dos estados de transição. Para isto pretende-se utilizar o programa GAUSSIAN98<sup>108</sup> que determinará a geometria dos estados de transição, as frequência de vibração, bem como a energia de dissociação para as ligações químicas.

Na determinação dos estados de transição, será considerado que o comprimento das ligações em formação aumentam em 20% enquanto que as ligações que estão se quebrando aumentam em 30%<sup>109,110</sup>, como dados de entrada no programa GAUSSIAN98.

Os dados de saída do GAUSSIAN98 serão utilizados como dados de entrada no POLYRATE<sup>111</sup> para a determinação das taxas de reação em função de temperatura para as referidas reações. A medida em que as taxas de reação forem determinadas, estas serão incluídas no mecanismo já existente, seção 1.3, tabela 3, possibilitando assim rodar o ChemKin, obtendo valores mais precisos nas frações molares das espécies de interesse.

Como mencionado anteriormente, o mecanismo estendido foi dividido em sub-sistemas e após a inclusão completa de um sub-sistema no mecanismo de reação será feito um estudo de sensibilidade<sup>53</sup> para verificar o efeito da inclusão das novas reações nas frações molares das espécies mais importante.

Com a complementação do mecanismo cinético espera-se uma melhor estimativa das concentrações de átomos de hidrogênio, flúor e das espécies  $BF_x$ , com  $x = 1, 2$  ou  $3$ . Os valores dessas concentrações são extremamente importante na determinação da taxa de crescimento de filmes de nitreto de boro<sup>47,103</sup>.

Espera-se, ainda, poder comparar os resultados obtidos através do mecanismo cinético com resultados experimentais obtidos por espectroscopia de massa por feixe molecular para os sistemas:  $N/F$ ,  $N/F/H$ ,  $B/F/N$  e  $B/F/H/N$ , ajustando, assim, alguns dos coeficiente de reação estimados.



### 3. Conclusão

O trabalho que sem sendo desenvolvido e que foi apresentado na introdução deste projeto de pesquisa é um dos pioneiros no desenvolvimento de mecanismo de crescimento para filmes de nitreto de boro. Grandes progressos já foram obtidos no desenvolvimento do mecanismo cinético e superficial, porém esta linha de pesquisa está muito longe de ser concluída.

A extensão do mecanismo cinético é fundamental para obter um valores mais exatos nas frações molares dos precursores  $BF_x$ ,  $x = 1, 2$  e  $3$ , dos átomos de hidrogênio e flúor,  $H$  e  $F$ , respectivamente, e com isto um melhor ajuste dos coeficientes de reação no mecanismo superficial.

É imprescindível a utilização do programa GAUSSIAN98 para a determinação da estrutura molecular dos estados de transição e conseqüentemente das taxas de reação. Neste sentido a utilização do ambiente CENAPAD-SP é fundamental, pois muitos casos precisam ser analisados e o tempo computacional, em alguns casos, pode ser relativamente alto.

## **Parecer sobre o sistema CENAPAD-SP**

Durante o período de vigência da conta temporária, tenho excelentes comentários sobre o ambiente CENAPAD-SP.

Todas as informações importantes sobre como submeter, cancelar, visualizar status de uma tarefa ou visualizar o status de uma máquina ou classe podem ser facilmente encontradas na WEB. O serviço de suporte ao usuário normalmente responde prontamente todas as dúvidas.

## Apêndice

Tabela 6. Mecanismo cinético estendido para o sistema  $Ar/B/F/H/N$

Reação	$A$ [ $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$ ] <sup>a</sup>	$n$	$E_a$ [ $cal mol^{-1}$ ]	referência
1. $B_{(s)} + B_{(s)} + HF = BH + BF$	4.88	0.5	10000	56
2. $B_{(s)} + BF_2 = BF + BF$	2.08	0.5	3000	56
3. $B_{(s)} + BF_3 = BF + BF_2$	1.77	0.5	3000	56
4. $B_{(s)} + F = BF$	16.7	0.5	1000	56
5. $B_{(s)} + H = BH$	363.7	0.5	0	56
6. $B_{(s)} + N = BN$	38	0.5	0	56
7. $B + BH_3 = BH + BH_2$				TST
8. $B + BHF_2 = BF_2 + BH$				TST
9. $B + BN = B + BN$				TST
10. $B + F + M = BF + M$	$5 \times 10^{15}$	0	-1987	55
11. $B + F_2 + M = BF_2 + M$				TST
12. $B + F_2 = BF + F$	$2.4 \times 10^{11}$	0	7299	59
13. $B + H + M = BH + M$	$1.1 \times 10^{15}$	0	-1990	56,57
14. $B + H_2 + M = BH_2 + M$				TST
15. $B + HF = BF + H$	$3.61 \times 10^{14}$	0	0	55
16. $B + HF = BH + F$				TST
17. $B + N_2F_2 = BN + NF_2$				TST
18. $B + N_2H = BH + N_2$				TST
19. $B + N_2H = BN + NH$				TST
20. $B + N_2H_2 = BH + N_2H$				TST
21. $B + N_2H_2 = BN + NH_2$				TST

22. $B + N_2H_3 = BH + N_2H_2$				TST
23. $B + N_2H_3 = BN + NH_3$				TST
24. $B + N_2H_4 = BH + N_2H_3$				TST
25. $B + N_3 = BN + N_2$				TST
26. $B + N_3H = BH + N_3$				TST
27. $B + N_3H = BN + N_2H$				TST
28. $B + NF = BN + F$				TST
29. $B + NH = BH + N$				TST
30. $B + NH = BN + H$				TST
31. $B + NH_2F = BH + NHF$				TST
32. $BF + B = B + BF$				TST
33. $BF + BF = B + B + F_2$				TST
34. $BF + BF_2 = BF + BF_2$				TST
35. $BF + BF_2 = BF + F_2 + B$				TST
36. $BF + BF_3 = B + BF_2 + F_2$				TST
37. $BF + BH = B + B + HF$				TST
38. $BF + BH_2 = B + BH + HF$				TST
39. $BF + BH_3 = B + BH_2 + HF$				TST
40. $BF + BHF_2 = B + BF_2 + HF$				TST
41. $BF + BN = B + B + NF$				TST
42. $BF + F + M = BF_2 + M$	$3.63 \times 10^{14}$	-0.5	5961	55
43. $BF + F = BF + F$				TST
44. $BF + H_2 = B + HF + H$				TST
45. $BF + HF = B + H + F_2$				TST
46. $BF + HF = BH + F + F$				TST
47. $BF + N = B + NF$				TST
48. $BF + N = BN + F$				TST
49. $BF + N_2 = B + NF + N$				TST

50. $BF + N_2F_2 = B + NF_2 + NF$	TST
51. $BF + N_2F_4 = B + NF_3 + NF_2$	TST
52. $BF + N_2H = B + N_2 + HF$	TST
53. $BF + N_2H_2 = B + N_2H + HF$	TST
54. $BF + N_2H_2 = B + NHF + NH$	TST
55. $BF + N_2H_3 = B + N_2H_2 + HF$	TST
56. $BF + N_2H_3 = B + NH_2F + NH$	TST
57. $BF + N_2H_3 = B + NHF + NH_2$	TST
58. $BF + N_2H_4 = B + N_2H_3 + HF$	TST
59. $BF + N_2H_4 = B + NH_2F + NH_2$	TST
60. $BF + N_3 = B + NF + N_2$	TST
61. $BF + N_3H = B + N_2H + NF$	TST
62. $BF + N_3H = B + N_3 + HF$	TST
63. $BF + N_3H = BN + N_2H + F$	TST
64. $BF + NF = B + N + F_2$	TST
65. $BF + NF = B + NF_2$	TST
66. $BF + NF_2 = B + NF + F_2$	TST
67. $BF + NF_2 = B + NF_3$	TST
68. $BF + NF_3 = B + NF_2 + F_2$	TST
69. $BF + NH = B + N + HF$	TST
70. $BF + NH = B + NF + H$	TST
71. $BF + NH = B + NHF$	TST
72. $BF + NH = BN + F + H$	TST
73. $BF + NH_2 = B + NF + H_2$	TST
74. $BF + NH_2 = B + NH + HF$	TST
75. $BF + NH_2 = B + NH_2F$	TST
76. $BF + NH_2F = B + NH_2 + F_2$	TST
77. $BF + NH_2F = B + NHF + HF$	TST

78.	$BF + NH_3 = B + NH_2 + HF$				TST
79.	$BF + NHF = B + NF + HF$				TST
80.	$BF + NHF = B + NH + F_2$				TST
81.	$BF + NHF = B + NHF_2$				TST
82.	$BF + NHF_2 = B + NF_2 + HF$				TST
83.	$BF + NHF_2 = B + NHF + F_2$				TST
84.	$BF_2 + B = BF + BF$	$3.61 \times 10^{13}$	0	0	55
85.	$BF_2 + BF_2 = BF + BF + F_2$				TST
86.	$BF_2 + BF_2 = BF_3 + BF$	$6.02 \times 10^{11}$	0	0	55
87.	$BF_2 + BF_3 = BF + BF_2 + F_2$				TST
88.	$BF_2 + BH = B + BF + HF$				TST
89.	$BF_2 + BH = BF + BF + H$				TST
90.	$BF_2 + BH_2 = BF + BH + HF$				TST
91.	$BF_2 + BH_2 = BH + BHF_2$				TST
92.	$BF_2 + BH_3 = BF + BH_2 + HF$				TST
93.	$BF_2 + BH_3 = BH_2 + BHF_2$				TST
94.	$BF_2 + BHF_2 = BF + BF_2 + HF$				TST
95.	$BF_2 + BN = B + BF + NF$				TST
96.	$BF_2 + BN = BF + BF + N$				TST
97.	$BF_2 + F = BF + F_2$				TST
98.	$BF_2 + H + M = BHF_2 + M$				TST
99.	$BF_2 + H = BF + HF$	$3.01 \times 10^{13}$	0	0	55
100.	$BF_2 + HF = BF + F_2 + H$				TST
101.	$BF_2 + HF = BF_3 + H$	$1.81 \times 10^{12}$	0	9935	55
102.	$BF_2 + HF = BHF_2 + F$				TST
103.	$BF_2 + N = BF + NF$				TST
104.	$BF_2 + N_2 = BF + NF + N$				TST
105.	$BF_2 + N_2F_2 = BF + NF_2 + NF$				TST

106. $BF_2 + N_2F_4 = BF + NF_3 + NF_2$	TST
107. $BF_2 + N_2H = BF + N_2 + HF$	TST
108. $BF_2 + N_2H = BHF_2 + N_2$	TST
109. $BF_2 + N_2H_2 = BF + N_2H + HF$	TST
110. $BF_2 + N_2H_2 = BF + NF + NH_2$	TST
111. $BF_2 + N_2H_2 = BF + NHF + NH$	TST
112. $BF_2 + N_2H_2 = BHF_2 + N_2H$	TST
113. $BF_2 + N_2H_3 = BF + N_2H_2 + HF$	TST
114. $BF_2 + N_2H_3 = BF + NF + NH_3$	TST
115. $BF_2 + N_2H_3 = BF + NH_2F + NH$	TST
116. $BF_2 + N_2H_3 = BF + NHF + NH_2$	TST
117. $BF_2 + N_2H_3 = BHF_2 + N_2H_2$	TST
118. $BF_2 + N_2H_4 = BF + N_2H_3 + HF$	TST
119. $BF_2 + N_2H_4 = BF + NH_2F + NH_2$	TST
120. $BF_2 + N_2H_4 = BHF_2 + N_2H_3$	TST
121. $BF_2 + N_3H = BF + N_2H + NF$	TST
122. $BF_2 + N_3H = BF + N_3 + HF$	TST
123. $BF_2 + N_3H = BHF_2 + N_3$	TST
124. $BF_2 + NF = BF + NF + F$	TST
125. $BF_2 + NF = BF + NF_2$	TST
126. $BF_2 + NF_2 = BF + NF + F_2$	TST
127. $BF_2 + NF_2 = BF + NF_3$	TST
128. $BF_2 + NF_2 = BF_3 + NF$	TST
129. $BF_2 + NF_3 = BF + NF_2 + F_2$	TST
130. $BF_2 + NF_3 = BF_3 + NF_2$	TST
131. $BF_2 + NH = BF + HF + N$	TST
132. $BF_2 + NH = BF + NF + H$	TST
133. $BF_2 + NH = BF + NHF$	TST

