



## **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ : ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Υπολογιστική μελέτη πολλαπλότητας χώρου λύσεων  
σε αντιδραστήρα περιστρεφόμενου υποστρώματος  
για απόθεση υμενίων από ατμό

---

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

**Γεώργιου -Παύλου Γάκη**

Επιβλέπων Καθηγητής

**Ανδρέας Γ. Μπουντουβής**

Αθήνα

2015

# Ευχαριστίες

Για την πραγματοποίηση της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή, κύριο Ανδρέα Μπουντουβή για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία σε συνεργασία με τον ίδιο και την ερευνητική του ομάδα, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω και για το χρόνο που διέθεσε αλλά και για τις συμβουλές και διορθώσεις κατά τη συγγραφή της εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την Δρα Ελένη Κορωνάκη για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, χωρίς την οποία η εργασία δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί. Πάνω στην καθοδήγησή της στο κομμάτι της κατανόησης των διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό και στα υπολογιστικά εργαλεία που έχει αναπτύξει στηρίζεται η παρούσα εργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους εντός και εκτός του ΕΜΠ, με τους οποίους ταυτίστηκε όλη μου η φοιτητική σταδιοδρομία. Τα συλλογικά διαβάσματα και η σύνθεση των σκέψεων στις αίθουσες της σχολής είναι από τις πιο ευχάριστες εμπειρίες που κρατώ από τα φοιτητικά μου χρόνια.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ δεν θα μπορούσα παρά να το οφείλω στην οικογένειά μου, τους γονείς μου και τον αδερφό μου, στον κόπο και την συμπαράσταση των οποίων οφείλω τις σπουδές μου και συνεπώς την εργασία μου αυτή.

## Περιεχόμενα

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>3</b>
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>5</b>
1.1. Η διεργασία της απόθεσης.....	5
1.2. Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της ΧΑΑ.....	8
1.3. Αρχή της διεργασίας ΧΑΑ.....	9
1.4. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας.....	17
<b>2. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΧΑΑ.....</b>	<b>19</b>
2.1. Διαδικασία μοντελοποίησης διεργασιών ΧΑΑ.....	19
2.2. Η μαθηματική διατύπωση του προβλήματος.....	21
2.2.1. Γενική εξίσωση μεταφοράς.....	21
2.2.2. Εξισώσεις ορμής και συνέχειας.....	22
2.2.3. Εξίσωση ενέργειας.....	23
2.2.4. Εξίσωση μεταφοράς και διατήρησης των χημικών συστατικών.....	23
2.3. Διακριτοποίηση των διαφορικών εξισώσεων της διεργασίας.....	26
2.4. Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων.....	27
2.5. Διερεύνηση του χώρου των λύσεων.....	29
<b>3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>33</b>
3.1. Παρουσίαση του προβλήματος.....	33
3.2. Συνθήκες λειτουργίας-Προσομοίωση διεργασίας.....	34
3.3. Υπολογιστική διερεύνηση του προβλήματος.....	36
3.4. Μέθοδος βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης.....	39
3.5. Υπολογιστική διαδικασία.....	41
<b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>44</b>
4.1. Πεδίο ροής – είδη ροής.....	45
4.2. Περιγραφή του είδους της ροής.....	46
4.3. Περιοδικότητα λύσεων.....	56
4.4. Φυσική ερμηνεία της περιοδικότητας των λύσεων.....	59
4.5. Η περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση – λύσεις μόνιμης κατάστασης.....	64
4.6. Πολλαπλότητα λύσεων του πεδίου ροής.....	66

4.6.1.	Περιοχές πολλαπλότητας λύσεων .....	71
4.6.2.	Περιοχή πολλαπλότητας (a): .....	71
4.6.3.	Περιοχή πολλαπλότητας (b): .....	73
4.6.4.	Περιοχή πολλαπλότητας (c): .....	75
4.7.	Κλάδοι λύσεων .....	77
4.8.	Μεταβολή της περιόδου των λύσεων του πεδίου ροής .....	80
<b>5.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>85</b>
<b>6.</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>88</b>
<b>7.</b>	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α .....</b>	<b>93</b>
<b>8.</b>	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β .....</b>	<b>96</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι διεργασίες χημικής απόθεσης από ατμό χρησιμοποιούνται ευρέως στην σύγχρονη βιομηχανία, με κύριες εφαρμογές στην παραγωγή ημιαγώγιμων υλικών, στο πεδίο της παραγωγής προϊόντων της οπτικής και της μικροηλεκτρονική. Στόχος των διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό είναι η ανάπτυξη λεπτών φιλμ (υμενίων), των οποίων τα κύρια ποιοτικά χαρακτηριστικά είναι η ομοιομορφία πάχους του παραγόμενου υμενίου και η καθαρότητα της σύστασης του προϊόντος.

Για την επίτευξη των στόχων αυτών, απαιτείται η εις βάθος κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα σε μια τέτοια διεργασία και των μηχανισμών τους. Σημειώνεται ότι η επίτευξη ομοιομορφίας (πάχους) του παραγόμενου υμενίου επηρεάζεται σημαντικά από τη ροή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Τα τελευταία χρόνια η υπολογιστική διερεύνηση των διεργασιών αυτών, και η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας τους στην ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου, γίνεται με τη βοήθεια λογισμικού υπολογιστικών φαινομένων μεταφοράς, τα οποία προσομοιώνουν ρεαλιστικά προβλήματα φυσικών και χημικών διεργασιών.

Στα διάφορα είδη λογισμικού χρησιμοποιούνται κώδικες και υπολογιστικές μέθοδοι που έχουν εξελιχθεί αρκετά ώστε να μπορούν να επιλύσουν τα περισσότερα προβλήματα. Πολλές φορές όμως, χρειάζεται η σύζευξή τους με βοηθητικούς εξωτερικούς κώδικες, για να ανιχνεύσουν πληροφορίες και αποτελέσματα που δεν μπορούν να αποδώσουν μόνοι τους, όπως είναι η πολλαπλότητα λύσεων, ή η ανίχνευση ασταθών λύσεων του προβλήματος.

Στην παρούσα εργασία, έγινε μια υπολογιστική μελέτη σε έναν εμπορικό αντιδραστήρα χημικής απόθεσης από ατμό, χρησιμοποιώντας το λογισμικό υπολογιστικής ρευστομηχανικής ANSYS -Fluent. Στόχος της διερεύνησης ήταν η ανίχνευση των διάφορων μορφών του πεδίου ροής στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, οι οποίες οδηγούν σε διαφορετικά αποτελέσματα στο παραγόμενο προϊόν. Τέλος, διενεργήθηκε υπολογιστική μελέτη για την ύπαρξη πολλαπλότητας λύσεων, δηλαδή πεδίων ροής, για ένα εύρος παραμετρικών τιμών. Η μελέτη αυτή έγινε με τη σύζευξη εξωτερικών συναρτήσεων στον κώδικα του Fluent.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, οδήγησαν στην κατηγοριοποίηση τριών μορφών λύσεων του πεδίου ροής, κάθε μία από τις οποίες ασκεί διαφορετική επίδραση στην ομοιομορφία του προϊόντος της διεργασίας. Η φύση των λύσεων που προέκυψαν από τους υπολογισμούς ποικίλει, τόσο σε σχέση με το πεδίο ροής στο οποίο οδηγούν, όσο και με τη δυναμική τους συμπεριφορά, δηλαδή τη μεταβολή τους ως προς το χρόνο. Έτσι, προκύπτουν λύσεις μόνιμης κατάστασης, αλλά και λύσεις περιοδικά μεταβαλλόμενες ως προς το χρόνο, ανάλογα με τις τιμές των παραμέτρων της διεργασίας.

Τέλος, η διερεύνηση επιβεβαίωσε την ύπαρξη πολλαπλότητας λύσεων, για ένα εύρος των παραμετρικών τιμών. Συγκεκριμένα, εντοπίστηκαν δύο ευσταθείς κλάδοι λύσεων. Συνεπώς, για την ίδια τιμή παραμέτρων, ο αντιδραστήρας μπορεί να λειτουργήσει σε δύο διαφορετικές καταστάσεις σε καθενιά από τις οποίες μπορεί να οδηγηθεί με την επιβολή κατάλληλης διαταραχής πεπερασμένης ενίσχυσης.

## **ABSTRACT**

Chemical vapor deposition processes are widely used in the industry, with major applications in the development of semiconductor materials, used in the field of optics and microelectronics. The aim of chemical vapor deposition processes is the development of thin films, whose main characteristics are the thickness uniformity and composition purity of the produced film.

To achieve these objectives, an in-depth understanding of the transport phenomena and the mechanisms taking place in such a process is required. The flow regimes developed in the reactor, resulting from the effect of these phenomena, play a significant role for the deposition rate and thickness uniformity.

In recent years, computational analysis with Computational Fluid Dynamics (CFD) software is used extensively, to determine the effect of various operating parameters on the uniformity of the produced film. The CFD codes and computational methods used have evolved enough to be able to solve efficiently most industrial scale, complex problems. However, these codes often require the conjugation with external codes developed by the user in order to obtain results that the code cannot compute itself, such as unstable solutions or the detection of solution multiplicity .

In this thesis, a computational study is performed of a commercial chemical vapor deposition reactor, using the CFD ANSYS Fluent software. The aim of the investigation is to determine the different forms of flow fields and regimes in the reactor, which result in differences in product uniformity. Finally, a second computational study was performed to investigate the existence of solution multiplicity for the flow field, for a range of parameter values. This study required the conjugation of external functions in the Fluent code.

Results obtained from this study led to the classification of three types of flow field solutions. The different solutions that occurred from the calculations vary both in relation to the flow regime, as with their dynamic behavior. Thus, both steady-state and time periodic solutions are obtained, depending on the values of the process parameters.

Finally, the investigation confirmed the existence of multiple solutions for a range of parameter values. Specifically, two stable solution branches were identified. Thus, for the same operating conditions, the reactor can be led to two different flow field forms, by imposing a finite perturbation of a specific value to the system.



# **1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

## **1.1. Η διεργασία της απόθεσης**

Λεπτά υμένα ονομάζονται τα στρώματα υλικών των οποίων το πάχος ποικίλλει από τιμές μικρότερες του ενός νανόμετρου ( $d < 1 \text{ nm}$ ) έως και τιμές φτάνουν κάποιες εκατοντάδες μικρόμετρα[1]. Οι εφαρμογές των υμενίων είναι πάρα πολλές, από επιστρώσεις (coatings) σε εργαλεία και κινητήρες, μέχρι επιστρώσεις υλικών με διάφορες ηλεκτρικές ιδιότητες, για την χρησιμοποίησή τους σε εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής. Ο πιο διαδεδομένος και αποτελεσματικός τρόπος στην βιομηχανία για τις επιστρώσεις αυτές, είναι μέσω των διεργασιών απόθεσης από ατμό[3].

Στις διεργασίες απόθεσης από ατμό (vapor deposition processes), ένα χημικό συστατικό, το οποίο φέρεται από ένα αέριο, αποτίθεται πάνω σε επιφάνεια συγκεκριμένου υποστρώματος, με σκοπό τον σχηματισμό λεπτού υμενίου μέσω χημικής αντίδρασης (Χημική απόθεση από ατμό-Chemical vapor deposition) ή φυσικής απόθεσης (Φυσική απόθεση από ατμό- Physical vapor deposition)[4],[5]. Οι διεργασίες απόθεσης από ατμό χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά για τη σύνθεση ενός μεγάλου εύρους υλικών, και έχει εξελιχθεί αρκετά και έχει καθιερωθεί σε διάφορους τομείς της βιομηχανικής παραγωγής, όπως είναι η βιομηχανία ημιαγωγών, η κεραμική και η μικροηλεκτρονική, η επικάλυψη οπτικών ινών καθώς και διάφορες αντιδιαβρωτικές εφαρμογές, εξαιτίας της εύκολης μεταβολής και προσαρμογής των συνθηκών παραγωγής των υμενίων στις εκάστοτε απαιτήσεις της βιομηχανίας. Έτσι είναι δυνατό να παραχθούν ομοιόμορφες επικαλύψεις χαμηλού πορώδους ακόμα και σε επιφάνειες με μεγάλη ανομοιομορφία και περίπλοκο σχήμα [6],[7].

Με τις μεθόδους απόθεσης είναι δυνατό να παραχθούν υμένα από τα περισσότερα μέταλλα, καθώς και από άλλα στοιχεία (πχ άνθρακας, πυρίτιο) και ενώσεις (πχ καρβίδια, νιτρίδια, οξειδία). Κάποιες από τις βιομηχανικές εφαρμογές της χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ) εμφανίζονται στα ακόλουθα βιομηχανικά προϊόντα[6],[7]:

- Στρώματα επικάλυψης για προηγμένα ολοκληρωμένα κυκλώματα ημιαγωγών νιτριδίου-τιτανίου που αποτίθενται μέσω οργανομεταλλικής χημικής απόθεσης (Metalorganic Chemical Vapor Deposition ή MOCVD).
- Αδαμαντοειδή επιστρώματα άνθρακα (DLC) τα οποία παράγονται από ΧΑΑ σε περιβάλλον πλάσματος και παρουσιάζουν βελτιωμένη αντοχή ενάντια στην φθορά.
- Υμένια καρβιδίου-τιτανίου και νιτριδίου-τιτανίου για εργαλεία καρβιδίου που υπερτερούν των χωρίς επίστρωση εργαλείων και καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μερίδιο της αγοράς.
- Ιρίδιο που αποτίθεται μέσω της οργανομεταλλικής ΧΑΑ και το οποίο έχει παρουσιάσει εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση μικρών ακροφυσίων των πυραύλων σε θερμοκρασίες μέχρι 2000°C.
- Επιμετάλλωση ημιαγωγών με χαλκό ο οποίος αποτίθεται μέσω της οργανομεταλλικής ΧΑΑ. Η μέθοδος ΧΑΑ είναι η σημαντικότερη διαδικασία για την παραγωγή συγκεκριμένων τμημάτων των ημιαγωγών.
- Πυρολυτικές χοάνες βόριο-νιτριδίου που παράγονται από ΧΑΑ, οι οποίες χρησιμοποιούνται εκτενώς στην ηλεκτρονική βιομηχανία.
- Ίνες βορίου-νιτριδίου οι οποίες είναι εξαιρετικά δύσκαμπτες και ισχυρές και χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση στα δομικά συστατικά των αεροδιαστημικών λεωφορείων .
- Προϊόντα μικροηλεκτρονικής που αποτελούνται από πολύ λεπτές στρώσεις ημιαγωγών και διηλεκτρικών παράγονται κατά κύριο λόγο με διεργασίες ΧΑ

Ο τύπος του αναπτυσσόμενου υμενίου και οι απαραίτητες συνθήκες για την διεργασία της απόθεσης, κατηγοριοποιούν την όλη διεργασία παραγωγής του υμενίου. Μερικά παραδείγματα είναι η ανάπτυξη υμενίου Si από  $\text{Si}_4\text{-xCl}_x$  ή  $\text{SiH}_4$ , η ανάπτυξη GaAs από  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  και  $\text{AsH}_3$  και η ανάπτυξη InP από  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  και  $\text{PH}_3$  [8]. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης παρέχεται από την άμεση θέρμανση του δισκίου (Thermally activated CVD) ή από φωτόνια μέσω laser ή από υπεριώδεις ακτινοβολίες ή από ενεργά ηλεκτρόνια σε πλάσμα.

Οι παραπάνω διεργασίες, ανάλογα με τον τρόπο θέρμανσης του υποστρώματος, καλούνται ΧΑΑ (CVD), φωτονιακά (laser) υποβοηθούμενη ΧΑΑ (photon (laser) assisted CVD-LCVD) και ΧΑΑ υποβοηθούμενη από πλάσμα ( plasma enhanced CVD-LPCVD). Επιπλέον, αν η διεργασία πραγματοποιείται σε χαμηλή πίεση- περίπου 0.001 atm- ονομάζεται χαμηλής πίεσης ΧΑΑ (Low-pressure CVD / LPCVD) ενώ εάν πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση, ατμοσφαιρικής πίεσης ΧΑΑ (Atmospheric Pressure CVD/APCVD)[1].

Οι διεργασίες φυσικής απόθεσης χρησιμοποιούν ενέργεια για να προκαλέσουν την εξάχνωση μιας πηγής στερεού ώστε αυτό να αποτεθεί σε συνθήκες χαμηλών πιέσεων στην επιθυμητή επιφάνεια. Ο τρόπος με τον οποίο προσφέρεται αυτή η ενέργεια κατηγοριοποιεί τις διεργασίες φυσικής απόθεσης. Κάποιες από αυτές είναι η απόθεση καθοδικού τόξου (Cathodic Arc Deposition), η απόθεση μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (Electron beam Physical Vapor Deposition), και η απόθεση μέσω καθοδικής διασκόρπισης (sputter deposition).

Τέλος, κατηγοριοποίηση στις διεργασίες απόθεσης γίνεται από τα αντιδρώντα, όπως στην περίπτωση της οργανομεταλλικής ΧΑΑ ή από τα χαρακτηριστικά της διάταξης, όπως η θερμοκρασία των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα (hot/cold wall CVD) ή περιστροφή του δίσκου του υποστρώματος (Rotating Disk CVD).

Η απόθεση και ανάπτυξη του υμενίου πραγματοποιείται σε υποστρώματα (δισκία, wafers) που συχνά είναι λείες επιφάνειες. Τα υμένια που παράγονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πρέπει να έχουν ελεγχόμενες ιδιότητες. Οι βασικότερες ιδιότητες είναι το πάχος, η ομοιομορφία, η μορφολογία της επιφάνειας και η σύσταση. Το εύρος των αποδεκτών ορίων των παραπάνω ιδιοτήτων ποικίλει ανάλογα με το είδος της διεργασίας και το υλικό, καθώς και από την λειτουργία που πρόκειται να εκτελέσει στο υπό παραγωγή προϊόν το υμένιο[1],[2].

## **1.2. Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της ΧΑΑ**

Η χημική απόθεση από ατμό έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, που την καθιστούν την καταλληλότερη διεργασία για την σύνθεση λεπών υμενίων .

Αυτά τα πλεονεκτήματα μπορούν να συνοψιστούν ως εξής[9]:

Δεν περιορίζεται σε απόθεση «οπτικής επαφής» που είναι ένα γενικό χαρακτηριστικό της επιμετάλλωσης, της εξάτμισης και άλλων διαδικασιών φυσικής απόθεσης από ατμό (PVD). Οι βαθιές κοιλότητες, οι τρύπες, και άλλες δύσκολες τρισδιάστατες διαμορφώσεις μπορούν συνήθως να επικαλυφθούν με σχετική ευκολία.

Το ποσοστό απόθεσης είναι υψηλό και τα παχιά υμένια μπορούν να ληφθούν εύκολα (σε μερικές περιπτώσεις το πάχος φτάνει και σε μονάδες cm), η διαδικασία είναι γενικά ανταγωνιστική και πολλές φορές περισσότερο οικονομική από τις διαδικασίες PVD.

Ο εξοπλισμός της ΧΑΑ δεν απαιτεί υπερβολικές συνθήκες κενού και μπορεί γενικά να προσαρμοστεί σε πολλές παραλλαγές. Η ευελιξία της είναι τέτοια που επιτρέπει πολλές αλλαγές στη σύνθεση κατά τη διάρκεια της απόθεσης και η συναπόθεση των στοιχείων ή των ενώσεων επιτυγχάνεται εύκολα.

Εντούτοις η ΧΑΑ δεν είναι η μόνη μέθοδος απόθεσης υμενίων. Έχει διάφορα μειονεκτήματα, με πιο σημαντικό απ' όλα ότι στις θερμοκρασίες όπου η μέθοδος είναι ευπροσάρμοστη, δηλαδή σε θερμοκρασίες απο 600 °C και πάνω, πολλά υποστρώματα δεν είναι θερμικά σταθερά. Ωστόσο η ανάπτυξη του CVD σε περιβάλλον πλάσματος και της οργανομεταλλικής ΧΑΑ αντιμετωπίζει μερικώς αυτό το πρόβλημα[9]. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι η απαίτηση σε πρόδρομες ενώσεις (χημικές ενώσεις μέσω των οποίων πραγματοποιείται η απόθεση) και σε συνδυασμό με την υψηλή πίεση ατμών τις καθιστά συχνά επικίνδυνες και ενδεχομένως τοξικές. Τέλος, τα υποπροϊόντα των αντιδράσεων αυτών είναι επίσης τοξικά και διαβρωτικά και η εξουδετέρωση τους δαπανηρή.

### **1.3. Αρχή της διεργασίας ΧΑΑ**

Χημική απόθεση από ατμό (CVD) είναι η διεργασία κατά την οποία αποτίθενται λεπτά στερεά υμένα πάνω σε υποστρώματα, μέσω χημικών αντιδράσεων ενώσεων που βρίσκονται στην αέρια φάση. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιούνται τέτοιου είδους διεργασίες είναι πολύ υψηλές και μπορεί να φτάνουν και τους 1000°C.

Η ύπαρξη χημικών αντιδράσεων είναι που διαφοροποιεί τη διεργασία από τη φυσική απόθεση από ατμό (PVD), όπως είναι η διαδικασία της εξάτμισης ή της εξάχνωσης. Με άλλα λόγια η ΧΑΑ είναι μία γενική ονομασία ενός λεπτού στερεού υμενίου πάνω σε κάποιο υπόστρωμα.

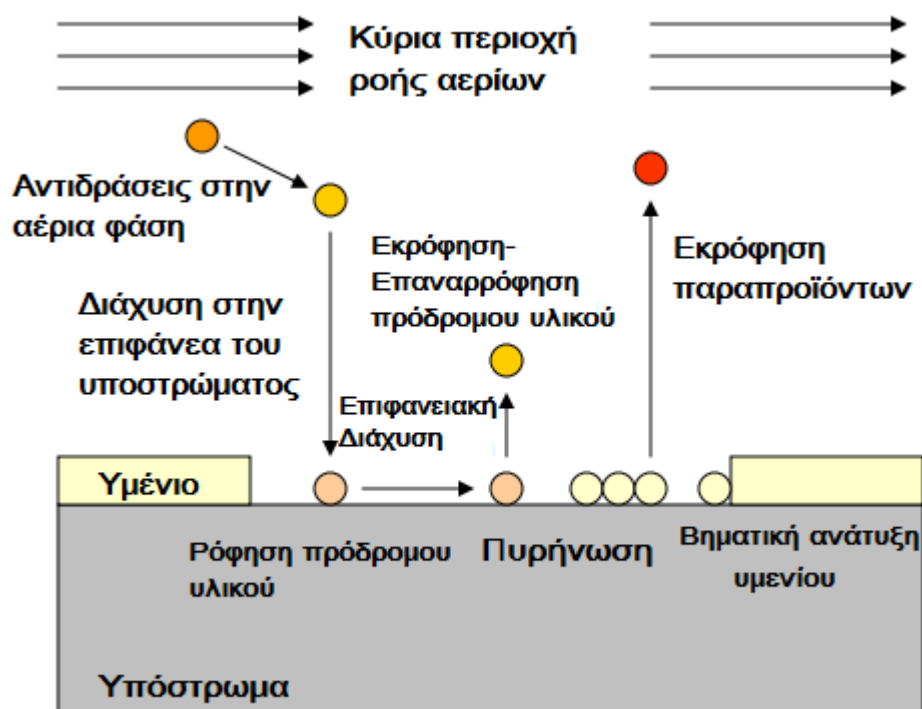
Σε μια διεργασία ΧΑΑ, ένα μίγμα αερίων, αποτελούμενο από αδρανή αέρια τα οποία ονομάζονται φέροντα αέρια (carrier gas mixture), εμπλουτίζεται με φορέα του προς απόθεση χημικού συστατικού (πρόδρομο υλικό, precursors). Το εμπλουτισμένο μίγμα εγχέεται πάνω στην επιφάνεια ενός υποστρώματος (substrate), όπου γίνεται η αντίδραση. Λεπτά υμένα μετάλλων, ημιαγωγών, μονωτών και επικαλύψεων αποτίθενται στα υποστρώματα τα οποία βρίσκονται πάνω σε στερεά δισκία[1]. Τα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται το υμένιο μεταφέρονται από την αέρια φάση στην στερεή επιφάνεια, στην οποία μέσω αντίδρασης γίνεται ο σχηματισμός του υμενίου, χωρίς όμως αυτό να αποκλείει την πραγματοποίηση αντιδράσεων και στην αέρια φάση. Η συνολική διεργασία μπορεί να περιλαμβάνει περίπλοκους μηχανισμούς κινητικής, σε συνδυασμό με σύνθετα φαινόμενα μεταφοράς.

Τα κύρια στάδια με τα οποία μπορεί να περιγραφεί μια διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό έχουν αναπτυχθεί στην βιβλιογραφία [1] , και παρουσιάζονται σχηματικά στο σχήμα 1.1.

Τα στάδια αυτά αναφέρονται παρακάτω και διενεργούνται με την σειρά που παρουσιάζονται:

- Μεταφορά μάζας αντιδρώντων που βρίσκονται στην αέρια φάση κοντά στο υπόστρωμα.
- Αντιδράσεις στην αέρια φάση

- Διάχυση των αντιδρώντων ουσιών μέσω του οριακού στρώματος στην επιφάνεια του υποστρώματος ή ομογενείς χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό ενδιαμέσων.
- Απορρόφηση των αντιδρώντων ειδών ή των ενδιαμέσων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- Επιφανειακή διάχυση, ετερογενείς αντιδράσεις, εγκλεισμός επικαλυμένων ατόμων στην αναπτυσσόμενη επιφάνεια (σχηματισμός του υμενίου) και σχηματισμός των παραπροϊόντων της αντίδρασης.
- Εκρόφηση των παραπροϊόντων από την επιφάνεια.
- Διάχυση των παραπροϊόντων στον κύριο όγκο του αερίου.
- Επιπλέον αντιδράσεις στην αέρια φάση
- Μεταφορά των αερίων παραπροϊόντων και του υπόλοιπου αερίου μίγματος μακριά από την επιφάνεια του υποστρώματος.



Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας της χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ)

Τα μόρια του προδρόμου υλικού μεταφέρονται μέσω διάχυσης από την αέρια φάση και την κύρια περιοχή ροής του μίγματος αερίων, μέσα από το οριακό στρώμα, στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ο ρυθμός διάχυσης εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες του προδρόμου υλικού και του υποστρώματος, καθώς και από τις συνθήκες της διεργασίας και τις συγκεντρώσεις του αερίου μίγματος, ενώ το πάχος των οριακών στρωμάτων είναι συνέπεια της δυναμικής του ρευστού μίγματος, ως ρευστό που ρέει πάνω από πλάκα[3].

Στο οριακό στρώμα που ορίζει την διεπιφάνεια του αερίου μίγματος και της επιφάνειας του υποστρώματος, η ταχύτητα των σωματιδίων προς την κατεύθυνση της ροής του κύριου όγκου του αερίου μίγματος είναι σημαντικά μικρότερη. Επίσης διαφέρει και η συγκέντρωση των συστατικών μέσα στο οριακό στρώμα[3]. Στις περισσότερες περιπτώσεις λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις στην αέρια φάση, που καθιστούν το μίγμα πιο δραστικό, ή λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις που αποδομούν το πρόδρομο υλικό στα επιθυμητά για την διεργασία, πιο δραστικά κομμάτια του[13].

Η ενέργεια για τις αντιδράσεις αυτές μπορεί να προέλθει από πολλές εξωτερικές πηγές. Τα επιθυμητά κομμάτια αυτά είναι συνήθως απλά μοριακά κλάσματα του προδρόμου υλικού, τα οποία είναι δραστικότερα και συνεπώς καταλληλότερα για την διεργασία, ή αν η πηγή ενέργειας είναι διεργασία που χρησιμοποιεί πλάσμα τα κομμάτια αυτά μπορεί να είναι ιόντα ή χημικές ρίζες[13].

Η διεξαγωγή των διεργασιών ΧΑΑ σε συνθήκες χαμηλών πιέσεων και υψηλών θερμοκρασιών, επιτρέπει σε πολύ δραστικές χημικές ομάδες να παραμένουν σε αυτήν την κατάσταση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από ότι σε διαφορετικό περιβάλλον. Σε διεργασίες ΧΑΑ που χρησιμοποιούν πλάσμα (PECVD), οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων αλλά και οι συγκρούσεις μεταξύ των ιόντων και των μορίων του πρόδρομου υλικού, επιτρέπουν την πραγματοποίηση αντιδράσεων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες[3]. Έτσι, ανάλογα με την σημαντικότητα που απαιτείται να έχουν τα ιόντα του πλάσματος στον σχηματισμό υμενίου σε σχέση με τις χημικές ρίζες του πρόδρομου υλικού ρυθμίζεται και η απόσταση ανάμεσα στην περιοχή του πλάσματος και του υποστρώματος[12],[14]. Για τον σχηματισμό του υμενίου, θεωρείται ότι οι επιθυμητές αντιδράσεις στις διεργασίες ΧΑΑ πραγματοποιούνται μέσα στο οριακό στρώμα ή στην επιφάνεια του υποστρώματος.

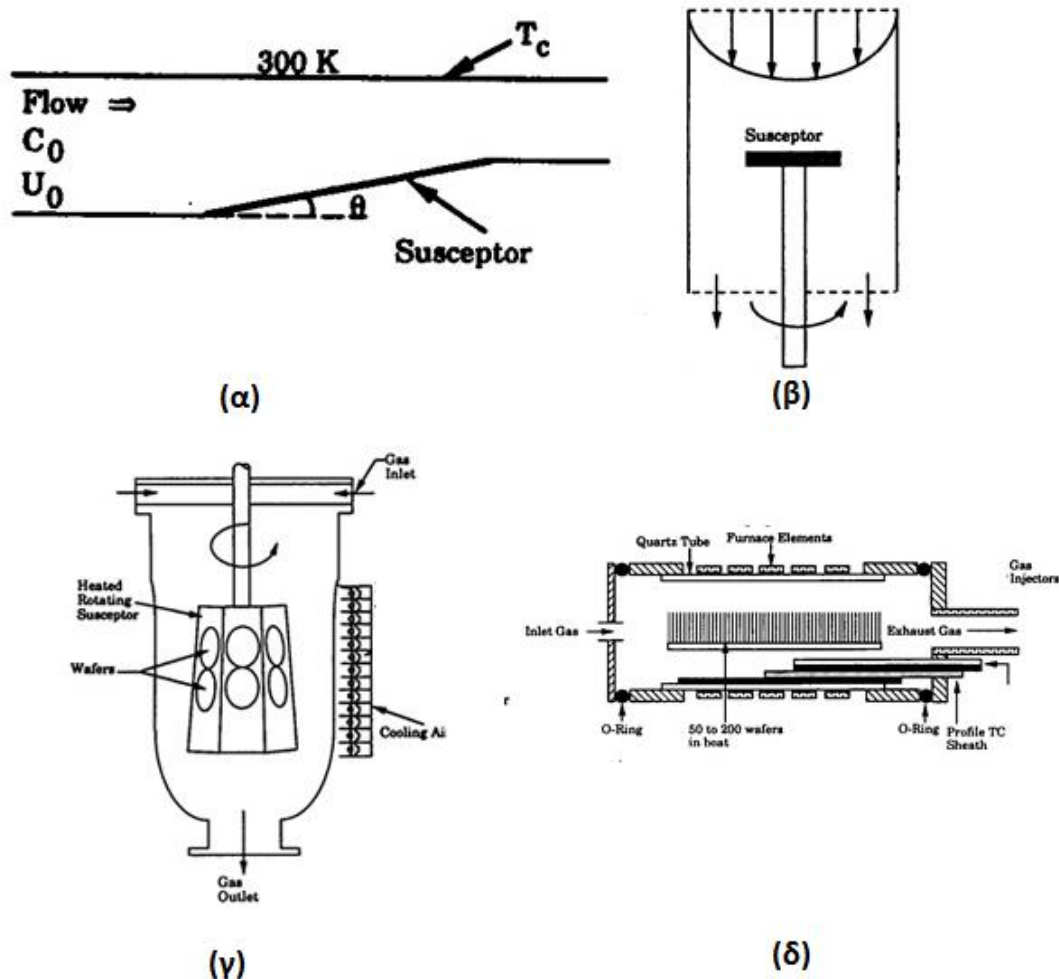
Όταν το πρόδρομο υλικό φτάνει στην επιφάνεια του υποστρώματος, λαμβάνει χώρα η ρόφηση του προδρόμου υλικού, που εξαρτάται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού ή του κλάσματός του που οδηγείται προς αντίδραση. Θεωρείται ότι όλα τα μόρια ή κλάσματα του προδρόμου υλικού υφίστανται φυσική ρόφηση για κάποιο χρονικό διάστημα. Τα πιο δραστικά κλάσματα που υφίστανται ρόφηση αντιδρούν αμέσως, παράγοντας έτσι το επιθυμητό προϊόν σε μορφή λεπτού στρώματος-υμενίου πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Τα λιγότερο δραστικά κλάσματα υφίστανται εκρόφηση, λόγω της πτητικότητάς τους, της συνήθως υψηλής θερμοκρασίας του υποστρώματος και της χαμηλής πίεσης, πριν προλάβουν να αντιδράσουν. Τα κλάσματα αυτά βρίσκονται μέσα στο οριακό στρώμα, όπου υφίστανται επαναρρόφηση, οπότε και τελικά αντιδρούν με το υπόστρωμα[13],[14].

Τα μόρια ή κλάσματα που πρόκειται να υποστούν ρόφηση, μπορούν να μετακινηθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω επιφανειακής διάχυσης, η οποία αποτελεί από τα πιο σημαντικά φαινόμενα μεταφοράς για την επιταξιακή απόθεση ενός ομοιόμορφου υμενίου. Μέσω της επιφανειακής διάχυσης τα κλάσματα οδηγούνται ώστε να καταλαμβάνουν όλη την επιφάνεια ώστε να υποστούν ρόφηση, να αντιδράσουν και να παράξουν το επιθυμητό υμένιο πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος[3].

Έτσι, ενώ η απόθεση και συνεπώς η ανάπτυξη του υμενίου μπορεί να διαφέρει από σημείο σε σημείο, σε δεδομένη χρονική στιγμή, συνολικά μετά από μεγαλύτερο χρονικό διάστημα έχουμε την ανάπτυξη ομοιόμορφου υμενίου με ανομοιομορφία ίση ή ακόμα και μικρότερη από αυτήν του υποστρώματος. Τέλος, αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση, τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, ως πτητικά και λόγω των συνθηκών χαμηλής πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας, υφίστανται εκρόφηση. Σε αντίθεση με τα δραστικά κλάσματα, τα παραπροϊόντα δεν αντιδρούν περαιτέρω στο οριακό στρώμα, ούτε επαναρροφούνται από το υπόστρωμα. Τα παραπροϊόντα οδηγούνται μέσω διάχυσης μέσα στο οριακό στρώμα, και επιστρέφουν στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα, όπου μέσω συναγωγής μεταφέρονται από τον κύριο όγκο των αερίων μακριά από την επιφάνεια του υποστρώματος[3],[13].



Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία ΧΑΑ αποτελούνται από τέσσερα κύρια μέρη: από τον κεντρικό αντιδραστήρα, από το σύστημα εισόδου του αντιδραστήρα, από την πηγή θέρμανσης και το σύστημα εξαγωγής αερίων. Ένα πλήθος αντιδραστήρων έχει αναπτυχθεί για την παραγωγή διαφορετικών ιδιοτήτων υμενίων[2],[31]. Κάποιοι από αυτούς τους αντιδραστήρες, με βάση τον σχεδιασμό τους και τα χαρακτηριστικά της ροής του αερίου μίγματος σε αυτούς, παρουσιάζονται στο σχήμα 1.2.

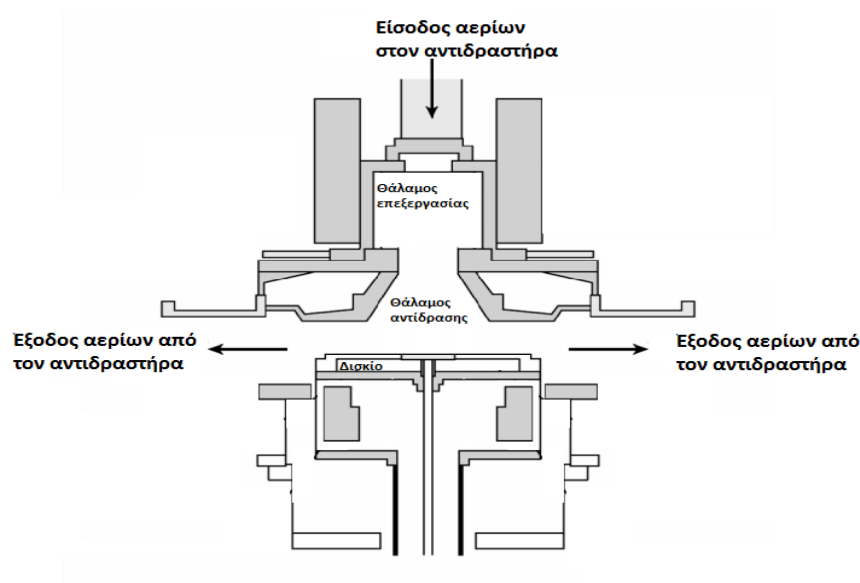


Σχήμα 1.2 Κατηγορίες τύπου αντιδραστήρα ΧΑΑ με βάση τον σχεδιασμό: α) Οριζόντιος αντιδραστήρας , β) Κατακόρυφος αντιδραστήρας , γ) Αντιδραστήρας τύπου βαρελιού (Barrel reactor) , δ) Σωληνοειδής αντιδραστήρας πολλαπλών δισκίων

Στην Εικόνα 1.3 απεικονίζεται ένας από τους κυριότερους αντιδραστήρες ΧΑΑ, ο αξονοσυμμετρικός κατακόρυφος αντιδραστήρας. Ο αντιδραστήρας αυτός χρησιμοποιείται ευρέως στις έρευνες των διεργασιών ΧΑΑ και κυρίως για την παραγωγή σύνθετων ημιαγωγών και μικρο - ηλεκτρονικών που η βάση τους είναι

το πυρίτιο (Si)[2]. Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις η περιστροφή του υποστρώματος απόθεση ευνοεί την ομοιομορφία του πάχους του υμενίου. Σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα το μίγμα των αερίων εισέρχεται από το πάνω μέρος του αντιδραστήρα σε έναν θάλαμο προεπεξεργασίας όπου γίνονται οι τυχόν διεργασίες που υποβοηθούν το μίγμα να γίνει πιο δραστικό, όπως οι διεργασίες υποβοηθούμενες με πλάσμα (PECVD) ή θέρμανση του αέριου μίγματος με εξωτερική πηγή θέρμανσης. Ύστερα, το μίγμα εισέρχεται στον θάλαμο αντίδρασης, όπου βρίσκεται και το δισκίο πάνω στον οποίο βρίσκεται το υπόστρωμα. Η διεύθυνση της ροής του κύριου όγκου του αέριου μίγματος είναι κάθετη προς την επιφάνεια του υποστρώματος, όπως υποδεικνύει και η ονομασία του τύπου του αντιδραστήρα.

Με την διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω γίνεται η απόθεση και ανάπτυξη του υμενίου και το υπόλοιπο μίγμα αερίων που δεν αντέδρασε, μαζί με τα παραπροϊόντα σε αέρια φάση εξέρχονται από το εσωτερικό του αντιδραστήρα.

