



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΘΕΣΗΣ GaN ΣΕ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΧΗΜΙΚΗΣ
ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΠΟ ΑΤΜΟ ΜΕ
ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ

Γκίνης Πάυλος

Επιβλέπων Καθηγητής
Ανδρέας Γ. Μπουντουβής

Αθήνα, 2016

Ευχαριστίες

Η υλοποίηση της συγκεκριμένης εργασίας ήταν μία πλούσια σε νέες γνώσεις διαδρομή που οδήγησε στην παραγωγή σημαντικών αποτελεσμάτων. Η συμμετοχή μου σε αυτή τη διαδρομή δεν θα ήταν εφικτή δίχως την ευκαιρία που δόθηκε από τον επιβλέποντα καθηγητή, κύριο Ανδρέα Μπουντουβή, να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία υπό την επίβλεψη του ιδίου και της ερευνητικής του ομάδας. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις γνώσεις που μου προσέφερε κατά τα φοιτητικά μου χρόνια στις αίθουσες διδασκαλίας, οι οποίες με οδήγησαν στον τομέα της υπολογιστικής ρευστομηχανικής. Ακόμη, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την διπλωματική μου εργασία σε συνεργασία με τον ίδιο στον τομέα της υπολογιστικής ρευστομηχανικής, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και τις συμβουλές που μου έδωσε κατά την υλοποίηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Επιπροσθέτως, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Δρα. Ελένη Κορωνάκη για την συνεχή και πολύτιμη καθοδήγηση κατά την διάρκεια της υλοποίησης της διπλωματικής μου εργασίας, η οποία είναι το αποτέλεσμα της συνεργασίας με την ίδια. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω για το χρόνο που διέθεσε για την επίβλεψη της εργασίας και τη βοήθεια που μου παρείχε κατά την υλοποίησή της. Ακόμη, την ευχαριστώ για τις γνώσεις που μου μετέφερε στον τομέα της υπολογιστικής ρευστομηχανικής και ιδιαίτερα στις διεργασίες χημικής απόθεσης από ατμό.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννη Αβιζιώτη για τις συμβουλές και τις γνώμες του πάνω στα προβλήματα και αποτελέσματα της εργασίας.

Ευχαριστώ τον Γεώργιο Παύλο Γάκη για τις περαιτέρω επεξηγήσεις των αποτελεσμάτων του, τα οποία αποτέλεσαν πηγή για τους υπολογισμούς της συγκεκριμένης εργασίας.

Ακόμη, οφείλω ένα θερμό ευχαριστώ στους φίλους μου, η συνεργασία και οι συζητήσεις με τους οποίους αποτέλεσαν σημαντικό παράγοντα κατά τα φοιτητικά μου χρόνια και θα ήθελα να τους ευχαριστήσω για τις ευχάριστες εμπειρίες που μου προσέφεραν.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένεια μου, τον πατέρα μου Αναστάσιο και τη μητέρα μου Βασιλεία για την συνεχή και πολύπλευρη στήριξή τους από τα σχολικά μου χρόνια μέχρι και σήμερα, τον νεότερο αδερφό μου Ιωάννη

για την στήριξη και τη πίστη του σε εμένα, στους οποίους οφείλω τη σταδιοδρομία μου και τη συγκεκριμένη εργασία.

Πίνακας Περιεχομένων

Πίνακας Περιεχομένων.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract.....	7
1. Εισαγωγή.....	9
1.1. Διεργασίες απόθεσης.....	9
1.2. Διεργασία Χημικής Απόθεσης από Ατμό.....	11
1.3. Αντιδραστήρες Χημικής Απόθεσης από Ατμό.....	16
1.4. Νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN).....	18
1.5. Σκοπός της παρούσας εργασίας.....	21
2. Θεωρητικό μέρος.....	23
2.1. Μαθηματική μοντελοποίηση διεργασιών ΧΑΑ.....	23
2.1.1. Μαθηματικό μοντέλο.....	24
2.2. Κινητικά μοντέλα χημικών αντιδράσεων.....	30
2.2.1. Κινητικό μοντέλο 1 (C. Theodoropoulos et al.) ^[27]	30
2.2.2. Κινητικό μοντέλο 2 (R. P. Parikh, R. A. Adomaitis) ^[28]	35
2.3. Υπολογιστική μέθοδος πεπερασμένων όγκων.....	37
2.4. User Defined Functions (UDFs).....	39
3. Διεργασία απόθεσης και πεδία ροής.....	41
3.1. Χαρακτηριστικά διεργασίας.....	41
3.2. Μεθοδολογία διερεύνησης.....	43
4. Αποτελέσματα.....	51
4.1. Μεταβολή γωνιακής ταχύτητας περιστροφής ($\omega=30, 50$ και 90rad/s , $P=300\text{Torr}$)......	52
4.2. Σύγκριση εμβολικής ροής με ροή επηρεασμένη από άνωση ($P=350\text{Torr}$ και $\omega=45\text{rad/s}$) (περιοχή με πολλαπλή μορφή ροής).....	55
4.3. Σύγκριση ροής με ταυτόχρονη επίδραση της άνωσης και της περιστροφής, με ροή επηρεασμένη από την περιστροφή ($P=450\text{Torr}$ και $\omega=60\text{rad/s}$) (περιοχή με πολλαπλή μορφή ροής)......	57
4.4. Μελέτη επίδρασης της πίεσης στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου της διεργασίας για σταθερή ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος ($\omega=45\text{rad/s}$)......	59
4.5. Μελέτη επίδρασης της μαζικής παροχής εισόδου στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου για σταθερή πίεση και ταχύτητα περιστροφής.	61
4.6. Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας του υποστρώματος στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου ($P=350\text{Torr}$ και $\omega=45\text{rad/s}$)......	65
4.7. Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας του υποστρώματος στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου ($P=450\text{Torr}$ και $\omega=60\text{rad/s}$)......	70
4.8. Διαγράμματα Arrhenius της μέσης τιμής του ρυθμού απόθεσης GaN στις περιοχές πολλαπλότητας ($P=350\text{Torr}$, $\omega=45\text{rad/s}$ και $P=450\text{Torr}$, $\omega=60\text{rad/s}$)......	74
4.9. Μελέτη δεύτερου μοντέλου χημικών αντιδράσεων (R. P. Parikh, R. A. Adomaitis) ^[28]	76
5. Συμπεράσματα-Προτάσεις.....	78
6. Βιβλιογραφία.....	82
7. Παράρτημα.....	85

Περίληψη

Η διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ) είναι μία από τις βασικότερες διεργασίες παραγωγής λεπτών στερεών υμενίων. Η απόθεση των λεπτών υμενίων πραγματοποιείται πάνω σε ειδικές επιφάνειες (υποστρώματα) οι οποίες συνήθως περιστρέφονται και θερμαίνονται. Η ΧΑΑ αποσκοπεί στην παραγωγή υμενίων προς χρήση σε μικρο ή νάνο ηλεκτρομηχανικά συστήματα και διατάξεις, σε διατάξεις ημιαγωγών, σε σκληρές επικαλύψεις, σε κυκλώματα και σε εφαρμογές του τομέα της ενέργειας. Στις παραπάνω εφαρμογές τα παραγόμενα υμένια πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένες αυστηρές προδιαγραφές όσον αφορά το πάχος, τη σύσταση και ιδιαίτερα την ομοιομορφία τους. Το πάχος και η ομοιομορφία των υμενίων επηρεάζεται σημαντικά από τις παραμέτρους λειτουργίας του αντιδραστήρα (πίεση, θερμοκρασία, παροχή εισόδου, ταχύτητα περιστροφής υποστρώματος) και το πεδίο ροής που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του. Επιπροσθέτως, λόγω της μη γραμμικότητας της διεργασίας, το πεδίο ροής του αντιδραστήρα μπορεί να εμφανίσει πολλαπλές μορφές για τις ίδιες ακριβώς συνθήκες λειτουργίας και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κατάληξη της διεργασίας σε περισσότερες από μία ευσταθείς καταστάσεις. Σημειώνεται ότι, η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας και των πολλαπλών μορφών του πεδίου ροής στη μεταβολή των χαρακτηριστικών (πάχος και ομοιομορφία) των υμενίων δεν έχει μελετηθεί επαρκώς, αν και η ΧΑΑ χρησιμοποιείται πολλά χρόνια στη βιομηχανία.

Στόχο της εργασίας αποτελεί η μελέτη των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών των παραγόμενων υμενίων σε ένα διαδεδомένο μοντέλο αντιδραστήρα ΧΑΑ και η μεταβολή αυτών των χαρακτηριστικών για τις διάφορες τιμές των παραμέτρων λειτουργίας και τις πολλαπλές μορφές του πεδίου ροής. Το υμένιο που αναπτύσσεται είναι από Νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN). Οι μορφές του πεδίου ροής διακρίνονται σε εμβολική ροή, ροή με επίδραση της άνωσης και ροή με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος.

Αρχικά, παρουσιάζεται μία βιβλιογραφική επισκόπηση της διεργασίας της χημικής απόθεσης από ατμό, των διαφορετικών παραλλαγών της, των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων της. Ακόμη, γίνεται μια περιγραφή των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στη διεργασία και ειδικότερα σε αυτή που αφορά στην ανάπτυξη υμενίων GaN σε αντιδραστήρα E300GaN Veeco Turbodisc. Έπειτα διατυπώνεται το μαθηματικό μοντέλο της διεργασίας στο οποίο βασίζεται η υπολογιστική μελέτη που υλοποιείται με τον κώδικα υπολογιστικής ρευστομηχανικής

ANSYS Fluent 13.0. Αναλύονται δύο από τα επικρατέστερα διαφορετικά συστήματα χημικών αντιδράσεων που συνδέονται με την ανάπτυξη του υμενίου και χρειάζονται στους υπολογισμούς. Γίνεται ανάλυση των συναρτήσεων (User Defined Functions, γραμμένες σε γλώσσα προγραμματισμού C/C++) που θα προστεθούν στη μοντελοποίηση του συστήματος (βλ. Παράρτημα). Στη συνέχεια, πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, παρατίθεται μία περιγραφή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του αντιδραστήρα και των παραμέτρων λειτουργίας της διεργασίας.

Ακολουθεί η παρουσίαση και ανάλυση παρουσιάζονται των αποτελεσμάτων της μελέτης, τα οποία ολοκληρώνουν την κατανόηση των σύνθετων φαινομένων που μπορούν να επικρατήσουν σε έναν αντιδραστήρα ΧΑΑ και να διαμορφώσουν σε μεγάλο βαθμό το τελικό προϊόν της διεργασίας. Παρουσιάζονται αποτελέσματα της διερεύνησης της επίδρασης των διαφορετικών πεδίων ροής, της πίεσης λειτουργίας, της θερμοκρασίας του υποστρώματος, της παροχής εισόδου, της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του υποστρώματος και του δεύτερου πιο λεπτομερούς μοντέλου χημικών αντιδράσεων στο ρυθμό απόθεσης GaN και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι, η εμβολική ροή και η ροή με επίδραση της περιστροφής ευνοούν την ομοιομορφία του υμενίου, σε αντίθεση με τη ροή με επίδραση της άνωσης. Η διερεύνηση επιβεβαίωσε την αύξηση του ρυθμού απόθεσης κατά την αύξηση της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του υποστρώματος και της πίεσης λειτουργίας. Ακόμη, προέκυψε ότι η αύξηση της παροχής εισόδου προκαλεί μία μικρή μείωση του ρυθμού απόθεσης GaN και στην περίπτωση της ροής με επίδραση της περιστροφής μία σημαντική αύξηση της παροχής οδηγεί σε εξάλειψη των ανακυκλοφοριών που δημιουργούνται λόγω περιστροφής του υποστρώματος. Επιπροσθέτως, κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας του υποστρώματος η οποία επηρεάζει σημαντικά τη ροή με επίδραση της άνωσης εμφανίζεται, σε αντίθεση με την εμβολική και τη ροή με επίδραση της περιστροφής, αύξηση του ρυθμού απόθεσης με αύξηση της θερμοκρασίας, με μικρή επίδραση στη μορφολογία του παραγόμενου υμενίου. Τέλος, στις περιοχές πολλαπλότητας του πεδίου ροής κατά τη λειτουργία στις ίδιες συνθήκες το σύστημα μπορεί να ελέγχεται είτε από τη διάχυση είτε από την κινητική των αντιδράσεων, δηλαδή αντίστοιχα ο ρυθμός απόθεσης είτε να παραμένει περίπου σταθερός ή να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος.

Abstract

The process of chemical vapor deposition (CVD) is one of the main production processes of thin solid films. The deposition of thin films takes place on specific surfaces (substrates) which are usually rotated and heated. The process of CVD aims to produce films for use in micro or nano electromechanical systems and devices, semiconductor devices, “hard” coatings, circuits and applications in energy systems. In the above applications the uniformity, the composition and especially the thickness of the produced films must meet certain strict requirements. The thickness and uniformity of the film is significantly affected by the reactor’s operating parameters (pressure, temperature, inlet flow, substrate’s rotation speed) and the flow regime in the reactor. Additionally, due to the nonlinearity of the process, the reactor’s flow field may display multiple forms for the same values of the operating parameters, and thus the process exhibits more than one stable states. The effect of operating parameters and the multiple forms of the flow field on the characteristics (thickness and uniformity) of the film has not been sufficiently studied, even though the CVD is a process that is being used for many years in the industry.

The objective of this work is the study of the abovementioned produced films’ characteristics in a popular CVD reactor model and the change of these characteristics for different values of the operating parameters and the multiple forms of the flow field. The produced film consists of Gallium Nitride (GaN). The different forms of the flow field are the plug flow, the buoyancy induced flow and the rotation induced flow (effect of the substrate’s rotation).

Initially, a bibliographic survey of the chemical vapor deposition process, the different variants and the advantages and disadvantages thereof, is presented. A description is added of the reactors used in the process and in particular the process that produces films of GaN in the E300GaN Veeco Turbodisc reactor. Then is presented the mathematical model of the process, on which is based the computational study, that is implemented in computational fluid dynamics code ANSYS Fluent 13.0. An analysis of the two predominant different systems of chemical reactions follows which are associated with the development of the film and required in the computations. The analysis of the functions (User Defined Functions, written in programming language C/C++) which will be added to the system modeling (see

Annex), follows. The geometric characteristics of the reactor and the operating parameters are reported in detail.

The results of the study are then presented and analyzed, which completes the understanding of the complex phenomena that can prevail in a CVD reactor and significantly shape the final product of the process. The results of investigating the influence of the different flow fields, the operating pressure, the substrate's temperature, the inlet flow, the rotational speed of the substrate and the second more detailed mode of chemical reactions in the deposition rate of GaN and the uniformity of the produced film, are presented. The results show that the plug and the rotation induced flow favor the uniformity of the produced film, unlike the buoyancy induced flow. The investigation confirmed the increase of the deposition rate by increasing the rotational speed of the substrate and the operating pressure. Moreover, it comes out that the inlet flow increase, causes a slight decrease of the deposition rate of GaN and in the case of rotation induced flow, a significant increase of the inlet flow leads to the elimination of the vortexes created by the rotation of the substrate. Also, by changing the substrate's temperature, which significantly affects the buoyancy induced flow, causes, contrary to the plug flow and the rotation induced flow, an increase of the deposition rate by increasing the temperature, with a minor effect on the morphology of the produced film. Finally, in the flow field manifold areas, when operating in the same conditions the system may be limited either by the diffusion or by the reaction kinetics, respectively, the deposition rate either remains almost constant or increases by increasing the substrate temperature.

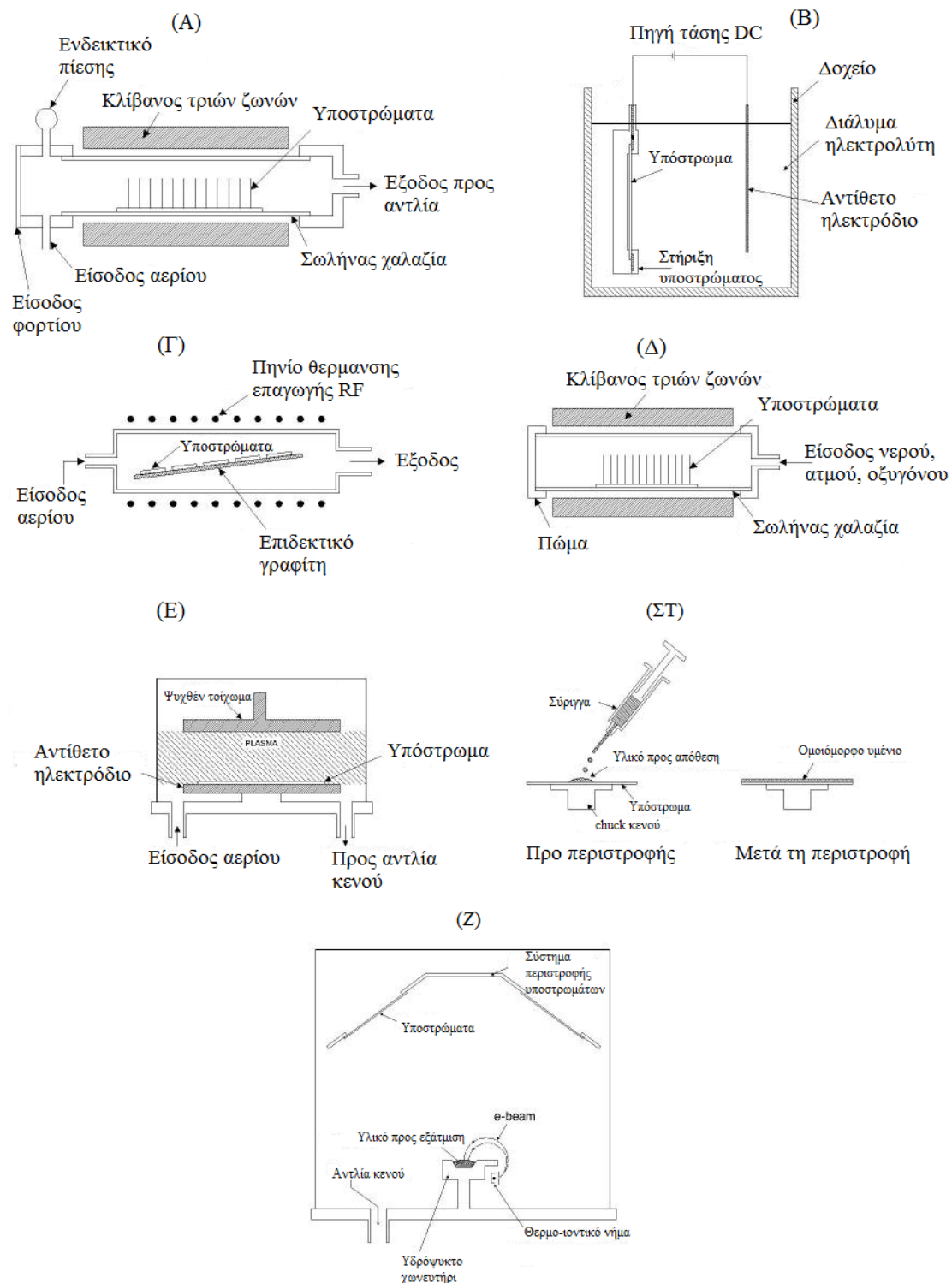
Λέξεις κλειδιά (Key words): Χημική απόθεση από ατμό (XAA, CVD), οργανομεταλλική απόθεση από ατμό (MOCVD), νιτρίδιο του γαλλίου (GaN), λεπτό υμένιο, ρυθμός απόθεσης, ομοιομορφία υμενίου, διαγράμματα Arrhenius, εμβολική ροή, άνωση, περιστρεφόμενο υπόστρωμα, υπολογιστική ρευστομηχανική, ANSYS/FLUENT, πολλαπλότητα λύσεων, μη γραμμικότητα.

1. Εισαγωγή

1.1. Διεργασίες απόθεσης

Διεργασίες απόθεσης ονομάζονται οι διεργασίες που χρησιμοποιούν μία αέρια ή υγρή φάση για την δημιουργία, μέσω της απόθεσης πάνω σε στερεό υπόστρωμα, ενός στερεού προϊόντος συνήθως σε μορφή λεπτού υμενίου^[1,2]. Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας έχουν καταστρωθεί διάφορες διεργασίες απόθεσης οι οποίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως προς τον τύπο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτές. Οπότε υπάρχουν οι διεργασίες απόθεσης που συμβαίνουν λόγω φυσικών φαινομένων, όπως η φυσική απόθεση από ατμό PVD (Physical Vapor Deposition) και η έγχυση/χύτευση. Το κοινό στοιχείο για αυτές τις διαδικασίες είναι ότι το υλικό που έχει αποτεθεί στο υπόστρωμα κινήθηκε φυσικά προς αυτό χωρίς να έχει προηγηθεί χημική αντίδραση για την παραγωγή του (αυτό δεν αντιπροσωπεύει απολύτως τις διεργασίες χύτευσης). Αξίζει να σημειωθεί ότι, η παραπάνω κατηγορία αναπτύσσεται παρακολουθώντας την εξέλιξη της τεχνολογίας^[1,2,3].

Η άλλη μορφή διεργασιών απόθεσης αναφέρεται σε διεργασίες οι οποίες συμβαίνουν λόγω χημικών αντιδράσεων, όπως η χημική απόθεση από ατμό (ΧΑΑ, η οποία θα αναλυθεί περαιτέρω στην συνέχεια), η ηλεκτροαπόθεση, η επιταξιακή απόθεση και η θερμική οξειδωση. Σε αυτές τις διεργασίες το στερεό προϊόν είναι το αποτέλεσμα ενός πλήθους χημικών αντιδράσεων, ομογενών και ετερογενών, σε αέρια, υγρή ή και σε στερεή (υπόστρωμα) φάση^[3]. Τέλος, σημαντικό είναι ότι, οι αντιδράσεις αυτές συνήθως οδηγούν και σε παραγωγή άλλων προϊόντων/παραπροϊόντων τα οποία μπορεί να είναι αέρια, υγρά ή και στερεά, τα οποία συνήθως αποτελούν πρόβλημα στις διεργασίες αυτές. Στο σχήμα 1 φαίνονται σχηματικά μερικές από τις προαναφερθείσες διεργασίες απόθεσης.



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρων διεργασιών απόθεσης. (Α) Βασική μορφή αντιδραστήρα ΧΑΑ χαμηλής πίεσης με θερμαινόμενα τοιχώματα. (Β) Τυπική μορφή διάταξης ηλεκτροαπόθεσης. (Γ) Αντιδραστήρας επιταξιακής απόθεσης αέριας φάσης με ψυχόμενα τοιχώματα. (Δ) Αντιδραστήρας θερμικής οξείδωσης με πολλαπλά υποστρώματα. (Ε), (ΣΤ) Αντιδραστήρες έγχυσης/χύτευσης. (Ζ) Διάταξη διεργασίας PVD και συγκεκριμένα απόθεσης με εξάτμιση^[3].

1.2.Διεργασία Χημικής Απόθεσης από Ατμό

Η χημική απόθεση από ατμό (ΧΑΑ) αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές απόθεσης (ανάπτυξης) λεπτών υμενίων. Η ΧΑΑ χρησιμοποιεί αντιδρώντα στην αέρια φάση (πρόδρομες ουσίες) τα οποία μέσω αντιδράσεων οδηγούν σε παραγωγή λεπτών στερεών προϊόντων (υμενίων) τα οποία χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό προηγμένων ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών υλικών. Η ΧΑΑ έχει πολλά σημαντικά πλεονεκτήματα που την καθιστούν ως προτιμώμενη διαδικασία σε σχέση με άλλες διεργασίες απόθεσης^[4,5].

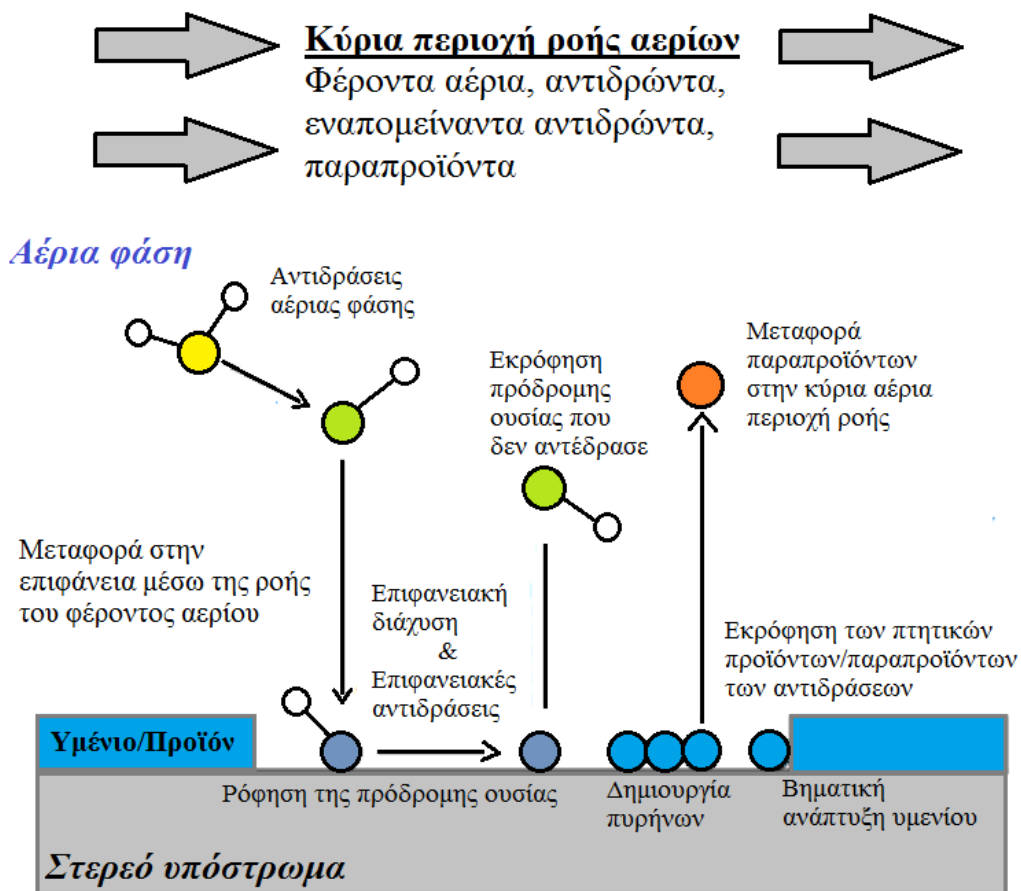
- Η ΧΑΑ έχει τη δυνατότητα της παραγωγής προϊόντων για επικάλυψη μεγάλου βάθους εσοχών, οπών, και άλλων διαμορφώσεων σε επιφάνειες.
- Ο ρυθμός απόθεσης στη ΧΑΑ χαρακτηρίζεται ως υψηλός σε επίπεδο που μπορεί να παραγάγει παχιά επιχρίσματα τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πάχους μερικών εκατοστών. Για το λόγο αυτό η διαδικασία χαρακτηρίζεται γενικά ως ανταγωνιστική προς τις διεργασίες PVD και σε ορισμένες περιπτώσεις πιο οικονομική από αυτές.
- Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται στη ΧΑΑ δεν απαιτείται να αντέχει σε συνθήκες υψηλού κενού, κάτι που μειώνει το κόστος του, και γενικά μπορεί να προσαρμοστεί σε πολλές παραλλαγές της διαδικασίας.
- Η ευελιξία αυτή του εξοπλισμού παρέχει τη δυνατότητα πολλών αλλαγών στη σύνθεση του υμενίου κατά τη διάρκεια της απόθεσης. Ακόμη, επιτρέπει την συναπόθεση στοιχείων ή ουσιών χωρίς δυσκολίες.
- Η ΧΑΑ χαρακτηρίζεται από μέτριες έως υψηλές αποδόσεις όσον αφορά το αντιδραστήριο και από ευελιξία λόγω του μεγάλου φάσματος των διαθέσιμων πρόδρομων ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Τα βασικά μειονεκτήματα της ΧΑΑ είναι τα ακόλουθα^[4,5].

- Η αποδοτικότητά της αυξάνεται σε θερμοκρασίες από 600°C και άνω, αλλά σε αυτές τις θερμοκρασίες πολλά από τα υποστρώματα δεν είναι θερμικά σταθερά. Ωστόσο, η ανάπτυξη της ενισχυμένης από πλάσμα ΧΑΑ και των οργανομεταλλικών ΧΑΑ αντισταθμίζει εν μέρει το μειονέκτημα αυτό.
- Η απαίτηση για υψηλή πίεση ατμών των πρόδρομων ουσιών, που συχνά τις καθιστά επικίνδυνες και σε μερικές περιπτώσεις εξαιρετικά τοξικές.

- Τέλος, τα παραπροϊόντα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στη ΧΑΑ είναι συνήθως τοξικά και διαβρωτικά και πρέπει να εξουδετερωθούν, όμως η εξουδετέρωσή τους αποτελεί μία αρκετά δαπανηρή διαδικασία, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το λειτουργικό κόστος της όλης διεργασίας της ΧΑΑ.

Η διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό μπορεί να αναλυθεί σε απλά βήματα όπως φαίνεται στο σχήμα 2 και στην ανάλυση που γίνεται αργότερα.



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας χημικής απόθεσης από ατμό^[4,6].

Με βάση το προηγούμενο σχήμα και τις αναφορές στη βιβλιογραφία η ΧΑΑ μπορεί να αναλυθεί όπως φαίνεται παρακάτω^[2,4,6,7,8,9].

Αρχικά, γίνεται η εισαγωγή της πρόδρομης ουσίας (συνήθως σε πολύ μικρή ποσότητα) και του φέροντος αερίου (μπορεί να είναι και περισσότερα του ενός) μέσα στον αντιδραστήρα, συνήθως σε χαμηλή πίεση και μέτρια θερμοκρασία (θερμοκρασία δωματίου). Αυτές οι συνθήκες οδηγούν σε ταχύτερη μεταφορά των πρόδρομων ουσιών από τα φέροντα αέρια, σε υψηλότερους συντελεστές διάχυσης και

σε απλούστερα πεδία ροής. Ακόμη, με τη χρήση του φέροντος αερίου επιτυγχάνεται η μεταφορά μάζας του πρόδρομου υλικού στην αέρια φάση του αντιδραστήρα.

