



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία
του ΓΕΩΡΓΙΟΥ Μ. ΨΑΡΕΛΛΗ

ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΑΠΟ ΑΤΜΟ ΑΠΟ
ΤΗΝ ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΕΝΩΣΗ DMEAA: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ
ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

Επιβλέπων Καθηγητής
ΑΝΔΡΕΑΣ Γ. ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ

Αθήνα

Φεβρουάριος 2017

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία, αν και το επιστέγασμα των προπτυχιακών μου σπουδών στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, δεν μπορεί να θεωρηθεί έργο αποκλειστικά ενός ατόμου. Πράγματι, υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που στάθηκαν αρωγοί στην ολοκλήρωσή της και τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω ακολούθως.

Καταρχάς οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, Κύριο Ανδρέα Μπουντουβή. Τον ευχαριστώ για την ευκαιρία να ασχοληθώ με το εν λόγω θέμα, και να συνεργαστώ με την ερευνητική του ομάδα. Ακόμη, τον ευχαριστώ για τις πολυτιμότες οδηγίες, κατευθυντήριες συμβουλές και γνώσεις, και για το ενδιαφέρον του όχι μόνο για την υλοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά για τη συνολική μου ακαδημαϊκή σταδιοδρομία. Πέραν τούτων, υπήρξε καταλυτικός παράγοντας για την καλλιέργεια της ερευνητικής νοοτροπίας και ωριμότητας, κάτι που με οδήγησε σε εσωτερικές ζυμώσεις για τη μετέπειτα ακαδημαϊκή μου πορεία.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρα. Ι. Αβιζιώτη για την αδιάκοπη και ακούραστη υποστήριξη που μου παρείχε. Οι συζητήσεις μας σε θέματα Χημικής Απόθεσης από Ατμό, στο σύστημα του DMEAA και στην Υπολογιστική Μηχανική με βοήθησαν να κατανοήσω καλύτερα τη φύση του προβλήματος. Εκτός της ερευνητικής του εμπειρίας, η προθυμία και η μεταδοτικότητα του συνεισέφεραν ώστε η διαδικασία της έρευνας, να προχωράει ευχάριστα και παραγωγικά. Πρέπει να αναφερθεί, ακόμη, πως τον ευχαριστώ για την παροχή των πειραματικών δεδομένων, χρήση των οποίων έγινε στην παρούσα εργασία.

Επιπροσθέτως, δε θα μπορούσα να παραλείψω την Δρα. Ε. Κορωνάκη, η οποία παρείχε πολύτιμες συμβουλές και κατευθύνσεις σε θέματα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής και προσομοίωσης. Οι συζητήσεις μαζί της, μου έδωσαν την ευκαιρία να δω το πρόβλημα από μια ώριμη ερευνητική σκοπιά και να ωφεληθώ από τις στοχευμένες παρατηρήσεις της.

Θα ήθελα, ακόμη, να ευχαριστήσω τους φίλους μου που με στήριζαν καθημερινά καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Τους ευχαριστώ γιατί δεν έπαψαν να πιστεύουν στις δυνατότητές μου, να με εμπυχώνουν και να βρίσκονται εκεί, όχι μόνο στις ευχάριστες στιγμές αλλά και στις δύσκολες. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τον πατέρα μου Μάρκο και τη μητέρα μου Έλλη που μου έχουν δώσει τα εφόδια για να φτάσω έως εδώ.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή Στη Χημική Απόθεση Από Ατμό.....	1
Περιγραφή Διεργασίας.....	1
Εφαρμογές.....	2
Πλεονεκτήματα Και Περιορισμοί.....	6
Πλεονεκτήματα.....	6
Περιορισμοί.....	7
Φαινόμενα Κατά Τη Χημική Απόθεση Από Ατμό.....	8
Φυσικά Φαινόμενα.....	8
Χημικά Φαινόμενα.....	10
Ανταγωνιστικά Φαινόμενα Κατά Τη Χημική Απόθεση Από Ατμό.....	12
Εφαρμογή της ΧΑΑ για την Απόθεση Αλουμινίου.....	15
Εφαρμογές.....	15
Πρόδρομες Ενώσεις.....	15
Κεφάλαιο 2: Προσομοίωση της ΧΑΑ.....	17
Μαθηματικό Μοντέλο.....	17
Επιλυόμενες Εξισώσεις.....	19
Μέθοδος Πεπερασμένων Όγκων – Διακριτοποίηση εξισώσεων.....	23
Κεφάλαιο 3: Πειραματικά Δεδομένα.....	26
Περιγραφή Αντιδραστήρα.....	26
Παράμετροι Πειραμάτων.....	27
Πειραματικά Αποτελέσματα.....	27
Επεξεργασία Πειραματικών Αποτελεσμάτων – Διάγραμμα Arrhenius.....	29
Σχολιασμός.....	30
Κεφάλαιο 4: Μηχανισμοί Χημείας Και Κινητικής.....	31
Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	31
Προτεινόμενος Μηχανισμός.....	32
Α) Αντιδράσεις Αέριας Φάσης.....	32
Β) Επιφανειακές Αντιδράσεις.....	34
Κεφάλαιο 5: Διακριτοποίηση Υπολογιστικού Χωρίου και Συνοριακές Συνθήκες.....	39