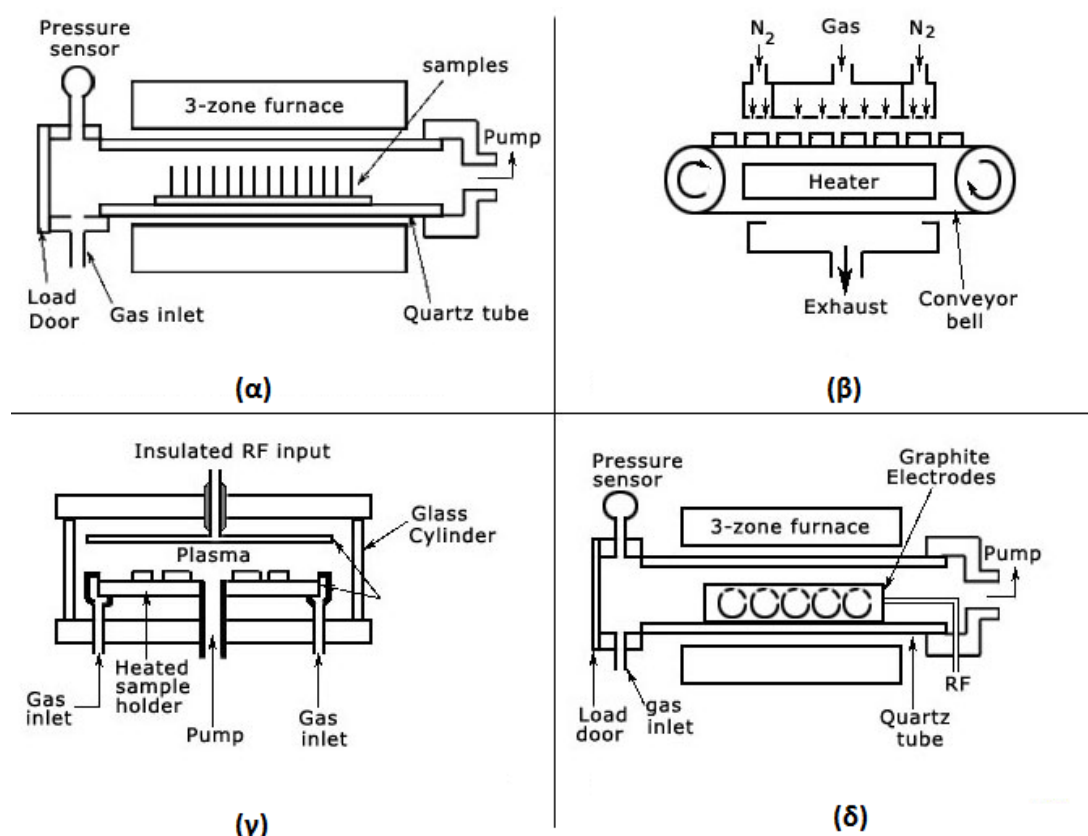


Σχήμα 1.3 Ο αξονοσυμμετρικός κατακόρυφος αντιδραστήρας ΧΑΑ.

Σε όλες τις περιπτώσεις αντιδραστήρων τα εξωτερικά τοιχώματα των αντιδραστήρων είναι υπό ψύξη ή θέρμανση. Η ψύξη αποτρέπει την απόθεση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, και εμποδίζει τη αντίδραση στην αέρια φάση στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα, όταν αυτή είναι ανεπιθύμητη. Απο την άλλη, η

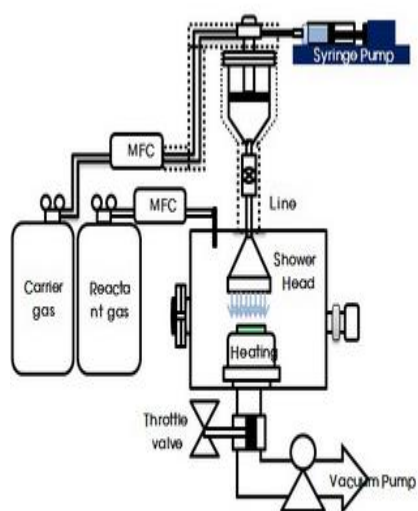
θέρμανση των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα αποτρέπει τη δημιουργία θερμοκρασιακών βαθμίδων που δημιουργούνται λόγω της θερμοκρασιακής διαφοράς του θερμαινόμενου υποστρώματος και της σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα και αέριου μίγματος που εισέρχεται σε αυτόν[2],[18],[31]. Η δημιουργία θερμοκρασιακών βαθμίδων οδηγεί σε μεταφορά θερμότητας μέσα στον αντιδραστήρα, και σε τοπικές διαφορές πυκνότητας στον αντιδραστήρα, που με τη σειρά τους αποτελούν δυναμικό για την μεταφορά μάζας χημικών συστατικών. Έτσι δημιουργούνται δευτερεύουσες ροές, αναπτυσσόμενες λόγω φυσικής συναγωγής (δυνάμεις άνωσης).

Οι παραπάνω αντιδραστήρες λειτουργούν υπό χαμηλή έως ατμοσφαιρική πίεση. Χαμηλής πίεσης αντιδραστήρες έχουν το πλεονέκτημα μεγάλων συντελεστών διάχυσης και απλών πεδίων ροής[18],[31]. Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζονται διάφοροι τύποι αντιδραστήρα κατηγοριοποιημένοι με βάση τις συνθήκες υπο τις οποίες χρησιμοποιούνται.



Σχήμα 1.4 Διάφοροι τύποι αντιδραστήρα XAA α) Αντιδραστήρας χαμηλής πίεσης-θερμών τοιχωμάτων β) Συνεχής αντιδραστήρας ατμοσφαιρικής πίεσης γ) Αντιδραστήρας απόθεσης πλάσματος παράλληλων πλακών δ) Αντιδραστήρας απόθεσης πλάσματος θερμών τοιχωμάτων

Η συνολική διάταξη μιας μονάδας ΧΑΑ περιλαμβάνει και το σύστημα τροφοδοσίας και εξόδου του αντιδραστήρα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5



Σχήμα 1.5 Διάταξη πειραματικής μονάδας ΧΑΑ

#### **1.4. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας**

Τα τελευταία χρόνια, η σε βάθος κατανόηση των μηχανισμών των φυσικοχημικών φαινομένων και ειδικότερα των φαινομένων μεταφοράς ορμής, μάζας και θερμότητας, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη μαθηματικών εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα αυτά με μεγάλη ακρίβεια.

Η εξέλιξη της μαθηματικής μοντελοποίησης φυσικών και χημικών διεργασιών, σε συνδυασμό με την εξέλιξη των τεχνικών επίλυσης μαθηματικών προβλημάτων συστημάτων διαφορικών εξισώσεων, γραμμικών και μη, έχουν κάνει δυνατή την αριθμητική επίλυση των ρεαλιστικών προβλημάτων που προκύπτουν. Επίπρόσθετα, η εξέλιξη της υπολογιστικής ικανότητας των ηλεκτρονικών υπολογιστών, που επιτρέπουν την διεξαγωγή υπολογισμών σε σύντομο χρόνο και με μεγάλη εξοικονόμηση σε μνήμη και υπολογιστικούς πόρους, προσφέρουν μεγάλη εξοικονόμηση σε σχέση με την διενέργεια πειραμάτων. Τα παραπάνω έχουν οδηγήσει στην επικράτηση των υπολογιστικών μοντέλων και των προσομοιώσεων των υπό μελέτη διεργασιών, έναντι των πειραμάτων μελετών.

Οι εμπορικοί κώδικες υπολογιστικής ρευστομηχανικής, καταφέρνουν να προσομοιώσουν με μεγάλη ακρίβεια διεργασίες και οδηγούν σε αρκετά αξιόπιστα αποτελέσματα. Σε πολλά όμως προβλήματα, ένα σύστημα εξισώσεων και άρα μια προσομοιωμένη διεργασία, μπορεί να έχει περισσότερες από μια λύσεις, για τις ίδιες υπό διερεύνηση συνθήκες, των οποίων τη συνύπαρξη δεν μπορούν να ανιχνεύσουν οι εμπορικοί κώδικες υπολογιστικής ρευστομηχανικής. Αυτό οδηγεί σε εσφαλμένα συμπεράσματα, που μπορούν να οδηγήσουν με την σειρά τους σε μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων και των πειραματικών παρατηρήσεων, σε ρεαλιστικά προβλήματα.

Στην παρούσα εργασία, διερευνάται η πολλαπλότητα του χώρου λύσεων, καθώς και η μορφή του πεδίου ροής που αντιστοιχεί στις λύσεις αυτές, για διάφορες τιμές παραμέτρων λειτουργίας ενός αντιδραστήρα ΧΑΑ, μέσω της προσομοίωσης του αντιδραστήρα και της διεργασίας με τον υποβοηθημένο εμπορικό κώδικα υπολογιστικής ρευστομηχανικής ANSYS/Fluent. Για την διευκόλυνση της υπολογιστικής διαδικασίας και για εξοικονόμηση υπολογιστικών

πόρων τα μοντέλα χημείας της διεργασίας παραλείπονται καθιστώντας το πρόβλημα ένα τυπικό πρόβλημα υπολογιστικής ρευστομηχανικής.

## **2. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΧΑΑ**

### **2.1. Διαδικασία μοντελοποίησης διεργασιών ΧΑΑ**

Η διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό εμπλέκει την αλληλεπίδραση φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας, κινητικές χημικών αντιδράσεων, καθώς και άλλα φυσικοχημικά φαινόμενα. Οι λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα όπως η πίεση, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση των χημικών συστατικών, η παροχή εισόδου καθώς και η γεωμετρία του αντιδραστήρα καθορίζουν τα χαρακτηριστικά της διεργασίας της απόθεσης που λαμβάνει χώρα. Μέχρι πρόσφατα, ο σχεδιασμός αντιδραστήρων ΧΑΑ καθώς και η αριστοποίηση των αντίστοιχων διεργασιών πραγματοποιούνταν μέσω πειραμάτων και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων τους[19].

Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα που συσχετίζουν τα χαρακτηριστικά μιας διεργασίας ΧΑΑ με τις λειτουργικές συνθήκες της απόθεσης και τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα. Με αυτόν τον τρόπο έχει επιτευχθεί η δραματική μείωση του χρόνου και του κόστους που απαιτούνται για την αριστοποίηση μιας διεργασίας ΧΑΑ. Επιπλέον τα μαθηματικά μοντέλα παρέχουν βαθύτερη κατανόηση στα υποκείμενα φυσικοχημικά φαινόμενα της διεργασίας και προωθούν μια πιο συγκροτημένη και άρτια αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων.

Ένα μοντέλο για τις διεργασίες απόθεσης από ατμό πρέπει να απαρτίζεται από ένα σύνολο μαθηματικών εξισώσεων που να περιγράφει όλα τα σχετικά μακροσκοπικά και μικροσκοπικά φυσικοχημικά φαινόμενα που εξελίσσονται στον αντιδραστήρα και να τα συνδέει με τις μικροσκοπικές και μακροσκοπικές ιδιότητες του αποτιθέμενου υμενίου. Επίσης, το μοντέλο πρέπει να μπορεί να εφαρμοστεί για διαφορετικού τύπου διεργασίες και αντιδραστήρες ΧΑΑ. Επομένως, πρέπει να βασίζεται σε θεμελιώδεις αρχές και φυσικοχημικούς νόμους και όχι σε εμπειρικές συσχετίσεις.

Παρόλη την πρόοδο που έχει συντελεστεί προς αυτήν την κατεύθυνση, είναι πολύ δύσκολο παραχθεί κάποιο μοντέλο που να ενσωματώνει όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά, λόγω του εύρους των διαφορετικών φαινομένων που

εμφανίζονται και της ποικιλομορφίας των διεργασιών ΧΑΑ. Ωστόσο, αντιμετωπίζοντας το πρόβλημα της μοντελοποίησης της διεργασίας ΧΑΑ εξειδικευμένα, τα υπάρχοντα μοντέλα ΧΑΑ έχουν οδηγήσει σε μια αξιοσημείωτη βελτίωση της κατανόησης των μηχανισμών της ΧΑΑ, στην ανάδειξη των κυρίαρχων παραγόντων που επιδρούν στην διεργασία ΧΑΑ και τέλος στο σχεδιασμό καταλληλότερων διαμορφώσεων και γεωμετριών του αντιδραστήρα χημικής απόθεσης.

Τα σύγχρονα μοντέλα ΧΑΑ αποτελούνται από ένα σύνολο μερικών διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς ορμής, μάζας και ενέργειας μαζί με τις αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες. Το σύνολο αυτό συμπληρώνεται με διάφορα υπομοντέλα όπως

- Μοντέλο χημείας: Περιγράφει τις ομογενείς και ετερογενείς χημικές δράσεις, τους μηχανισμούς και την κινητική τους συναρτήσει των λειτουργικών παραμέτρων.
- Μοντέλο ιδιοτήτων μεταφοράς: Περιγράφει συντελεστές και παραμέτρους του αέριου μίγματος (π.χ. συντελεστές διάχυσης).
- Μοντέλο μεταφοράς θερμότητας: Περιγράφει τη μεταφορά θερμότητας μέσω αγωγής, συναγωγής και ακτινοβολίας μεταξύ του δισκίου απόθεσης, της πηγής θέρμανσης, των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, του περιβάλλοντος κ.λ.π.
- Μικροσκοπικό μοντέλο: Συσχετίζει μακροσκοπικές παραμέτρους που έχουν υπολογισθεί από τα παραπάνω υπομοντέλα με μικροσκοπικές ιδιότητες του υμενίου.

Τα μοντέλα ΧΑΑ τροφοδοτούνται με την γεωμετρία του αντιδραστήρα, τις λειτουργικές συνθήκες και διάφορες ιδιότητες των εμπλεκόμενων αέριων και στερεών συστατικών. Η επίλυση του μοντέλου οδηγεί στον καθορισμό του ρυθμού απόθεσης συναρτήσει της θέσης επάνω στο δισκίο, στο ρυθμό κατανάλωσης των αντιδρώντων και στη σύσταση του αποτιθέμενου υμενίου. Στο επίπεδο της μικροκλίμακας προβλέπεται η μορφολογία, η εκλεκτικότητα, μικροσκοπική ομοιομορφία απόθεσης σε δομές.



Στην παρούσα εργασία, γίνεται υπολογιστική μελέτη της μορφής του πεδίου ροής που αναπτύσσεται κατά τη διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό. Η μορφή του πεδίου ροής είναι αποτέλεσμα των φαινομένων μεταφοράς μάζας, ορμής και θερμότητας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό, η μελέτη γίνεται παραβλέποντας το χημικό και το μικροσκοπικό μοντέλο, για τη διευκόλυνση των υπολογισμών. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση του συστήματος παρουσιάζονται παρακάτω, και αφορούν τους μηχανισμούς των φαινομένων μεταφοράς μάζας, ορμής και ενέργειας.

## **2.2. Η μαθηματική διατύπωση του προβλήματος**

Οι θεμελιώδεις εξισώσεις που περιγράφουν τα φυσικά φαινόμενα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας, ορμής, ενέργειας και χημικών συστατικών[23],[25].

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το μαθηματικό μοντέλο το οποίο περιγράφει τα φαινόμενα που εξελίσσονται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας ΧΑΑ και τα οποία αποτελούνται από τα φαινόμενα μεταφοράς σε συνδυασμό με τους μηχανισμούς που περιγράφουν τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του δισκίου. Οι θεμελιώδεις εξισώσεις που περιγράφουν τα φυσικά φαινόμενα στη μακρο-κλίμακα είναι οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας, ορμής, ενέργειας και χημικών συστατικών. Στις [26,],[27] διατυπώνεται το σύστημα εξισώσεων σε μόνιμη κατάσταση και σε διανυσματική μορφή.

### **2.2.1. Γενική εξίσωση μεταφοράς**

Εν πρώτοις γίνεται αναφορά στη γενική εξίσωση διατήρησης των στοιχείων, που ισχύει για μεταφορά ορμής, ενέργειας, μάζας και οποιουδήποτε μεγέθους  $\phi$ . Η εξίσωση αυτή μπορεί να γραφεί ως [25]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla \cdot (\rho u\phi) = \nabla \cdot \Gamma_{\phi} \nabla \phi + S_{\phi} \quad (2.5.1)$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα,  $\phi$  το εκάστοτε μεταφερόμενο μέγεθος,  $\mathbf{u}$  η ταχύτητα,  $\Gamma\phi$  ο συντελεστής διάχυσης και  $S\phi$  ο όρος πηγής. Οι όροι που περιλαμβάνει η εξίσωση κατά σειρά εμφάνισης είναι ο μεταβατικός όρος, ο όρος συναγωγής, ο όρος διάχυσης και τέλος ο όρος πηγής ο οποίος περιλαμβάνει και επιπλέον συνεισφορές που δεν μπορούμε να τις κατατάξουμε στους προηγούμενους όρους

### **2.2.2 Εξισώσεις ορμής και συνέχειας**

Οι εξισώσεις ορμής και συνέχειας είναι τα βασικά εργαλεία για τον υπολογισμό της κατανομής της πίεσης και της ταχύτητας αντίστοιχα, στο πεδίο ροής.

Η εξίσωση συνέχειας

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2.5.2)$$

όπου  $\rho$  η πυκνότητα και  $\mathbf{u}$  το διάνυσμα της ταχύτητα του ρευστού.

η εξίσωση διατήρησης της ορμής

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot [\mu(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \mu \frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I}] + \rho \mathbf{g} \quad (2.5.3)$$

όπου  $\mu$  το δυναμικό ιξώδες,  $\mathbf{u}$  το διάνυσμα της ταχύτητα του ρευστού,  $\mathbf{I}$  ο μοναδιαίος τανυστής,  $P$  η πίεση και  $\mathbf{g}$  η επιτάχυνση της βαρύτητας. Η εξίσωση αυτή ισχύει μόνο για νευτωνικά ρευστά, καθώς για αυτά ο δυαδικός ιξώδους τάσης( $\boldsymbol{\tau}$ ):

$$\boldsymbol{\tau} = -P\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \mu \frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \quad (2.5.4)$$

Οι εξισώσεις αυτές επιλύονται αριθμητικά.

### **2.2.3 Εξίσωση ενέργειας**

Όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία στο πεδίο ροής, υπάρχει απαίτηση για την επίλυση της εξίσωσης ενέργειας ή μεταφοράς θερμότητας.

Η εξίσωση γράφεται:

$$C_p \frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + C_p \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i \cdot \frac{\nabla H_i}{M_i} \quad (2.5.5)$$

όπου  $C_p$  είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του μίγματος,  $\lambda$  η θερμική αγωγιμότητα,  $\mathbf{j}_i$  ο ρυθμός διάχυσης του χημικού συστατικού  $i$ ,  $H_i$  η ενθαλπία σχηματισμού του χημικού συστατικού  $i$ ,  $M_i$  το μοριακό βάρος του χημικού συστατικού  $i$ .

Οι τρεις παραπάνω εξισώσεις επιλύονται μαζί με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και έτσι υπολογίζεται και η κατανομή της θερμοκρασίας στο πεδίο ροής.

$$p_i = c_i RT \quad (2.5.6)$$

όπου  $p_i$  η πίεση του κάθε συστατικού  $i$ ,  $c_i$  η συγκέντρωση του κάθε συστατικού  $i$  και  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Έτσι σε ένα πρόβλημα ΧΑΑ είναι εφικτό να γίνεται έλεγχος και αποφυγή φαινομένων όπως η αντίδραση και η απόθεση υλικού στα πλευρικά τοιχώματα του αντιδραστήρα, η συμπύκνωση της προδρόμου ενώσεως πριν αντιδράσει με αποτέλεσμα την απόθεση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, οι μεγάλες θερμοκρασιακές βαθμίδες που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία δινών, ανωστικών φαινομένων τα οποία οδηγούν στον επηρεασμό του ρυθμού απόθεσης, του πάχους του αποτιθέμενου υμενίου και της ομοιομορφίας του.

### **2.2.4 Εξίσωση μεταφοράς και διατήρησης των χημικών συστατικών**

Στις διεργασίες ΧΑΑ όπου γίνεται η παραγωγή λεπτών υμενίων, μεγάλη σημασία έχει η μεταφορά των χημικών συστατικών που χρησιμοποιούνται και σε αυτή την παράγραφο γίνεται η ανάλυσή της. Σε διεργασίες όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες, είναι φυσικό να υποτεθεί ότι υπάρχουν αντιδράσεις τόσο στην αέρια φάση όσο και στην επιφάνεια των υποστρωμάτων. Για μελέτη των

χημικών φαινομένων καθώς και για την πραγματοποίηση υπολογισμών σε μια διεργασία CVD όπως του ρυθμού απόθεσης του υμενίου στο υπόστρωμα, ή του πάχους και της ομοιομορφίας του απαιτείται ώστε να είναι πλήρως γνωστή η κατανομή της συγκέντρωσης των συστατικών σε όλες τις περιοχές του αντιδραστήρα.

Η εξίσωση μεταφοράς και διατήρησης για το  $i$  αέριο συστατικό δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{\partial(\rho\varpi_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \varpi_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (2.5.7)$$

όπου  $\varpi_i$  το κλάσμα μάζας του συστατικού  $i$  για το οποίο ισχύει ότι  $\sum_{i=1}^N \varpi_i = 1$ , όπου  $N$  ο συνολικός αριθμός των συστατικών ενώ  $\mathbf{j}_i$  είναι ο ρυθμός διάχυσης του συστατικού  $i$ .

Σε προβλήματα χημικής απόθεσης από ατμό, έχουμε συνήθως πολυσυστατικά μίγματα. Σε τέτοια προβλήματα, ο ρυθμός διάχυσης υπολογίζεται από το μοντέλο πολυσυστατικής διάχυσης. Σε πολυσυστατικά μίγματα όμως, οι εξισώσεις που περιγράφουν τον ρυθμό διάχυσης για κάθε συστατικό, χρησιμοποιώντας τον νόμο του Fick, δεν μπορούν να εξαχθούν. Συνεπώς, χρησιμοποιείται ένα μοντέλο διάχυσης του τύπου Stefan-Maxwell, για να υπολογιστεί ο εκάστοτε ρυθμός διάχυσης. Οι εξισώσεις Stefan-Maxwell, για ιδανικά αέρια, είναι, για κάθε συστατικό  $i$  [25]:

$$\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{f_i f_k}{D_{ik}} \left( \frac{\mathbf{j}_k}{\rho_k} - \frac{\mathbf{j}_i}{\rho_i} \right) = \nabla f_i - \frac{\nabla T}{T} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{f_i f_k}{D_{ik}} \left( \frac{D_{T,k}}{\rho_k} - \frac{D_{T,i}}{\rho_i} \right) \quad (2.5.8)$$

Όπου  $f_i, f_k$ , τα μοριακά κλάσματα των συστατικών  $i, k$ , αντίστοιχα,  $D_{ij}$  ο συντελεστής διάχυσης κατά Stefan-Maxwell, και  $D_{T,i}, D_{T,k}$  οι συντελεστές θερμικής διάχυσης των συστατικών  $i, k$ , αντίστοιχα.

Ο ρυθμός διάχυσης  $\mathbf{j}_i$ , για το χημικό συστατικό  $i$ , δίνεται από τη σχέση :

$$\mathbf{j}_i = -\sum_{k=1}^{n-1} \rho D_{ik} \nabla \varpi_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (2.5.9)$$

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί έκφραση του νόμου του Fick, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση Soret, και έχει ισχύ όταν η σύσταση του μίγματος παραμένει σταθερή ή όταν ο συντελεστής  $D_{i,k}$  είναι ανεξάρτητος από αυτή. Ο προσδιορισμός του συντελεστή διάχυσης  $D_{ij}$ , πραγματοποιείται με την εξίσωση Charman-Enskog

$$D_{ij} = 0.00188 \frac{T^3 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0.5}}{P_{abs} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (2.5.10)$$

Όπου  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $M_i, M_j$  τα μοριακά βάρη των συστατικών  $i, j$ ,  $P_{abs}$  η απόλυτη πίεση,  $\sigma_{ij}$  η ενεργή διατομή συγκρούσεων και  $\Omega_D$  το ολοκλήρωμα σύγκρουσης.

Οι συντελεστές θερμικής διάχυσης  $D_T$  υπολογίζονται από τον Fluent μέσω της εμπειρικής σχέσης

$$D_{T,i} = -2.59 \cdot 10^{-7} T^{0.659} \left[ \frac{M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^n M_i^{0.511} f_i} - \varpi_i \right] \cdot \left[ \frac{\sum_{i=1}^n M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^n M_i^{0.489} f_i} \right] \quad (2.5.11)$$

που αποτελεί έκφραση του φαινομένου Soret (Fluent Documentation 2009).

Η πυκνότητα υπολογίζεται από τον νόμο των αερίων για ασυμπίεστη ροή

$$\rho = \frac{P_{op} M_i}{RT} \quad (2.5.12)$$

Στην παρούσα εργασία, το παραπάνω σύστημα εξισώσεων επιλύεται με τον εμπορικό κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής ANSYS Fluent, που χρησιμοποιεί τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων.

Οι άγνωστες μεταβλητές για τις οποίες επιλύονται οι εξισώσεις είναι οι:

- Συνιστώσες της ταχύτητας:  $u_x, u_y, u_z$
- Θερμοκρασία:  $T$
- Πίεση:  $P$
- Κλάσματα μάζας των χημικών συστατικών:  $\varpi_i$

Κατά την ανάλυση ενός προβλήματος ρευστομηχανικής είτε αυτό είναι συζευγμένο με κάποιο άλλο φαινόμενο είτε όχι προτιμάται η αδιαστατοποίηση των εξισώσεων που περιγράφουν τα φυσικά φαινόμενα. Η αδιαστατοποίηση των εξισώσεων διευρύνει την παραμετρική ανάλυση των προβλημάτων, δηλαδή την εξάρτηση των λύσεων από τις τιμές των παραμέτρων. Κατά την αδιαστατοποίηση των εξισώσεων εμφανίζονται συγκεκριμένοι χαρακτηριστικοί αριθμοί. Στην παρούσα εργασία δεν πραγματοποιήθηκε αδιαστατοποίηση του προβλήματος

### **2.3 Διακριτοποίηση των διαφορικών εξισώσεων της διεργασίας**

Το μαθηματικό μοντέλο ενός αντιδραστήρα χημικής απόθεσης από ατμό αποτελείται από ένα σύνολο συζευγμένων μερικών μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων και τις αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες. Η αναλυτική επίλυση τους είναι γενικώς αδύνατη, οπότε απαιτούνται αριθμητικές μέθοδοι για την εύρεση προσεγγιστικών λύσεων. Για τον τύπο των προβλημάτων που συναντούνται σε διεργασίες ΧΑΑ, χρησιμοποιούνται συνήθως τρεις κατηγορίες μεθόδων διακριτοποίησης:

- Μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών (finite-difference method), που χρησιμοποιείται συνήθως σε περιπτώσεις ΧΑΑ με πολύπλοκα μοντέλα όσον αφορά την χημεία του συστήματος, και για απλά υδροδυναμικά μοντέλα.
- Μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων (finite-element method), που χρησιμοποιείται συνήθως σε συστήματα ΧΑΑ με δι-διάστατη γεωμετρία και αραιά αέρια μίγματα.
- Μέθοδος των πεπερασμένων όγκων (finite-volume method), που χρησιμοποιείται τόσο για δι-διάστατη όσο και τρι-διάστατη γεωμετρία.

Στην παρούσα εργασία, το μοντέλο του αντιδραστήρα επιλύεται μέσω του κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής ANSYS/Fluent. Ο συγκεκριμένος κώδικας διακριτοποιεί τις διαφορικές εξισώσεις με τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων ελέγχου. Η μέθοδος εφαρμόζεται εύκολα χωρίζοντας αρχικά το πεδίο ορισμού σε

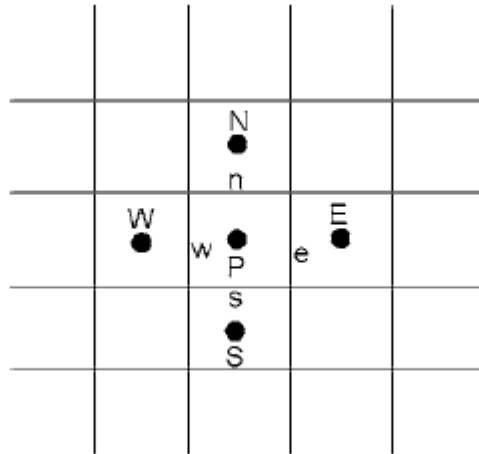
πεπερασμένους όγκους αναφοράς, έτσι ώστε κάθε κόμβος του πλέγματος να περιβάλλεται από έναν όγκο αναφοράς.

#### **2.4 Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων**

Το παραπάνω σύστημα εξισώσεων επιλύεται υπολογιστικά με τον κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής Fluent (Ansys 13), με τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων ελέγχου (*finite volume method*) (Ansys 13.0 Documentation, 2011), [28].

Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων είναι μια αριθμητική μέθοδος επίλυσης προβλημάτων κατά την οποία το υπολογιστικό χωρίο διακριτοποιείται σε όγκους ελέγχου και οι προς επίλυση εξισώσεις διακριτοποιούνται και επιλύονται στους συγκεκριμένους όγκους ελέγχου. Στη συνέχεια η μερική διαφορική εξίσωση ολοκληρώνεται στον όγκο ελέγχου. Τα ολοκληρώματα υπολογίζονται αναλυτικά υποθέτοντας ότι οι τιμές της άγνωστης εξαρτημένης μεταβλητής είναι σταθερές ή ότι μεταβάλλονται γραμμικά σε κάθε όγκο αναφοράς[28]. Οι αλγεβρικές εξισώσεις που προκύπτουν ονομάζονται εξισώσεις πεπερασμένων όγκων και το σύστημα επιλύεται χρησιμοποιώντας τις άμεσες ή τις επαναληπτικές τεχνικές επίλυσης συστημάτων.

Θεωρούμε ορθογώνια γεωμετρία η οποία διακριτοποιείται σε ορθογώνιους όγκους ελέγχου (σχήμα 2.3). Ο υπολογιστικός κώδικας Fluent χρησιμοποιεί ταξιθετημένα σχήματα (*co-located schemes*), και η διακριτοποίηση των εξισώσεων συνέχειας και ορμής βασίζεται στα ταξιθετημένα σχήματα αυτά. Ο όρος *co-located* αναφέρεται σε πλέγματα στα οποία όλα τα μεγέθη αποθηκεύονται στα κέντρα των υπολογιστικών κελιών P, τα οποία είναι τα κέντρα των όγκων ελέγχου, ενώ οι τιμές των ταχυτήτων στα μέτωπα των κελιών (*cell faces*), που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της διάχυσης, υπολογίζονται με γραμμική παρεμβολή[28].



Σχήμα 2.3 Σχηματική απεικόνιση της διακριτοποίησης του υπολογιστικού χωρίου. Το υπολογιστικό κελλί είναι το κελλί P, ενώ τα γειτονικά κελλιά προσδιορίζονται από τα κελλιά N,E,S,W

Για την διακριτοποίηση των εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς, είναι αναγκαία η έκφρασή τους από μία ενιαία εξίσωση μεταφοράς που να εκπροσωπεί τις προς επίλυση εξισώσεις.

Η γενική εξίσωση διατήρησης ενός μεγέθους  $\phi$ , διατυπώνεται ως εξής:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\phi) = \nabla \cdot (\Gamma_{\phi}\nabla\phi) + S_{\phi} \quad (2.7.1)$$

όπου  $\Gamma_{\phi}$  είναι ο συντελεστής διάχυσης και  $S_{\phi}$  ο όρος πηγής.

Οι όροι της εξίσωσης με τη σειρά είναι: ο μεταβατικός όρος, ο όρος συναγωγής, ο όρος διάχυσης και ο όρος πηγής.

- Για την εξίσωση ορμής το μέγεθος  $\phi$  είναι η ταχύτητα  $u$
- Για την εξίσωση ενέργειας το μέγεθος  $\phi$  είναι η θερμοκρασία  $T$
- Για τις εξισώσεις των χημικών συστατικών το μέγεθος  $\phi$  είναι το κλάσμα μάζας  $\omega$
- Για την εξίσωση συνέχειας  $\phi = 1$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση στον όγκο  $\Delta V$  του κελιού P, εξάγεται η διακριτοποιημένη μορφή της ενιαίας εξίσωσης μεταφοράς:



Εξίσωση (2.7.2):

$$\frac{(\rho\phi)_p - (\rho\phi)_p^0}{\Delta t} \Delta V + (\rho\mu\phi - \Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x})_e A_e - (\rho\mu\phi - \Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x})_w A_w + (\rho\mu\phi - \Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y})_n A_n - (\rho\mu\phi - \Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y})_s A_s = S_\phi \Delta V$$

όπου  $A_e, A_w, A_n, A_s$  είναι οι επιφάνειες των μετώπων του κελιού  $e, w, n, s$  αντίστοιχα.

Διακριτοποιώντας υπολογιστικό χωρίο  $N$  κελιών δημιουργείται σύστημα  $N \times N$  αλγεβρικών εξισώσεων που σχετίζουν τις τιμές του μεταφερόμενου μεγέθους στο κέντρο κάθε κελιού  $\phi_p$  με τις αντίστοιχες των γειτονικών κελιών. Σε γραμμικοποιημένη μορφή είναι:

$$a_p \phi_p = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} + b_p, \quad nb = E, W, N, S \quad (2.7.3)$$

όπου  $a_p$  ο γραμμικοποιημένος συντελεστής του  $\phi_p$  και  $a_{nb}$  ο γραμμικοποιημένος συντελεστής του  $\phi_{nb}$ , ενώ  $b_p$  είναι ο γραμμικοποιημένος όρος πηγής.

Για την επίλυση της παραπάνω εξίσωσης, αρχικά υπολογίζονται οι τιμές του μεγέθους στα μέτωπα του κελιού  $\phi_f$  όπου  $f = e, w, n, s$  [28].

## 2.5 Διερεύνηση του χώρου των λύσεων

Τα διάφορα είδη εμπορικού λογισμικού υπολογιστικής ρευστοδυναμικής έχουν διαδοθεί ευρέως σε πολλά πεδία φυσικών επιστημών και μηχανικών λόγω της δυνατότητάς τους να προσομοιώνουν ένα μεγάλο εύρος διεργασιών χάρη στην ποικιλία των μοντέλων που περιέχουν και λόγω του εύκολου στη χρήση περιβάλλοντος εργασίας που διαθέτουν.

Όμως, όπως φαίνεται από το μαθηματικό μοντέλο της διεργασίας χημικής απόθεσης από ατμό που αναπτύχθηκε προηγουμένως, το προς επίλυση σύστημα που προκύπτει είναι αρκετά περίπλοκο. Αυτό οφείλεται στους σύνθετους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα σε μια τέτοια διεργασία, σε συνδυασμό με την επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας και ενέργειας, που συναντώνται τόσο

στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα, όσο και στη επιφάνεια του υποστρώματος και το οριακό στρώμα. Έτσι, το σύστημα εξισώσεων καθίσταται αρκετά περίπλοκο, με την εμφάνιση γραμμικών, αλλά και μη γραμμικών όρων σε αυτό.

Λόγω των μη γραμμικών όρων, πολλές φορές το σύστημα εμφανίζει πολλαπλότητα λύσεων, δηλαδή τη συνύπαρξη κλάδων ευσταθών λύσεων, καταστάσεων δηλαδή του αντιδραστήρα, για ένα σημαντικό εύρος λειτουργικών παραμέτρων. Οι εμπορικοί κώδικες υπολογιστικής ρευστομηχανικής, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με τη βοήθεια των σύγχρονων αριθμητικών μεθόδων επίλυσης που χρησιμοποιούν, καταφέρνουν να συγκλίνουν με μεγάλη επιτυχία στις λύσεις του συστήματος, οι οποίες είναι ευσταθείς ως προς μικρές πεπερασμένες διαταραχές. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτές οι ευσταθείς λύσεις είναι και πειραματικά παρατηρήσιμες. Οι ασταθείς λύσεις που πιθανόν να εμφανίζει το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων δεν είναι πειραματικά παρατηρήσιμες, και δεν μπορούν να προκύψουν χρησιμοποιώντας μόνο τους εμπορικούς κώδικες ρευστομηχανικής, χωρίς εξωτερικά υπολογιστικά υποβοηθήματα.

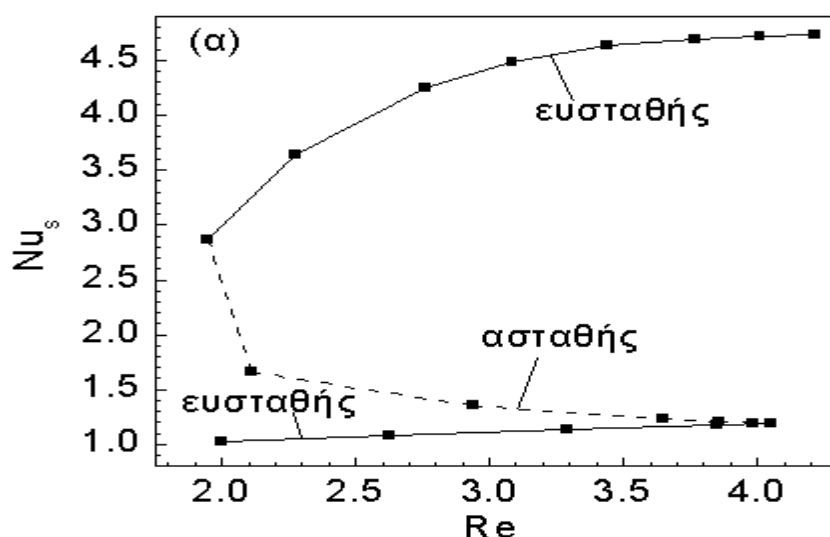
Παρά τη συνεχή εξέλιξή τους, οι κώδικες υπολογιστικής ρευστοδυναμικής δεν έχουν την δυνατότητα να πραγματοποιήσουν συστηματική αναζήτηση και εύρεση πολλαπλών λύσεων, και δεν καταφέρνουν να κάνουν τον πλήρη προσδιορισμό του χώρου των λύσεων συμπεριλαμβανομένου ασταθών λύσεων και σημείων διακλάδωσης (*bifurcation points*).

Η μελέτη της συνύπαρξης πολλαπλών λύσεων για τις ίδες τιμές παραμέτρων λειτουργίας είναι σημαντική για την εις βάθος κατανόηση τόσο των μηχανισμών που περιγράφουν το σύστημα και των τρόπων με τον οποίο επηρεάζουν τη διεργασία, αλλά και για την δυναμική συμπεριφορά του συστήματος στις υπό διερεύνηση λειτουργικές παραμέτρους. Επίσης η διερεύνηση της πολλαπλότητας του χώρου λύσεων είναι σημαντική καθώς μπορεί να παρέχει πρόβλεψη για το εύρος των βέλτιστων λειτουργικών παραμέτρων κάτω από τις οποίες πρέπει να διεξάγεται η διεργασία, ώστε να αποφεύγεται η μετάβαση στον ανεπιθύμητο, όσον αφορά την βιομηχανική και παραγωγική εφαρμογή και διεξαγωγή της διεργασίας, κλάδο λύσεων.

Συνήθως, στόχος για την χαρτογράφηση των κλάδων λύσεων ενός συστήματος είναι η κατάστρωση ενός διαγράμματος διακλαδώσεων, στο οποίο

αποτυπώνεται η μεταβολή των τιμών μιας υπολογιζόμενης μεταβλητής συναρτήσει μιας παραμέτρου του συστήματος. Σε ένα τέτοιο διάγραμμα, οι ευσταθείς λύσεις και ο κλάδος τους συμβολίζονται με συνεχή γραμμή, ενώ ο κλάδος των ασταθών λύσεων συμβολίζεται με διακεκομμένη γραμμή[32].

Ένα τέτοιο διάγραμμα διακλάδωσης για αντιδραστήρα ΧΑΑ φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, και δείχνει την συσχέτιση του αριθμού Nusselt, ως μεταβλητή και του αριθμού Reynolds, ως παραμέτρου[2]. Για ένα εύρος τιμών της παραμέτρου μ συνυπάρχουν δύο ευσταθείς κλάδοι λύσεων και ένας ασταθής κλάδος. Η εναλλαγή της ευστάθειας γίνεται σε κρίσιμες τιμές παραμέτρων όπου παρουσιάζονται σημεία στροφής.