Στην αέρια φάση διεξάγονται αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν σε παραπροϊόντα ή σε προϊόντα τα οποία στη συνέχεια θα δημιουργήσουν το τελικό προϊόν. Η απαιτούμενη ενέργεια για αυτές τις αντιδράσεις προέρχεται από διάφορες εξωτερικές πηγές ανάλογα με την παραλλαγή της ΧΑΑ^[9]. Σημειώνεται ότι, με σκοπό την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας είναι σημαντικό να επιτυγχάνεται μέτρια θερμοκρασία στην αέρια φάση του αντιδραστήρα ώστε να αποφεύγεται η ενεργοποίηση των αντιδράσεων και ο σχηματισμός τελικού προϊόντος στην αέρια φάση. Η ολοκληρωτική εξάλειψη αυτού του φαινομένου επιτρέπει σε όλη τη ποσότητα των αντιδραστηρίων να φθάσουν στην επιφάνεια απόθεσης (υπόστρωμα) και μέσω του συνόλου των αντιδράσεων να δημιουργήσουν στερεό προϊόν. Σε μερικές περιπτώσεις όμως ενεργοποιούνται αντιδράσεις στην αέρια φάση που καθιστούν το μίγμα πιο δραστικό ή πραγματοποιούνται αντιδράσεις που δημιουργούν μέσω του πρόδρομου υλικού πιο δραστικές μορφές του οι οποίες είναι επιθυμητές για την διεργασία. Παρ'όλα αυτά συνήθως θεωρείται ότι οι σημαντικότερες αντιδράσεις για την παραγωγή τελικού προϊόντος υλοποιούνται στο οριακό στρώμα ή στην επιφάνεια του υποστρώματος^[10].

Στη συνέχεια τα αέρια (αντιδρώντα αέρια, φέροντα αέρια, πρόδρομη ουσία, προϊόντα και παραπροϊόντα των αντιδράσεων στην αέρια φάση) διαχέονται από την κύρια ροή στην επιφάνεια του υποστρώματος με ρυθμό που εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες της πρόδρομης ουσίας και του υποστρώματος όπου θα αποθεθεί το προϊόν, από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της διεργασίας και από τις συγκεντρώσεις των αερίων στο ρευστό του αντιδραστήρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι, το μέγεθος των οριακών στρωμάτων που εμφανίζονται στη διεργασία αυτή είναι παρόμοια με αυτά της ροής ρευστού πάνω από επίπεδη πλάκα.

Τα παραπάνω ροφούνται στην επιφάνεια και διαχέονται σε αυτή. Όταν το πρόδρομο υλικό φτάσει στην επιφάνεια του υποστρώματος, πραγματοποιείται η ρόφηση του, η οποία εξαρτάται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ή τις φυσικοχημικές ιδιότητες του κλάσματός του που στη συνέχεια θα αντιδράσει. Επίσης, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία όλα τα μόρια ή μέρη της πρόδρομης ουσίας υφίστανται φυσική ρόφηση για ένα μικρό χρονικό διάστημα της διεργασίας. Ακόμη, τα κλάσματα των ουσιών που όπως αναφέρθηκε παραπάνω υπόκεινται σε ρόφηση, έχουν τη δυνατότητα να κινούνται στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω

επιφανειακής διάχυσης. Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ σημαντικό για την επιταξιακή ανάπτυξη ενός ομοιόμορφου πάχους υμενίου, διότι μέσω της επιφανειακής διάχυσης τα κλάσματα του πρόδρομου υλικού μετακινούνται με σκοπό να καταλαμβάνουν σχεδόν ολόκληρη την επιφάνεια του υποστρώματος.

Τα πιο δραστικά από τα κλάσματα του πρόδρομου υλικού αντιδρούν αμέσως με αποτέλεσμα την παραγωγή επιθυμητού προϊόντος σε μορφή λεπτού υμενίου πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω της ενεργοποίησης των επιφανειακών αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις αυτές συχνά οδηγούν και σε σχηματισμό πτητικών προϊόντων/παραπροϊόντων. Ταυτοχρόνως με το σχηματισμό του υμενίου (μέσω πυρήνωσης) λαμβάνει χώρα η εκρόφιση των προαναφερθέντων πτητικών ουσιών και η εκρόφιση των λιγότερο δραστικών κλασμάτων του πρόδρομου υλικού πριν προλάβουν να λάβουν μέρος σε αντιδράσεις, λόγω της πτητικότητάς τους, της υψηλής θερμοκρασίας του υποστρώματος και της χαμηλής πίεσης που επικρατεί στον αντιδραστήρα. Όλα τα παραπάνω βρίσκονται στη συνέχεια μέσα στο οριακό στρώμα, όπου υφίστανται μερικώς επαναρρόφιση (συνήθως επαναρροφούνται τα δραστικά κλάσματα του πρόδρομου υλικού που δεν κατάφεραν να αντιδράσουν), οπότε και τελικά αντιδρούν προς παραγωγή τελικού προϊόντος στο υπόστρωμα^[9,10].

Τέλος, ο όγκος των αερίων που δεν υφίσταται επαναρρόφιση, που αποτελείται συνήθως από παραπροϊόντα της διεργασίας, διαχέεται μέσω του οριακού στρώματος στην αέρια φάση και κύρια ροή του αντιδραστήρα όπου υπάρχει πιθανότητα να λάβει μέρος σε αντιδράσεις πριν την τελική έξοδό του από αυτόν^[8].

Υπάρχουν πολλές παραλλαγές της προαναφερθείσας διεργασίας της ΧΑΑ, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι οι εξής^[3,5]:

- Η ΧΑΑ χαμηλής πίεσης περίπου 0.001 atm (Low Pressure CVD -LPCVD)

Η διαδικασία LPCVD είναι γνωστή για την εξαιρετική ομοιομορφία του πάχους κατά μήκος του στερεού υμενίου. Τα κυριότερα προβλήματα της διεργασίας αυτής είναι η απαίτηση υψηλής θερμοκρασίας υποστρώματος για την απόθεση του στερεού προϊόντος (μεγαλύτερη συνήθως από 600°C) και ο σχετικά αργός ρυθμός απόθεσης του υμενίου. Ακόμη, η ΧΑΑ μπορεί να εκτελείται και σε ατμοσφαιρική πίεση (Atmospheric Pressure CVD - APCVD).

- Η ΧΑΑ ενισχυμένη από πλάσμα (Plasma Enhanced CVD - PECVD)

Λόγω ύπαρξης του πλάσματος στον αντιδραστήρα στη συγκεκριμένη διεργασία, το οποίο προσδίδει επιπλέον ενέργεια στα μόρια του αερίου, η απαίτηση στην ελάχιστη θερμοκρασία απόθεσης μειώνεται περίπου στους 300°C (θερμοκρασία που θεωρείται χαμηλή για τις διεργασίες απόθεσης). Ωστόσο, η ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι κατώτερη από τις διεργασίες που εκτελούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, υπάρχουν διεργασίες ΧΑΑ οι οποίες υποβοηθούνται από φωτόνια και ονομάζονται Photon (laser) assisted CVD (LCVD).

- Η οργανομεταλλική χημική απόθεση από ατμό (MOCVD ή OMCVD)

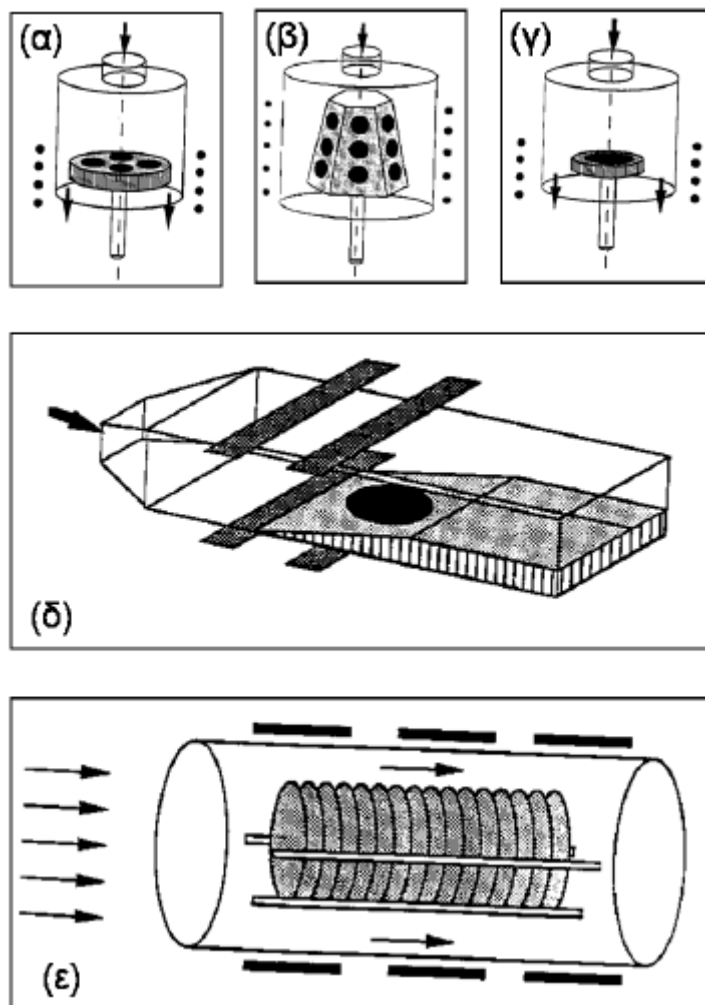
Η χρήση οργανομεταλλικών ενώσεων στη ΧΑΑ οδήγησε στην ανάπτυξη της παραπάνω διαδικασίας. Ένα παράδειγμα παραγωγής αυτής της διεργασίας είναι η παραγωγή νιτριδίου του γαλλίου που θα αναλυθεί στον όγκο της παρούσας εργασίας. Τέλος, γνωστή παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου είναι η οργανομεταλλική επιταξιακή απόθεση από ατμώδη φάση (MOVPE) που αφορά επιταξιακή ανάπτυξη του προκύπτοντος υμενίου επί του υποστρώματος.

Με την πάροδο του χρόνου αναπτύχθηκαν διαφορετικά συστήματα χημικών αντιδράσεων και διαφορετικά είδη αντιδραστήρων. Αυτή η εξέλιξη κατέστησε τη ΧΑΑ ικανή να παράγει μία μεγάλη ποικιλία υλικών, συμπεριλαμβανομένων ανόργανων, οργανικών, μεταλλικών και μη μεταλλικών ενώσεων, ηλεκτρικούς αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Οι βασικές ιδιότητες καθόλη την έκταση των παραγόμενων αυτών υλικών (υμενίων) είναι η μορφολογία, η ομοιομορφία, η καθαρότητα και το πάχος. Οι ιδιότητες αυτές ποικίλουν ανάλογα με την πρόδρομη ουσία, την κατασκευή του αντιδραστήρα και τον σκοπό χρήσης του παραγόμενου υμενίου. Λεπτά υμένια συνήθως αποκαλούνται οι επικαλύψεις που έχουν πάχος λιγότερο από 10μm. Παράγονται υμένια με πάχος που μπορεί να είναι μικρότερο και από 0.2 μm, τα οποία χρησιμοποιούνται για το σχεδιασμό ημιαγωγών και οπτικών, ενώ για εφαρμογές που αφορούν την αποκατάσταση φθορών και διαβρώσεων τα παραγόμενα υμένια μπορεί να φτάνουν σε πάχος πολύ μεγαλύτερο και από 10 μm^[5].

1.3. Αντιδραστήρες Χημικής Απόθεσης από Ατμό

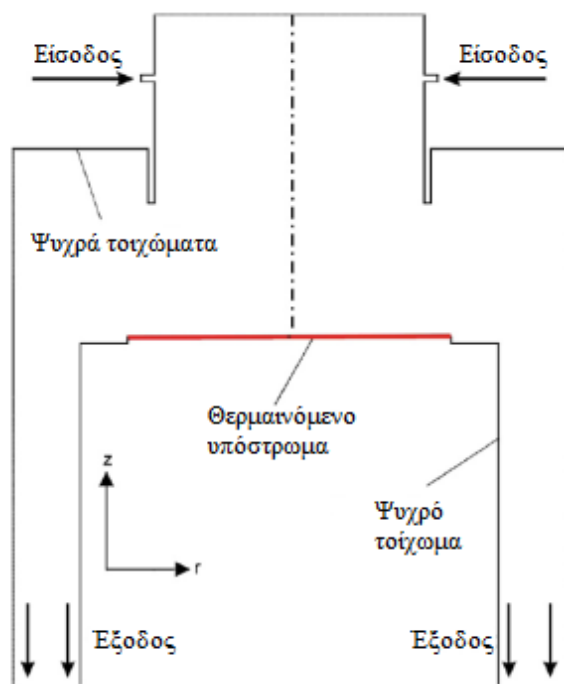
Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στη ΧΑΑ αποτελούνται από την κεντρική μονάδα/αντιδραστήρα (με είσοδο και έξοδο) και μία πηγή θερμότητας συνήθως στην επιφάνεια του υποστρώματος όπου θα γίνει η απόθεση, το οποίο συνήθως περιστρέφεται ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη ομοιομορφία του πάχους του υμενίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε αντίθεση με το υπόστρωμα, τα τοιχώματα των αντιδραστήρων τις περισσότερες φορές ψύχονται ώστε να αποτραπεί η απόθεση του προϊόντος σε αυτά. Παρ' όλα αυτά με σκοπό την ελάττωση των θερμοκρασιακών βαθμίδων, που δημιουργούνται λόγω της μεγάλης θερμοκρασιακής διαφοράς ανάμεσα στο θερμαινόμενο υπόστρωμα και τα ψυχρά τοιχώματα, τα τοιχώματα του αντιδραστήρα σε μερικές περιπτώσεις θερμαίνονται. Η δημιουργία θερμοκρασιακών βαθμίδων προκαλεί βαθμίδες πυκνότητας της αέριας φάσης του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα η μεταφορά μάζας των συστατικών του αέριου μίγματος προς διαφορετικές κατευθύνσεις (δευτερεύουσες ροές) από τη κύρια ροή (δηλαδή τη ροή των φερόντων αερίων). Επιπροσθέτως, αυτές οι βαθμίδες οδηγούν και σε μεταφορά θερμότητας μέσω συναγωγής στον όγκο του αντιδραστήρα, με επακόλουθο την «λανθασμένη» ενεργοποίηση αντιδράσεων (στην αέρια φάση) και την παραγωγή μη επιθυμητών ενώσεων ή προϊόντων σε μη επιθυμητή μορφή^[5,6].

Οι αντιδραστήρες της ΧΑΑ είναι συνήθως κυλινδρικοί, είτε κατακόρυφοι είτε οριζόντιοι και μπορούν να περιέχουν ένα ή περισσότερα υποστρώματα απόθεσης. Στο σχήμα 3 αναγράφονται μερικά είδη αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στη ΧΑΑ^[5,6].



Σχήμα 3: Είδη αντιδραστήρων ΧΑΑ. (α) Κατακόρυφος αντιδραστήρας ενός υποστρώματος, (β) πολλαπλών υποστρωμάτων (τύπου βαρελιού), (γ) τύπος βαρελιού. (δ) Οριζόντιος αντιδραστήρας σχήματος παραλληλογράμμου. (ε) Οριζόντιος κυλινδρικός αντιδραστήρας πολλαπλών υποστρωμάτων^[6].

Στο σχήμα 4 φαίνεται μία πιο αναλυτική αναπαράσταση αντιδραστήρα ΧΑΑ όπου φαίνονται τα μέρη του αντιδραστήρα που προαναφέρθηκαν.



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα χημικής απόθεσης από ατμό^[11].

1.4.Νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN)

Το Νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN) το οποίο ανήκει στην ομάδα III ημιαγωγών νιτρίδιων είναι γνωστό για την εξαιρετική του ικανότητα εκπομπής φωτός. Συγκεκριμένα εκπέμπει φως στην μπλε μέχρι UV περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, λόγω του ενεργειακού χάσματος του περίπου στα 3.44-3.45 eV σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή ανιχνευτών UV, διόδων εκπομπής φωτός (LED) και διόδων μπλε ή ιωδών λέιζερ (LDS) για χρήση σε εκτύπωση με laser ή οπτική αποθήκευση δεδομένων. Επιπλέον, το GaN αποτελεί σημαντικό υλικό στο τομέα της ενέργειας και χρησιμοποιείται ως βάση σε συσκευές υψηλής συχνότητας και σε εφαρμογές υψηλής ισχύος, συνήθως τρανζίστορες για ραντάρ ή συσκευές επικοινωνίας^[12]. Γι' αυτούς τους λόγους, το GaN έχει έντονη παρουσία στην αγορά, η οποία με βάση τα σημερινά δεδομένα εκτιμάται ότι θα αγγίξει τα 2.60 δις.\$ μέχρι το 2022, με μέσο ετήσιο ρυθμό 24,5% για το χρονικό εύρος 2016 έως 2022^[13].



Σχήμα 5: Κρύσταλλος GaN.

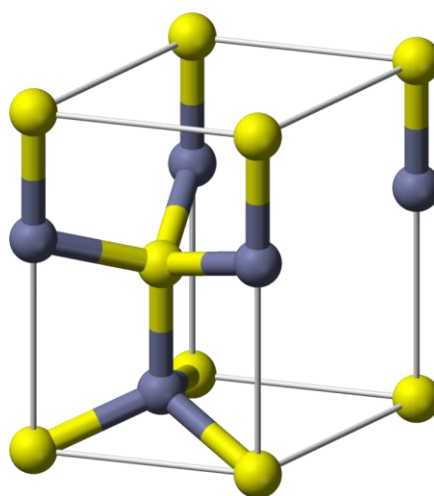
Όσον αφορά την απόθεση του GaN κατά την παραγωγή του χρησιμοποιούνται συνήθως ως υλικά υποστρώματος ζαφείρι ή καρβίδιο του πυριτίου. Τα υλικά αυτά όμως εμφανίζουν υψηλές πυκνότητες εξάρθρωσης στα αναπτυσσόμενα υμένα λόγω της αναντιστοιχίας του πλέγματος τους με το GaN. Αξίζει να αναφερθεί ότι, ακόμη δεν έχει γίνει χρήση της όμο-επιταξιακής απόθεσης GaN, δηλαδή η απόθεση GaN σε υπόστρωμα φτιαγμένο από το ίδιο, διότι τα υποστρώματα GaN βρίσκονται σε περιορισμένη διαθεσιμότητα λόγω των δυσκολιών κατά την παραγωγή του και λόγω της υψηλής αξίας του. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται μερικές από τις βασικότερες ιδιότητες του νιτρίδιου του γαλλίου^[12].

Πίνακας 1: Βασικές ιδιότητες Νιτρίδιου του Γαλλίου (GaN)^[14].

Ιδιότητα	Τιμή
Μοριακό βάρος (g/mol)	83.73
Πυκνότητα (g/cm ³)	6.15
Ενεργειακό χάσμα (eV) (300K)	3.44
Μέγιστη κινητικότητα ηλεκτρονίων (cm ² /V s) 300K	1350
Μέγιστη κινητικότητα ηλεκτρονίων (cm ² /V s) 77K	19200
Μέγιστη κινητικότητα οπής (300K) (cm ² /V s)	13
Σημείο τήξης (K)	>2573 (στα 60kbar)
Σταθερά πλέγματος (300K) α (nm) (Wurtzite)	0.318843

Σταθερά πλέγματος (300K) c (nm) (Wurtzite)	0.518524
Ποσοστιαία μεταβολή σταθερών πλέγματος (300-1400K)	$\Delta a/a_0$ 0.5749, $\Delta c/c_0$ 0.5032
Θερμική αγωγιμότητα (300K) (W/cm K)	2.1
Θερμοχωρητικότητα (300K) (J/mol K)	35.3
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	210 ± 2.3
Σκληρότητα (νανοσκληρομέτρησης, 300K) (GPa)	15.5 ± 0.9
Σκληρότητα (Knoop, 300K) (GPa)	10.8
Αντοχή διαρροής (1000K) (MPa)	100

Σημειώνεται ότι το GaN απαντάται συνήθως σε τετραεδρική γεωμετρία και συγκεκριμένα σε γεωμετρία Wurtzite, μία μονάδα του οποίου παρουσιάζεται στο σχήμα 6.



Σχήμα 6: Μονάδα γεωμετρίας Wurtzite, όπου τα γκρι σφαιρίδια αποτελούν άτομα μετάλλου για παράδειγμα άτομα γαλλίου και τα κίτρινα σφαιρίδια εκπροσωπούν συνήθως μη μεταλλικά άτομα όπως για παράδειγμα τα άτομα αζώτου.

1.5.Σκοπός της παρούσας εργασίας

Με την πάροδο του χρόνου κατανοήθηκαν σε μεγάλο βαθμό τα φαινόμενα που επικρατούν στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα ΧΑΑ. Σημαντική συνεισφορά σε αυτό έχει η εξέλιξη της τεχνολογίας των ηλεκτρονικών υπολογιστών, λόγω της δυνατότητας που παρέχουν για την επίλυση σύνθετων προβλημάτων σε σχετικά μικρό χρόνο. Αυτή η δυνατότητα καθιστά εφικτή τη λήψη αξιόπιστων και ρεαλιστικών θεωρητικών προβλέψεων για τη συμπεριφορά, εν προκειμένω, της ΧΑΑ. Συνεπώς, η μελέτη της ΧΑΑ δεν εναπόκειται πλέον αποκλειστικά στη διεξαγωγή πειραμάτων, τα οποία όμως είναι απαραίτητα για να τροφοδοτήσουν τους υπολογισμούς με απαραίτητα στοιχεία αλλά και για να αξιολογήσουν τις θεωρητικές προβλέψεις που προκύπτουν από τους υπολογισμούς.

Σημαντικό είναι ότι, κατά την επίλυση ενός μη γραμμικού προβλήματος όπως αυτό που μελετάται στη συνέχεια, παρουσιάζονται αποτελέσματα που χαρακτηρίζονται από πολλαπλότητα λύσεων (δηλαδή καταστάσεων λειτουργίας του αντιδραστήρα ΧΑΑ). Η πολλαπλότητα, αν δεν είναι γνωστή από συστηματική υπολογιστική ανάλυση και επομένως αναμενόμενη στο πείραμα, οδηγεί συχνά σε λανθασμένα συμπεράσματα αναφορικά με τις πειραματικές μετρήσεις που εμφανίζουν απροσδόκητες και ενίοτε μεγάλες αποκλίσεις από τις αναμενόμενες (εν αγνοία της πολλαπλότητας) τιμές τους. Οπότε γι' αυτό το λόγο έχει πραγματοποιηθεί μία σειρά υπολογισμών σε μελέτη που έχει προηγηθεί με σκοπό τη μελέτη της πολλαπλότητας στο χώρο των λύσεων και των πεδίων ροής που αντιστοιχούν στις διαφορετικές αυτές λύσεις, για διάφορες τιμές παραμέτρων λειτουργίας ενός αντιδραστήρα ΧΑΑ (μία μελέτη που αποτελεί τη διπλωματική εργασία του Γ. Π. Γάκη)^[4,15]. Από τη συγκεκριμένη μελέτη λήφθηκαν τα τελικά αποτελέσματα των επιλύσεων, που πραγματοποιήθηκαν στο λογισμικό υπολογιστικής ρευστομηχανικής ANSYS Fluent 13.0, για κάθε είδος πεδίου ροής σε διάφορες τιμές των παραμέτρων λειτουργίας του αντιδραστήρα. Σημειώνεται ότι, η μελέτη αυτή δεν περιλάμβανε μοντελοποίηση των χημικών αντιδράσεων που οδηγούν στην παραγωγή του τελικού προϊόντος και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν αφορούσαν το πεδίο ροής και τα φέροντα αέρια (θα αναφερθούν στη συνέχεια) του μίγματος εισόδου για διάφορες τιμές των παραμέτρων λειτουργίας.

Για τη σύγκλιση του συστήματος σε έναν επιθυμητό κλάδο λύσεων, απαιτείται η κατάλληλη τιμή της αρχικής εκτίμησης της λύσης η οποία χρησιμοποιείται για την έναρξη της επαναληπτικής μεθόδου υπολογισμού των λύσεων. Οπότε, με χρήση των αποτελεσμάτων των πεδίων ροής της προαναφερθείσας μελέτης, ως αρχικές εκτιμήσεις, στην παρούσα εργασία με την εφαρμογή μοντέλων αντιδράσεων (στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του υποστρώματος) παραγωγής νιτριδίου του γαλλίου διερευνάται το πώς επηρεάζεται ο ρυθμός απόθεσης του GaN και η ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα (θερμοκρασία, πίεση, παροχή αντιδρώντων, ταχύτητα περιστροφής υποστρώματος) και τα διαφορετικά είδη ροής. Η προαναφερθείσα μελέτη και οι υπολογισμοί της παρούσας εργασίας που παρουσιάζονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν μέσω της προσομοίωσης του αντιδραστήρα της διεργασίας (σε δύο διαστάσεις) με τον εμπορικό κώδικα υπολογιστικής ρευστομηχανικής ANSYS/Fluent 13.0 επαυξημένο από πηγαίους κώδικες γραμμένους σε C/C++.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1. Μαθηματική μοντελοποίηση διεργασιών ΧΑΑ

Τα μαθηματικά μοντέλα είναι, εν προκειμένω, οι εξισώσεις των φαινομένων μεταφοράς, δηλαδή διαφορικές εξισώσεις με μερικές παραγώγους οι οποίες διατυπώνουν τους νόμους διατήρησης της ορμής, μάζας και ενέργειας. Οι διαφορικές εξισώσεις συμπληρώνονται από συνοριακές, αρχικές και ασυμπτωτικές συνθήκες και καταστατικές εξισώσεις. Στα μοντέλα υπεισέρχονται, ως παράμετροι, οι λειτουργικές συνθήκες του αντιδραστήρα ΧΑΑ. Οι λειτουργικές συνθήκες τυπικά αναφέρονται στη θερμοκρασία, πίεση, παροχή εισόδου και στη συγκέντρωση των χημικών συστατικών στο αέριο μίγμα. Οι συνθήκες αυτές και η γεωμετρία του αντιδραστήρα ΧΑΑ είναι οι βασικές μεταβλητές που επηρεάζουν τα φαινόμενα που αφορούν τη ΧΑΑ.

Ακόμη, τα μαθηματικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση της συνολικής διεργασίας ΧΑΑ και στην αποδοτικότερη αντιμετώπιση του προβλήματος της αριστοποίησης της διεργασίας σε μεταβλητές όπως το κόστος, η διάρκεια, η ποιότητα (του υμενίου), ο ρυθμός απόθεσης, η ομοιομορφία του υμενίου κ.α. Παρ'όλα αυτά τα μαθηματικά μοντέλα σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να παρουσιάζουν αποκλίσεις από την πραγματικότητα, διότι η ΧΑΑ είναι μία διεργασία που παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία όσον αφορά την κατασκευή και λειτουργία του αντιδραστήρα και τη μορφή της κύριας ροής του ρευστού. Ωστόσο, τα μοντέλα αυτά έχουν βοηθήσει στην κατανόηση των μηχανισμών της ΧΑΑ και στην εύρεση των σημαντικών παραγόντων που επηρεάζουν τη διεργασία. Αυτά τα μαθηματικά μοντέλα θα αναφερθούν στη συνέχεια^[6,16,18,19].

2.1.1. Μαθηματικό μοντέλο

Οι σχέσεις που αποτελούν το μαθηματικό μοντέλο μπορούν να διαχωριστούν σε δύο διαφορετικές ομάδες εξισώσεων, την ομάδα των εξισώσεων που μελετούν φαινόμενα μεταφοράς και διατήρησης της μάζας, της ορμής, της ενέργειας, φαινόμενα διάχυσης και την ομάδα των εξισώσεων που αποσκοπούν στη μοντελοποίηση των ογκομετρικών και επιφανειακών χημικών αντιδράσεων.

2.1.1.1. Εξισώσεις φαινομένων μεταφοράς και διατήρησης μεγεθών^[6,20,21,22,23].

Η γενική εξίσωση μεταφοράς που μπορεί να διατυπωθεί για μεταφορά ορμής, ενέργειας, μάζας και για οποιοδήποτε άλλο μέγεθος φ , είναι η εξής:

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\varphi) = \nabla \cdot \Gamma_{\varphi} \nabla \varphi + S_{\varphi} \quad (2.1.1)$$

Όπου ρ η πυκνότητα του ρευστού, φ το μέγεθος που υπόκειται σε μεταφορά, \mathbf{u} η ταχύτητα του ρευστού, Γ_{φ} ο συντελεστής διάχυσης και S_{φ} ο όρος της πηγής. Στην εξίσωση εμφανίζονται με τη σειρά από αριστερά προς τα δεξιά ο μεταβατικός όρος, ο όρος της συναγωγής, ο όρος της διάχυσης και ο όρος της πηγής. Όσον αφορά το μέγεθος φ αυτό μπορεί να είναι η ταχύτητα \mathbf{u} για την εξίσωση ορμής, η θερμοκρασία T για την εξίσωση ενέργειας, το εκάστοτε κλάσμα μάζας ω για τις εξισώσεις των χημικών συστατικών και ίσο με τη μονάδα για την εξίσωση συνέχειας.

Οι βασικές εξισώσεις είναι η εξίσωση συνέχειας, διατήρησης ορμής, ενέργειας και χημικών συστατικών οι οποίες επιλύονται για την εύρεση των αγνώστων που είναι η ταχύτητα, η πίεση, η θερμοκρασία και οι συγκεντρώσεις των συστατικών. Η εξίσωση συνέχειας διατυπώνεται ως εξής:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad (2.1.2)$$

Όπου ρ η πυκνότητα του ρευστού και \mathbf{u} το διάνυσμα της ταχύτητας του ρευστού. Ακόμη, στη περίπτωση της ασυμπιέστης ροής όπου η πυκνότητα είναι σταθερή η εξίσωση συνέχειας γράφεται:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.1.3)$$

Η εξίσωση διατήρησης της ορμής:

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot \left[\mu(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T) - \mu\frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + \rho\mathbf{g} \quad (2.1.4)$$

Όπου μ το δυναμικό ιξώδες, \mathbf{I} ο μοναδιαίος δυαδικός, P η πίεση λειτουργίας και \mathbf{g} η επιτάχυνση της βαρύτητας (9.8m/s^2). Για νευτωνικά ρευστά ο δυαδικός ιξώδους τάσης δίνεται από την εξίσωση:

$$\boldsymbol{\tau} = -P\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T) - \mu\frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \quad (2.1.5)$$

Η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας είναι:

$$C_p \frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + C_p \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^n \left(\mathbf{j}_i \frac{\nabla H_i}{M_i} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{n_g} H_i r_k^g \quad (2.1.6)$$

Όπου C_p η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, T η θερμοκρασία, λ η θερμική αγωγιμότητα, \mathbf{j}_i ο ρυθμός διάχυσης, H_i η ενθαλπία σχηματισμού, M_i το μοριακό βάρος του συστατικού i , n το σύνολο των συστατικών του μίγματος, n_g το πλήθος των αέριων συστατικών που λαμβάνουν μέρος στις ογκομετρικές αντιδράσεις και r_k^g ο καθαρός ρυθμός της ογκομετρικής αντίδρασης k .

Ακόμη, χρησιμοποιείται και η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων μαζί με τις παραπάνω εξισώσεις για τον υπολογισμό των ζητούμενων κατανομών πίεσης, θερμοκρασίας κ.λπ.

$$p_i = c_i RT \quad (2.1.7)$$

Όπου p_i η (μερική) πίεση, c_i η συγκέντρωση του συστατικού i και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$).