134.	$BF_2 + NH = BHF_2 + N$				TST
135.	$BF_2 + NH_2 = BF + NH + HF$				TST
136.	$BF_2 + NH_2 = BF + NH_2F$				TST
137.	$BF_2 + NH_2 = BHF_2 + NH$				TST
138.	$BF_2 + NH_2F = BF + NH_2 + F_2$				TST
139.	$BF_2 + NH_2F = BF + NHF + HF$				TST
140.	$BF_2 + NH_2F = BHF_2 + NHF$				TST
141.	$BF_2 + NH_3 = BF + NH_2 + HF$				TST
142.	$BF_2 + NH_3 = BHF_2 + NH_2$				TST
143.	$BF_2 + NHF = BF + NF + HF$				TST
144.	$BF_2 + NHF = BF + NH + F_2$				TST
145.	$BF_2 + NHF = BF + NHF_2$				TST
146.	$BF_2 + NHF = BHF_2 + NF$				TST
147.	$BF_2 + NHF_2 = BF + NF_2 + HF$				TST
148.	$BF_2 + NHF_2 = BF + NHF + F_2$				TST
149.	$BF_2 + NHF_2 = BHF_2 + NF_2$				TST
150.	$BF_3 + B = BF_2 + BF$	$3.61 \times 10^{13}$	0	0	55
151.	$BF_3 + BF_3 = BF_2 + BF_2 + F_2$				TST
152.	$BF_3 + BH = B + BF_2 + HF$				TST
153.	$BF_3 + BH = BF_2 + BF + H$				TST
154.	$BF_3 + BH_2 = BF_2 + BH + HF$				TST
155.	$BF_3 + BH_3 = BF_2 + BH_2 + HF$				TST
156.	$BF_3 + BHF_2 = BF_2 + BF_2 + HF$				TST
157.	$BF_3 + BN = BF_2 + B + NF$				TST
158.	$BF_3 + BN = BF_2 + BF + N$				TST
159.	$BF_3 + F = BF_2 + F_2$				TST
160.	$BF_3 + H_2 = BF_2 + HF + H$				TST
161.	$BF_3 + M = BF_2 + F + M$				TST



162. $BF_3 + N = NF + BF_2$	TST
163. $BF_3 + N_2 = BF_2 + NF + N$	TST
164. $BF_3 + N_2F_2 = BF_2 + NF_2 + NF$	TST
165. $BF_3 + N_2F_4 = BF_2 + NF_3 + NF_2$	TST
166. $BF_3 + N_2H = BF_2 + N_2 + HF$	TST
167. $BF_3 + N_2H = BF_2 + NH + NF$	TST
168. $BF_3 + N_2H_2 = BF_2 + NHF + NH$	TST
169. $BF_3 + N_2H_4 = BF_2 + N_2H_3 + HF$	TST
170. $BF_3 + N_2H_4 = BF_2 + NH_2F + NH_2$	TST
171. $BF_3 + N_3 = BF_2 + N_2 + NF$	TST
172. $BF_3 + N_3H = BF_2 + N_3 + HF$	TST
173. $BF_3 + N_3H = BF_2 + NF + N_2H$	TST
174. $BF_3 + NF = BF_2 + F_2 + N$	TST
175. $BF_3 + NF_2 = BF_2 + NF + F_2$	TST
176. $BF_3 + NF_3 = BF_2 + NF_2 + F_2$	TST
177. $BF_3 + NH = BF_2 + HF + N$	TST
178. $BF_3 + NH = BF_2 + NF + H$	TST
179. $BF_3 + NH = BF_2 + NHF$	TST
180. $BF_3 + NH_2 = BF_2 + NF + H_2$	TST
181. $BF_3 + NH_2 = BF_2 + NH + HF$	TST
182. $BF_3 + NH_2 = BF_2 + NH_2F$	TST
183. $BF_3 + NH_2F = BF_2 + NH_2 + F_2$	TST
184. $BF_3 + NH_2F = BF_2 + NHF + HF$	TST
185. $BF_3 + NH_3 = BF_2 + NH_2 + HF$	TST
186. $BF_3 + NHF = BF_2 + NF + HF$	TST
187. $BF_3 + NHF = BF_2 + NH + F_2$	TST
188. $BF_3 + NHF = BF_2 + NHF_2$	TST
189. $BF_3 + NHF_2 = BF_2 + NF_2 + HF$	TST

190.	$BF_3 + NHF_2 = BF_2 + NHF + F_2$				TST
191.	$BH + B = B + BH$				TST
192.	$BH + BH = B + B + H_2$				TST
193.	$BH + BH = B + BH_2$				TST
194.	$BH + BH_2 = B + BH + H_2$				TST
195.	$BH + BH_3 = B + BH_2 + H_2$				TST
196.	$BH + BH_3 = BH_2 + BH_2$				TST
197.	$BH + BN = B + B + NH$				TST
198.	$BH + BN = BN + BH$				TST
199.	$BH + F = BF + H$	$1.9 \times 10^{11}$	0	2899.3	59
200.	$BH + F_2 = B + HF + F$				TST
201.	$BH + F_2 = BF + H + F$				TST
202.	$BH + H + M = BH_2 + M$				TST
203.	$BH + H = B + H_2$	$1.44 \times 10^{12}$	0.69	2398.6	60
204.	$BH + H_2 = BH_2 + H$				TST
205.	$BH + H_2 = BH_3$	$2.21 \times 10^{11}$	0	0	112
206.	$BH + N = BN + H$	$2.7 \times 10^{13}$	0	-140	58
207.	$BH + N_2 = B + NH + N$				TST
208.	$BH + N_2 = BN + N + H$				TST
209.	$BH + N_2F_2 = B + NH + NF_2$				TST
210.	$BH + N_2F_2 = B + NHF + NF$				TST
211.	$BH + N_2F_2 = BN + NF_2 + H$				TST
212.	$BH + N_2F_4 = B + NHF_2 + NF_2$				TST
213.	$BH + N_2H = B + N_2 + H_2$				TST
214.	$BH + N_2H = B + NH + NH$				TST
215.	$BH + N_2H = BH_2 + N_2$				TST
216.	$BH + N_2H_2 = B + N_2H + H_2$				TST
217.	$BH + N_2H_2 = B + NH + NH_2$				TST

218. $BH + N_2H_2 = BH_2 + N_2H$	TST
219. $BH + N_2H_3 = B + N_2H_2 + H_2$	TST
220. $BH + N_2H_3 = B + NH_2 + NH_2$	TST
221. $BH + N_2H_3 = B + NH_3 + NH$	TST
222. $BH + N_2H_3 = BH_2 + N_2H_2$	TST
223. $BH + N_2H_4 = B + N_2H_3 + H_2$	TST
224. $BH + N_2H_4 = B + NH_3 + NH_2$	TST
225. $BH + N_2H_4 = BH_2 + N_2H_3$	TST
226. $BH + N_3 = B + N_2 + NH$	TST
227. $BH + N_3 = BN + N_2 + H$	TST
228. $BH + N_3H = B + N_2H + NH$	TST
229. $BH + N_3H = B + N_3 + H_2$	TST
230. $BH + N_3H = BH_2 + N_3$	TST
231. $BH + NF = B + HF + N$	TST
232. $BH + NF = B + NH + F$	TST
233. $BH + NF = B + NHF$	TST
234. $BH + NF = BF + N + H$	TST
235. $BH + NF = BN + H + F$	TST
236. $BH + NF_2 = B + HF + NF$	TST
237. $BH + NF_2 = B + NHF_2$	TST
238. $BH + NF_2 = BF + NF + H$	TST
239. $BH + NF_3 = B + HF + NF_2$	TST
240. $BH + NF_3 = BF + NF_2 + H$	TST
241. $BH + NH = B + H_2 + N$	TST
242. $BH + NH = B + NH_2$	TST
243. $BH + NH = BH_2 + N$	TST
244. $BH + NH = BN + H + H$	TST
245. $BH + NH_2 = B + H_2 + NH$	TST

246. $BH + NH_2 = B + NH_3$	TST
247. $BH + NH_2 = BH_2 + NH$	TST
248. $BH + NH_3 = B + H_2 + NH_2$	TST
249. $BH + NH_3 = BH_2 + NH_2$	TST
250. $BH_2 + BH_3 = BH + BH_2 + H_2$	TST
251. $BH_2 + BH_3 = BH_3 + BH_2$	TST
252. $BH_2 + BH_2F = BH + BF_2 + H_2$	TST
253. $BH_2 + F = BH + HF$	TST
254. $BH_2 + F_2 = BH + HF + F$	TST
255. $BH_2 + H_2 = BH_3 + H$	TST
256. $BH_2 + HF = BH + H_2 + F$	TST
257. $BH_2 + HF = BH_3 + F$	TST
258. $BH_2 + N_2 = BH + NH + N$	TST
259. $BH_2 + N_2F_2 = BH + NF_2 + NH$	TST
260. $BH_2 + N_2F_2 = BH + NHF + NF$	TST
261. $BH_2 + N_2F_4 = BH + NHF_2 + NF_2$	TST
262. $BH_2 + N_2H = BH + N_2 + H_2$	TST
263. $BH_2 + N_2H = BH_3 + N_2$	TST
264. $BH_2 + N_2H_2 = BH + N_2H + H_2$	TST
265. $BH_2 + N_2H_2 = BH + NH_2 + NH$	TST
266. $BH_2 + N_2H_2 = BH_3 + N_2H$	TST
267. $BH_2 + N_2H_3 = BH + NH_2 + NH_2$	TST
268. $BH_2 + N_2H_3 = BH + NH_3 + NH$	TST
269. $BH_2 + N_2H_3 = BH_3 + N_2H_2$	TST
270. $BH_2 + N_2H_4 = BH + N_2H_3 + H_2$	TST
271. $BH_2 + N_2H_4 = BH + NH_3 + NH_2$	TST
272. $BH_2 + N_2H_4 = BH_3 + N_2H_3$	TST
273. $BH_2 + N_3 = BH + N_2 + NH$	TST

274. $BH_2 + N_3H = BH + N_2H + NH$	TST
275. $BH_2 + N_3H = BH + N_3 + H_2$	TST
276. $BH_2 + N_3H = BH_3 + N_3$	TST
277. $BH_2 + NF = BH + N + HF$	TST
278. $BH_2 + NF = BH + NH + F$	TST
279. $BH_2 + NF = BH + NHF$	TST
280. $BH_2 + NF_2 = BH + NF + HF$	TST
281. $BH_2 + NF_2 = BH + NHF_2$	TST
282. $BH_2 + NF_3 = BH + NF_2 + HF$	TST
283. $BH_2 + NH = BH + N + H_2$	TST
284. $BH_2 + NH = BH_3 + N$	TST
285. $BH_2 + NH_2 = BH + NH + H_2$	TST
286. $BH_2 + NH_2 = BH_3 + NH$	TST
287. $BH_2 + NH_2F = BH + NH_2 + HF$	TST
288. $BH_2 + NH_2F = BH + NHF + H_2$	TST
289. $BH_2 + NH_2F = BH_3 + NHF$	TST
290. $BH_2 + NH_3 = BH + NH_2 + H_2$	TST
291. $BH_2 + NH_3 = BH_3 + NH_2$	TST
292. $BH_2 + NHF = BH + NF + H_2$	TST
293. $BH_2 + NHF = BH + NH + HF$	TST
294. $BH_2 + NHF = BH_3 + NF$	TST
295. $BH_2 + NHF_2 = BF + NHF + H_2$	TST
296. $BH_2 + NHF_2 = BH + NHF + HF$	TST
297. $BH_2 + NHF_2 = BH_3 + NF_2$	TST
298. $BH_3 + BHF_2 = BH_2 + BF_2 + H_2$	TST
299. $BH_3 + BN = BH_2 + B + NH$	TST
300. $BH_3 + BN = BH_2 + BH + N$	TST
301. $BH_3 + F_2 = BH_2 + HF + F$	TST