Υπολογιστικό Χωρίο.....	39
Συνοριακές Συνθήκες.....	40
Χημικά Είδη - Φυσικοχημικές Ιδιότητες.....	42
Μέθοδος Επίλυσης.....	44
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα Υπολογισμών.....	45
Θερμοκρασία, Ταχύτητα, Πίεση.....	45
Ρυθμός Απόθεσης – Διάγραμμα Arrhenius.....	47
Ρυθμός Απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος.....	51
Αντιδράσεις Αέριας Φάσης.....	53
Επιφανειακή Κάλυψη από Χημικά Είδη.....	57
Ρυθμοί Επιφανειακών Αντιδράσεων.....	59
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα.....	63
Βιβλιογραφία.....	64

Περίληψη

Η Χημική Απόθεση από Ατμό –ΧΑΑ (Chemical Vapor Deposition – CVD) αποτελεί μια καθιερωμένη διεργασία για την παραγωγή λεπτών υμενίων αρκετών μετάλλων, πολλών αμετάλλων, όπως ο άνθρακας και το πυρίτιο, καθώς και μεγάλου αριθμού ενώσεων και συμπλόκων. Η διεργασία αυτή βρίσκει αρκετές εφαρμογές στον τομέα της μικροηλεκτρονικής, στη νανοτεχνολογία και σε προηγμένα υλικά. Επειδή οι παραπάνω εφαρμογές απαιτούν λεπτά υμένια με αυστηρά προκαθορισμένες ιδιότητες, είναι απαραίτητη η γνώση και ο έλεγχος των φαινομένων κατά τη παραγωγή τους, όπως τα φαινόμενα μεταφοράς και οι χημικές δράσεις εντός του αντιδραστήρα. Όσον αφορά στους μηχανισμούς χημείας μιας διεργασίας ΧΑΑ, αυτοί εμπλέκουν αντιδράσεις, τόσο στην αέρια φάση, όσο και επιφανειακές, αλλά και αρκετά ενδιάμεσα στάδια με καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η αναλυτική μελέτη των μηχανισμών χημείας και κινητικής για τη βελτιστοποίηση μιας διεργασίας ΧΑΑ και τον έλεγχο των ιδιοτήτων των παραγόμενων υμενίων.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση του μηχανισμού χημείας και κινητικής της Χημικής Απόθεσης Αλουμινίου από Ατμό από την πρόδρομη ένωση δι-μέθυλ-αίθυλ-αμίδιο του υδριδίου του αλουμινίου (dimethylethylamine alane – DMEAA). Στα πλαίσια αυτής της διερεύνησης, προτείνεται ένα σύστημα δώδεκα χημικών αντιδράσεων, εκ των οποίων τρεις πραγματοποιούνται στην αέρια φάση και οι υπόλοιπες στην επιφάνεια του υποστρώματος. Σε σχέση με προηγούμενες μελέτες του χημικού μηχανισμού του εν λόγω συστήματος, ο προτεινόμενος μηχανισμός εμφανίζει δύο κύρια νέα σημεία. Το πρώτο είναι η εισαγωγή αντιδράσεων ολιγομερισμού στην αέρια φάση, οι οποίες προκαλούν την κατανάλωση του υδριδίου του αλουμινίου -ενός σημαντικού ενδιαμέσου- σε υψηλές θερμοκρασίες, μειώνοντας έτσι τον ρυθμό απόθεσης. Το δεύτερο είναι η εισαγωγή σταδιακών και αντιστρεπτών βημάτων αφυδρογόνωσης του υδριδίου του αλουμινίου στην επιφάνεια του υποστρώματος, τα οποία συνάδουν με κβαντοχημικές μελέτες που έχουν γίνει για το ίδιο σύστημα. Ο χημικός μηχανισμός και η κινητική που προτείνεται, εισάγεται στο εμπορικό πακέτο Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής ANSYS/Fluent, με σκοπό την πλήρη