Οι εξισώσεις ολοκληρώνονται με αυτές της μεταφοράς των χημικών συστατικών:

$$\frac{\partial(\rho\bar{\omega}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\bar{\omega}_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \sum_{k=1}^{n_g} r_k^g, \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (2.1.8)$$

Όπου $\bar{\omega}_i$ το κλάσμα μάζας του χημικού συστατικού i και το άθροισμα των κλασμάτων μάζας ισούται με τη μονάδα $\sum_{i=1}^n \bar{\omega}_i = 1$, για το λόγω αυτό η παραπάνω εξίσωση επιλύεται για $n-1$ συστατικά και συνήθως το συστατικό που δεν λαμβάνει μέρος είναι το φέρον αέριο.

Για την μοντελοποίηση της διάχυσης πολυσυστατικού μίγματος χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις Stephan-Maxwell (αντί του νόμου του Fick) οι οποίες για ιδανικά αέρια διατυπώνονται ως εξής:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{f_j f_i}{D_{ji}} \left(\frac{\mathbf{j}_j}{\rho_j} - \frac{\mathbf{j}_i}{\rho_i} \right) = \nabla f_i - \frac{\nabla T}{T} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{f_j f_i}{D_{ji}} \left(\frac{D_{Tj}}{\rho_j} - \frac{D_{Ti}}{\rho_i} \right) \quad (2.1.9)$$

Όπου f_j, f_i συμβολίζονται τα μοριακά κλάσματα των συστατικών j και i αντίστοιχα, D_{ji} ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης Stephan-Maxwell, D_{Tj}, D_{Ti} συντελεστές θερμικής διάχυσης των συστατικών j και i αντίστοιχα και $\mathbf{j}_j, \mathbf{j}_i$ οι ρυθμοί διάχυσης που δίνονται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_i &= - \sum_j^{n-1} \rho D_{ij} \cdot \nabla \bar{\omega}_i - D_{Ti} \frac{\nabla T}{T} \\ \mathbf{j}_j &= - \sum_i^{n-1} \rho D_{ji} \cdot \nabla \bar{\omega}_j - D_{Tj} \frac{\nabla T}{T} \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

Οι προαναφερθείσες εξισώσεις 2.1.10 αποτελούν έκφραση του νόμου του Fick λαμβάνοντας υπόψιν την επίδραση Soret. Αυτές έχουν επίδραση μόνο όταν η σύσταση του μίγματος των χημικών συστατικών παραμένει σταθερή ή όταν ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης είναι ανεξάρτητος από τη σύσταση αυτή. Όσον αφορά το φαινόμενο/επίδραση Soret, αυτό παρατηρείται σε μίγματα κινητών σωματιδίων (περισσότερα του ενός) όταν αυτά βρίσκονται σε ένα μεγάλο δυναμικό θερμοκρασίας (όπως στη XAA), όπου οι διάφοροι τύποι σωματιδίων (βαριά/ελαφριά σωματίδια) εμφανίζουν διαφορετικές αποκρίσεις ως προς τη βαθμίδα θερμοκρασίας και διαχωρίζονται.

Ο υπολογισμός του παραπάνω συντελεστή διάχυσης πραγματοποιείται μέσω της εξίσωσης Chapman-Enskog:

$$D_{ji} = 0.00188 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{M_i} \right) \right]^{0.5}}{p \sigma_{ji}^2 \Omega_D} \quad (2.1.11)$$

Όπου M_j , M_i τα μοριακά βάρη των χημικών συστατικών j και i αντίστοιχα, p η απόλυτη πίεση, σ_{ji} η ενεργή διατομή των συγκρούσεων και Ω_D το ολοκλήρωμα σύγκρουσης. Αυτό το ολοκλήρωμα σύγκρουσης εκφράζει το μέτρο της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του συστήματος και είναι συνάρτηση του:

$$T_D^* = \frac{T}{\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{ji}} \quad (2.1.12)$$

Όπου k_B η σταθερά Boltzmann ($1.3807 \cdot 10^{-23} \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) και ο όρος $(\varepsilon/k_B)_{ji}$ η ενεργειακή παράμετρος, που υπολογίζεται από το γεωμετρικό μέσο ως εξής:

$$\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{ji} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_j \left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_i} \quad (2.1.13)$$

Επίσης, η ενεργή διατομή των συγκρούσεων σ_{ji} υπολογίζεται από τον αριθμητικό μέσο ως εξής:

$$\sigma_{ji} = \frac{1}{2} (\sigma_j + \sigma_i) \quad (2.1.14)$$

Όσον αφορά τους συντελεστές θερμικής διάχυσης D_{Tj} , D_{Ti} αυτοί υπολογίζονται μέσω της εμπειρικής σχέσης του Fluent (ANSYS) ως εξής:

$$D_{Ti} = -2.59 \cdot 10^{-7} T^{0.659} \left[\frac{M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^n M_i^{0.511} f_i} - \bar{\omega}_i \right] \left[\frac{\sum_{i=1}^n M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^n M_i^{0.489} f_i} \right] \quad (2.1.15)$$

Η παραπάνω εξίσωση (2.1.15) αποτελεί έκφραση του φαινομένου Soret. Τέλος, μέσω του νόμου των ιδανικών αερίων για ασυμπίεστη ροή υπολογίζεται η πυκνότητα:

$$\rho = \frac{P_{op} M_i}{RT} \quad (2.1.16)$$

Όπου P_{op} η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα.

2.1.1.2. Μοντελοποίηση ογκομετρικών και επιφανειακών χημικών αντιδράσεων^[6,20,21,22,23].

Υπάρχουν δύο ειδών αντιδράσεις που συμμετέχουν σε μία διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό, οι ογκομετρικές (χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση) και οι αντιδράσεις στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οι αντιδράσεις αυτές περιγράφονται από την γενική εξίσωση του Fluent:

$$\sum_{i=1}^{n_g} \gamma'_{ik} G_i \xleftrightarrow{r_k \text{ ή } r_s} \sum_{i=1}^{n_g} \gamma''_{ik} G_i + \sum_{i=1}^{n_s} \gamma''_{ik} S_i \quad (2.1.17)$$

Όπου G_i το στοιχείο i που βρίσκεται στην αέρια φάση, S_i το στοιχείο i που βρίσκεται στην στερεή φάση, n_g , n_s το πλήθος των αέριων και στερεών χημικών συστατικών αντίστοιχα, γ'_{ik} ο στοιχειομετρικός συντελεστής του αντιδρώντος i στην αντίδραση k , γ''_{ik} οι στοιχειομετρικός συντελεστής του προϊόντος i στην αντίδραση k και r_k ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης k .

Μία στοιχειώδης ογκομετρική αντίδραση στην αέρια φάση έχει συνολικό ρυθμό ο οποίος υπολογίζεται από τον τροποποιημένο νόμο Arrhenius ως εξής:

$$r_k = A_k T^b e^{-\left(\frac{E_k}{RT}\right)} f(c_1, \dots, c_{n_g}) \quad (2.1.18)$$

Όπου A_k ο προ-εκθετικός παράγοντας της αντίδρασης k , b ο εκθέτης της θερμοκρασίας της αντίδρασης, E_k η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης k , R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, c η μοριακή συγκέντρωση των αντιδρώντων και f η

συνάρτηση που εκφράζει την εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις των συστατικών. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο καθαρός μοριακός ρυθμός κατανάλωσης/παραγωγής ενός αντιδρώντος/προϊόντος i στην αέρια φάση δίνεται από τη σχέση:

$$r_k^g = \sum_{k=1}^K (\gamma''_{ik} - \gamma'_{ik}) r_k, \quad i = 1, \dots, n_g \quad (2.1.19)$$

Ο συνολικός ρυθμός στην παραπάνω εξίσωση εμφανίζεται στην εξίσωση (2.1.8) στον δεύτερο όρο του δεξιού μέλους και στην εξίσωση ενέργειας (2.1.6). Ακόμη, για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των χημικών συστατικών πάνω στο υπόστρωμα γίνεται η θεώρηση ότι σε μία επιφανειακή αντίδραση ο ρυθμός κατανάλωσης ή παραγωγής ενός αερίου χημικού συστατικού εξισώνεται με την ροή μάζας του.

$$\rho_{wall} D_i \mathbf{n} \cdot \nabla \bar{\omega}_{i,wall} = M_i \sum_{k=1}^{n_s} r_k^s, \quad i = 1, \dots, n_g \quad (2.1.20)$$

Όπου ρ_{wall} η πυκνότητα στο υπόστρωμα, D_i ο συντελεστής διάχυσης του χημικού συστατικού i , $\bar{\omega}_{i,wall}$ το κλάσμα μάζας του χημικού συστατικού i στο υπόστρωμα, \mathbf{n} το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στο επίπεδο του υποστρώματος και n_s ο συνολικός αριθμός των επιφανειακών αντιδράσεων στις οποίες λαμβάνει μέρος το χημικό συστατικό i και r_k^s ο καθαρός ρυθμός της αντίδρασης που δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$r_k^s = \sum_{k=1}^K (\gamma''_{ik} - \gamma'_{ik}) r_s, \quad i = 1, \dots, n_s \quad (2.1.21)$$

Όπου το r_s δίνεται από τον νόμο του Arrhenius (2.1.18) και οι μοριακές συγκεντρώσεις που απαιτούνται υπολογίζονται στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Η αριθμητική επίλυση των παραπάνω εξισώσεων καθιστά δυνατή τη μοντελοποίηση αντιδραστήρων ΧΑΑ με σκοπό την αποφυγή διαφόρων αρνητικών φαινομένων όπως η πρόωρη αντίδραση της πρόδρομης ουσίας με αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων στην αέρια φάση και την απόθεση υμενίου στα τοιχώματα, η δημιουργία δινών και

φαινομένων άνωσης τα οποία επηρεάζουν την κύρια ροή των αερίων και οδηγούν σε μεταβολή του ρυθμού απόθεσης και της ομοιομορφίας του υμενίου. Όλες οι παραπάνω εξισώσεις αποτελούν ένα σύστημα εξισώσεων που επιλύεται υπολογιστικά με τον κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής Fluent/Ansys 2013 και συγκεκριμένα η επίλυση γίνεται με τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων ελέγχου. Σημειώνεται ότι, στο υπολογιστικό εργαλείο Fluent δεν χρησιμοποιούνται πάντα οι εξισώσεις (2.1.19-2.1.21) για τον υπολογισμό των ρυθμών των αντιδράσεων, στη θέση αυτών ο χρήστης μπορεί να εισάγει μέσω πηγαίου κώδικα και συγκεκριμένων μακρο-εντολών (UDF-User Defined Functions) οποιαδήποτε έκφραση του ρυθμού αντίδρασης επιθυμεί, κάτι που πραγματοποιήθηκε και στη συγκεκριμένη εργασία και θα αναφερθεί παρακάτω.

2.2.Κινητικά μοντέλα χημικών αντιδράσεων

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά μοντέλα χημικών αντιδράσεων τα οποία παρουσιάζουν μικρές διαφορές μεταξύ τους οι οποίες θα αναφερθούν στο τέλος αυτού του κεφαλαίου.

2.2.1. Κινητικό μοντέλο 1 (C. Theodoropoulos et al.) [27]

Πρώτο χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο των C. Theodoropoulos et al. το οποίο είναι ένα απλοποιημένο κινητικό μοντέλο που περιγράφει την ανάπτυξη του GaN από τριμέθυλο-γαλλίου (TMG-Trimethyl Gallium) και αμμωνία. Οι χημικές αντιδράσεις τη αέριας φάσης του πρώτου μοντέλου φαίνονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2: Ογκομετρικές χημικές αντιδράσεις (αέρια φάση). Οι ενέργειες ενεργοποίησης βρίσκονται σε μονάδες kcal/mol και οι προεκθετικοί παράγοντες σε $(\text{cm}^3/\text{mol})^{n-1}\text{s}^{-1}$, όπου n η τάξη της εκάστοτε αντίδρασης. Οι σταθερές των ρυθμών των ογκομετρικών αντιδράσεων δίνονται από τον τύπο $k=k_0T^{\beta}\exp(-E/RT)$.

No.	Αντιδράσεις	k_0	E_a	β
G1	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3$	$3.5 \cdot 10^{15}$	59.5	0.0
G2	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3) + \text{CH}_3$	$8.7 \cdot 10^7$	35.4	0.0
G3	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3$	Coll.	0.0	0.0
G4	$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{14}$	18.5	0.0
G5	$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Ga}:\text{NH}_2 + \text{CH}_4$	$1.0 \cdot 10^{14}$	49	0.0
G6	$3(\text{CH}_3)_2\text{Ga}:\text{NH}_2 \rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{Ga}:\text{NH}_2]_3$	Coll.	0.0	0.0

Η αντίδραση G1 περιγράφει την αποσύνθεση του TMG σε DMG (διμέθυλο-γαλλίου) με ταυτόχρονη απώλεια μίας ρίζας μεθυλίου. Η ομολυτική αυτή αποσύνθεση του TMG έχει προταθεί ως η κύρια οδός αποσύνθεσης του. Ακόμη, το DMG αποσυντίθεται στην αντίδραση G2 περαιτέρω προς μονομέθυλο-γαλλίου (MMG) με παραγωγή μιας ακόμη ρίζας ρίζα μεθυλίου. Η G3 αντίδραση περιγράφει την αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ TMG και NH_3 προς σχηματισμό ενός συμπλόκου. Αυτό το σύμπλοκο μεταξύ ενός οξέος και μίας βάσης κατά Lewis $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3$, υποστηρίζεται ότι είναι το αρχικό προϊόν της αντίδρασης μεταξύ των δύο πρόδρομων ουσιών (TMG και NH_3). Το σύμπλοκο αυτό αποτελεί μία λευκή κρυσταλλική ουσία που σχηματίζεται ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου με σωστή κατεύθυνση της αμμωνίας και του TMG. Στην αντίδραση αυτή παραγωγής του συμπλόκου παρουσιάζεται μηδενική ενέργεια ενεργοποίησης, αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση αυτή είναι πράγματι αυθόρμητη. Επίσης, έχει υποτεθεί ότι αυτή η αντίδραση συμπύκνωσης ελέγχεται από το ρυθμό των συγκρούσεων που πραγματοποιούνται μεταξύ των δύο μορίων. Όσον αφορά το προεκθετικό παράγοντα της σταθεράς του ρυθμού για την αντίδραση G3 αυτός μπορεί να υπολογιστεί από το συνολικό διμοριακό ποσοστό σύγκρουσης ως εξής:

$$k = k_o = \pi\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{0.5} \quad (2.2.1)$$

Όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η μέση απόλυτη θερμοκρασία στην αέρια φάση του αντιδραστήρα και μ η μειούμενη μάζα που δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{TMG}} + \frac{1}{m_{NH_3}} \quad (2.2.2)$$

Όπου m_{TMG} και m_{NH_3} τα μοριακά βάρη του TMG και της αμμωνίας αντίστοιχα. Επίσης, η μέση διάμετρος σύγκρουσης σ_{AB} ανάμεσα στα μόρια μίας ουσίας A και μιας ουσίας B, στη συγκεκριμένη περίπτωση το TMG και η αμμωνία, δίνεται από την εξής εξίσωση:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad (2.2.3)$$

Όπου σ_A και σ_B οι διάμετροι σύγκρουσης των ουσιών A και B αντίστοιχα.

Στη συνέχεια στον παραπάνω πίνακα 2 φαίνεται η αντίδραση G4 η οποία παρουσιάζει την απόσύνθεση του συμπλόκου στα συστατικά του. Όσον αφορά την αντίδραση αυτή, μελέτες έχουν δείξει ότι η αντοχή του δεσμού Ga-N στο σύμπλοκο $(CH_3)_3Ga:NH_3$ είναι αρκετά μικρή και ότι αποσύνθεση του προϊόντος αυτού πραγματοποιείται εύκολα στη θερμαινόμενη ζώνη του αντιδραστήρα. Η ενέργεια αυτού του δεσμού Ga-N έχει εκτιμηθεί ότι είναι περίπου 18.5 kcal/mol. Αυτή η τιμή της αντοχής του δεσμού έχει χρησιμοποιηθεί ως ενέργεια ενεργοποίησης στην G4 αντίδραση και η σταθερά του ρυθμού ισούται με $10^{14}s^{-1}$. Η αντίδραση G5 περιγράφει το σχηματισμό ενός σταθερού συμπλόκου θερμικά με ταυτόχρονη εξάλειψη ενός μορίου μεθανίου (CH_4). Επιπροσθέτως, λαμβάνει χώρα και παραγωγή ενός τριμερούς η οποία παρουσιάζεται στην αντίδραση G6 με ένα ρυθμό που αντιστοιχεί στην πιθανότητα των συγκρούσεων μεταξύ τριών μορίων. Η σταθερά του ρυθμού δίνεται από την εξίσωση:

$$k = k_o = \pi\sigma_A^5 \left(\frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{0.5} \quad (2.2.4)$$

Όπου σ_A η διάμετρος σύγκρουσης του $(CH_3)_2Ga:NH_2$ και m_A το μοριακό βάρος του $(CH_3)_2Ga:NH_2$.

Όσον αφορά τις επιφανειακές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται πάνω στο υπόστρωμα του αντιδραστήρα, αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3: Επιφανειακές χημικές αντιδράσεις (επιφάνεια υποστρώματος).

No.	Αντιδράσεις	k_o	E_a
S1	$Ga(CH_3)_3 + S \rightarrow Ga(bulk) + 3CH_3$	s=1	0.0
S2	$Ga(CH_3)_2 + S \rightarrow Ga(bulk) + 2CH_3$	s=1	0.0
S3	$Ga(CH_3) + S \rightarrow Ga(bulk) + CH_3$	s=1	0.0
S4	$NH_3 + S \rightarrow N(bulk) + \frac{3}{2}H_2$	(rate=S1+S2+S3)	0.0
S5	$(CH_3)_3Ga : NH_3 + 2S \rightarrow GaN + 3CH_4$	s=1	0.0
S6	$(CH_3)_2Ga : NH_2 + 2S \rightarrow GaN + 2CH_4$	s=1	0.0
S7	$[(CH_3)_2Ga : NH_2]_3 + 6S \rightarrow 3GaN + 6CH_4$	s=1	0.0

Οι προαναφερθείσες αέριες πρόδρομες ουσίες θεωρείται ότι αποσυντίθενται απευθείας (μηδενική ενέργεια ενεργοποίησης) με την επαφή τους με τη θερμαινόμενη επιφάνεια του υποστρώματος μέσω επιφανειακών αντιδράσεων και παράγουν Ga (επιφανειακές αντιδράσεις S1-S3) και N (S4 αντίδραση) στο υμένιο. Όπως φαίνεται και στον πίνακα 3 έχει θεωρηθεί ότι ο ρυθμός παραγωγής του αζώτου είναι ίσος με το άθροισμα των ρυθμών παραγωγής γαλλίου από τις τρεις πρώτες αντιδράσεις, διότι η αμμωνία βρίσκεται σε περίσσεια στο μίγμα που εισάγεται στον αντιδραστήρα. Το σύμπλοκο $(CH_3)_3Ga:NH_3$, το «παραπροϊόν» $(CH_3)_2Ga:NH_2$ και το τριμερές $[(CH_3)_2Ga:NH_2]_3$ θεωρείται ότι παράγουν στοιχειομετρικές ποσότητες Ga και N στο υμένιο (αντιδράσεις S5, S6 και S7 αντίστοιχα), κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι αντιδράσεις τους έχουν ως προϊόν το GaN. Ενώ η συνολική ποσότητα του GaN που παράγεται από τις αέριες χημικές ουσίες που συμμετέχουν στις τέσσερις πρώτες αντιδράσεις υπολογίζεται από την συνολική ποσότητα των ατόμων του Ga και του N που φτάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Όσον αφορά τους ρυθμούς των επιφανειακών αντιδράσεων, αυτοί εξισώνονται όπως έχει ήδη αναφερθεί με την μαζική ροή των αερίων αντιδρώντων προς την επιφάνεια του υποστρώματος.

Συγκεκριμένα στους παρακάτω υπολογισμούς αυτή η ροή έχει υπολογιστεί για κάθε ουσία από την θεωρία της κινητικής των αερίων και την εξίσωση Hertz-Knudsen ως εξής^[28]:

$$F_i = \frac{P_i}{(2\pi M_i RT)^{0.5}} x_i \quad (2.2.5)$$

Όπου F_i η μαζική ροή της εκάστοτε χημικής ουσίας i ($\text{kmol/m}^2/\text{s}$), P_i η μερική πίεση του συστατικού i , M_i το μοριακό βάρος της ουσίας i , R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία και x_i η μοριακή συγκέντρωση του συστατικού i πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η χρήση αυτής της εξίσωσης (2.2.5) σε συνδυασμό με το ότι οι επιφανειακές αντιδράσεις έχουν μηδενική ενέργεια ενεργοποίησης και συντελεστή προσκόλλησης (Sticking coefficient) ίσο με τη μονάδα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυτή η διεργασία λειτουργεί σε πλαίσιο περιορισμένο από τη μεταφορά μάζας. Ακόμη, στον πίνακα 4 παρουσιάζονται οι παράμετροι Lennard-Jones για τις χημικές ουσίες του αντιδρώντος μίγματος που χρησιμοποιήθηκαν στη μοντελοποίηση στο Fluent.

Πίνακας 4: Παράμετροι Lennard-Jones των συστατικών της αέριας φάσης.

Συστατικά	σ (Å)	ϵ/k (K)
Ga(CH ₃)	4.290	389.6
Ga(CH ₃) ₂	4.950	373.9
Ga(CH ₃) ₃	5.470	378.2
(CH ₃) ₃ Ga:NH ₃	5.89	228.9
(CH ₃) ₂ Ga:NH ₂	5.387	209.9
[(CH ₃) ₂ Ga:NH ₂] ₃	7.631	273.2
CH ₃	3.490	123.3

Σημειώνεται ότι, τα άτομα του υδρογόνου δεν συμπεριλαμβάνονται σε αυτό το κινητικό μοντέλο. Επίσης, η σημαντικότερη ποσότητα Ga και N παράγεται στην επιφάνεια του υποστρώματος από τις επιφανειακές αντιδράσεις S1-S4.

2.2.2. Κινητικό μοντέλο 2 (R. P. Parikh, R. A. Adomaitis)^[28]

Αυτό το κινητικό μοντέλο χημικών αντιδράσεων αποτελεί ένα πιο λεπτομερές μοντέλο με μεγαλύτερο αριθμό αντιδράσεων (γι' αυτό και επιλέχθηκε) και χρησιμοποιήθηκε ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως το μοντέλο των C. Theodoropoulos et al. Οι αντιδράσεις (ογκομετρικές και επιφανειακές) του δεύτερου μοντέλου παρουσιάζονται στους παρακάτω δύο πίνακες 5 και 6.

Πίνακας 5: Ογκομετρικές χημικές αντιδράσεις (αέρια φάση). Οι ενέργειες ενεργοποίησης βρίσκονται σε μονάδες kcal/mol και οι προεκθετικοί παράγοντες σε $(\text{cm}^3/\text{mol})^n \cdot \text{s}^{-1}$, όπου n η τάξη της εκάστοτε αντίδρασης. Οι σταθερές των ρυθμών των ογκομετρικών αντιδράσεων δίνονται από τον τύπο $k = k_0 T^\beta \exp(-E/RT)$.

No.	Αντιδράσεις	k_0	E_a	β
G1	$(\text{CH}_3)_3 \text{Ga} \rightarrow (\text{CH}_3)_2 \text{Ga} + \text{CH}_3$	$3.5 \cdot 10^{15}$	59.5	0.0
G2	$(\text{CH}_3)_2 \text{Ga} \rightarrow (\text{CH}_3) \text{Ga} + \text{CH}_3$	$8.7 \cdot 10^7$	35.4	0.0
G3	$(\text{CH}_3) \text{Ga} \rightarrow \text{Ga} + \text{CH}_3$	$1.0 \cdot 10^{16}$	77.5	0.0
G4	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	$2.9 \cdot 10^2$	8.6	3.1
G5	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0
G6	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$	$2.4 \cdot 10^{22}$	0.0	-1.0
G7	$(\text{CH}_3)_3 \text{Ga} + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3 \text{Ga} : \text{NH}_3$	Coll.	0.0	0.0
G8	$(\text{CH}_3)_3 \text{Ga} : \text{NH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3 \text{Ga} + \text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{14}$	18.5	0.0
G9	$(\text{CH}_3)_3 \text{Ga} : \text{NH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2 \text{Ga} : \text{NH}_2 + \text{CH}_4$	10^{14}	49.0	0.0
G10	$(\text{CH}_3)_3 \text{Ga} : \text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2 \text{Ga} : \text{NH}_2 + \text{NH}_3 + \text{CH}_4$	$1.0 \cdot 10^{12}$	15.0	0.0
G11	$3[(\text{CH}_3)_2 \text{Ga} : \text{NH}_2] \rightarrow [(\text{CH}_3)_2 \text{Ga} : \text{NH}_2]_3$	Coll.	0.0	0.0
G12	$[(\text{CH}_3)_2 \text{Ga} : \text{NH}_2]_3 \rightarrow 3\text{GaN} + 6\text{CH}_4$	$4.0 \cdot 10^{15}$	60.0	0.0

Πίνακας 6: Επιφανειακές χημικές αντιδράσεις (επιφάνεια υποστρώματος).

No.	Αντιδράσεις	k_0	E_a
S1	$(CH_3)_3 Ga + S \rightarrow Ga(s) + 3CH_3$	s=1	0.0
S2	$(CH_3)_2 Ga + S \rightarrow Ga(s) + 2CH_3$	s=1	0.0
S3	$(CH_3) Ga + S \rightarrow Ga(s) + CH_3$	s=1	0.0
S4	$Ga + S \rightarrow Ga(s)$	s=1	0.0
S5	$(CH_3)_3 Ga : NH_3 + 2S \rightarrow GaN(s) + 3CH_4$	s=1	0.0
S6	$(CH_3)_2 Ga : NH_2 + 2S \rightarrow GaN(s) + 2CH_4$	s=1	0.0
S7	$[(CH_3)_2 Ga : NH_2]_3 + 6S \rightarrow 3GaN(s) + 6CH_4$	s=1	0.0
S8	$GaN + S \rightarrow GaN(s)$	s=1	0.0
S9	$NH_3 + S \rightarrow N(s) + \frac{3}{2}H_2$	s=1	0.0

Όσον αφορά τις αντιδράσεις G7 και G11, οι σταθερές των ρυθμών υπολογίζονται από τις εξισώσεις που έχουν προαναφερθεί 2.2.1 και 2.2.4 αντίστοιχα. Οι διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα σε αυτά τα δύο μοντέλα είναι οι εξής:

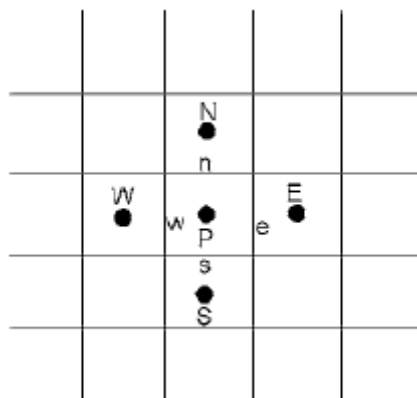
- Στο δεύτερο μοντέλο στις αντιδράσεις G3 και G12 παρουσιάζεται παραγωγή Ga και GaN αντίστοιχα στην αέρια φάση, τα οποία στη συνέχεια όπως φαίνεται στις αντιδράσεις S4 και S8 οδηγούν σε παραγωγή στερεών Ga και GaN στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- Ακόμη, εμφανίζεται μία παραγωγή μεθανίου από τα μόρια των μεθυλίων μέσω των αντιδράσεων G4 και G6.
- Επίσης, μέσω των μόριων των μεθυλίων δημιουργείται στο δεύτερο μοντέλο και αιθάνιο (αντίδραση G5).

Στα δύο αυτά μοντέλα χημικών αντιδράσεων στις κοινές αντιδράσεις δεν διαφέρουν οι τιμές των προεκθετικών παραγόντων και των ενεργειών ενεργοποίησης και όσον αφορά τις επιφανειακές αντιδράσεις του δεύτερου μοντέλου αυτές έχουν, όπως το πρώτο, μηδενικές ενέργειες ενεργοποίησης και συντελεστή προσκόλλησης (Sticking coefficient) ίσο με τη μονάδα. Τέλος, σημειώνεται ότι για τις παρακάτω μελέτες χρησιμοποιήθηκε το πιο απλό μοντέλο χημικών αντιδράσεων των C. Theodoropoulos et al. και το δεύτερο μοντέλο των R. P. Parikh, R. A. Adomaitis χρησιμοποιήθηκε για την «επαλήθευση» των υπολογισμών που είχαν πραγματοποιηθεί με το πρώτο μοντέλο, καθώς αποτελεί ένα πιο σύνθετο μοντέλο χημικών αντιδράσεων.

2.3.Υπολογιστική μέθοδος πεπερασμένων όγκων

Το σύστημα μαθηματικών εξισώσεων που αναλύθηκε στην παράγραφο 2.1.1 επιλύθηκε υπολογιστικά με το λογισμικό Fluent 13 με τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων ελέγχου (finite volume method). Η μέθοδος αυτή είναι μία αριθμητική μέθοδος επίλυσης που έχει ως βάση την διακριτοποίηση του χώρου σε όγκους ελέγχου στους οποίους θα επιλυθούν οι διακριτοποιημένες προς επίλυση εξισώσεις. Από αυτή τη διακριτοποίηση προκύπτουν μερικές διαφορικές εξισώσεις οι οποίες ολοκληρώνονται στον όγκο ελέγχου. Σημαντικό είναι ότι, τα ολοκληρώματα αυτά υπολογίζονται αναλυτικά με την θεώρηση ότι οι τιμές της άγνωστης εξαρτημένης μεταβλητής είναι σταθερές ή μεταβάλλονται γραμμικά στον εκάστοτε όγκο αναφοράς. Στη συνέχεια προκύπτει ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων (εξισώσεις πεπερασμένων όγκων) το οποίο επιλύεται είτε άμεσα είτε επαναληπτικά.^[4,24]

Το υπολογιστικό εργαλείο Fluent χρησιμοποιεί ταξιθετημένα σχήματα (co-located schemes) πάνω στα οποία πραγματοποιεί την διακριτοποίηση των εξισώσεων που προαναφέρθηκε. Τα σχήματα αυτά είναι ουσιαστικά πλέγματα όπου στο κέντρο των υπολογιστικών κελιών P (κέντρα όγκων ελέγχου) αποθηκεύονται όλα τα μεγέθη του προβλήματος, ενώ οι τιμές των ταχυτήτων που υφίσταται στα μέτωπα των κελιών (cell faces) οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της διάχυσης, υπολογίζονται μέσω γραμμικής παρεμβολής. Με σκοπό την προβολή της προαναφερθείσας διακριτοποίησης θεωρείται ορθογώνια γεωμετρία όπως φαίνεται στο σχήμα 7^[4,24].