302. $BH_3 + HF = BH_2 + H_2 + F$	TST
303. $BH_3 + M = BH_2 + H + M$	TST
304. $BH_3 + N_2 = BH_2 + NH + N$	TST
305. $BH_3 + N_2F_2 = BH_2 + NHF + NF$	TST
306. $BH_3 + N_2F_4 = BH_2 + NHF_2 + NF_2$	TST
307. $BH_3 + N_2H = BH_2 + N_2 + H_2$	TST
308. $BH_3 + N_2H = BH_2 + NH + NH$	TST
309. $BH_3 + N_2H_2 = BH_2 + N_2H + H_2$	TST
310. $BH_3 + N_2H_2 = BH_2 + NH_2 + NH$	TST
311. $BH_3 + N_2H_3 = BH_2 + N_2H_2 + H_2$	TST
312. $BH_3 + N_2H_3 = BH_2 + NH_2 + NH_2$	TST
313. $BH_3 + N_2H_3 = BH_2 + NH_3 + NH$	TST
314. $BH_3 + N_2H_4 = BH_2 + N_2H_3 + H_2$	TST
315. $BH_3 + N_2H_4 = BH_2 + NH_3 + NH_2$	TST
316. $BH_3 + N_3 = BH_2 + N_2 + NH$	TST
317. $BH_3 + N_3H = BH_2 + N_2H + NH$	TST
318. $BH_3 + N_3H = BH_2 + N_3 + H_2$	TST
319. $BH_3 + NF = BH_2 + N + HF$	TST
320. $BH_3 + NF = BH_2 + NH + F$	TST
321. $BH_3 + NF_2 = BH_2 + NF + HF$	TST
322. $BH_3 + NF_3 = BH_2 + NF_2 + HF$	TST
323. $BH_3 + NH = BH_2 + N + H_2$	TST
324. $BH_3 + NH_2 = BH_2 + NH + H_2$	TST
325. $BH_3 + NH_2F = BH_2 + NH_2 + HF$	TST
326. $BH_3 + NH_2F = BH_2 + NHF + H_2$	TST
327. $BH_3 + NH_3 = BH_2 + NH_2 + H_2$	TST
328. $BH_3 + NHF = BH_2 + NF + H_2$	TST
329. $BH_3 + NHF = BH_2 + NH + HF$	TST

330. $BH_3 + NHF_2 = BH_2 + NF_2 + H_2$	TST
331. $BH_3 + NHF_2 = BH_2 + NHF + HF$	TST
332. $BHF_2 + BN = BF_2 + B + NH$	TST
333. $BHF_2 + BN = BF_2 + BH + N$	TST
334. $BHF_2 + H = BF_2 + H_2$	TST
335. $BHF_2 + HF = BF_2 + H_2 + F$	TST
336. $BHF_2 + N_2 = BF_2 + NH + N$	TST
337. $BHF_2 + N_2F_2 = BF_2 + NHF + NF$	TST
338. $BHF_2 + N_2F_4 = BF_2 + NHF_2 + NF_2$	TST
339. $BHF_2 + N_2H = BF_2 + N_2 + H_2$	TST
340. $BHF_2 + N_2H = BF_2 + NH + NH$	TST
341. $BHF_2 + N_2H_2 = BF_2 + N_2H + H_2$	TST
342. $BHF_2 + N_2H_2 = BF_2 + NH + NH_2$	TST
343. $BHF_2 + N_2H_3 = BF_2 + N_2H_2 + H_2$	TST
344. $BHF_2 + N_2H_3 = BF_2 + NH_2 + NH_2$	TST
345. $BHF_2 + N_2H_3 = BF_2 + NH_3 + NH$	TST
346. $BHF_2 + N_2H_4 = BF_2 + N_2H_3 + H_2$	TST
347. $BHF_2 + N_2H_4 = BF_2 + NH_2 + NH_3$	TST
348. $BHF_2 + N_3 = BF_2 + N_2H + N$	TST
349. $BHF_2 + N_3 = BF_2 + NH + N_2$	TST
350. $BHF_2 + N_3H = BF_2 + N_3 + H_2$	TST
351. $BHF_2 + N_3H = BF_2 + NH + N_2H$	TST
352. $BHF_2 + NF = BF_2 + N + HF$	TST
353. $BHF_2 + NF = BF_2 + NH + F$	TST
354. $BHF_2 + NF_2 = BF_2 + NF + HF$	TST
355. $BHF_2 + NF_3 = BF_2 + NF_2 + HF$	TST
356. $BHF_2 + NH = BF_2 + N + H_2$	TST
357. $BHF_2 + NH_2 = BF_2 + NH + H_2$	TST

358.	$BHF_2 + NH_2F = BF_2 + NH_2 + HF$				TST
359.	$BHF_2 + NH_2F = BF_2 + NHF + H_2$				TST
360.	$BHF_2 + NH_3 = BF_2 + NH_2 + H_2$				TST
361.	$BHF_2 + NHF = BF_2 + NF + H_2$				TST
362.	$BHF_2 + NHF = BF_2 + NH + HF$				TST
363.	$BHF_2 + NHF_2 = BF_2 + NF_2 + H_2$				TST
364.	$BHF_2 + NHF_2 = BF_2 + NHF + HF$				TST
365.	$BN + BN = B + B + N_2$				TST
366.	$BN + F_2 = B + NF + F$				TST
367.	$BN + F_2 = BF + F + N$				TST
368.	$BN + H_2 = B + NH + H$				TST
369.	$BN + H_2 = BH + N + H$				TST
370.	$BN + HF = B + NF + H$				TST
371.	$BN + HF = B + NH + F$				TST
372.	$BN + HF = BF + N + H$				TST
373.	$BN + HF = BH + N + F$				TST
374.	$BN + M = B + N + M$	$2 \times 10^{14}$	0	150000	58
375.	$BN + N = B + N_2$	$1.8 \times 10^{14}$	0	0	58
376.	$BN + N_2F_4 = B + N_2F_2 + NF_2$				TST
377.	$BN + N_2H = B + N_2 + NH$				TST
378.	$BN + N_2H = BH + N_2 + N$				TST
379.	$BN + N_2H_2 = B + N_2H + NH$				TST
380.	$BN + N_2H_2 = BH + N + N_2H$				TST
381.	$BN + N_2H_3 = B + N_2H + NH_2$				TST
382.	$BN + N_2H_3 = B + N_2H_2 + NH$				TST
383.	$BN + N_2H_3 = BH + N + N_2H_2$				TST
384.	$BN + N_2H_4 = B + N_2H_2 + NH_2$				TST
385.	$BN + N_2H_4 = B + NH + N_2H_3$				TST



386.	$BN + N_2H_4 = BH + N + N_2H_3$				TST
387.	$BN + N_3 = B + N_2 + N_2$				TST
388.	$BN + N_3H = B + N_2 + N_2H$				TST
389.	$BN + N_3H = B + NH + N_3$				TST
390.	$BN + N_3H = BH + N + N_3$				TST
391.	$BN + NF = BF + N + N$				TST
392.	$BN + NF_2 = B + NF + NF$				TST
393.	$BN + NF_2 = BF + NF + N$				TST
394.	$BN + NF_3 = B + NF + NF_2$				TST
395.	$BN + NF_3 = BF + NF_2 + N$				TST
396.	$BN + NH = B + N_2 + H$				TST
397.	$BN + NH = BH + N + N$				TST
398.	$BN + NH_2 = B + NH + NH$				TST
399.	$BN + NH_2 = BH + NH + N$				TST
400.	$BN + NH_2F = B + NF + NH_2$				TST
401.	$BN + NH_2F = B + NH + NHF$				TST
402.	$BN + NH_2F = BF + N + NH_2$				TST
403.	$BN + NH_2F = BH + N + NHF$				TST
404.	$BN + NH_3 = B + NH + NH_2$				TST
405.	$BN + NH_3 = BH + NH_2 + N$				TST
406.	$BN + NHF = B + NH + NF$				TST
407.	$BN + NHF = BF + N + NH$				TST
408.	$BN + NHF = BH + N + NF$				TST
409.	$BN + NHF_2 = B + NH + NF_2$				TST
410.	$BN + NHF_2 = B + NHF + NF$				TST
411.	$BN + NHF_2 = BF + N + NHF$				TST
412.	$BN + NHF_2 = BH + N + NF_2$				TST
413.	$F + F = F_2$	$3.25 \times 10^8$	1	-6339.2	61

414. $F + HF = HF + F$	$3.98 \times 10^{11}$	0	13898.5	63
415. $F + N_2H_4 = HF + N_2H_3$	$2.53 \times 10^{14}$	0	0	113
416. $F + N_3 = NF + N_2$	$1.21 \times 10^{12}$	0	0	66
417. $F + N_3H = HF + N_3$	$9.64 \times 10^{13}$	0	0	64
418. $F + N_3H = NHF + N_2$	$3.79 \times 10^{12}$	0	0	65
419. $F + NH_3 = HF + NH_2$	$1.18 \times 10^{19}$	-1.56	240.5	68
420. $F + NHF = HF + NF$	$1.21 \times 10^{14}$	0	0	65
421. $F_2 + H_2 = H + F + HF$	$3.44 \times 10^{12}$	0	19798	69
422. $F_2 + NF = NF_2 + F$				TST
423. $H + F_2 = F + HF$	$2.9 \times 10^9$	1.4	1325	71
424. $H + H + H = H_2 + H$	$3.2 \times 10^{15}$	0	0	114
425. $H + H + H_2 = H_2 + H_2$	$9.2 \times 10^{16}$	-0.6	0	37
426. $H + H + M = H_2 + M$	$1 \times 10^{18}$	-1	0	37,115
$H_2/0.0/AR/0.63/$				
427. $H + H + N_2 = H_2 + N_2$	$5.4 \times 10^{18}$	-1.3	0	114
428. $H + H_2 = H_2 + H$	$1.32 \times 10^{13}$	0	5467	116
429. $H + HF = F + H_2$	$1.65 \times 10^{12}$	0.6	32514.6	71
430. $H + N_2 = NH + N$	$3 \times 10^{12}$	0.5	141985.4	73
431. $H + N_2F_2 = HF + N_2 + F$	$1.81 \times 10^{13}$	0	0	117
432. $H + N_2H = H_2 + N_2$	$1 \times 10^{12}$	0	0	118
433. $H + N_2H_2 = H_2 + N_2H$	84900	2.63	-230	119
434. $H + N_2H_4 = H_2 + N_2H_3$	$7.05 \times 10^{12}$	0	2504	120
435. $H + N_3 = NH + N_2$	$6.03 \times 10^{13}$	0	0	74
436. $H + N_3H = NH_2 + N_2$	$1.53 \times 10^{13}$	0	4600.4	72
437. $H + NF = N + HF$	$9.04 \times 10^{10}$	0	0	75
438. $H + NF_2 = NF + HF$	$1.15 \times 10^{13}$	0	-417	75
439. $H + NH_2 = H_2 + NH$	$6.03 \times 10^{12}$	0	0	121
440. $H + NH_3 = H_2 + NH_2$	$1.26 \times 10^{14}$	0	21502	96

441. $H_2 + NF_2 = HF + NHF$	$1.45 \times 10^{12}$	0	17179	122
442. $HF = H + F$	$3.12 \times 10^{13}$	0	99320	61
443. $N + F + M = NF + M$				TST
444. $N + F_2 = NF + F$				TST
445. $N + H_2 = H + NH$	$1.6 \times 10^{14}$	0	25138	123
446. $N + H_2 = NH_2$	$3.63 \times 10^{21}$	0	0	84
447. $N + N = N_2$	$5.01 \times 10^{14}$	0	-1000	87
448. $N + N_3 = N_2 + N_2$	$8.43 \times 10^{13}$	0	0	124
449. $N + N_3H = N_2 + N_2H$	$2.95 \times 10^9$	0	0	72
450. $N + NF_2 = NF + NF$	$2.77 \times 10^{12}$	0	0	86
451. $N + NH_2 = NH + NH$	$1.8 \times 10^{11}$	0	15098.7	59
452. $N_2 + F = NF + N$				TST
453. $N_2 + F_2 = NF + N + F$				TST
454. $N_2 + N_2F_4 = N_2F_2 + N + NF_2$				TST
455. $N_2 + N_2H_3 = N_2H + N_2H_2$				TST
456. $N_2 + N_2H_4 = N_2H + N_2H_3$				TST
457. $N_2 + N_2H_4 = NH + N_2H_3 + N$				TST
458. $N_2 + NF = NF + N + N$				TST
459. $N_2 + NH_2F = NF + NH_2 + N$				TST
460. $N_2 + NH_3 = NH + NH_2 + N$				TST
461. $N_2 + NHF = NH + NF + N$				TST
462. $N_2 + NHF_2 = NF + NHF + N$				TST
463. $N_2 + NHF_2 = NH + NF_2 + N$				TST
464. $N_2F_2 + F_2 = NF_2 + NF + F$				TST
465. $N_2F_2 + H = NHF + NF$				TST
466. $N_2F_2 + H_2 = NHF + NF + H$				TST
467. $N_2F_2 + HF = NF_2 + NF + H$				TST
468. $N_2F_2 + HF = NHF + NF + F$				TST

