

## **CRESCIMENTO DE FILME DE DIAMANTE MICRO E NANO- CRISTALINOS DOPADO COM NITROGÊNIO POR HFCVD**

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

Eduardo Chaves do Nascimento (ICT-UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: [eduardo.nascimento@unifesp.br](mailto:eduardo.nascimento@unifesp.br)

Maurício Ribeiro Baldan (LAS/CTE/INPE, Orientador)  
E-mail: [baldan@las.inpe.br](mailto:baldan@las.inpe.br)

### **COLABORADORES**

Dra. Neidênei Gomes Ferreira (LAS/CTE/INPE)  
Dra. Nazir Monteiro dos Santos (LAS/CTE/INPE)  
Dra. Tatiane Moraes Arantes (LAS/CTE/INPE)

Julho de 2011

## RESUMO

O presente trabalho, iniciado em agosto de 2011, visa à comparação entre a dopagem com N<sub>2</sub> gasoso e com nicotinamida em filmes de diamante micro-estruturados em um reator HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*). As características de superfície do filme de diamante microcristalino não dopado foram inicialmente estudadas. Além disto o reator foi calibrado para receber a inclusão do dopante. Sequencialmente, utilizou-se a dopagem com N<sub>2</sub> gasoso variando-se o seu fluxo e mantendo-se constante a concentração de 99% de metano e 1% de hidrogênio, em um fluxo de 100 sccm, onde o nitrogênio era adicionado à mistura gasosa. Os filmes de diamante dopados e não dopados foram caracterizados e analisados através da Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X. Os resultados observados foram uma significativa diminuição do tamanho do grão, variando de 50nm à 20nm em função da inclusão do nitrogênio na mistura gasosa. Foi observado também que a inclusão do nitrogênio aumenta a quantidade de carbono sp<sup>2</sup> no contorno do grão. Por fim, foram discutidas as contribuições do trabalho ao estudo da dopagem do diamante bem como os passos seguintes, com sua extensão aos diamantes CVD nano estruturados.

# 1) Introdução

A preocupação com o desenvolvimento de novos materiais é antiga na história humana. Buscar novos materiais significa abrir caminho para novas tecnologias, novos projetos. O desenvolvimento da ciência de materiais foi crucial em diversos pontos da história, e até mesmo determinante para várias culturas. Tal preocupação é ainda hoje um dos grandes desafios da ciência, pois a demanda por materiais com características cada vez mais refinadas e que outrora seriam de difícil obtenção ou manuseio torna-se cada vez maior.

Dentro deste cenário insere-se o diamante. Sendo amplamente conhecido por ser um mineral raro e de grande valor, ele se destaca por suas características físicas e químicas particulares, como sua grande resistência mecânica e estabilidade química [1]. Esse conjunto de características torna o diamante um material de grande utilidade. Contudo, seu alto valor agregado e a dificuldade de obtenção o tornavam inviável.

Porém, com o desenvolvimento de novas técnicas é possível produzir filmes de diamante policristalinos, através da técnica CVD (do inglês – Chemical Vapor Deposition), que permitiu a obtenção de filmes de diamante sintético. Uma das grandes diferenças do diamante natural e do diamante CVD é que o diamante natural é monocristalino, ou seja, todos os seus grãos estão orientados numa mesma direção, já no diamante CVD é possível perceber as diferentes orientações dos grãos ao longo do filme [2].

O filme de diamante por sua vez, tem como característica ser isolante elétrico, mas através da dopagem durante a produção, é possível torná-lo condutor. Este fenômeno é observado devido à obstrução da rede cristalina realizada pelo átomo dopante, que ao gerar cargas (podem ser tanto positivas quanto negativas) na rede, permite a condutividade do material. Essa quebra na rede, mesmo que pequena, é suficiente para tornar o material condutor. Com o processo de dopagem podemos produzir o material tanto do tipo p quanto do tipo n. A dopagem do tipo p consiste em adicionar uma impureza trivalente (como o boro, por exemplo) à rede, de modo à gerar lacunas que se comportarão como cargas positivas. Na dopagem do tipo n, por sua vez, adiciona-se um átomo pentavalente (como o

nitrogênio, por exemplo) à rede, a fim de que exista um número maior de portadores de cargas livres, ou seja, cargas negativas [3].

Neste trabalho foram produzidos filmes de diamante dopados com nitrogênio, utilizando-se diferentes fontes de dopagem, tais como o gás nitrogênio e solução de nicotinamida.

Os filmes obtidos foram caracterizados através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (MFA), Difração de Raios X e Espectroscopia de Espalhamento Raman, para estudar as propriedades químicas, topográficas, morfológicas e estruturais.

## 2) Objetivos

### 2.1) *Objetivo Geral*

Produção e caracterização de filmes de micro e nano diamantes CVD dopados com nitrogênio sobre substrato de silício com diferentes fontes.

### 2.2) *Objetivos Especificos*

- Variar o nível de dopagem para otimização do processo de crescimento.
- Utilizar diferentes fontes de nitrogênio, de modo à concluir qual delas fornece os melhores resultados.
- Caracterizar as amostras por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e difração de Raios X (DRX) e microscopia de força atômica (MFA), para estudos da topografia, propriedades químicas, estrutura e morfológica dos filmes.

### 3) Revisão Bibliográfica

#### 3.1) O processo de crescimento de diamante CVD

Em condições ambientes, a forma termodinamicamente estável do carbono é a grafite. Para que se tenha a formação de diamante, utilizando-se um reator HFCVD, faz-se necessária uma combinação de elevada temperatura e baixa pressão. Na câmara do reator é feito vácuo e introduzindo os gases necessários para o crescimento do filme. A alta temperatura é obtida do aquecimento dos filamentos de tungstênio, que antes do processo de crescimento reage com o composto orgânico formando o carbeta de tungstênio, melhorando a sua resistência térmica. O substrato é mantido abaixo dos filamentos, e é aquecido a uma temperatura de 500 a 900°C [4]. Temperaturas muito baixas dificilmente formam um filme de boa qualidade para o substrato de silício, e temperaturas superiores acabam formando fases gráficas. A figura 01 mostra o esquema do reator HFCVD utilizado neste trabalho

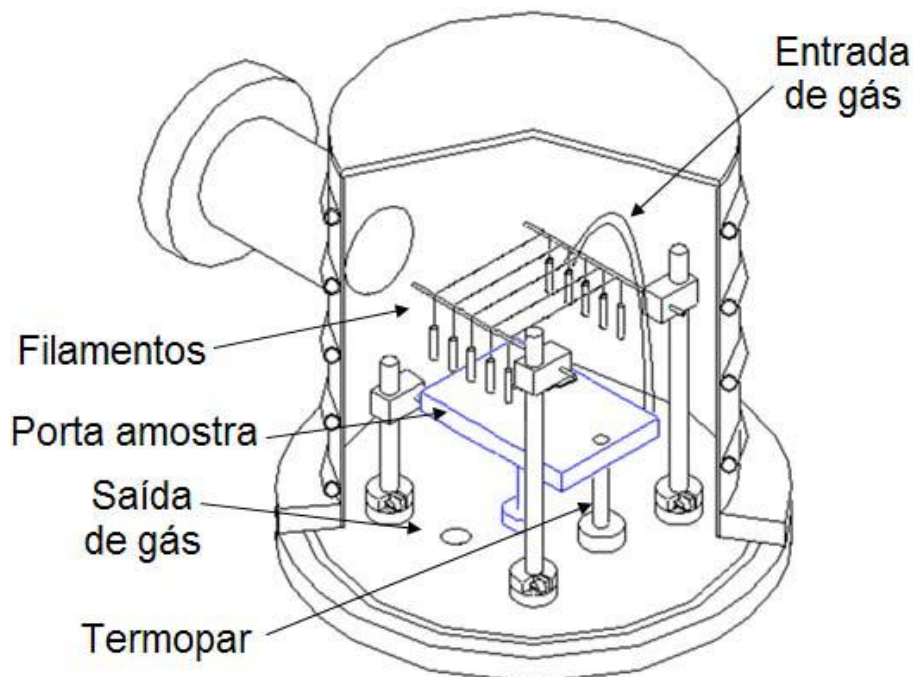


Figura 01 - Esquema da câmara de um reator HFCVD [4]