Σχήμα 2.4 Διάγραμμα διακλάδωσης των λύσεων του αριθμού Nusselt , σε συνάρτηση με τον αριθμό Reynolds, για διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό. Φαίνεται η συνύπαρξη δύο ευσταθών κλάδων λύσεων, που συνδέονται μέσω ενός ασταθούς.

Με τα διαγράμματα διακλάδωσης μπορούν να ανιχνευθούν τα σημεία στροφής(turning points) ή τα σημεία διακλάδωσης(bifurcation points). Σημείο διακλάδωσης ονομάζεται η τιμή της παραμέτρου στην οποία τέμνονται δύο διαφορετικοί κλάδοι λύσεων, ενώ ως σημείο στροφής ορίζεται η τιμή παραμέτρου γύρω από την περιοχή της οποίας υπάρχουν λύσεις σε τιμές μόνο μεγαλύτερες ή μόνο μικρότερες από αυτήν.

Εναλλαγή ευστάθειας στα συστήματα που αποτελούν αντικείμενο της εργασίας γίνεται στα λεγόμενα σημεία διακλάδωσης Hopf. Στη διακλάδωση Hopf η

αλλαγή της ευστάθειας συνοδεύεται από την εμφάνιση ή εξαφάνιση ενός κλάδου περιοδικών λύσεων που περικλείει το σημείο ισορροπίας. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση της υπερκρίσιμης διακλάδωσης Hopf, όπου ένας ευσταθής κλάδος περιοδικών λύσεων εμφανίζεται, με έναν ευσταθή κλάδο λύσεων μόνιμης κατάστασης να χάνει σταδιακά την ευστάθειά του.

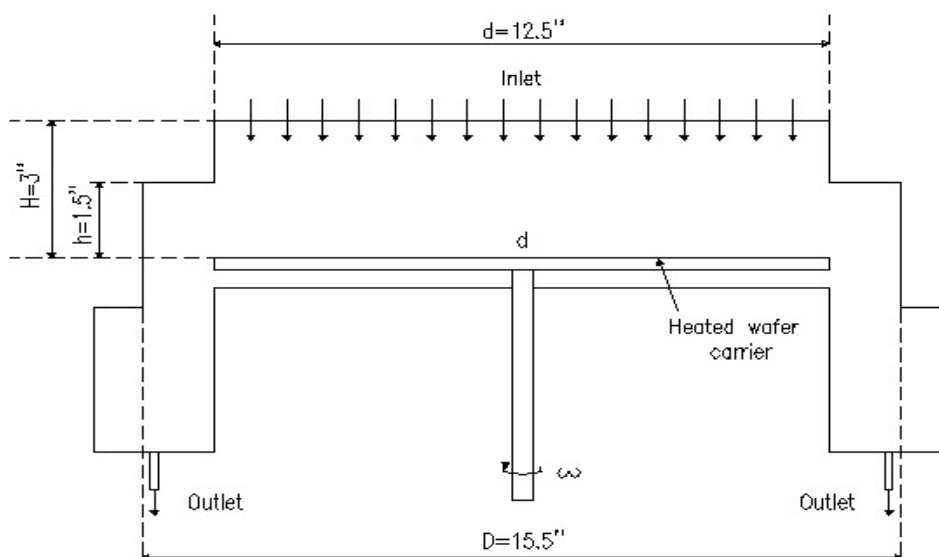
Στην παρούσα εργασία γίνεται διερεύνηση του χώρου λύσεων ενός αντιδραστήρα χημικής απόθεσης από ατμό και εντοπισμός των ευσταθών κλάδων λύσεων που εμφανίζονται, καθώς και φυσική ερμηνεία της πολλαπλότητας των λύσεων αυτών, με σκοπό την πλήρη κατανόηση των αποκλίσεων που μπορούν να προκύψουν διεξάγοντας την διεργασία πειραματικά.

### 3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Παρουσίαση του προβλήματος

Στην παρούσα διεργασία, διενεργείται υπολογιστική μελέτη σε τυπικό εμπορικό αξονοσυμμετρικό κατακόρυφο αντιδραστήρα, με σκοπό τη διερεύνηση του χώρου λύσεων αυτού, για ένα εύρος τιμών κάποιων παραμέτρων. Για να επιτευχθεί αυτό, ο αντιδραστήρας προσομοιώνεται μέσω του εμπορικού λογισμικού υπολογιστικής ρευστομηχανικής ANSYS Fluent, ο κώδικας του οποίου χρησιμοποιείται και για την διεξαγωγή των υπολογισμών.

Συγκεκριμένα, πρόκειται για τον εμπορικό αντιδραστήρα οργανομεταλλικής χημικής απόθεσης από ατμό με περιστρεφόμενο δισκίο (rotaring disk MOCVD reactor), E300GaN Veeco Turbodisc, ο οποίος χρησιμοποιείται για διεργασίες XAA που αποσκοπούν στην σύνθεση προϊόντων με βάση το GaN (αζωτούχο γάλλιο(III) ή νιτρίδιο του γαλλίου). Οι διαστάσεις και τα χαρακτηριστικά μεγέθη του αντιδραστήρα[30] παρουσιάζονται παρακάτω, στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1 Σχηματική απεικόνιση του σχήματος και των διαστάσεων του αντιδραστήρα που προσομοιώθηκε

Η γεωμετρία του αντιδραστήρα αντιστοιχεί στη γεωμετρία ενός τυπικού αξονοσυμμετρικού κατακόρυφου αντιδραστήρα οργανομεταλλικής XAA, με

περιστρεφόμενο δίσκο. Τα εσωτερικά, εξωτερικά τοιχώματα, αλλά και ο δίσκος είναι κατασκευασμένα από αλουμίνιο.

Η διεργασία στην οποία γίνεται η υπολογιστική μελέτη είναι αυτή της σύνθεσης αζωτούχου γαλλίου GaN, μέσω χημικής απόθεσης από ατμό, από τριμεθυλο-γάλλιο,  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$  (TMGa) και αμμωνία  $\text{NH}_3$ . Η διεργασία αυτή είναι αρκετά διαδεδομένη για την παραγωγή GaN, το οποίο εντάσσεται στα ημιαγώγιμα υλικά και προτιμάται σε μεγάλο βαθμό στις εφαρμογές της οπτοηλεκτρονικής, λόγω της μεγάλης ανθεκτικότητάς του.

### **3.2 Συνθήκες λειτουργίας-Προσομοίωση διεργασίας**

Ο αντιδραστήρας προσομοιώνεται σε δισδιάστατη (2D), αξονικά συμμετρική απεικόνιση, με περιστροφή, δηλαδή διεύθυνση τοιχώματος κάθετη στο επίπεδο, με διπλής ακρίβειας, μεταβλητό με τον χρόνο σχήμα. Στην προσομοίωση εισάγονται οι συνθήκες λειτουργίας υπό τις οποίες διενεργείται η βιομηχανική εφαρμογή της παραπάνω διεργασίας, στον υπο μελέτη αντιδραστήρα, καθώς και οι συνοριακές συνθήκες του προβλήματος.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα εσωτερικά τοιχώματα, καθώς και ο δίσκος του αντιδραστήρα είναι κατασκευασμένα από αλουμίνιο, του οποίου οι ιδιότητες υπάρχουν στις βιβλιοθήκες του λογισμικού. Πρόκειται για αντιδραστήρα XAA περιστρεφόμενου μονού δίσκου, ψυχρών τοιχωμάτων (rotating disk single-wafer cold-wall CVD reactor), για να αποφευχθεί η διεξαγωγή αντιδράσεων στην αέρια φάση, καθώς με χαμηλή θερμοκρασία η αντίδραση δεν βρίσκει την απαραίτητη ενέργεια ενεργοποίησης, και για να μην παρουσιαστεί απόθεση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

Η θερμοκρασία στα τοιχώματα του αντιδραστήρα ( $T_w$ ) και του δισκίου, και συνεπώς του υποστρώματος ( $T_s$ ), λαμβάνονται, από την βιβλιογραφία[30], ίσες με  $50^\circ\text{C}$  για τα τοιχώματα ( $T_w=50^\circ\text{C} / 373,15 \text{ K}$ ), και  $1050^\circ\text{C}$  για το υπόστρωμα ( $T_s=1050^\circ\text{C} / 1373,15 \text{ K}$ ). Το εύρος πιέσεων λειτουργίας των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για την διεργασία αυτή, κυμαίνεται μεταξύ των 100-700 Torr. Η ογκομετρική παροχή του αντιδραστήρα καθορίζεται στα 140 slm ( $Q=140 \text{ slm}$ ).

Για τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, προκύπτει από τη βιβλιογραφία [30],[35], ότι η διεργασία βρίσκεται στην θερμοκρασιακή περιοχή όπου τα φαινόμενα μεταφορά μάζας ελέγχουν τη διεργασία. Αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση είναι ταχύτερη από τη μεταφορά μάζας στο οριακό στρώμα του υποστρώματος λόγω της ενέργειας ενεργοποίησης που παρέχεται από το θερμαινόμενο δισκίο. Άρα η ταχύτητα της ανάπτυξης του υμενίου, και συνεπώς όλης της διεργασίας, θα ελέγχεται από την ταχύτητα μεταφοράς μάζας (διάχυση, συναγωγή, κτλ) μέσα στον αντιδραστήρα.

Εξ'αιτίας των παραπάνω, μας δίνεται η ευκαιρία χάρην ευκολίας να παραβλέψουμε το μοντέλο των χημικών αντιδράσεων και να μελετήσουμε την διεργασία από πλευράς φυσικών φαινομένων μεταφοράς μάζας, ορμής και ενέργειας, παραλείποντας τις χημικές αλληλεπιδράσεις των συστατικών του αερίου μίγματος.

Συνεπώς, το αέριο μίγμα που τροφοδοτείται θεωρείται ότι περιέχει υδρογόνο ( $H_2$ ), άζωτο ( $N_2$ ), και αμμωνία σε αέρια φάση ( $NH_3$ ), των οποίων οι ιδιότητες αντιστοιχούν σε αυτές των βιβλιοθηκών του λογισμικού (ANSYS Fluent). Η σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας βιβλιογραφικά[30] ορίζεται τέτοια ώστε να ικανοποιείται η σχέση:  $Q_{H_2}/Q_{N_2}/Q_{NH_3} = 4/1/2$ . Με δεδομένες τις πυκνότητες των συστατικών, τα αντίστοιχα κλάσματα μάζας των συστατικών στο μίγμα τροφοδοσίας να είναι  $m_{H_2}=0.109129$  για το υδρογόνο,  $m_{N_2}=0.422901$  για το άζωτο, και  $m_{NH_3}=0.46797$  για την αμμωνία σε αέρια φάση. Το τριμεθυλο-γάλλιο,  $(CH_3)_3Ga$  (TMGa), θεωρείται ότι βρίσκεται σε ίχνη, και εφόσον το χημικό μοντέλο παραλείπεται, παραλείπεται και το TMGa σαν συστατικό, αφού με τόσο χαμηλή συγκέντρωση μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν επηρεάζει το πεδίο ροής[30].

Το συνολικό μίγμα έχει μαζική ροή ίση με  $\dot{M} = 0,000954875 \frac{kg}{s}$ , και εισέρχεται στον αντιδραστήρα σε θερμοκρασία ίση με αυτήν των τοιχωμάτων  $T_0=50^\circ C$ . Τέλος, επιβάλλεται η συνθήκη μη ολίσθησης στα εσωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα, η συνθήκη κινούμενου τοιχώματος στο υπόστρωμα και τον δίσκο, και θεωρούμε μηδενική πίεση στην έξοδο του αντιδραστήρα, για την δημιουργία ροής του αερίου μίγματος[30].

Συνοψίζοντας, στην προσομοίωση εισάγονται τα ακόλουθα δεδομένα[30]:

Ογκομετρική παροχή αερίου μίγματος εισόδου:  $Q=140 \text{ slm}$

Μαζική παροχή αερίου μίγματος εισόδου:  $\dot{M} = 0,000954875 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$

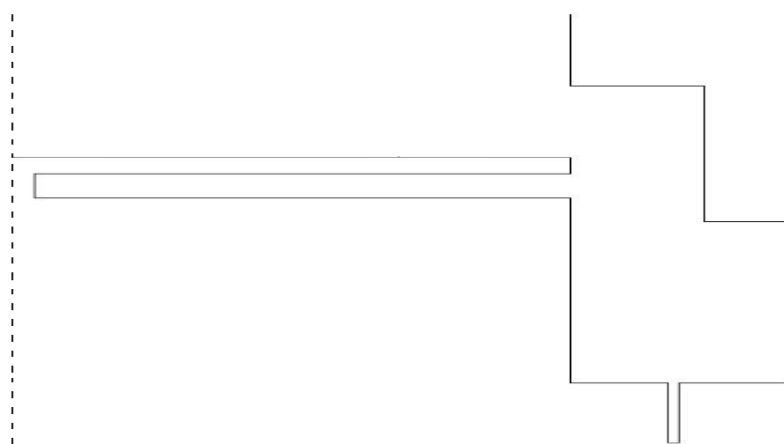
Σύσταση αερίου μίγματος εισόδου:  $m_{H_2}=0.109129 / m_{N_2}=0.422901 / m_{NH_3}=0.46797$

Θερμοκρασία εισόδου αερίου μίγματος:  $T_o= 50^\circ\text{C} / 373,15 \text{ K}$

Θερμοκρασία τοιχωμάτων αντιδραστήρα :  $T_w= 50^\circ\text{C} / 373,15 \text{ K}$

Θερμοκρασία περιστρεφόμενου δίσκου:  $T_s= 1050^\circ\text{C} / 1373,15 \text{ K}$

Η προσομοιωμένη διάταξη στο λογισμικό παρουσιάζεται παρακάτω, στο σχήμα 3.4, σε δισδιάστατη(2D) απεικόνιση και αξονική συμμετρία.



Σχήμα 3.4 Σχηματική απεικόνιση του προσομοιωμένου αντιδραστήρα στο λογισμικό ANSYS Fluent

### 3.3 Υπολογιστική διερεύνηση του προβλήματος

Σε ένα πρόβλημα υπολογιστικής διερεύνησης των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα σε μια διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό, βασική υπολογιστική διαδικασία είναι η παραμετρική ανάλυση, δηλαδή η διερεύνηση της συμπεριφοράς του προσομοιωμένου συστήματος σε ένα εύρος τιμών των λειτουργικών του παραμέτρων, καθώς και της απόκρισής του σε πεπερασμένες μεταβολές στις τιμές των παραμέτρων αυτών.

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, που αναφέρονται σε σταθερές παραμέτρους καθ'όλη την υπολογιστική διερεύνηση του προβλήματος, οι λειτουργικές παράμετροι που μεταβάλλονται στο πρόβλημα είναι η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα (P) και η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου ( $\omega$ ). Μεταβάλλοντας αυτές τις παραμέτρους μέσα σε ένα συγκεκριμένο εύρος

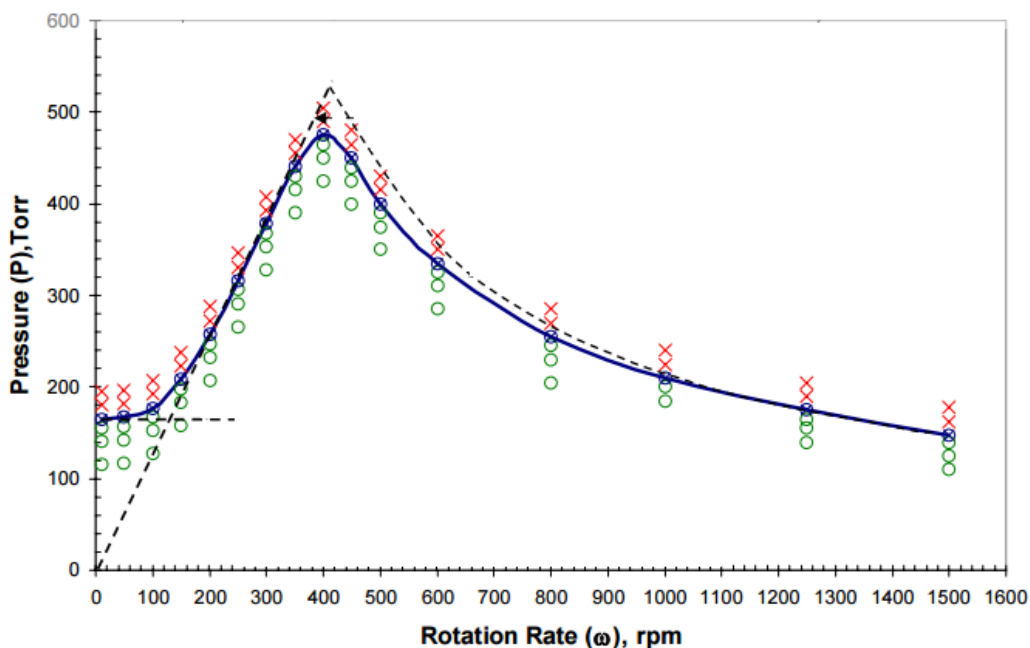


τιμών και παίρνοντας τα αντίστοιχα αποτελέσματα, εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα για την δυναμική συμπεριφορά του συστήματος και για την ποιοτική διαφορά των λύσεων, και συνεπώς των μορφών των λύσεων του πεδίου ροής.

Σε περιπτώσεις όπου σε μια παραμετρική ανάλυση ενός αντιδραστήρα χημικής απόθεσης από ατμό περιστρεφόμενου δίσκου οι λειτουργικές παράμετροι που μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια των υπολογισμών είναι η πίεση και η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου, στη βιβλιογραφία[30],[33],[34] συναντάται συχνά η κατάστρωση ενός διαγράμματος πίεσης- ταχύτητας περιστροφής ( $P-\omega$ ) το οποίο καθορίζει το εύρος των τιμών των παραμέτρων αυτών μέσα στο οποίο πρέπει να λειτουργεί ο αντιδραστήρας, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή ομοιομορφία πάχους στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου υμενίου.

Στην παρούσα εργασία, αφετηρία για την υπολογιστική διερεύνηση της συμπεριφοράς του συστήματος, αφετηρία ήταν ένα διάγραμμα  $P-\omega$ [30],[38], το οποίο έχει αναπτυχθεί από τους Mitrovic et al.[30], για τη συγκεκριμένη διεργασία και τον ίδιο εμπορικό αντιδραστήρα. Το διάγραμμα αυτό είχε ως στόχο την επισήμανση και την οριοθέτηση του εύρους των τιμών των παραμέτρων της πίεσης και της ταχύτητας περιστροφής του δίσκου, κάτω από τις οποίες η βιομηχανική χρήση του αντιδραστήρα για την εφαρμογή της διεργασίας έχει τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα. Ένα τέτοιο διάγραμμα φαίνεται στο σχήμα 3.5[30].

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5, η συνεχής μπλε γραμμή οριοθετεί την περιοχή τιμών της πίεσης και της ταχύτητας περιστροφής, μέσα στην οποία το πεδίο ροής που προκύπτει οδηγεί σε ομοιόμορφη ανάπτυξη του παραγόμενου υμενίου, λόγω της εμβολικής ροής που προκύπτει από τη ρευστοδυναμική συμπεριφορά του συστήματος. Περαιτέρω ανάλυση και διαχωρισμός των πεδίων ροής και της επίδρασής τους στο αναπτυσσόμενο υμένιο και την ομοιομορφία τους θα γίνει αργότερα, στο κεφάλαιο της παρουσίασης των υπολογιστικών αποτελεσμάτων.



Σχήμα 3.5 Τυπικό διάγραμμα πίεσης – γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου ( Mitrovic et al. 2006). Οι πράσινοι κύκλοι αντιστοιχούν σε λύσεις εμβολικής ροής ενώ η κόκκινη σήμανση υποδεικνυει μη ομοιόμορφες λύσεις. Η μπλε συνεχής γραμμή οριοθετεί την μετάβαση από τις λύσεις εμβολικής ροής στις λύσεις που εμφανίζουν ανακυκλοφορία.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η αναπαραγωγή του διαγράμματος αυτού, διερευνώντας τα ενδιαφέροντα φαινόμενα ρευστοδυναμικής που προκύπτουν, και οριοθετώντας πλέον περιοχές πολλαπλότητας του χώρου λύσεων που έχει σημαντικές διαφορές στην φυσική έκφρασή του στο πεδίο ροής, και παρέχοντας μεγαλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς ενός συστήματος εξισώσεων ΧΑΑ για ένα σημαντικό εύρος τιμών των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα.

Το εύρος τιμών που επιλέγεται είναι :

**Για την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα:**  $P = 100-450$  Torr με βήμα 50 Torr

**Για την ταχύτητα περιστροφής του δίσκου:**  $\omega = 0-150 \frac{rad}{s}$  με βήμα  $5 \frac{rad}{s}$

Οι εμπορικοί κώδικες υπολογιστικής ρευστοδυναμικής χρησιμοποιούν επαναληπτικές αριθμητικές μεθόδους για την επίλυση των προβλημάτων, οι οποίοι χρησιμοποιούν αρχικές λύσεις, είτε τυχαίες είτε μη, για να ξεκινήσουν την

επαναληπτική υπολογιστική διαδικασία. Σε περίπτωση ύπαρξης ενός μόνο ευσταθούς κλάδου λύσεων, το σύστημα μέσω της διακριτοποίησης και των αριθμητικών επαναληπτικών μεθόδων που χρησιμοποιούν οι εμπορικοί κώδικες υπολογιστικής ρευστοδυναμικής οδηγείται στον κλάδο αυτόν, ανεξάρτητα από την αρχική λύση που του δίνεται. Η αρχική λύση σε αυτή την περίπτωση επηρεάζει τον αριθμό των επαναλήψεων στον οποίο η επαναληπτική διαδικασία θα συγκλίνει, και όχι την λύση στην οποία θα συγκλίνει.

Σε περίπτωση όμως συνύπαρξης ευσταθών λύσεων για το ίδιο πρόβλημα, η λύση στην οποία θα συγκλίνει η επαναληπτική διαδικασία επίλυσης του συστήματος των εξισώσεων εξαρτάται από την αρχική λύση που δίνεται στο πρόβλημα για να ξεκινήσει η επαναληπτική αριθμητική μέθοδος της υπολογιστικής διαδικασίας, και ανάλογα με αυτήν το σύστημα μπορεί να οδηγηθεί σε όλους τους ευσταθείς κλάδους των λύσεων που συνυπάρχουν για τις ίδιες παραμέτρους, και να συγκλίνουν σε αυτούς.

Για να εντοπιστούν λοιπόν όλοι οι ευσταθείς κλάδοι λύσεων στους οποίους μπορεί να συγκλίνει η επαναληπτική διαδικασία, και για να εντοπιστούν τα σημεία διακλάδωσης, όπως και η αρχή και το τέλος της συνύπαρξης των κλάδων, πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα το σύστημα να εξαναγκάζεται να ακολουθεί τον συγκεκριμένο κλάδο, δηλαδή στην ουσία να “περπατάει” πάνω στον κλάδο λύσεων και να τον ακολουθεί να καλυφθεί το εύρος της μεταβολής της παραμέτρου που ενδιαφέρει. Αυτό γίνεται μέσω της κατάλληλης επιλογής της αρχικής λύσης του συστήματος.

### **3.4 Μέθοδος βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης**

Η μέθοδος βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης είναι η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό των ευσταθών κλάδων μέσω του “βηματισμού” του συστήματος πάνω στους κλάδους αυτούς για διάφορες τιμές μιας παραμέτρου. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε παραμετρικά συστήματα μη γραμμικών εξισώσεων της μορφής

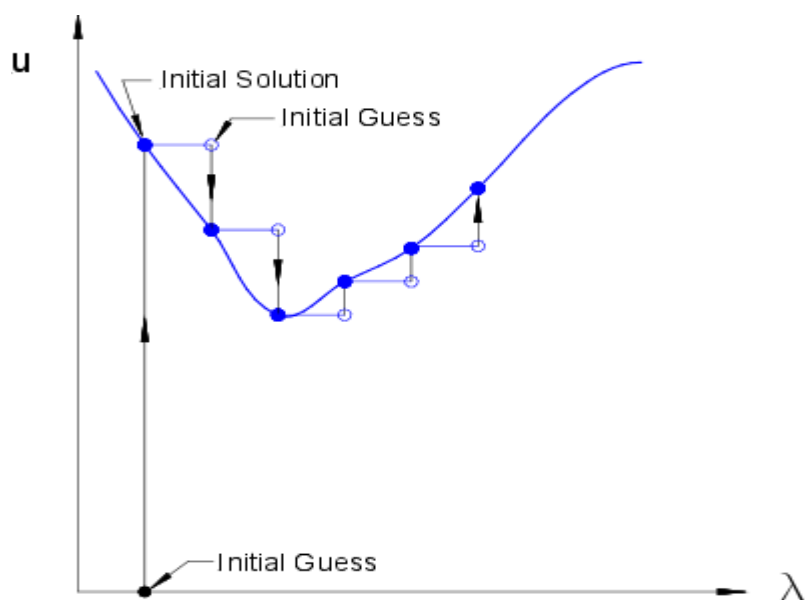
$$F(u, \lambda) = 0 \quad , \text{ όπου } \lambda \text{ παράμετρος και } u \text{ διάνυσμα}$$

Αυτή η μορφή εξίσωσης αντιστοιχεί στην μορφή των γραμμικοποιημένων εξισώσεων που περιγράφουν μια διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό.

Η αρχή της μεθόδου είναι απλή.

Σε μια επαναληπτική διαδικασία, με τυχαία αρχική εκτίμηση της λύσης, για μια συγκεκριμένη τιμή της παραμέτρου  $\lambda = \lambda_0$  η επαναληπτική διαδικασία συγκλίνει σε μια λύση  $u_0$ . Όταν η τιμή της παραμέτρου μεταβληθεί κατά  $\Delta\lambda$  οπότε  $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda$ , για να συγκλίνει η επαναληπτική διαδικασία σε μια λύση του ίδιου κλάδου, μια ασφαλής εκτίμηση της αρχικής εκτίμησης της λύσης που χρησιμοποιείται στην επαναληπτική διαδικασία είναι η προηγούμενη ευσταθής λύση του συστήματος για  $\lambda = \lambda_0$ , οπότε η  $u = u_0$  χρησιμοποιείται ως αρχική εκτίμηση της λύσης[52],[53],[54].

Σχηματικά, η αρχή της μεθόδου παρουσιάζεται στο σχήμα 3.6, για ένα πρόβλημα παραμέτρου  $\lambda$  και λύσης  $u$ .



Σχήμα 3.6 Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης

Από το σχήμα φαίνεται, ότι όσο μικρότερο είναι το βήμα μεταβολής της παραμέτρου, δηλαδή το  $\Delta\lambda$ , τόσο πιο κοντά στον ευσταθή κλάδο της προηγούμενης λύσης θα βρίσκεται η νέα αρχική εκτίμηση της λύσης, και συνεπώς τόσο πιο εύκολα η επαναληπτική διαδικασία θα συγκλίνει στον επιθυμητό κλάδο[52].

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι είναι επιτυχής στο να οδηγεί την επαναληπτική διαδικασία σε σύγκλιση στον επιθυμητό κλάδο λύσεων, με όταν η μεταβολή  $\Delta\lambda$  είναι πολύ μικρή, και οτι σαν μέθοδος υπολογισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν “εξωτερικό κουτί” από οποιαδήποτε υπολογιστική διαδικασία, απλά με την τροφοδότηση των λύσεων για την προηγούμενη τιμή της παραμέτρου. Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι οτι ενώ είναι επιτυχής στο να ανιχνεύει

σημεία διακλαδώσεως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τόσο μεγάλη επιτυχία σε σημεία στροφής[52].

Στην παρούσα εργασία, η παράμετρος στην οποία γίνεται παραμετρικός βηματισμός πρώτου βαθμού είναι η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , διατηρώντας σταθερή την πίεση  $P$ . Αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας εξωτερικές εντολές χρήστη (user defined functions) στο λογισμικό ANSYS/Fluent. Η λειτουργία των εντολών αυτών είναι η σύζευξη της μεθόδου βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης με τον κώδικα του Fluent. Στην ουσία αποτελείται από τρεις αλγόριθμους εκ των οποίων ο ένας αποθηκεύει την λύση του συστήματος μετά από κάθε ολοκληρωμένο υπολογισμό σε ένα εξωτερικό αρχείο, ο άλλος διαβάζει την προηγούμενη λύση του συστήματος πριν από κάθε νέο υπολογισμό από το αρχείο αυτό και τον αποθηκεύει ως αρχική εκτίμηση για την νέα λύση του συστήματος, ενώ ο τελευταίος αλγόριθμος διαβάζει την τιμή της ταχύτητας περιστροφής  $\omega$  του δίσκου της οποίας την τιμή ο χρήστης την επιλέγει μέσω ενός δεύτερου εξωτερικού αρχείου, και την επιβάλλει στον κώδικα του Fluent σαν συνοριακή συνθήκη. Οι παραπάνω εξωτερικές εντολές παρατίθενται παρακάτω, στο παράρτημα Α της εργασίας.

### **3.5 Υπολογιστική διαδικασία**

Οι υπολογισμοί γίνονται διατηρώντας σταθερή μια τιμή πίεσης  $P$ , και μεταβάλλοντας την ταχύτητα περιστροφής  $\omega$  σε όλο το εύρος των τιμών που αναφέρθηκαν παραπάνω, με την ακόλουθη διαδικασία:

Επιλέγεται μία τιμή ταχύτητας περιστροφής  $\omega$  στην οποία κατά τα διαγράμματα  $P$ - $\omega$  της βιβλιογραφίας η ροή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι εμβολική, χωρίς ανακυκλοφορία. Διαπιστώνεται ότι για το εύρος τιμών της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P= 100- 450 \text{ Torr}$  μια τέτοια τιμή είναι η  $\omega = 45 \frac{\text{rad}}{\text{s}}$ .

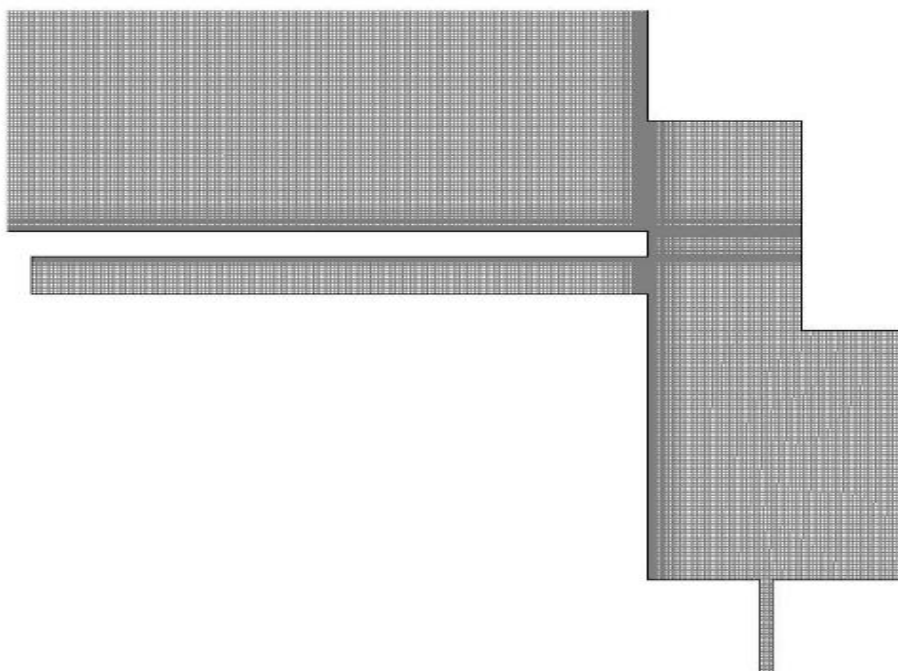
Οι υπολογισμοί ξεκινούν από την χαμηλότερη τιμή του υπό διερεύνηση εύρους πιέσεων, τα 100 Torr ( $P=100 \text{ Torr}$ ). Για τη συγκεκριμένη τιμή πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα, διενεργείται υπολογισμός για τυχαία αρχική εκτίμηση της λύσης. Ύστερα, με σταθερή την τιμή της πίεσης, και με τη διενέργεια

υπολογισμών για κάθε τιμή της ταχύτητας  $\omega$ , η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου ελαττώνεται με βήμα  $5 \frac{rad}{s}$  μέχρις ότου  $\omega = 0 \frac{rad}{s}$ .

Ύστερα, η τιμή της ταχύτητας περιστροφής του δίσκου αυξάνεται με βήμα  $5 \frac{rad}{s}$  μέχρις ότου  $\omega = 150 \frac{rad}{s}$ . Έπειτα, το σενάριο για  $\omega = 45 \frac{rad}{s}$  επαναφορτώνεται και η λύση του χρησιμοποιείται ως αρχική εκτίμηση για τον υπολογισμό για  $\omega = 45 \frac{rad}{s}$  σε μεγαλύτερη πίεση, με βήμα 50 Torr. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται, μέχρι τα 450 Torr. Έτσι, χαρτογραφείται υπολογιστικά όλο το εύρος των λειτουργικών παραμέτρων για τις βιομηχανικές εφαρμογές του αντιδραστήρα, καθώς σε μεγαλύτερες πιέσεις για τις δεδομένες τιμές θερμοκρασίας υποστρώματος, τοιχωμάτων και ογκομετρικής παροχής, η διεργασία οδηγεί σε πεδία με δευτερεύουσες ροές και συνεπώς ανομοιομορφίες στην επιφάνεια του παραγόμενου υμενίου.

Οι υπολογισμοί επαναλαμβάνονται, αυτήν τη φορά χρησιμοποιώντας τυχαίες αρχικές εκτιμήσεις των λύσεων για όλους τους υπολογισμούς. Έτσι δίνεται η δυνατότητα για την κατάστρωση δύο διαγραμμάτων πίεσης – ταχύτητας περιστροφής, ώστε να προσφέρουν καλύτερη κατανόηση της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος.

Για την υπολογιστική προσομοίωση, χρησιμοποιήθηκε χρονικά μεταβαλλόμενο σύστημα εξισώσεων (transient system) 20 χρονικών βημάτων, με 100 επαναλήψεις ανά χρονικό βήμα και μέγεθος χρονικού βήματος  $\Delta t = 0,1s$ . Τέλος, αναπτύχθηκε δομημένο υπολογιστικό πλέγμα 34.405 υπολογιστικών κελιών, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 3.7. Το σύστημα επιλύεται με την μέθοδο των πεπερασμένων όγκων, που αναπτύχθηκε προηγουμένως.



**Σχήμα 3.7** Διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου του αντιδραστήρα, με την ανάπτυξη υπολογιστικού δομημένου πλέγματος 34.405 υπολογιστικών κελιών

## **4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

Μετά από τη διενέργεια των υπολογισμών, ακολουθώντας τη διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω, τα αποτελέσματα που προκύπτουν μπορούν να σχηματίσουν δύο νέα διαγράμματα πίεσης-ταχύτητας περιστροφής P- $\omega$ . Τα διαγράμματα αυτά αντιστοιχούν στα αποτελέσματα που λήφθηκαν χρησιμοποιώντας τυχαίες αρχικές εκτιμήσεις των λύσεων στην επαναληπτική μέθοδο για την επίλυση του συστήματος των εξισώσεων, και στα αποτελέσματα που λήφθηκαν χρησιμοποιώντας την μέθοδο βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης, που παρουσιάστηκε παραπάνω. Αυτά τα διαγράμματα που προκύπτουν, χρησιμεύουν το καθένα για διαφορετικού είδους υπολογιστική διερεύνηση της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος.

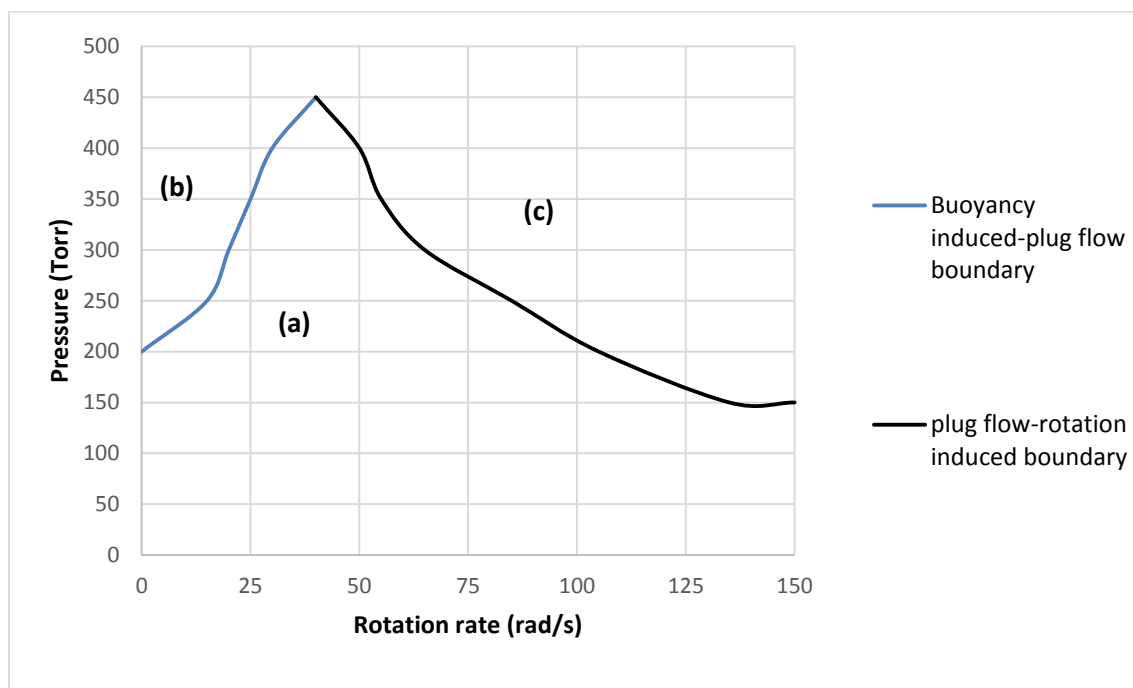
Έτσι τα αποτελέσματα για τα οποία χρησιμοποιήθηκαν τυχαίες αρχικές εκτιμήσεις των λύσεων στην επαναληπτική μέθοδο χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό διαχωρισμό των ειδών ροής που προκύπτουν για διάφορες τιμές των παραμέτρων και για την εις βάθος κατανόηση και εξήγηση των μηχανισμών και των φαινομένων μεταφοράς που οδηγούν σε αυτά τα πεδία ροής. Στην ουσία, τα αποτελέσματα αναπαράγουν τα διαγράμματα πίεσης-ταχύτητας περιστροφής της βιβλιογραφίας, με μια πιο ενδελεχή διερεύνηση, καθώς οι υπολογισμοί γίνονται σε χρονικά μεταβαλλόμενο μοντέλο, σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία όπου οι υπολογισμοί γίνονται σε μοντέλα μόνιμης κατάστασης. Έτσι τα αποτελέσματα ανέδειξαν την ύπαρξη χρονικά μεταβαλλόμενων, περιοδικών λύσεων του πεδίου ροής, που εμπλουτίζουν το χώρο των λύσεων του προβλήματος και υποδεικνύουν νέες καταστάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα ΧΑΑ.

Αντίθετα, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν χρησιμοποιώντας την μέθοδο βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης, χρησιμοποιούνται για την διερεύνηση της πολλαπλότητας του χώρου λύσεων σε έναν αντιδραστήρα ΧΑΑ, και των διαφορετικών ευσταθών κλάδων λύσεων στους οποίους μπορεί να συγκλίνει η επαναληπτική διαδικασία επίλυσης, δίνοντας έτσι μια ερμηνεία στην εμφάνιση μεγάλων πειραματικών αποκλίσεων, σε σχέση με τις θεωρητικές προβλέψεις που μπορεί να εμφανιστούν σε μια τέτοια διεργασία.