469. $N_2F_2 + M = NF + NF + M$	TST
470. $N_2F_2 + N_3H = NF + NHF + N_3$	TST
471. $N_2F_2 + NH = NF + NHF + N$	TST
472. $N_2F_2 + NH_2 = NF + NHF + NH$	TST
473. $N_2F_2 + NH_2F = NF + NF_2 + NH_2$	TST
474. $N_2F_2 + NH_2F = NF + NHF + NHF$	TST
475. $N_2F_2 + NH_3 = NF + NHF + NH_2$	TST
476. $N_2F_2 + NHF = NF + NF_2 + NH$	TST
477. $N_2F_2 + NHF = NF + NHF + NF$	TST
478. $N_2F_2 + NHF_2 = NF + NF_2 + NHF$	TST
479. $N_2F_4 + F_2 = NF_3 + NF_2 + F$	TST
480. $N_2F_4 + H = NHF_2 + NF_2$	TST
481. $N_2F_4 + H_2 = NHF_2 + NF_2 + H$	TST
482. $N_2F_4 + HF = NF_3 + NF_2 + H$	TST
483. $N_2F_4 + HF = NHF_2 + NF_2 + F$	TST
484. $N_2F_4 + N = N_2F_2 + NF_2$	TST
485. $N_2F_4 + N_2F_4 = NF_2 + N_2F_4 + NF_2$	TST
486. $N_2F_4 + N_2H = NF_2 + N_2F_2 + NH$	TST
487. $N_2F_4 + N_2H = NF_2 + NHF_2 + N_2$	TST
488. $N_2F_4 + N_2H_3 = NF_2 + NHF_2 + N_2H_2$	TST
489. $N_2F_4 + N_2H_4 = NF_2 + NHF_2 + N_2H_3$	TST
490. $N_2F_4 + N_3 = N_2F_2 + NF_2 + N_2$	TST
491. $N_2F_4 + N_3H = NF_2 + N_2F_2 + N_2H$	TST
492. $N_2F_4 + N_3H = NF_2 + NHF_2 + N_3$	TST
493. $N_2F_4 + NH = NF_2 + N_2F_2 + H$	TST
494. $N_2F_4 + NH = NF_2 + NHF_2 + N$	TST
495. $N_2F_4 + NH_2 = NF_2 + NHF_2 + NH$	TST
496. $N_2F_4 + NH_2F = NF_2 + NF_3 + NH_2$	TST

497. $N_2F_4 + NH_2F = NF_2 + NHF_2 + NHF$					TST
498. $N_2F_4 + NH_3 = NF_2 + NHF_2 + NH_2$					TST
499. $N_2F_4 + NHF = NF_2 + N_2F_2 + HF$					TST
500. $N_2F_4 + NHF = NF_2 + NF_3 + NH$					TST
501. $N_2F_4 + NHF = NF_2 + NHF_2 + NF$					TST
502. $N_2F_4 + NHF_2 = NF_2 + NF_3 + NHF$					TST
503. $N_2F_4 = NF_2 + NF_2$	$1.39 \times 10^{15}$	0	19852	61	
504. $N_2H + F = N_2 + HF$					TST
505. $N_2H + F = NH + NF$					TST
506. $N_2H + F_2 = N_2 + HF + F$					TST
507. $N_2H + F_2 = NH + NF + F$					TST
508. $N_2H + HF = NH + NF + H$					TST
509. $N_2H + HF = NH + NH + F$					TST
510. $N_2H + M = N_2 + H + M$	$1 \times 10^{13}$	0.5	3060	114	
$H_2/2.0/AR/0.7/$					
<i>DUPLICATE</i>					
511. $N_2H + M = N_2 + H + M$	$3.0 \times 10^8$	0	0	114	
<i>DUPLICATE</i>					
512. $N_2H + M = NH + N + M$					TST
513. $N_2H + N + M = N_3H + M$					TST
514. $N_2H + N = NH + N_2$	$3 \times 10^{13}$	0	2000	114	
515. $N_2H + N_2H = N_2 + N_2 + H_2$					TST
516. $N_2H + N_2H = N_2 + NH + NH$					TST
517. $N_2H + N_2H = N_2H_2 + N_2$	$1 \times 10^{13}$	0	4000	114	
518. $N_2H + N_2H = N_3H + NH$					TST
519. $N_2H + N_2H_2 = N_2 + N_2H + H_2$					TST
520. $N_2H + N_2H_3 = N_2 + N_2H_2 + H_2$					TST
521. $N_2H + N_2H_3 = N_2H_2 + N + NH_2$					TST

522. $N_2H + N_2H_3 = NH + N_2H_2 + NH$					TST
523. $N_2H + N_2H_4 = N_2 + N_2H_3 + H_2$					TST
524. $N_2H + N_2H_4 = N_2H_3 + N + NH_2$					TST
525. $N_2H + N_2H_4 = NH + N_2H_2 + NH_2$					TST
526. $N_2H + N_3 = N_2 + N_3H$					TST
527. $N_2H + N_3 = N_2 + NH + N_2$					TST
528. $N_2H + N_3H = N_2 + H_2 + N_3$					TST
529. $N_2H + NH = N_2 + NH_2$	$2 \times 10^{11}$	0.5	2000		114
530. $N_2H + NH_2 = N_2 + NH_3$	$1 \times 10^{13}$	0	0		114
531. $N_2H + NH_2F = N_2 + NH_2 + HF$					TST
532. $N_2H + NH_2F = N_2 + NHF + H_2$					TST
533. $N_2H + NH_2F = NH + NF + NH_2$					TST
534. $N_2H + NH_2F = NH + NH + NHF$					TST
535. $N_2H + NHF = N_2 + NF + H_2$					TST
536. $N_2H + NHF = N_2 + NH + HF$					TST
537. $N_2H + NHF = N_2 + NH_2F$					TST
538. $N_2H + NHF = NH + NH + NF$					TST
539. $N_2H + NHF_2 = N_2 + NF_2 + H_2$					TST
540. $N_2H + NHF_2 = N_2 + NHF + HF$					TST
541. $N_2H + NHF_2 = NH + NF + NHF$					TST
542. $N_2H + NHF_2 = NH + NH + NF_2$					TST
543. $N_2H = N_2 + H$	$1.7 \times 10^{13}$	0	14308		125
<i>DUPLICATE</i>					
544. $N_2H = N_2 + H$	$3 \times 10^8$	0	0		114
<i>DUPLICATE</i>					
545. $N_2H_2 + F = N_2H + HF$					TST
546. $N_2H_2 + F = NH + NHF$					TST
547. $N_2H_2 + F = NH_2 + NF$					TST

548. $N_2H_2 + F_2 = N_2H + HF + F$					TST
549. $N_2H_2 + F_2 = NH + NHF + F$					TST
550. $N_2H_2 + F_2 = NH_2 + NF + F$					TST
551. $N_2H_2 + H_2 = NH + NH_2 + H$					TST
552. $N_2H_2 + HF = N_2H + H_2 + F$					TST
553. $N_2H_2 + HF = NH + NH_2 + F$					TST
554. $N_2H_2 + HF = NH + NHF + H$					TST
555. $N_2H_2 + M = N_2H + H + M$	$5 \times 10^{16}$	0	50000	114	
$N_2/2.0/H_2/2.0/$					
556. $N_2H_2 + M = NH + NH + M$	$3.16 \times 10^{16}$	0	99400	114	
$N_2/2.0/H_2/2.0/$					
557. $N_2H_2 + N = N_2H + NH$	1000000	2	0	114	
558. $N_2H_2 + N_2 = NH + N_2H + N$					TST
559. $N_2H_2 + N_2H_2 = N_2H + N_2H + H_2$					TST
560. $N_2H_2 + N_2H_3 = N_2H + N_2H_2 + H_2$					TST
561. $N_2H_2 + N_2H_4 = N_2H + N_2H_3 + H_2$					TST
562. $N_2H_2 + N_2H_4 = NH + N_2H_3 + NH_2$					TST
563. $N_2H_2 + N_3 = N_2H + N_3H$					TST
564. $N_2H_2 + N_3 = NH + N_2H + N_2$					TST
565. $N_2H_2 + N_3 = NH + N_3H + N$					TST
566. $N_2H_2 + N_3H = N_2H + N_3 + H_2$					TST
567. $N_2H_2 + N_3H = N_2H_3 + N_3$					TST
568. $N_2H_2 + N_3H = NH + N_2H + N_2H$					TST
569. $N_2H_2 + N_3H = NH + NH_2 + N_3$					TST
570. $N_2H_2 + NH = N_2H + NH_2$	$1 \times 10^{13}$	0	6000	114	
571. $N_2H_2 + NH_2F = N_2H + NH_2 + HF$					TST
572. $N_2H_2 + NH_2F = N_2H + NHF + H_2$					TST
573. $N_2H_2 + NH_2F = N_2H_3 + NHF$					TST

574. $N_2H_2 + NH_2F = NH + NHF + NH_2$					TST
575. $N_2H_2 + NHF = N_2H + NF + H_2$					TST
576. $N_2H_2 + NHF = N_2H + NH + HF$					TST
577. $N_2H_2 + NHF = N_2H + NH_2F$					TST
578. $N_2H_2 + NHF = NH + NH_2 + NF$					TST
579. $N_2H_2 + NHF = NH + NHF + NH$					TST
580. $N_2H_2 + NHF_2 = N_2H + NF_2 + H_2$					TST
581. $N_2H_2 + NHF_2 = N_2H + NHF + HF$					TST
582. $N_2H_2 + NHF_2 = NH + NH_2 + NF_2$					TST
583. $N_2H_2 + NHF_2 = NH + NHF + NHF$					TST
584. $N_2H_3 + F = N_2H_2 + HF$					TST
585. $N_2H_3 + F = NH + NH_2F$					TST
586. $N_2H_3 + F = NHF + NH_2$					TST
587. $N_2H_3 + F_2 = N_2H_2 + HF + F$					TST
588. $N_2H_3 + F_2 = NH + NH_2F + F$					TST
589. $N_2H_3 + F_2 = NH_2 + NHF + F$					TST
590. $N_2H_3 + H = N_2H_2 + H_2$	$1 \times 10^{13}$	0	0	114	
591. $N_2H_3 + H = NH + NH_3$	$1 \times 10^{11}$	0	0	114	
592. $N_2H_3 + H = NH_2 + NH_2$	$5 \times 10^{13}$	0	2000	114	
593. $N_2H_3 + H_2 = NH + NH_3 + H$					TST
594. $N_2H_3 + H_2 = NH_2 + NH_2 + H$					TST
595. $N_2H_3 + HF = N_2H_2 + H_2 + F$					TST
596. $N_2H_3 + HF = NH + NH_2F + H$					TST
597. $N_2H_3 + HF = NH + NH_3 + F$					TST
598. $N_2H_3 + HF = NH_2 + NH_2 + F$					TST
599. $N_2H_3 + HF = NHF + NH_2 + H$					TST
600. $N_2H_3 + M = N_2H_2 + H + M$	$1 \times 10^{16}$	0	37000	114	
601. $N_2H_3 + M = NH_2 + NH + M$	$5 \times 10^{16}$	0	60000	114	



602. $N_2H_3 + N = N_2H_2 + NH$	1000000	2	0	114
603. $N_2H_3 + N = NH_2 + N_2H$				TST
604. $N_2H_3 + N_2 = N_2H_2 + NH + N$				TST
605. $N_2H_3 + N_2 = NH_2 + N_2H + N$				TST
606. $N_2H_3 + N_2H = N_2H_2 + N_2H_2$	$1 \times 10^{13}$	0	4000	114
607. $N_2H_3 + N_2H_2 = N_2H_4 + N_2H$	$1 \times 10^{13}$	0	6000	114
608. $N_2H_3 + N_2H_3 = N_2H_4 + N_2H_2$	$1.2 \times 10^{13}$	0	0	114
609. $N_2H_3 + N_2H_3 = NH + N_2H_4 + NH$				TST
610. $N_2H_3 + N_2H_3 = NH_2 + N_2H_2 + NH_2$				TST
611. $N_2H_3 + N_2H_3 = NH_3 + NH_3 + N_2$	$3 \times 10^{12}$	0	0	126
612. $N_2H_3 + N_3 = NH + N_2H_2 + N_2$				TST
613. $N_2H_3 + N_3 = NH_2 + N_2H + N_2$				TST
614. $N_2H_3 + N_3 = NH_2 + N_3H + N$				TST
615. $N_2H_3 + NH = N_2H_2 + NH_2$	$2 \times 10^{13}$	0	0	114
616. $N_2H_3 + NH_2 = NH_3 + N_2H_2$	$1 \times 10^{11}$	0.5	0	114
617. $N_2H_4(+M) = NH_2 + NH_2(+M)$	$5 \times 10^{14}$	0	60000	114
<i>LOW/1.50E150.039000.0/</i>				
<i>N<sub>2</sub>/2.4/NH<sub>3</sub>/3.0/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/4.0/</i>				
618. $N_2H_4 + F = NH_2 + NH_2F$				TST
619. $N_2H_4 + F_2 = N_2H_3 + HF + F$				TST
620. $N_2H_4 + F_2 = NH_2 + NH_2F + F$				TST
621. $N_2H_4 + F_2 = NH_2F + NH_2F$				TST
622. $N_2H_4 + H = NH_2 + NH_3$	$2.4 \times 10^9$	0	3100	114
623. $N_2H_4 + H_2 = NH_2 + NH_3 + H$				TST
624. $N_2H_4 + H_2 = NH_3 + NH_3$				TST
625. $N_2H_4 + HF = NH_2 + NH_2F + H$				TST
626. $N_2H_4 + HF = NH_2 + NH_3 + F$				TST
627. $N_2H_4 + HF = NH_3 + NH_2F$				TST