O processo consiste na ionização dos gases (hidrogênio e metano), através do aquecimento térmico. O processo de dopagem é realizado através de um recipiente contendo a solução de nicotinamida, em banho-maria mantido à uma dada temperatura, e introduzida no interior da câmara do reator através de um arraste de gás nitrogênio.

Dentro da câmara, o aquecimento dos gases promove um processo convectivo, que se dá próximo aos filamentos de tungstênio como pode ser observado na figura 2.

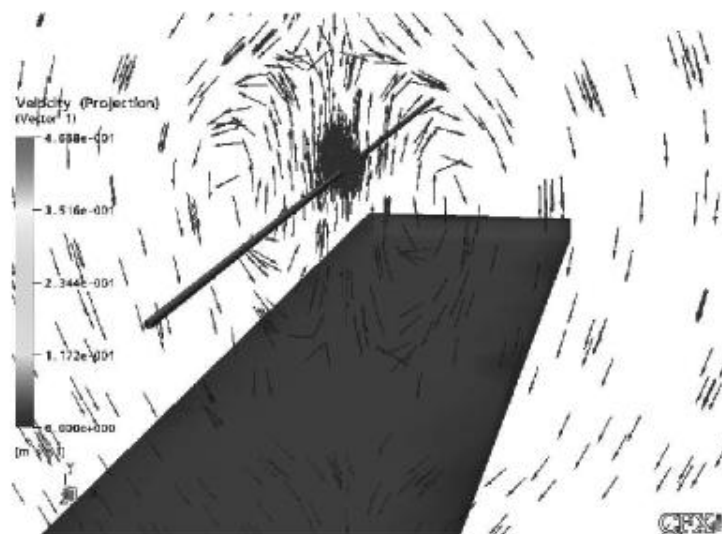


Figura 02 – Vórtices convectivos próximos ao filamento [5]

### 3.2) As técnicas de caracterização

#### 3.2.1) Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que gera imagens de alta resolução através da incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, interagindo com a superfície e causando perda de energia por dispersão. Esses elétrons são gerados no cátodo, que normalmente é um filamento, à partir de uma ddp na ordem de  $10^4\text{V}$ . [6]

A imagem é resultante da interpretação da energia dissipada pela interação do feixe com a superfície da amostra.. As análises de MEV foram feitas através de um microscópio da marca JEOL modelo JSM-5310, instalado no LAS/INPE.

### *3.2.2) Espectroscopia de Espalhamento Raman*

A espectroscopia Raman é uma técnica que consiste na emissão de um laser sobre a superfície da amostra. Contudo, uma parte da luz é dispersa de forma inelástica em função da interação com a matéria, sendo que cada material possui uma dispersão única, e dessa forma, é possível conhecer a estrutura molecular de cada amostra [7]. O equipamento utilizado foi um Micro-Raman Sistem 2000 da Renishaw, com laser de argônio à uma frequência de 514,5 nm (luz verde), instalado no LAS/INPE.

### *3.2.3) Difração de Raios X*

A difração de raios x é uma importante técnica para determinar a estrutura cristalina do material submetido à análise. A partir da emissão do raio X (de comprimento de onda conhecido), a interação deste com o cristal promove a difração e através dos ângulos de difração é possível obter-se a estrutura do material[8]. No presente trabalho, a radiação utilizada foi  $\text{CuK}\alpha$  e através dessa técnica tornou-se possível mensurar o tamanho do cristalito das amostras. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X de alta resolução Philips X<sup>''</sup> Pert MRD pertencente ao LAS/INPE.

### *3.2.4) Microscopia de Força Atômica*

A microscopia de força atômica baseia-se no princípio da atração e repulsão entre as interações da ponteira do aparelho para com os átomos da superfície, varrendo a amostra tridimensionalmente e revelando a morfologia do filme. Estas análises foram realizadas através de um microscópio da marca Veeco Multimode com estação de controle Nanoscope V, instalado no LAS/INPE.



## 4) Materiais e Métodos

### 4.1) Procedimento Experimental

Antes de iniciar o crescimento do filme, o substrato tem de ser corretamente preparado. A placa de silício foi cortada em quadrados de um centímetro de lado, onde o diamante foi depositado. Após isso, a amostra era limpa em acetona e agitada em ultrassom por cerca de dez minutos, a fim de eliminar alguma impureza na superfície. Em seguida, passava pelo processo de “seeding”, onde uma solução de pó de diamante de  $0,5\mu\text{m}$  em hexano agitado por ultrassom torna a superfície da amostra eficiente para formar o filme, arranhando-a e depositando diamante. Este processo tem duração de uma hora.

Em sequencia, a amostra era novamente levada à acetona, onde era tirado o excesso de pó de diamante na superfície, utilizando o ultrassom por poucos minutos.

Após o preparo, a amostra era levada ao reator, tal como o ilustrado pela figura 1 e colocada no porta-substrato, 3 mm próxima aos 5 filamentos de tungstênio de  $125\mu\text{m}$  de espessura, para que, quando os mesmos estiverem aquecidos, os átomos de carbono passam se depositar sobre a superfície de maneira a formar o diamante. A temperatura utilizada nos crescimentos foi próxima a  $800^{\circ}\text{C}$ , em todas as séries.

Na câmara do reator era feito vácuo com uma bomba da marca Edwards, e introduzindo os gases necessários para o crescimento do filme. Nos crescimentos, os gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  foram controlados por um fluxímetro da marca MKS modelo 247, mantendo o gás metano sempre em menor proporção (1 sccm). A pressão era controlada analogicamente, e visualizada em um manômetro MKS modelo PDR2000, sendo mantida em 40 Torr em todas séries estudadas. O tempo de deposição não interfere do tipo de material formado, mas sim na qualidade da superfície da amostra, sendo esse tempo suficiente ou não para cobrir o substrato. Nos crescimentos, o tempo médio de crescimento foi 10 horas.

#### 4.1.1) Dopagem por gás nitrogênio

Na dopagem por gás nitrogênio, o fluxo foi controlado pelo fluxímetro MKS supracitado, sendo que a quantidade de nitrogênio inserida bem como a metodologia variou entre as séries.

#### *4.1.2) Dopagem por nicotinamida*

Na dopagem por solução de nicotinamida em etanol, utilizou-se um recipiente aquecido em banho-maria à uma temperatura de 35°C. O vapor gerado era arrastado por gás nitrogênio e o fluxo da câmara do reator era controlado por um rotâmetro da marca Gilmont. O mesmo procedimento foi aplicado a todas as concentrações da solução.