#### 4.1. Πεδίο ροής – είδη ροής

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τυχαίες αρχικές εκτιμήσεις των λύσεων στην επαναληπτική μέθοδο για την επίλυση του συστήματος των εξισώσεων, παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα πίεσης- γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου, στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1 Διάγραμμα πίεσης – γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου (P- $\omega$ ), χρησιμοποιώντας τυχαίες αρχικές εκτιμήσεις της λύσης για την επαναληπτική μέθοδο

Στο σχήμα 4.1 εμφανίζονται τρεις περιοχές ροής[30],[33],[34],[38]:

- **Η περιοχή της εμβολικής ροής (plug flow regime)** : Πρόκειται για την περιοχή (a) στο διάγραμμα P- $\omega$ , όπου δεν σχηματίζονται σημαντικές δευτερεύουσες ροές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ώστε να επηρεάζουν το πεδίο ροής σε αυτό. Κατα την βιομηχανική εφαρμογή της διεργασίας ο αντιδραστήρας ΧΑΑ προτιμάται να λειτουργεί σε συνθήκες που αντιστοιχούν στην περιοχή αυτή, λόγω της επίτευξης καλύτερης ομοιομορφίας του πάχους του τελικού προϊόντος.
- **Η περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση (buoyancy induced flow regime):** Πρόκειται για την περιοχή (b) στο διάγραμμα P- $\omega$ , όπου εμφανίζονται σημαντικές δευτερεύουσες ροές λόγω των επιδράσεων της

άνωσης (φυσική συναγωγή) στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Οι ροές αυτές επηρεάζουν σημαντικά τη ροή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, και συνεπώς κατά την βιομηχανική εφαρμογή της διεργασίας οι συνθήκες λειτουργίας ενός αντιδραστήρα ΧΑΑ αποφεύγεται να αντιστοιχούν σε αυτήν την περιοχή ροής.

- **Η περιοχή της όπου όπου κυριαρχεί η περιστροφή του δίσκου (rotation induced flow regime):** Πρόκειται για την περιοχή (c) στο διάγραμμα P- $\omega$ , όπου εμφανίζονται σημαντικές δευτερεύουσες ροές λόγω της επίδρασης της ταχύτητας περιστροφής του δίσκου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Οι ροές αυτές επηρεάζουν σημαντικά το πεδίο ροής στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, και συνεπώς κατά την βιομηχανική εφαρμογή της διεργασίας οι συνθήκες λειτουργίας ενός αντιδραστήρα ΧΑΑ αποφεύγεται να αντιστοιχούν σε αυτήν την περιοχή ροής.

Οι παραπάνω περιοχές οριοθετούνται στο διάγραμμα του σχήματος 4.1 με συνεχείς γραμμές. Έτσι, η συνεχής μπλε γραμμή συμβολίζει το όριο μεταξύ της περιοχής της εμβολικής ροής (plug flow regime) και της περιοχής της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση (buoyancy induced flow regime), ενώ η συνεχής μαύρη γραμμή οριοθετεί την μετάβαση από την περιοχή της εμβολικής ροής (plug flow regime) στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η περιστροφή του δίσκου (rotation induced flow regime).

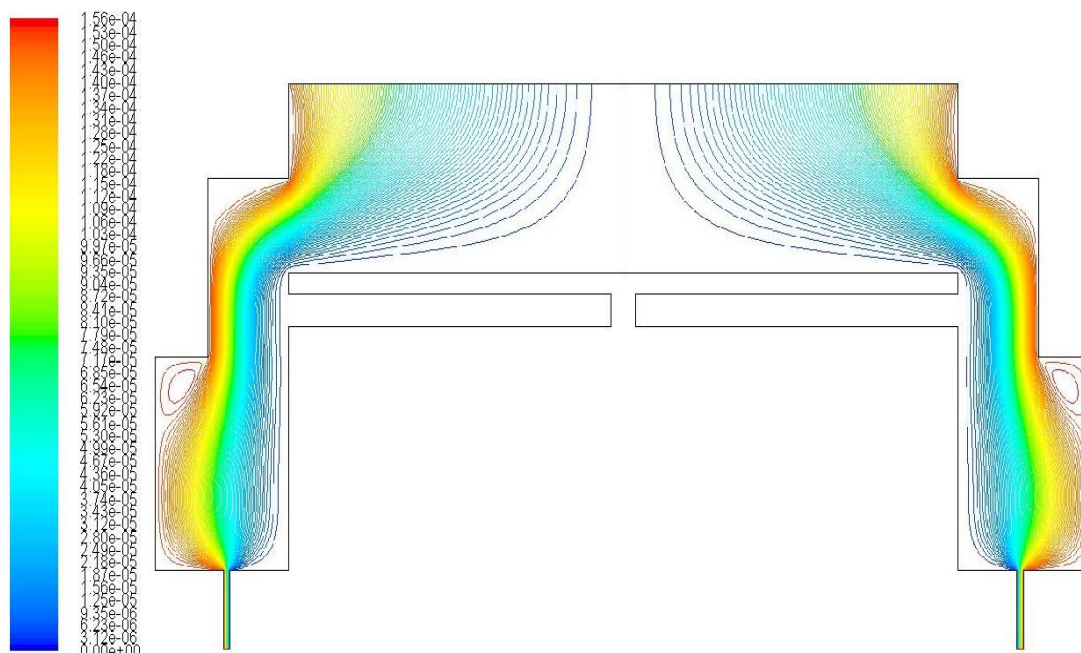
Πρέπει να σημειωθεί ότι για πιέσεις μεγαλύτερες των 450 Torr η περιοχή της εμβολικής ροής συρρικνώνεται και η μετάβαση από την περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η περιστροφή του δίσκου, με αύξηση της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής ( $\omega$ ) γίνεται κατ'ευθείαν, πολλές φορές μέσω συνύπαρξης των ροών αυτών για κάποιο εύρος τιμών του  $\omega$ .

#### **4.2. Περιγραφή του είδους της ροής**

Με δεδομένη την ογκομετρική παροχή εισόδου ( $Q=140\text{slm}$ ) της διεργασίας και τις θερμοκρασίες των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα ( $T_w=50^\circ\text{C}$ ) και του υποστρώματος ( $T_s=1050^\circ\text{C}$ ), για χαμηλές τιμές της πίεσης λειτουργίας P του

αντιδραστήρα ( $P < 150$  Torr), η ροή στο εσωτερικό του παραμένει εμβολική για όλο το φεύρος των υπό εξέταση τιμών της ταχύτητας περιστροφής  $\omega$  ( $\omega = 0 - 150 \frac{rad}{s}$ ).

Λόγω της χαμηλής πίεσης, οι επιδράσεις των φαινομένων μεταφοράς λόγω φυσικής συναγωγής δεν είναι σημαντικές, οπότε επισκιάζονται από τις δυνάμεις της εξαναγκασμένης συναγωγής (δυνάμεις λόγω ογκομετρικής παροχής/ταχύτητας εισόδου), με αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται σημαντικές δευτερεύουσες ροές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και το αέριο μίγμα να ρέει και να προσκρούει πάνω στο υπόστρωμα δίχως την εμφάνιση ανακυκλοφοριών, όπως φαίνεται παρακάτω στο σχήμα 4.2.1



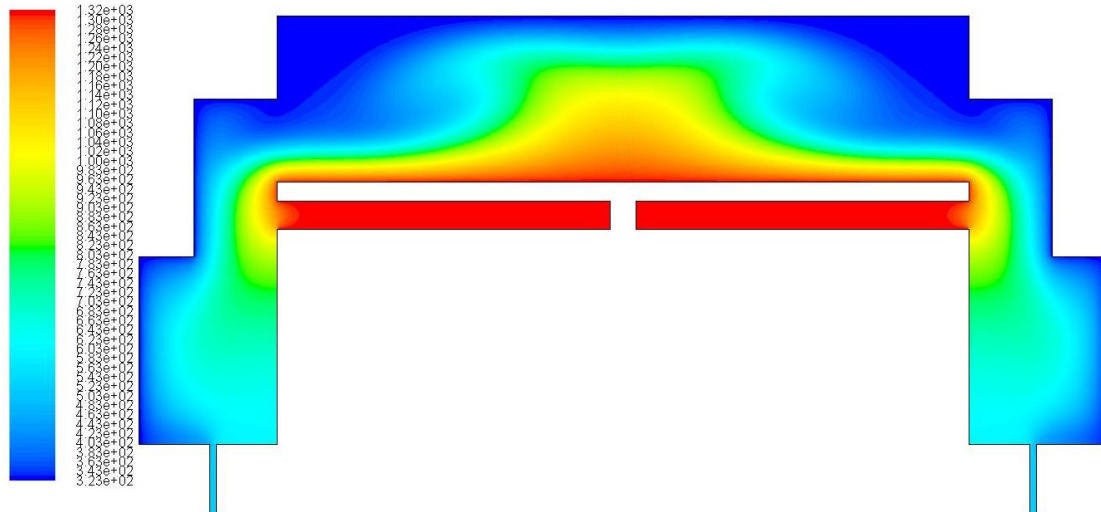
Σχήμα 4.2.1 Ροϊκές γραμμές για  $P=100$  Torr ,  $\omega=10$  rad/s

Όμως, για πιέσεις άνω των 200 Torr η κατάσταση αλλάζει, όπως προκύπτει από τη μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος σε μεταβολές της τιμής της ταχύτητας περιστροφής  $\omega$ . Η περιγραφή ξεκινά για  $\omega=0$ . Λόγω της θερμοκρασιακής διαφοράς ανάμεσα στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και του θερμαινόμενου υποστρώματος, δημιουργούνται θερμοκρασιακές βαθμίδες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η θερμοκρασιακή μεταβολή οδηγεί σε μεταβολή της πυκνότητας, συνεπώς και σε βαθμίδες πυκνότητας. Αυτή η διαφορά πυκνότητας λειτουργεί ως

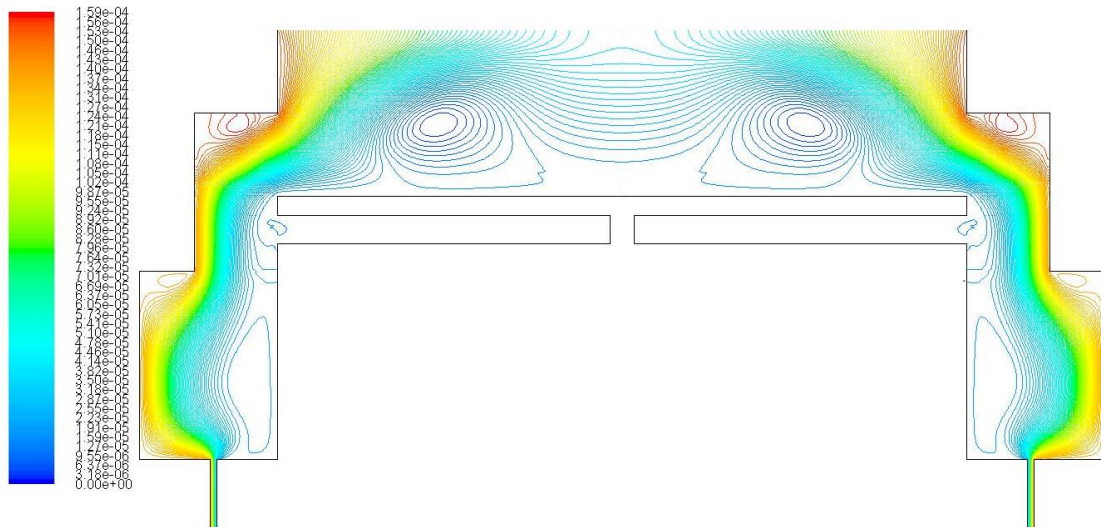
δυναμικό για τη μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ενώ η θερμοκρασιακή διαφορά ως δυναμικό μεταφοράς θερμότητας.

Αυτά τα φαινόμενα, σε συνδυασμό με μια τιμή πίεσης λειτουργίας που κάνει την επίδρασή τους πιο σημαντική ( $P > 200$  Torr), οδηγούν στην δημιουργία δινών και συνεπώς ανακυκλοφορίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Αυτές οι δευτερεύουσες ροές οδηγούν σε μη ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας κατά μήκος της επιφάνειας του υποστρώματος, και συνεπώς σε διαφορετικούς ρυθμούς διάχυσης, μεταφοράς μάζας μέσω συναγωγής, αλλά και της αντίδρασης (που εδώ αγνοείται), σε διαφορετικές περιοχές στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι οι λύσεις του πεδίου ροής του συστήματος ανήκουν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση (buoyancy induced flow regime), που αντιστοιχεί στην περιοχή **(b)** του διαγράμματος P- $\omega$  που αναπτύχθηκε προηγουμένως στο σχήμα 4.1. Η περιγραφή των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ξεκινούν από τις χαμηλότερες τιμές της ταχύτητας μη ομοιόμορφη ροή του αερίου μίγματος πάνω σε αυτό. Έτσι η διεργασία οδηγείται σε μη ομοιόμορφη ανάπτυξη του υμενίου, καθώς ούτε η μεταφορά μάζας, ούτε η επιθυμητή αντίδραση γίνονται με τον ίδιο ρυθμό κατά μήκος της επιφάνειας του υποστρώματος.

Ένα τέτοιο παράδειγμα, φαίνεται παρακάτω, στα σχήματα 4.2.2 και 4.2.3 , για μια λύση του συστήματος σε πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P=300$  Torr και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega = 10 \frac{rad}{s}$  .



Σχήμα 4.2.2 Κατανομή θερμοκρασίας για  $P=300$  Torr και  $\omega=10$  rad/s



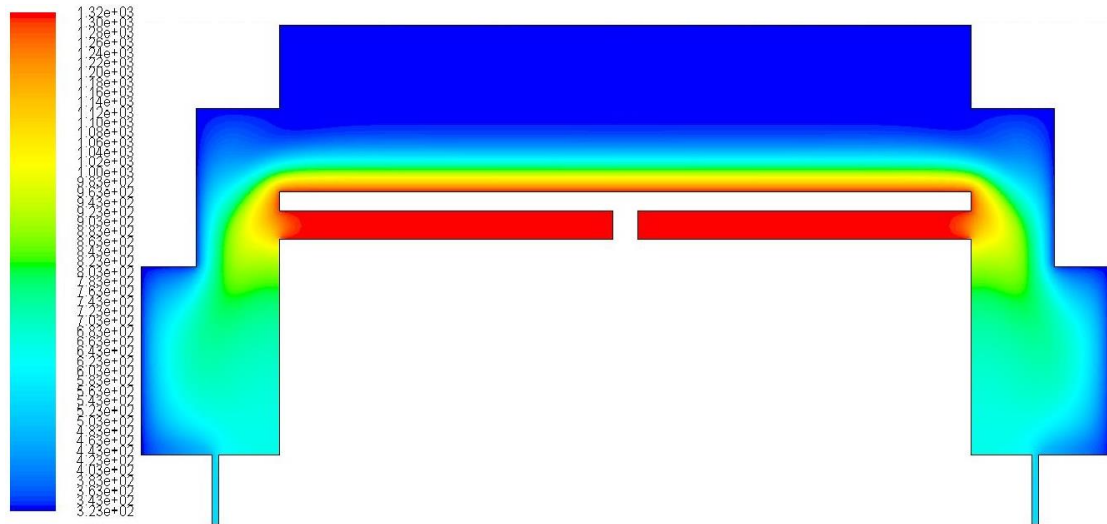
Σχήμα 4.2.3 Ροϊκές γραμμές για  $P=300$  Torr και  $\omega=10$  rad/s

Όταν αρχίζει να αυξάνεται η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , με σταθερή την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα, το αέριο που προσκρούει στον δίσκο, λόγω των φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται λόγω της περιστροφής του δίσκου, ωθείται προς τα πλευρικά τοιχώματα του αντιδραστήρα[30]. Η πρόσκρουση του αερίου στα τοιχώματα δημιουργεί μια μικρή δίνη στην περιοχή πλευρικά του δίσκου. Όμως για χαμηλές ταχύτητες περιστροφής η ανακυκλοφορία που οφείλεται στην δίνη αυτή είναι αμελητέα, και επισκιάζεται από την ανακυκλοφορία λόγω φυσικής συναγωγής. Ένα παράδειγμα μορφής ενός πεδίου ροής με τη δημιουργία δίνης στα τοιχώματα του αντιδραστήρα που

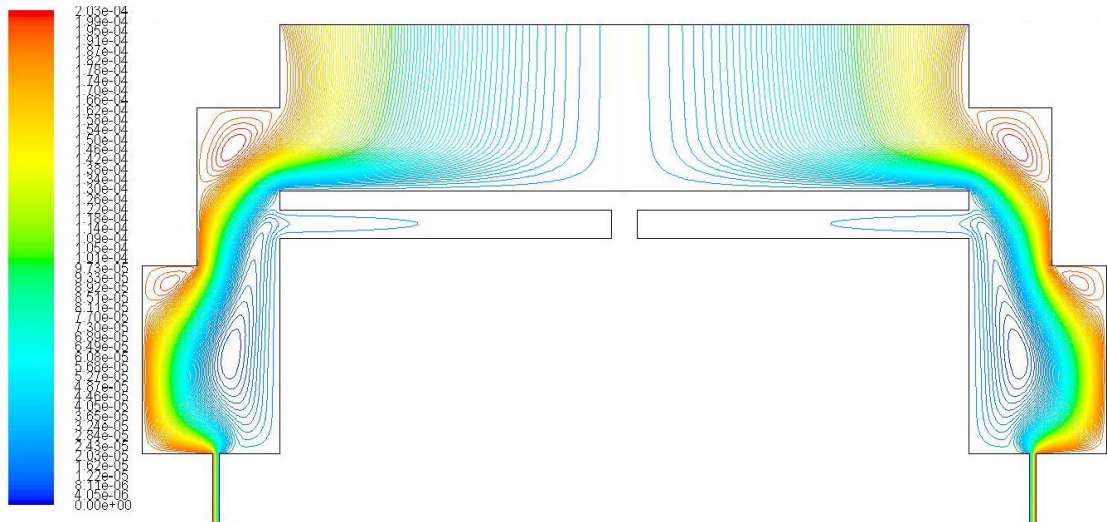
βρίσκονται στο πλάι του δίσκου, της οποίας η ανακυκλοφορία είναι αμελητέα, φαίνεται και παραπάνω στα σχήματα 4.2.2 και 4.2.3.

Όσο όμως η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega$  αυξάνεται, η φυγόκεντρη δύναμη που αναπτύσσεται λόγω της περιστροφής του δίσκου, εξασθενεί την ανακυκλοφορία που οφείλεται στις δυνάμεις της άνωσης, ωστόσο η τιμή του  $\omega$  φτάσει μια τιμή στην οποία οι φυγόκεντρες δυνάμεις υπερσχύουν των δυνάμεων άνωσης, οπότε οι δίνες που σχηματίζονται λόγω φυσικής συναγωγής (άνωσης) παύουν να δημιουργούνται πλέον. Στην περίπτωση αυτή το σύστημα εισέρχεται στην περιοχή εμβολικής ροής των λύσεων του πεδίου ροής, που αντιστοιχεί στην περιοχή **(a)** του διαγράμματος πίεσης-γωνιακής ταχύτητας περιστροφής (P- $\omega$ ) που αναπτύχθηκε παραπάνω.

Στην περιοχή εμβολικής ροής το αέριο πέφτει πάνω στον δίσκο και ρέει δίχως ανακυκλοφορία, όπως στις χαμηλές πιέσεις. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι η ανακυκλοφορία λόγω της δίνης που δημιουργείται εξ' αιτίας της περιστροφής του δίσκου, είναι μεγαλύτερη πλέον, αλλά ακόμα δεν έχει φτάσει την περιοχή πάνω από το υπόστρωμα, ώστε να έχει επίδραση στο πεδίο ροής στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, και συνεπώς στην ανάπτυξη του υμενίου, που είναι ο στόχος της διεργασίας. Παρακάτω, στα σχήματα 4.2.4 και 4.2.5 φαίνεται μια τέτοια περίπτωση εμβολικής ροής, για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα P= 300 Torr και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega = 35 \frac{rad}{s}$ .



Σχήμα 4.2.4 Κατανομή θερμοκρασίας για  $P=300$  Torr και  $\omega=35$  rad/s



Σχήμα 4.2.5 Ροϊκές γραμμές για  $P=300$  Torr και  $\omega=35$  rad/s

Όπως φαίνεται στα παραπάνω σχήματα, η ανακυκλοφορία λόγω φυσικής συναγωγής δεν υπάρχει και το ρευστό ρέει χωρίς ανακυκλοφορία κατά μήκος όλης της επιφάνειας του υποστρώματος. Επίσης, οι φυγόκεντρες δυνάμεις που αναπτύσσονται λόγω της περιστροφής του δίσκου, υπερिशύουν έναντι της επίδρασης των δυνάμεων της άνωσης. Έτσι, δεν εμφανίζονται ανακυκλοφορίες λόγω φυσικής συναγωγής, όπως φαίνεται στην κατανομή θερμοκρασίας (σχήμα 4.2.4). Αυτό οδηγεί σε ίσους ρυθμούς διάχυσης και μεταφοράς μάζας μέσω συναγωγής, αλλά ρυθμούς αντίδρασης (που εδώ αγνοείται) σε όλη την επιφάνεια

του υποστρώματος, εξασφαλίζοντας έτσι την επιθυμητή ροή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

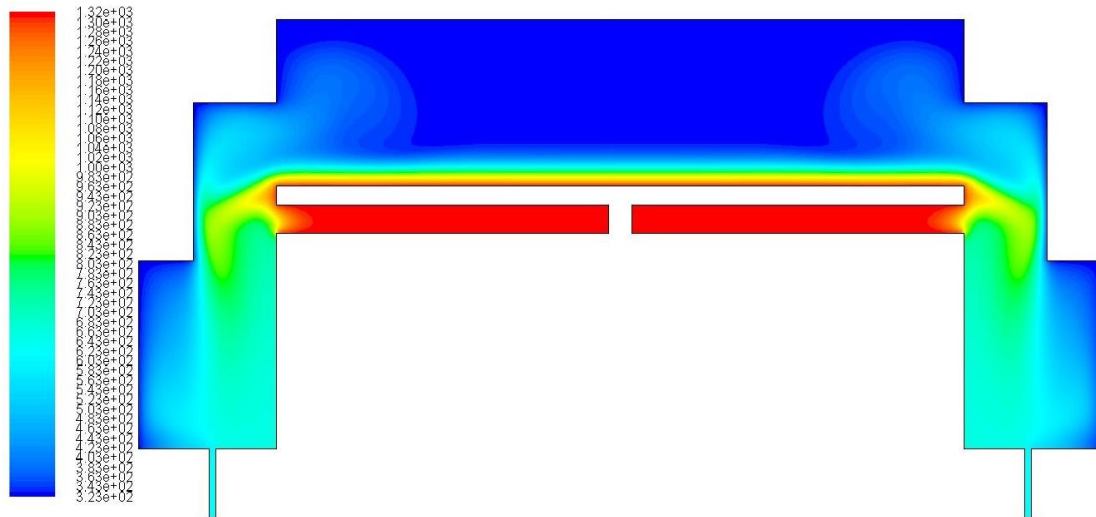
Γενικά, κατά τη βιομηχανική εφαρμογή της διεργασίας, προτιμάται ο αντιδραστήρα να λειτουργείται σε συνθήκες που να αντιστοιχούν στην περιοχή εμβολικής ροής υψηλής πίεσης ( $P=250-400$  Torr), με μια μέση ταχύτητα περιστροφής, για λόγους εξοικονόμησης αλλά και καλύτερου ελέγχου των μηχανισμών της διεργασίας.

Με τη συνεχή αύξηση της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , η επίδραση των φυγόκεντρων δυνάμεων γίνεται ισχυρότερη, και η ανακυκλοφορία απο τα πλευρικά τοιχώματα του αντιδραστήρα γίνεται μεγαλύτερη. Για δεδομένη πίεση, μετά από μία τιμή της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , η ανακυκλοφορία φτάνει την περιοχή πάνω από το υπόστρωμα, οπότε και επηρεάζει την διεργασία προκαλώντας ανομοιόμορφη απόθεση των συστατικών στο υπόστρωμα και συνεπώς εμφανίζονται ανομοιομορφίες στην ανάπτυξη του παραγόμενου υμενίου. Αυτό σημαίνει πως το σύστημα έχει εισέλθει στην τρίτη περιοχή λύσεων του πεδίου ροής, την περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η περιστροφή του δίσκου (rotation induced flow regime), την περιοχή **(c)** στο διάγραμμα  $P-\omega$  του σχήματος 4.1 που αναπτύχθηκε παραπάνω.

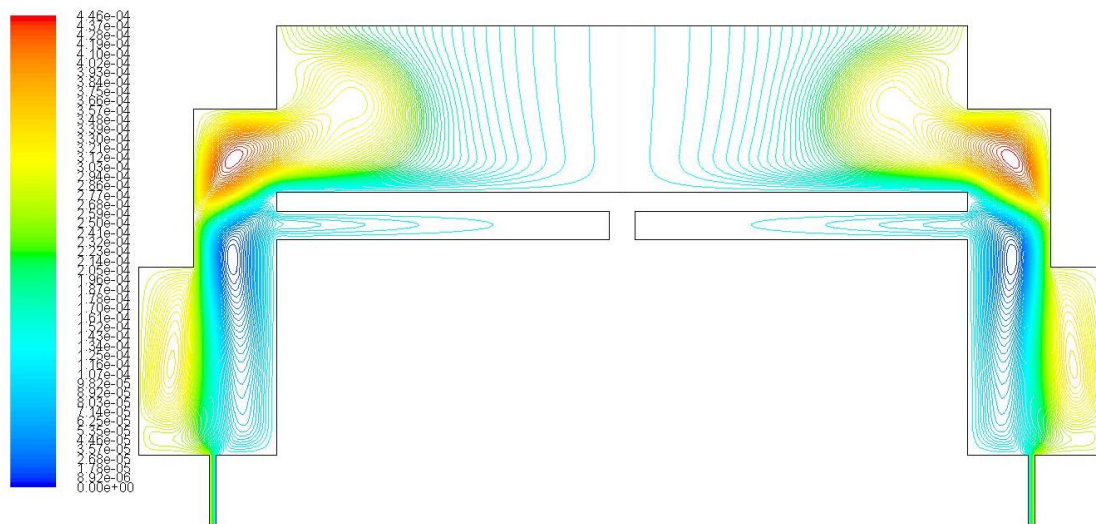
Μια τέτοια λύση του πεδίου ροής, που αντιστοιχεί στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η περιστροφή του δίσκου (rotation induced flow regime), εμφανίζεται παρακάτω, στα σχήματα 4.2.6 και 4.2.7 , για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P= 300$  Torr και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου

$$\omega = 100 \frac{rad}{s}.$$





Σχήμα 4.2.6 Κατανομή θερμοκρασίας για  $P=300$  Torr και  $\omega=100$  rad/s



Σχήμα 4.2.7 Ροϊκές γραμμές για  $P=300$  Torr και  $\omega=100$  rad/s

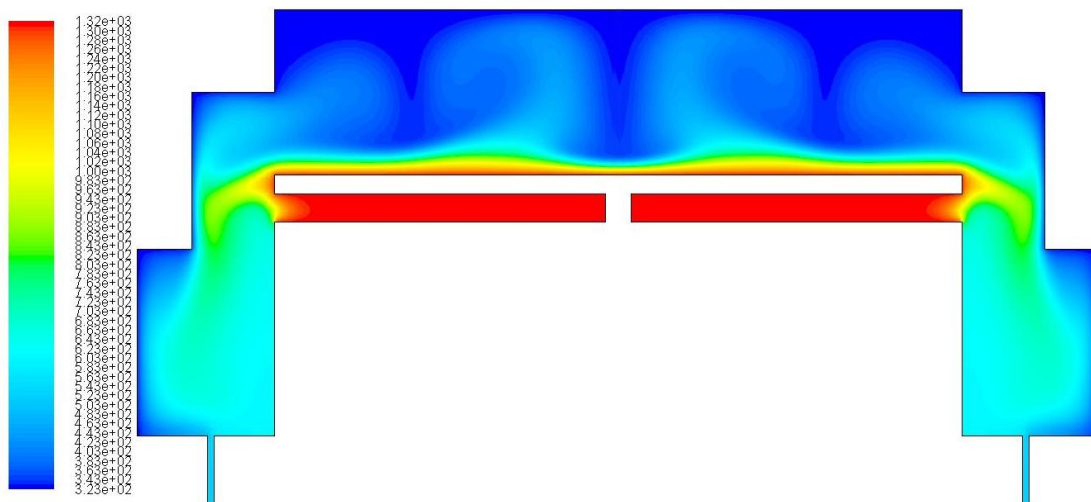
Όπως φαίνεται και στα παραπάνω σχήματα, η ανακυκλοφορία λόγω περιστροφής του δίσκου προκαλεί δευτερεύουσες ροές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, που είναι ανεπιθύμητες σε διεργασίες χημικής απόθεσης από ατμό. Εκτός από την ανακυκλοφορία στην ροή του αερίου, εμφανίζεται και ανομοιομορφία στην κατανομή της θερμοκρασίας, δημιουργώντας βαθμίδες υψηλότερης θερμοκρασίας στις περιοχές κοντά στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των βαθμίδων δεν είναι τόσο μεγάλη όσο στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση (buoyancy induced flow regime), αλλά δεν παύουν να επηρεάζονται οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας με συναγωγή, διάχυση και ο ρυθμός αντίδρασης, στις περιοχές με διαφορετικές θερμοκρασίες. Επειδή η

ομοιομορφία του πάχους αναπτυσσόμενου υμενίου είναι από τα μέγιστης σημασίας ποιοτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος σε διεργασίες παραγωγής λεπτών υμενίων μέσω χημικής απόθεσης από ατμό, η επίδραση της θερμοκρασιακής διαφοράς κρίνεται μεγάλη.

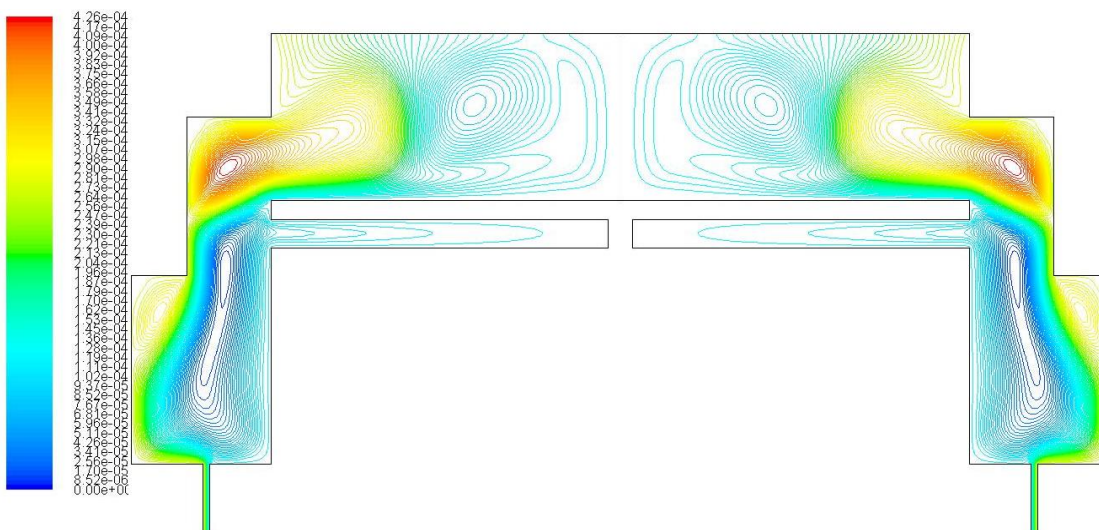
Συνεπώς, η περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η περιστροφή του δίσκου (rotation induced flow regime), θεωρείται ακατάλληλη για την παραγωγή υψηλής ποιότητας και ομοιομορφίας λεπτών υμενίων, και η βιομηχανική εφαρμογή της διεργασίας παραγωγής τους αποφεύγεται να γίνεται σε λειτουργικές συνθήκες που αντιστοιχούν σε αυτήν την περιοχή των λύσεων του πεδίου ροής.

Επειδή η πίεση ευνοεί τα φαινόμενα της ανακυκλοφορίας λόγω άνωσης και ταχύτητας περιστροφής του δίσκου, η επίδρασή τους γίνεται μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα, και συνεπώς το εύρος των τιμών της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , στις οποίες δεν εμφανίζονται ανακυκλοφορίες, μικραίνει. Αυτό έχει ως συνέπεια της ελάττωσης του αριθμού των λύσεων του συστήματος οι οποίες αντιστοιχούν στην περιοχή της εμβολικής ροής (plug flow regime), που είναι η επιθυμητή περιοχή λειτουργίας του αντιδραστήρα. Συνεπώς το πλήθος των λύσεων αυτό μικραίνει όλο και περισσότερο ώσπου και οι λύσεις αυτές να εξαφανιστούν. Χαρακτηριστικά, για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P=450$  Torr, υπολογίστηκε μόνο μία λύση plug flow, για  $\omega = 40 \frac{rad}{s}$ .

Για πιέσεις μεγαλύτερες των 450 Torr, η ανακυκλοφορία λόγω της περιστροφής του δίσκου εμφανίζεται προτού εξασθενίσει η ανακυκλοφορία λόγω φυσικής συναγωγής, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να ληφθούν λύσεις εμβολικής ροής. Μία τέτοια λύση εμφανίζεται παρακάτω, στα σχήματα 4.2.8 και 4.2.9, που παρουσιάζουν την κατανομή θερμοκρασίας και τις ροϊκές γραμμές, αντίστοιχα, για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P=600$  Torr και  $\omega = 45 \frac{rad}{s}$ .



Σχήμα 4.2.8 Κατανομή θερμοκρασίας για  $P=600$  Torr και  $\omega=45$  rad/s



Σχήμα 4.2.9 Ροϊκές γραμμές για  $P=600$  Torr και  $\omega=45$  rad/s

Είναι προφανές ότι αυτή η περιοχή τιμών δεν είναι κατάλληλη για την εφαρμογή, καθώς οδηγεί σε ανακυκλοφορία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, λόγω του πλήθους των δευτερεύουσων ροών που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, υπό την επίδραση φυσικής συναγωγής, αλλά και λόγω της περιστροφής του δίσκου του υποστρώματος.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις παραπάνω περιοχές λύσεων του πεδίου ροής του συστήματος, εμφανίζονται περισσότερες περιοχές ανακυκλοφορίας από αυτές που προαναφέρθηκαν (πχ κοντά στην έξοδο του αντιδραστήρα). Αυτές οι περιοχές όμως δεν επηρεάζουν την περιοχή πάνω από το υπόστρωμα, η οποία είναι η περιοχή ενδιαφέροντος ως προς την επίδραση στον

ρυθμό απόθεσης και την ανακυκλοφορία της ροής στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Συνεπώς, αυτές οι ανακυκλοφορίες παραλείπονται, καθώς η επίδρασή τους δεν γίνεται ποτέ αρκετά μεγάλη ώστε να επηρεάσει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος της διεργασίας.

### **4.3. Περιοδικότητα λύσεων**

Όπως αναφέρεται παραπάνω, τα περίπλοκα φαινόμενα μεταφοράς και οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα σε μια διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό, οδηγούν, κατά τη μοντελοποίηση του συστήματος σε ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων που περιέχουν μη γραμμικούς όρους. Οι εμπορικοί κώδικες υπολογιστικής ρευστομηχανικής χρησιμοποιούν αριθμητικές μεθόδους διακριτοποίησης των διαφορικών εξισώσεων. Το γραμμικοποιημένο σύστημα ύστερα επιλύεται αριθμητικά με επαναληπτικές μεθόδους για την εύρεση της λύσης. Η εξέλιξη των υπολογιστικών μεθόδων έχει καταστήσει τους εμπορικούς κώδικες ικανούς να παρέχουν λύσεις για αρκετά περίπλοκα προβλήματα υπολογιστικής ρευστομηχανικής, συμπεριλαμβάνοντας τα προβλήματα χημικής απόθεσης από ατμό.

Στην βιβλιογραφία, παρουσιάζεται ένας μεγάλος αριθμός εργασιών που αφορούν υπολογιστικές μελέτες σε αντιδραστήρες ΧΑΑ. Όμως οι μελέτες αυτές χρησιμοποιούν για τον υπολογισμό ένα μοντέλο εξισώσεων μόνιμης κατάστασης. Αυτή η επιλογή βοηθά τους κώδικες να συγκλίνουν ταχύτερα σε μια λύση μόνιμης κατάστασης, με πολύ μικρότερο αριθμό επαναλήψεων. Όμως μια τέτοια διερεύνηση στερείται πληρότητας διότι δεν δίνει πληροφορίες για την δυναμική συμπεριφορά του συστήματος στον χρόνο, όταν του επιβάλλεται μια διαταραχή. Επίσης δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός κλάδων με λύσεις ευσταθείς αλλά χρονικά μεταβαλλόμενες. Έτσι η μελέτη υστερεί σε κατανόηση της επίδρασης των φαινομένων μεταφοράς και των μηχανισμών του, καθώς και της απόκρισης του συστήματος δυναμικά σε σχέση με το χρόνο, πράγμα που μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα σε σχέση με το σύστημα το ίδιο, αλλά και με πειραματικά αποτελέσματα που τυχόν προκύψουν.

Στην παρούσα εργασία, όλοι οι υπολογισμοί διενεργήθηκαν χρησιμοποιώντας το μεταβαλλόμενο (time-dependent) μοντέλο του συστήματος εξισώσεων της διεργασίας χημικής απόθεσης από ατμό, για την περαιτέρω διερεύνηση του συστήματος, ως δυναμικού. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν ήταν συνεπώς διαφορετικά από αυτά της βιβλιογραφίας, και χρήζουν μελέτης καθώς δίνουν νέα στοιχεία για την συμπεριφορά του συστήματος, σημαντικά για την εφαρμογή της διεργασίας πειραματικά ή σε βιομηχανική κλίμακα.

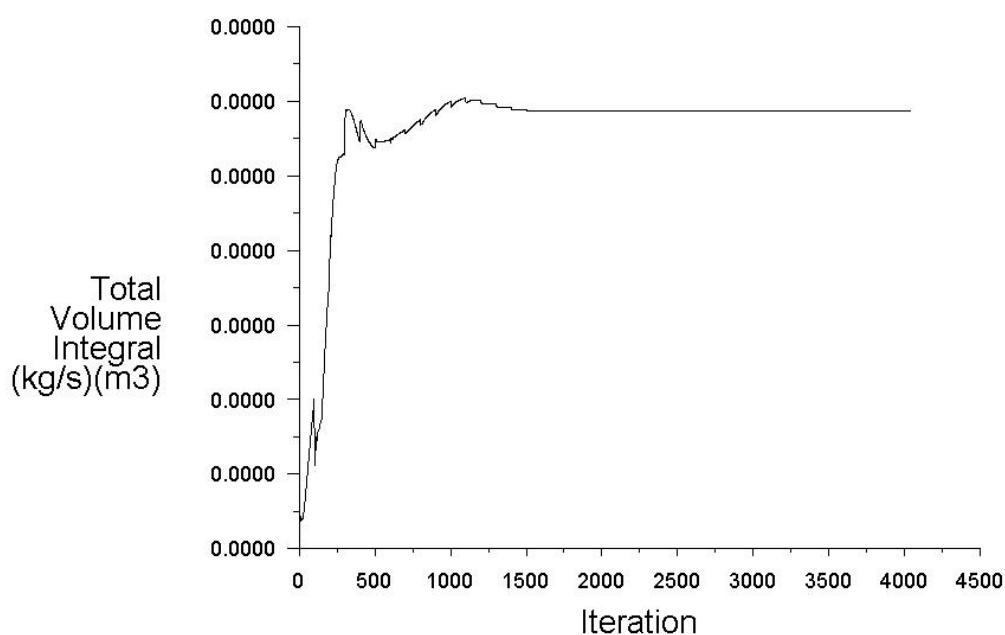
Μετά τη διενέργεια των υπολογισμών, σε συνθήκες όπου οι αναμενόμενες λύσεις του πεδίου ροής που αντιστοιχούν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η περιστροφή του δίσκου (rotation induced flow regime), και στην περιοχή της εμβολικής ροής (plug flow regime), η διαδικασία επίλυσης συνέκλινε σε λύσεις μόνιμης κατάστασης, ακόμα και με τη χρησιμοποίηση του time dependent μοντέλου εξισώσεων. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία[30], στην οποία χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις σε μόνιμη κατάσταση.