628.	$N_2H_4 + M = N_2H_3 + H + M$	$1 \times 10^{15}$	0	63600	114
	$N_2/2.4/NH_3/3.0/N_2H_4/4.0/$				
629.	$N_2H_4 + N = N_2H_3 + NH$	$1 \times 10^{10}$	1	2000	114
630.	$N_2H_4 + N = NH_2 + N_2H_2$				TST
631.	$N_2H_4 + N_2 = N_2H_2 + N_2H_2$				TST
632.	$N_2H_4 + N_2 = NH_2 + N_2H_2 + N$				TST
633.	$N_2H_4 + N_3 = NH_2 + N_2H_2 + N_2$				TST
634.	$N_2H_4 + N_3H = NH_2 + N_2H_2 + N_2H$				TST
635.	$N_2H_4 + NH = NH_2 + N_2H_3$	$1 \times 10^9$	1.5	2000	114
636.	$N_2H_4 + NH_2 = N_2H_3 + NH_3$	$1.8 \times 10^6$	1.71	-1380	114
637.	$N_2H_4 + NH_2F = N_2H_3 + NH_2 + HF$				TST
638.	$N_2H_4 + NH_2F = N_2H_3 + NHF + H_2$				TST
639.	$N_2H_4 + NH_2F = NH_2 + NH_2F + NH_2$				TST
640.	$N_2H_4 + NH_2F = NH_2 + NH_3 + NHF$				TST
641.	$N_2H_4 + NHF = N_2H_3 + NF + H_2$				TST
642.	$N_2H_4 + NHF = NH_2 + N_2H_3 + F$				TST
643.	$N_2H_4 + NHF = NH_2 + NH_2F + NH$				TST
644.	$N_2H_4 + NHF = NH_2 + NH_3 + NF$				TST
645.	$N_2H_4 + NHF_2 = N_2H_3 + NF_2 + H_2$				TST
646.	$N_2H_4 + NHF_2 = N_2H_3 + NHF + HF$				TST
647.	$N_2H_4 + NHF_2 = NH_2 + NH_2F + NHF$				TST
648.	$N_2H_4 + NHF_2 = NH_2 + NH_3 + NF_2$				TST
649.	$N_3 + HF = NF + N_2 + H$				TST
650.	$N_3 + HF = NH + N_2 + F$				TST
651.	$N_3 + M = N_2 + N + M$				TST
652.	$N_3 + N_3 = N_2 + N_2 + N_2$	$8.43 \times 10^{11}$	0	0	127
653.	$N_3H + F = N_2H + NF$				TST
654.	$N_3H + F_2 = N_2H + NF + F$				TST

655. $N_3H + F_2 = N_3 + HF + F$	TST
656. $N_3H + F_2 = NHF + N_2 + F$	TST
657. $N_3H + H = N_2H + NH$	TST
658. $N_3H + H = N_3 + H_2$	TST
659. $N_3H + H_2 = NH_2 + N_2 + H$	TST
660. $N_3H + H_2 = NH_2 + N_2H$	TST
661. $N_3H + HF = N_2 + NH_2 + F$	TST
662. $N_3H + HF = N_2 + NHF + H$	TST
663. $N_3H + HF = N_2H + NF + H$	TST
664. $N_3H + HF = N_2H + NH + F$	TST
665. $N_3H + HF = N_2H + NHF$	TST
666. $N_3H + HF = N_2H_2 + NF$	TST
667. $N_3H + HF = N_3 + H_2 + F$	TST
668. $N_3H + M = N_3 + H + M$	TST
669. $N_3H + N_3H = N_2 + N_2H_2 + N_2$	TST
670. $N_3H + N_3H = N_2 + NH_2 + N_3$	TST
671. $N_3H + N_3H = N_2H + N_2 + N_2H$	TST
672. $N_3H + N_3H = N_3 + N_3 + H_2$	TST
673. $N_3H + N_3H = N_3 + NH + N_2H$	TST
674. $N_3H + NH_2F = N_2 + N_2H_3 + F$	TST
675. $N_3H + NH_2F = N_2 + NHF + NH_2$	TST
676. $N_3H + NH_2F = N_2H + NH_2 + NF$	TST
677. $N_3H + NH_2F = N_2H + NHF + NH$	TST
678. $N_3H + NH_2F = N_3 + NH_2 + HF$	TST
679. $N_3H + NH_2F = N_3 + NHF + H_2$	TST
680. $N_3H + NHF = N_2 + N_2H_2 + F$	TST
681. $N_3H + NHF = N_2 + NH_2 + NF$	TST
682. $N_3H + NHF = N_2H + NH + NF$	TST

683. $N_3H + NHF = N_3 + NF + H_2$					TST
684. $N_3H + NHF = N_3 + NH + HF$					TST
685. $N_3H + NHF_2 = N_2 + NH_2 + NF_2$					TST
686. $N_3H + NHF_2 = N_2 + NHF + NHF$					TST
687. $N_3H + NHF_2 = N_2H + NF_2 + NH$					TST
688. $N_3H + NHF_2 = N_2H + NHF + NF$					TST
689. $N_3H + NHF_2 = N_3 + NF_2 + H_2$					TST
690. $N_3H + NHF_2 = N_3 + NHF + HF$					TST
691. $N_3H = NH + N_2$	$5.5 \times 10^{13}$	0	27820.8	128	
692. $NF + H = NH + F$					TST
693. $NF + H_2 = N + HF + H$					TST
694. $NF + H_2 = NH + F + H$					TST
695. $NF + H_2 = NHF + H$					TST
696. $NF + HF = N + F_2 + H$					TST
697. $NF + N_2F_2 = NF_2 + N_2 + F$	$1.21 \times 10^{12}$	0	0	91	
698. $NF + N_2F_4 = N_2F_2 + F + NF_2$					TST
699. $NF + N_2F_4 = NF_3 + N + NF_2$					TST
700. $NF + N_2H = N + HF + N_2$					TST
701. $NF + N_2H = NH + N_2 + F$					TST
702. $NF + N_2H = NHF + N_2$					TST
703. $NF + N_2H_2 = N + HF + N_2H$					TST
704. $NF + N_2H_2 = NH + N_2H + F$					TST
705. $NF + N_2H_2 = NHF + N + NH$					TST
706. $NF + N_2H_2 = NHF + N_2H$					TST
707. $NF + N_2H_3 = N + HF + N_2H_2$					TST
708. $NF + N_2H_3 = N_2H + F + NH_2$					TST
709. $NF + N_2H_3 = NH + N_2H_2 + F$					TST
710. $NF + N_2H_3 = NH_2F + N + NH$					TST

711. $NF + N_2H_3 = NHF + N + NH_2$					TST
712. $NF + N_2H_3 = NHF + N_2H_2$					TST
713. $NF + N_2H_4 = N + HF + N_2H_3$					TST
714. $NF + N_2H_4 = N_2H_2 + F + NH_2$					TST
715. $NF + N_2H_4 = NH + N_2H_3 + F$					TST
716. $NF + N_2H_4 = NH_2F + N + NH_2$					TST
717. $NF + N_2H_4 = NHF + N_2H_3$					TST
718. $NF + N_3 = N_2 + F + N_2$					TST
719. $NF + N_3H = N + HF + N_3$					TST
720. $NF + N_3H = N_2 + N_2H + F$					TST
721. $NF + N_3H = NH + F + N_3$					TST
722. $NF + N_3H = NHF + N_3$					TST
723. $NF + NF = F + F + N_2$	$2.5 \times 10^{13}$	0	0	90	
724. $NF + NF = N + F_2 + N$					TST
725. $NF + NF_2 = N + NF + F_2$					TST
726. $NF + NF_2 = N_2F_2 + F$	$1.45 \times 10^{12}$	0	0	91	
727. $NF + NF_3 = N + NF_2 + F_2$					TST
728. $NF + NF_3 = N_2F_2 + F + F$					TST
729. $NF + NH = N + HF + N$					TST
730. $NF + NH = N_2 + H + F$					TST
731. $NF + NH = NHF + N$					TST
732. $NF + NH_2 = N + HF + NH$					TST
733. $NF + NH_2 = N + NH_2F$					TST
734. $NF + NH_2 = NH + NH + F$					TST
735. $NF + NH_2 = NHF + NH$					TST
736. $NF + NH_2F = N + F_2 + NH_2$					TST
737. $NF + NH_2F = N + HF + NHF$					TST
738. $NF + NH_2F = NH + F + NHF$					TST

739.	$NF + NH_2F = NHF + NHF$				TST
740.	$NF + NH_3 = N + HF + NH_2$				TST
741.	$NF + NH_3 = NH + NH_2 + F$				TST
742.	$NF + NH_3 = NHF + NH_2$				TST
743.	$NF + NHF = N + F_2 + NH$				TST
744.	$NF + NHF = N + NHF_2$				TST
745.	$NF + NHF_2 = N + F_2 + NHF$				TST
746.	$NF + NHF_2 = N + HF + NF_2$				TST
747.	$NF + NHF_2 = NH + F + NF_2$				TST
748.	$NF_2 + F_2 = NF_3 + F$	$4.8 \times 10^{12}$	0	14399	70
749.	$NF_2 + H_2 = NF + HF + H$				TST
750.	$NF_2 + H_2 = NHF_2 + H$				TST
751.	$NF_2 + HF = NF + F_2 + H$				TST
752.	$NF_2 + HF = NHF_2 + F$				TST
753.	$NF_2 + N + M = N_2F_2 + M$				TST
754.	$NF_2 + N_2 = N_2F_2 + N$				TST
755.	$NF_2 + N_2 = NF + NF + N$				TST
756.	$NF_2 + N_2F_2 = NF + NF_2 + NF$				TST
757.	$NF_2 + N_2F_4 = NF + NF_3 + NF_2$				TST
758.	$NF_2 + N_2H = NF + HF + N_2$				TST
759.	$NF_2 + N_2H = NF + NF + NH$				TST
760.	$NF_2 + N_2H = NHF_2 + N_2$				TST
761.	$NF_2 + N_2H_2 = NF + HF + N_2H$				TST
762.	$NF_2 + N_2H_2 = NF + NHF + NH$				TST
763.	$NF_2 + N_2H_2 = NHF_2 + N_2H$				TST
764.	$NF_2 + N_2H_3 = NF + HF + N_2H_2$				TST
765.	$NF_2 + N_2H_3 = NF + NH_2F + NH$				TST
766.	$NF_2 + N_2H_3 = NF + NHF + NH_2$				TST

767. $NF_2 + N_2H_3 = NHF_2 + N_2H_2$					TST
768. $NF_2 + N_2H_4 = NF + HF + N_2H_3$					TST
769. $NF_2 + N_2H_4 = NF + NH_2F + NH_2$					TST
770. $NF_2 + N_2H_4 = NHF_2 + N_2H_3$					TST
771. $NF_2 + N_3 = N_2F_2 + N_2$					TST
772. $NF_2 + N_3 = NF + NF + N_2$					TST
773. $NF_2 + N_3H = N_2F_2 + N_2H$					TST
774. $NF_2 + N_3H = NF + HF + N_3$					TST
775. $NF_2 + N_3H = NF + NF + N_2H$					TST
776. $NF_2 + N_3H = NHF_2 + N_3$					TST
777. $NF_2 + NF_2 = NF + NF + F_2$					TST
778. $NF_2 + NF_2 = NF_3 + NF$	$1 \times 10^{12}$	0	36950	129	
779. $NF_2 + NF_3 = N_2F_4 + F$					TST
780. $NF_2 + NF_3 = NF + NF_2 + F_2$					TST
781. $NF_2 + NH = N_2F_2 + H$					TST
782. $NF_2 + NH = NF + HF + N$					TST
783. $NF_2 + NH = NF + NHF$					TST
784. $NF_2 + NH = NHF_2 + N$					TST
785. $NF_2 + NH_2 = NF + NH + HF$					TST
786. $NF_2 + NH_2 = NF + NH_2F$					TST
787. $NF_2 + NH_2 = NHF_2 + NH$					TST
788. $NF_2 + NH_2F = NF + NH_2 + F_2$					TST
789. $NF_2 + NH_2F = NF + NHF + HF$					TST
790. $NF_2 + NH_2F = NHF_2 + NHF$					TST
791. $NF_2 + NH_3 = NF + HF + NH_2$					TST
792. $NF_2 + NH_3 = NHF_2 + NH_2$					TST
793. $NF_2 + NHF = NF + HF + NF$					TST
794. $NF_2 + NHF = NF + NH + F_2$					TST