#### *4.2) Metodologia da Série 1*

No sentido de estudar a interferência da dopagem por N<sub>2</sub>, foi criada a Série 1, com parâmetros relativos ao crescimento do diamante através da substituição do H<sub>2</sub> pelo N<sub>2</sub> na mistura gasosa em igual quantidade de fluxo, para fixar sempre o fluxo total da mistura gasosa no reator em 100 sccm, sempre mantendo a quantidade de CH<sub>4</sub> fixa em 1 sccm. A temperatura utilizada foi 800 °C (1073K), 5 filamentos de tungstênio de 125µm de espessura, com distância entre o filamento e o substrato em 3 mm, pressão da câmara do reator em 40 Torr e tempo médio de crescimento em torno de 10 horas.

#### *4.3) Metodologia da Série 2*

Com os resultados da série 1, verificou-se que fazia-se necessária uma mudança na metodologia adotada. Na série 2, ao invés de fazer a substituição do H<sub>2</sub> pelo N<sub>2</sub>, adicionou-se o nitrogênio à mistura, deixando sempre a quantidade de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> fixas (99 sccm e 1 sccm, respectivamente), logo, ultrapassando os 100 sccm fixados na série 1. A temperatura utilizada foi 800 °C (1073K), com 5 filamentos de tungstênio de 125µm de espessura com

distância entre o filamento e o substrato em 3 mm, pressão da câmara do reator em 40 Torr e tempo médio de crescimento em torno de 10 horas.

#### *4.4) Metodologia da Série de Nicotinamida*

A série de nicotinamida está ainda em fase de desenvolvimento. O objetivo nessa fase é observar a interferência de outro dopante com base nos resultados das séries 1 e 2. Nesta série, foram utilizados como parâmetros a temperatura em torno de 800 °C (1073K), com 5 filamentos de tungstênio de 125µm de espessura com distância entre o filamento e o substrato em 3 mm, pressão da câmara do reator em 40 Torr e tempo médio de crescimento em torno de 14 horas. O fluxo utilizado para o CH<sub>4</sub> e o H<sub>2</sub> foi 100 sccm (1 sccm e 99 sccm respectivamente), sendo que a solução de nicotinamida em etanol era somada à mistura. As concentrações utilizadas até o momento foram 10000 ppm e 15000 ppm.

## 5) Resultados e Discussão

Os primeiros testes tinham como objetivo o aprendizado do manuseio do equipamento, logo, possuíam curta duração se comparados com os testes seguintes. A figura 03 mostra a imagem de um filme de diamante microcristalino(DMC), produzido durante 4 horas de crescimento.

Os gases utilizados para o crescimento do filme foram hidrogênio e metano, numa proporção de 99% H<sub>2</sub> e 1% CH<sub>4</sub>, totalizando um fluxo de 100 sccm, pressão de 50 Torr e temperatura em torno de 680°C, em substrato de silício. A imagem foi obtida por MEV, à uma ampliação de 5000x.

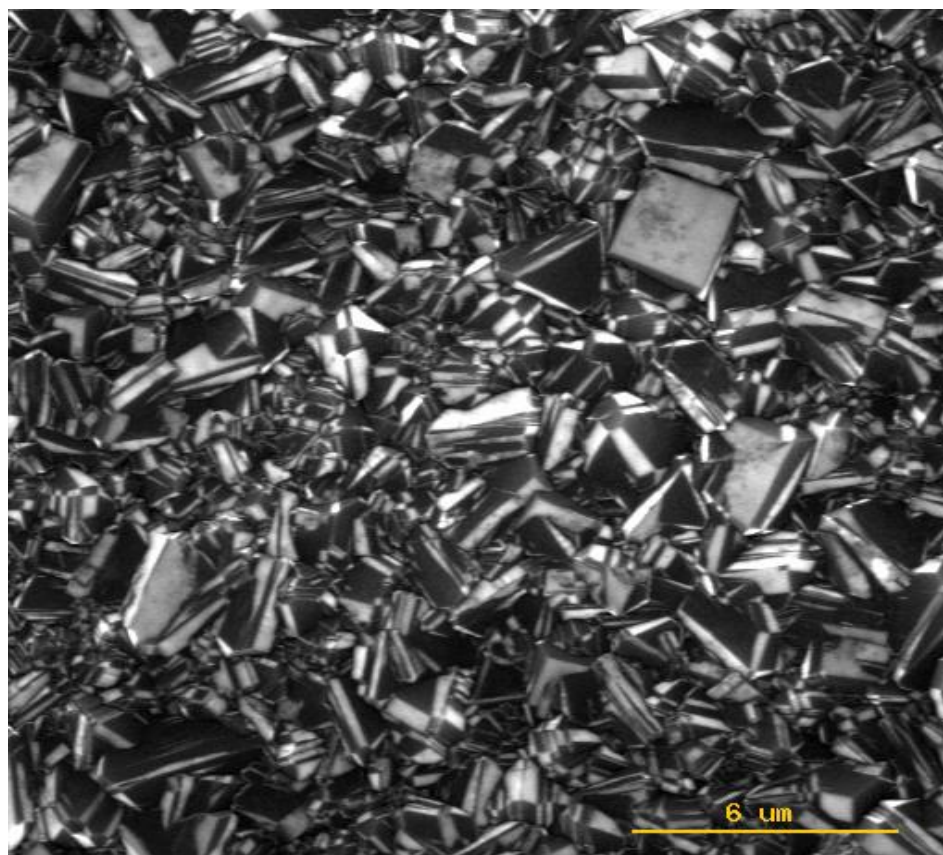


Figura 03 – Imagem da amostra de microdiamante obtida através de MEV com ampliação de 5000x

Através dessa figura é possível verificar que as condições utilizadas para o crescimento do DMC não contribuiu para o fechamento do filme devido ao fato do número de sítios ativos, disponíveis para a nucleação de o diamante ser menor nessas condições, levando à diminuição da taxa de nucleação dos filmes. Portanto, as condições de crescimento foram modificadas para obtenção de um filme de melhor qualidade.

A proporção dos gases (99% H<sub>2</sub>, 1% CH<sub>4</sub>) e a pressão na câmara do reator(50 Torr) foram mantidas, a temperatura foi elevada para 800°C, a saída de gás foi elevada em 2 cm e o tempo de crescimento foi elevado à sete horas e com isso foi obtido um filme de DMC no qual a imagem obtida por MEV está mostrada na figura 04