Σημαντικές αποκλίσεις όμως με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας παρουσιάστηκαν στις λύσεις του πεδίου ροής που αντιστοιχούν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η από άνωση (buoyancy induced flow regime). Στην περιοχή αυτή, ενώ στην βιβλιογραφία όπου οι υπολογισμοί γίνονται με το μοντέλο μόνιμης κατάστασης, οι λύσεις συνέκλιναν σε μια λύση τέτοιου είδους, στην παρούσα εργασία, με την χρήση του χρονικά μεταβαλλόμενου μοντέλου ο κώδικας δεν κατάφερε να συγκλίνει σε κάποια λύση. Αντιθέτως, εμφανίστηκε μια περιοδική στον χρόνο φύση της λύσης, με τον κώδικα να ανιχνεύει παρόμοιες λύσεις με σταθερή περίοδο, προδίδοντας έτσι την διαφορετικής, περιοδικής στον χρόνο, φύσης του ευσταθούς κλάδου των λύσεων που αντιστοιχούν στην περιοχή της ροής στην οποία επικρατεί η άνωση.

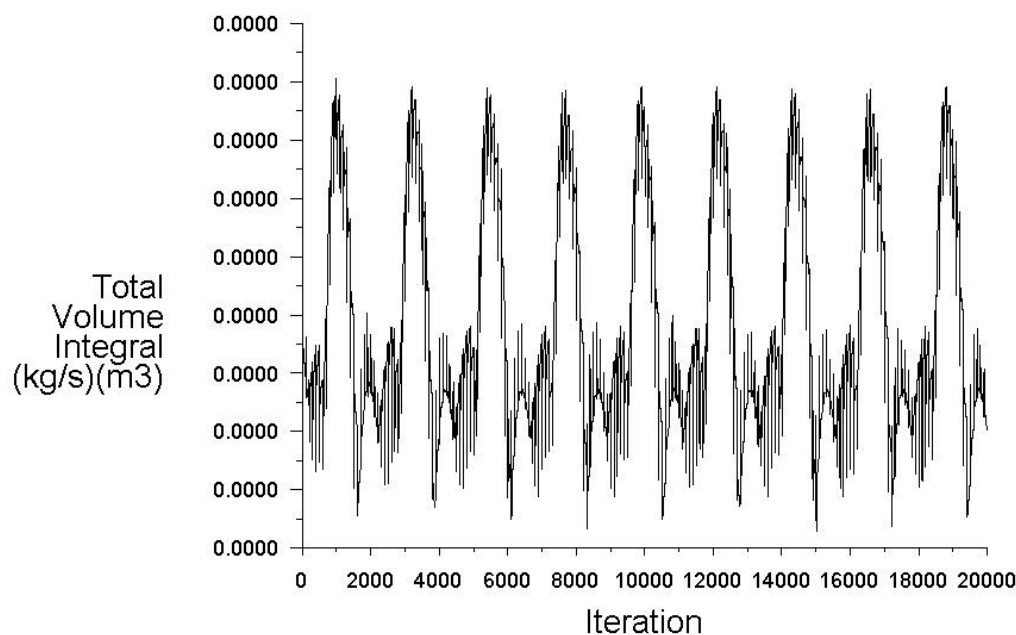
Στην βιβλιογραφία, οι λύσεις στην περιοχή αυτή (buoyancy induced flow regimes) συχνά χαρακτηρίζονται ως "ασταθείς" (unstable flows), λόγω της εμφάνισης των δευτερευουσών ροών που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ένας τέτοιος χαρακτηρισμός όμως είναι ατυχής, καθώς παραπέμπει στον χαρακτηρισμό της αριθμητικής και δυναμικής ευστάθειας της λύσης, οδηγώντας έτσι σε λανθασμένα συμπεράσματα σε σχέση με τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος.

Στην παρούσα εργασία τα αποτελέσματα έδειξαν την ύπαρξη ενός κλάδου λύσεων στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση (buoyancy induced flow regime) οι οποίες είναι ευσταθείς με την αριθμητική και δυναμική έννοια της ευστάθειας, παρά την περιοδικότητά τους στον χρόνο και την μη ύπαρξη λύσεων μόνιμης κατάστασης. Σημειώνεται, ότι σε ασταθείς λύσεις δεν μπορεί να συγκλίνει ο κώδικας υπολογιστικής ρευστομηχανικής του ANSYS Fluent, χωρίς εξωτερική παρέμβαση. Στις λύσεις που ανήκουν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, ο κώδικας δεν συνέκλινε, λόγω της μη ύπαρξης μόνιμης κατάστασης, όμως εμφάνισε ένα ξεκάθαρο περιοδικό μοτίβο συμπεριφοράς στο χρόνο, προδίδοντας έτσι την περιοδική φύση των λύσεων αυτών.

Παρακάτω, στα σχήματα 4.3.1 και 4.3.2 παρατίθενται τα διαγράμματα σύγκλισης μιας λύσης σε μόνιμη κατάσταση (steady state), και μιας περιοδικής στον χρόνο (time periodic) λύσης, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.3.1 Διάγραμμα σύγκλισης της λύσης του πεδίου ροής για  $P=300$  Torr και  $\omega= 110$  rad/s. Η λύση ανήκει στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η περιστροφή του δίσκου (rotation induced flow regime)



Σχήμα 4.3.2 Διάγραμμα σύγκλισης της λύσης του πεδίου ροής για  $P=300$  Torr και  $\omega=10$  rad/s. Η λύση ανήκει στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η (buoyancy induced flow regime)

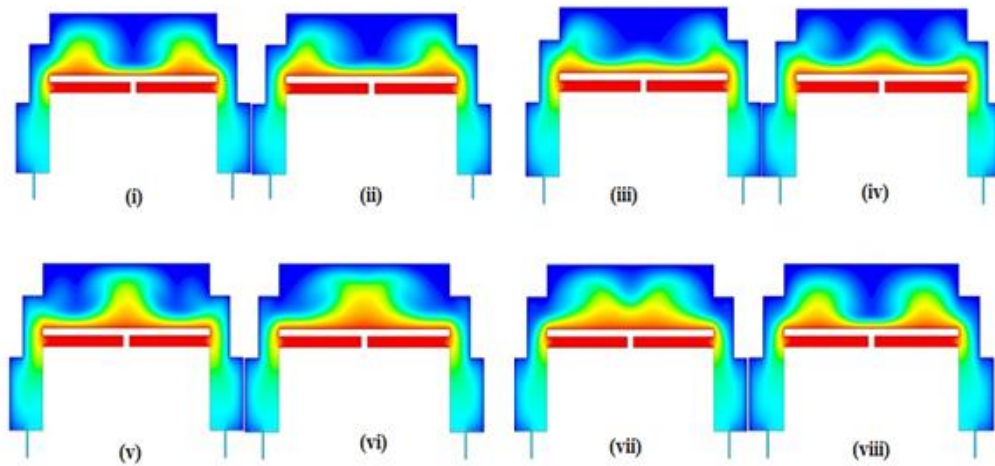
#### **4.4. Φυσική ερμηνεία της περιοδικότητας των λύσεων**

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι λύσεις του πεδίου ροής που ανήκουν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση χαρακτηρίζονται φυσικά από τον σχηματισμό μιας δίνης πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος, η οποία δημιουργεί δευτερεύουσες ροές λόγω ανακυκλοφορίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, οδηγώντας έτσι σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα ως προς την ομοιομορφία ανάπτυξης του πάχους του παραγόμενου υμενίου, που είναι ένα από τα κύρια ποιοτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος της διεργασίας.

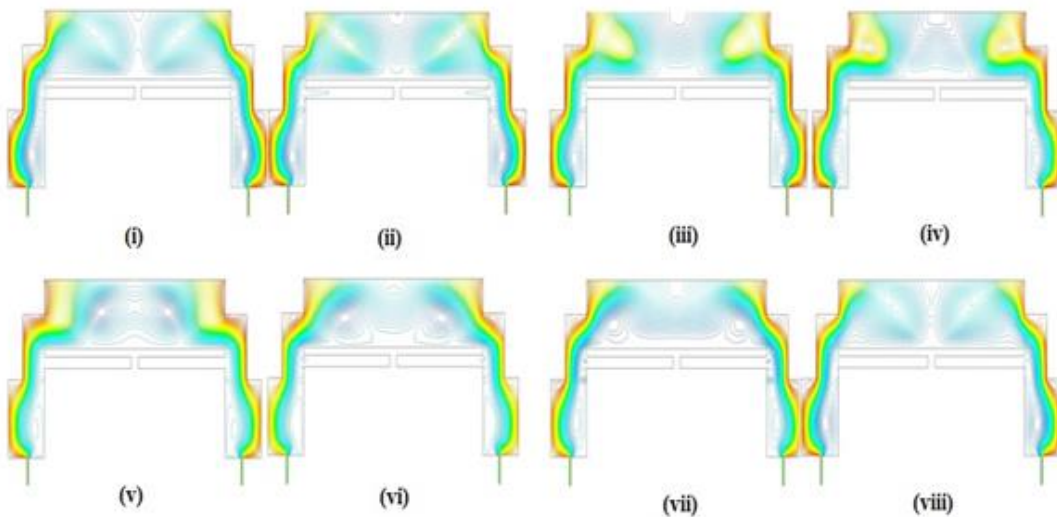
Έχει όμως αναφερθεί στην προηγούμενη ενότητα ότι οι λύσεις της περιοχής αυτής του πεδίου ροής χαρακτηρίζονται από την περιοδική τους μεταβολή στον χρόνο, μην μπορώντας να οδηγήσουν σε κάποια λύση μόνιμης κατάστασης. Συνεπώς πρέπει να παρουσιαστεί μια φυσική ερμηνεία της περιοδικότητας των λύσεων αυτών, και των συνεπειών τους στην διεργασία.

Η υπολογιστική διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε έδειξε ότι φυσικά η περιοδικότητα εμφανίζεται ως μετακίνηση της δίνης παράλληλα προς την επιφάνεια του υποστρώματος, χωρίς όμως να απομακρύνεται από την περιοχή πάνω από αυτό. Στα παρακάτω σχήματα (σχήματα 4.4.1, 4.4.2), παρουσιάζονται η

κατανομή θερμοκρασίας και οι ροϊκές γραμμές σε διάφορες χρονικές στιγμές, σε μια περιοδική λύση που ανήκει στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P=300$  Torr και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega = 10 \frac{rad}{s}$ . Η περίοδος της συγκεκριμένης λύσης υπολογίστηκε κοντά στα  $T = 2,2s$ .



Σχήμα 4.4.1 Κατανομή θερμοκρασίας σε διάφορες χρονικές στιγμές για  $P= 300$  Torr και  $\omega= 10$  rad/s



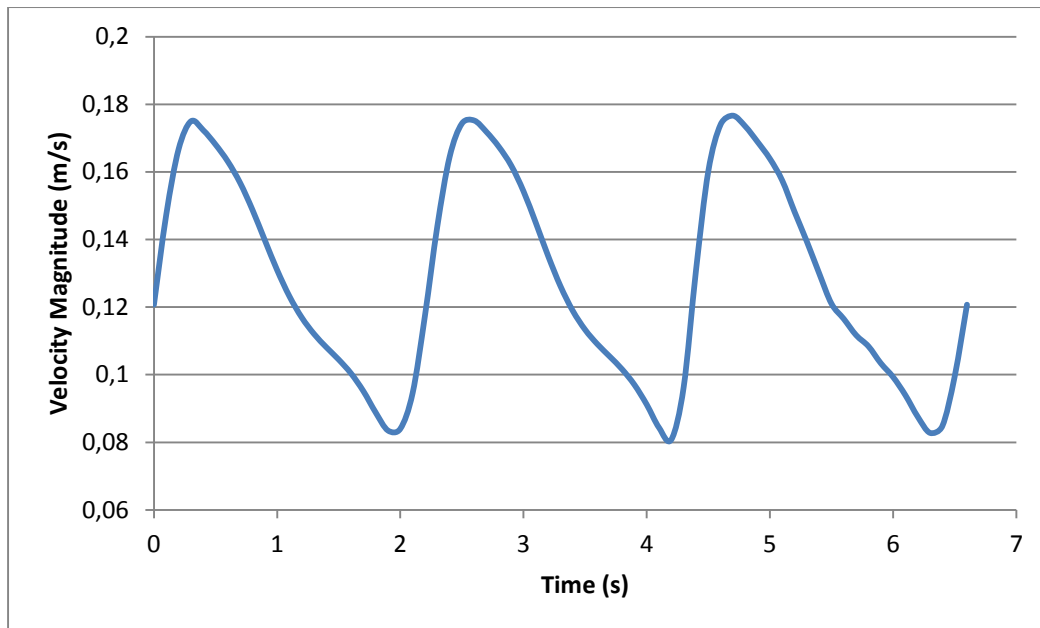
Σχήμα 4.4.2 Ροϊκές γραμμές σε διάφορες χρονικές στιγμές για  $P= 300$  Torr και  $\omega= 10$  rad/s



Στα παραπάνω σχήματα, η αρίθμηση των λύσεων υπάρχει για την κατάταξή τους με χρονική σειρά. Η κάθε λύση που παρουσιάζεται έχει υπολογιστεί ώστε να απέχει χρονικά κατά  $\Delta t = 0,3 \text{ s}$  από την προηγούμενη, εκτός από την λύση (viii), όπου το χρονικό βήμα από την λύση (vii) είναι ίσο με  $\Delta t = 0,1 \text{ s}$ . Το μέγεθος των χρονικών βημάτων μεταξύ των λύσεων έχει επιλεγεί ώστε να παρουσιαστεί, σε οκτώ διαφορετικές απεικονίσεις, όλο το εύρος που παίρνει μια λύση στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, κατά την διάρκεια μιας περιόδου της.

Στα σχήματα φαίνεται ξεκάθαρα η περιοδική συμπεριφορά με τη μετακίνηση της δίνης που προκαλεί την ανακυκλοφορία, παράλληλα με το υπόστρωμα και σε όλο μήκος της επιφάνειάς του. Η περιοδικότητα της λύσης επιβεβαιώνεται και από την εμφάνιση της ίδιας λύσης από το σύστημα, μετά το πέρας της περιόδου. Στο συγκεκριμένο σχήμα, η λύση (i) και η λύση (viii) ταυτίζονται. Αυτό, εξηγείται με το ότι απέχουν μεταξύ τους το χρονικό διάστημα  $\Delta t$  που είναι ίσο με το χρονικό διάστημα μιας περιόδου  $T$ , που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι το χρονικό διάστημα  $\Delta t = T = 2,2 \text{ s}$ .

Για την περαιτέρω διερεύνηση της περιοδικής φύσης των λύσεων του πεδίου ροής που αντιστοιχούν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση παρουσιάζονται παρακάτω στο σχήμα 4.4.3 τα αποτελέσματα του υπολογισμού της απόλυτης τιμής της μέσης αξονικής ταχύτητας του μίγματος μέσα στον αντιδραστήρα, σε συνάρτηση με τον χρόνο, για τιμή πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P=300 \text{ Torr}$  και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega = 10 \frac{\text{rad}}{\text{s}}$ . Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών λήφθηκαν μέσω του περιβάλλοντος Matlab, σε σύζευξη με τον υπολογιστικό κώδικα του Fluent. Στο διάγραμμα φαίνεται καθαρά η περιοδική φύση της λύσης, καθώς και το μέγεθος της περιόδου, που όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, ισχύει  $T = 2,2 \text{ s}$ .

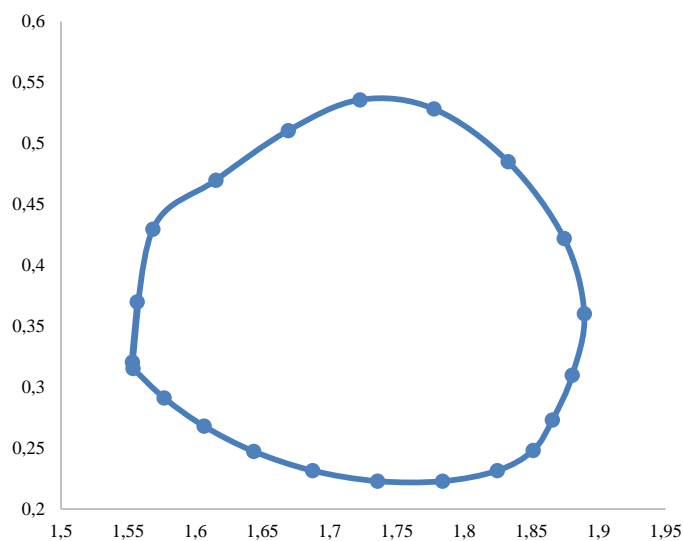


Σχήμα 4.4.3 Διάγραμμα της μέσης απόλυτης τιμής της ταχύτητας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, σε συνάρτηση με τον χρόνο, για  $P= 300 \text{ Torr}$  και  $\omega= 10 \text{ rad/s}$

Τέλος, άλλος ένας τρόπος εμφάνισης της περιοδικότητας στα δυναμικά συστήματα είναι οι οριακοί κύκλοι (limit cycles). Οι οριακοί κύκλοι είναι μια κλειστή τροχιά γύρω από την οποία ένα σύστημα με περιοδική λύση κινείται είτε σταθερά πάνω στην τροχιά, είτε σπειροειδώς με βάση αυτή. Παρακάτω, στο σχήμα 4.4.4 παρουσιάζεται ένας οριακός κύκλος, σε ένα διάγραμμα που παρουσιάζει το μέτρο της αξονικής ταχύτητας σε σχέση με την ακτινική ταχύτητα σε ένα υπολογιστικό κελλί του χωρίου, κατά τη διάρκεια μίας περιόδου, για τιμή πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P=300 \text{ Torr}$  και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega = 10 \frac{\text{rad}}{\text{s}}$ . Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών λήφθηκαν μέσω του Matlab, σε σύζευξη με τον υπολογιστικό κώδικα Fluent.

Στο σχήμα φαίνεται καθαρά η κλειστή τροχιά που διαγράφει το σύστημα, με το αρχικό και τελικό ζεύγος τιμών των λύσεων της αξονικής και ακτινικής ταχύτητας να συμβολίζουν την αρχή και το τέλος μιας περιόδου  $T = 2,2 \text{ s}$ . Συνεπώς τα ζεύγη είναι ίσα, όπως αποδεικνύει και το σχήμα, υποδηλώνοντας την περιοδική φύση της λύσης, που αν αφεθεί για  $t \rightarrow +\infty$  θα συνεχίζει να διαγράφει την ίδια τροχιά, με

πολύ μικρή απόκλιση, ξαναπερνώντας από το κάθε σημείο μετά από χρονικό διάστημα  $t = T = 2,2s$  .



**Σχήμα 4.4.4** Οριακός κύκλος (limit cycle): Η αξονική ταχύτητα (άξονας x) σε συνάρτηση με την ακτινική ταχύτητα (άξονας γ), για συγκεκριμένο υπολογιστικό κελλί, για  $P= 300 \text{ Torr}$  και  $\omega= 10 \text{ rad/s}$

Η διαπίστωση της περιοδικότητας των λύσεων ενός συστήματος που περιγράφει τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα σε μια διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό είναι ιδιαίτερης σημασίας, αφού δεν δίνει μόνο πληροφορίες σε σχέση με το σύστημα και τη δυναμική του απόκριση, αλλά μπορεί να δώσει εξηγήσεις για μεγάλες πειραματικές αποκλίσεις ή μη επιθυμητά αποτελέσματα που προκύπτουν αν η διεργασία διενεργηθεί υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες. Για παράδειγμα, δύο πειράματα που διενεργούνται υπό τις ίδιες συνθήκες μπορούν να δώσουν διαφορετικά αποτελέσματα, όταν η φύση της κατάστασής τους είναι περιοδική.

Τέλος, κατά την βιομηχανική εφαρμογή της διεργασίας, οι δευτερεύουσες ροές και η περιοδικότητα είναι ανεπιθύμητες, καθώς οδηγούν σε ανακυκλοφορία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, και συνεπώς η εις βάθος γνώση και κατανόηση της δυναμικής ευστάθειας, και της απόκρισης του συστήματος σε πεπερασμένες μεταβολές, είναι απαραίτητη.

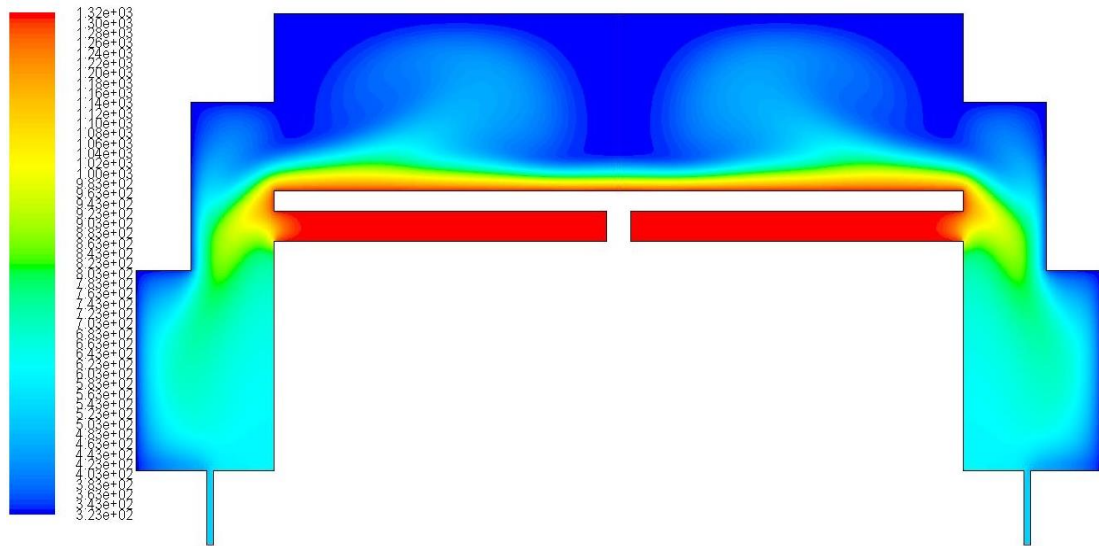
#### **4.5. Η περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση – λύσεις μόνιμης κατάστασης.**

Πρέπει να σημειωθεί, ότι κατά την υπολογιστική διερεύνηση της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος, για πιέσεις άνω των 450 Torr, για ένα εύρος τιμών γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$  το σύστημα έδωσε λύσεις του πεδίου ροής που αντιστοιχούν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, με τη διαφορά όμως ότι ο κώδικας σε αυτές τις περιπτώσεις συνέκλινε σε λύσεις μόνιμης κατάστασης. Στις λύσεις αυτές, η δίνη που σχηματιζόταν λόγω φυσικής συναγωγής, έμενε ακίνητη, στην περιοχή πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος.

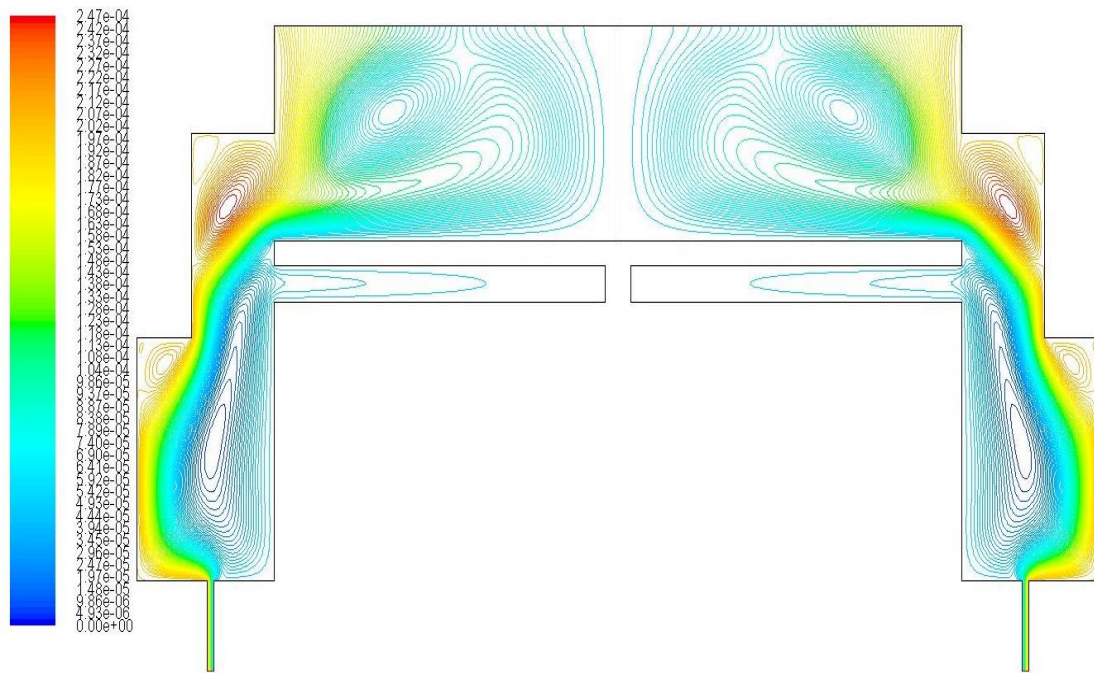
Αυτή η ανακυκλοφορία, που δημιουργεί δευτερεύουσες ροές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχει δυσμενείς συνέπειες για την ομοιομορφία της ανάπτυξης του παραγόμενου υμενίου. Αυτή η διαπίστωση προέκυψε και σε υψηλότερες πιέσεις, και είναι σημαντική καθ'ότι υποδεικνύει την ύπαρξη ενός κλάδου λύσεων μόνιμης κατάστασης, των οποίων η λύση έχει σημαντικές ομοιότητες με τον κλάδο των περιοδικών λύσεων, πράγμα που δίνει σημαντικές πληροφορίες για την κατανόηση της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος

Μία τέτοια λύση παρουσιάζεται παρακάτω, στα σχήματα 4.5.1 και 4.5.2, όπου παρουσιάζονται η κατανομή θερμοκρασίας και οι ροϊκές γραμμές, αντίστοιχα, για πίεση λειτουργίας  $P=450$  Torr και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου

$$\omega = 35 \frac{rad}{s} .$$



Σχήμα 4.5.1 Κατανομή θερμοκρασίας για P=450 Torr και  $\omega=35$  rad/s



Σχήμα 4.5.2 Ροϊκές γραμμές για P=450Torr και  $\omega=35$  rad/s

#### **4.6. Πολλαπλότητα λύσεων του πεδίου ροής**

Όπως παρουσιάστηκε σε προηγούμενη ενότητα, ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων, το οποίο περιέχει και μη γραμμικούς όρους, μπορεί, για ένα εύρος τιμών μιας παραμέτρου, να εμφανίζει πολλαπλούς κλάδους ευσταθών λύσεων. Για την διερεύνηση των κλάδων αυτών, καθώς και για την ανίχνευση των σημείων διακλάδωσης των λύσεων ( bifurcation points ), και τον καθορισμό του εύρους των τιμών των παραμέτρων για τις οποίες συνυπάρχουν περισσότεροι από έναν κλάδοι λύσεων, απαιτείται η κατανόηση της συμπεριφοράς του συστήματος ως προς την σύγκλιση της επαναληπτικής διαδικασίας σε κάποιον από τους δύο κλάδους.

Στην περίπτωση της πολλαπλότητας, για να ανιχνευθούν υπολογιστικά οι ευσταθείς κλάδοι λύσεων, θα πρέπει να ληφθούν λύσεις που να αντιστοιχούν σε όλους τους πιθανούς κλάδους. Για να γίνει αυτό, πρέπει η επαναληπτική διαδικασία με την οποία επιλύεται αριθμητικά το σύστημα, να είναι ικανή να συγκλίνει σε όλους τους πιθανούς κλάδους λύσεων και να μπορεί να ανιχνεύει αποδοτικά όλες τις λύσεις που συνθέτουν κάθε κλάδο.

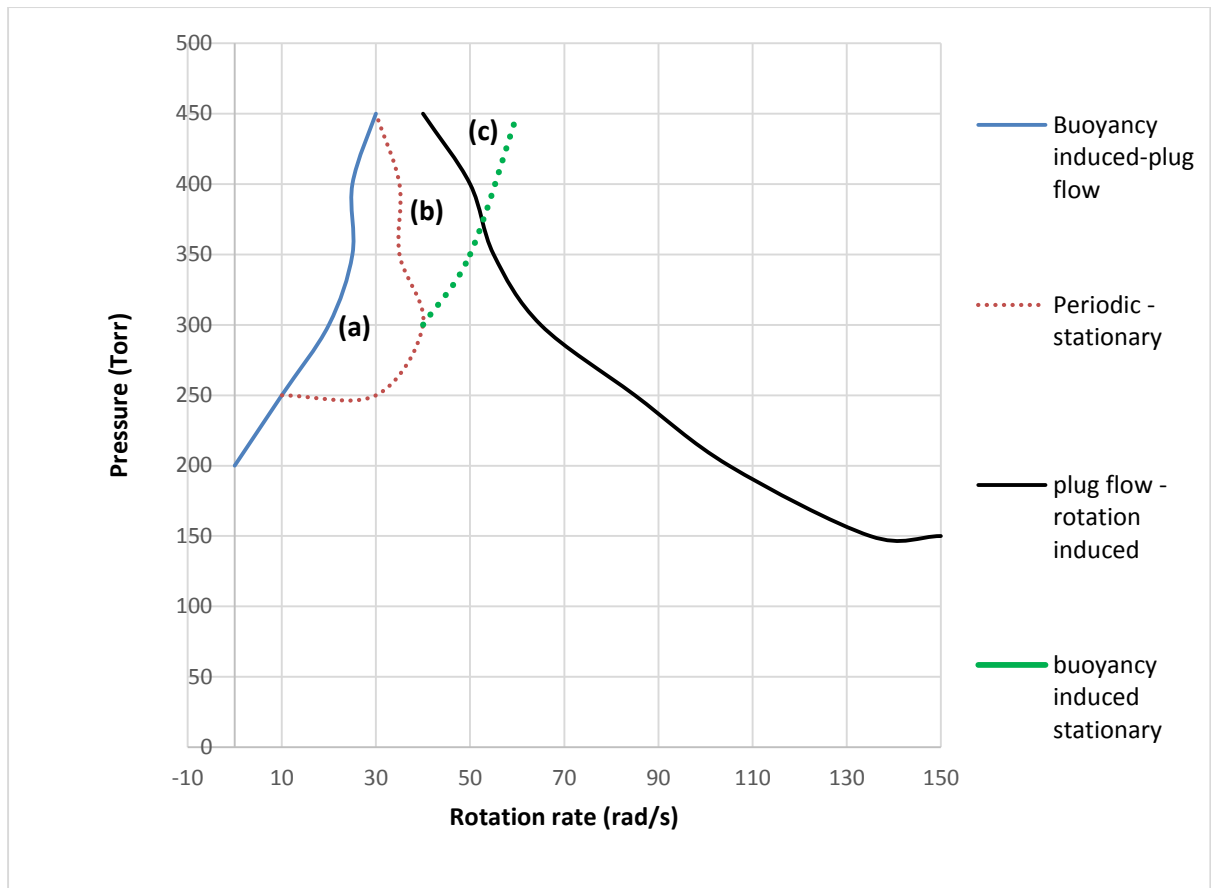
Ο υπολογιστικός κώδικας ANSYS/Fluent, όπως και οι περισσότεροι εμπορικοί κώδικες υπολογιστικής ρευστομηχανικής, έχουν εξελιχθεί αρκετά ώστε να έχουν τη δυνατότητα να συγκλίνουν σε όλους τους πιθανούς ευσταθείς κλάδους λύσεων ενός προβλήματος, με τη βοήθεια των αριθμητικών και επαναληπτικών υπολογιστικών μεθόδων που χρησιμοποιούν. Όμως για τη σύγκλιση σε έναν επιθυμητό κλάδο λύσεων, απαιτείται η κατάλληλη τιμή της αρχικής εκτίμησης της λύσης, που χρησιμοποιείται για την έναρξη της επαναληπτικής μεθόδου υπολογισμού των λύσεων. Χωρίς την κατάλληλη επιλογή της εκτίμησης της αρχικής λύσης, η επαναληπτική διαδικασία συγκλίνει στον πιο κοντινό κλάδο λύσεων, πράγμα που μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα για την ύπαρξη πολλαπλότητας λύσεων και για το εύρος των τιμών των παραμέτρων για τις οποίες υπάρχει η πολλαπλότητα αυτή.

Για τη διερεύνηση της πολλαπλότητας λύσεων μια τεχνική είναι η χαρτογράφησή τους ακολουθώντας τον κάθε κλάδο σε όλο το πλήθος των παραμετρικών τιμών στις οποίες ο κλάδος αυτός υπάρχει. Ο βηματισμός αυτός πάνω στον κάθε κλάδο λύσεων επιτυγχάνεται με τη μέθοδο βηματισμού

παραμέτρου μηδενικής τάξης, η οποία παρουσιάστηκε παραπάνω, σε προηγούμενη ενότητα. Η μέθοδος εφαρμόζεται μέσω εξωτερικών συναρτήσεων χρήστη (user defined functions), που λειτουργούν σαν εξωτερικό κουτί γύρω από τον υπολογιστικό κώδικα του ANSYS Fluent.

Η υπολογιστική διερεύνηση με τη μέθοδο βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης, γίνεται με την ίδια υπολογιστική διαδικασία που έγιναν οι υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τυχαίες αρχικές εκτιμήσεις των λύσεων στις επαναληπτικές υπολογιστικές μεθόδους. Με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διερεύνηση, κατασκευάζεται ένα αντίστοιχο διάγραμμα πίεσης-γωνιακής ταχύτητας περιστροφής P- $\omega$ , το οποίο απεικονίζεται παρακάτω, στο σχήμα 4.6.1

Όπως φαίνεται στο σχήμα, τα αποτελέσματα έχουν αρκετές διαφορές σε σχέση με το προηγούμενο διάγραμμα P- $\omega$ , των οποίων η ερμηνεία οδηγεί στο συμπέρασμα της ύπαρξης πολλαπλότητας λύσεων του πεδίου ροής για συγκεκριμένες τιμές παραμέτρων. Οι ποιοτικές διαφορές των λύσεων αυτών, κάνουν τη διαπίστωση αυτή πολύ σημαντική τόσο για την εφαρμογή της διεργασίας πειραματικά και σε βιομηχανική κλίμακα, όσο και για τη δυναμική του συστήματος, και τη συμπεριφορά του στον χρόνο, αλλά και για την ευστάθεια των κλάδων των λύσεων διαφορετικών λύσεων μετά από την επιβολή πεπερασμένων διαταραχών στις τιμές των μεταβλητών του συστήματος.



Σχήμα 4.6.1 Διάγραμμα P-ω χρησιμοποιώντας τη μέθοδο βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης. Οι τρεις περιοχές πολλαπλότητας λύσεων συμβολίζονται με (a), (b), και (c) αντίστοιχα.

Στο σχήμα 4.6.1, η συνεχής μπλε συνεχής γραμμή συμβολίζει την μετάβαση από την περιοχή των λύσεων της εμβολικής ροής (plug flow) στην περιοχή των περιοδικών λύσεων που ανήκουν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση (buoyancy induced flow), για τους υπολογισμούς που χρησιμοποιούν ως αρχική εκτίμηση για την επαναληπτική μέθοδο, λύσεις που αντιστοιχούν σε εμβολικής ροή και μόνιμη κατάσταση. Εν συντομία, η μπλε γραμμή συμβολίζει, για δεδομένη τιμή πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα, την ελάχιστη τιμή της γωνιακής περιστροφής στην οποία το σύστημα μπορεί να έχει λύση εμβολικής ροής μόνιμης κατάστασης, δηλαδή σηματοδοτεί την αρχή αυτού του κλάδου λύσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε σχέση με το διάγραμμα P-ω για τυχαίες αρχικές εκτιμήσεις των λύσεων, η γραμμή αυτή έχει μετατοπιστεί προς τα αριστερά του διαγράμματος, υποδηλώνοντας έτσι την χρήση της μεθόδου βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης, που έδωσε τη δυνατότητα στο σύστημα να ακολουθήσει τον συγκεκριμένο κλάδο λύσεων, μέχρι το τέλος του.



Η διακεκομμένη κόκκινη γραμμή στο διάγραμμα 4.6.1, συμβολίζει την μετάβαση από τις περιοδικές λύσεις του πεδίου ροής, που αντιστοιχούν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση (buoyancy induced flow), στις λύσεις μόνιμης κατάστασης (steady state), χρησιμοποιώντας ως αρχική εκτίμηση περιοδικές λύσεις που ανήκουν στον κλάδο των buoyancy induced λύσεων. Συμβολίζουν δηλαδή, για δεδομένη τιμή της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P$ , την μέγιστη τιμή της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$  στην οποία το σύστημα μπορεί να αποκτήσει μια λύση περιοδικής φύσης, στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση. Σηματοδοτεί το τέλος του κλάδου των περιοδικών λύσεων.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι για τιμές της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα κάτω των 300 Torr ( $P \leq 300 \text{Torr}$ ), η μετάβαση γίνεται μεταξύ των λύσεων περιοδικής φύσης που ανήκουν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση και των λύσεων εμβολικής ροής μόνιμης κατάστασης. Αντιθέτως, για πιέσεις άνω των 300 Torr ( $P > 300 \text{Torr}$ ), η μετάβαση γίνεται από τις περιοδικές buoyancy induced λύσεις σε λύσεις που ανήκουν πάλι στην buoyancy induced περιοχή, αλλά που αντιστοιχούν σε λύσεις μόνιμης κατάστασης. Τέτοιου είδους λύσεις, δίχως την εξωτερική βοήθεια της μεθόδου βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης, προέκυψαν μόνο για πιέσεις ανώτερες των 450 Torr ( $P > 450 \text{Torr}$ ).

Λόγω της μη ταύτισης της κόκκινης και της μπλε γραμμής, διαπιστώνεται ότι χάρη στη μέθοδο βηματισμού παραμέτρου μηδενικής, ο κώδικας οδηγήθηκε σε σύγκλιση γύρω από τον συγκεκριμένο ευσταθή κλάδο λύσεων, μέχρι το τέλος του, δίνοντας έτσι περιοδικές λύσεις για τιμές της ταχύτητας περιστροφής  $\omega$ , που με τη χρήση τυχαίων αρχικών εκτιμήσεων, ο υπολογιστικός αλγόριθμος συνέκλινε σε λύσεις μόνιμης κατάστασης. Έτσι εμφανίζεται η πρώτη περιοχή πολλαπλότητας των λύσεων του πεδίου ροής, που συμβολίζεται με **(a)** στο διάγραμμα 4.6.1.