Σχήμα 7: Απεικόνιση της διακριτοποίησης της γεωμετρίας σε όγκους ελέγχου. Όπου P το κελί όπου γίνονται οι υπολογισμοί. Όσον αφορά τα γειτονικά κελιά αυτά υπολογίζονται από τα κελιά N, E, S και W.

Στους παραπάνω υπολογισμούς συνήθως χρησιμοποιείται μία ενιαία εξίσωση όπως η εξίσωση 2.1.1, η οποία ολοκληρώνεται στο όγκο ΔV του υπολογιστικού κελιού με κέντρο P και έτσι προκύπτει η παρακάτω διακριτοποιημένη μορφή της ενιαίας εξίσωσης μεταφοράς ως εξής:

$$\begin{aligned} & \frac{(\rho\varphi)_P - (\rho\varphi)_P^0}{\Delta t} \Delta V + A_e \left(\rho u \varphi - \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_e + A_n \left(\rho u \varphi - \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_n - \\ & - A_w \left(\rho u \varphi - \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_w - A_s \left(\rho u \varphi - \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_s = S_\varphi \Delta V \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

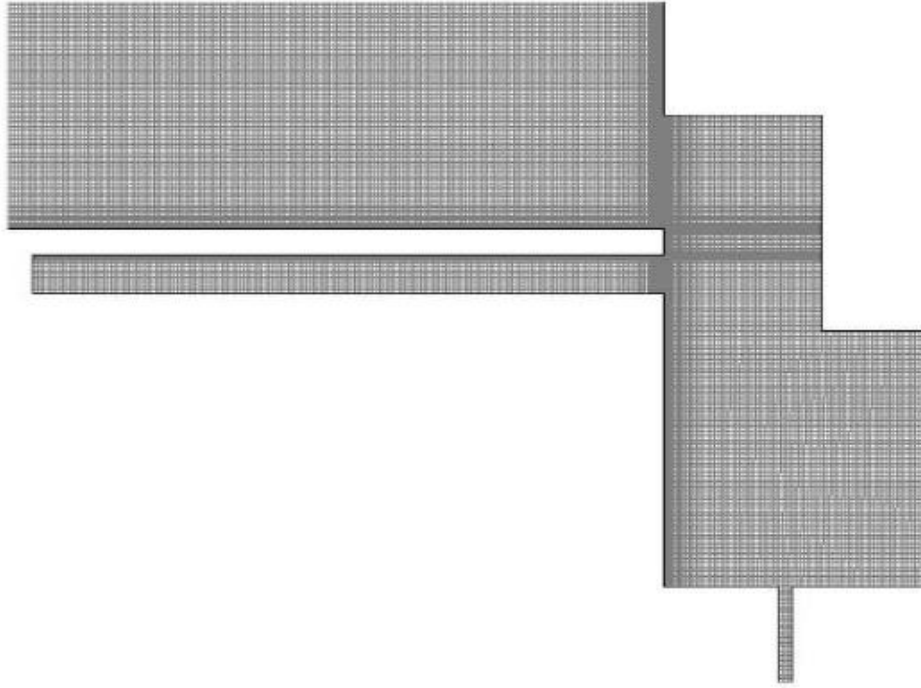
Όπου A_e, A_w, A_n, A_s οι επιφάνειες των μετώπων (cell faces) e,w,n και s αντίστοιχα (τα υπόλοιπα μεγέθη έχουν προαναφερθεί στην εξίσωση 2.1.1).

Σε μία διακριτοποίηση ενός χωρίου N αριθμού κελιών προκύπτει ένα σύστημα $N \times N$ αλγεβρικών εξισώσεων που αποτελούν τη συσχέτιση μεταξύ των τιμών του μεταφερόμενου μεγέθους φ στο κέντρο του εκάστοτε κελιού με τις αντίστοιχες τιμές για το μέγεθος φ στα γειτονικά κελιά. Το παραπάνω εκφράζεται στην εξής μορφή:

$$a_p \varphi_p = \sum_i a_i \varphi_i + b_p, \quad i = E, W, N, S \quad (2.3.2)$$

Όπου a_p ο γραμμικοποιημένος συντελεστής του μεγέθους φ_p (στο κελί P), αντίστοιχα a_i ο γραμμικοποιημένος συντελεστής του μεγέθους φ_i (για τα γειτονικά κελιά E,W,N,S) και b_p ο γραμμικοποιημένος όρος πηγής. Σημειώνεται ότι, προτού επιλυθεί η παραπάνω εξίσωση υπολογίζονται οι τιμές του μεγέθους φ στα μέτωπα (cell faces) των γειτονικών κελιών του P δηλαδή τα e,w,n και s μέτωπα^[4,24].

Τέλος, η επίλυση του συστήματος για τον αντιδραστήρα έγινε σε δομημένο υπολογιστικό πλέγμα από 34405 υπολογιστικά κελιά το οποίο παρουσιάζεται για το μισό συμμετρικό κομμάτι του αντιδραστήρα στο σχήμα 8.



Σχήμα 8: Απεικόνιση της διακριτοποίησης του χωρίου προς επίλυση (αντιδραστήρας) σε δομημένο πλέγμα 34405 υπολογιστικών κελιών.

2.4. User Defined Functions (UDFs)

Ο υπολογιστικός κώδικας Fluent (ANSYS) παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη να συνδέσει στη μοντελοποίησή του συναρτήσεις γραμμένες από τον ίδιο σε γλώσσα προγραμματισμού C/C++ που ονομάζονται UDFs (User Defined Functions). Οι UDFs συνδέονται στο Fluent μέσω κατασκευής βιβλιοθηκών και μπορούν να καθορίσουν μία μεγάλη ποικιλία συναρτήσεων/μεγεθών. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν πέντε UDFs (βλ. Παράρτημα), τα οποία κατασκευάστηκαν με την βοήθεια των εγχειριδίων του Fluent/ANSYS ^[29,30] και στη συνέχεια ανφέρονται οι ονομασίες και η χρήση τους:

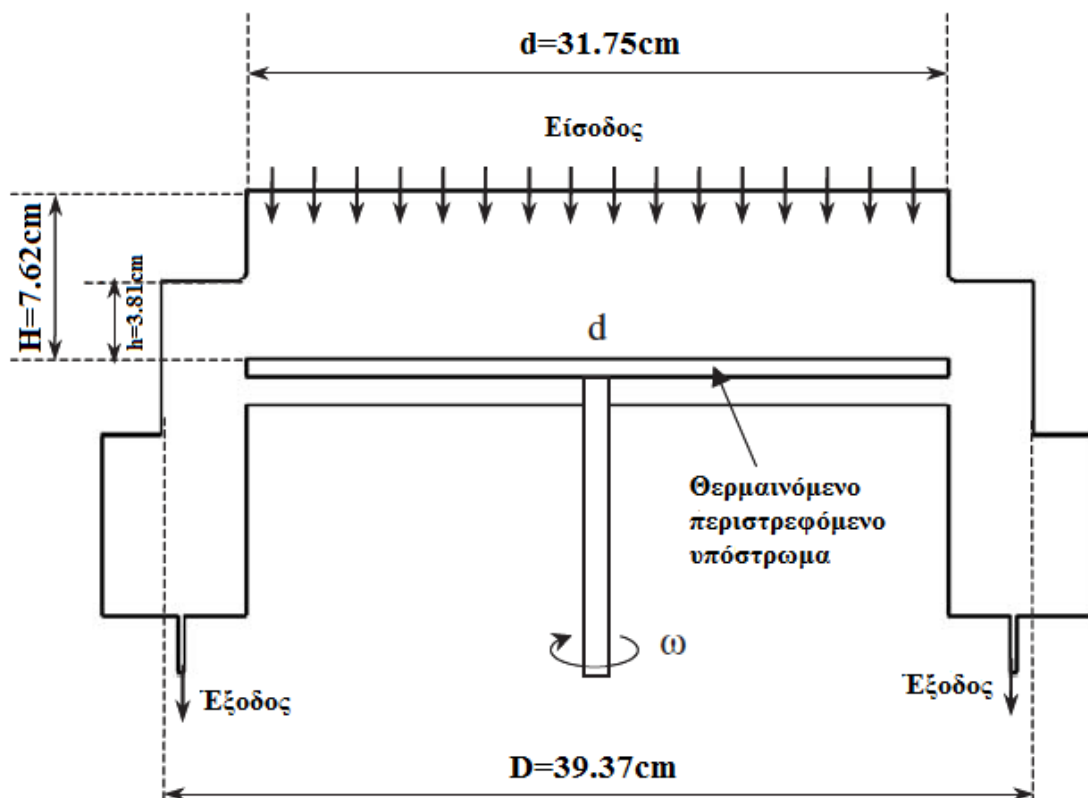
- **DEFINE_EXECUTE_AT_EXIT (Writing):** Μία συνάρτηση που λειτουργεί όταν απενεργοποιείται το Fluent και ο σκοπός της είναι να τυπώνει το αποτέλεσμα σε ένα αρχείο με όνομα `Initial_Solution`, ένα αρχείο που ουσιαστικά εκπροσωπεί το αποτέλεσμα του υπολογιστικού «τρέξιματος» (run) που έκανε ο χρήστης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τυπώνονται οι τιμές των κλασμάτων μάζας των φέροντων αερίων (NH_3 , H_2 , N_2), η πίεση, η θερμοκρασία, η **u**, **v** και **w** συνιστώσα της ταχύτητας.

- **DEFINE_INIT:** Συνάρτηση η οποία διαβάζει το προαναφερθέν αρχείο με το αποτέλεσμα της προσομοίωσης. Αυτή διαβάζει ακριβώς τα ίδια μεγέθη που γράφτηκαν από την **DEFINE_EXECUTE_AT_EXIT** (Writing) όπως φαίνεται παραπάνω και τα χρησιμοποιεί ως αρχικές εκτιμήσεις της λύσης της επαναληπτικής μεθόδου.
- **DEFINE_PROFILE (Swirl):** Η συνάρτηση αυτή χρησιμοποιείται με σκοπό να καθοριστεί από τον χρήστη η ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος. Ο χρήστης αλλάζει τη τιμή που βρίσκεται σε ένα ξεχωριστό αρχείο σε μονάδες rad/s και μέσω αυτής της UDF μετατρέπεται σε m/s ώστε να τη δεχτεί το Fluent, το οποίο την αποθηκεύει ως συνοριακή συνθήκη του προβλήματος.
- **DEFINE_VR_RATE:** Αυτή η συνάρτηση χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή των ρυθμών ογκομετρικών αντιδράσεων που δεν μπορούσαν να εφαρμοσθούν απευθείας στο Fluent σε μορφή μοντέλου Arrhenius. Συγκεκριμένα διατυπώθηκαν σε αυτό οι τύποι 2.2.1 και 2.2.4 για τις αντιδράσεις G3 και G6 του 1^{ου} μοντέλου (ή G7, G11 του 2^{ου} μοντέλου).
- **DEFINE_SR_RATE:** Ακόμη, χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση αυτή για τον καθορισμό των ρυθμών των επιφανειακών αντιδράσεων του 1^{ου} και του 2^{ου} μοντέλου χημικών αντιδράσεων. Σε αυτή τη UDF διατυπώθηκε ο τύπος 2.2.5 για κάθε αντιδρών ο οποίος εξισώθηκε με τον ρυθμό της εκάστοτε επιφανειακής αντίδρασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι μονάδες του τύπου 2.2.5 μετατράπηκαν έτσι ώστε να προκύπτουν kmol/m²/s που είναι μονάδες ρυθμού αντίδρασης που δέχεται το Fluent. Τέλος, η συγκεκριμένη UDF συνδέθηκε με το σύνορο (boundary) του υποστρώματος μέσα στο λογισμικό Fluent και δώθηκε το εμβαδόν της επιφάνειας (m²) όπου διεξάγονται οι επιφανειακές αντιδράσεις (δηλαδή το εμβαδόν του υποστρώματος του αντιδραστήρα).

3. Διεργασία απόθεσης και πεδία ροής

3.1. Χαρακτηριστικά διεργασίας

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται διερεύνηση, μέσω του υπολογιστικού κώδικα ρευστομηχανικής ANSYS Fluent, της λειτουργίας του εμπορικού αντιδραστήρα οργανομεταλλικής χημικής απόθεσης από ατμό (MOCVD), ο οποίος φέρει περιστρεφόμενο υπόστρωμα/δίσκο απόθεσης. Ο εμπορικός αυτός αντιδραστήρας χρησιμοποιείται σε διεργασίες ΧΑΑ παραγωγής νιτριδίου του γαλλίου (στη συγκεκριμένη περίπτωση από τριμέθυλο-γαλλίου και αμμωνία) και ονομάζεται E300GaN Veeco Turbodisc. Ο δίσκος και τα τοιχώματα (εσωτερικά και εξωτερικά) του αντιδραστήρα είναι από αλουμίνιο. Ο αντιδραστήρας έχει κατακόρυφο άξονα συμμετρίας, και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε αξονοσυμμετρικό μοντέλο δύο διαστάσεων για τη μοντελοποίησή του στο Fluent. Οι διαστάσεις και η διάταξη του αντιδραστήρα φαίνονται στο σχήμα 9.



Σχήμα 9: Απεικόνιση της διάταξης και των διαστάσεων του αντιδραστήρα^[31].

Στη βιομηχανική εφαρμογή του παραπάνω αντιδραστήρα χρησιμοποιούνται ψυχόμενα τοιχώματα για την αποφυγή, όπως έχει προαναφερθεί, της ενεργοποίησης των αντιδράσεων στην αέρια φάση που θα οδηγήσει σε απόθεση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Ακόμη, όσον αφορά τις λειτουργικές συνθήκες του αντιδραστήρα, επειδή αυτές μεταβάλλονται για κάθε υπολογισμό (σκοπός της παρούσας εργασίας), θα αναφέρονται για τον εκάστοτε υπολογισμό ξεχωριστά, απλά θα αναφερθούν οι αρχικές (με βάση τη βιβλιογραφία^[31]) συνθήκες στον πίνακα 7.

Πίνακας 7: Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα.^[31]

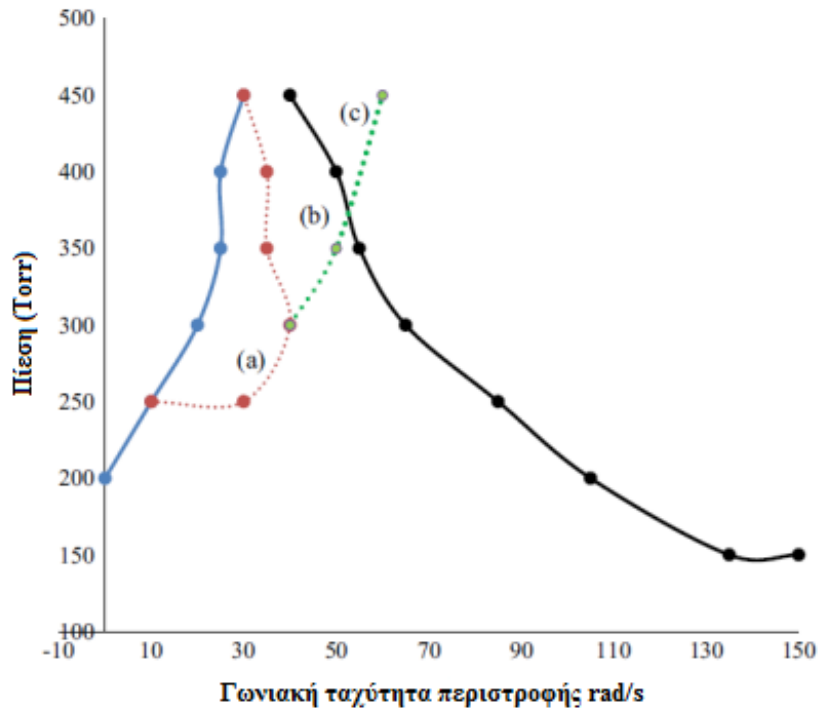
Συνθήκη λειτουργίας	Τιμή
Θερμοκρασία τοιχωμάτων (K)	323.15
Θερμοκρασία υποστρώματος (K)	1323.15
Πίεση (Torr)	300 (συνήθως 100-700)
Ογκομετρική παροχή (slm)	140

Σε κάθε περίπτωση το μίγμα εισόδου αποτελείται από τριμέθυλο-γάλλιο (TMG) και τα φέροντα αέρια υδρογόνο (H_2), αμμωνία (NH_3) και άζωτο (N_2) στην αέρια φάση σε θερμοκρασία ίση με αυτή των τοιχωμάτων 323.15K. Η αναλογία του παραπάνω μίγματος τροφοδοσίας με βάση τη βιβλιογραφία^[31] είναι $Q_{H_2}/Q_{NH_3}/Q_{N_2} = 4/2/1$ και περιέχει μία μικρή ποσότητα της πρόδρομης ουσίας TMG. Με γνωστές τις πυκνότητες των παραπάνω ουσιών προκύπτουν τα αντίστοιχα κλάσματα μάζας των συστατικών του αέριου μίγματος τροφοδοσίας, στα οποία τηρείται η παραπάνω αναλογία με μία αμελητέα απόκλιση η οποία προκύπτει λόγω της εισόδου της μικρής ποσότητας του TMG στο μίγμα. Οπότε τα αντίστοιχα κλάσματα μάζας του μίγματος είναι, $m_{H_2} = 0.109921$, $m_{NH_3} = 0.467524$, $m_{N_2} = 0.422455$ και $m_{TMG} = 0.0001$. Η μαζική παροχή εισόδου είναι $\dot{M} = 0.000954875 \frac{kg}{s}$, αν και η τιμή της θα μεταβληθεί σε κάποιες περιπτώσεις. Τέλος, όσον αφορά τις συνθήκες των συνόρων της γεωμετρίας του αντιδραστήρα, επιλέχθηκε συνθήκη μη ολίσθησης στα εσωτερικά τοιχώματα, συνθήκη περιστρεφόμενου τοιχώματος στο υπόστρωμα και θεωρήθηκε μηδενική πίεση (αναφοράς) στην έξοδο του αντιδραστήρα^[31].

3.2.Μεθοδολογία διερεύνησης

Η διερεύνηση του παραπάνω προβλήματος όπως και κάθε υπολογιστικού προβλήματος γίνεται μέσω παραμετρικής ανάλυσης, δηλαδή εξετάζεται η επίδραση που έχει στο σύστημα η μεταβολή βασικών λειτουργικών παραμέτρων μέσα σε ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι λειτουργικές παράμετροι που θα μεταβληθούν στη συγκεκριμένη εργασία είναι η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα, η θερμοκρασία του υποστρώματος, η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος και η μαζική παροχή εισόδου του αέριου μίγματος. Οι μεταβολές των παραπάνω μεταβλητών και συγκεκριμένα της πίεσης και της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του υποστρώματος θα πραγματοποιούνται σε κάθε περίπτωση ώστε να υφίσταται συγκεκριμένα είδη ροής, διότι μία βασική διερεύνηση αυτής της εργασίας όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι η επίδραση που έχουν τα διαφορετικά πεδία ροής στο ρυθμό απόθεσης και στην ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου. Αυτή η πολλαπλότητα και αστάθεια της λύσης, δηλαδή η συνύπαρξη κλάδων ευσταθών λύσεων, καταστάσεων δηλαδή του αντιδραστήρα, για ένα σημαντικό εύρος λειτουργικών παραμέτρων, εμφανίζεται λόγω των μη γραμμικών όρων των εξισώσεων της μαθηματικής μοντελοποίησης. Ακόμη, η πολλαπλότητα της μορφής του πεδίου ροής, οφείλεται σε δύο ανταγωνιστικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Τα φαινόμενα αυτά αφορούν την ώθηση των αερίων αντιδρώντων προς την επιφάνεια του υποστρώματος από τις δυνάμεις αδράνειας (εξαναγκασμένη συναγωγή) που δημιουργούνται από την ταχύτητα της παροχής εισόδου και την άνωση (ελεύθερη συναγωγή) των αερίων αντιδρώντων από την επιφάνεια του υποστρώματος λόγω της βαθμίδας θερμοκρασίας που δημιουργείται μεταξύ θερμαινόμενου υποστρώματος και τοιχωμάτων^[17].

Με βάση τη βιβλιογραφία και την υπολογιστική έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί^[15] έχει προκύψει το σχήμα 10, το οποίο δείχνει για κάθε ζευγάρι τιμών πίεσης και γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του υποστρώματος το είδος ροής που υφίσταται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα στον αντιδραστήρα ΧΑΑ που αναλύεται υφίστανται τρία διαφορετικά βασικά είδη ροής, τα οποία σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να διαμορφώνονται ταυτόχρονα με αποτέλεσμα να συνυπάρχουν δύο είδη ροής σε ένα «συνολικό» πεδίο ροής στον αντιδραστήρα.



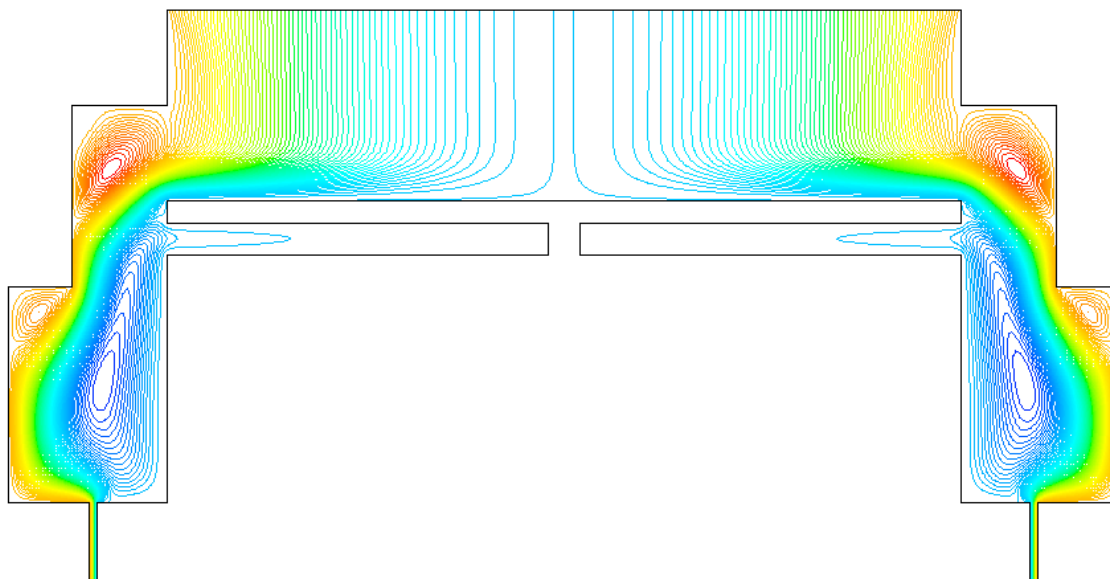
Σχήμα 10: Διάγραμμα πίεσης λειτουργίας και γωνιακής ταχύτητας περιστροφής. Η μπλε γραμμή είναι το σύνορο μεταξύ της περιοδικά επηρεασμένης από άνωση και της εμβολικής ροής. Η μαύρη γραμμή είναι το σύνορο μεταξύ της εμβολικής ροής και της ροής όπου επικρατεί η περιστροφή του υποστρώματος. Στην περιοχή (a) συνυπάρχουν η εμβολική ροή και οι χρονικά περιοδικές ροές. Στην περιοχή (b) συνυπάρχουν η ροή επηρεασμένη από άνωση και η εμβολική ροή. Στην περιοχή (c) συνυπάρχουν η ροή επηρεασμένη από την περιστροφή και η ροή με ταυτόχρονη επίδραση της περιστροφής και της άνωσης^[15].

Σημειώνεται ότι δεν δόθηκε έμφαση στις χρονικά περιοδικές ροές, επειδή στη βιομηχανική παραγωγή δεν χρησιμοποιούνται συνήθως πολύ χαμηλές ταχύτητες περιστροφής του υποστρώματος. Έμφαση δόθηκε στα υπόλοιπα είδη ροής, τα οποία εμφανίζονται κατά κόρον στις διεργασίες παραγωγής, με επίλυση των εξισώσεων σε *μόνιμη κατάσταση*. Προκειμένου να προκύψει το επιθυμητό πεδίο ροής, στις περιοχές όπου μπορεί να επικρατήσουν πολλαπλές καταστάσεις, χρησιμοποιείται ως αρχική τιμή για την επίλυση, η αντίστοιχη ροή από προηγούμενους υπολογισμούς^[15]. Τα είδη ροής που μελετήθηκαν είναι τα εξής:

- Εμβολική ροή
- Ροή με επίδραση της άνωσης
- Ροή με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος

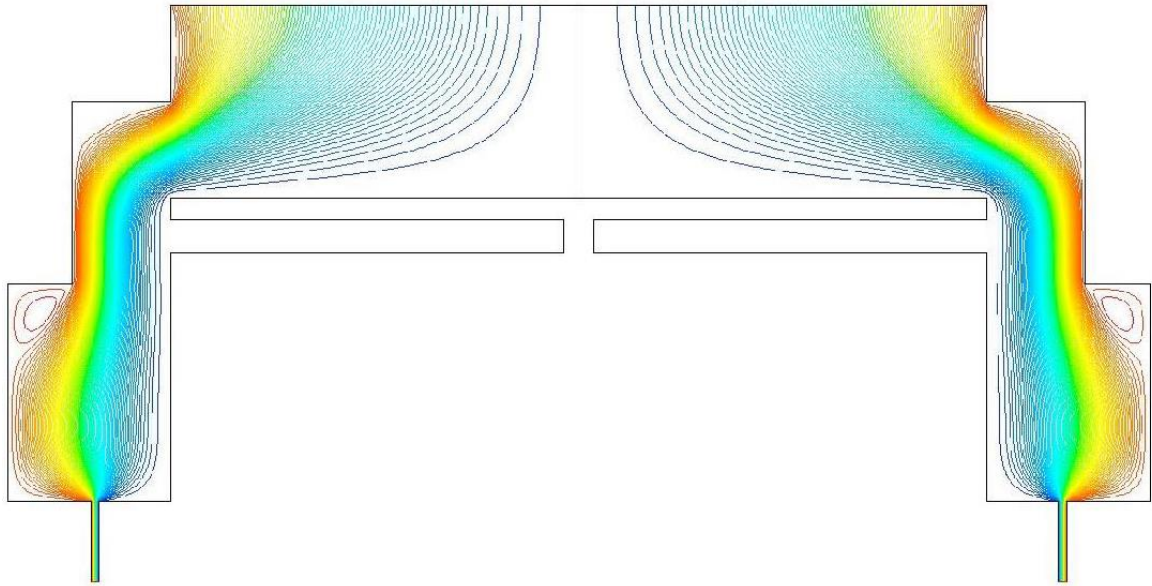
Η πιο απλή μορφή ροής που μελετάται στην συγκεκριμένη εργασία είναι η εμβολική ροή. Στη ροή αυτή δεν σχηματίζονται δευτερεύουσες ροές και για το λόγο αυτό η ροή αυτή οδηγεί με βάση τη βιβλιογραφία και τις βιομηχανικές εφαρμογές σε

μεγάλους ρυθμούς απόθεσης GaN στο υπόστρωμα και σε υψηλή ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου.



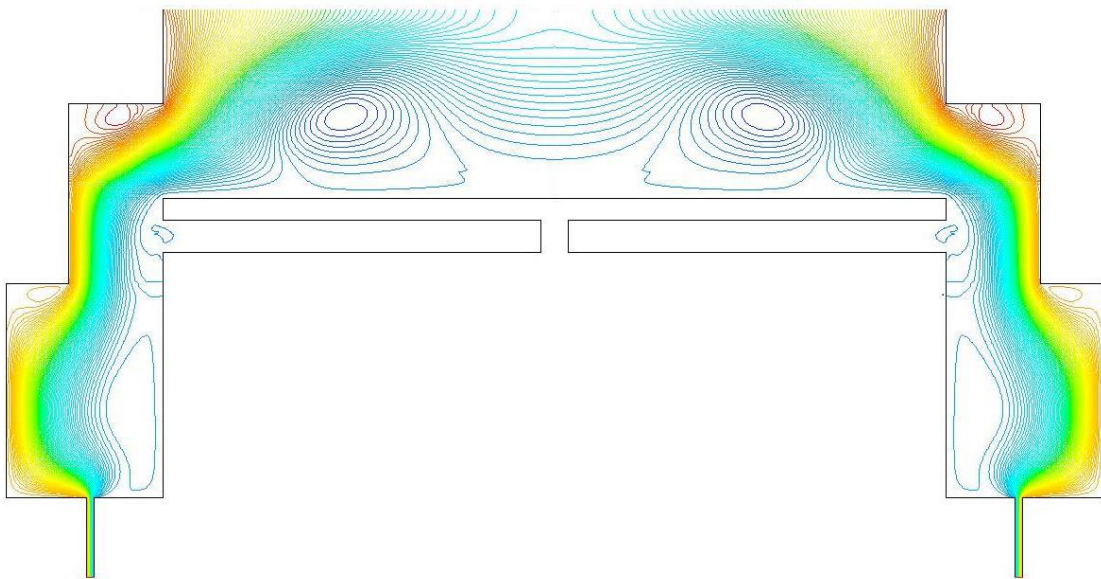
Σχήμα 11: Απεικόνιση ροϊκών γραμμών εμβολικής ροής στο **Fluent** για πίεση **300Torr** και ταχύτητα περιστροφής **50rad/s**.

Στο παραπάνω σχήμα εμφανίζονται μικρές δίνες στα δεξιά και αριστερά του υποστρώματος που είναι χαρακτηριστικό της ροής με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος (όπως θα αναφερθεί στην συνέχεια). Όμως οι δίνες αυτές επηρεάζουν τον ρυθμό απόθεσης και το πεδίο ροής του αντιδραστήρα μόνο όταν εκτείνονται πάνω από το υπόστρωμα (κάτι που δεν συμβαίνει στη συγκεκριμένη περίπτωση), για αυτό το λόγο η παραπάνω μορφή ροής χαρακτηρίζεται ως εμβολική. Παρ' όλα αυτά στο σχήμα 12 φαίνεται μία μορφή καθαρής εμβολικής ροής που υφίσταται λόγω της χαμηλής πίεσης και ταχύτητας περιστροφής **100Torr** και **10rad/s** αντίστοιχα.