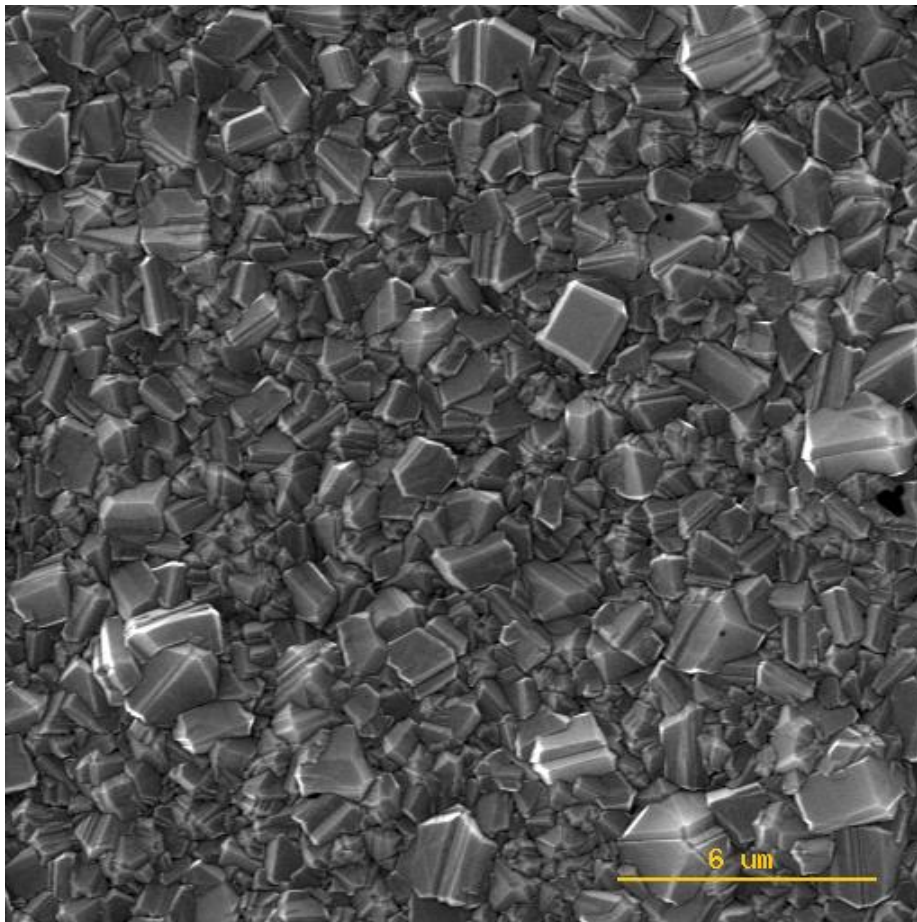
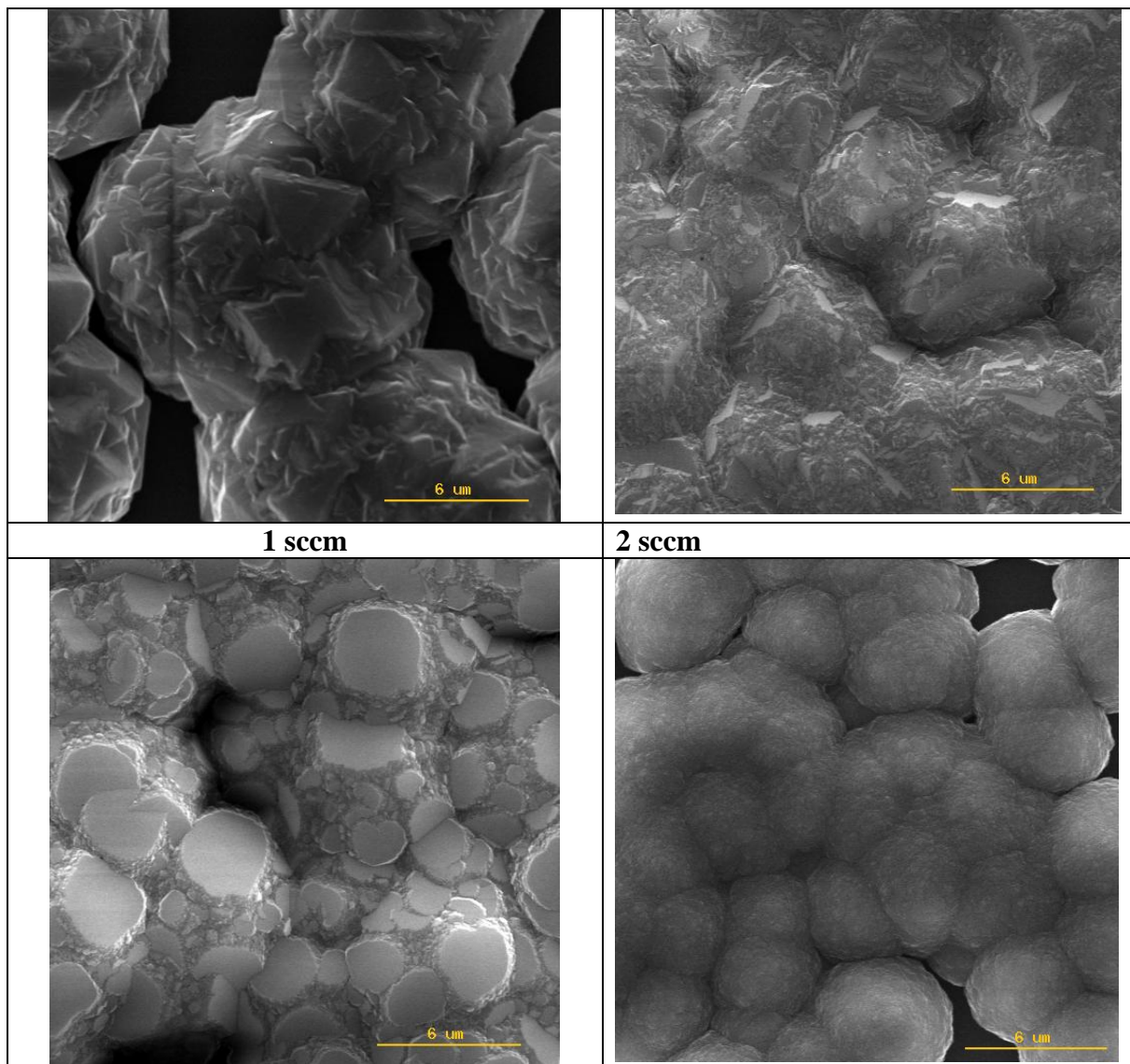


Figura 04 - Imagem da amostra de microdiamante obtida através de MEV com ampliação de 5000x

Observa-se nessa figura uma maior uniformidade em relação aos seus grãos mostrando que o filme foi completamente coberto e houve uma significativa melhora na sua topografia após as modificações realizadas.

A partir da otimização do processo, foram estabelecidos os parâmetros para obtenção dos filmes dopados com gás nitrogênio da Série 1. A figura 05 mostra a imagem MEV das amostras correspondentes a essa série.