Η πράσινη διακεκομμένη γραμμή του διαγράμματος, συμβολίζει την μετάβαση από την περιοχή των λύσεων μόνιμης κατάστασης που αντιστοιχούν σε ροή όπου κυριαρχεί η άνωση, στην περιοχή των λύσεων μόνιμης κατάστασης, όπου η ανακυκλοφορία λόγω φυσικής συναγωγής είναι αμελητέα, και συνεπώς η δίνη πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος απουσιάζει. Σηματοδοτεί, για

δεδομένη τιμή της πίεσης λειτουργίας  $P$  του αντιδραστήρα, την μέγιστη τιμή της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου στην οποία η επαναληπτική διαδικασία μπορεί να συγκλίνει σε λύση που να αντιστοιχεί σε ροή όπου κυριαρχεί η άνωση, χρησιμοποιώντας ως αρχικές εκτιμήσεις των επαναληπτικών υπολογιστικών μεθόδων λύσεις που αντιστοιχούν στην περιοχή αυτή.

Σημειώνεται ότι για πιέσεις μικρότερες των 375 Torr ( $P \leq 375 \text{Torr}$ ) οι λύσεις είναι σε μόνιμη κατάσταση και ανήκουν στην κατηγορία της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, ενώ για πιέσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα μεγαλύτερες των 375 Torr ( $P > 375 \text{Torr}$ ), οι λύσεις μόνιμης κατάστασης αντιστοιχούν με συνύπαρξη δευτερευουσών ροών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα που αντιστοιχούν στις δίνες που δημιουργούνται λόγω φυσικής συναγωγής και των φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται λόγω της περιστροφής του δίσκου.

Ο κώδικας Fluent δεν συνέκλινε σε τέτοιου είδους λύσεις για το συγκεκριμένο εύρος τιμών των παραμέτρων, χωρίς τη χρήση της μεθόδου βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης, δίνοντας έτσι λύσεις εμβολικής ροής (plug flow), και ροής όπου κυριαρχεί η περιστροφή του δίσκου (rotation induced flow). Αυτή η ποιοτική διαφορά των αποτελεσμάτων, οδήγησε στο συμπέρασμα της ύπαρξης πολλαπλότητας κλάδων λύσεων του πεδίου ροής, για το συγκεκριμένο εύρος των παραμετρικών τιμών. Οι περιοχές όπου εμφανίζονται οι πολλαπλότητες αυτές, αντιστοιχούν στις περιοχές **(b)** και **(c)**, του διαγράμματος 4.6.1.

Η εφαρμογή της μεθόδου έδειξε την ύπαρξη του ευσταθούς αυτού κλάδου λύσεων, για τις τιμές αυτές, ακολουθώντας της λύσεις του κλάδου αυτού, αναγκάζοντας τον κώδικα να συγκλίνει σε αυτές, λόγω της κατάλληλης αρχικής εκτίμησης της λύσης που χρησιμοποιούνταν από την επαναληπτική υπολογιστική μέθοδο.

Τέλος, η μαύρη συνεχής γραμμή του διαγράμματος, οριοθετεί την μετάβαση στην περιοχή των λύσεων όπου εμφανίζεται η ανακυκλοφορία λόγω περιστροφής του δίσκου (rotation induced flow). Δείχνει, για δεδομένη τιμή της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P$ , τη μέγιστη τιμή της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , για την οποία η ανακυκλοφορία λόγω της δίνης που δημιουργείται στα πλευρικά τοιχώματα του αντιδραστήρα από την περιστροφή του

δίσκου, δεν επηρεάζει την περιοχή που βρίσκεται πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος.

Οι λύσεις που απαρτίζουν την γραμμή αυτή, που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την μέθοδο βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης ταυτίζονται με τις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τυχαίες αρχικές εκτιμήσεις των λύσεων για τις επαναληπτικές υπολογιστικές μεθόδους. Έτσι, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει άλλος ευσταθής κλάδος λύσεων στον οποίο να μπορεί να συγκλίνει η επαναληπτική διαδικασία για το δεδομένο εύρος τιμών των υπό διερεύνηση παραμέτρων.

#### **4.6.1. Περιοχές πολλαπλότητας λύσεων**

Όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, η υπολογιστική διερεύνηση της συμπεριφοράς του συστήματος, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης, οδήγησε στην χαρτογράφηση τριών περιοχών όπου εμφανίζεται πολλαπλότητα στις λύσεις του πεδίου ροής. Η ανάλυση των περιοχών αυτών γίνεται παρακάτω:

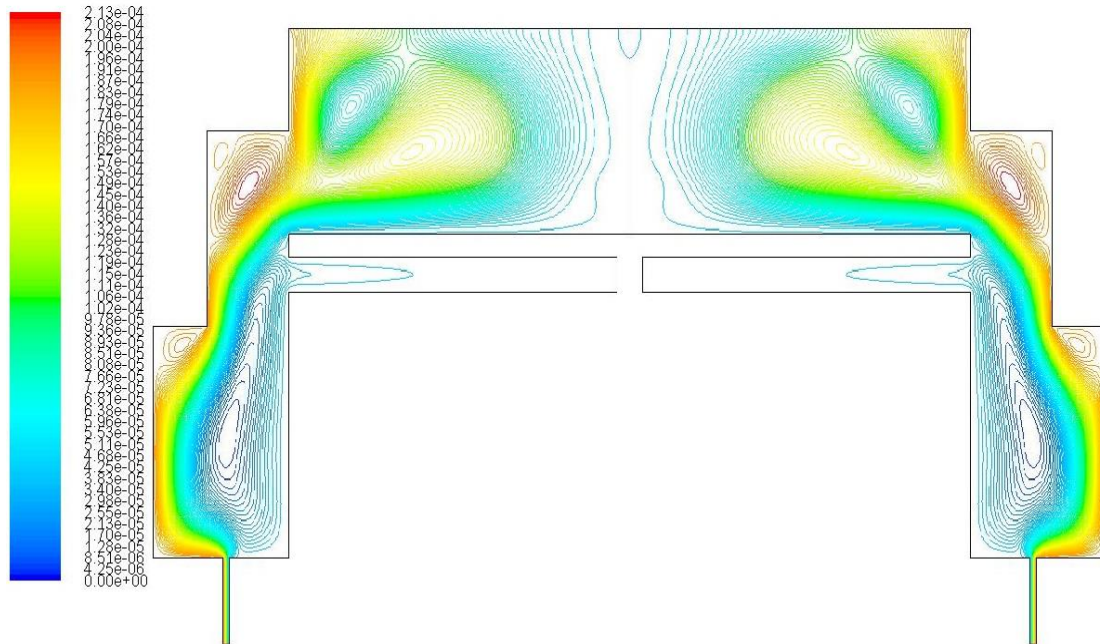
#### **4.6.2. Περιοχή πολλαπλότητας (a):**

**Συνύπαρξη περιοδικών λύσεων όπου κυριαρχεί η άνωση (buoyancy induced flow)- λύσεων μόνιμης κατάστασης εμβολικής ροής (plug flow):**

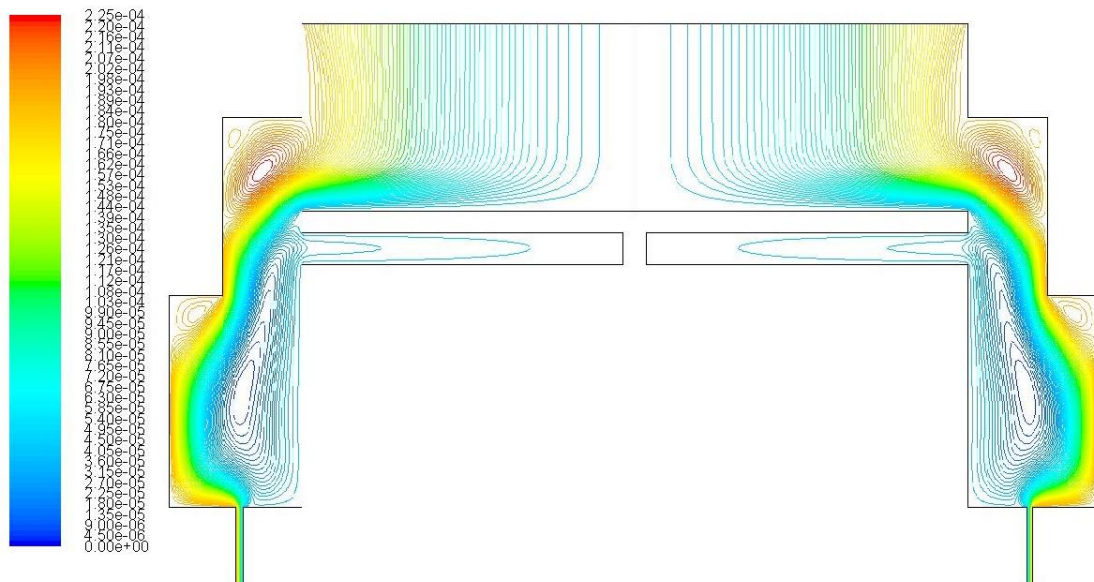
Οι λύσεις αυτές συνυπάρχουν για το εύρος τιμών της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P = 250 - 450 Torr$  και της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής  $\omega = 10 - 40 \frac{rad}{s}$ , και σχηματίζουν την περιοχή **(a)** του σχήματος 5.1. Σε αυτήν την περιοχή συνυπάρχουν περιοδικές λύσεις του πεδίου ροής που ανήκουν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, με λύσεις μόνιμης κατάστασης που αντιστοιχούν στην περιοχή της εμβολικής ροής. Ένα τέτοιο παράδειγμα πολλαπλότητας λύσεων φαίνεται παρακάτω, στα σχήματα 4.6.2 και 4.6.3, όπου απεικονίζονται οι δύο πιθανές λύσεις του πεδίου ροής, για πίεση λειτουργίας του

αντιδραστήρα  $P=450Torr$  και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου

$$\omega = 30 \frac{rad}{s} .$$



Σχήμα 4.6.2 Περιοδική λύση ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, για  $P=450 Torr$ , και  $\omega = 30 rad/s$



Σχήμα 4.6.3 Λύση εμβολικής ροής σε μόνιμη κατάσταση, για  $P=450 Torr$ , και  $\omega = 30 rad/s$

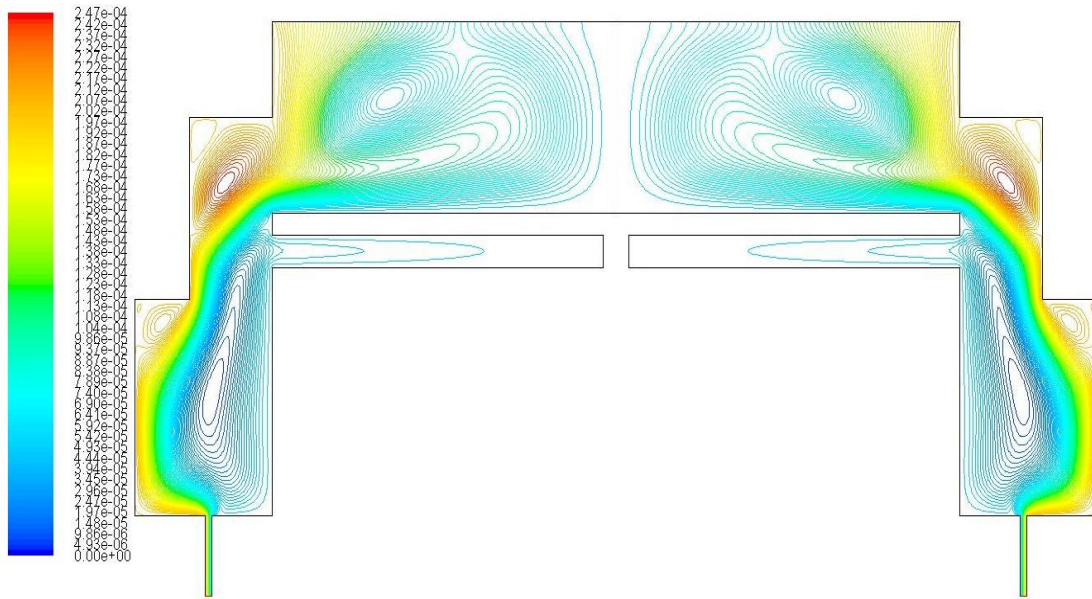
Η ποιοτική διαφορά των δύο λύσεων είναι εμφανής. Στην πρώτη δημιουργείται η δίνη πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος εξαιτίας της ανακυκλοφορίας λόγω φυσικής συναγωγής, δημιουργώντας έτσι ανομοιομορφίες στην κατανομή της θερμοκρασίας πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, ανεπιθύμητες κατά την βιομηχανική ή πειραματική εφαρμογή της διεργασίας.

Αντιθέτως στην δεύτερη λύση, η δίνη στην περιοχή πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος δεν εμφανίζεται, δρομολογώντας το σύστημα σε μια λύση της περιοχής της εμβολικής ροής. Σε αυτήν τη λύση, εκτός από την ομοιόμορφη ροή του αερίου μίγματος πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, και άρα την ομοιόμορφη κατανομή των χημικών συστατικών, έχουμε και ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας. Τα παραπάνω καθιστούν τις λύσεις της περιοχής αυτής ως ιδανικές για την εφαρμογή της διεργασίας σε παραγωγική κλίμακα.

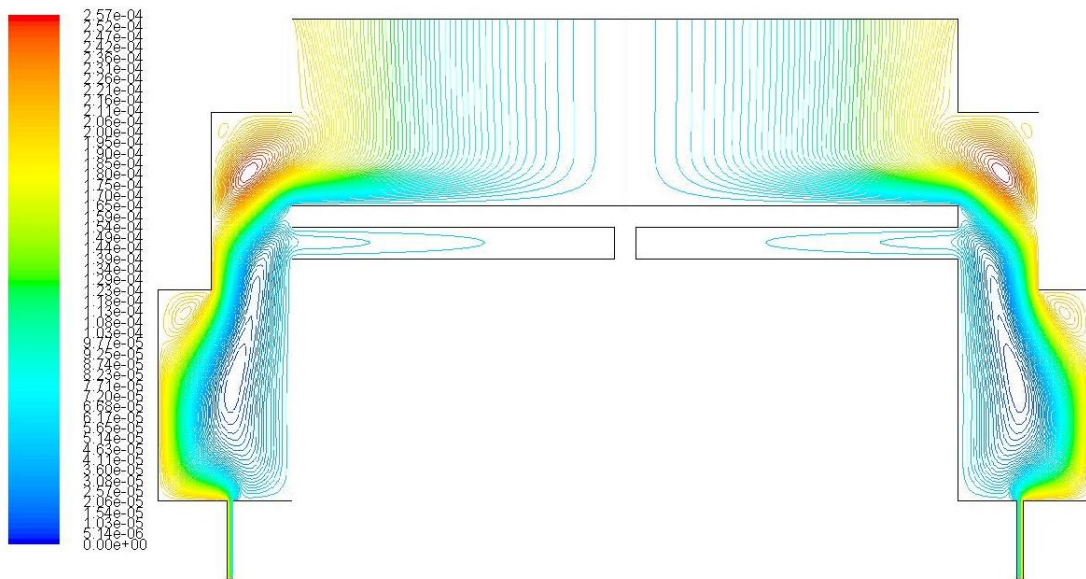
#### **4.6.3. Περιοχή πολλαπλότητας (b):**

**Συνύπαρξη λύσεων μόνιμης κατάστασης ροής όπου κυριαρχεί η άνωση (buoyancy induced flow)- λύσεων μόνιμης κατάστασης εμβολικής ροής (plug flow):**

Οι λύσεις αυτές συνυπάρχουν για τιμές της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P \geq 300Torr$  και εύρος τιμών της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής  $\omega = 30 - 60 \frac{rad}{s}$ , και σχηματίζουν την περιοχή **(b)** του σχήματος 4.6.1. Σε αυτήν την περιοχή συνυπάρχουν οι λύσεις μόνιμης κατάστασης του πεδίου ροής που ανήκουν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, με λύσεις μόνιμης κατάστασης που αντιστοιχούν στην περιοχή της εμβολικής ροής. Ένα τέτοιο παράδειγμα πολλαπλότητας λύσεων φαίνεται παρακάτω, στα σχήματα 4.6.4 και 4.6.5, όπου απεικονίζονται οι δύο πιθανές λύσεις του πεδίου ροής, για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P = 450Torr$  και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega = 35 \frac{rad}{s}$ .



Σχήμα 4.6.4 Λύση μόνιμης κατάστασης ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, για  $P= 450 \text{ Torr}$ , και  $\omega = 35 \text{ rad/s}$



Σχήμα 4.6.5 Λύση εμβολικής ροής σε μόνιμη κατάσταση, για  $P= 450 \text{ Torr}$ , και  $\omega = 35 \text{ rad/s}$

Η ανάλυση των φαινομένων και η ποιοτική διαφορά των λύσεων είναι παρόμοια με αυτήν της περιοχής πολλαπλότητας λύσεων πεδίου ροής **(a)**, με τη διαφορά ότι στην πρώτη λύση, που αντιστοιχεί στην περιοχή των λύσεων της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, η λύση δεν είναι περιοδικής φύσης, αλλά αμετάβλητη στον χρόνο, εκφράζοντας έτσι μια κατάσταση ισορροπίας, ή μόνιμη κατάσταση (steady

state), που εκφράζεται από την ακινησία της δίνης που βρίσκεται στην περιοχή πάνω από την επιφάνεια του περιστρεφόμενου υποστρώματος. Αυτό όμως δεν εμποδίζει την επίδραση της δίνης αυτής, η ανακυκλοφορία της οποίας επιδρά στο πεδίο ροής στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, μέσω των μηχανισμών που περιγράφηκαν παραπάνω.

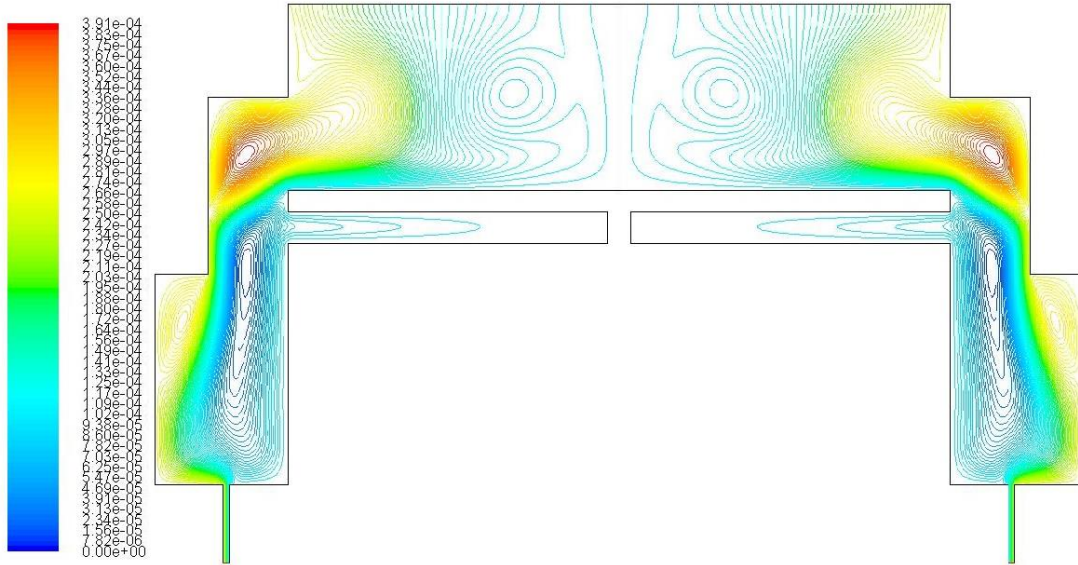
Επομένως, πάλι οι λύσεις που αντιστοιχούν στην περιοχή της ροής του σχήματος 5.4 κρίνονται ανεπιθύμητες, και αποφεύγεται ο αντιδραστήρας να λειτουργεί σε συνθήκες που οδηγούν στις λύσεις αυτές. Αντιθέτως οι λύσεις που αντιστοιχούν στο είδος ροής του σχήματος 4.6.5 είναι επιθυμητές, και οι εφαρμογές των διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό διενεργούνται υπο συνθήκες που οδηγούν το σύστημα σε λύσεις τέτοιου είδους.

#### **4.6.4. Περιοχή πολλαπλότητας (c):**

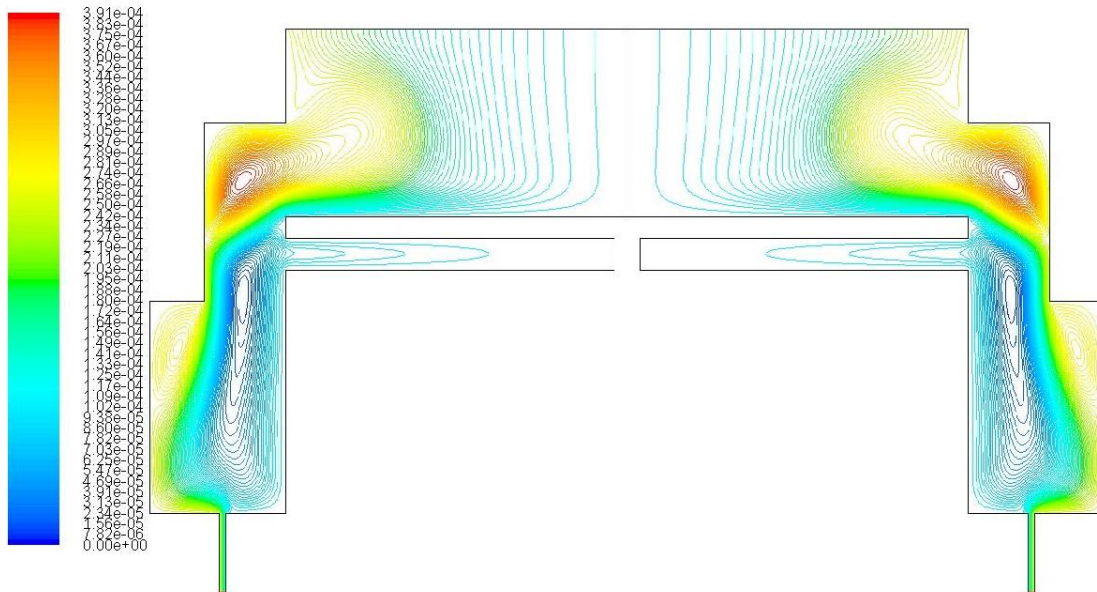
**Συνύπαρξη λύσεων μόνιμης κατάστασης ροής όπου κυριαρχεί η την περιστροφή του δίσκου (rotation induced flow)- λύσεων μόνιμης κατάστασης ροής όπου κυριαρχεί η άνωση και από την περιστροφή του δίσκου (buoyancy/rotation induced flow):**

Οι λύσεις αυτές συνυπάρχουν για τιμές της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P \geq 375Torr$  και εύρος τιμών της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής  $\omega = 40 - 55 \frac{rad}{s}$ , και σχηματίζουν την περιοχή (c) του σχήματος 4.6.1. Σε αυτήν την περιοχή συνυπάρχουν οι λύσεις μόνιμης κατάστασης του πεδίου ροής που ανήκουν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η περιστροφή του δίσκου, με λύσεις μόνιμης κατάστασης που αντιστοιχούν σε μια περιοχή όπου συνυπάρχουν τα φαινόμενα ανακυκλοφορίας λόγω άνωσης και λόγω περιστροφής. Ένα τέτοιο παράδειγμα πολλαπλότητας λύσεων φαίνεται παρακάτω, στα σχήματα 4.6.6 και 4.6.7, όπου απεικονίζονται οι δύο πιθανές λύσεις του πεδίου ροής, για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P = 450Torr$  και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega = 55 \frac{rad}{s}$ .





Σχήμα 4.6.6 Λύση μόνιμης κατάστασης ροής όπου κυριαρχεί η άνοση και η περιστροφή του δίσκου, για  $P=450$  Torr, και  $\omega = 55$  rad/s



Σχήμα 4.6.7 Λύση μόνιμης κατάστασης ροής όπου κυριαρχεί η από περιστροφή του δίσκου, για  $P=450$  Torr, και  $\omega = 55$  rad/s

Και εδώ οι ποιοτικές διαφορές των λύσεων είναι μεγάλες. Στην πρώτη περίπτωση, η επίδραση της ανακυκλοφορίας λόγω φυσικής συναγωγής είναι αρκετά ισχυρή για να οδηγήσει στην δημιουργία δίνης, στην περιοχή πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος. Παράλληλα με τον σχηματισμό της δίνης όμως, υπάρχει και η επίδραση της ανακυκλοφορίας από την δίνη που σχηματίζεται στα



τοιχώματα του αντιδραστήρα, η οποία λόγω της μεγάλης γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου, έχει φτάσει στην περιοχή πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτή η ανακυκλοφορία δημιουργεί με τη σειρά της νέες ανομοιομορφίες όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα.

Στην δεύτερη λύση που μπορεί περιέλθει το σύστημα, η δίνη που σχηματίζεται εξ' αιτίας της ανακυκλοφορίας λόγω φυσικής συναγωγής δεν δημιουργείται. Η ανακυκλοφορία λόγω περιστροφής όμως εμφανίζεται πάλι, και μάλιστα με την ίδια ένταση.

Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η εμφάνιση της ανακυκλοφορίας λόγω περιστροφής του δίσκου εμφανίζεται σε όλους τους πιθανούς ευσταθείς κλάδους λύσεων στους οποίους μπορεί να συγκλίνει η επαναληπτική διαδικασία, και η εμφάνισή της εξαρτάται μόνο από την τιμή της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$ .

Τέλος, είναι προφανές ότι καμμία από τις λύσεις των δύο ευσταθών κλάδων της περιοχής **(c)**, δεν κρίνεται κατάλληλη για την παραγωγική εφαρμογή της διεργασίας, καθώς και οι δύο εμφανίζουν λύσεις του πεδίου ροής με δευτερεύουσες ροές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

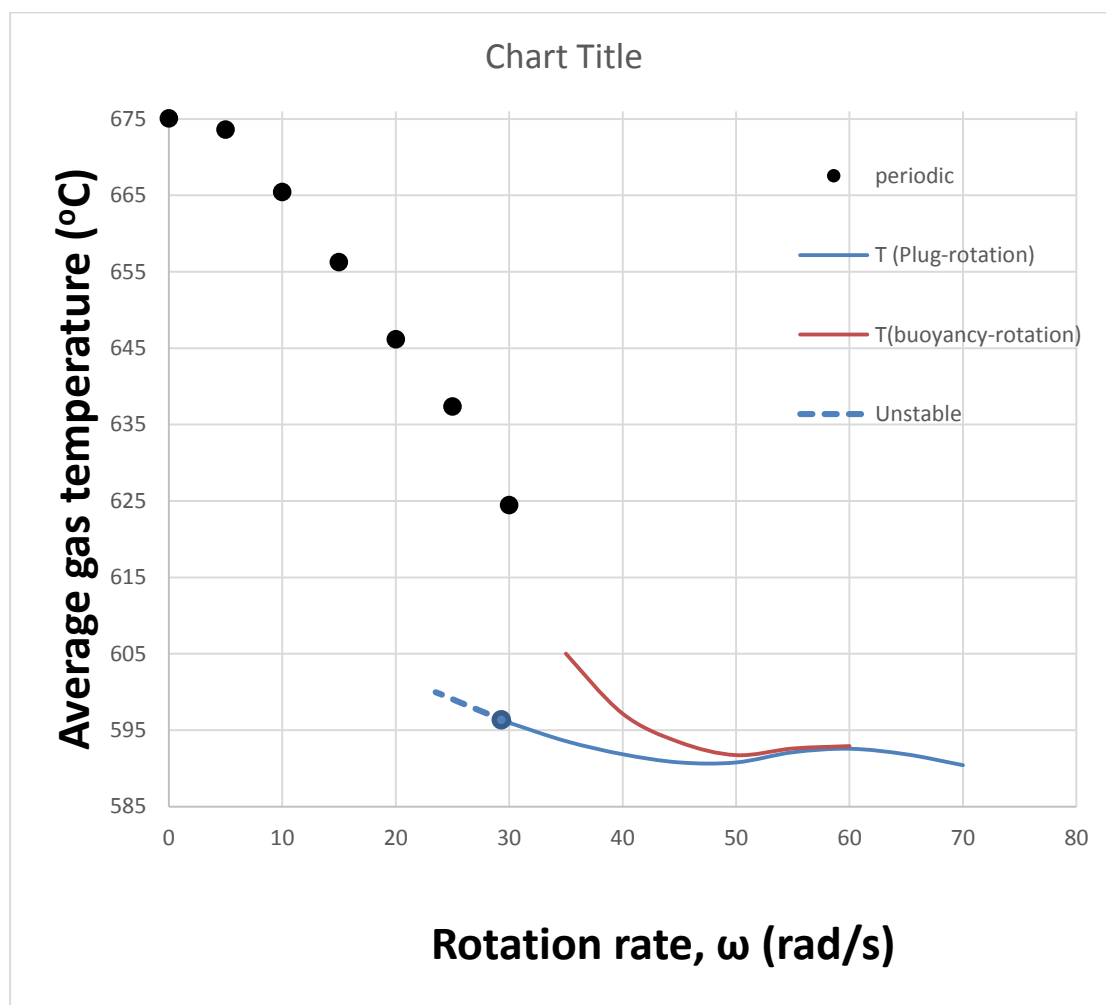
#### **4.7. Κλάδοι λύσεων**

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, είναι φανερό πως οι ευσταθείς κλάδοι λύσεων στους οποίους μπορεί να συγκλίνει η επαναληπτική διαδικασία, είναι δύο. Στον ένα κλάδο, η ανακυκλοφορία λόγω φυσικής συναγωγής ασκεί αρκετή επίδραση ώστε να εμφανίζεται η δίνη στην περιοχή πάνω από την επιφάνεια του περιστρεφόμενου δίσκου, ενώ στον άλλο κλάδο η δίνη δεν εμφανίζεται.

Για την χαρτογράφηση των δύο κλάδων, γίνεται υπολογιστική διερεύνηση της συσχέτισης της μέσης θερμοκρασίας του αερίου μίγματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, και της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου, για σταθερή τιμή της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα ( $P = 450 \text{ Torr}$ ), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης. Ως αρχικές εκτιμήσεις των

επαναληπτικών αριθμητικών μεθόδων χρησιμοποιήθηκαν λύσεις και των δύο ειδών.

Έτσι, χαρτογραφήθηκαν οι δύο ευσταθείς κλάδοι λύσεων μόνιμης κατάστασης και ένας ευσταθής κλάδος περιοδικών λύσεων, και το εύρος των παραμετρικών τιμών στις οποίες αυτοί εμφανίζονται. Στο διάγραμμα 4.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διερεύνησης αυτής.



Σχήμα 4.7 Διάγραμμα συσχέτισης της μέσης θερμοκρασίας του αερίου μίγματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, και της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου, για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P=450$  Torr

Στο σχήμα 4.7, η κόκκινη συνεχής γραμμή αποτελείται από τις λύσεις που εμφανίζουν την ανακυκλοφορία λόγω φυσικής συναγωγής, ενώ η μπλε συνεχής γραμμή αποτελείται από τις λύσεις που δεν εμφανίζουν κάποια ανακυκλοφορία εξαιτίας των δυνάμεων άνωσης. Όπως προαναφέρθηκε, η ανακυκλοφορία λόγω

της περιστροφής του δίσκου, εμφανίζεται και στους δύο κλάδους λύσεων, μόλις η τιμή της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου φτάσει την κρίσιμη τιμή των

$$\omega = 40 \frac{rad}{s}.$$

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι οι γραμμές του διαγράμματος που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.7, αντιστοιχούν σε λύσεις μόνιμης κατάστασης. Οι περιοδικές λύσεις στις οποίες φτάνει το σύστημα, για τη δεδομένη πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα ( $P = 450 Torr$ ), υπολογίζονται για τιμές της ταχύτητας περιστροφής  $\omega < 30 \frac{rad}{s}$ , εμφανίζονται με τους μαύρους κύκλους στο διάγραμμα. Στις λύσεις του κόκκινου κλάδου λύσεων η επαναληπτική διαδικασία συνέκλινε όταν για αρχική εκτίμηση χρησιμοποιούνταν λύσεις που αντιστοιχούσαν στην περιοχή όπου κυριαρχεί η άνωση.

Τα συμπεράσματα που μπορούν να ληφθούν από την παραπάνω διερεύνηση είναι πολύ σημαντικά. Οι δύο κλάδοι λύσεων μόνιμης κατάστασης που εμφανίζονται στο διάγραμμα του σχήματος 4.7, αποτελούνται και οι δύο από ευσταθείς λύσεις. Αυτό συνεπάγεται, ότι η επαναληπτική διαδικασία μπορεί εύκολα να συγκλίνει σε οποιαδήποτε λύση που ανήκει στους δύο κλάδους, για οποιοδήποτε ζεύγος των παραμετρικών τιμών που αντιστοιχεί στην περιοχή της πολλαπλότητας.

Η λύση στην οποία συγκλίνει τελικά η διαδικασία επίλυσης, εξαρτάται από την αρχική εκτίμηση της λύσης, για να ξεκινήσει η επαναληπτική μέθοδος. Έτσι, με τη χρήση της μεθόδου τη μέθοδο βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης, δίνεται κατάλληλη πρώτη εκτίμηση, ώστε η επαναληπτική διαδικασία να συγκλίνει στον ίδιο κλάδο λύσεων με τον προηγούμενο υπολογισμό. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η ανίχνευση των κλάδων σε όλο το εύρος των τιμών μιας παραμέτρου.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, για υψηλές τιμές της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$  ( $\omega > 60 \frac{rad}{s}$ ), το σύστημα παρουσιάζει μόνο μια ευσταθή λύση, πράγμα που φαίνεται από την ύπαρξη μόνο της μπλε συνεχούς γραμμής στο διάγραμμα. Σε αυτήν την περίπτωση, η ταχύτητα περιστροφής του

δίσκου είναι αρκετά μεγάλη ώστε η επίδραση των φυγόκεντρων δυνάμεων να μην επιτρέπουν την εμφάνιση ανακυκλοφορίας λόγω φυσικής συναγωγής.

Όσο ελαττώνεται η τιμή της ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , φτάνει σε μια κρίσιμη τιμή ( $\omega = 60 \frac{rad}{s}$ ), όπου το σύστημα εισέρχεται στην περιοχή πολλαπλότητας. Η πολλαπλότητα αυτή οδηγεί σε δύο διαφορετικές ποιοτικά λύσεις, γεγονός που είναι αποτέλεσμα της μη γραμμικότητας των εξισώσεων του συστήματος.

Η πολλαπλότητα αυτή παραμένει με την ελάττωση της ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , μέχρι την τιμή όπου το σύστημα εξέρχεται από την περιοχή της πολλαπλότητας ( $\omega = 30 \frac{rad}{s}$ ).

Στην πραγματικότητα, η περιοχή πολλαπλότητας επεκτείνεται μέχρι την τιμή  $\omega = 30 \frac{rad}{s}$ , όπου η λύση του μπλε κλάδου συνυπάρχει με μια περιοδική λύση του. Το σημείο αυτό ονομάζεται σημείο Hopf. Για τιμές της ταχύτητας περιστροφής μικρότερες από την κρίσιμη τιμή ( $\omega < 30 \frac{rad}{s}$ ), η συνεισφορά των φυγόκεντρων δυνάμεων λόγω περιστροφής του δίσκου γίνεται αρκετά μικρή, ώστε να μην μπορεί να εμποδίσει τον σχηματισμό της δίνης που δημιουργείται από την ανακυκλοφορία λόγω των δυνάμεων άνωσης.

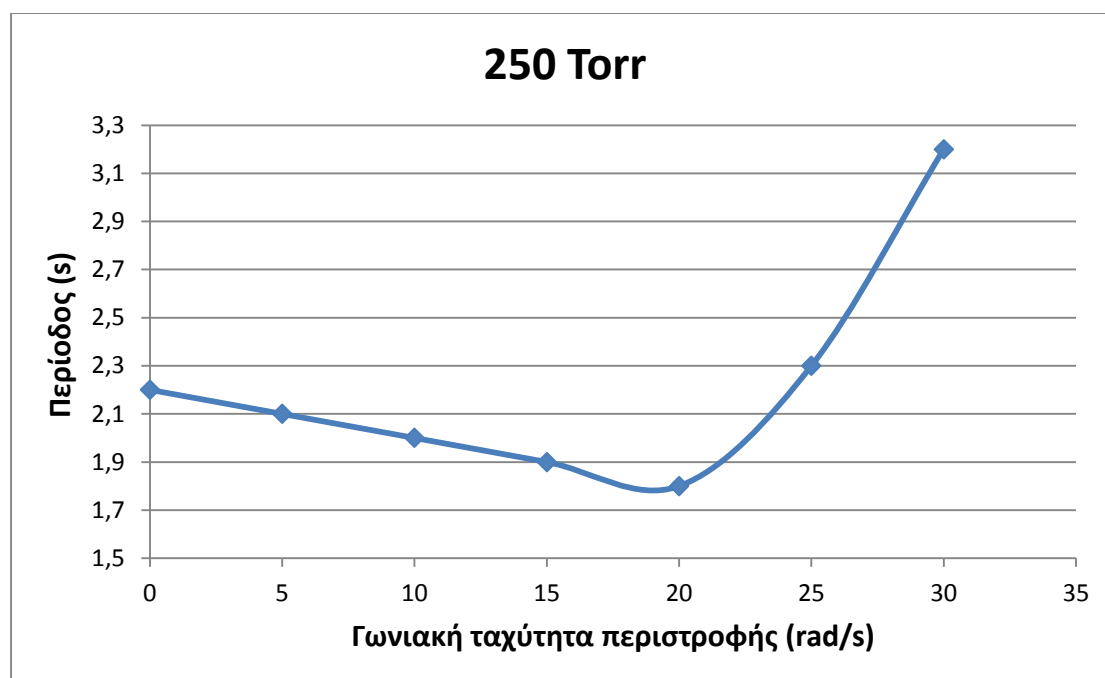
Έτσι, ο ευσταθής κλάδος των λύσεων που αντιστοιχούν στην περιοχή της εμβολικής ροής (μπλε συνεχής γραμμή στο διάγραμμα του σχήματος 4.7), χάνει την ευστάθειά του, οπότε το σύστημα έχει μόνο έναν ευσταθή κλάδο λύσεων, ο οποίος αντιστοιχεί σε λύσεις περιοδικής φύσεως που ανήκουν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση.

#### **4.8. Μεταβολή της περιόδου των λύσεων του πεδίου ροής**

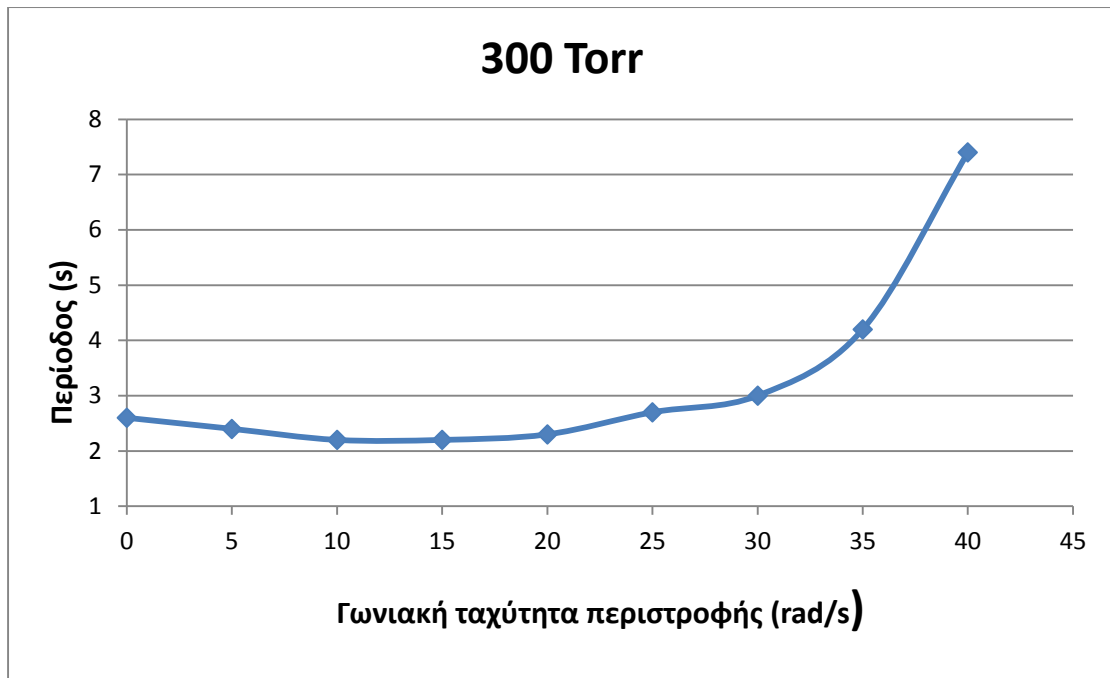
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, για χαμηλές τιμές της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , οι λύσεις του πεδίου ροής αντιστοιχούν στην περιοχή της ροής όπου κυριαρχεί η άνωση, και είναι περιοδικής φύσεως. Με τη βοήθεια της

μεθόδου βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης, έγινε δυνατό να χαρτογραφηθεί όλος ο κλάδος των περιοδικών λύσεων, και να ληφθούν όλες οι δυνατές περιοδικές λύσεις, για το υπό διερεύνηση εύρος των παραμετρικών τιμών.