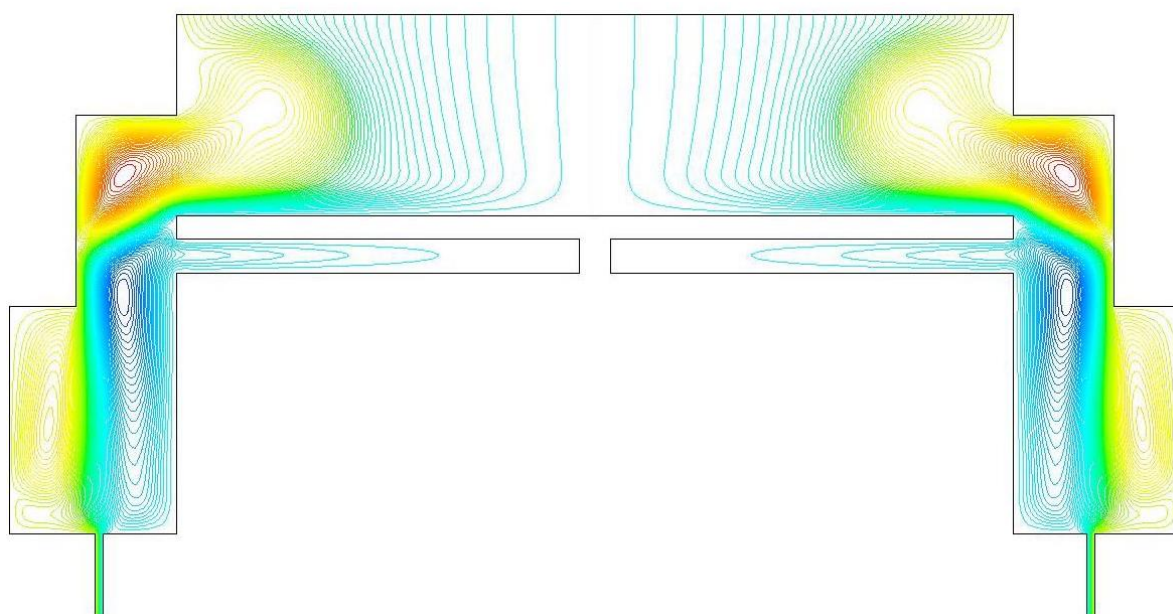
Σχήμα 102: Απεικόνιση ροϊκών γραμμών εμβολικής ροής πίεσης 100Torr και ταχύτητας περιστροφής 10rad/s^[4].

Λόγω της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ της αέριας φάσης του αντιδραστήρα και του υποστρώματος δημιουργούνται δυνάμεις άνωσης οι οποίες οδηγούν σε αντιστροφή της ροής πάνω από το υπόστρωμα και στη δημιουργία δινών στην περιοχή πάνω από το υπόστρωμα. Το συγκεκριμένο πεδίο ροής χαρακτηρίζεται ως πεδίο ροής με επίδραση της άνωσης και στο σχήμα 13 φαίνεται μία απεικόνιση των ροϊκών γραμμών αυτού του είδους ροής.



Σχήμα 113: Απεικόνιση ροϊκών γραμμών ροής επηρεασμένης από την άνωση, πίεση 300Torr και ταχύτητας περιστροφής 10rad/s^[4].

Το τελευταίο πεδίο ροής που μελετήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία είναι η ροή με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος. Το συγκεκριμένο πεδίο δημιουργείται με την αύξηση της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του υποστρώματος, η οποία οδηγεί στην αύξηση των φυγοκεντρικών δυνάμεων οι οποίες ωθούν το ρευστό προς τα άκρα του υποστρώματος και τα τοιχώματα του αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται δίνες. Οι δίνες αυτές με την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής αυξάνουν σε έκταση και επηρεάζουν τον ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία (όπως προαναφέρθηκε) όταν επεκταθούν στην περιοχή πάνω από το υπόστρωμα.



Σχήμα 124: Απεικόνιση ροϊκών γραμμών ροής επηρεασμένης από την περιστροφή του υποστρώματος, πίεση 300Torr και ταχύτητα περιστροφής 100rad/s^[4].

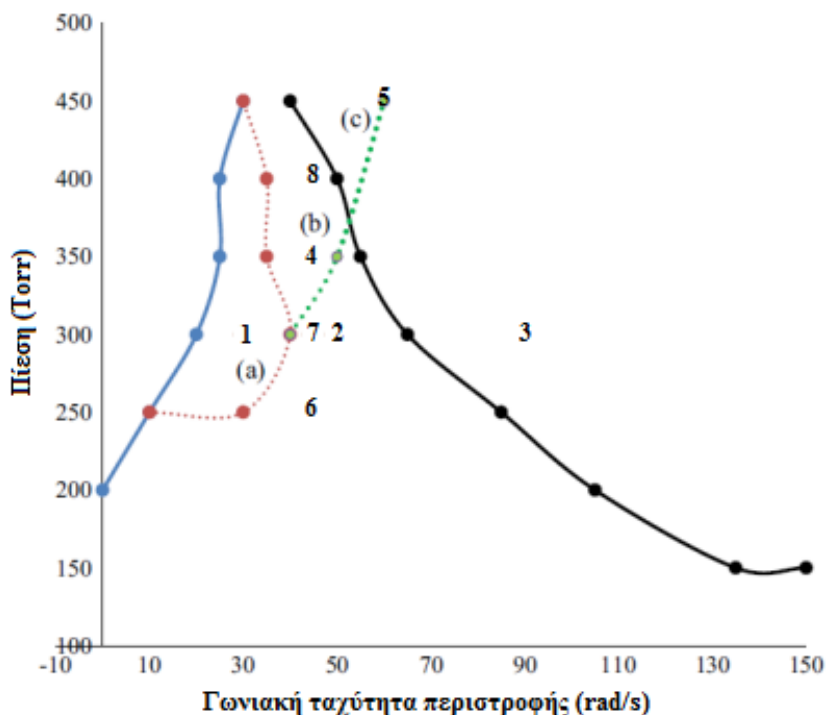
Με βάση το σχήμα 10 πραγματοποιήθηκε μελέτη στις εξής περιοχές, οι οποίες συνοψίζονται στον πίνακα 8:

- Πίεση 300Torr, γωνιακή ταχύτητα 30, 50 και 90rad/s όπου υφίσταται εμβολική ροή για τις δύο πρώτες τιμές και ροή επηρεασμένη από την περιστροφή στην τελευταία (σημεία 1, 2 και 3 στο σχήμα 15).
- Πίεση 350Torr, γωνιακή ταχύτητα 45rad/s, στην περιοχή παρουσιάζεται πολλαπλότητα στη μορφή της ροής, είτε πραγματοποιείται εμβολική ροή είτε ροή με επίδραση της άνωσης (σημείο 4 στο σχήμα 15).

- Πίεση 450Torr, γωνιακή ταχύτητα 60rad/s, στην συγκεκριμένη περιοχή παρουσιάζεται πολλαπλότητα στη μορφή της ροής. Η πρώτη μορφή ροής είναι η ροή με επίδραση της περιστροφής και η δεύτερη μορφή ροής είναι ο συνδυασμός επίδρασης της περιστροφής και της άνωσης (σημείο 5 στο σχήμα 15).
- Πίεση 250 και 300 Torr, γωνιακή ταχύτητα 45rad/s, στις δύο αυτές περιοχές υφίσταται εμβολική ροή (σημεία 6 και 7 στο σχήμα 15).
- Πίεση 400Torr και γωνιακή ταχύτητα 45rad/s, σε αυτή τη περιοχή η μορφή της ροής παρουσιάζει πολλαπλότητα, είτε υφίσταται εμβολική ροή είτε ροή με επίδραση της άνωσης (σημείο 8 στο σχήμα 15).

Πίνακας 8: Σύνοψη των τιμών των παραμέτρων λειτουργίας για τις διάφορες περιοχές μελέτης.

A/A	Πίεση (Torr)	Γωνιακή ταχύτητα περιστροφής (rad/s)
1	300	30, 50, 90
2	350	45
3	450	60
4	250, 300	45
5	400	45



Σχήμα 15: Διάγραμμα πίεσης λειτουργίας και γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του υποστρώματος. Στο διάγραμμα αυτό φαίνονται οι περιοχές στις οποίες πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας του υποστρώματος, και της μαζικής παροχής εισόδου των αερίων, οι σημαντικότερες μεταβολές ήταν οι εξής (οι οποίες συνοψίζονται στον πίνακα 9):

- Στην περιοχή εμβολικής ροής για πίεση 300Torr και ταχύτητα περιστροφής 50rad/s πραγματοποιήθηκε μεταβολή της μαζικής παροχής εισόδου από $\sim 9.5 \cdot 10^{-4} \text{kg/s}$ (η αρχική τιμή της βιβλιογραφίας που έχει προαναφερθεί) σε $1 \cdot 10^{-3} \text{kg/s}$ και σε $1.5 \cdot 10^{-3} \text{kg/s}$.
- Ακόμη, έγινε μεταβολή της μαζικής παροχής εισόδου στην περιοχή ροής με επίδραση από την περιστροφή του υποστρώματος, με πίεση 300Torr και ταχύτητα περιστροφής 90rad/s. Οι μεταβολές ήταν από $\sim 9.5 \cdot 10^{-4}$ σε $1 \cdot 10^{-3}$, $1.2 \cdot 10^{-3}$ και $1.5 \cdot 10^{-3} \text{kg/s}$.
- Στην περιοχή με πίεση 350Torr και ταχύτητα περιστροφής 45rad/s, στην περίπτωση της ροής με επίδραση της άνωσης, πραγματοποιήθηκε μεταβολή της θερμοκρασίας του υποστρώματος από 1323.15K κατά $\pm 100\text{K}$ και κατά +300K.
- Επίσης, στην περιοχή με πίεση 450Torr και γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 60rad/s, στην περίπτωση της ροής με επίδραση του συνδυασμού της

περιστροφής και της άνωσης, έγινε μεταβολή της θερμοκρασίας του υποστρώματος κατά $\pm 100\text{K}$ και κατά $+300\text{K}$.

- Τέλος, σημειώνεται ότι ένα μέρος των προαναφερθέντων περιοχών υπολογισμού αποσκοπούν στη μελέτη της επίδρασης της πίεσης στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου για σταθερή γωνιακή ταχύτητα (στη συγκεκριμένη περίπτωση 45rad/s), που θα αναπτυχθεί παρακάτω.

Πίνακας 9: Σύνοψη των μεταβολών των παραμέτρων λειτουργίας που μελετούνται.

Περιοχή μελέτης	Παράμετρος που μεταβάλλεται	Τιμές
300Torr, 50rad/s	Μαζική παροχή εισόδου	$9.5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ και $1.5 \cdot 10^{-3}$ kg/s
300Torr, 90rad/s	Μαζική παροχή εισόδου	$9.5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1.2 \cdot 10^{-3}$ και $1.5 \cdot 10^{-3}$ kg/s
350Torr, 45rad/s	Θερμοκρασία υποστρώματος	1223.15, 1323.15, 1423.15 και 1623.15 K
450Torr, 60rad/s	Θερμοκρασία υποστρώματος	1223.15, 1323.15, 1423.15 και 1623.15 K
45rad/s	Πίεση λειτουργίας	250, 300, 350 και 400 Torr

4. Αποτελέσματα

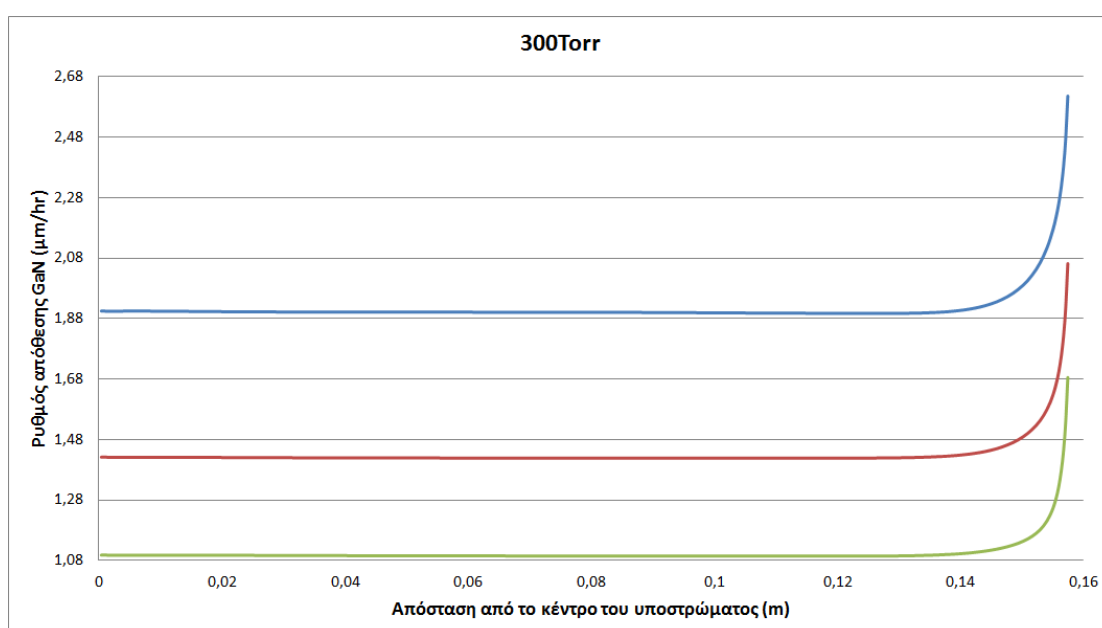
Με βάση την υπολογιστική μεθοδολογία που προαναφέρθηκε προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα. Τα σημαντικότερα αποτελέσματα παρουσιάζονται κυρίως σε διαγράμματα που απεικονίζουν τον ρυθμό απόθεσης GaN στο υπόστρωμα (συγκεκριμένα στο μισό μέρος του υποστρώματος λόγω συμμετρίας), τα οποία δείχνουν επίσης και την ομοιομορφία κατά μήκος του υμενίου μέσω της διακύμανσης του διαγράμματος του ρυθμού απόθεσης. Τα διαγράμματα συνοδεύονται από πληροφορίες όπως ο μέσος ρυθμός απόθεσης, η γενική διακύμανση του ρυθμού απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος (τύπος 4.1, για υπολογισμό της ομοιομορφίας του υμενίου για τις μικρές διακυμάνσεις που δεν είναι εμφανείς στο διάγραμμα) και απεικονίσεις των κατανομών των ροϊκών γραμμών, της θερμοκρασίας και άλλων κατανομών στον αντιδραστήρα. Διαπιστώνεται ότι, στα διαγράμματα του ρυθμού απόθεσης εμφανίζεται πάντα μία απότομη αύξηση του ρυθμού απόθεσης GaN στις άκρες του υποστρώματος. Αυτή η αύξηση οφείλεται στην περιστροφή του υποστρώματος ακόμη και σε μικρές ταχύτητες περιστροφής, η οποία ωθεί μια ποσότητα αντιδρώντων προς την άκρη του υποστρώματος (edge effect). Οπότε για λόγους αισθητικής των διαγραμμάτων έχουν αφαιρεθεί από κάθε διάγραμμα (ώστε να εξακολουθεί να φαίνεται η απότομη αύξηση) μόνο τα τέσσερα τελευταία σημεία (το ίδιο ισχύει για κάθε άλλη τιμή που θα αναφερθεί στη συνέχεια, μέση τιμή ρυθμού, διακύμανση). Τέλος, ο τύπος της διακύμανσης είναι:

$$\text{variance} = \sum \frac{(x - \bar{x})^2}{n} \quad (4.1)$$

Όπου x είναι η τιμή του ρυθμού απόθεσης σε καθένα από τα σημεία όπου υπολογίζεται ο ρυθμός απόθεσης, \bar{x} η μέση τιμή του ρυθμού απόθεσης και n το πλήθος των τιμών. Η άθροιση καλύπτει το πλήθος (n) των σημείων όπου υπολογίζεται ο ρυθμός απόθεσης. Σημειώνεται ότι, όλα τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια με τη χρήση του πρώτου μοντέλου χημικών αντιδράσεων που προαναφέρθηκε.

4.1.Μεταβολή γωνιακής ταχύτητας περιστροφής ($\omega=30, 50$ και 90rad/s , $P=300\text{Torr}$).

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής στο ρυθμό απόθεσης GaN και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου. Σε αυτή τη μελέτη γίνεται και σύγκριση μεταξύ της εμβολικής ροής και της ροής όπου επικρατεί η περιστροφή του υποστρώματος. Παρακάτω στο σχήμα 16 απεικονίζεται η κατανομή του ρυθμού απόθεσης κατά μήκος του μισού συμμετρικού μέρους του υποστρώματος.



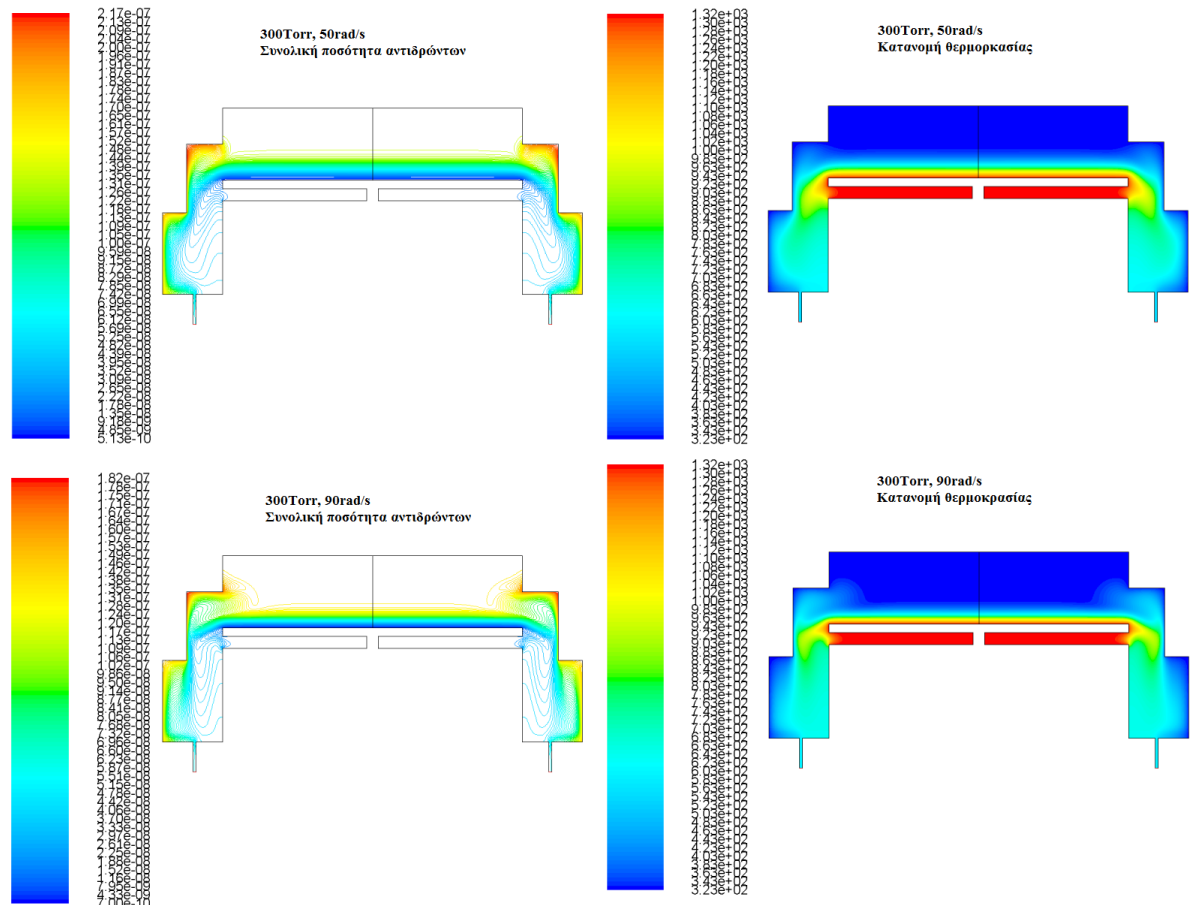
Σχήμα 16: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υποστρώματος. Η πράσινη, η κόκκινη και η μπλε καμπύλη αντιστοιχούν σε ρυθμούς απόθεσης για γωνιακές ταχύτητες περιστροφής 30, 50 και 90rad/s αντίστοιχα.

Στο σχήμα 16 παρουσιάζονται τρεις κατανομές του ρυθμού απόθεσης, η μπλε καμπύλη αναφέρεται σε ροή όπου κυριαρχεί η επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος ενώ οι άλλες δύο σε εμβολική ροή. Σε αυτό το διάγραμμα φαίνεται καθαρά ότι η αύξηση της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής, ακόμη και όταν αλλάζει το είδος ροής, οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού απόθεσης, κάτι που έχει αναφερθεί θεωρητικά και στη βιβλιογραφία^[31]. Οι μέσες τιμές του ρυθμού απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος και η διακύμανση του για κάθε τιμή της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής φαίνονται στον πίνακα 10. Όσον αφορά την ομοιομορφία του υμενίου, αυτή δεν επηρεάζεται σημαντικά με την αύξηση της γωνιακής ταχύτητας.

Πίνακας 10: Αποτελέσματα της μεταβολής της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής στα 300Torr.

Γωνιακή ταχύτητα περιστροφής	Μέση τιμή ρυθμού απόθεσης ($\mu\text{m/hr}$)	Διακύμανση ρυθμού απόθεσης
30	1.1129	0.0048
50	1.4407	0.0064
90	1.9266	0.0091

Όταν η τιμή της γωνιακής ταχύτητας είναι 90rad/s η ροή επηρεάζεται από την περιστροφή του υποστρώματος. Όπως έχει προαναφερθεί αυτό το είδος ροής έχει ως χαρακτηριστικό τις δίνες στις άκρες του υποστρώματος και από την παραπάνω μελέτη βρέθηκε ότι οι δίνες αυτές προκαλούν μεταφορά των αντιδρώντων προς την επιφάνεια απόθεσης. Αυτές οδηγούν σε συσσώρευση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του υποστρώματος, τα οποία στην περίπτωση της εμβολικής ροής θα συνέχιζαν προς την έξοδο του αντιδραστήρα. Επίσης, οι δίνες προκαλούν μία μικρή αύξηση της θερμοκρασίας σε μεγαλύτερη έκταση πάνω από το δίσκο σε σχέση με την περίπτωση της εμβολικής ροής, με αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικότητας των αντιδράσεων στην αέρια φάση (που οδηγεί σε παραγωγή αντιδρώντων για τις αντιδράσεις επιφάνειας). Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται η διαφορά μεταξύ της εμβολικής ροής και της ροής όπου επικρατεί η περιστροφή, όσον αφορά την κατανομή θερμοκρασίας και την κατανομή της συνολικής ποσότητας των αντιδρώντων.

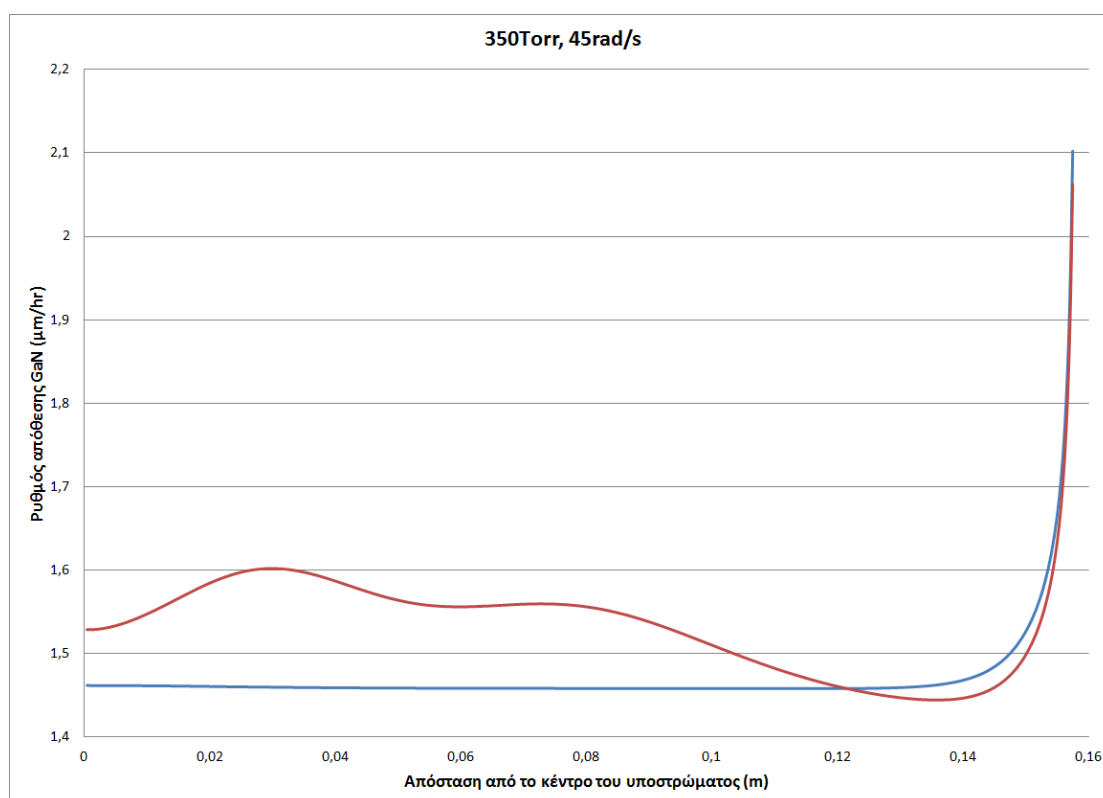


Σχήμα 17: Συνολική ποσότητα αντιδρώντων και κατανομές θερμοκρασίας για εμβολική ροή και ροή με επίδραση της περιστροφής.

Στο σχήμα 17 εμφανίζεται, όπως προαναφέρθηκε, αύξηση της ποσότητας των αντιδρώντων στην περίπτωση όπου επικρατεί η επίδραση της περιστροφής και παρουσιάζεται ακόμα μία μικρή αύξηση της θερμοκρασίας στην περιοχή πάνω από την άκρη του δίσκου. Αυτά τα φαινόμενα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι σε ροή με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος ο ρυθμός απόθεσης είναι μεγαλύτερος, επηρεάζοντας ελάχιστα την ομοιομορφία του υμενίου.

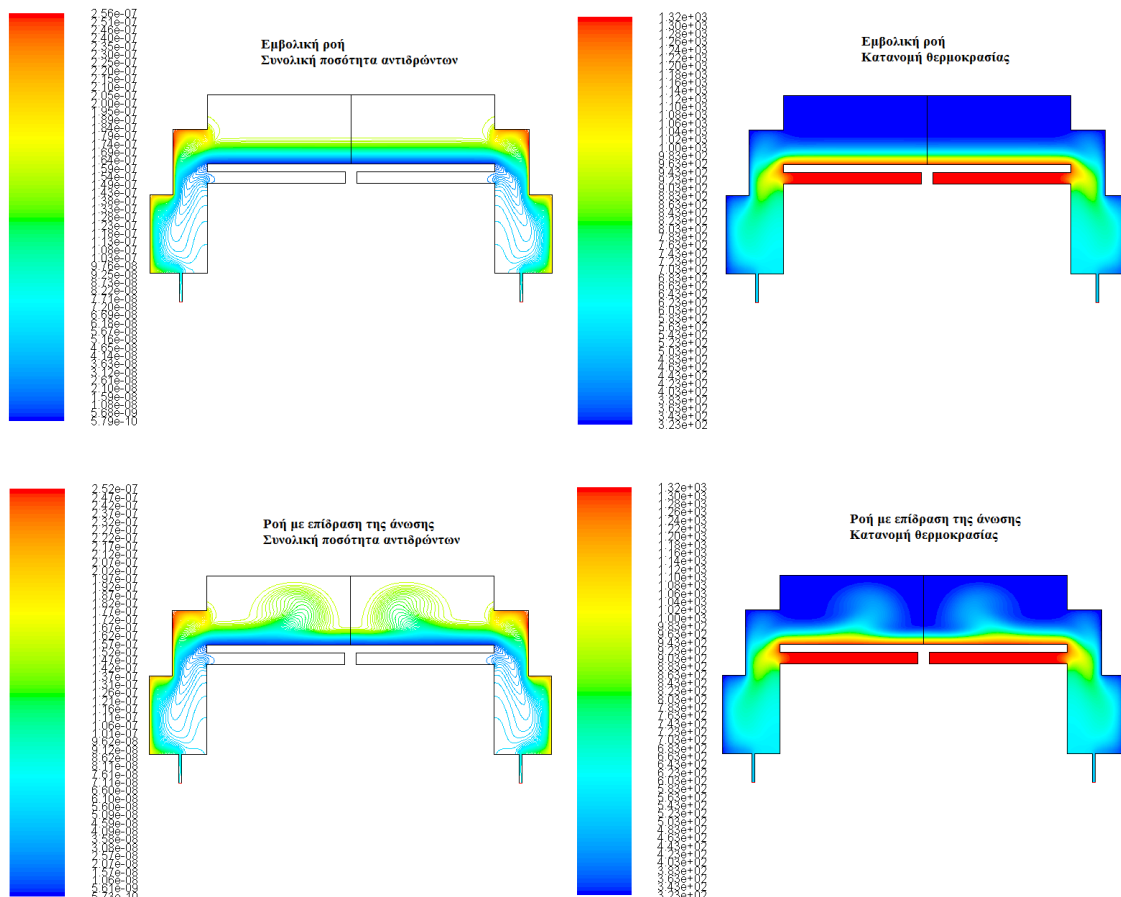
4.2. Σύγκριση εμβολικής ροής με ροή επηρεασμένη από άνωση (P=350Torr και $\omega=45\text{rad/s}$) (περιοχή με πολλαπλή μορφή ροής).

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη στην περιοχή των 350Torr και 45rad/s η οποία είναι περιοχή που παρουσιάζει πολλαπλότητα στη μορφή της ροής. Στην περιοχή αυτή υφίσταται είτε εμβολική ροή είτε ροή με επίδραση της άνωσης. Στο σχήμα 18 φαίνεται η διαφορά στους ρυθμούς απόθεσης, η μέση τιμή των οποίων είναι 1.4806 και 1.5409 $\mu\text{m/hr}$ για την εμβολική ροή και την ροή με επίδραση της άνωσης αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι στην περίπτωση της ροής όπου επικρατεί η άνωση εμφανίζονται μεγαλύτεροι ρυθμοί απόθεσης σε σχέση με την εμβολική ροή, όμως όπως φαίνεται και από το σχήμα 18 στην περίπτωση που λαμβάνει χώρα η άνωση η ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου υφίσταται σημαντική μείωση κάτι που αντικρούει την αύξηση του ρυθμού απόθεσης.



Σχήμα 18: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υποστρώματος. Η κόκκινη και η μπλε καμπύλη αντιστοιχούν σε ρυθμούς απόθεσης για την ροή επηρεασμένη από την άνωση και την εμβολική ροή αντίστοιχα.