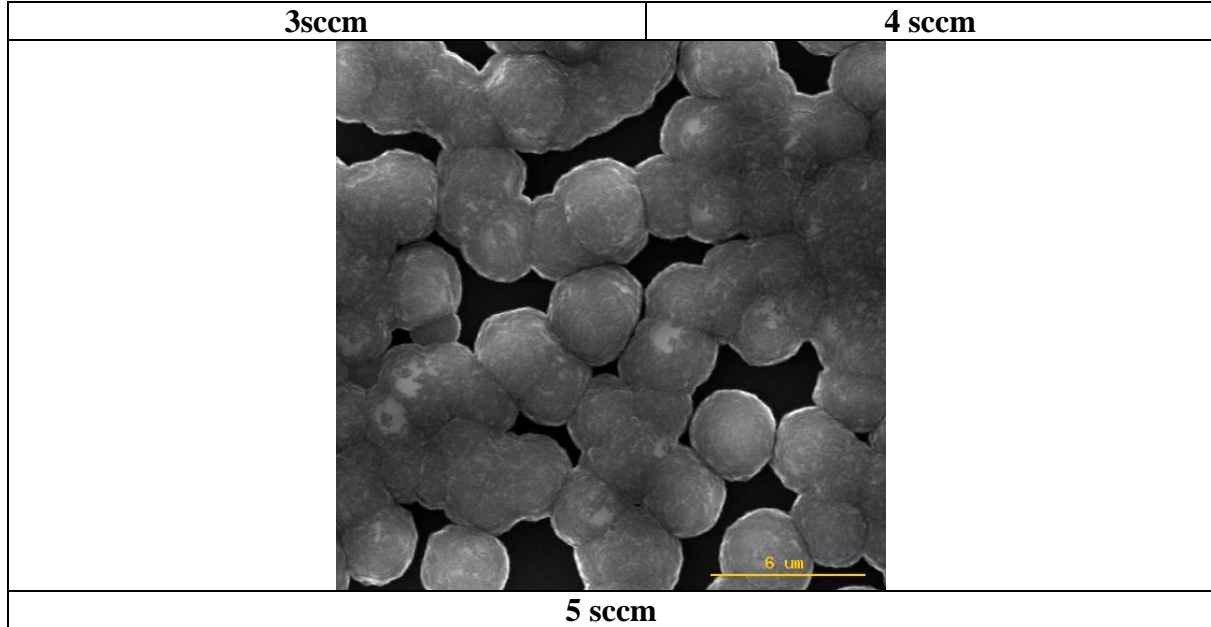


Figura 05 – Imagem das amostras de microdiamante obtida através de MEV com ampliação de 5000x

Como pode ser observado nessa figura, os filmes da Série 1 não foram completamente fechados. Com o aumento na proporção de  $N_2$  na mistura gasosa, ocorreu alteração na morfologia do filme, observando-se a formação de aglomerados, característicos de um crescimento de filme nanocristalino [7].

Através da técnica de DRX foi possível determinar a estrutura das amostras conforme mostra os difratogramas na figura 06 em função da proporção de dopagem de nitrogênio.

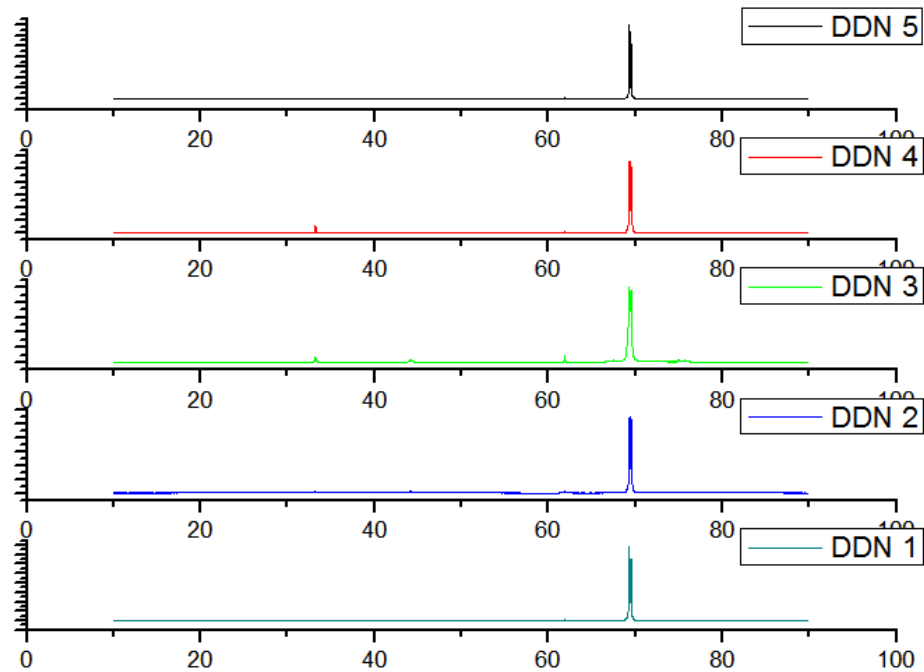


Figura 06 – Difratoformas obtidos pelas análises de difração de raios X para a série 1.

Observa-se através dessa figura o pico característico do substrato de silício utilizado para o crescimento dos filmes evidenciando que o filme não foi uniforme. Essas amostras apresentaram os planos cristalográficos (111) e (220). O plano de diamante 111, que normalmente é o mais evidente está em menor intensidade.

Com o auxílio dessa técnica foi possível determinar o tamanho do cristalito nas amostras, utilizando-se a equação de Scherrer [7], mostrada na expressão 01 e os difratogramas:

$$\tau = \frac{K\lambda}{(B-b)\text{sen}\theta}$$

Expressão 01 – Equação de Scherrer

O tamanho médio do cristalito  $\tau$  é dado pela constante de forma K, usualmente encontrada na literatura com o valor de 0,9,  $\lambda$  representa o comprimento de onda, e como o



anodo utilizado no aparelho foi o cobre,  $\lambda$  assume o valor 1,542. B representa a largura observada da linha difratada a meia altura do pico, e b refere-se à amostra padrão, ambos expressos em radianos [7]. A partir dessa equação, o tamanho do cristalito variou de 53 nm para 48 nm de acordo com o nível de dopagem.

Através da espectroscopia Raman foi determinada a estrutura química dos filmes. A figura 07 mostra o espectro Raman do filme de diamante microcristalino.

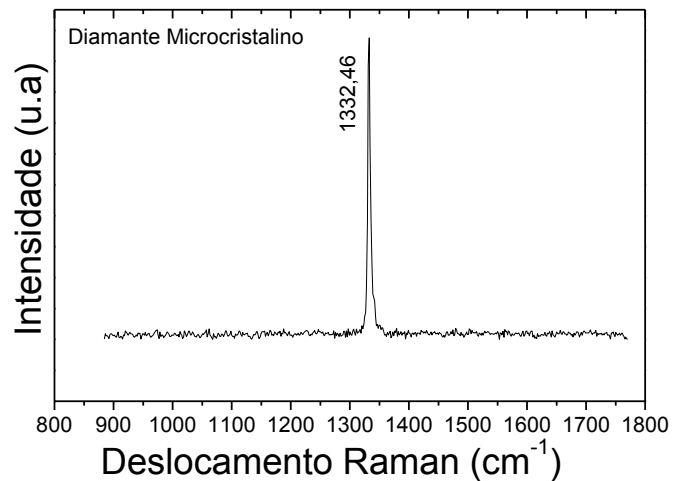


Figura 07 – Espectro Raman do filme DMC

Nessa figura observa-se o pico característico do diamante, centrado em  $1332 \text{ cm}^{-1}$ .

A figura 08 apresenta os espectros Raman dos filmes de diamante dopados com em diferentes proporções de nitrogênio (DDN).