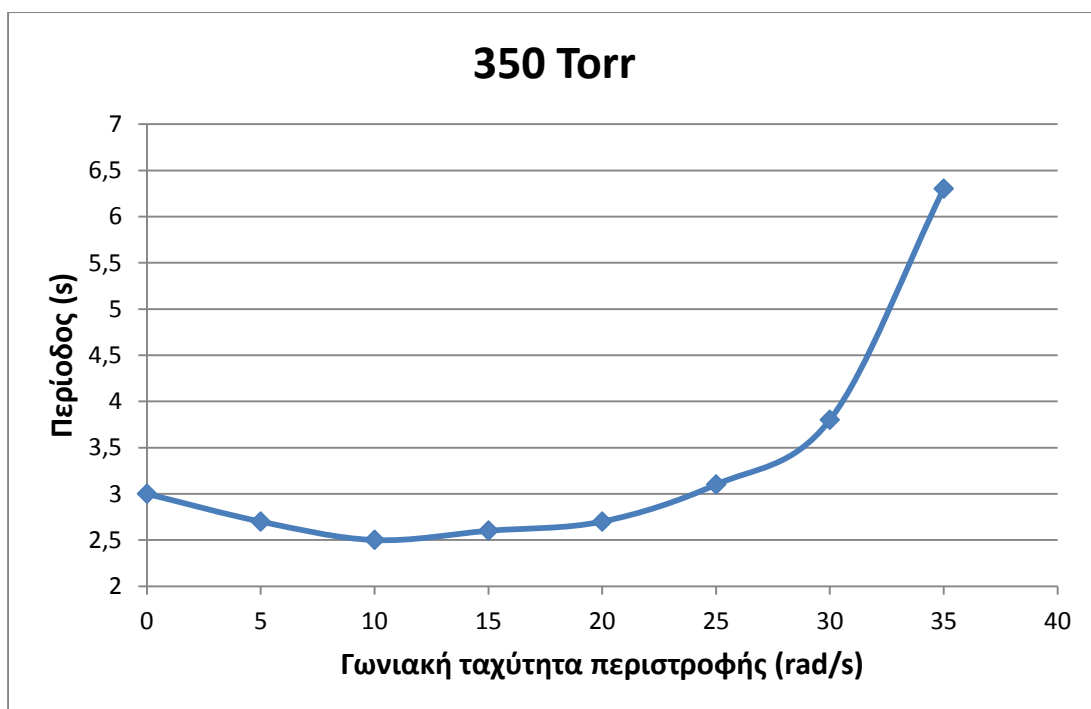
Για δεδομένη πίεση, η περίοδος των λύσεων αυτών, ποικίλλει ανάλογα με την εκάστοτε τιμή της ταχύτητας περιστροφής του δίσκου, για την οποία γίνεται ο υπολογισμός. Η μεταβολή αυτή της περιόδου, σε συνάρτηση με τη γωνιακή ταχύτητα περιστροφής παρουσιάζεται παρακάτω, στα σχήματα 4.8.1-4.8.4, για ένα πλήθος διαφορετικών τιμών της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα ( $P = 250, 300, 350, 450 \text{ Torr}$ ).



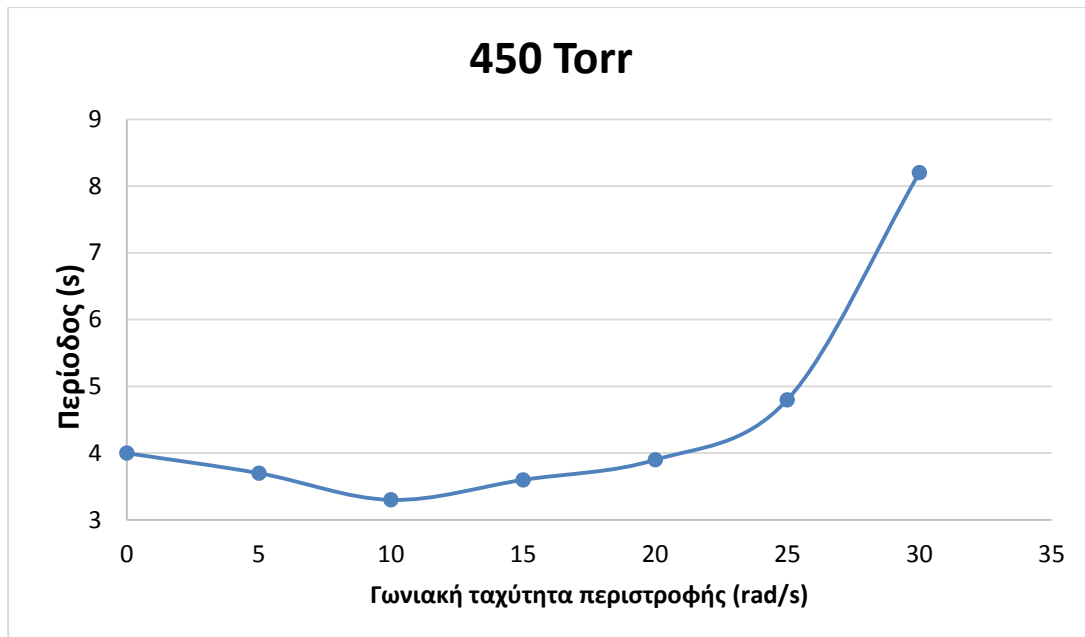
Σχήμα 4.8.1 Μεταβολή της περιόδου των λύσεων  $T$  σε συνάρτηση με την γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P=250 \text{ Torr}$



Σχήμα 4.8.2 Μεταβολή της περιόδου των λύσεων T σε συνάρτηση με την γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega$  , για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα P=300 Torr



Σχήμα 4.8.3 Μεταβολή της περιόδου των λύσεων T σε συνάρτηση με την γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega$  , για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα P=350 Torr



Σχήμα 4.8.4 Μεταβολή της περιόδου των λύσεων  $T$  σε συνάρτηση με την γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P=450$  Torr

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η περίοδος των λύσεων περιοδικής φύσης έχει σταθερή συμπεριφορά σε σχέση με την τιμή της ταχύτητας περιστροφής  $\omega$ , για όλες τις τιμές των πιέσεων λειτουργίας του αντιδραστήρα που εξετάστηκαν.

Για την ελάχιστη τιμή  $\omega = 0 \frac{rad}{s}$ , η τιμή της περιόδου  $T$  παίρνει συγκεκριμένες τιμές, οι οποίες εξαρτώνται μόνο από την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Όσο αυξάνεται η ταχύτητα περιστροφής  $\omega$ , η περίοδος  $T$  με την οποία ταλαντώνεται το σύστημα αρχικά ελαττώνεται, φτάνοντας σε μια ελάχιστη τιμή, από όπου μια νέα αύξηση του  $\omega$  επιφέρει αύξηση της περιόδου. Η περίοδος  $T$  αυξάνεται με περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας περιστροφής  $\omega$ , με μεγάλη κλίση, μέχρι η παράμετρος  $\omega$  να πάρει την κρίσιμη τιμή, για την οποία περαιτέρω αύξηση οδηγεί το σύστημα σε λύση μόνιμης κατάστασης.

Η περίοδος των λύσεων του συστήματος για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P = 250Torr$  και  $P = 300Torr$ , έχει μέγιστη τιμή για τις κρίσιμες παραμετρικές τιμές  $\omega = 30 \frac{rad}{s}$  και  $\omega = 40 \frac{rad}{s}$ , αντίστοιχα. Για αυτές τις τιμές πιέσεων, μια περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας περιστροφής  $\omega$ , οδηγεί το σύστημα στον κλάδο των ευσταθών λύσεων που αντιστοιχούν σε εμβολικής ροή μέσα στον αντιδραστήρα, καθώς ο κλάδος των λύσεων που αντιστοιχούν σε ροή όπου

κυριαρχεί η άνωση, παύει να υφίσταται, ή χάνει την ευστάθειά του πέρα από τις κρίσιμες τιμές αυτές.

Αντιθέτως, η περίοδος των λύσεων του συστήματος για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P=350Torr$  και  $P=450Torr$ , έχει μέγιστη τιμή σε χαμηλότερες κρίσιμες παραμετρικές τιμές, συγκεκριμένα για  $\omega = 35 \frac{rad}{s}$  και

$\omega = 30 \frac{rad}{s}$ , αντίστοιχα. Η διαφορά για αυτές τις τιμές, εντοπίζεται στο ότι με

περαιτέρω αύξηση της τιμής της ταχύτητας περιστροφής  $\omega$ , το σύστημα οδηγείται στον κλάδο των ευσταθών λύσεων που αντιστοιχούν σε ροή όπου κυριαρχεί η άνωση, με λύσεις μόνιμης κατάστασης. Αυτό συμβαίνει επειδή για τις συγκεκριμένες τιμές των πιέσεων, ο κλάδος των λύσεων που αντιστοιχεί σε ροή όπου κυριαρχεί η άνωση, διατηρεί την ευστάθειά του και για τιμές του  $\omega$  μεγαλύτερες από την κρίσιμη, οδηγώντας όμως σε λύσεις μόνιμης κατάστασης.

Έτσι, με την αύξηση της περιόδου το σύστημα μεταβαίνει από τις λύσεις περιοδικής φύσεως, στις λύσεις μόνιμης κατάστασης. Μια τέτοια περίπτωση παρουσιάστηκε και παραπάνω, με το διάγραμμα διακλάδωσης των λύσεων του σχήματος 4.7, για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα  $P = 450Torr$ .



## **5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η χημική απόθεση από ατμό είναι μία από τις καθιερωμένες διεργασίες στη σύγχρονη βιομηχανία με πληθώρα εφαρμογών, όπως για την παραγωγή ημιαγωγών υλικών, που χρησιμοποιούνται κυρίως στις εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής, με την ανάπτυξη ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Σε όλες τις εφαρμογές αυτές τα βασικότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά είναι η ομοιομορφία του πάχους του παραγόμενου προϊόντος (λεπτό φιλμ – υμένιο), και η καθαρότητα της σύστασής του. Λόγω αυτού είναι απαραίτητη η διεξοδική μελέτη των αντιδραστήρων και των συνθηκών στις οποίες λειτουργούν, καθώς πρέπει να εξασφαλίζονται ροές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα που να μην εμφανίζουν ανακυκλοφορίες, ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ομοιόμορφη ανάπτυξη του παραγόμενου υμενίου, χωρίς κενά και ανωμαλίες της επιφάνειας.

Στην παρούσα εργασία, έγινε υπολογιστική διερεύνηση μιας διεργασίας χημικής απόθεσης από ατμό σε συγκεκριμένο αντιδραστήρα, για τη σύνθεση του ημιαγωγικού υλικού GaN (αζωτούχο γάλλιο), με στόχο την αναγνώριση και κατηγοριοποίηση των λύσεων του πεδίου ροής, με βάση την ποιοτική διαφορά της μορφής της ροής στο εσωτερικό του προσομοιωμένου αντιδραστήρα. Σκοπός της διερεύνησης αυτής ήταν η κατανόηση των ειδών ροής που προκύπτουν, και της επίδρασής τους στην ομοιομορφία πάχους του τελικού προϊόντος, καθώς και το εύρος των τιμών των υπό εξέταση παραμέτρων, στο οποίο εμφανίζονται οι ροές αυτές. Ένας δεύτερος στόχος της διερεύνησης ήταν ο εντοπισμός περιοχών πολλαπλότητας λύσεων, μελετώντας τη δυναμική συμπεριφορά του μοντελοποιημένου συστήματος των εξισώσεων του συστήματος.

Η μελέτη τέτοιων προβλημάτων συνήθως πραγματοποιείται με τη βοήθεια εμπορικών κωδίκων υπολογιστικών φαινομένων μεταφοράς, τα οποία παρ'όλες τις δυνατότητές τους να λύνουν πολύπλοκα προβλήματα, αδυνατούν να εντοπίσουν όλο τον χώρο των λύσεων, χάνοντας έτσι πολύτιμες πληροφορίες όπως ασταθείς λύσεις και εύρος τιμών παραμέτρων στις οποίες υπάρχει πολλαπλότητα λύσεων.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα τέτοιο λογισμικό, συγκεκριμένα το λογισμικό ANSYS Fluent. Για να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο

χρησιμοποιούμε παραμετρικού βηματισμού μηδενικής τάξης, η οποία εφαρμόζεται σαν εξωτερικό κουτί γύρω από τον υπολογιστικό κώδικα του λογισμικού. Με τη βοήθεια της μεθόδου αυτής, μπορεί να χαρτογραφηθεί η περιοχή ύπαρξης του κάθε ευσταθούς κλάδου λύσεων, οδηγώντας τη διαδικασία επίλυσης σε σύγκλιση στον συγκεκριμένο κλάδο λύσεων κάθε φορά, μέσω της κατάλληλης αρχικής εκτίμησης της λύσης, στην έναρξη της επαναληπτικής υπολογιστικής μεθόδου.

Τα αποτελέσματα οδήγησαν σε ενδιαφέρουσες διαπιστώσεις σχετικά με την συμπεριφορά του συστήματος σε μεταβολές παραμέτρων, και σχετικά με την μορφή του πεδίου ροής για το εύρος των υπό διερεύνηση τιμών των παραμέτρων. Τα πιο σημαντικά αποτελέσματα αφορούν στην εύρεση λύσεων με χρονική περιοδικότητα για μια συγκεκριμένη, αρκετά μεγάλη περιοχή των τιμών των παραμέτρων, και την ύπαρξη πολλαπλότητας κλάδων λύσεων για ένα επίσης μεγάλο φάσμα τιμών των υπο εξέταση παραμέτρων. Επίσης έγινε συστηματική χαρτογράφηση των λύσεων και των δύο κλάδων, κατηγοριοποιώντας τις λύσεις τους σε περιοχές εμβολικής ροής ( που είναι η μορφή ροής χωρίς ανακυκλοφορίες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα), και περιοχές όπου σχηματίζονται ανακυκλοφορίες και δευτερεύουσες ροές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Αυτές οι παρατηρήσεις και τα αποτελέσματα, δεν έχουν εντοπιστεί στη σχετική βιβλιογραφία, και συνιστούν πολύ σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την κατανόηση, τόσο της συμπεριφοράς μιας διεργασίας ΧΑΑ ως σύστημα, όσο και των μηχανισμών και φυσικών και χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε μια διεργασία.

Τα αποτελέσματα της υπολογιστικής ανάλυσης βοηθούν στην κατανόηση της συμπεριφοράς του συστήματος, καθώς από τα παραπάνω προκύπτει ότι για μεγάλο εύρος τιμών της ταχύτητας περιστροφής του δίσκου  $\omega$ , για δεδομένη πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα πχ  $P = 450 Torr$ , στις οποίες οι λύσεις του πεδίου ροής εντάσσονται στην περιοχή της εμβολικής ροής, βρίσκονται στην περιοχή πολλαπλότητας των λύσεων. Η κατανόηση των παραπάνω παίζει σημαντικό ρόλο για την εφαρμογή της διεργασίας, καθ'ότι μια πεπερασμένη διαταραχή ορισμένου μεγέθους, μπορεί να οδηγήσει το σύστημα στον κλάδο των λύσεων που αντιστοιχούν στη ροή όπου κυριαρχεί η άνωση, με αρνητικά αποτελέσματα στην ομοιομορφία του πάχους του παραγόμενου προϊόντος.

Μεγάλο μέρος των αποτελεσμάτων της υπολογιστικής ανάλυσης περιλαμβάνονται σε ερευνητική εργασία που υπεβλήθη πρόσφατα στο περιοδικό Journal Crystal Growth και έγινε δεκτή για δημοσίευση. Το κείμενο παρατίθεται στο παράρτημα Β της εργασίας.

## **6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Ohring M *Materials Science of Thin Films 2nd ed.*, Elsevier, 2006.
2. Χειμαριός, Ν. *Προσομοίωση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων και συστημική ανάλυση διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό*. Αθήνα : ΕΜΠ, 2012.
3. Henrik Pedersen and Simon D. Elliot *Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry*. Theoretical Chemistry accounts, 2014
4. Mattox D.M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publications, Westwood, NJ, USA, 1998.
5. Lin J.C. and Lee C. *Nucleation and growth of cu thin films on silicon wafers deposited by radio frequency sputtering*. Thin Solid Films; 307 (1-2), pp. 96-99 (1997)
6. Pierson, H.O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition principles*, Noyes Publications, 1999
7. Yan, Y. Xu · X.-T. *Chemical Vapor Deposition, An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*. Springer Publications, 2010
8. Morosanu G.E. *Thin Films by Chemical Vapor Deposition*. Elsevier, 1990
9. C. F. Powell, J. H. Oxley and J. M. Blocher, Jr. "Chemical Vapor Deposition," in *Vapor Deposition*. New York : John Wiley & Sons, 1966.
10. S. A. Campbell , *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Oxford University Press, 1996.
11. Martin P.M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings 3rd ed.* Carlsson J.O., , Elsevier, 2010
12. Pedersen H, Larsson P, Aijaz A, Jensen J, Lundin D. *A novel high-power pulse PECVD method.*, Surf. Coat. Technol; 206 (22), pp. 4562-4566 (2012)
13. KF, Jensen KF In: Hitchman ML and Jensen. *Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications*. San Diego : Academic Press San Diego, 1993.
14. Olivier S, Ducere-M, Mastail C, Landa G, Esteve A, D Rouhani M. *Insights into Crystalline Preorganization of Gas-Phase Precursors: Densification Mechanisms*. s.l. : Chem. Mater; 20 (4), pp. 1555-1560 (2008)

15. Shirazi M, Elliott S D (2013). *Multiple Proton Diffusion and Film Densification in Atomic Layer Deposition Modeled by Density Functional Theory*. s.l. : Chem. Mater; 25 (6), pp. 878-889 (2013)
16. Nishizawa S, Pons M. *Growth and doping modeling of SiC-CVD in a horizontal hot-wall reactor.*, Chem. Vapor Deposition; 12 (8-9), pp. 516-522 (2006)
17. Fotiadis, D. I. *Two- and three- dimensional finite elements simulation of reacting flows in chemical vapor deposition of compound semiconductors*. s.l. : University of Minnesota, PhD Thesis, 1990.
18. Choy, K. L. *Chemical vapour deposition of coatings.*, Progress in Materials, 2003
19. M., Meyappan. *Computational Modelling in Semiconductor Processing.*, Artech House, 1995
20. M., Martin P. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings.*, Elsevier, 2009
21. Yan, X. T., & Xu, Y. *Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*. s.l. : Springer Publications, 2010.
22. Kleijn, C.R. *Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition – a benchmark solution*. Thin Solid Films; 365 (2), pp. 294-306 (2000)
23. Deen, W. M. *Analysis of transport phenomena*. s.l. : Oxford University Press, 1998.
24. N. Cheimarios, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis. *Multiscale modeling in chemical vapor deposition processes: Coupling reactor scale with feature scale computations*. Chemical Engineering Science; 65 (17), pp. 5018-5028 (2010)
25. Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena, 2nd Edition*. s.l. : John Wiley and Sons, 2002.
26. Atkins, P. W. *Physical Chemistry*. s.l. : Oxford University Press, 1999.
27. Xenidou, T. C., A. G. Boudouvis, D. M. Tsamakidis and N. C. Markatos. *An experimentally assisted computational analysis of tin oxide deposition in a cold-wall APCVD reactor*. Journal of the Electrochemical Society; 151 (12), pp. C757-C764 (2004)
28. Versteeg, H. K. and W. Malalasekera. *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*. Pearson, 2007

29. Patankar, S. V. *Numerical heat transfer and fluid flow*. Washington, DC : Hemisphere Publ. Corp., 1980.
30. Mitrovic B, Gurary A, Kadinski L. *On the flow stability in vertical rotating disc MOCVD reactors under a wide range of process parameters*. J Cryst Growth; 287(2):656–663 (2006)
31. H.B.Keller, *Numerical Treatment of Bifurcation Problems by Adaptive Condensation*, Academic Press, New York, 1977.
32. Σουρλας Δ. *Δυναμικά συστήματα και εφαρμογές με τη χρήση του Maple*, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2012
33. L. Kadinski, V. Meraj, A. Parekh, J. Ramer, E.A. Armour, R. Stall, A. Gurary, A. Galyukov, Yu.Makarov. *Computational analysis of GaN/InGaN deposition in MOCVD vertical rotating disk reactors*, J. Cryst. Growth: 261, 175-181 (2004)
34. Mitrovic B, Gurary A, Quinn W. *Process conditions optimization for the maximum deposition rate and uniformity in vertical rotating disc MOCVD reactors based on CFD modeling*. J Cryst Growth; 303(1):323–329 (2007)
35. N. Kaluza, R. Steins, H. Hardtdegen, H. Lueth. *MOVPE GaN growth: determination of activation energy using in-situ reflectometry*, Journal of Crystal Growth; 272 (1-4 SPEC. ISS.), pp. 100-105(2004)
36. Biber CR, Wang CA, Motakef S. *Flow regime map and deposition rate uniformity in vertical rotating-disk OMVPE reactors*. J Cryst Growth; 123(3-4):545–554 (1992)
37. Y.-H. Liu, L.-W. Tseng, C.-Y. Huang, K.-L. Lin, C.-C. Chen. *Particle image velocimetry measurement of jet impingement in a cylindrical chamber with a heated rotating disk*. Int. J. of Heat and Mass Transf. 65 339–347 (2013).
38. Cho J. & Mountziaris T. J. *Onset of Flow Recirculation in Vertical Rotating-Disc Chemical Vapor Deposition Reactors*. AIChE Journal; 59 (9): 3530-3538 (2013).
39. Jensen KF, Fotiadis DI, Mountziaris TJ. *Detailed models of the MOVPE process*. J Cryst Growth; 107(1-4):1–11 (1991).
40. Davis RW, Moore EF, Zachariah MR. *Numerical modeling of particle dynamics in a rotating disk chemical vapor deposition reactor*. J Cryst. Growth.; 132(3-4):513–522 (1993).
41. Parikh RP, Adomaitis RA. *An overview of gallium nitride growth chemistry and its effect on reactor design: Application to a planetary radial-flow CVD system*. J Cryst Growth; 286(2):259–278 (2006)

42. Kleijn CR, Dorsman R, Kuijlaars KJ, Okkerse M, van Santen H. *Multi-scale modeling of chemical vapor deposition processes for thin film technology*. J Cryst Growth;303(1):362–380 (2007).
43. Fotiadis, D. I., Kieda, S., & Jensen, K. F.. *Transport phenomena in vertical reactors for metalorganic vapor phase epitaxy: I. Effects of heat transfer characteristics, reactor geometry, and operating pressure*. Journal of Crystal Growth,102, 441–470 (1990).
44. Jensen, K. F., Fotiadis, D. I., Lee, P. W., McKenna, D. R., & Moffat, H. K.. *Gas phase chemistry and transport phenomena in MOCVD reactors*. In Symp. Growth of Compound Semiconductor Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. vol. 796 (pp. 178–190) (1987).
45. Van Santen, H., Kleijn, C. R., & van der Akker, H. E. A.. *On multiple stability of mixed-convection flows in a chemical vapor deposition reactor*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 44, 659–672 (2001).
46. Pawlowski, R. P., Salinger, A. G., Romero, LA., & Shadid, J. N.. *Computational design and analysis of MOVPE reactors*. Journal de Physique IV, 11, pp. Pr3-197–Pr3-204 (2001).
47. Cheimarios N., Koronaki E.D., Boudouvis A.G., *Enabling a commercial computational fluid dynamics code to perform certain nonlinear analysis tasks*, Comp. & Chem. Eng., 35, 2632-2645 (2011).
48. N. Cheimarios, E. D. Koronaki and A. G. Boudouvis "Illuminating nonlinear dependence of film deposition rate in a CVD reactor on operating conditions." *Chemical Engineering Journal* **181-182**, 516 (2012).
49. E.D. Koronaki, A.G. Boudouvis, I.G. Kevrekidis, *Enabling stability analysis of tubular reactor models using PDE/PDAE integrators*, Comput. Chem. Eng. 27 951–964 (2003).
50. Eugene L. Allgower and Kurt Georg *Introduction to Numerical Continuation Methods*, SIAM Classics in Applied Mathematics 45. 2003.
51. Willy J. F. Govaerts *Numerical Methods for Bifurcations of Dynamical Equilibria*, SIAM, 2000.

52. Shui-Nee Chow and Jack K. Hale *Methods of Bifurcation Theory* , Springer-Verlag  
1982.



## 7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Παρακάτω παρατίθενται οι τρεις εξωτερικές εντολές (user defined functions) οι οποίες χρησιμοποιούνται σε σύζευξη με τον κώδικα του Fluent, με στόχο την εφαρμογή της μεθόδου βηματισμού παραμέτρου μηδενικής τάξης:

Εντολή Initial\_Sol : Με την εντολή αυτή ο κώδικας του Fluent διαβάζει την αποθηκευμένη προηγούμενη λύση του συστήματος από ένα εξωτερικό αρχείο, και την αποθηκεύει ως αρχική εκτίμηση της λύσης για την επαναληπτική μέθοδο.

```
#include <stdio.h>
#include "udf.h"
FILE* Point;
DEFINE_INIT(Initial_Solution,d)
    cell_t c;
    Thread *t;
    Point = fopen("Initial_Solution","r");
    /* loop over all cell threads in the domain */
    thread_loop_c(t,d)
    /* loop over all cells */
        begin_c_loop_all(c,t)
            fscanf(Point,"%lf\n", &C_U(c,t));
            end_c_loop_all(c,t)
        thread_loop_c(t,d)
    /* loop over all cells */
        begin_c_loop_all(c,t)
            fscanf(Point,"%lf\n", &C_V(c,t));
            end_c_loop_all(c,t)
        thread_loop_c(t,d)
    /*loop over all cells */
        begin_c_loop_all(c,t)
            fscanf(Point,"%lf\n", &C_W(c,t));
            end_c_loop_all(c,t)
        thread_loop_c(t,d)
    /* loop over all cells */
        begin_c_loop_all(c,t)
            fscanf(Point,"%lf\n", &C_P(c,t));
            end_c_loop_all(c,t)
        thread_loop_c(t,d)
    /* loop over all cells */
        begin_c_loop_all(c,t)
            fscanf(Point,"%lf\n", &C_T(c,t));
            end_c_loop_all(c,t)
        thread_loop_c(t,d)
    /* loop over all cells */
        begin_c_loop_all(c,t)
            fscanf(Point,"%lf\n", &C_YI(c,t,0));
            end_c_loop_all(c,t)
        thread_loop_c(t,d)
    /* loop over all cells */
        begin_c_loop_all(c,t)
            fscanf(Point,"%lf\n", &C_YI(c,t,1));
            end_c_loop_all(c,t)
        thread_loop_c(t,d)
    /* loop over all cells */
        begin_c_loop_all(c,t)
            fscanf(Point,"%lf\n", &C_YI(c,t,2));
            end_c_loop_all(c,t)
```

```
fclose(Point);
```

Εντολή Writing\_Sol : Με την εντολή αυτή ο κώδικας του Fluent αποθηκεύει τη λύση του συστήματος σε ένα εξωτερικό αρχείο, ώστε να χρησιμοποιηθεί μετά από την εντολή Initial\_Sol

```
#include <stdio.h>
#include "udf.h"
FILE* Point;
DEFINE_EXECUTE_AT_EXIT(Writing)
Domain *d;
Thread *t;
cell_t c;
int domain = 1;
d = Get_Domain(domain);
Point = fopen("Initial_Solution","w");
/* loop over all cell threads in the domain */
thread_loop_c(t,d)
/* loop over all cells */
begin_c_loop_all(c,t)
    fprintf(Point,"%8.6e\n",C_U(c,t));
end_c_loop_all(c,t)
thread_loop_c(t,d)
/* loop over all cells */
begin_c_loop_all(c,t)
    fprintf(Point,"%8.6e\n",C_V(c,t));
end_c_loop_all(c,t)
thread_loop_c(t,d)
/* loop over all cells */
begin_c_loop_all(c,t)
    fprintf(Point,"%8.6e\n",C_W(c,t));
end_c_loop_all(c,t)
thread_loop_c(t,d)
/* loop over all cells */
begin_c_loop_all(c,t)
    fprintf(Point,"%8.6e\n",C_P(c,t));
end_c_loop_all(c,t)
thread_loop_c(t,d)
/* loop over all cells */
begin_c_loop_all(c,t)
    fprintf(Point,"%8.6e\n",C_T(c,t));
end_c_loop_all(c,t)
thread_loop_c(t,d)
/* loop over all cells */
begin_c_loop_all(c,t)
    fprintf(Point,"%8.6e\n",C_YI(c,t,0));
end_c_loop_all(c,t)
thread_loop_c(t,d)
/* loop over all cells */
begin_c_loop_all(c,t)
    fprintf(Point,"%8.6e\n",C_YI(c,t,1));
end_c_loop_all(c,t)
thread_loop_c(t,d)
```

```

/* loop over all cells */
begin_c_loop_all(c,t)
  fprintf(Point,"%8.6e\n",C_YI(c,t,2));
end_c_loop_all(c,t)
fclose(Point);

```

Εντολή Swirl : Με την εντολή αυτή ο κώδικας του Fluent διαβάζει την τιμή της ταχύτητας περιστροφής, την οποία ο χρήστης δίνει μέσω ενός εξωτερικού αρχείου, και την αποθηκεύει ως συνοριακή συνθήκη του προβλήματος.

```

#include "udf.h"
DEFINE_PROFILE(Swirl, thread, position)
FILE* inflow;
face_t f;
double swirl = 0.0;
real x[ND_ND];          /* this will hold the position vector */
real y;
inflow = fopen("Swirl_Vel.dat","r");
fscanf(inflow,"%lf", &swirl);
begin_f_loop(f, thread)
{
  F_CENTROID(x,f,thread);
  y = x[1];
  F_PROFILE(f, thread, position) = swirl*y;
}
end_f_loop(f, thread)
fclose(inflow);

```

## **8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β**

### **Numerical investigation of multiple stationary and time-periodic flow regimes in vertical rotating disk CVD reactors.**

G.P. Gakis, E.D. Koronaki<sup>1</sup>, A.G. Boudouvis

*School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 15780, Athens, Greece.*

#### **Abstract**

The vertical rotating disk CVD reactor geometry is revisited with a computational framework that allows systematic parameter continuation along branches of flow regimes over various operating parameter values. Specifically, the flow-fields developed for increasing wafer rotation rates,  $\omega$ , at various operating pressures,  $P$ , are computed with the commercial CFD code Fluent. By initializing appropriately Fluent, a  $P$ - $\omega$  diagram is mapped out where buoyancy-induced and rotation-induced regimes exist for low and high rotation rates respectively and a favorable for film uniformity plug flow regime is computed in between. In addition to this well known result, buoyancy induced flows are distinguished into time-periodic and stationary, the latter of which are present at pressures above 350 Torr. Periodic buoyancy-induced flows co-exist with stationary plug flow regimes over a range of  $\omega$  that is longer for lower operating pressures and decreases with increasing pressure. Stationary buoyancy-induced flows co-exist with plug flows at pressures higher than 350 Torr, up to a specific value of  $\omega$ , past which only rotation-induced flows exist.

**Keywords.** Solution multiplicity, parameter continuation, rotating disk CVD reactor, numerical analysis, CFD.

#### **1. Introduction**

Rotating disk chemical vapor deposition (CVD) reactors are widely used in large-scale production of films with high uniformity, such as compound semiconductor materials. The complex flow patterns that develop inside the reactor are the result of competing free and forced convection along with rotational effects. The interplay of these phenomena produce distinctively different flow regimes, over relevant operating parameter ranges, that ultimately lead to the production of films with different characteristics, i. e. uniformity and growth rate. This has been the topic of numerous investigations in the literature: Kandinski et al. [1] present a thorough numerical investigation, validated by experimental findings and subsequent

---

<sup>1</sup> Corresponding author.

Email address: ekor@mail.ntua.gr

Tel.: +302107723296, Fax: +302107723155

Address: National Technical University of Athens, Athens 15780, Greece

improvements of the actual reactor configuration. Mitrovic et al. [2] presented an optimization methodology for metalorganic vapor phase epitaxy (MOCVD) rotating disk reactors based on 3D modeling results, accompanied by experiments. As early as 1992, Biber et al. [3] presented a flow regime map in a rotating disk CVD reactor along with growth uniformity predictions and compared them to flow visualization experiments. Recently Liu et al. [4] revisited a similar geometry and presented particle image velocimetry measurements that illustrate the developing flow regimes. Recognizing the significance of flow recirculation in film deposition processes, Cho & Mountziaris [5] provide design criteria for recirculation free reactors using numerical simulations.

It is no surprise that advances in computer science and numerical analysis have contributed to the extended use of simulations in the design and optimization of CVD reactors [2, 6-10]. Nevertheless only few works have focused on phenomena arising from the nonlinear nature of the mathematical formulation that describes momentum, heat and mass transport. Fotiadis et al. [11] were among the first to perform stability analysis and solution branch tracing in CVD processes using continuation techniques along with Jensen et al. [12] who implemented Newton's method in a finite element framework. Several years later, van Santen et al. [13] studied multiple stable flows in a CVD reactor with Newton/GMRES method in a finite volume framework. Pawlowski et al. [14] performed numerical analysis of flow and heat transfer in a vertical rotating disk reactor for MOVPE by using MPSalsa [15], a Galerkin/least-squares finite elements code developed in Sandia National Laboratories. In their work they used a Newton/GMRES method with bifurcation analysis algorithms. In the works mentioned "home-made", legacy, codes were used, that give access to jacobian matrices from which critical eigen-elements can be extracted. It is through this information that conclusions about flow multiplicity and stability, can be drawn. In principal though, it is commercial CFD software that have dominated both the industry and academia due to their ease of use, advanced meshing capabilities, solvers etc. Nevertheless they do not offer any insight on nonlinear features and do not provide any systematic parameter continuation tools i.e. algorithms that trace branches of solutions that share the same qualitative features. To overcome this shortcoming, a method has been proposed in the literature [16-17] that enables commercial CFD codes, such as Ansys/FLUENT (henceforth Fluent) to perform parameter continuation based on the arc-length algorithm and also to estimate the stability of the computed steady states. Stability here refers to *linear* stability of the computed states under the effect of small perturbations. A useful distinction of linearly stable and unstable solutions is that the former are experimentally observable whereas the latter are not. Another important issue that pertains to nonlinear analysis is the existence of multiple states, stable and unstable, stationary and time-varying for exactly the same operating conditions. These phenomena have been presented in the literature mentioned above focusing on the effect of the different

multiple flow regimes on the qualities of the deposited film.

The objective of this work is to revisit the vertical rotating disk CVD reactor geometry and investigate the effect of nonlinear phenomena and in particular solution multiplicity and stability, on the flow regime map published already in the literature. The illustrative case-study is drawn from [9] for reasons of comparison with previous results. The numerical investigation is carried out with the commercial software Fluent, just as in the reference publication, but in this work, it is augmented by a Matlab based code that enables it to perform arc-length continuation [16-18]. The code acts as a computational “shell” that wraps around the commercial software and the two modules exchange information through files without any other interaction. The “shell” uses successive iterates of the CFD code in order to detect a low dimensional subspace that contains the necessary information regarding stability. Also, taking advantage of the small subspace, an approximate arc-length-type continuation technique is implemented for efficient and systematic tracing of entire solution branches. The computations involving the low-dimensional subspace are very economical and do not contribute to the overall computational cost. The details of the method applied in this work are presented in previous works [16-18] and will not be described extensively here.

Stand-alone Fluent calculations, without the “shell” are also performed here and the results will highlight the important effect of parameter continuation, i.e. the initialization of the computations with results at similar operating parameters, in the completeness of the numerical investigation. More specifically it will be demonstrated that when multiple solutions are possible for the same operating conditions, random initialization of the CFD code may result in convergence onto either stable state. This can prove very confusing and may mislead the researcher to attribute it to numerical artifacts. Or it may reveal only one aspect of the solution space, as it will be demonstrated in the results section, and miss out on other interesting flow features.

## 2. The illustrative example

The analysis presented in this work, is based on computations made on the two-dimensional, axi-symmetric geometry of the commercial E300GaN Veeco Turbodisc® CVD reactor. The reactor’s geometry is that of a rotating disk single-wafer cold-wall CVD reactor [9], and its characteristic lengths are shown in Fig. 1

The governing equations include the conservation equations of mass, momentum and species with no reactions taking place in this model.

a) Continuity equation (conservation of mass)

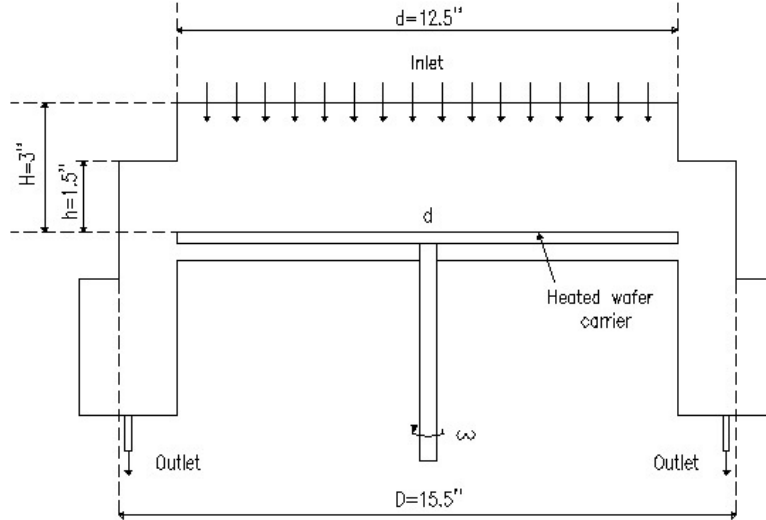
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

where  $\rho$  is the mass density of the gas mixture ,and  $\mathbf{u}$  is the velocity

b) Navier – Stokes equation (conservation of momentum):

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot [\mu(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T) - \mu\frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I}] + \rho\mathbf{g} \quad (2)$$

P is the pressure,  $\mu$  the viscosity,  $\mathbf{I}$  the unit tensor and  $\mathbf{g}$  is the gravity acceleration



**Figure 1. Schematic of the rotating disk CVD reactor (E300GaN Veeco Turbodisc)**

Energy equation (conservation of energy)

$$C_p \frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + C_p \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i \cdot \frac{\nabla H_i}{M_i} \quad (3)$$

where  $C_p$  is the specific heat of the gas mixture,  $T$  the temperature and  $\lambda$  the thermal conductivity,  $n$  the number of components,  $\mathbf{j}_i$  is the diffusion flux,  $H_i$  is the enthalpy of formation, and  $M$  is the molecular weight of component  $i$ .

c) Species transport equation

$$\frac{\partial(\rho w_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}w_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (4)$$

where  $w_i$  is the mass fraction of the  $i$  species in the gas phase and  $\mathbf{j}_i$  is the diffusion flux for component  $i$ .