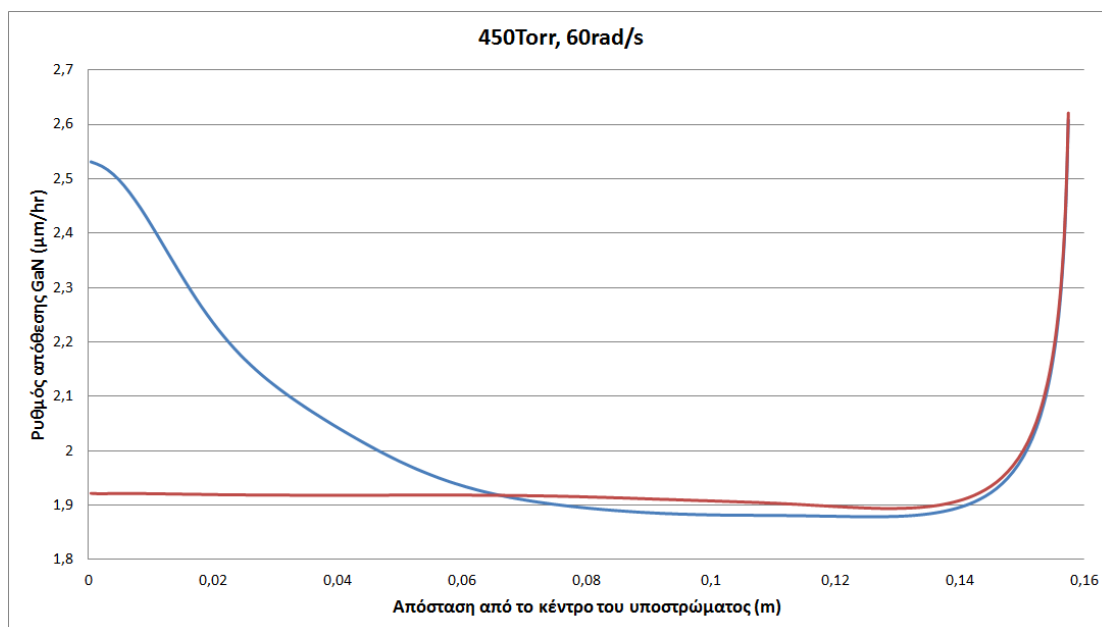
Η αύξηση του ρυθμού απόθεσης GaN με ταυτόχρονη αύξηση της ανομοιομορφίας κατά μήκος του υμενίου σε ροή επηρεασμένη από την άνωση είναι αποτέλεσμα της αντίστροφης ροής των αερίων, τα οποία με τη σειρά τους οδηγούν σε αύξηση της θερμοκρασίας και της ποσότητάς τους στην αέρια φάση (πάνω από το δίσκο) άρα και σε αύξηση του ρυθμού παραγωγής των αντιδράσεων της αέριας φάσης. Σημαντικό είναι ότι, η αύξηση της ανομοιομορφίας του παραγόμενου υμενίου καθιστά αυτό το είδος ροής μη αποδεκτό για τη βιομηχανία. Λόγω των παραπάνω φαίνεται και μείωση του ρυθμού απόθεσης κοντά στην άκρη του υποστρώματος διότι λόγω άνωσης μειώνεται η ποσότητα των αερίων που περνούν κοντά στην άκρη του υποστρώματος τα οποία αν δεν αντιδράσουν προχωρούν προς την έξοδο. (βλ. Σχήμα 19).



Σχήμα 19: Συνολική ποσότητα αντιδρώντων και κατανομές θερμοκρασίας για εμβολική ροή και ροή με επίδραση της άνωσης στα 350Torr και 45rad/s.

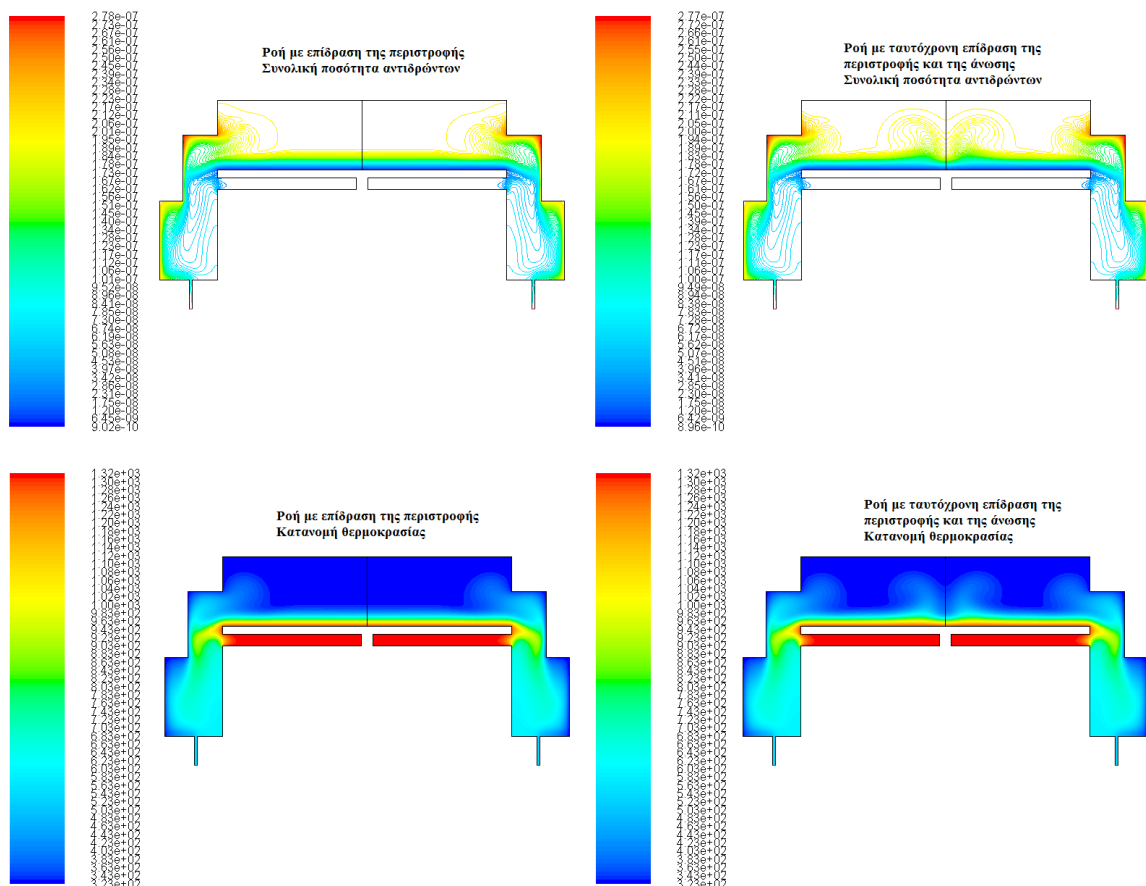
4.3. Σύγκριση ροής με ταυτόχρονη επίδραση της άνωσης και της περιστροφής, με ροή επηρεασμένη από την περιστροφή ($P=450\text{Torr}$ και $\omega=60\text{rad/s}$) (περιοχή με πολλαπλή μορφή ροής).

Έπειτα διερευνήθηκε η διαφορά μεταξύ της περίπτωσης όπου υφίσταται επίδραση μόνο από την περιστροφή του υποστρώματος και της περίπτωσης που υφίσταται επίδραση από την περιστροφή και τις ανωστικές δυνάμεις. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 20 παρακάτω, ο ρυθμός απόθεσης υφίσταται αύξηση σε σχέση με τις παραπάνω δύο περιπτώσεις (σχήματα 16 και 18) διότι αυξάνεται η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής και η πίεση (η επίδραση της πίεσης στο ρυθμό απόθεσης θα αναδειχθεί σε επόμενη παράγραφο). Με τους μέσους ρυθμούς απόθεσης να βρίσκονται στα 2.0209 και 1.9378 $\mu\text{m/hr}$ για τη ροή με την ταυτόχρονη επίδραση της άνωσης και της περιστροφής και για τη ροή με την επίδραση μόνο της περιστροφής, αντίστοιχα. Όμως φαίνεται ότι στη περίπτωση που λαμβάνει χώρα και η άνωση η ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου μειώνεται (όπως βρέθηκε και παραπάνω).



Σχήμα 20: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υποστρώματος. Η κόκκινη και η μπλε καμπύλη αντιστοιχούν σε ρυθμούς απόθεσης για τη ροή επηρεασμένη από την περιστροφή και για τη ροή όπου υφίσταται ταυτόχρονη επίδραση της περιστροφής και της άνωσης αντίστοιχα.

Επιπροσθέτως, στη περίπτωση της ροής επηρεασμένης από την περιστροφή προκύπτει το ίδιο αποτέλεσμα με τις παραπάνω περιπτώσεις που περιλαμβάνουν αυτό το είδος ροής. Στην περίπτωση της ροής όπου υφίσταται και η άνωση προκύπτει σχεδόν παρόμοιο αποτέλεσμα με την παραπάνω περίπτωση της ροής με μόνη επίδραση την άνωση, μόνο που στη συγκεκριμένη περίπτωση δημιουργείται αύξηση του ρυθμού απόθεσης κοντά στο κέντρο του υμενίου και όχι σε όλο το μήκος του. Παρ' όλα αυτά στην άκρη του υμενίου εμφανίζεται και πάλι μείωση του ρυθμού απόθεσης (για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω). Διαπιστώνεται ότι στην περίπτωση της συνύπαρξης των δύο φαινομένων (επίδραση περιστροφής και της άνωσης) οι δίνες που δημιουργούνται λόγω της περιστροφής επικρατούν των δινών λόγω άνωσης και αυξάνουν την ομοιομορφία του υμενίου σε μεγαλύτερη περιοχή σε σχέση με την περίπτωση που υφίσταται μόνο επίδραση της άνωσης. Παρακάτω φαίνονται και οι αντίστοιχες εικόνες των κατανομών της συνολικής ποσότητας των αντιδρώντων και της θερμοκρασίας.



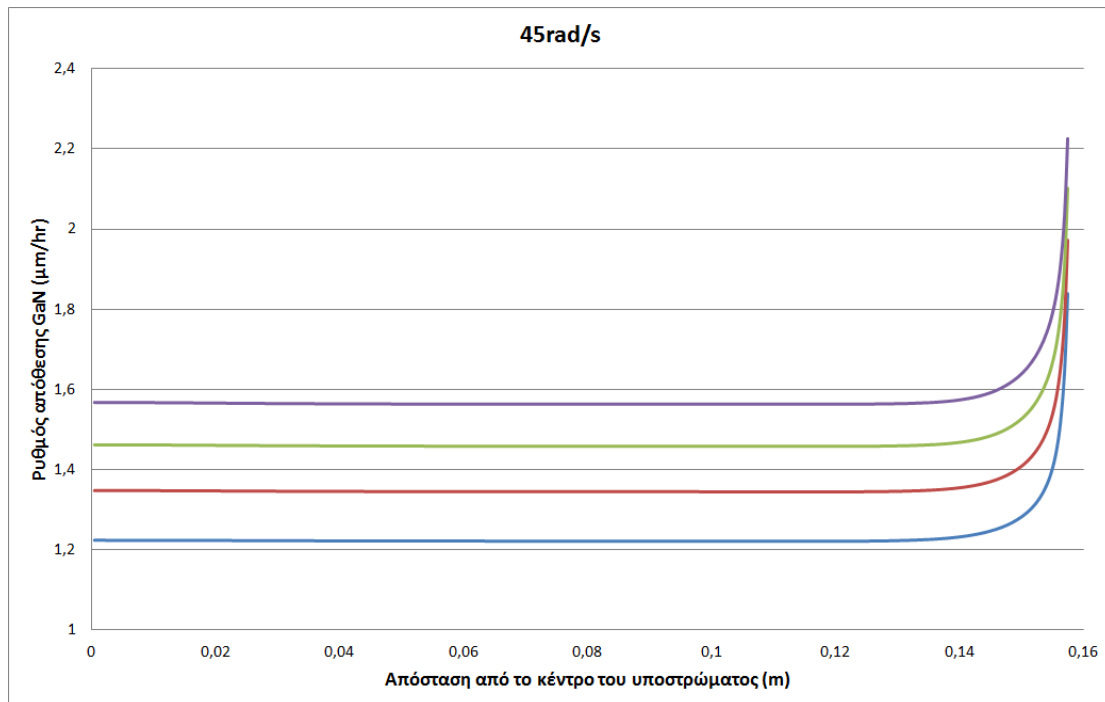
Σχήμα 21: Συνολική ποσότητα αντιδρώντων και κατανομές θερμοκρασίας για ροή με επίδραση της περιστροφής και ροή με ταυτόχρονη επίδραση της άνωσης και της περιστροφής στα 450Torr και 60rad/s.

4.4. Μελέτη επίδρασης της πίεσης στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου της διεργασίας για σταθερή ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος ($\omega=45\text{rad/s}$).

Η μελέτη της επίδρασης της πίεσης, στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου, πραγματοποιήθηκε μέσω της μεταβολής αυτής, για σταθερή γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος 45rad/s για εμβολική ροή. Παρακάτω φαίνεται ο πίνακας 11 με τα αποτελέσματα των μέσων τιμών του ρυθμού απόθεσης και το σχήμα 22 που προκύπτει για τη μεταβολή της πίεσης λειτουργίας.

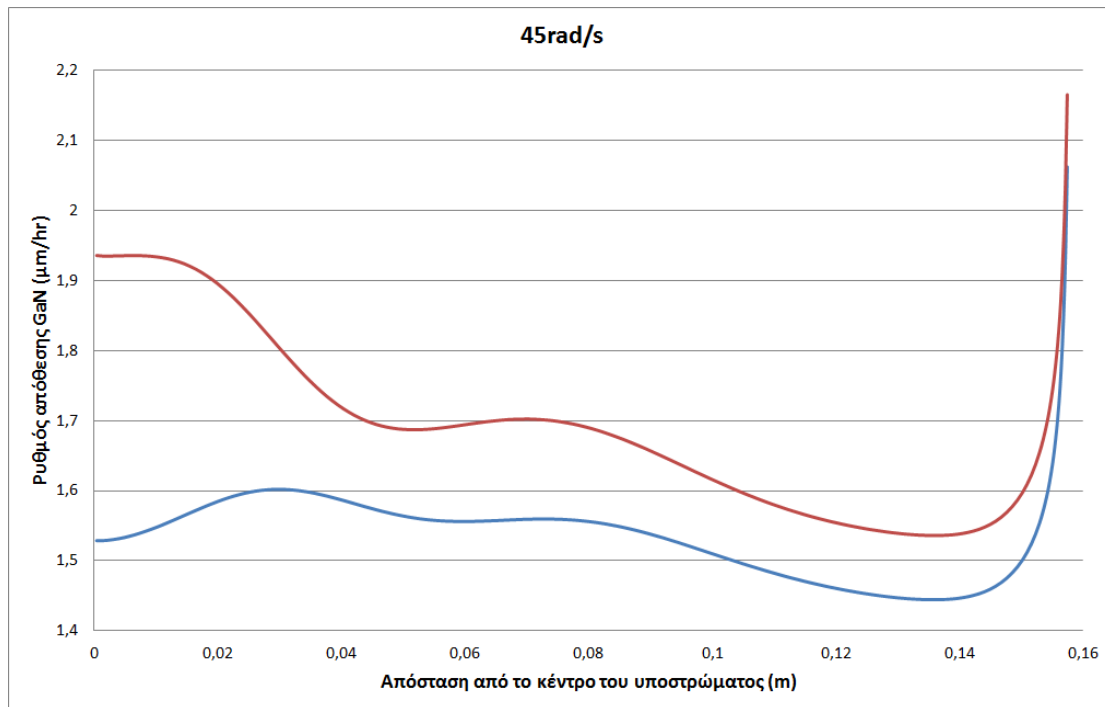
Πίνακας 11: Αποτελέσματα της μεταβολής της πίεσης λειτουργίας στα 45rad/s .

Πίεση λειτουργίας (Torr)	Μέση τιμή ρυθμού απόθεσης ($\mu\text{m/hr}$)
250	1.2419
300	1.3660
350	1.4806
400	1.5872



Σχήμα 22: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υποστρώματος για σταθερή γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 45rad/s και μεταβαλλόμενη πίεση σε εμβολική ροή. Η μπλε, η κόκκινη, η πράσινη και η μωβ καμπύλη αντιστοιχούν σε ρυθμούς απόθεσης για πίεση λειτουργίας 250, 300, 350 και 400 Torr αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα 22 η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού απόθεσης GaN και δεν φαίνεται να επηρεάζει την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με τη βιβλιογραφία^[31] όπου έχει αναφερθεί σε θεωρητική μελέτη ότι αύξηση της πίεσης λειτουργίας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού απόθεσης. Παρόμοια μεταβολή της πίεσης πραγματοποιήθηκε και για το είδος ροής όπου επικρατούν ανωστικές δυνάμεις, με γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 45rad/s. Ομοίως και σε αυτό το είδος ροής εμφανίστηκε για αύξηση της πίεσης αύξηση του ρυθμού απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος, με σημαντικότερη αύξηση κοντά στο κέντρο του υποστρώματος, κάτι που οδηγεί όπως φαίνεται και στο σχήμα 23 σε μείωση της ομοιομορφίας κοντά στο κέντρο του δίσκου. Όσον αφορά τις μέσες τιμές του ρυθμού απόθεσης σε αυτή την περίπτωση αυτές υπολογίστηκαν στα 1.5409 και 1.6976μm/hr για πίεση 350 και 400Torr αντίστοιχα.



Σχήμα 23: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υποστρώματος για σταθερή γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 45rad/s και μεταβαλλόμενη πίεση σε ροή επηρεασμένη από ανωστικές δυνάμεις. Η μπλε και η κόκκινη καμπύλη αντιστοιχούν σε ρυθμούς απόθεσης για πίεση λειτουργίας 350 και 400 Torr αντίστοιχα.

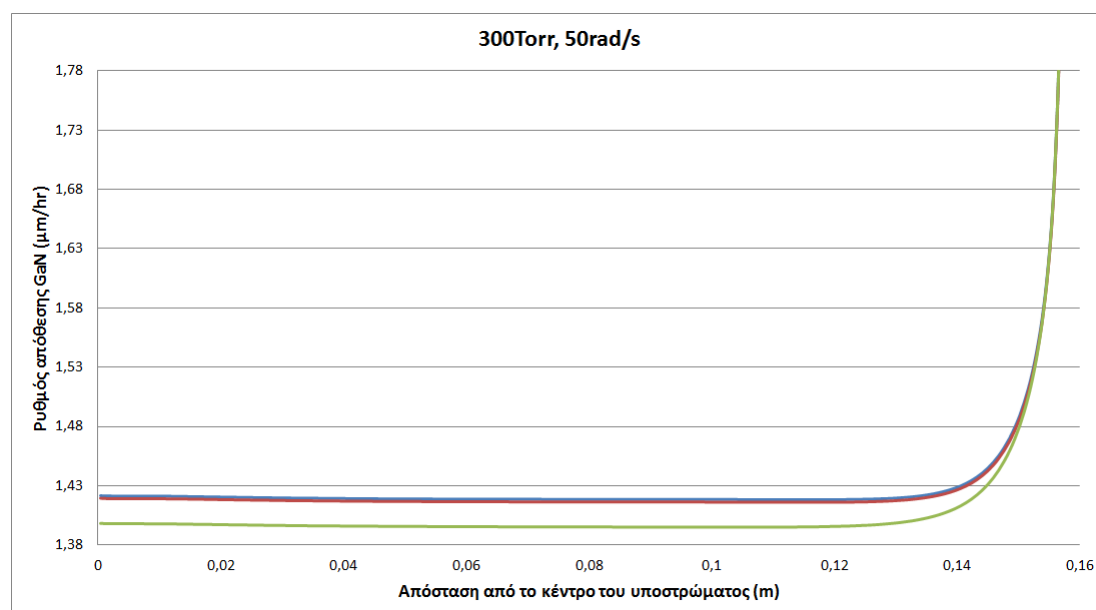
Σημειώνεται ότι στις περιοχές 350 και 400 Torr στα 45rad/s υφίσταται πολλαπλή μορφή ροής, εμβολική ροή ή ροή με επίδραση της άνωσης, για αυτό το λόγο παρουσιάζονται και στα δύο παραπάνω διαγράμματα.

4.5. Μελέτη επίδρασης της μαζικής παροχής εισόδου στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου για σταθερή πίεση και ταχύτητα περιστροφής.

Στη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε μεταβολή της μαζικής παροχής εισόδου των αερίων (φέροντα αέρια και πρόδρομη ουσία) κρατώντας σταθερή τη πίεση λειτουργίας και την γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος. Αρχικά, η μελέτη αυτή υλοποιήθηκε σε εμβολική ροή στα 300Torr και 50rad/s. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 12 και το σχήμα 24 για αύξηση της μαζικής παροχής εισόδου ο ρυθμός απόθεσης GaN επηρεάζεται ελάχιστα.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα της μεταβολής της μαζικής παροχής εισόδου στα 300Torr και 50rad/s.

Μαζική παροχή εισόδου (kg/s)	Μέση τιμή ρυθμού απόθεσης (μm/hr)
$9.5 \cdot 10^{-4}$	1.4407
$1 \cdot 10^{-3}$	1.4384
$1.5 \cdot 10^{-3}$	1.4199



Σχήμα 24: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υποστρώματος για σταθερή γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 45rad/s και πίεση 300Torr σε εμβολική ροή. Η μπλε, η κόκκινη και η πράσινη καμπύλη αντιστοιχούν σε ρυθμούς απόθεσης για μαζική παροχή εισόδου $9.5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ και $1.5 \cdot 10^{-3}$ kg/s.

Με την αύξηση της μαζικής παροχής εισόδου διαπιστώνονται τα εξής:

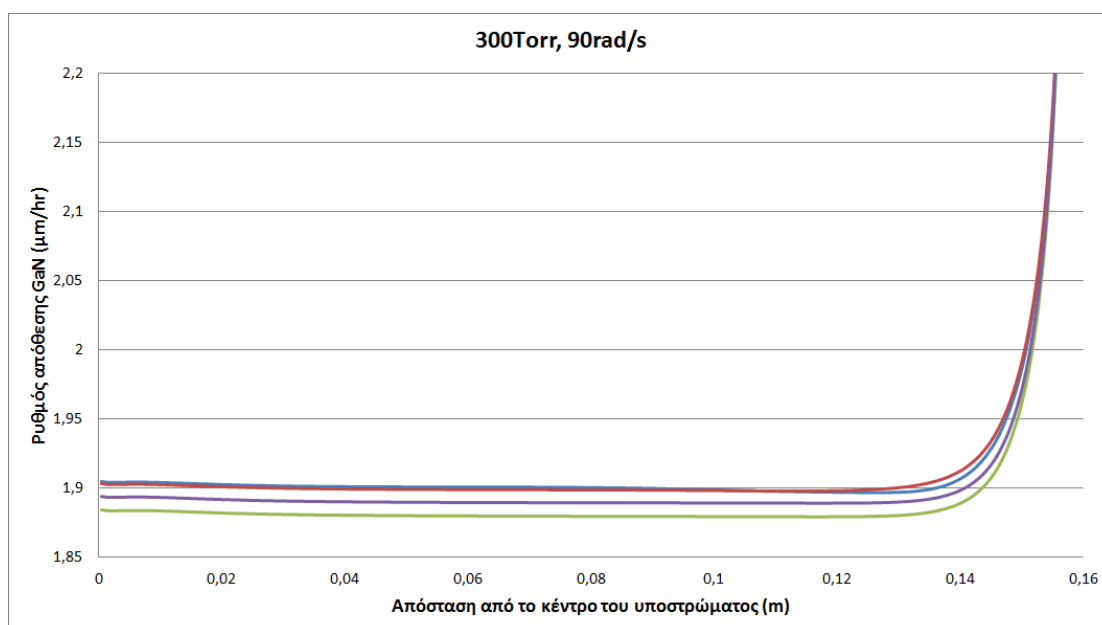
- Αύξηση της ποσότητας των αντιδρώντων που εισάγονται στον αντιδραστήρα.
- Αύξηση της ταχύτητας του ρευστού (κύρια ροή) που οδηγεί σε μείωση του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα τα οποία προχωρούν προς την έξοδο, άρα αύξηση της ποσότητας των αντιδρώντων που δεν λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις.

Τα δύο αυτά επακόλουθα είναι ανταγωνιστικά, με αποτέλεσμα σχεδόν να αλληλοαναιρούνται και να μην προκύπτει σημαντική μεταβολή στον ρυθμό απόθεσης. Όμως όπως φαίνεται και στο σχήμα 24 υπερτερεί ελάχιστα το φαινόμενο της αύξησης της ταχύτητας του ρευστού (μείωση του χρόνου παραμονής), γι' αυτό εμφανίζεται μία πολύ μικρή μείωση στον ρυθμό απόθεσης με την αύξηση της μαζικής παροχής εισόδου.

Η ίδια μελέτη πραγματοποιήθηκε και στην περίπτωση της ροής με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος στα 300Torr, 90rad/s και προέκυψε ο πίνακας 13 και το σχήμα 25.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα της μεταβολής της μαζικής παροχής εισόδου στα 300Torr και 90rad/s.

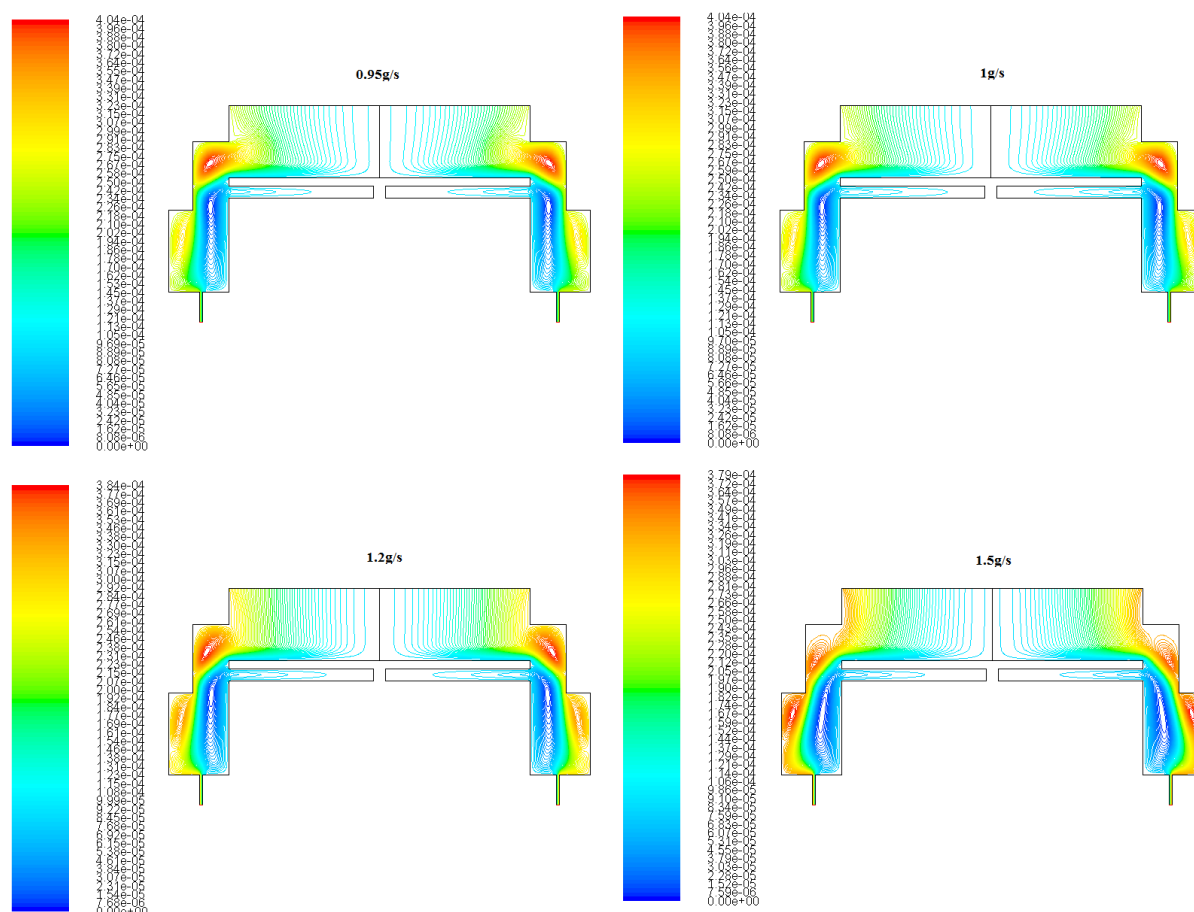
Μαζική παροχή εισόδου (kg/s)	Μέση τιμή ρυθμού απόθεσης (μm/hr)
$9.5 \cdot 10^{-4}$	1.9266
$1 \cdot 10^{-3}$	1.9269
$1.2 \cdot 10^{-3}$	1.9168
$1.5 \cdot 10^{-3}$	1.9074



Σχήμα 25: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υποστρώματος για σταθερή γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 90rad/s και πίεση 300Torr ροή με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος. Η μπλε, η κόκκινη, η μωβ και η πράσινη καμπύλη αντιστοιχούν σε ρυθμούς απόθεσης για μαζική παροχή εισόδου $9.5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1.2 \cdot 10^{-3}$ και $1.5 \cdot 10^{-3}$ kg/s.

Στο σχήμα 25 φαίνεται ότι για αύξηση της μαζικής παροχής από $9.5 \cdot 10^{-4}$ kg/s σε $1 \cdot 10^{-3}$ kg/s (μπλε και κόκκινη καμπύλη αντίστοιχα) δεν εμφανίζεται σημαντική διαφορά στο ρυθμό απόθεσης κατά το μήκος του υμενίου. Έπειτα σε περαιτέρω αύξηση της μαζικής παροχής η ταχύτητα της κύριας ροής υπερτερεί από τις δίνες που δημιουργούνται λόγω της επίδρασης της περιστροφής και έτσι οδηγείται προς την έξοδο μεγαλύτερη ποσότητα αντιδρώντων (μείωση του χρόνου παραμονής), όμως

εισάγεται συνολικά και μεγαλύτερη ποσότητα αντιδρώντων στον αντιδραστήρα. Τα δύο αυτά φαινόμενα είναι και πάλι αντικρουόμενα με αποτέλεσμα η διαφορά στο ρυθμό απόθεσης να μην είναι αρκετά μεγάλη (μωβ σε σχέση με κόκκινη και μπλε καμπύλη). Παρ'όλα αυτά εμφανίζεται μείωση όπως και στο σχήμα 24 άρα προκύπτει το ίδιο συμπέρασμα με παραπάνω. Στη συγκεκριμένη περίπτωση διαπιστώνεται ότι, σε μεγαλύτερη αύξηση της παροχής εισόδου στα $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$ η ταχύτητα της κύριας ροής του ρευστού οδηγεί σε διάσπαση των δινών που δημιουργούνται λόγω της περιστροφής του υποστρώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ροή σχεδόν να αλλάζει σε μορφή εμβολικής ροής, για το λόγο αυτό και οι μεταβολές της μαζικής παροχής έγιναν σε μικρά επίπεδα στις παραπάνω μελέτες. Το συγκεκριμένο φαινόμενο φαίνεται καθαρά στην απεικόνιση των ροϊκών γραμμών στο παρακάτω σχήμα 26 για τις τέσσερις διαφορετικές μαζικές παροχές εισόδου.



Σχήμα 26: Απεικόνιση ροϊκών γραμμών για τις διαφορετικές περιπτώσεις μαζικών παροχών εισόδου $9.5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1.2 \cdot 10^{-3}$ και $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$.