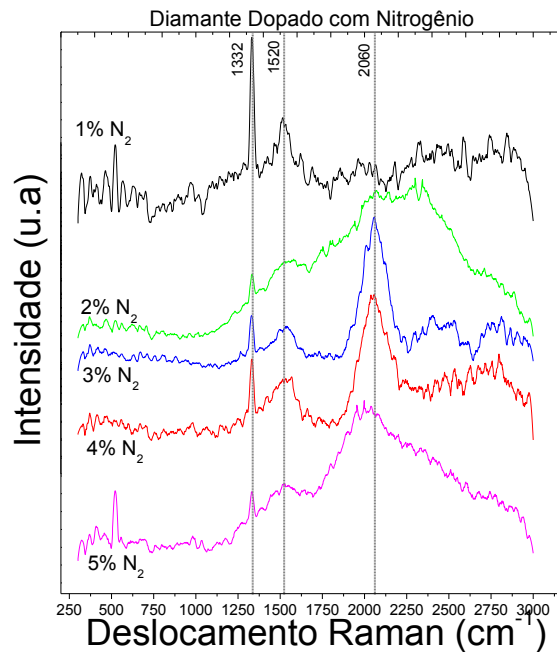
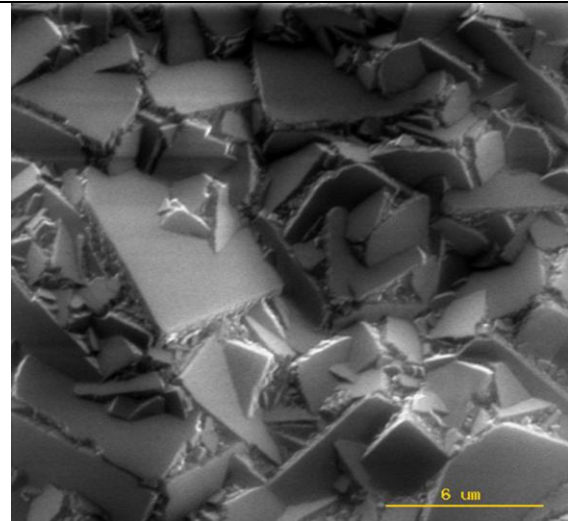


Figura 08 – Espectros Raman dos filmes de diamante dopados em diferentes proporções de nitrogênio

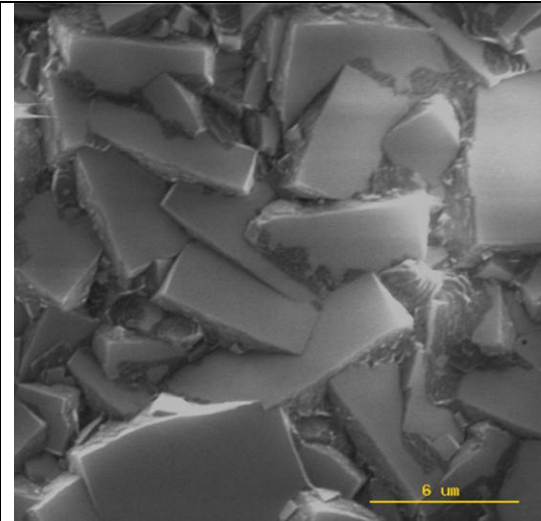
Nessa figura, observa-se que além do pico do diamante centrado em  $1332\text{ cm}^{-1}$  as amostras apresentaram também picos característicos do grafite centrado em  $1520\text{ cm}^{-1}$  e do transpoliacetileno centrado em  $2080\text{ cm}^{-1}$

Nesse momento, foi possível concluir que os parâmetros utilizados não foram capazes de produzir um filme de boa qualidade.

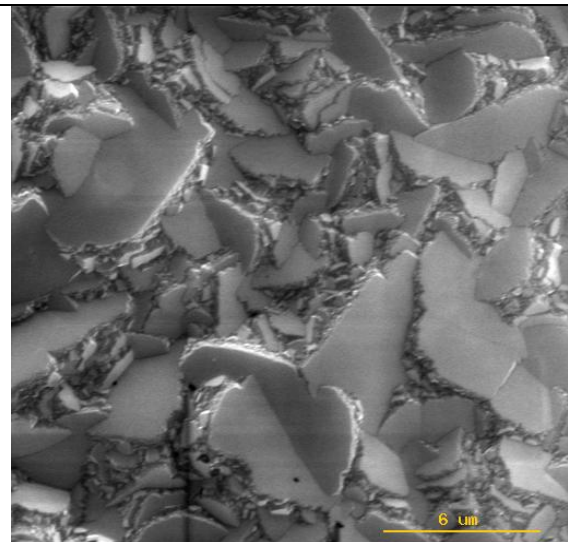
Com isso foram novamente alteradas as condições de dopagem de acordo com o descrito na Metodologia da Série 2. As imagens MEV referentes às amostras dessa série são mostradas na figura 09.



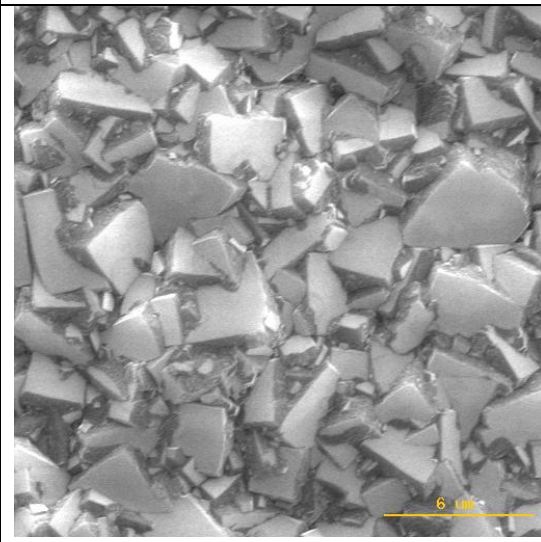
**1 sccm**



**3 sccm**



**5 sccm**



**10 sccm**

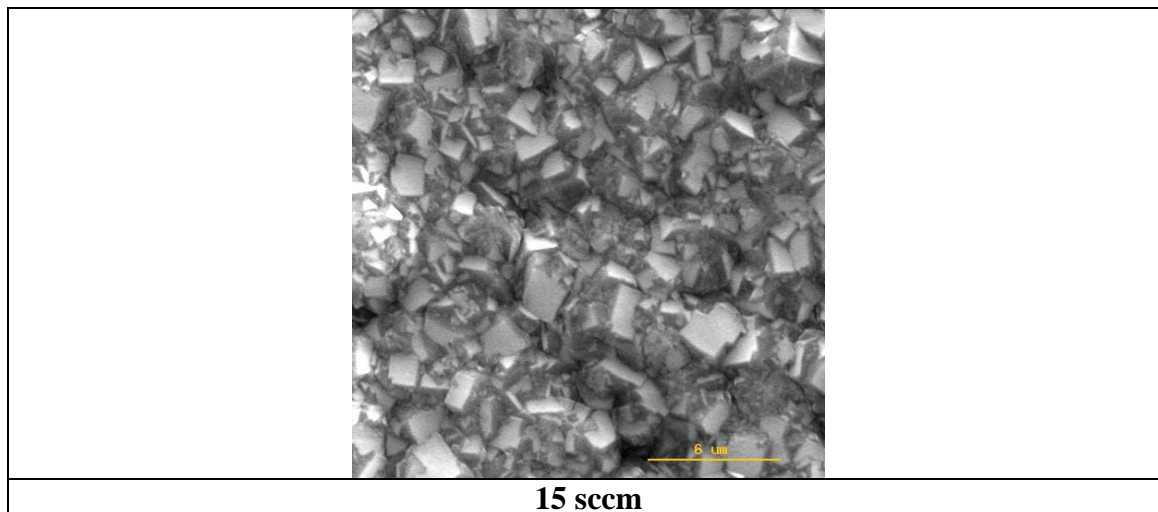


Figura 09 – Imagem das amostras de microdiamante obtida através de MEV com ampliação de 5000x

Pela análise da figura, percebeu-se que o filme foi uniforme. É evidente nessas imagens que a variação do nível de dopagem influenciou a topografia das amostras ocorrendo uma queda no tamanho dos grãos, mostrando que a microestrutura formada por diamantes facetados é dominante para menor concentração de nitrogênio.