795. $NF_2 + NHF = NHF_2 + NF$					TST
796. $NF_2 + NHF_2 = NF + HF + NF_2$					TST
797. $NF_2 + NHF_2 = NF + NHF + F_2$					TST
798. $NF_2 = NF + F$	$7.6 \times 10^{14}$	0	51071.04		61
799. $NF_3 + H = NF_2 + HF$	$4.76 \times 10^{-6}$	6.41	13843.0		130
800. $NF_3 + H = NHF_2 + F$					TST
801. $NF_3 + H_2 = NF_2 + HF + H$					TST
802. $NF_3 + HF = NF_2 + H + F_2$					TST
803. $NF_3 + N = NF_2 + NF$					TST
804. $NF_3 + N_2 = NF_2 + NF + N$					TST
805. $NF_3 + N_2F_2 = NF_2 + NF_2 + NF$					TST
806. $NF_3 + N_2F_4 = NF_2 + NF_3 + NF_2$					TST
807. $NF_3 + N_2H = NF_2 + N_2 + HF$					TST
808. $NF_3 + N_2H = NF_2 + NF + NH$					TST
809. $NF_3 + N_2H_2 = NF_2 + N_2H + HF$					TST
810. $NF_3 + N_2H_2 = NF_2 + NHF + NH$					TST
811. $NF_3 + N_2H_3 = NF_2 + N_2H_2 + HF$					TST
812. $NF_3 + N_2H_3 = NF_2 + NH_2F + NH$					TST
813. $NF_3 + N_2H_3 = NF_2 + NHF + NH_2$					TST
814. $NF_3 + N_2H_4 = NF_2 + N_2H_3 + HF$					TST
815. $NF_3 + N_2H_4 = NF_2 + NH_2F + NH_2$					TST
816. $NF_3 + N_3 = NF_2 + NF + N_2$					TST
817. $NF_3 + N_3H = N_2F_2 + F + N_2H$					TST
818. $NF_3 + N_3H = NF_2 + HF + N_3$					TST
819. $NF_3 + N_3H = NF_2 + NF + N_2H$					TST
820. $NF_3 + NF_3 = N_2F_4 + F + F$					TST
821. $NF_3 + NF_3 = NF_2 + NF_2 + F_2$					TST
822. $NF_3 + NH = NF_2 + N + HF$					TST



823. $NF_3 + NH = NF_2 + NF + H$					TST
824. $NF_3 + NH = NF_2 + NHF$					TST
825. $NF_3 + NH_2 = NF_2 + NH + HF$					TST
826. $NF_3 + NH_2 = NF_2 + NH_2F$					TST
827. $NF_3 + NH_2F = NF_2 + F_2 + NH_2$					TST
828. $NF_3 + NH_2F = NF_2 + HF + NHF$					TST
829. $NF_3 + NH_3 = NF_2 + NH_2 + HF$					TST
830. $NF_3 + NHF = NF_2 + NF + HF$					TST
831. $NF_3 + NHF = NF_2 + NH + F_2$					TST
832. $NF_3 + NHF = NF_2 + NHF_2$					TST
833. $NF_3 + NHF_2 = NF_2 + F_2 + NHF$					TST
834. $NF_3 + NHF_2 = NF_2 + HF + NF_2$					TST
835. $NF_3 = NF_2 + F$	$5.01 \times 10^{14}$	0	56299	131	
836. $NH + F = N + HF$					TST
837. $NH + F_2 = N + HF + F$					TST
838. $NH + F_2 = NF + H + F$					TST
839. $NH + F_2 = NHF + F$					TST
840. $NH + HF = N + H_2 + F$					TST
841. $NH + HF = NF + H + H$					TST
842. $NH + HF = NH_2 + F$					TST
843. $NH + HF = NHF + H$					TST
844. $NH + N_2H = N + N_2 + H_2$					TST
845. $NH + N_2H_2 = N + N_2H + H_2$					TST
846. $NH + N_2H_2 = N_2H + NH + H$					TST
847. $NH + N_2H_3 = N + NH_2 + NH_2$					TST
848. $NH + N_2H_3 = N + NH_3 + NH$					TST
849. $NH + N_2H_3 = N_2H + H + NH_2$					TST
850. $NH + N_2H_3 = N_2H_2 + H + NH$					TST

851. $NH + N_2H_4 = N + N_2H_3 + H_2$				TST
852. $NH + N_2H_4 = N + NH_3 + NH_2$				TST
853. $NH + N_2H_4 = N_2H_2 + H + NH_2$				TST
854. $NH + N_3H = N + N_3 + H_2$				TST
855. $NH + N_3H = N + NH + N_2H$				TST
856. $NH + N_3H = N_2 + N_2H + H$				TST
857. $NH + N_3H = NH_2 + N_3$	$3 \times 10^{11}$	0	1600	83
858. $NH + NH = N_2 + H + H$	$7.0 \times 10^{14}$	0	0	92
859. $NH + NH = N_2 + H_2$	$1 \times 10^8$	1	0	114
860. $NH + NH = N_2H + H$	$5.1 \times 10^{13}$	0	0	114
861. $NH + NH_2 = N + NH + H_2$				TST
862. $NH + NH_2 = N_2H_2 + H$	$1.5 \times 10^{15}$	-0.5	0	132
863. $NH + NH_2F = N + NH_2 + HF$				TST
864. $NH + NH_2F = N + NHF + H_2$				TST
865. $NH + NH_2F = NF + NH_2 + H$				TST
866. $NH + NH_3 = N + NH_2 + H_2$				TST
867. $NH + NH_3 = N_2H_4$	$6.5 \times 10^{11}$	0	-1629.5	93
868. $NH + NH_3 = NH_2 + NH_2$	$3.16 \times 10^{14}$	0	26767.6	94
869. $NH + NHF = N + NF + H_2$				TST
870. $NH + NHF = N + NH_2F$				TST
871. $NH + NHF = NHF + NH$				TST
872. $NH + NHF_2 = N + NF_2 + H_2$				TST
873. $NH + NHF_2 = N + NHF + HF$				TST
874. $NH + NHF_2 = NF + NHF + H$				TST
875. $NH + NHF_2 = NHF + NHF$				TST
876. $NH = N + H$	$2.65 \times 10^{14}$	0	75513.6	95
877. $NH_2 + F_2 = NH + HF + F$				TST
878. $NH_2 + F_2 = NH_2F + F$				TST

879.	$NH_2 + HF = NH + H_2 + F$				TST
880.	$NH_2 + HF = NH_2F + H$				TST
881.	$NH_2 + M = NH + H + M$	$3.16 \times 10^{23}$	-2	91400	114
882.	$NH_2 + N + M = N_2H_2 + M$				TST
883.	$NH_2 + N = N_2 + H + H$	$6.9 \times 10^{13}$	0	0	114
884.	$NH_2 + N_2 = NH + NH + N$				TST
885.	$NH_2 + N_2H = N_2 + H_2 + NH$				TST
886.	$NH_2 + N_2H = NH + NH + NH$				TST
887.	$NH_2 + N_2H_2 = NH + H_2 + N_2H$				TST
888.	$NH_2 + N_2H_2 = NH + NH_2 + NH$				TST
889.	$NH_2 + N_2H_2 = NH_3 + N_2H$	0.088	4.05	-1610	119
890.	$NH_2 + N_2H_3 = N_2H_2 + H + NH_2$				TST
891.	$NH_2 + N_2H_3 = NH + N_2H_2 + H_2$				TST
892.	$NH_2 + N_2H_3 = NH + NH_2 + NH_2$				TST
893.	$NH_2 + N_2H_3 = NH + NH_3 + NH$				TST
894.	$NH_2 + N_2H_4 = N_2H_3 + H + NH_2$				TST
895.	$NH_2 + N_2H_4 = NH + N_2H_3 + H_2$				TST
896.	$NH_2 + N_2H_4 = NH + NH_3 + NH_2$				TST
897.	$NH_2 + N_3 = NH + NH + N_2$				TST
898.	$NH_2 + N_3H = NH + N_3 + H_2$				TST
899.	$NH_2 + N_3H = NH + NH + N_2H$				TST
900.	$NH_2 + N_3H = NH_3 + N_3$	$3.72 \times 10^{11}$	0	10000	133
901.	$NH_2 + NH = NH_3 + N$	$1 \times 10^{13}$	0	2000	114
902.	$NH_2 + NH_2 = N_2H_2 + H_2$	$1 \times 10^{13}$	0	1500	114
903.	$NH_2 + NH_2F = NH + NH_2 + HF$				TST
904.	$NH_2 + NH_2F = NH + NHF + H_2$				TST
905.	$NH_2 + NH_2F = NH_2F + NH_2$				TST
906.	$NH_2 + NH_2F = NH_3 + NHF$				TST

907. $NH_2 + NH_3 = NH_3 + NH_2$	$3.8 \times 10^{11}$	0	14788.7	63
908. $NH_2 + NHF = NH + NF + H_2$				TST
909. $NH_2 + NHF = NH + NH + HF$				TST
910. $NH_2 + NHF = NH_2F + NH$				TST
911. $NH_2 + NHF_2 = NH + NF_2 + H_2$				TST
912. $NH_2 + NHF_2 = NH + NHF + HF$				TST
913. $NH_2 + NHF_2 = NH_2F + NHF$				TST
914. $NH_2F + F = NHF + HF$				TST
915. $NH_2F + F = NHF_2 + H$				TST
916. $NH_2F + F_2 = NHF + HF + F$				TST
917. $NH_2F + F_2 = NHF_2 + H + F$				TST
918. $NH_2F + H = NH_3 + F$				TST
919. $NH_2F + H = NHF + H_2$				TST
920. $NH_2F + H_2 = NH_2 + HF + H$				TST
921. $NH_2F + H_2 = NH_3 + H + F$				TST
922. $NH_2F + HF = NH_2 + F_2 + H$				TST
923. $NH_2F + HF = NH_3 + F + F$				TST
924. $NH_2F + HF = NHF + H_2 + F$				TST
925. $NH_2F + HF = NHF_2 + H + H$				TST
926. $NH_2F + M = NH_2 + F + M$				TST
927. $NH_2F + M = NHF + H + M$				TST
928. $NH_2F + N_2 = NHF + NH + N$				TST
929. $NH_2F + N_3 = NH_2 + NF + N_2$				TST
930. $NH_2F + N_3 = NHF + N_2H + N$				TST
931. $NH_2F + N_3 = NHF + NH + N_2$				TST
932. $NH_2F + NH_2F = N_2H_4 + F + F$				TST
933. $NH_2F + NH_2F = NH_2 + NH_2 + F_2$				TST
934. $NH_2F + NH_2F = NH_2 + NHF + HF$				TST

935. $NH_2F + NH_2F = NH_3 + F + NHF$					TST
936. $NH_2F + NH_2F = NHF + NHF + H_2$					TST
937. $NH_2F + NH_2F = NHF_2 + H + NH_2$					TST
938. $NH_3 + F_2 = NH_2 + HF + F$					TST
939. $NH_3 + HF = NH_2 + H_2 + F$					TST
940. $NH_3 + M = NH + H_2 + M$	$6.3 \times 10^{14}$	0	93390		114
941. $NH_3 + M = NH_2 + H + M$	$2.2 \times 10^{16}$	0	93470		132
942. $NH_3 + N_2H = N_2 + H_2 + NH_2$					TST
943. $NH_3 + N_2H = NH + NH + NH_2$					TST
944. $NH_3 + N_2H_2 = N_2H_3 + H + NH$					TST
945. $NH_3 + N_2H_2 = NH_2 + N_2H + H_2$					TST
946. $NH_3 + N_2H_2 = NH_2 + NH_2 + NH$					TST
947. $NH_3 + N_2H_3 = N_2H_4 + H + NH$					TST
948. $NH_3 + N_2H_3 = NH_2 + N_2H_2 + H_2$					TST
949. $NH_3 + N_2H_3 = NH_2 + NH_2 + NH_2$					TST
950. $NH_3 + N_2H_3 = NH_2 + NH_3 + NH$					TST
951. $NH_3 + N_2H_4 = NH_2 + H_2 + N_2H_3$					TST
952. $NH_3 + N_2H_4 = NH_2 + NH_3 + NH_2$					TST
953. $NH_3 + N_3 = NH_2 + NH + N_2$					TST
954. $NH_3 + N_3H = NH_2 + N_3 + H_2$					TST
955. $NH_3 + N_3H = NH_2 + NH + N_2H$					TST
956. $NH_3 + NH_2 = N_2H_3 + H_2$	$1 \times 10^{11}$	0.5	21600		114
957. $NH_3 + NH_2F = NH_2 + NH_2 + HF$					TST
958. $NH_3 + NH_2F = NH_2 + NHF + H_2$					TST
959. $NH_3 + NH_3 = N_2H_4 + H + H$					TST
960. $NH_3 + NH_3 = NH_2 + NH_2 + H_2$					TST
961. $NH_3 + NHF = NH_2 + NF + H_2$					TST
962. $NH_3 + NHF = NH_2 + NH + HF$					TST