In CVD problems the diffusion flux  $\mathbf{j}_i$  is calculated using the multicomponent diffusion model. In multicomponent mixtures, equations describing the diffusion flux for each component, as required by Fick's law, cannot be obtained. Thus, a Stefan-Maxwell diffusion

model is used to compute the diffusion flux. The Stefan-Maxwell equations, for ideal gases, are, for each component i:

$$\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{f_i f_k}{D_{ik}} \left( \frac{\mathbf{j}_k}{\rho_k} - \frac{\mathbf{j}_i}{\rho_i} \right) = \nabla f_i - \frac{\nabla T}{T} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{f_i f_k}{D_{ik}} \left( \frac{D_{T,k}}{\rho_k} - \frac{D_{T,i}}{\rho_i} \right)$$

where  $f_i$ ,  $f_k$  are the mole fractions of components i,k,  $D_{ij}$  is the Maxwell–Stefan-diffusion coefficient, and  $D_{T,i}, D_{T,k}$  are the thermal diffusion coefficients for components i,k.

The diffusion flux is then calculated as:

$$\mathbf{j}_i = -\sum_{k=1}^{n-1} \rho D_{ik} \nabla \varpi_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (5)$$

The equation above is an expression of Fick's law, including the Soret effect, for constant mixture composition. The thermal diffusion coefficients are calculated by Fluent using the equation:

$$D_{T,i} = -2.59 \cdot 10^{-7} T^{0.659} \left[ \frac{M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^n M_i^{0.511} f_i} - \varpi_i \right] \cdot \left[ \frac{\sum_{i=1}^n M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^n M_i^{0.489} f_i} \right]$$

The set of equations is then completed with the ideal gas law.

The above set of equations is solved numerically with CFD code Fluent, which implements the finite volume method.

## 2. 1 Case study

In order to investigate flow multiplicity in a rotating disk CVD reactor, computations were made for different process conditions, over a range of chamber pressure and wafer carrier rotation rate values. No reactions on the wafer or the gas phase were studied in this work, so only the mass transport phenomena of the incoming gas mixture is taken into account. Also, only the carrier gas mixture is taken into account as the precursor concentration is considered so low as to not affect the overall flow field. Here the carrier gas is a mixture of Hydrogen ( $H_2$ ), Nitrogen ( $N_2$ ) and Ammonia ( $NH_3$ ). The wafer material is assumed to be aluminum. The properties for each component and material are obtained from the database of Fluent. The total flow rate of the inlet gas mixture ( $Q$ ) is constant and set to  $Q=140 \text{ slm}$ , with the relative flow rate of the gas mixture species also constant and set to  $Q_{H_2}/Q_{N_2}/Q_{NH_3} = 4/1/2$  [9]; the corresponding mass fractions of the species are  $m_{H_2}=0.109129$ ,  $m_{N_2}=0.422901$ , and  $m_{NH_3}=0.46797$  respectively.

A value of mass inflow rate of  $\dot{M} = 0,000954875 \frac{kg}{s}$  is given, and a no slip boundary condition on the reactor walls and wafer is imposed. An outlet pressure of  $P=0$  is



assumed for the problem, and a moving wall condition is imposed on the substrate and the wafer-carrier. The reactor walls are kept at a constant temperature of  $T_w=50^\circ\text{C}$  (373,15 K) , and the temperature of the wafer carrier and substrate was set to  $t_s =1050^\circ\text{C}$  (1373,15 K). Temperature and total flow rate of the inlet gas mixture were kept constant through all the calculation procedure. The inlet gas temperature ( $t_o$ ) is constant and equal to the temperature of the reactor walls ( $t_w$ ),  $t_w = t_o = 50^\circ\text{C}$ .

### 3. Calculation procedure

A structured grid with a total number of 34,405 cells is used for the numerical solution of the governing equations with a time dependent scheme with time-step equal to  $\Delta t=0,1$  s. Computations are made for different operating pressure values, over a wide range of rotation rate values (0-150 rad/s). The starting point of the computations is the solution obtained for  $P=100$  Torr and  $\omega=40$  rad/s. Using this solution as initial guess for the computations, the operating pressure is gradually increased up to 450 Torr. At each pressure value, solutions are obtained for increasing and decreasing values of  $\omega$ , over a range that spans 0-150 rad/s. Calculations are also carried out using random initial conditions. The goal is to highlight the pieces of information and physical insight that can go amiss when the implications of solution multiplicity are neglected.

The computational “shell” programmed in Matlab, that communicates with Fluent and enables it to perform systematic parameter continuation and estimate the stability of the computed flow fields is based on the Recursive Projection Method (RPM). The method is described in detail in [19] and in its implementation in [16-18].

#### 3.1 The computational shell

In this context, Fluent is viewed as a fixed point iteration, i.e. each new “snapshot” of the time-integration procedure,  $\mathbf{U}^{k+1}$  is some function  $\mathbf{F}$  of the previous time-step,  $\mathbf{U}^k$ :

$$\mathbf{U}^{k+1} = \mathbf{F}(\mathbf{U}^k), \mathbf{U}^k, \mathbf{U}^{k+1} \in \mathbf{R}^N$$

$N$  is the total number of nodal unknowns.  $\mathbf{F}$  is stable when all the eigenvalues of the matrix  $\mathbf{F}_U(\mathbf{U}) \equiv \partial \mathbf{F} / \partial \mathbf{U} \in \mathbf{R}^{N \times N}$  lie in the unit disk.

Let  $l_z$  be the number of the usually few eigenvalues of  $\mathbf{F}_U$  (typically  $O(10)$ ) close to the unit circle, that belong to an invariant subspace  $\mathbf{P}$  and  $\mathbf{Z} \in \mathbf{R}^{N \times l_z}$  an orthonormal basis of  $\mathbf{P}$ . Then the matrix

$$\mathbf{H} = \mathbf{Z}^T \mathbf{F}_U \mathbf{Z} \in \mathbf{R}^{l_z \times l_z} \quad (5)$$

is the projection of  $\mathbf{F}_U$  on the invariant subspace.

By  $\mathbf{P}$  and  $\mathbf{Q}$  we denote the orthogonal projectors of  $\mathbf{R}^N$  on  $\mathbf{P}$  and its orthogonal complement  $\mathbf{Q}$  respectively and they can be expressed in terms of the basis  $\mathbf{Z} \in \mathbf{R}^{N \times l_z}$  which is built and

updated in the course of parameter continuation (every  $k_{\max}$  iterations):  $P = \mathbf{Z}\mathbf{Z}^T$ ,  $Q = \mathbf{I} - \mathbf{Z}\mathbf{Z}^T$ ,  $\mathbf{Z}^T\mathbf{Z} = \mathbf{I}_{l_z}$ . For more information on the approximation of  $\mathbf{Z}$ , the reader is referred to Shroff & Keller (1993). Using the projections  $\mathbf{p}=\mathbf{P}\mathbf{F}$  and  $\mathbf{q}=\mathbf{Q}\mathbf{F}$ , the initial fixed point iteration is decomposed into a set of coupled iterations with enhanced convergence properties and small computational cost: a Newton step in  $\mathbf{P}$  using small Jacobian matrices and a economical fixed point iteration in  $\mathbf{Q}$ .

The complete algorithm implementing RPM around Fluent is summarized below:

**Algorithm 1.**

- (i) initialization, define  $\mathbf{U}^0$ ;  $\mathbf{Z}=\mathbf{0}$ ;  $\mathbf{H}=\mathbf{0}$ ; define  $tol$ ; iteration counter  $k=0$ ; define maximum number of iterations  $k_{\max}$ ;  $l_z=0$
- (ii) Fluent: evaluate  $\mathbf{F}\leftarrow\mathbf{F}(\mathbf{U}^0)$
- while**( $\|\mathbf{U}-\mathbf{F}\|_2>tol$ )
- (iii)  $\mathbf{z}\leftarrow\mathbf{Z}^T\mathbf{U}$ ;  $\zeta\leftarrow\mathbf{Z}^T\mathbf{F}$ ;  $\mathbf{q}\leftarrow\mathbf{U}-\mathbf{Z}\mathbf{z}$
- (iv)  $\mathbf{z}\leftarrow\mathbf{z}+(\mathbf{I}_{l_z}-\mathbf{H})^{-1}(\zeta-\mathbf{z})$ ;  $\mathbf{q}\leftarrow\mathbf{F}-\mathbf{Z}\zeta$
- (v)  $\mathbf{U}\leftarrow\mathbf{Z}\mathbf{z}+\mathbf{q}$
- (vi) Fluent:  $\mathbf{F}\leftarrow\mathbf{F}(\mathbf{U}^k)$
- (vii)  $k\leftarrow k+1$ ;
- if**( $k=k_{\max}$ ) **then**
- (viii) increase  $l_z$ ; update basis  $\mathbf{Z}$ ; compute  $\mathbf{H}\leftarrow\mathbf{Z}^T[\mathbf{F}_U\mathbf{Z}]$
- (ix)  $k\leftarrow 0$
- endif**
- endwhile**

In this procedure, the iteration  $\mathbf{F}(\mathbf{U})$  is the result of a prescribed and fixed number of time-steps performed by Fluent with specific number of iterations per time-step, with initial solution  $\mathbf{U}$ .

The set of decomposed iterations fails to converge when the matrix  $(\mathbf{I}_{l_z}-\mathbf{H})$  becomes singular, i.e. when eigenvalues cross the limit of the unit disk. This happens at singular points which correspond to turning points or bifurcation points. To circumvent this obstacle and enable the code to trace the entire solution branch, an arc-length type of method must be implemented as described in the following paragraph.

### 3. 2 Arc-length continuation using the RPM-derived subspace

Continuation along solution families past turning points is achieved with the so-called arc-length continuation methods [20, 21], which use the arc length,  $s$ , along the solution branch to parametrize the solution. In the new parametrization the turning point does not exist because the arc length increases monotonically along the branch. In the context of this work, the arc-

length method will be implemented in conjunction with the RPM, taking advantage of the low dimensional subspace built and maintained in the course of convergence [18,19].

By introducing the new parameter  $s$ , the original coupled iteration is augmented by a new scalar constraint:

$$\mathbf{N}(\mathbf{p}, \lambda_p, s) \equiv \dot{\mathbf{p}}^T (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) + \dot{\lambda}_p (\lambda_p - \lambda_{p0}) - (s - s_0) = 0 \quad (6)$$

Notice that  $\mathbf{N}$  depends only on  $\mathbf{p}$  since the matrix  $(\mathbf{I}_{l_z} - \mathbf{H})$  that becomes singular is the projection of  $(\mathbf{I} - \mathbf{F}_U)$  on the low dimensional subspace  $\mathbf{P}$ . Here  $\mathbf{p}_0$  and  $\lambda_{p0}$  are the values of  $\mathbf{p}$  and  $\lambda_p$  at a given initial value of the parameter  $s_0$ ;  $\dot{\mathbf{p}}$  and  $\dot{\lambda}_p$  are tangents along the solution path and in practice they are replaced by the approximations:

$$\dot{\mathbf{p}} \approx \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)}{(s - s_0)} \quad \dot{\lambda}_p \approx \frac{(\lambda_p - \lambda_{p0})}{(s - s_0)} \quad (7)$$

Given initial estimates for  $\mathbf{u}$  and  $\lambda_p$  at  $s$ , the resulting augmented coupled iteration reads:

$$(i) \begin{pmatrix} \mathbf{p}^{k+1} \\ \lambda_p^{k+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{p}^k \\ \lambda_p^k \end{pmatrix} - \begin{bmatrix} \mathbf{I} - \mathbf{f}_p & -\mathbf{f}_{\lambda_p} \\ \dot{\mathbf{p}}^T & \dot{\lambda}_p \end{bmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{p}^k - \mathbf{f}^k \\ \mathbf{N}^k \end{pmatrix}$$

$$(ii) \mathbf{q}^{k+1} = \mathbf{g}^k + \mathbf{g}_{\lambda_p}^k \delta \lambda_p^k$$

Here  $\mathbf{f}_p$  and  $\mathbf{f}_{\lambda_p}$  denote the derivative of  $\mathbf{f}$  with respect to  $\mathbf{p}$  and  $\lambda_p$ , respectively;  $\mathbf{g}_{\lambda_p}$  is the derivative of  $\mathbf{g}$  with respect to  $\lambda_p$  and  $\Delta \lambda_p^k \equiv \lambda_p^k - \lambda_p^{k-1}$ .

### 3.3 Implementation

The arc-length algorithm is programmed in Matlab and it only requires the solution vector,  $\mathbf{U}$ , computed by Fluent after a prescribed number of time-steps. The external code, uses successive vectors  $\mathbf{U}$  in order to approximate the basis  $\mathbf{Z}$  that is necessary for the decomposition of the initial time-stepper into a coupled iteration scheme. The arc-length algorithm converges on the state that corresponds to arc-length step  $ds$  along the solution branch. It then feeds back to Fluent, the new vector  $\mathbf{U}$  and the value of the physical parameter, here  $\omega$  at the current position on the solution branch. This exchange of information is made possible using Fluent User Defined Functions (UDFs) programmed in C.

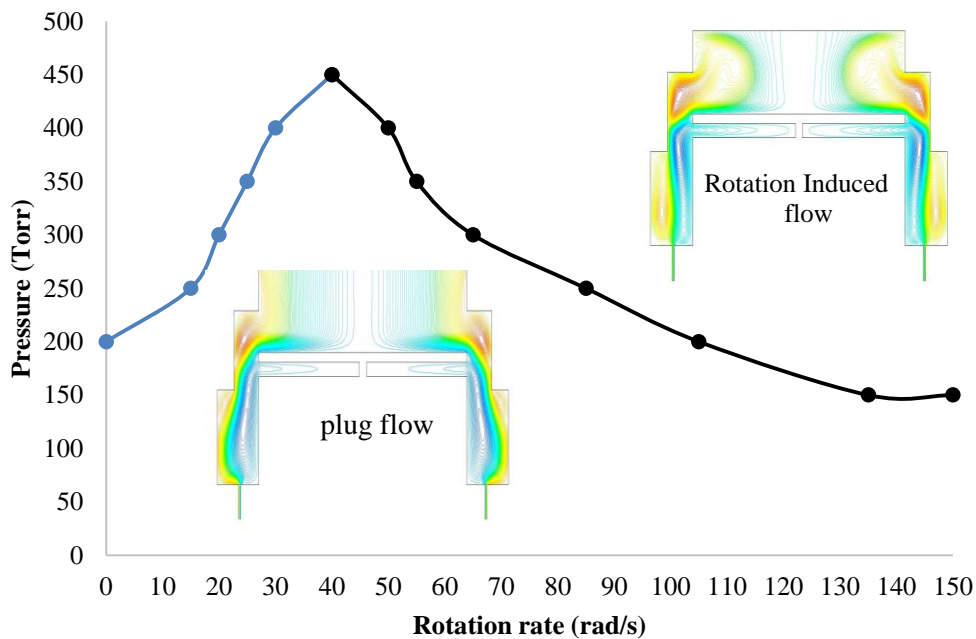
## 4. Results

### 4.1 Flow regimes

As indicated by Mitrovic et al. [9], three different flow regimes can be identified, each corresponding to three different zones on the ‘‘P- $\omega$ ’’ (pressure vs. rotation rate) diagram. For pressures above 200 Torr and low rotation rates, buoyancy induced flow regimes are

obtained due to recirculation caused by natural convection. For high rotation rates, the so-called rotation-induced flow regime is computed whereas a typical plug flow regime is developed in the range of rotation rate values between rotation-induced flow and buoyancy induced flow.

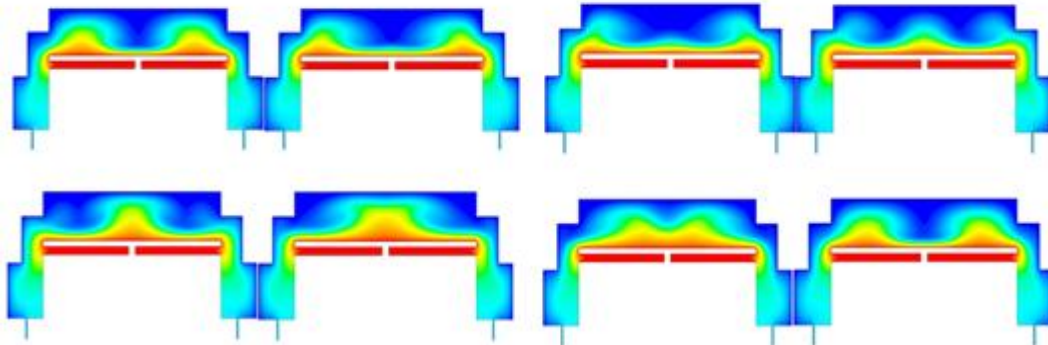
The P- $\omega$  diagram (Fig.2) obtained with stand-alone Fluent runs with random initial guess for the solution, is in agreement with the previously published results [9].



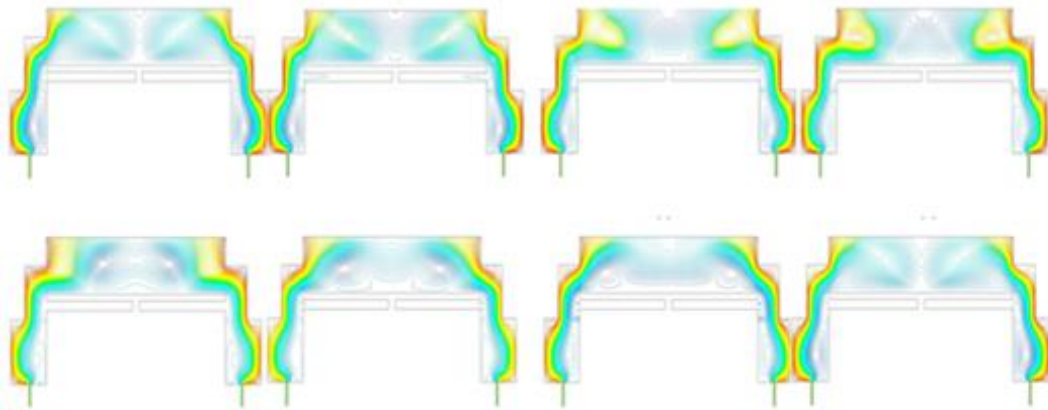
**Figure 2. Pressure–Rotation rate diagram, using random initial solutions, for Q=140 slm ( $Q_{H_2}/Q_{N_2}/Q_{NH_3} = 4/1/2$ ) at process temperature of  $T_s = 1050$  °C and reactor wall temperature of  $T_w = 50$  °C. The blue line is the boundary between buoyancy induced and plug flow regimes. The black line is the boundary between plug flow and rotation induced flow.**

Solving the time-dependent equation formulations, leads to the first notable deviation from the results in [9]. At low wafer rotation rates, density variation because of the temperature difference between the reactor wall and the substrate causes recirculation due to natural convection, in the area above the wafer. This leads to vortex formation and non-stationary, time-periodic solutions. This involves the formation of a vortex that is generated in the center of the wafer, moves laterally on a horizontal plane above the substrate towards the reactor walls and disappears. Sequential snapshots of this movement are captured and shown in Figures 3 (temperature contours) and 4 (stream functions). The first and last snapshots are the same indicating the beginning and end of a closed limit cycle. The solutions for each time step are obtained by coupling Matlab with FLUENT which enables us to save and post-

process the results; a velocity-time diagram is generated from the data obtained to show the periodicity of the solutions, as seen in Figure 5. The closed limit cycle, corresponding to this periodic flow is also shown.

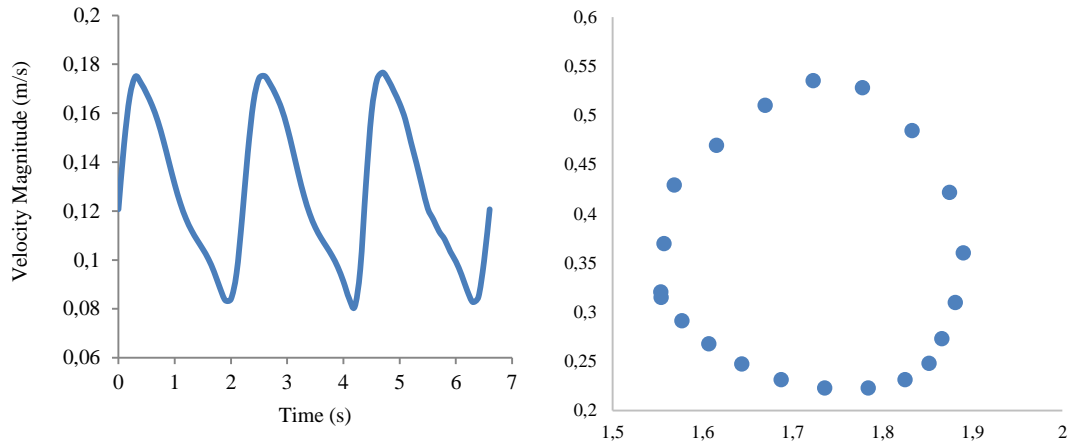


**Figure 3. Sequential snapshots of temperature contours;  $P=300$  Torr ,  $\omega=10$  rad/s**

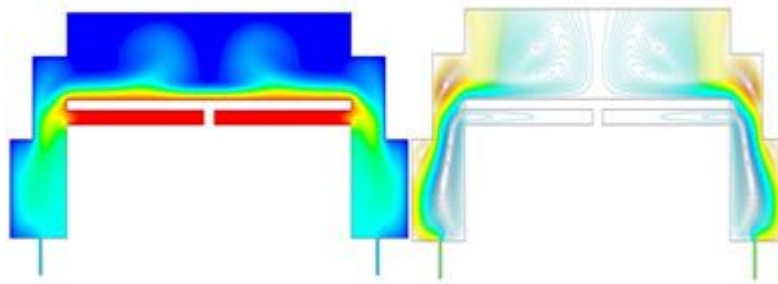


**Figure 4 . Stream function contour of eight solutions for  $P=300$  Torr ,  $\omega=10$  rad/s**

It must be noted, that for pressures above 350 Torr, *stationary* buoyancy induced regimes can be obtained, for rotation rates near the buoyancy-induced plug flow boundary line (blue line in Fig.2). These solutions correspond to a flow recirculation due to natural convection, forming a vortex above the wafer, as in periodic solutions, yet for these solutions the vortex is stationary, in contrast to the periodic solutions, where the vortex moves along the wafer surface. Such solutions are shown in Figure 6.



**Figure 5 . Velocity fluctuation and limit cycle; P= 300 Torr , and  $\omega=10$  rad/s.**



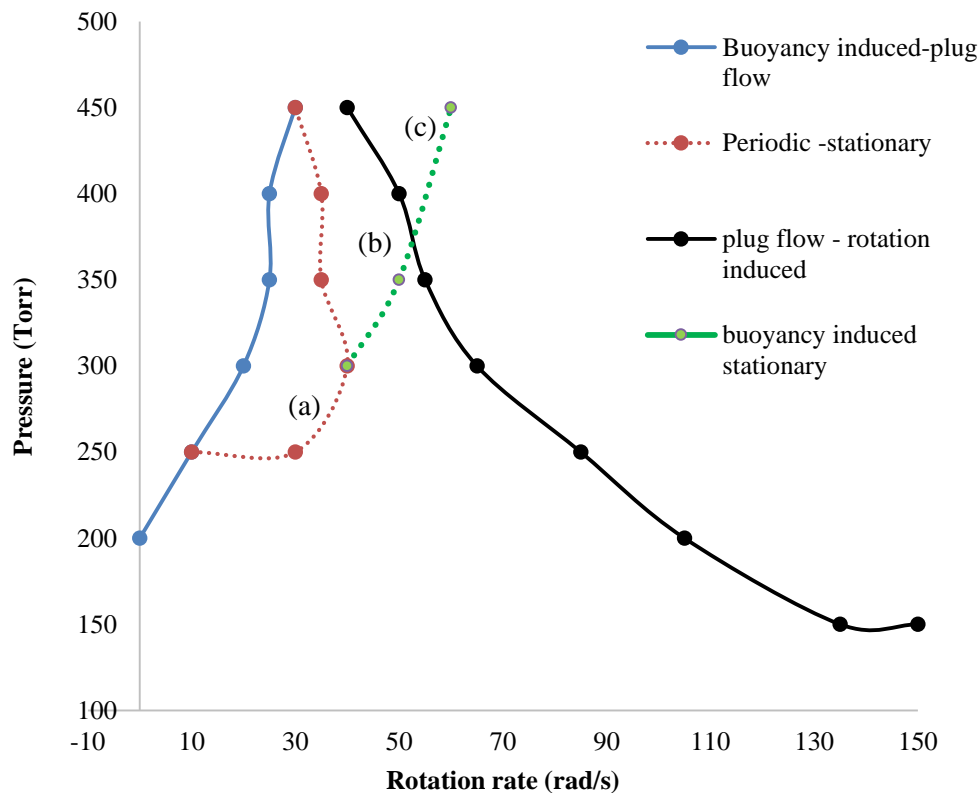
**Figure 6. Contours of a)Temperature and b) Stream function of the steady state, buoyancy induced solution obtained for P=450 Torr and  $\omega=35$  rad/s**

As the rotation rate increases, centrifugal pumping due to rotation begins to affect the flow. After reaching a certain value of  $\omega$ , centrifugal forces become more significant than natural convection, thus leading to stationary plug flow regimes, as the one showed in the inset of Figure 2. In the plug flow regime, side vortices are formed near the reactor walls, which for a range of  $\omega$  values do not affect the flow in the area above the wafer carrier, which is the area of interest for the deposition rate and uniformity. A further increase of the rotation rate value, leads to the growth of the side vortices, and recirculation from the side vortices to the area above the wafer carrier appears, leading to the stationary, rotation-induced flow regime. The boundary between plug flow and rotation-induced regimes, is the value of  $\omega$  where the side vortices begin to cause a deviation of the streamlines on the area above the wafer carrier, as shown in the inset in Figure 2.

It is important to note that even for high rotation rates, the flow remains stationary, i.e. independent of time. Fluent on its own converges on stable solutions i.e. unchanged by small perturbations and therefore observable experimentally.

## 4. 2 Flow-field multiplicity

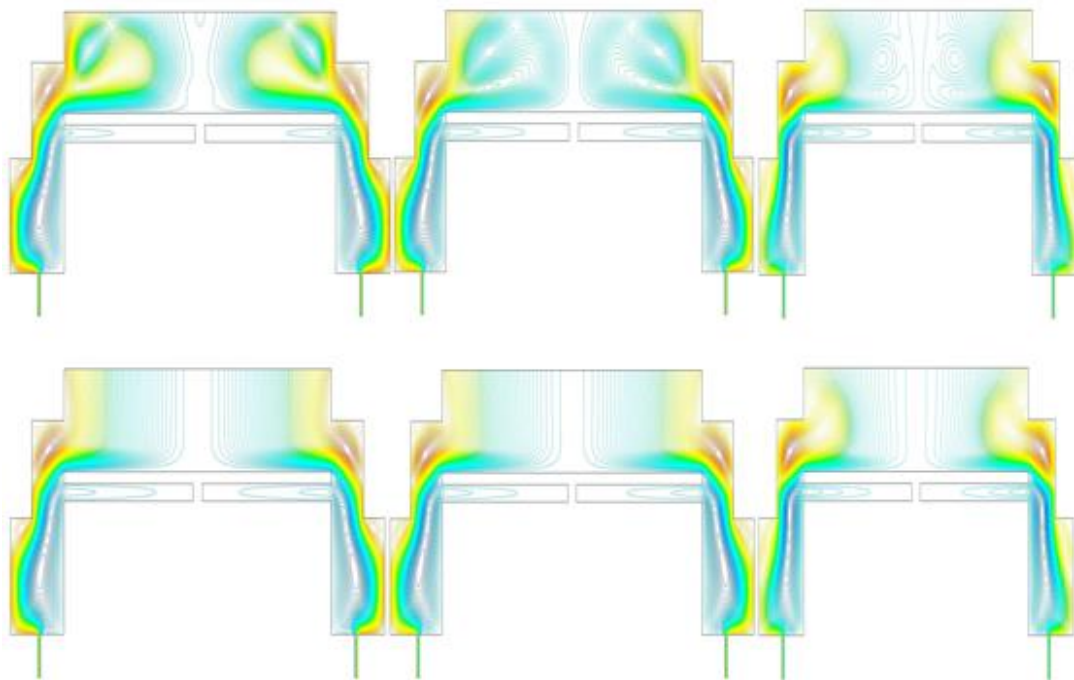
Another novel outcome, unveiled by systematic parameter continuation, is solution multiplicity. Specifically, three different regions in the parameter space  $P-\omega$  are identified where competing physical mechanisms lead to the co-existence of multiple solutions. These regions are shown in Figure 7: In region (a) periodic buoyancy induced and stationary-plug flow solutions co-exist. Both solutions are stable and can be obtained using the appropriate initial solution: i.e for given pressure a periodic initial solution leads to a periodic solution. In contrast, a stationary initial condition leads to a plug flow, stationary regime for the same pressure and rotation rate values; in region (b) stationary plug flow co-exists with stationary rotation induced flow. Again, both solutions are stable and can be obtained using an initial solution of the same physical characteristics; in region (c) stationary rotation induced flow co-exists with stationary, buoyancy and rotation-induced flow. The multiple stable flows in each region are shown, for the same parameter values in Figure 8.



**Figure 7. Pressure-rotation rate diagram , using parameter continuation.**

The boundaries between the different regions, shown in Figure 7 are shifted with respect to the ones shown in Figure 2 and in previous work (Mitrovic et al., 2006): The blue line shows the boundary between plug flow, stationary solutions and periodic, buoyancy-

induced regimes, obtained using zero order continuation while decreasing the rotation rate values, for given pressure. The dashed red line shows the boundary between periodic and stationary solutions obtained using continuation, starting from zero rotation rate ( $\omega=0$  rad/s) and increasing the rotation rate by a step of 5 rad/s, for a given pressure value. The dashed green line shows the boundary between two steady states, one corresponding to a plug flow regime and one to a buoyancy induced stationary solution, obtained by performing zero order continuation while further increasing the rotation rate values, starting from a periodic solution, for given pressure. It should be noted, that stationary, buoyancy induced regimes can be obtained only for pressures above 350 Torr as below this pressure the buoyancy induced regimes lead to periodic solutions. Finally, the black line is the boundary for rotation induced flow. This boundary is not affected by continuation and its values, for given pressure, are the same either performing continuation from lower to higher values or vice versa. It must be noted that plug flow regimes can be obtained an any point between the buoyancy induced-plug flow boundary (blue line) and the rotation induced boundary (black line).



**Figure 8. Stream line contours of the two co-existing solutions at the same operating conditions in each one of the regions (a, b, c) of multiplicity.**

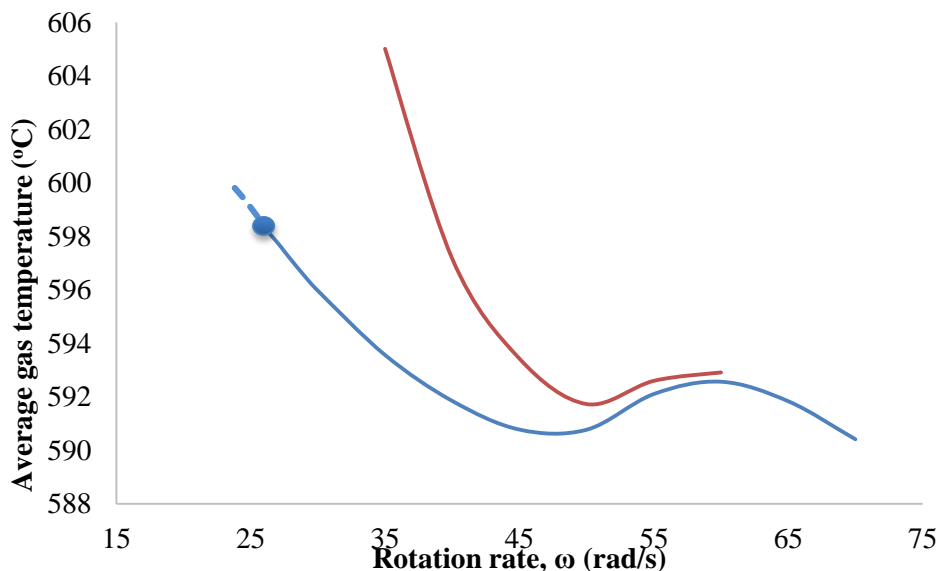
**Solution a(i-ii):  $P = 450$  Torr,  $\omega = 30$  rad/s ; Solution b(i-ii):  $P = 450$  Torr,  $\omega = 35$  rad/s;**

**Solution c(i-ii):  $P = 450$  Torr,  $\omega = 55$  rad/s;**



To further investigate the solution multiplicity across the range of rotation rate values, the average temperature in the reactor is plotted against the rotation rate,  $\omega$ , for a given pressure of  $P=450$  Torr (Figure 9). This pressure was selected due to the co-existence of two stable steady states for a wide range of rotation rate values. We implement the arc-length continuation method described in section 3.2 starting from rotation rates higher than 60 rad/s where only one stationary and stable solution can be found which corresponds to rotation-induced flows. The rotation induced flow transitions into a stable stationary plug flow along the same branch. At  $\omega \approx 26$  rad/s the flow loses stability and it is no longer possible to compute with stand-alone Fluent iterations. Nevertheless, the RPM-enhanced arc-length module enables us to continue along the same branch. In Figure 9, the dashed blue line corresponds to unstable stationary plug flow solutions; the change of stability on this branch passes through a Hopf bifurcation (c.f. blue circle in Figure 9) from which a branch of stable periodic states emerges; this branch is not shown. The Hopf point is signalled by a pair of complex conjugate eigenvalues of the RPM-derived matrix  $\mathbf{H}$  with modulus equal to 1.

The red line in Figure 9 contains flow regimes with recirculation zones attributed to both rotation and buoyancy phenomena. These regimes, while also steady and stable, are trickier to compute: Convergence on this solution branch, was possible only when a periodic buoyancy-induced flow was used as initial guess. Otherwise, the CFD code converges only on the plug flow/rotation induced solution branch. Increasing the value of  $\omega$  it is possible to trace this solution branch up to  $\omega=60$  rad/s from where only the blue branch continues.



**Figure 9. Average temperature-rotation rate diagram for a given pressure of  $P=450$  Torr; Mixed Rotation and Buoyancy induced stationary states (red line); Rotation induced and plug flow states (blue line): stable states (solid line) and unstable states (dashed line). The blue circle symbolizes the Hopf bifurcation point .**

## 5. Conclusions

The nature of the complex transport phenomena in a vertical rotating disk CVD reactor is highly nonlinear, as a result of the interplay of physical mechanisms, specifically, free convection, forced convection and rotational forces. This work investigates the regions in the  $P-\omega$  parameter space where flows with different physical characteristics can be computed. This gives rise to solution multiplicity, meaning ranges of operating pressure and wafer rotation rate for which two flow regimes are possible. The multiple flow-fields with different physical characteristics are stable and therefore experimentally observable. Apart from stationary flow-fields, it is shown that time-periodic buoyancy-induced flows develop at low rotation rates for pressures higher than 200 Torr.

The key to mapping out the rich solution space is systematic parameter continuation along solution branches either with zero-order continuation or an arc-length-type continuation made possible by a home-made computational “shell”.

## References

- [1] L. Kadinski, V. Merai, A. Parekh, J. Ramer, E.A. Armour, R. Stall, A. Gurary, A. Galyukov, Yu.Makarov. Computational analysis of GaN/InGaN deposition in MOCVD vertical rotating disk reactors, *J. Cryst. Growth* 2004; 261, 175-181
- [2] Mitrovic B, Gurary A, Quinn W. Process conditions optimization for the maximum deposition rate and uniformity in vertical rotating disc MOCVD reactors based on CFD modeling. *J Cryst Growth*. 2007; 303(1):323–329.
- [3] Biber CR, Wang CA, Motakef S. Flow regime map and deposition rate uniformity in vertical rotating-disk OMVPE reactors. *J Cryst Growth*. 1992;123(3-4):545–554.
- [4] Y.-H. Liu , L.-W. Tseng , C.-Y. Huang , K.-L. Lin , C.-C. Chen. Particle image velocimetry measurement of jet impingement in a cylindrical chamber with a heated rotating disk. *Int. J. of Heat and Mass Transf.* 65 (2013) 339–347.
- [5] Cho J. & Mountziaris T. J. Onset of Flow Recirculation in Vertical Rotating-Disc Chemical Vapor Deposition Reactors. *AICHE Journal*. 2013; 59 (9): 3530-3538.
- [6] Jensen KF, Fotiadis DI, Mountziaris TJ. Detailed models of the MOVPE process. *J Cryst Growth*. 1991;107(1-4):1–11.
- [7] Davis RW, Moore EF, Zachariah MR. Numerical modeling of particle dynamics in a rotating disk chemical vapor deposition reactor. *J Cryst. Growth*. 1993;132(3-4):513–522.
- [8] Parikh RP, Adomaitis RA. An overview of gallium nitride growth chemistry and its effect on reactor design: Application to a planetary radial-flow CVD system. *J Cryst Growth*. 2006; 286(2):259–278.
- [9] Mitrovic B, Gurary A, Kadinski L. On the flow stability in vertical rotating disc MOCVD reactors under a wide range of process parameters. *J Cryst Growth*. 2006; 287(2):656–663.

- [10] Kleijn CR, Dorsman R, Kuijlaars KJ, Okkerse M, van Santen H. Multi-scale modeling of chemical vapor deposition processes for thin film technology. *J Cryst Growth*. 2007;303(1):362–380.
- [11] Fotiadis, D. I., Kieda, S., & Jensen, K. F. (1990). Transport phenomena in vertical reactors for metalorganic vapor phase epitaxy: I. Effects of heat transfer characteristics, reactor geometry, and operating pressure. *Journal of Crystal Growth*, 102, 441–470.
- [12] Jensen, K. F., Fotiadis, D. I., Lee, P. W., McKenna, D. R., & Moffat, H. K. (1987). Gas phase chemistry and transport phenomena in MOCVD reactors. In *Symp. Growth of Compound Semiconductor Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* vol. 796 (pp. 178–190).
- [13] van Santen, H., Kleijn, C. R., & van der Akker, H. E. A. (2001). On multiple stability of mixed-convection flows in a chemical vapor deposition reactor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44, 659–672.
- [14] Pawlowski, R. P., Salinger, A. G., Romero, LA., & Shadid, J. N. (2001). Computational design and analysis of MOVPE reactors. *Journal de Physique IV*, 11, pp. Pr3-197–Pr3-204
- [15] MPSalsa(2010). Sandia National Laboratories. <http://www.cs.sandia.gov/CRF/MPSalsa/>.
- [16] Cheimarios N., Koronaki E.D., Boudouvis A.G., Enabling a commercial computational fluid dynamics code to perform certain nonlinear analysis tasks, *Comp. & Chem. Eng.* (2011), 35, 2632-2645.
- [17] N. Cheimarios, E. D. Koronaki and A. G. Boudouvis "Illuminating nonlinear dependence of film deposition rate in a CVD reactor on operating conditions." *Chemical Engineering Journal* **181-182**, 516 (2012).
- [18] E.D. Koronaki, A.G. Boudouvis, I.G. Kevrekidis, Enabling stability analysis of tubular reactor models using PDE/PDAE integrators, *Comput. Chem. Eng.* 27 (2003) 951–964.
- [19] G.M. Shroff, H.B. Keller, Stabilization of unstable procedures – the recursive projection method, *SIAM J. Numer. Anal.* 30 (1993) 1099–1120.
- [20] H.B. Keller, *Numerical Treatment of Bifurcation Problems by Adaptive Condensation*, Academic Press, New York, 1977.
- [21] J.H. Bolstad, H.B. Keller, A Multigrid Continuation Method for Elliptic Problems with Folds, *SIAM J. Sci. Stat. Comp.* 7 (1986) 1081–1104.