A figura 10 apresenta os resultados de MFA para as amostras correspondentes a essa série.

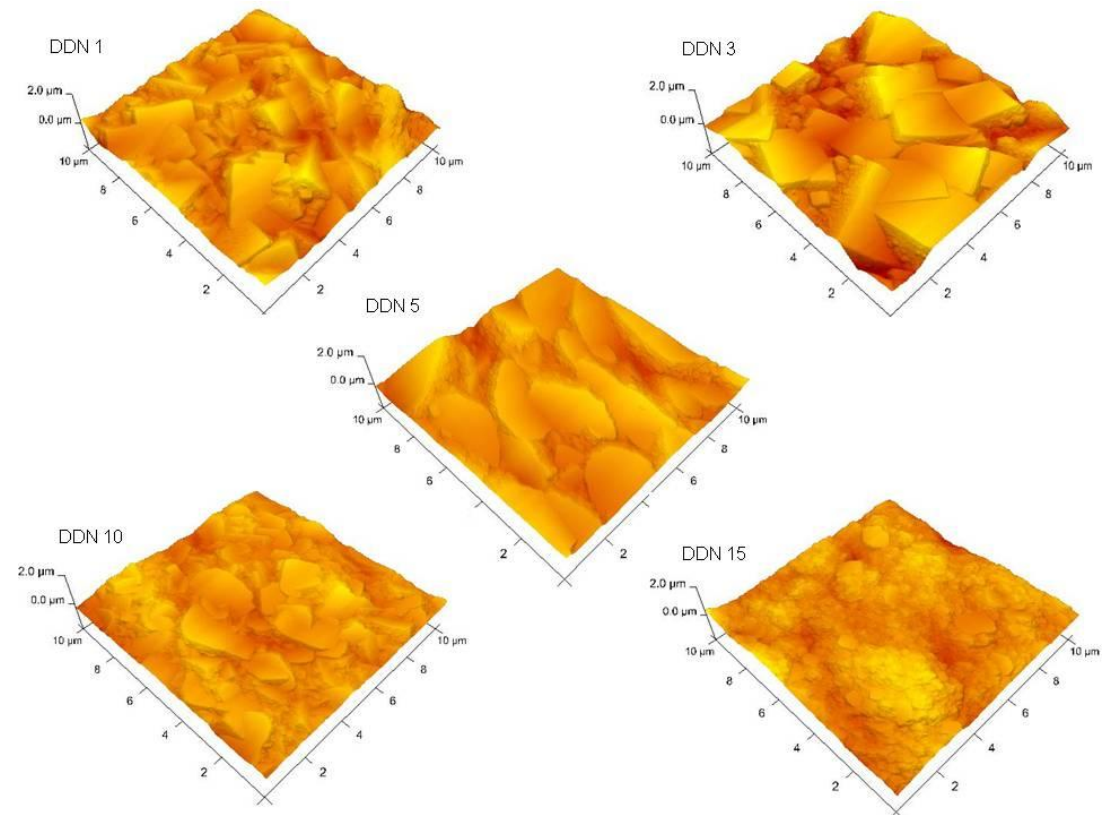


Figura 10 - MFA das amostras correspondentes à série 2

Analisando as imagens MFA, fica perceptível que o contorno de grão possui características de um crescimento não colunar, o que normalmente é observado em crescimentos de filmes nanocristalinos [7]. A diminuição no tamanho dos cristalitas ficou evidente corroborando as observações feitas por MEV. Para uma mesma condição de pressão, temperatura e tempo, o aumento no fluxo de  $N_2$  para dentro da câmara interfere no processo de crescimento, tanto diminuindo o grão, quanto não fechando o filme. A amostra DDN 15, como pode ser observado pela imagem MFA, não é uniforme ao longo de sua superfície.

Os difratogramas obtidos através da técnica DRX são mostrados na figura 11.

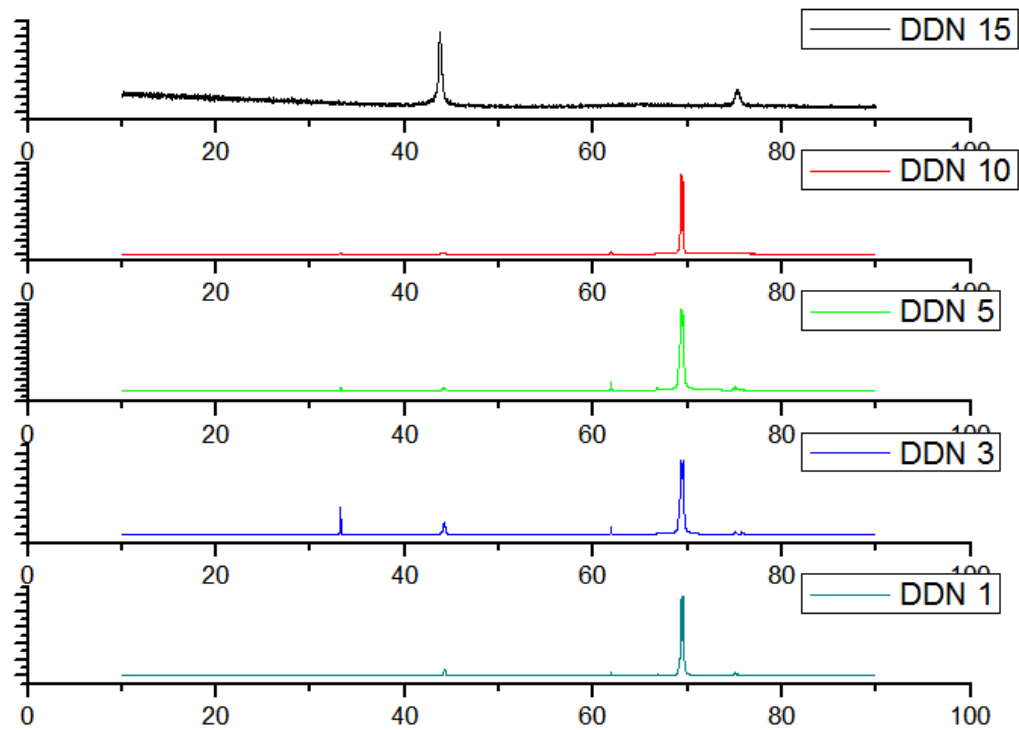


Figura 11 - Difratomogramas das amostras em função do nível de dopagem.

Pode-se perceber, na figura 11 os planos cristalográficos 111, 220 em menor intensidade em relação ao pico referente ao silício.

Esses resultados aliados à equação de Scherrer tornaram possível o cálculo do tamanho do cristalito nessa série, mostrando que houve uma redução de 57 nm para 39 nm.

A figura 12 mostra os espectros Raman para a série 2.