963. $NH_3 + NHF_2 = NH_2 + NF_2 + H_2$					TST
964. $NH_3 + NHF_2 = NH_2 + NHF + HF$					TST
965. $NHF + F_2 = NF + HF + F$					TST
966. $NHF + F_2 = NHF_2 + F$					TST
967. $NHF + H_2 = NH + HF + H$					TST
968. $NHF + HF = NF + H_2 + F$					TST
969. $NHF + HF = NH + F_2 + H$					TST
970. $NHF + HF = NHF_2 + H$					TST
971. $NHF + M = N + HF + M$					TST
972. $NHF + M = NF + H + M$					TST
973. $NHF + M = NH + F + M$					TST
974. $NHF + N_3 = NF + N_2H + N$					TST
975. $NHF + N_3 = NH + NF + N_2$					TST
976. $NHF + NF_2 = HF + N_2 + F_2$	$6.03 \times 10^{10}$	0	0		<sup>82</sup>
977. $NHF + NH_2F = N_2H_3 + F + F$					TST
978. $NHF + NH_2F = NF + NH_2 + HF$					TST
979. $NHF + NH_2F = NF + NHF + H_2$					TST
980. $NHF + NH_2F = NF_2 + H + NH_2$					TST
981. $NHF + NH_2F = NH + NH_2 + F_2$					TST
982. $NHF + NH_2F = NH + NHF + HF$					TST
983. $NHF + NHF = N_2F_2 + H + H$					TST
984. $NHF + NHF = N_2H_2 + F + F$					TST
985. $NHF + NHF = NF + NF + H_2$					TST
986. $NHF + NHF = NH + NF + HF$					TST
987. $NHF + NHF = NH + NH + F_2$					TST
988. $NHF + NHF_2 = NF + NF_2 + H_2$					TST
989. $NHF + NHF_2 = NF + NHF + HF$					TST
990. $NHF + NHF_2 = NH + NF_2 + HF$					TST

991. $NHF + NHF_2 = NH + NHF + F_2$	TST
992. $NHF + NHF_2 = NH_2 + F + NF_2$	TST
993. $NHF_2 + F_2 = NF_2 + HF + F$	TST
994. $NHF_2 + F_2 = NF_3 + H + F$	TST
995. $NHF_2 + H_2 = NH_2F + H + F$	TST
996. $NHF_2 + H_2 = NHF + HF + H$	TST
997. $NHF_2 + HF = NF_2 + H_2 + F$	TST
998. $NHF_2 + HF = NF_3 + H + H$	TST
999. $NHF_2 + HF = NH_2F + F + F$	TST
1000. $NHF_2 + HF = NHF + F_2 + H$	TST
1001. $NHF_2 + M = NF_2 + H + M$	TST
1002. $NHF_2 + M = NHF + F + M$	TST
1003. $NHF_2 + NH_2F = NF_2 + NH_2 + HF$	TST
1004. $NHF_2 + NH_2F = NF_2 + NH_3 + F$	TST
1005. $NHF_2 + NH_2F = NF_2 + NHF + H_2$	TST
1006. $NHF_2 + NH_2F = NHF + NH_2 + F_2$	TST
1007. $NHF_2 + NH_2F = NHF + NHF + HF$	TST
1008. $NHF_2 + NHF_2 = N_2F_4 + H + H$	TST
1009. $NHF_2 + NHF_2 = NF_2 + NF_2 + H_2$	TST
1010. $NHF_2 + NHF_2 = NF_2 + NHF + HF$	TST
1011. $NHF_2 + NHF_2 = NF_3 + H + NHF$	TST
1012. $NHF_2 + NHF_2 = NH_2F + F + NF_2$	TST

<sup>a</sup>para reação de três corpos *A* tem unidade de  $cm^6 mol^{-2} s^{-1}$

## Referências Bibliográfica

1. R. H. Wentford, R. C. DeVries, and F. P. Bundy. *Science*, 208:873–880, 1980.
2. A. Badzian and T. Badzian. *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, 15:3–12, 1997.
3. S. Matsumoto and W. Zhang. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 11(1):1–10, 2001.
4. D. J. Kester, A. S. Ailey, D. J. Lichtenwalner, and R. F. Davis. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12(6):3074–3081, 1994.
5. D. H. Berns, M. A. Cappelli, and D. K. Shuh. *Diamond and Related Materials*, 6:1883–1886, 1997.
6. X. Ma, J. Yue, D. He, and G. Chen. *Materials Letters*, 36:206–209, 1998.
7. J. L. P. Castineira, J. R. Leite, L. M. R. Scolfaro, R. Enderlein, J. L. A. Alves, and H. W. L. Alves. *Materials Science and Engineering B*, 51:53–57, 1998.
8. J.C. Angus and C.C. Hayman. *Science*, 241(7):913–921, 1988.
9. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, and T. Horiuchi. *Physical Review B*, 38(6):4067–4084, 1988.
10. M. Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 1992.
11. V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, and V. Baranauskas. *Diamond Chemical Vapor Deposition: Emerging Technology for Tooling Applications*. In I. M. Low, editor, *Advanced Ceramic Tools for Machining Application - III*, chapter 6, pages 195–244. Trans Tech Publications, Zuerich, 1998.
12. C. V. Deshpandey and R. F. Bunshah. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7(3):2294–2302, 1989.
13. S. P. S. Arya and A. D'Amico. *Thin Solid Films*, 157:267–282, 1988.
14. D. H. Berns and M. A. Cappelli. *Appl. Phys. Lett.*, 68(19):2711–2713, 1996.



15. K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando. *Physical Review B*, 56(20):12791–12794, 1997.
16. W. J. Zhang and S. Matsumoto. *Journal of Materials Research*, 15(12):2677–2683, 2000.
17. A. Werbowy, J. Szmidt, A. Sokolowska, and S. Mitura. *Diamond and Related Materials*, 9:609–613, 2000.
18. L. Vel, G. Demazeau, and J. Etourneau. *Materials Science and Engineering*, B10:149–164, 1991.
19. I. Konyashin, J. Bill, and F. Aldinger. *Chemical Vapor Deposition*, 3(5):239–255, 1997.
20. D. H. Berns. *Ion-Assisted Chemical Vapor Deposition of Thin Films Cubic Boron Nitride*. PhD dissertation, Stanford University, Mechanical Engineering Department, 1998.
21. R. S. Kalyoncu. *Ceramic Engineering Science and Proceeding*, 6(9-10):1356–1364, 1985.
22. D. G. Goodwin and G. G. Gavillet. *J. Appl. Phys.*, 68(12):6393–6400, 1990.
23. D. G. Goodwin. *Appl. Phys. Lett.*, 59(3):277–279, 1991.
24. M. Frenklack and K. E. Spear. *J. Material Research*, 3(1):133–140, 1988.
25. S. J. Harris. *J. Appl. Phys.*, 65(8):3044–3048, 1989.
26. S. J. Harris, D. N. Belton, and R. J. Blint. *Journal of Applied Physics*, 70(5):2654–2659, 1991.
27. M. E. Coltrin and D. S. Dandy. *Journal of Applied Physics*, 74(9):5803–5820, 1993.
28. D. H. Berns and M. A. Cappelli. *J. Mater. Res.*, 12(8):2014–2026, 1997.
29. W. J. Zhang and S. Matsumoto. *Chemical Physics Letters*, submetido, 2000.
30. P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, and D. L. Medlin. *Materials Science and Engineering R*, 21:47–100, 1997.
31. L. J. Terminello, A. Chaiken, D. A. Lapiano-Smith, G. L. Doll, and T. Sato. *J. Vac. Sci.*

- Technol. A, 12(4):2462–2466, 1994.
32. D. J. Kester, K. S. Ailey, and R. F. Davis. *Diamond and Related Materials*, 3:332–336, 1994.
  33. C. Schaffnit, L. Thomas, F. Rossi, R. Hugon, and Y. Pauleau. *Surface and Coating Technology*, 86-87:402–408, 1996.
  34. R. Freudenstein, S. Reinke, and W. Kulisch. *Surface and Coatings Technology*, 97:270–274, 1997.
  35. M. J. Pilling and P. W. Seakins. *Reaction Kinetics*. Oxford Science, Oxford, UK, segunda edition, 1995.
  36. D. M. Golden. *Evaluation of Chemical Thermodynamics and Rate Parameters for Use in Combustion Modeling*. In W. Bartok and A. F. Sarofim, editors, *Fossil Fuel Combustion: A Source Book*, chapter 2, pages 49–119. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1991.
  37. J. A. Miller and C. F. Melius. *Combustion and Flame*, 91(1):21–39, 1992.
  38. W. Kalss, R. Haubner, and B. Lux. *Diamond and Related Materials*, 7:369–375, 1998.
  39. O. Dugne, S. Prouhet, A. Guette, and R. Naslain. *Journal of Alloy and Compounds*, 176(2):187–213, 1991.
  40. H. Hannache, R. Naslain, C. Bernard, and L. Heraud. *The CVD of boron nitride from  $BF_3 - NH_3$  Mixtures Application to the Synthesis of 2D - C - C/BN Composites*. In J. Bloem, G. Verspui, and L. R. Wolff, editors, *Proc. forth European Conference on Chemical Vapour Deposition*, pages 305–312, Eindhoven - Netherlands, 1983.
  41. S. Matsumoto, N. Nishida, K. Akashi, and K. Sugai. *J. Mat. Sci.*, 31:713–720, 1996.
  42. H. Hannache, R. Naslain, and C. Bernard. *J. Less-Common Met.*, 95:221–246, 1983.
  43. A. H. McDaniel and M. D. Allendorf. *J. Phys. Chem. A*, 102(40):7804–7812, 1998.
  44. M. D. Allendorf and C. F. Melius. *J. Phys. Chem. A*, 101(14):2670–2680, 1997.
  45. A.H. McDaniel and M.D. Allendorf. *The reactions of  $BCl_3$  and  $NH_3$  relevant to the CVD*

- of boron nitride. In M.D. Allendorf and C. Bernard, editors, *Proceedings of the Fourteenth International Conference on Chemical Vapor Deposition and EUROCVD-11*, volume 97-25, pages 40–48. Electrochem. Soc., 1997.
46. M.D. Allendorf and T.H. Osterheld. *Chemical reactions in the CVD of boron nitride from  $BCl_3$  and  $NH_3$* . In T.M. Besmann, M.D. Allendorf, McD. Robinson, and R.K. Ulrich, editors, *Proceedings of the Thirteenth International Conference on Chemical Vapor Deposition*, volume 96-5, pages 16–22. Electrochem. Soc., 1996.
  47. P. R. P. Barreto. *Relatório Científico relacionado ao programa de Pós-Doutoramento no Stanford Plasma Dynamic Laboratory, da Universidade de Stanford, CA, EUA, sob a supervisão do Prof. Dr. Mark A. Cappelli, durante o período de setembro de 1999 à março de 2001*. FAPESP.
  48. S. Prouhet, F. Langlais, A. Guette, and R. Naslain. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 30:953–969, 1993.
  49. S. Prouhet, G. Vignoles, F. Langlais, A. Guette, and R. Naslain. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 30:971–989, 1993.
  50. S. Matsumoto and W. Zhang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(5B - Part 2):L442–L444, 2000.
  51. J. M. Mendez, S. Muhl, M. Farias, G. Soto, and L. Cota-Araiza. *Surface and Coating Technology*, 41:422–426, 1991.
  52. W. J. Zhang and S. Matsumoto. *Applied Physics A*, 71:469–472, 2000.
  53. R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller. *Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*. Technical Report SAND89-8009, Sandia National Laboratories, 1990.
  54. Wn. C. Reynolds. (*comunicação particular*), 2000.
  55. R. C. Brown, C. E. Kolb, R. A. Yetter, F. L. Dryer, and H. Rabitz. *Combustion and Flame*, 101(3):221–238, 1995.