Στο σχήμα 26 φαίνεται, όπως ακριβώς φάνηκε και στο σχήμα 25, ότι η αρχική μικρή αύξηση της παροχής σε 1 g/s δεν εμφανίζει μεγάλη διαφορά στην ροή και στο ρυθμό απόθεσης. Σημαντικό όμως σε αυτό το σχήμα είναι ότι παρουσιάζεται με την

αύξηση της παροχής εισόδου, σταδιακή μείωση της περιοχής πάνω από το υπόστρωμα όπου επιδρούν οι δίνες λόγω περιστροφής. Με αποτέλεσμα στη κάτω δεξιά απεικόνιση των ροϊκών γραμμών να εμφανίζεται ένα είδος εμβολικής ροής όπου οι δίνες λόγω περιστροφής δεν επεκτείνονται πάνω από το υπόστρωμα και έχει εξαλειφθεί η επίδρασή τους, λόγω της αύξησης της ταχύτητας της κύριας ροής του ρευστού στον αντιδραστήρα.

4.6. Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας του υποστρώματος στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου (P=350Torr και $\omega=45\text{rad/s}$).

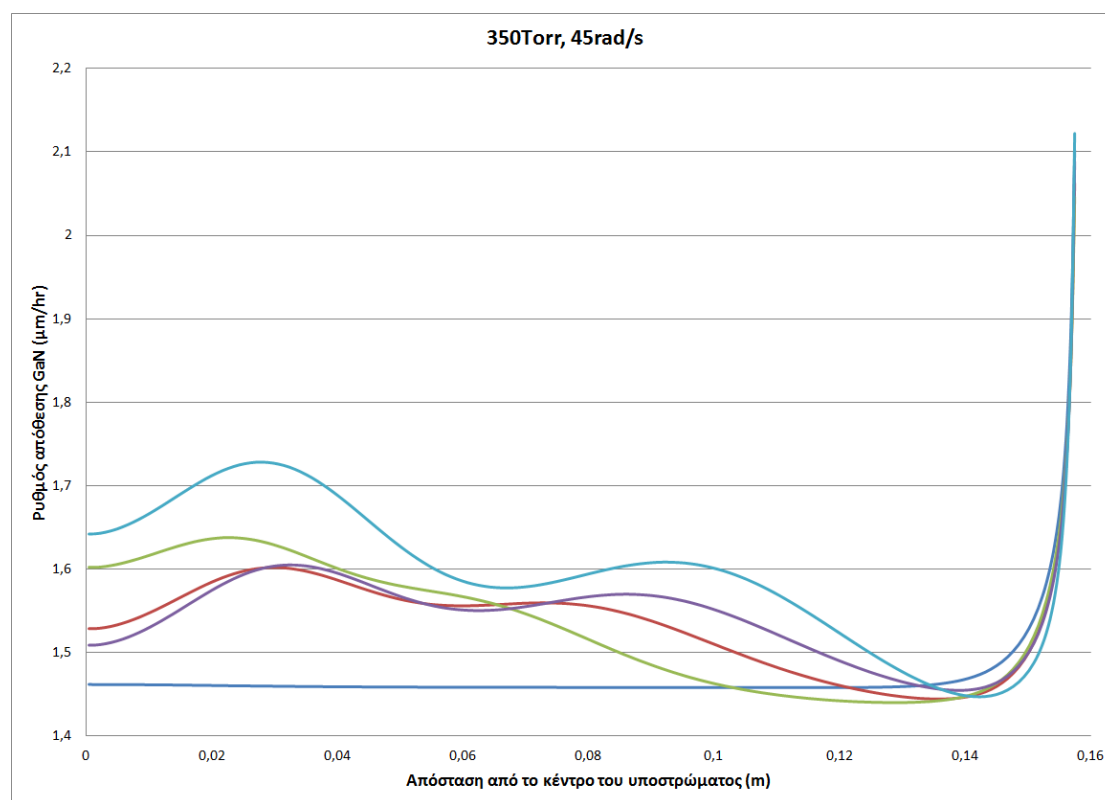
Στη συγκεκριμένη μελέτη μεταβλήθηκε η θερμοκρασία του υποστρώματος ώστε να μελετηθεί η επίδραση που έχει στο ρυθμό απόθεσης GaN και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου. Οι μεταβολές που πραγματοποιήθηκαν ήταν μικρές σχετικά όπως έχει προαναφερθεί συγκεκριμένα από 1323.15K στα 1223.15, 1423.15 και 1623.15K, για τις οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 14 οι μέσες τιμές του ρυθμού απόθεσης.

Πίνακας 14: Αποτελέσματα της μεταβολής της θερμοκρασίας του υποστρώματος στα 350Torr και 45rad/s.

Θερμοκρασία υποστρώματος (K)	Μέση τιμή ρυθμού απόθεσης ($\mu\text{m/hr}$)
1223.15	1.5424
1323.15	1.5409
1423.15	1.5500
1623.15	1.6020

Η μεταβολή αυτή της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει σημαντικά (ελάχιστη έως αμελητέα αύξηση του ρυθμού με αύξηση της θερμοκρασίας) την περίπτωση της εμβολικής ροής που μπορεί να λάβει χώρα στην συγκεκριμένη περιοχή μελέτης (350Torr, 45rad/s πολλαπλή μορφή ροής), οπότε δεν θα γίνει αναφορά σε αυτή. Ακόμη, επισημαίνεται ότι δεν πραγματοποιήθηκε μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος διότι η μείωση αυτή οδηγούσε σε εξασθένηση των ανωστικών δυνάμεων και έτσι σε αλλαγή της μορφής της ροής. Επίσης, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες σε ροή με επίδραση της άνωσης, η σημαντική

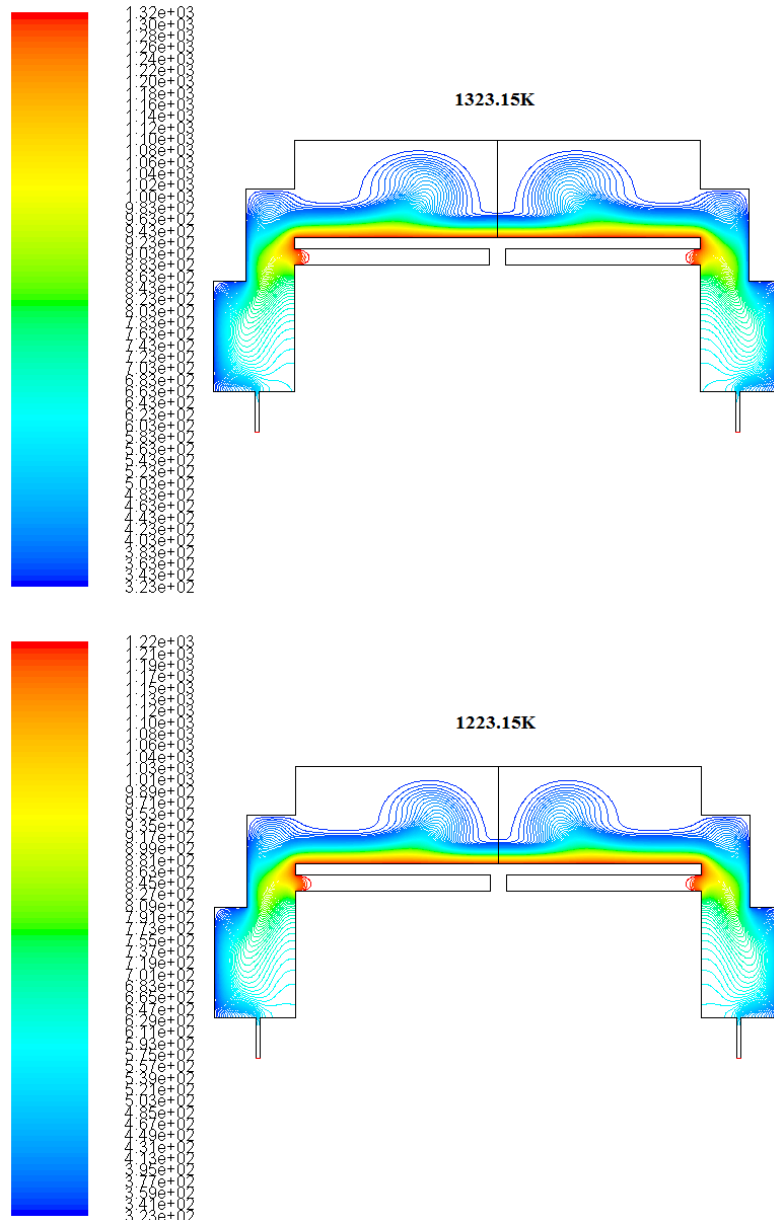
επίδραση που έχουν οι ανωστικές δυνάμεις είναι ότι δημιουργούν αντιστροφή της ροής κάτι που οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας σε μεγαλύτερη περιοχή πάνω από το υπόστρωμα (αύξηση της παραγωγικότητας των αερίων αντιδράσεων).



Σχήμα 27: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υποστρώματος για σταθερή γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 45rad/s και πίεση 350Torr. Μπλε καμπύλη: Εμβολική ροή. Κόκκινη, πράσινη, μωβ και γαλάζια καμπύλη: Ροή με επίδραση της άνωσης, με θερμοκρασία υποστρώματος 1323.15, 1223.15, 1423.15 και 1623.15K αντίστοιχα.

Αρχικά στο σχήμα 27 φαίνεται ότι για μείωση της θερμοκρασίας κατά 100K (πράσινη καμπύλη) εμφανίζεται αύξηση του ρυθμού απόθεσης στο κέντρο του αντιδραστήρα αλλά σημαντική μείωση στο υπόλοιπο υμένιο σε σχέση με την κόκκινη καμπύλη (1323.15K) και αλλαγή της μορφολογίας του παραγόμενου υμενίου. Η μείωση αυτή είναι αποτέλεσμα της μείωσης της έντασης του φαινομένου της άνωσης και της περιοχής όπου λαμβάνει χώρα, λόγω μείωσης της θερμοκρασίας (όπως έχει αναλυθεί παραπάνω για τις ανωστικές δυνάμεις). Όμως σημαντικό είναι ότι, εμφανίζεται αύξηση του ρυθμού απόθεσης στο κέντρο του υποστρώματος. Αυτό το φαινόμενο προκαλείται λόγω της μείωσης της έκτασης του χώρου του αντιδραστήρα όπου υπάρχει ανακυκλοφορία λόγω άνωσης, άρα τα αντιδρώντα που θα οδηγούσαν σε παραγωγή προϊόντος σε μεγαλύτερο μέρος του υποστρώματος (στο μέρος του υποστρώματος που τώρα εμφανίζεται μείωση του ρυθμού απόθεσης) αντιδρούν προς

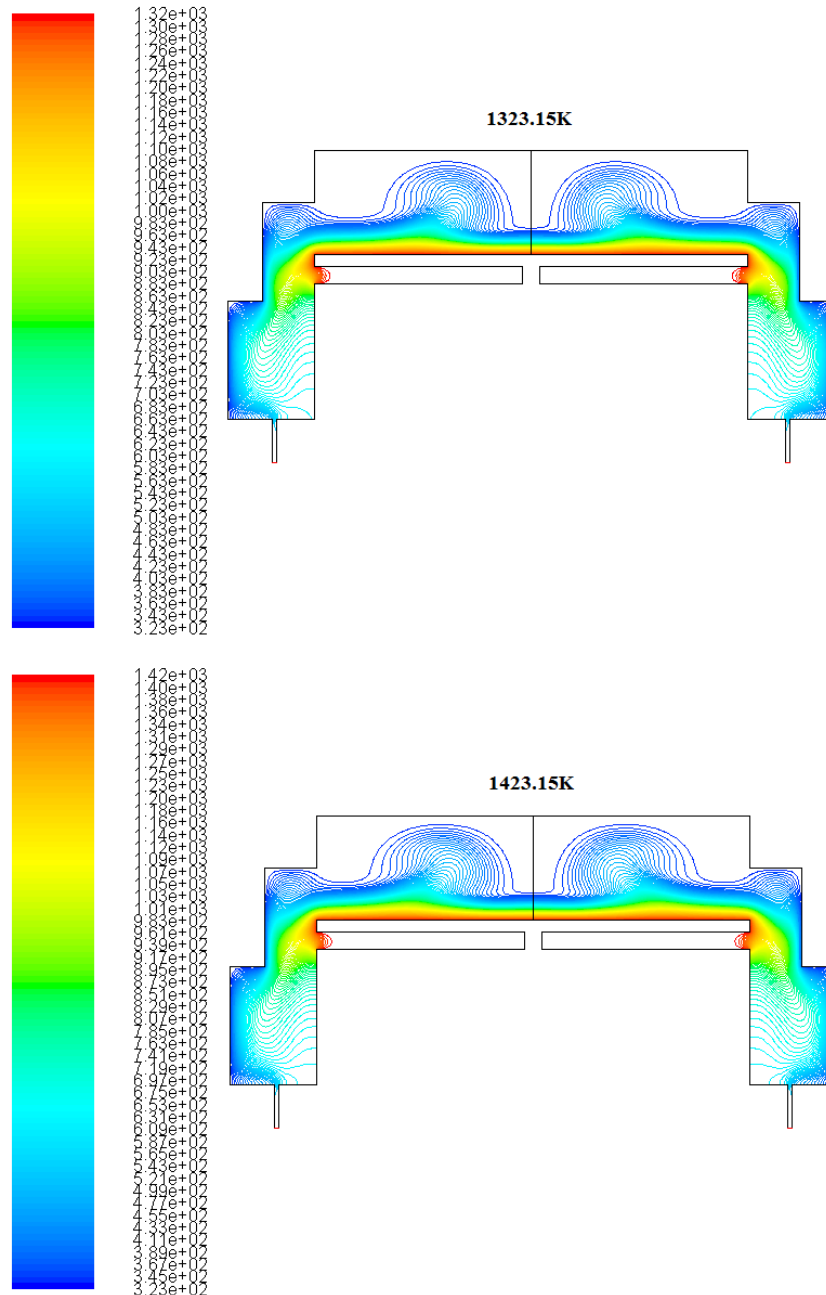
παραγωγή προϊόντος στη μικρότερη περιοχή κοντά στο κέντρο όπου λαμβάνει χώρα η άνωση. Η προαναφερθείσα μείωση της περιοχής όπου επιδρά η άνωση φαίνεται στο σχήμα 28.



Σχήμα 28: Κατανομή θερμοκρασίας για ροή με επίδραση της άνωσης στα 350Torr και 45rad/s με θερμοκρασία υποστρώματος 1323.15 και 1223.15K.

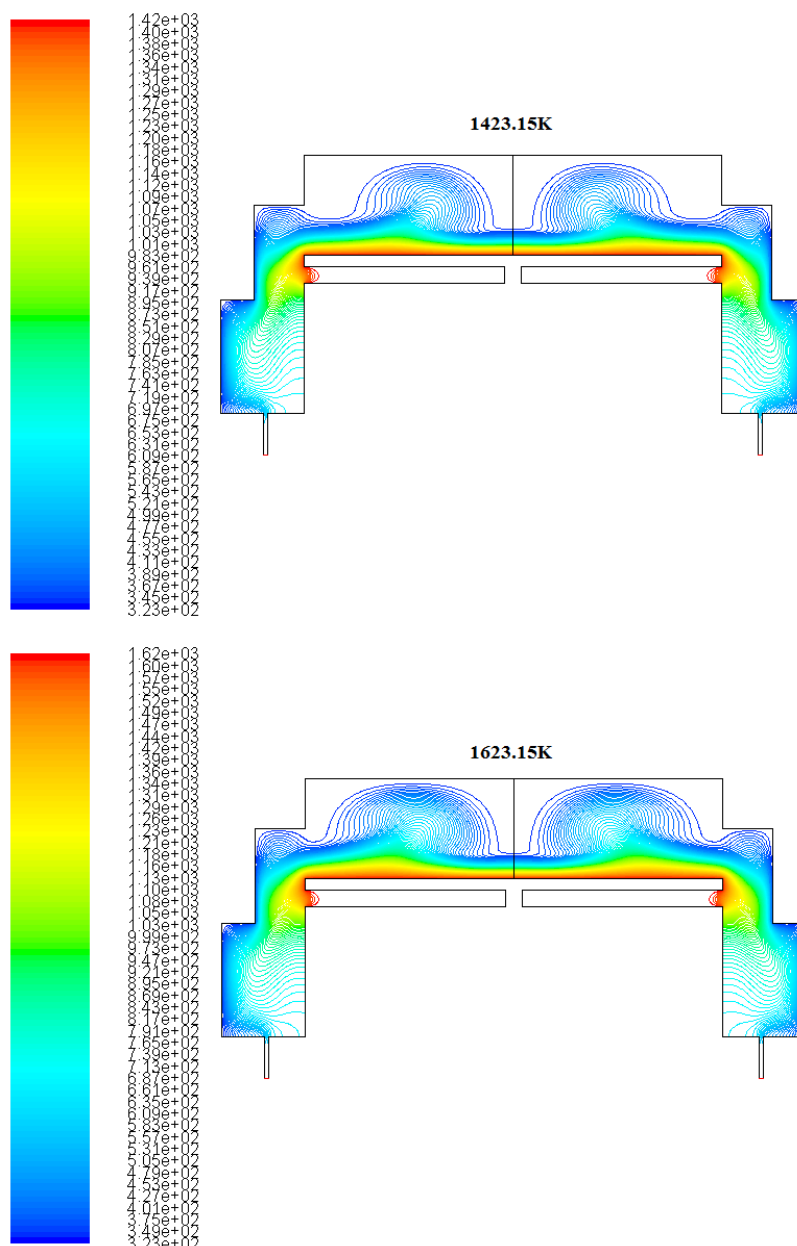
Στη συνέχεια αυξήθηκε η θερμοκρασία του υποστρώματος στα 1423.15K (μωβ καμπύλη του σχήματος 27), η οποία οδήγησε σε αύξηση της επίδρασης της άνωσης. Η σημαντικότερη αύξηση εμφανίστηκε σε απόσταση μεγαλύτερη από 0.08m από το κέντρο του υποστρώματος κάτι που είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού απόθεσης στα σημεία αυτά, άρα και αύξηση της μέσης τιμής του ρυθμού

απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος. Παρ' όλα αυτά η μορφολογία του υμενίου παρέμεινε σχεδόν ίδια. Όπως φαίνεται από το σχήμα 27, όταν αυξάνεται κατά 100K η θερμοκρασία εμφανίζεται μία μικρή μείωση του ρυθμού απόθεσης κοντά στο κέντρο, που αποδίδεται στο ίδιο ακριβώς φαινόμενο που προαναφέρθηκε για τη μείωση κατά 100K στη συγκεκριμένη περίπτωση συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο όπως φαίνεται και στο σχήμα 29.



Σχήμα 13: Κατανομή θερμοκρασίας για ροή με επίδραση της άνωσης στα 350Torr και 45rad/s με θερμοκρασία υποστρώματος 1323.15 και 1423.15K.

Επιπροσθέτως, σε περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος κατά 300K (θερμοκρασία 1623.15K) προκύπτει παρόμοια κατανομή του ρυθμού απόθεσης (μορφολογία) με τις καμπύλες για 1323.15 και 1423.15K, αλλά γενικά πολύ μεγαλύτερος ρυθμός απόθεσης, που αποδίδεται στην ενίσχυση των γραμμομοριακών ροών των αντιδρώντων στην επιφάνεια του υποστρώματος λόγω της έντονης ανακυκλοφορίας που δημιουργείται από την επίδραση της άνωσης. Ακόμη, με την αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύονται οι αντιδράσεις διότι η θερμοκρασία αυξάνεται σε μεγαλύτερο μέρος του αντιδραστήρα λόγω άνωσης όπως φαίνεται στο σχήμα 30.



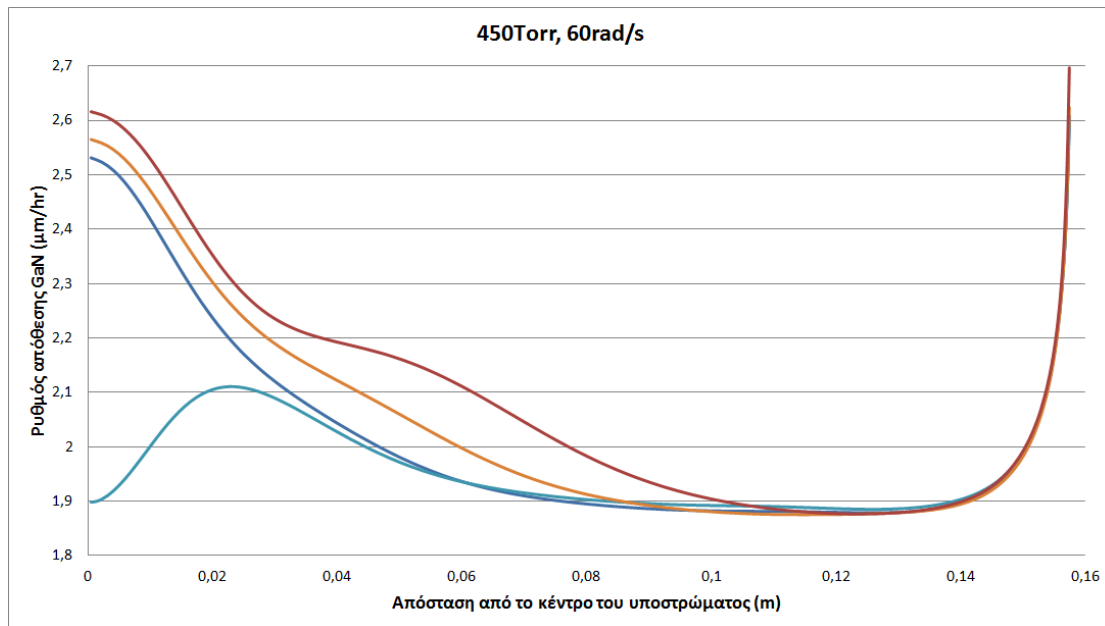
Σχήμα 14: Κατανομή θερμοκρασίας για ροή με επίδραση της άνωσης στα 350Torr και 45rad/s με θερμοκρασία υποστρώματος 1423.15 και 1623.15K.

4.7. Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας του υποστρώματος στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου (P=450Torr και $\omega=60\text{rad/s}$).

Στη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε μεταβολή της θερμοκρασίας κατά $\pm 100\text{K}$ και $+300\text{K}$ (μικρή μεταβολή θερμοκρασίας για τους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί). Η περιοχή αυτή χαρακτηρίζεται από πολλαπλότητα στη μορφή της ροής και συγκεκριμένα εμφανίζει, είτε ροή με επίδραση της περιστροφής είτε ροή με ταυτόχρονη επίδραση της περιστροφής και των ανωστικών δυνάμεων. Στην περίπτωση όπου λαμβάνει χώρα μόνο η επίδραση της περιστροφής η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν οδηγεί σε σημαντική μεταβολή του ρυθμού απόθεσης (ελάχιστη έως αμελητέα αύξηση) γι' αυτό θα παραληφθεί η περίπτωση της ροής με επίδραση μόνο της περιστροφής. Όσον αφορά τη ροή όπου υφίσταται ταυτόχρονη επίδραση της περιστροφής και των ανωστικών δυνάμεων λήφθηκε το σχήμα 31 και οι μέσες τιμές ρυθμού απόθεσης που φαίνονται στον πίνακα 15.

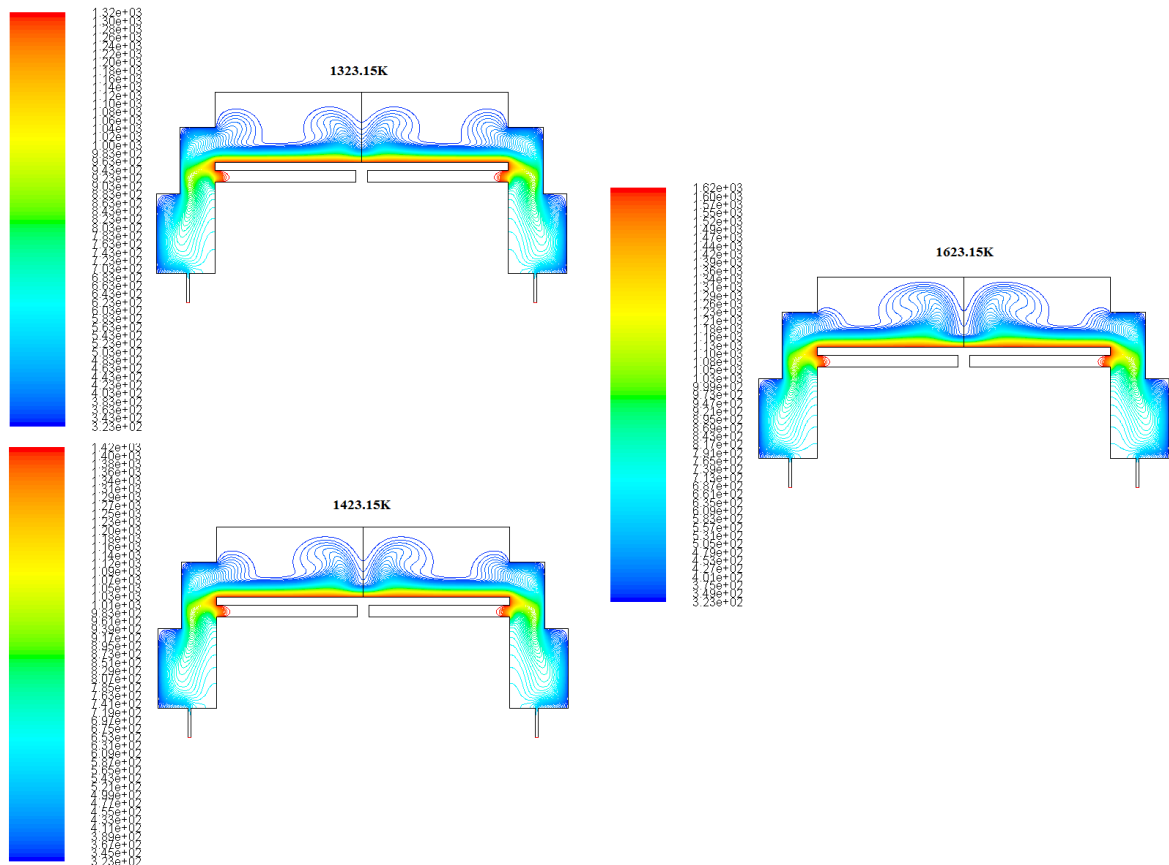
Πίνακας 15: Αποτελέσματα της μεταβολής της θερμοκρασίας του υποστρώματος στα 450Torr και 60rad/s.

Θερμοκρασία υποστρώματος (K)	Μέση τιμή ρυθμού απόθεσης ($\mu\text{m/hr}$)
1223.15	1.9686
1323.15	2.0209
1423.15	2.0494
1623.15	2.0954



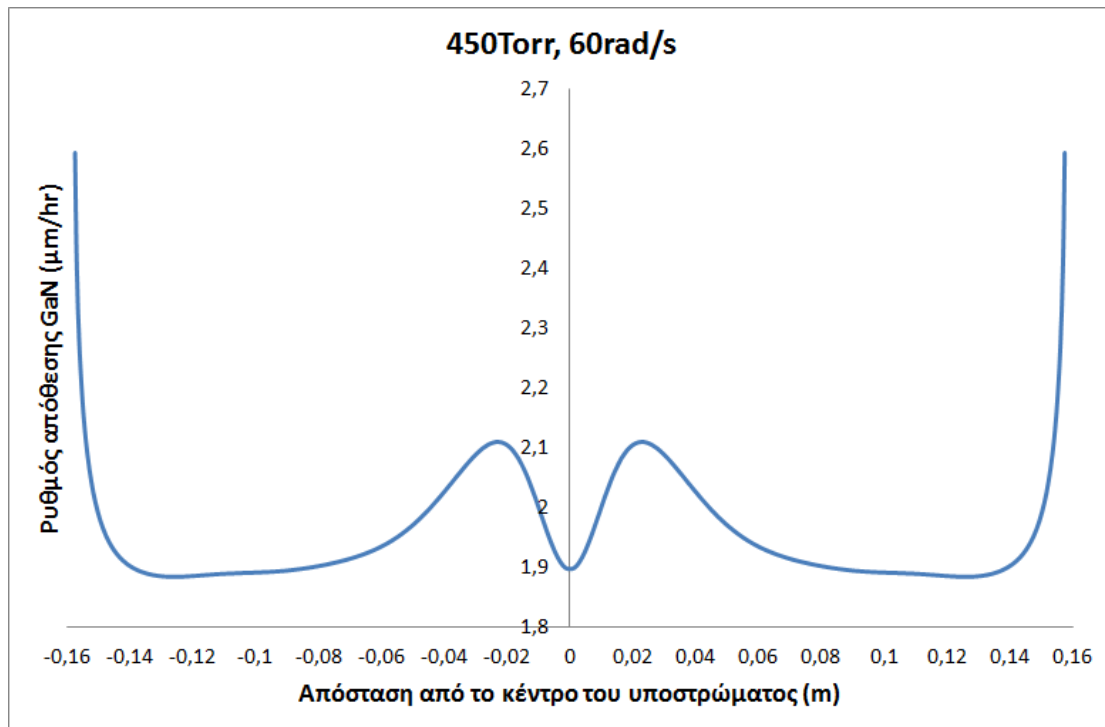
Σχήμα 31: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υποστρώματος για σταθερή γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 60rad/s και πίεση 450Torr. Μπλε, γαλάζια, πορτοκαλί και κόκκινη καμπύλη: Ροή με ταυτόχρονη επίδραση της άνωσης και της περιστροφής, με θερμοκρασία υποστρώματος 1323.15, 1223.15, 1423.15 και 1623.15K αντίστοιχα.

Στο σχήμα 31 διαπιστώνεται, όπως έχει προαναφερθεί, ότι λόγω της ύπαρξης των δινών περιστροφής του υποστρώματος, το παραγόμενο υμένιο σε απόσταση μεγαλύτερη από 0.09m από το κέντρο του υποστρώματος (εκτός της άκρης) είναι ομοιόμορφο για όλες τις μεταβολές της θερμοκρασίας και ο ρυθμός στην περιοχή αυτή παραμένει σχεδόν σταθερός για όλες τις μεταβολές (υπερίσχυση του φαινομένου της περιστροφής του υποστρώματος). Ακόμη, για αύξηση της θερμοκρασίας του δίσκου κατά 100K και κατά 300K (πορτοκαλί και κόκκινη καμπύλη) εμφανίζεται αύξηση του φαινομένου της άνωσης στο κέντρο του αντιδραστήρα άρα και αύξηση του ρυθμού απόθεσης κοντά στο κέντρο για τους λόγους που έχουν προαναφερθεί. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται και στο σχήμα 32.



Σχήμα 3215: Κατανομή θερμοκρασίας για ροή με ταυτόχρονη επίδραση της άνωσης και της περιστροφής στα 450Torr και 60rad/s με θερμοκρασία υποστρώματος 1323.15, 1423.15 και 1623.15K.