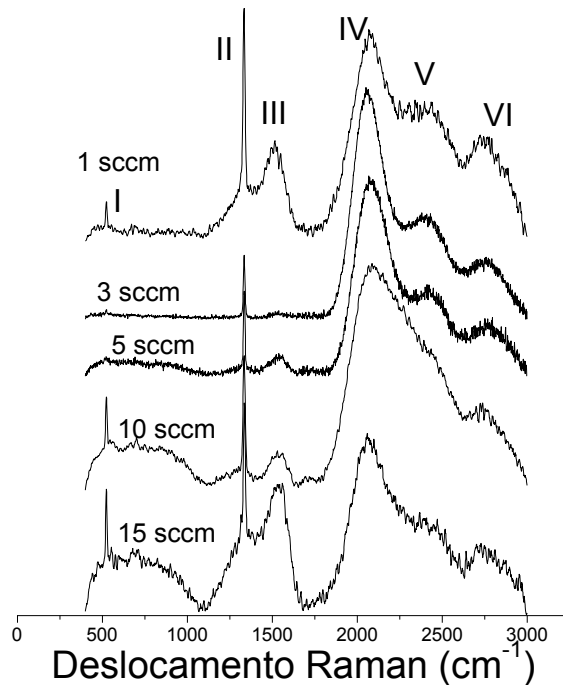


Figura 12 – Espectros Raman dos filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem de nitrogênio.

Na figura 12, observa-se em I a presença do silício, em II está o pico característico do diamante, III mostra a faixa correspondente ao carbono  $sp^2$ , e em IV, V e VI, a banda correspondente ao carbono  $sp$  (transpoliacetileno).

A próxima etapa foi a utilização de nova fonte de dopagem, introduzindo ao invés de gás nitrogênio, uma solução de nicotinamida dissolvida em etanol. Os resultados para essa dopagem ainda estão em fase preliminar, sendo previsto o aprofundamento do estudo na continuação do trabalho, contudo, a figura 13 mostra os espectros Raman para as amostras 1 e 2 com concentrações de 10000 ppm e 15000 ppm, respectivamente.

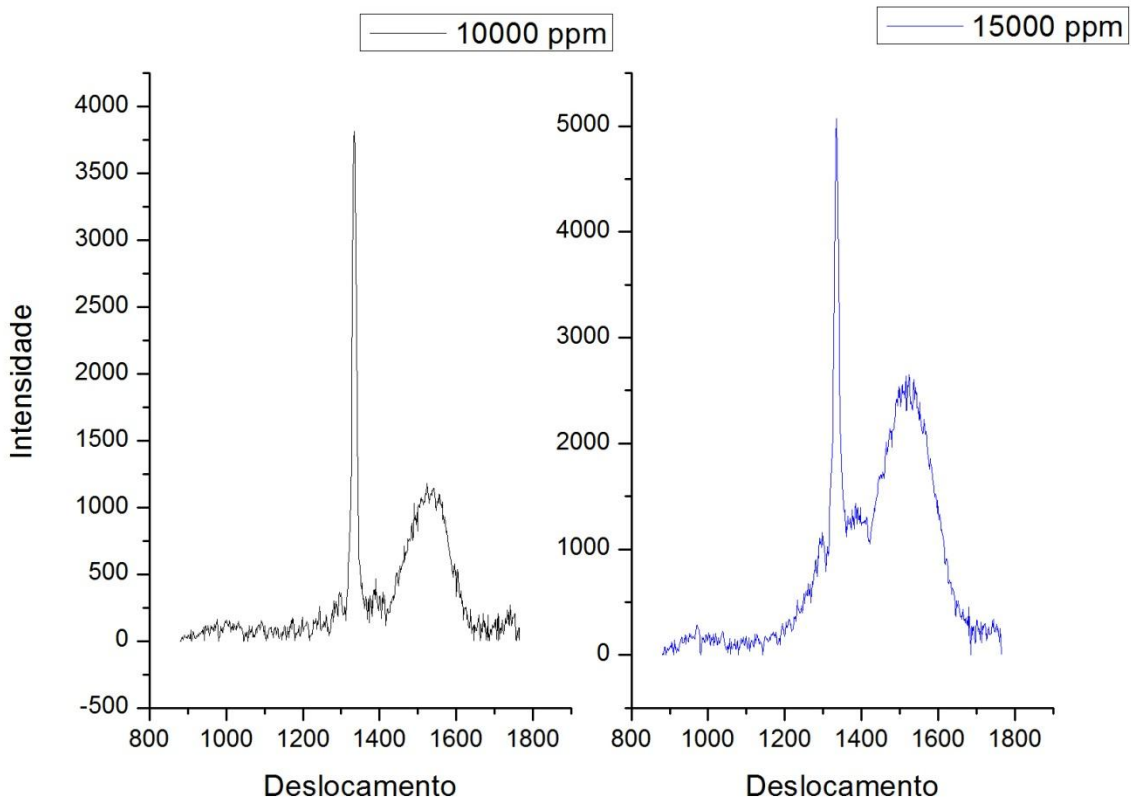


Figura 12- Espectros Raman dos filmes de diamante em função da concentração de dopagem.

É possível observar nessa figura as bandas correspondentes ao carbono  $sp^3$  (centrado em  $1332\text{ cm}^{-1}$ ), o carbono  $sp^2$ , centrado em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e a banda referente à defeitos na estrutura, na faixa correspondente a  $1380\text{ cm}^{-1}$ , sendo mais evidente no filme de diamante dopado com solução de 15000 ppm de nicotinamida em etanol. Os filmes em concentrações superiores à 15000 ppm estão em processo de crescimento e suas caracterizações ainda não foram possíveis até o presente momento.



## **6) Conclusão**

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que os diferentes níveis de dopagem influenciaram as características químicas e de superfície, alterando significativamente o tamanho dos cristalitos e a qualidade dos filmes.

Também foi possível fazer alterações nas condições de crescimento para otimização do processo. Os filmes produzidos neste trabalho serão utilizados em aplicações eletroquímicas através de processos de eletrodegradação de compostos orgânicos, tais como herbicidas, pesticidas, organo fosforados em geral.

As técnicas de caracterizações propostas no trabalho foram exploradas desde a utilização do equipamento até o tratamento dos dados, dando embasamento teórico e experimental para futuras disciplinas a serem cursadas na Universidade do Porto, no âmbito do programa Ciência sem Fronteiras.

## 5) Referências Bibliográficas

[1] SETASUWON, Paisan; METANAWIN, Thanapak. Study of diamond film interface structure and contacting area. **Mat. Res.**, São Carlos, v. 12, n. 1, Mar. 2009 .

[2] BARROS, Rita de Cássia Mendes de et al . Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I . Histórico, produção e caracterização. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, Mar. 2005

[3] Acesso em Junho de 2012, disponível em Wikipédia:  
[http://pt.wikipedia.org/wiki/Jun%C3%A7%C3%A3o\\_PN](http://pt.wikipedia.org/wiki/Jun%C3%A7%C3%A3o_PN)

[4] BARBOSA, Divani C.; Tese de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009

[5] BARBOSA, Divani C.; NOVA, Hélcio F. V.; BALDAN, Mauricio R.. Numerical simulation of HFCVD process used for diamond growth. **Braz. J. Phys.**, São Paulo, v. 36, n. 2a, June 2006

[6] Acesso em Junho de 2012, disponível em UFSC: [http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf)

[7] SOUZA, Fernando A., Tese de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011

[8] Acesso em Junho de 2012, disponível em UFRGS:  
[http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m\\_s03.html](http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html)