56. W. Zhou, R. A. Yetter, F. L. Dryer, H. Rabitz, R. C. Brown, and C. E. Kolb. *Combustion and Flame*, 112(4):507–521, 1998.
57. L. Pasternack. *Combustion and Flame*, 90:259–268, 1992.
58. W. Zhou, R. A. Yetter, F. L. Dryer, H. Rabitz, R. C. Brown, and C. E. Kolb. *Combustion and Flame*, 117:227–243, 1999.
59. S.W. Mayer, L. Schieler, and H.S. Johnston. *Symp. Int. Combust. Proc.*, 11:837–844, 1967.
60. S.W. Mayer and L. Schieler. *J. Chem. Phys.*, 45:385, 1966.
61. D.L. Baulch, J. Duxbury, S.J. Grant, and D.C. Montague. *J. Phys. Chem. Ref. Data - Suppl.*, 10(1), 1981.
62. B.C. Garrett and D.G. Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:5207, 1979.
63. G. Leroy, M. Sana, and A. Tinant. *Can. J. Chem.*, 63:1447–1456, 1985.
64. S.J. David and R.D. Coombe. *J. Phys. Chem.*, 89:5206, 1985.
65. K.B. Hewett and D.W. Setser. *J. Phys. Chem. A*, 101:9125–9131, 1997.
66. A.T. Pritt Jr. and R.D. Coombe. *Int. J. Chem. Kinet.*, 12:741, 1980.
67. K.Y. Tang, R.O. Hunter Jr., and D.L. Huestis. *J. Appl. Phys.*, 52:6046, 1981.
68. J. Espinosa-Garcia and J.C. Corchado. *J. Phys. Chem. A*, 101:7336–7344, 1997.
69. V.Ch. Bokun and A.M. Chaikin. *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 223:791–793, 1975.
70. R.W. Diesen. *J. Phys. Chem.*, 72:108–111, 1968.
71. N. Cohen and K.R. Westberg. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12:531, 1983.
72. G. Le Bras and J. Combourieu. *Int. J. Chem. Kinet.*, 5:559, 1973.
73. T. R. Roose, R. K. Hanson, and C. H. Kruger. *Proc. Int. Symp. Shock Tubes Waves*, 11:245, 1978.
74. X. Liu, M.A. MacDonald, and R.D. Coombe. *J. Phys. Chem.*, 96:4907–4912, 1992.

75. V.B. Rozenshtein, Yu.R. Bedzhanyan, and Yu.M. Gershenzon. *Kinet. Catal.*, 29:22, 1988.
76. C.T. Cheah, M.A.A. Clyne, and P.D. Whitefield. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2(76):711, 1980.
77. D. F. Davidson and R. K. Hanson. *Int. J. of Chemical Kinetics*, 22:843-861, 1990.
78. P. B. Pagsberg, J. Eriksen, and H. C. Christensen. *J. Phys. Chem.*, 83:582, 1979.
79. B.C. Garrett, M.L. Koszykowski, C.F. Melius, and M. Page. *J. Phys. Chem.*, 94:7096-7106, 1990.
80. J.A. Blauer. *J. Phys. Chem.*, 72:79, 1968.
81. G. Dupre, C. Paillard, J. Combourieu, N.A. Fomin, and R.I. Soloukhin. *Proc. Int. Symp. Shock Tubes Waves*, 13:626-634, 1981.
82. E.T. Aliev, V.P. Bogoslovskii, Yu.M. Gershenzon, O.P. Kishkovich, V.B. Rozenshtein, and A.N. Skachkov. *Kinet. Catal.*, 30:247, 1989.
83. O. Kajimoto, T. Yamamoto, and T. Fueno. *J. Phys. Chem.*, 83:429, 1979.
84. L.I. Avramenko and V.M. Krasnen'kov. *Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1966.
85. J. E. Dove and W. S. Nip. *Can. J. Chem.*, 57:689, 1979.
86. C. T. Cheah and M. A. A. Clyne. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2(76):1543, 1980.
87. M.A.A. Clyne and D.H. Stedman. *J. Phys. Chem.*, 71:3071-3073, 1967.
88. A.P. Modica and D.F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, 49:629-637, 1968.
89. E. Meyer, H.A. Olschewski, J. Troe, and H.Gg. Wagner. *Symp. Int. Combust. Proc.*, 12:345-355, 1969.
90. R. S. Diesen. *J. Chem. Phys.*, 41:3256-3257, 1964.
91. B.H. Weiller, R.F. Heidner, J.S. Holloway, and J.B. Koffend. *J. Phys. Chem.*, 96:9321-9328,

- 1992.
92. G.M. Meaburn and S. Gordon. *J. Phys. Chem.*, 72:1592, 1968.
  93. K.A. Mantei and E.J. Bair. *J. Chem. Phys.*, 49:3248–3256, 1968.
  94. M. Rohrig, H.-J. Romming, and H.Gg. Wagner. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 98:1332–1334, 1994.
  95. J.D. Mertens, A.Y. Chang, R.K. Hanson, and C.T. Bowman. *Int. J. Chem. Kinet.*, 21:1049, 1989.
  96. R.K. Hanson and S. Salimian. *Survey of rate constants in the N/H/O system*. In W.C. Gardiner Jr., editor, *Combustion Chemistry*. Springer-Verlag, New York, 1984.
  97. V.A. Emel'kin and V.V. Marusin. *Kinet. Catal.*, 20:685, 1979.
  98. J. Combourieu, G. Le Bras, G. Poulet, and J.L. Jourdain. *Symp. Int. Combust. Proc.*, 16:863, 1977.
  99. M. H. Loh. *A Study of Diamond Synthesis in an Expanding arcjet Plasma Flow*. PhD thesis, Stanford University, Stanford, 1997.
  100. S. J. Harris and A. M. Weiner. *Appl. Phys. Lett.*, 53(17):1605–1607, 1988.
  101. P.R.R. Barreto, M.A. Cappelli, and S. Matsumoto. *Growth Mechanism for Boron Nitride*. In *2000 International Congress on Plasma Physics*, volume 3, pages 904–907, Quebec City, CA, 2000.
  102. P.R.R. Barreto, A. E. Kull, and M.A. Cappelli. *The Influence of Hydrogen and Fluorine Atoms in the Growth of Hexagonal Boron Nitride*. In *6º Encontro Brasileiro de Física dos Plasma*, page 30, Campos do Jordão, SP, 2001.
  103. P. R. P. Barreto and M. A. Cappelli. (*comunicação particular*), 2000.
  104. S. Matsumoto. (*comunicação particular*), 2000.
  105. D. Golden. *Nonequilibrium Process in High Temperature (notas de aula)*. Stanford, 2001.

106. Jr. M. W. Chase. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, monograph 9, 1998.
107. T. Shimamouchi. *Journal of Physical and Chemistry - Reference Data*, 6(3):993-1102, 1977.
108. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, Jr. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, , and J. A. Pople. *Gaussian 98, Revision A.9*. Technical report, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA., 1998.
109. J. E.-Garcia, S. Toloza, and J. C. Corchado. *Journal of Physics Chemical*, 98:2337-2340, 1994.
110. J. Espinosa-Garcia and J. C. Corchado. *Journal of Chemical Physics*, 101(2):1333-1342, 1994.
111. J. C. Corchado, Y.-Y. Chuang, P. L. Fast, J. Villá, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, V. S. Melissas, B. J. Lynch, I. Rossi, E. L. Coiti no, A. Fernandez-Ramos, Jingzhi Pu, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson, and D. G. Truhlar. *Polyrate - version 8.7*. Technical report, University of Minnesota, Department of Chemistry and Supercomputer Institute, Minneapolis, Minnesota 55455, 2001.
112. J.K. Rice, N.J. Caldwell, and H.H. Nelson. *J. Phys. Chem.*, 93:3600-3605, 1989.
113. S. Wategaonkar and D.W. Setser. *J. Chem. Phys.*, 86:4477, 1987.
114. A.A. Konnov. *Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5*. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, 2000.
115. G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardinerv Jr., V. V. Lissianski, , and Z. Qin.

*GRI-Mech Version 3.0 7/30/99.* [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/), 1999.

116. I. Shavitt. *J. Chem. Phys.*, 31:1359, 1959.
117. V.E. Dudetskii, V.G. Averin, V.D. Rusanov, V.L. Shiryaevskii, and G.V. Sholin. *High Energy Chem.*, 29:66–67, 1995.
118. J.W. Bozzelli and A.M. Dean. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27:1097–1109, 1995.
119. D.P. Linder, X. Duan, and M Page. *J. Chem. Phys.*, 104:6298–6306, 1996.
120. G.L. Vaghjiani. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27:777–790, 1995.
121. D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, and J. Warnatz. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21:411–429, 1992.
122. Yu.R. Bedzhanyan, M.A. Ioffe, V.B. Rozenshtein, and Yu.M. Gershenzon. *Kinet. Catal.*, 31:11, 1990.
123. D.F. Davidson and R.K. Hanson. *Int. J. Chem. Kinet.*, 22:843, 1990.
124. S.J. David and R.D. Coombe. *J. Phys. Chem.*, 90:3260, 1986.
125. J. Vandooren, O.M. Sarkisov, V.P. Balakhnin, and P.J. Van Tiggelen. *Chem. Phys. Lett.*, 184:294–300, 1991.
126. M.Schiavello and G.G. Volpi. *J. Chem. Phys.*, 37:1510, 1962.
127. K. Yamasaki, T. Fueno, and O. Kajimoto. *Chem. Phys. Lett.*, 94:425, 1983.
128. C. Paillard, G. Dupre, and J. Combourieu. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 82:489, 1985.
129. W. Corbin and J.B. Levy. *Int. J. Chem. Kinet.*, 7:679–688, 1975.
130. H.-W. Yin, B.-H. Yang, G.-Z. He, J.-Z. Guo, C.-P. Liu, and Y.-S. Gu. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2:5093–5097, 2000.
131. E.A. Dorko, U.W. Grimm, K. Scheller, and G.W. Mueller. *J. Chem. Phys.*, 63:3596–3601, 1975.



132. D.F. Davidson, K. Kohse-Hoinghaus, A.Y.Chang, and R.K. Hanson. *Int. J. Chem. Kinet.*, 22:513, 1990.
133. A.S. Rozenberg and V.G. Voronkov. *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 46:425, 1972.



**Título**

Desenvolvimento de Mecanismo Cinético para o Crescimento de Nitreto de Boro

-906

**Autor**

Patrícia Regina Pereira Barreto

**Tradutor**

**Editor**

Origem	Projeto	Série	No. de Páginas	No. de Fotos	No. de Mapas
LAP	TECPLA		81		

**Tipo**

RPQ  PRE  NTC  PRP  MAN  PUD  TAE

**Divulgação**

Externa  Interna  Reservada  Lista de Distribuição Anexa

**Periódico / Evento**

Projeto de Pesquisa submetido ao CENARD-SP

**Convênio**

**Autorização Preliminar**

013102

Data

**EDSON DEL BOSCO**  
Titular da Unidade  
Chefe de

**Revisão Técnica**

**Laboratório Associado de Plasma**

Solicitada

Dispensada

**HORÁCIO HIDEKI YANASSE**

Chefe de

Centro de Estudos em Plasmas  
Titular de Nível "A"

Recebida

\_\_/\_\_/\_\_

Devolvida

\_\_/\_\_/\_\_

Assinatura do Revisor

**Revisão de Linguagem**

Solicitada

Dispensada

**HORÁCIO HIDEKI YANASSE**

Chefe de

Centro de Estudos em Plasmas  
Titular de Nível "A"

Recebida

\_\_/\_\_/\_\_

Devolvida

\_\_/\_\_/\_\_

Assinatura do Revisor

INPE - 8701-PRP/2002

**Autorização Final**

\_\_/\_\_/\_\_

Data

**HORÁCIO HIDEKI YANASSE**

Chefe de

Centro de Estudos em Plasmas

**Palavras Chave**

Nitreto de Boro / Mecanismo Cinético / Cinética Química / Teoria dos Estados de Transição

Projeto de Pesquisa - CENAPAD-SP, Campinas

# **Desenvolvimento de Mecanismo Cinético para o Crescimento de Nitreto de Boro**

Patrícia Regina Pereira Barreto

Laboratório Associado de Plasma - LAP  
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE/MCT

São José dos Campos  
Fevereiro de 2002