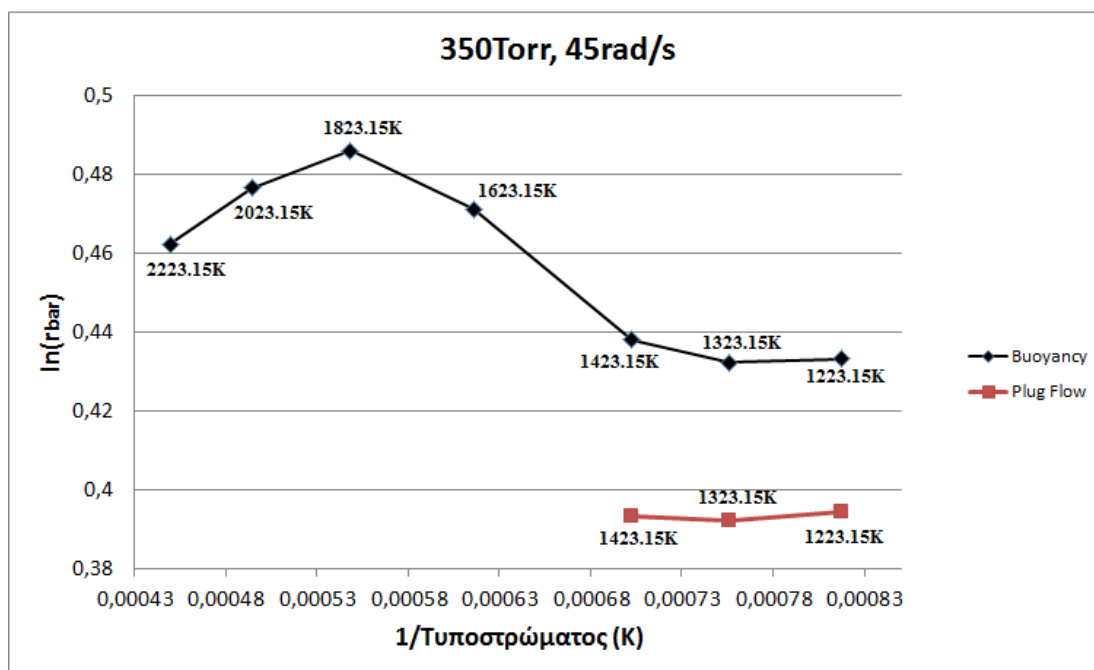
Στη συνέχεια για μείωση της θερμοκρασίας του δίσκου κατά 100K (γαλάζια καμπύλη του σχήματος 31) προκύπτει μείωση του φαινομένου της άνωσης άρα και του ρυθμού απόθεσης και προκύπτει ουσιαστικά ένα είδος κοιλότητας όπως φαίνεται και στο σχήμα 33 (για όλο το μήκος του υποστρώματος). Το φαινόμενο αυτό προκαλείται λόγω της σημαντικής εξασθένησης του φαινομένου της άνωσης που με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας εκλείπει.



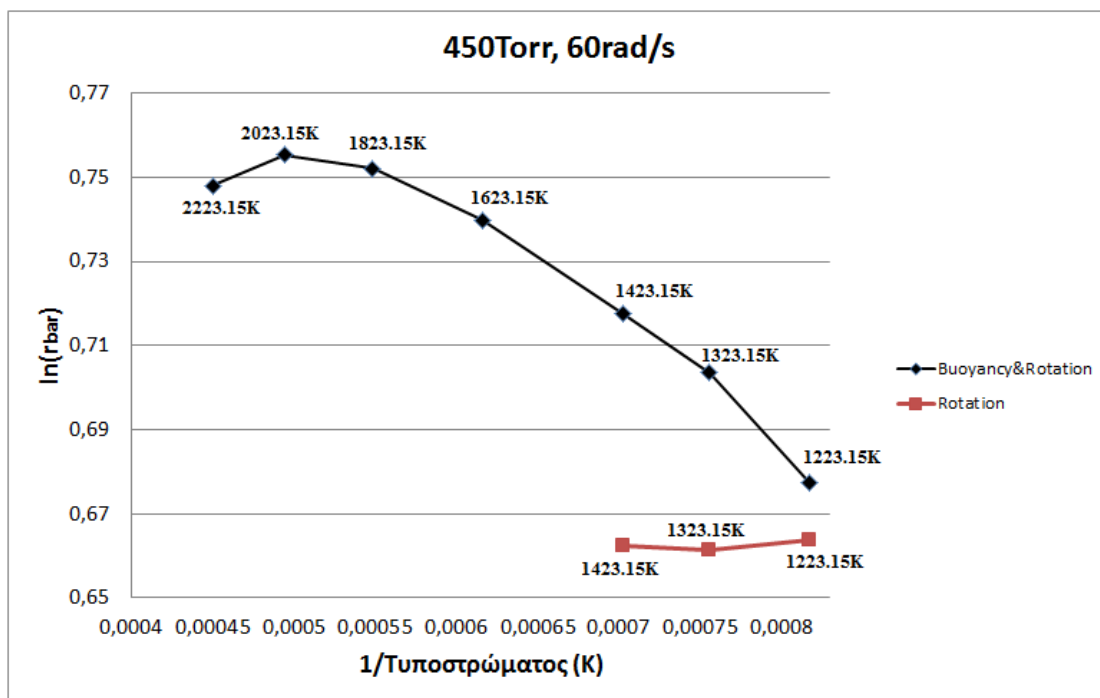
Σχήμα 33: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υποστρώματος για σταθερή γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 60rad/s και πίεση 450Torr σε ροή με ταυτόχρονη επίδραση της άνωσης και της περιστροφής, με θερμοκρασία υποστρώματος 1223K. Απεικόνιση της συνολικής επιφάνειας του υποστρώματος.

4.8. Διαγράμματα Arrhenius της μέσης τιμής του ρυθμού απόθεσης GaN στις περιοχές πολλαπλότητας (P=350Torr, $\omega=45\text{rad/s}$ και P=450Torr, $\omega=60\text{rad/s}$).

Από τις προηγούμενες μελέτες (υποκεφάλαια 4.6 και 4.7) και με περαιτέρω υπολογισμούς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες υποστρώματος (αύξηση θερμοκρασίας υποστρώματος κατά 500, 700 και 900K), προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα Arrhenius (σχήμα 34 και 35) που δείχνουν τη μεταβολή του λογαρίθμου της μέσης τιμής του ρυθμού απόθεσης GaN συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας υποστρώματος. Σημειώνεται ότι, στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται και οι τιμές του λογαρίθμου της μέσης τιμής του ρυθμού απόθεσης για τα πεδία ροής όπου δεν επιδρά η άνωση, στα οποία όπως έχει προαναφερθεί δεν επηρεάζεται σημαντικά ο ρυθμός απόθεσης από την μεταβολή της θερμοκρασίας του υποστρώματος.



Σχήμα 34: Διάγραμμα Arrhenius της μεταβολής του λογαρίθμου της μέσης τιμής του ρυθμού απόθεσης (\bar{r}) συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας υποστρώματος. Περιοχή των 350Torr και 45rad/s. Μαύρη καμπύλη: ροή με επίδραση των ανωστικών δυνάμεων. Κόκκινη καμπύλη: εμβολική ροή.



Σχήμα 35: Διάγραμμα Arrhenius της μεταβολής του λογαρίθμου της μέσης τιμής του ρυθμού απόθεσης (r_{bar}) συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας υποστρώματος. Περιοχή των 450Torr και 60rad/s. Μαύρη καμπύλη: ροή με ταυτόχρονη επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος και των ανωστικών δυνάμεων. Κόκκινη καμπύλη: ροή με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος.

Από τα σχήματα 34 και 35 προκύπτει ότι, στην περίπτωση όπου δεν εμφανίζεται άνωση (εμβολική ροή και ροή με επίδραση της περιστροφής), ο ρυθμός παραμένει σχεδόν σταθερός κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας, οπότε προκύπτει το συμπέρασμα ότι τη διεργασία ελέγχει η διάχυση σε αυτές τις περιπτώσεις. Στις ίδιες όμως συνθήκες λειτουργίας για τις δύο περιοχές μελέτης ($P=350\text{Torr}$, $\omega=45\text{rad/s}$ και $P=450\text{Torr}$, $\omega=60\text{rad/s}$), στις περιπτώσεις όπου επιδρούν οι δυνάμεις άνωσης (μαύρα σημεία στα σχήματα 34 και 35), εμφανίζεται αύξηση του ρυθμού απόθεσης GaN με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος, δηλαδή τη διεργασία ελέγχει ο ρυθμός των αντιδράσεων. Οπότε προκύπτει ότι, στις περιοχές πολλαπλότητας του πεδίου ροής, είναι δυνατόν να προκύψουν συστήματα περιορισμένα είτε από τη διάχυση είτε από το ρυθμό των αντιδράσεων, κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα στις ίδιες συνθήκες. Αξίζει να σημειωθεί ότι, όπως φαίνεται στα σχήματα 34 και 35 σε περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος (πάνω από 2023.15K), στις περιπτώσεις όπου επιδρά η άνωση, εμφανίζεται μείωση του ρυθμού απόθεσης για αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος, από τα διαγράμματα Arrhenius φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος σε πεδίο ροής όπου επιδρούν οι

ανωστικές δυνάμεις οδηγεί σε σημαντική αύξηση του ρυθμού απόθεσης GaN ακόμη και όταν η αύξηση της θερμοκρασίας είναι μικρή όπως 100K (ή και μικρότερη).

4.9. Μελέτη δεύτερου μοντέλου χημικών αντιδράσεων (R. P. Parikh, R. A. Adomaitis)^[28]

Η τελευταία μελέτη που πραγματοποιήθηκε για λόγους σύγκρισης ήταν η εφαρμογή ενός πιο λεπτομερούς μοντέλου χημικών αντιδράσεων που έχει αναφερθεί στην παράγραφο 2.2.2, στην οποία έχουν προσδιοριστεί και οι διαφορές του με το πρώτο μοντέλο χημικών αντιδράσεων (§2.2.1). Σημειώνεται ότι, όλα τα αποτελέσματα που αναλύθηκαν στις παραπάνω παραγράφους έχουν προκύψει με τη χρήση του πρώτου μοντέλου χημικών αντιδράσεων (§2.2.1).

Στη μελέτη αυτή το δεύτερο μοντέλο δεν οδήγησε σε σημαντικές διαφορές στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου σε σχέση με το απλοποιημένο μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα δεν εμφανίστηκε επίδραση, σε κανένα από τα είδη των πεδίων ροής, στην ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου, για το λόγο αυτό δεν έχει νόημα να παρουσιαστούν διαγράμματα κατανομής του ρυθμού απόθεσης. Η μόνη και σχεδόν αμελητέα επίδραση αυτού του μοντέλου ήταν στο μέσο ρυθμό απόθεσης σε μερικές από τις περιπτώσεις, οπότε δημιουργείται ο πίνακας 16 που δίνει την μέση τιμή του ρυθμού απόθεσης για κάθε είδος ροής στα δύο μοντέλα χημικών αντιδράσεων. Παρ' όλα αυτά η βασική διαφορά όπως έχει προαναφερθεί και στην παράγραφο 2.2.2 είναι ότι εμφανίζεται παραγωγή αιθανίου. Τέλος, το γεγονός ότι δεν παρουσιάζονται σημαντικές μεταβολές οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επιλογή της χρήσης του απλοποιημένου μοντέλου χημικών αντιδράσεων για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι αποδεκτή.

Πίνακας 16: Μέσες τιμές του ρυθμού απόθεσης GaN κατά μήκος του υποστρώματος για τα διαφορετικά είδη ροής κατά την εφαρμογή των δύο μοντέλων χημικών αντιδράσεων.

Είδος ροής	1^ο μοντέλο^[27] (μm/hr)	2^ο μοντέλο^[28] (μm/hr)
Εμβολική ροή 350Torr, 45rad/s	1.4806	1.4868
Ροή με επίδραση της άνωσης 350Torr, 45rad/s	1.5409	1.5409
Ροή με επίδραση της περιστροφής 450Torr, 60rad/s	1.9378	1.9439
Ροή με ταυτόχρονη επίδραση της περιστροφής και της άνωσης 450Torr, 60rad/s	2.0209	2.0311

5. Συμπεράσματα-Προτάσεις

Η διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό αποτελεί μία από τις διαδεδομένες διεργασίες στη χημική μηχανική και τη βιομηχανία με μεγάλο πλήθος εφαρμογών όπως παραγωγής ημιαγώγιμων υλικών, υλικών μικροηλεκτρονικής (κυκλώματα), υλικών στον τομέα της ενέργειας κ.α. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος της ΧΑΑ όπως έχει ήδη προαναφερθεί είναι ο ρυθμός απόθεσης αυτού στο υπόστρωμα και η ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου. Ακόμη, σημαντικό χαρακτηριστικό της διεργασίας είναι το πεδίο ροής που εμφανίζεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, το οποίο επηρεάζει σημαντικά τη διεργασία και μέχρι σήμερα επικρατεί η επιλογή της λειτουργίας του αντιδραστήρα σε συνθήκες εμβολικής ροής ώστε να αποφεύγονται οι πιθανές δίνες στην κύρια ροή του ρευστού. Η αποφυγή αυτή των δινών οδηγεί σε ελάττωση της επίδρασης των πεδίων ροής στο ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του υμενίου και δημιουργεί ένα σχετικά πιο απλό πεδίο ροής που το καθιστά πιο εύκολα ελέγξιμο κατά τη διάρκεια της παραγωγής.

Τα παραπάνω μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία διερευνώντας έναν βιομηχανικό αντιδραστήρα MOCVD με κύρια λειτουργία τη παραγωγή νιτριδίου του γαλλίου (GaN). Η βασική μελέτη της εργασίας ήταν η διερεύνηση της επίδρασης των διαφορετικών πεδίων ροής, που μπορούν να υφίσταται σε έναν αντιδραστήρα ΧΑΑ, στα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά μίας διεργασίας ΧΑΑ (ρυθμό απόθεσης GaN και ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου), μέσω της εφαρμογής μοντέλων χημικών αντιδράσεων. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης λειτουργίας, της θερμοκρασίας του υποστρώματος και της μαζικής παροχής εισόδου στο ρυθμό απόθεσης του τελικού προϊόντος και στην ομοιομορφία του υμενίου. Ακόμη, έγινε μελέτη ενός δεύτερου πιο λεπτομερούς μοντέλου χημικών αντιδράσεων ώστε να γίνει σύγκριση και επαλήθευση του ρυθμού απόθεσης με το πρώτο.

Η μελέτη των παραπάνω φαινομένων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση εμπορικών λογισμικών υπολογιστικής ρευστομηχανικής φαινομένων μεταφοράς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό ANSYS Fluent 13.0 επαυξημένο με πηγαίους κώδικες σε C/C++.

Από τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας προκύπτει ότι η ΧΑΑ μπορεί να λειτουργήσει σε ένα μεγάλο πλήθος συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας, ταχύτητας της κύριας ροής του ρευστού και μαζικής παροχής εισόδου. Ανάλογα με τις συνθήκες

αυτές προκύπτουν διαφορετικά είδη ροής, η εμβολική ροή, η ροή με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος, η ροή με επίδραση των ανωστικών δυνάμεων και συνδυασμός αυτών (ταυτόχρονη επίδραση δύο φαινομένων).

Με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας προέκυψε ότι η εμβολική ροή και η ροή με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος έχουν το ίδιο αποτέλεσμα όσον αφορά την ομοιομορφία του υμενίου, με μία μικρή μείωση αυτής να εμφανίζεται στην ροή με επίδραση της περιστροφής. Αντιθέτως, στην περίπτωση της ροής με επίδραση των ανωστικών δυνάμεων η διεργασία οδηγεί σε ανομοιόμορφο υμένιο τελικού προϊόντος GaN, ομοίως συμβαίνει και στην περίπτωση όπου συνυπάρχουν η επίδραση της άνωσης και της περιστροφής του υποστρώματος. Η ανομοιομορφία που προκαλείται λόγω της επίδρασης της άνωσης είναι αποτέλεσμα της ανομοιόμορφης αύξησης του ρυθμού απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος σε σχέση με τα είδη ροής όπου δεν λαμβάνουν χώρα ανωστικές δυνάμεις. Οπότε προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι ανωστικές δυνάμεις αυξάνουν τον ρυθμό απόθεσης και το πάχος του παραγόμενου υμενίου εις βάρος της ομοιομορφίας αυτού, για το λόγω αυτό δεν είναι αποδεκτές στις βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής υμενίου GaN. Επιπροσθέτως, προέκυψε το συμπέρασμα ότι, η αύξηση του ρυθμού περιστροφής του υποστρώματος και η αύξηση της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα για οποιοδήποτε είδος ροής οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού απόθεσης GaN και δεν επηρεάζει την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου. Σημαντικό είναι ότι, με βάση αυτό το συμπέρασμα σε μία βιομηχανική εφαρμογή μπορεί πραγματοποιηθεί αύξηση της παραγωγικότητας μέσω μιας απλής αλλαγής στις συνθήκες του αντιδραστήρα (πίεση και ταχύτητα περιστροφής υποστρώματος).

Όσον αφορά την μεταβολή της μαζικής παροχής εισόδου των φερόντων αερίων και της πρόδρομης ουσίας TMG (τριμέθυλο-γαλλίου), η αύξηση αυτής οδηγεί σε μικρή μείωση του ρυθμού απόθεσης GaN κατά μήκος του υποστρώματος χωρίς να επηρεάζει την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου. Οπότε σε μία βιομηχανική παραγωγή μία περαιτέρω αύξηση της μαζικής παροχής με σκοπό την αύξηση της παραγωγικότητας, θα οδηγούσε στις περισσότερες περιπτώσεις στο αντίθετο αποτέλεσμα (μείωση του ρυθμού απόθεσης).

Ακόμη, η μεταβολή της θερμοκρασίας του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργία του αντιδραστήρα, το ρυθμό απόθεσης και την ομοιομορφία του υμενίου όταν στο πεδίο ροής αυτού υφίσταται επίδραση από τις ανωστικές δυνάμεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι, στην περίπτωση όπου δεν υφίσταται επίδραση από τις

ανωστικές δυνάμεις, τότε μία σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία ανωστικών δυνάμεων, κάτι που θα οδηγήσει στα προαναφερθέντα αποτελέσματα όσον αφορά το παραγόμενο υμένιο (αύξηση ανομοιομορφίας). Παρ' όλα αυτά μία μεταβολή της θερμοκρασίας του υποστρώματος κατά 100K (όπως πραγματοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία) δεν επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό απόθεσης GaN (παρουσιάζει μία σχεδόν αμελητέα αύξηση για αύξηση της θερμοκρασίας) και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου στην περίπτωση της εμβολικής ροής και της ροής με επίδραση της περιστροφής του υποστρώματος (συστήματα περιορισμένα από τη διάχυση).

Τέλος, από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι, σε πεδίο ροής όπου υφίσταται άνωση η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού απόθεσης (συστήματα περιορισμένα από το ρυθμό των αντιδράσεων) χωρίς να επηρεάζει την ομοιομορφία του υμενίου (ουσιαστικά δεν εμφανίζεται μεταβολή της ήδη υπάρχουσας μορφολογίας), ενώ η μείωση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε μερικές περιπτώσεις σε αύξηση του ρυθμού απόθεσης κοντά στο κέντρο του υποστρώματος και μείωση στο υπόλοιπο μήκος του. Οπότε προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει την διεργασία της ΧΑΑ θετικά, μέσω της ενεργοποίησης των ογκομετρικών αντιδράσεων και των αντιδράσεων επιφάνειας, όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα Arrhenius που έχουν αναφερθεί παραπάνω. Όμως σε μεγάλες μεταβολές της θερμοκρασίας το σύστημα επηρεάζεται αρνητικά, δηλαδή υφίσταται μείωση του ρυθμού απόθεσης για αύξηση της θερμοκρασίας.

Η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι μία σχετικά μη δαπανηρή διαδικασία, αλλά συνήθως δύσκολη και ριψοκίνδυνη επιλογή λόγω του ότι, μπορεί να ενεργοποιηθούν φαινόμενα διάσπασης του τελικού προϊόντος που θα επηρεάσουν την παραγωγικότητα της διεργασίας. Όμως αν η μεταβολή αυτή πραγματοποιηθεί σε χαμηλά επίπεδα με ταυτόχρονο έλεγχο της διεργασίας θα οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού απόθεσης GaN χωρίς σημαντική επίδραση στη μορφολογία του παραγόμενου υμενίου.

Τέλος, οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα συνοψίζονται στα εξής:

1. Πειραματική επαλήθευση των αποτελεσμάτων στο σύστημα του αντιδραστήρα E300GaN Veeco Turbodisc.

2. Περαιτέρω υπολογισμοί με σκοπό τη χαρτογράφηση του ρυθμού απόθεσης και της ομοιομορφίας του παραγόμενου υμενίου στις περιοχές πολλαπλότητας του χώρου λύσεων.
3. Συγκριτική μελέτη όλων των δυνατών υλοποιήσεων (μεταβολή συνθηκών λειτουργίας) για την επιλογή της λειτουργίας του αντιδραστήρα στην περιοχή με το βέλτιστο ρυθμό απόθεσης GaN και τη βέλτιστη δυνατή ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου.

6. Βιβλιογραφία

- [1] Kuech T. F., "Metal Organic Vapor Phase Epitaxy Chemical Kinetics." Handbook of Crystal Growth (2015): 869-907.
- [2] Ohring M., "Materials Science of Thin Films 2nd ed." Elsevier (2006).
- [3] <https://www.memsnets.org/mems/processes/deposition.html>
- [4] Γάκης Γ.Π, "Υπολογιστική μελέτη πολλαπλότητας χώρου λύσεων σε αντιδραστήρα περιστρεφόμενου υποστρώματος για απόθεση υμενίων από ατμό." Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ (2015).
- [5] Pierson H. O. "Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications." (1999).
- [6] Χειμαριός Ν., "Προσομοίωση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων και συστημική ανάλυση διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό." Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ (2012).
- [7] Komiyama H., Shimogaki Y., and Egashira Y., "Chemical reaction engineering in the design of CVD reactors." Chemical Engineering Science 54 (1999): 1941-1957.
- [8] Pedersen H., and Elliott S. D., "Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry." Theoretical Chemistry Accounts 133.5 (2014).
- [9] Jensen K. F., "Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications." San Diego : Academic Press, San Diego, (1993).
- [10] Choy K. L., "Chemical vapour deposition of coatings." Progress in Materials Science 48 (2003): 57-170.
- [11] Koronaki E. D., Boudouvis A. G., Kevrekidis I. G., "Enabling stability analysis of tubular reactor models using PDE/PDAE integrators." Computers & Chemical Engineering 27 (2003): 951-964.
- [12] Kumar M. S., Ramasamy P., Kumar J., "Structural studies on synthesised gallium nitride." Journal of Crystal Growth 211 (2000): 184-188.
- [13] GaN Power Devices Market by Technology (Semiconductor Materials, Transistor Application Technologies), Wafer (Wafer Processes, Wafer Size, and Design Configuration), Device (Power Discrete, Power ICS), Products, Application & Geography - Global Forecast to 2022,

<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/gallium-nitride-wafer-market-93870461.html>

- [14] Liu L., Edgar J. H., "Substrates for gallium nitride epitaxy." *Materials Science and Engineering: Reports* 37 (2002): 61-127.
- [15] Gakis G.P., Koronaki E.D., Boudouvis A.G., "Numerical investigation of multiple stationary and time-periodic flow regimes in vertical rotating disk CVD reactors." *Journal of Crystal Growth* 432 (2015): 152-159.
- [16] Meyappan M., "Computational Modelling in Semiconductor Processing. Artech House." (1995).
- [17] Cheimarios N., Koronaki E. D., Boudouvis A. G., "Illuminating nonlinear dependence of film deposition rate in a CVD reactor on operating conditions." *Chemical Engineering Journal* 181 (2012): 516-523.
- [18] Deen W. M., "Analysis of transport phenomena." Oxford University Press, New York, (1998).
- [19] Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., "Transport Phenomena", 2nd Edition, John Wiley & Sons (2002).
- [20] Atkins P. W. "Physical Chemistry." Oxford University Press (1999).
- [21] Xenidou T. C., Boudouvis A. G., Markatos N. C., Vahlas C., "An experimental and computational analysis of a MOCVD process for the growth of Al films using DMEAA." *Surface and Coatings Technology* 201 (2007): 8868-8872.
- [22] Xenidou T. C., Prud'homme N, Vahlas C., Boudouvis A. G., "Reaction and transport interplay in Al MOCVD investigated through experiments and computational fluid dynamic analysis." *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010): D633-D641.
- [23] Cheimarios N., Kokkoris G., Boudouvis A. G., "Multiscale modeling in chemical vapor deposition processes: Coupling reactor scale with feature scale computations." *Chemical Engineering Science* 65 (2010): 5018-5028.
- [24] Versteeg, H. K., Malalasekera W., "An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method." Pearson Education (2007).
- [25] Xiu-Tian Y., Yongdong X., "Chemical vapour deposition: an integrated engineering design for advanced materials." Springer Science & Business Media (2010).

- [26] Jensen K. F., et al., "Gas phase chemistry and transport phenomena in MOCVD reactors." Semiconductor Conferences. International Society for Optics and Photonics (1987).
- [27] Theodoropoulos C., Mountziaris T. J., Moffat H. K., Han J., "Design of gas inlets for the growth of gallium nitride by metalorganic vapor phase epitaxy." Journal of Crystal Growth 217 (2000): 65-81.
- [28] Parikh R. P., Adomaitis R. A., "An overview of gallium nitride growth chemistry and its effect on reactor design: Application to a planetary radial-flow CVD system." Journal of Crystal Growth 286 (2006): 259-278.
- [29] Fluent, Ansys. "12.0 Theory Guide." Ansys Inc 5 (2009).
- [30] Fluent, Ansys. "12.0 UDF Manual." Ansys Inc (2009).
- [31] Mitrovic B., Gurary A., Kadinski L., "On the flow stability in vertical rotating disc MOCVD reactors under a wide range of process parameters." Journal of Crystal Growth 287 (2006): 656-663.
- [32] 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." Journal of Crystal Growth 303 (2007): 323-329.
- [33] Kaluza N., et al., "MOVPE GaN growth: determination of activation energy using in-situ reflectometry." Journal of Crystal Growth 272.1 (2004): 100-105.
- [34] Biber C. R., Wang C. A., Motakef S., "Flow regime map and deposition rate uniformity in vertical rotating-disk OMVPE reactors." Journal of Crystal Growth 123 (1992): 545-554.

7. Παράρτημα

DEFINE_EXECUTE_AT_EXIT (Writing)

```
#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,11));
    }
    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)
}
fclose(Point);
}

```

DEFINE_PROFILE

```
#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);
}
```

DEFINE_INIT

```
#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,11));
    }
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)
}
}
fclose(Point);
}

```

DEFINE_VR_RATE

```
#include "udf.h"
DEFINE_VR_RATE(gas_phase_reac_rate,c,t,r,mw,yi,rate,rr)
{
double ci, prod, redusedmass;
int i;
if (STREQ(r->name, "reaction-5"))
{
prod=1.;
for(i=0; i<r->n_reactants; i++)
{
ci=C_R(c,t)*yi[r->reactant[i]]/mw[r->reactant[i]];
prod *=pow(ci, r->exp_reactant[i]);
redusedmass +=1./mw[r->reactant[i]];
}

*rate=M_PI*pow((0.5*(5.470+2.92)),2.)*pow(10.,-20.)*
pow(8.*1.38064852*pow(10.,-23.)*C_T(c,t)/(M_PI*(1./redusedmass)),0.5)*prod;

*rr=*rate;
}
if (STREQ(r->name, "reaction-6"))
{
prod=1.;
for(i=0; i<r->n_reactants; i++)
{
ci=C_R(c,t)/mw[r->reactant[i]];
prod *=pow(ci, r->exp_reactant[i]);
redusedmass +=1./mw[r->reactant[i]];
}

*rate=M_PI*pow((0.5*(5.387)),5.)*pow(10.,-50.)*pow(8.*1.38064852*pow(10.,-
23.)*C_T(c,t)/(M_PI*(1./redusedmass)),0.5)*prod;

*rr=*rate;
}
}
```

DEFINE_SR_RATE

```
#include "udf.h"
DEFINE_SR_RATE(surface_rate,f,t,r,mw,yi,rr)
{
  Thread *t0=t->t0;
  cell_t c0 = F_C0(f,t);

  double game3nh3=yi[4];
  double game=yi[5];
  double game3=yi[6];          /* mass fractions */
  double game2=yi[7];
  double game2nh2=yi[8];
  double game2nh2x3=yi[9];

  double T_w = F_T(f,t);
  double rho_w = C_R(c0,t0)*C_T(c0,t0)/T_w;

  game3nh3 *=rho_w/mw[4];
  game *=rho_w/mw[5];
  game3 *=rho_w/mw[6];          /*converting to molar concentrations */
  game2 *=rho_w/mw[7];
  game2nh2 *=rho_w/mw[8];
  game2nh2x3 *=rho_w/mw[9];

  /*converting to partial pressure */
  game3nh3 *=UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w;
  game *=UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w;
  game3 *=UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w;
  game2 *=UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w;
  game2nh2 *=UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w;
  game2nh2x3 *=UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w;

  /*Reaction rates in kmoles/m2 s*/

  if (STREQ(r->name, "reaction-7"))

    *rr= game3*1e-3/(pow((2*M_PI*mw[6]*1e-6*
UNIVERSAL_GAS_CONSTANT *T_w),0.5));

  else if (STREQ(r->name, "reaction-8"))

    *rr= game2*1e-3/(pow((2*M_PI*mw[7]*1e-6*
UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w),0.5));

  else if (STREQ(r->name, "reaction-9"))

    *rr= game*1e-3/(pow((2*M_PI*mw[5]*1e-6*
UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w),0.5));
```

```

else if (STREQ(r->name, "reaction-10"))

    *rr=game3*1e-3/(pow((2*M_PI*mw[6]*1e-6*
UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w),0.5))+
        game2*1e-3/(pow((2*M_PI*mw[7]*1e-6*
UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w),0.5))+
        game*1e-3/(pow((2*M_PI*mw[5]*1e-6*
UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w),0.5));

else if (STREQ(r->name, "reaction-11"))

    *rr= game3nh3*1e-3/(pow((2*M_PI*mw[4]*1e-6*
UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w),0.5));

else if (STREQ(r->name, "reaction-12"))

    *rr= game2nh2*1e-3/(pow((2*M_PI*mw[8]*1e-6*
UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w),0.5));

else if (STREQ(r->name, "reaction-13"))

    *rr= game2nh2x3*1e-3/(pow((2*M_PI*mw[9]*1e-6*
UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T_w),0.5));

}

```