προσομοίωση της διεργασίας ΧΑΑ. Έπειτα, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με υπάρχοντα πειραματικά αποτελέσματα για το ίδιο σύστημα.

Τα πειραματικά και τα υπολογιστικά αποτελέσματα παρουσιάζουν ικανοποιητική συμφωνία. Ο προτεινόμενος μηχανισμός χημείας καταφέρνει να προβλέψει την απότομη μείωση του ρυθμού απόθεσης στις υψηλές θερμοκρασίες, το μέγιστο του ρυθμού απόθεσης και τις θερμοκρασιακές περιοχές των ελεγχόντων σταδίων (reaction limited regime – diffusion limited regime). Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται το διάγραμμα Arrhenius, διαγράμματα ρυθμού απόθεσης και επιφανειακής κάλυψης κατά μήκος του υποστρώματος καθώς και κατανομές θερμοκρασίας, πίεσης, ταχύτητας και συγκεντρώσεων.

Abstract

Diploma Thesis, by G.M. Psarellis

**“Chemical Vapor Deposition of Aluminum from the precursor DMEAA:
Investigation of chemistry mechanisms and kinetics”**

Chemical Vapor Deposition is a ubiquitous process applied for the fabrication of thin solid films of most metals, many nonmetals, like carbon and silicon and a large number of compounds. This process has many applications in the fields of microelectronics, nanotechnology and advanced materials. As these applications require thin solid films with very specific properties, it is necessary to understand and control the phenomena during their fabrication, i.e. the transport phenomena and the chemical reactions inside the reactor. Regarding the chemistry mechanism of a CVD process, it involves numerous gas phase and surface reactions and many important intermediate reaction steps. It is, thus, necessary to thoroughly investigate the chemistry mechanism and kinetics in order to optimize a CVD process and effectively control the properties of the manufactured films.

The objective of the present diploma thesis is the investigation of the chemistry mechanism and kinetics of the Chemical Vapor Deposition of Aluminum from the precursor dimethyl-ethyl-amine alane (DMEAA). Within this investigation, a system of twelve reactions is proposed, three of which occur in the gas phase, and the rest on the surface of the substrate. In comparison with previous works regarding the chemical mechanism of Al-CVD from DMEAA, the novelty of the proposed mechanism stands in two main points. Firstly, gas phase oligomerization reactions are introduced, which contribute to the depletion of alane, a crucial intermediate for aluminum deposition, causing a steep decrease of the deposition rate at high temperatures. Secondly, gradual and reversible dehydrogenation steps are introduced as surface reactions, based on quantum-chemical studies on the same system. The chemical mechanism and the kinetics proposed are introduced in the commercial Computational Fluid Dynamics software ANSYS/Fluent, in order to simulate the CVD process. The computational

results are compared with already existing experimental measurements for the same CVD system.

Experimental and computational data show satisfactory agreement. The proposed chemistry mechanism and kinetics successfully predict the abrupt drop of the deposition rate at high temperatures, the maximum deposition rate and the different temperature regimes of the reactor (reaction limited regime – diffusion limited regime). The results are demonstrated through an Arrhenius plot, deposition rates and surface coverages along the wafer, and temperature, pressure and velocity contours.

Λέξεις-κλειδιά (Keywords): Χημική Απόθεση από Ατμό, Χημική Κινητική, Υπολογιστική Ρευστοδυναμική, ANSYS/Fluent, Αλουμίνιο, Υδρίδιο του Αλουμινίου, DMEAA, Διάγραμμα Arrhenius.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή Στη Χημική Απόθεση Από Ατμό

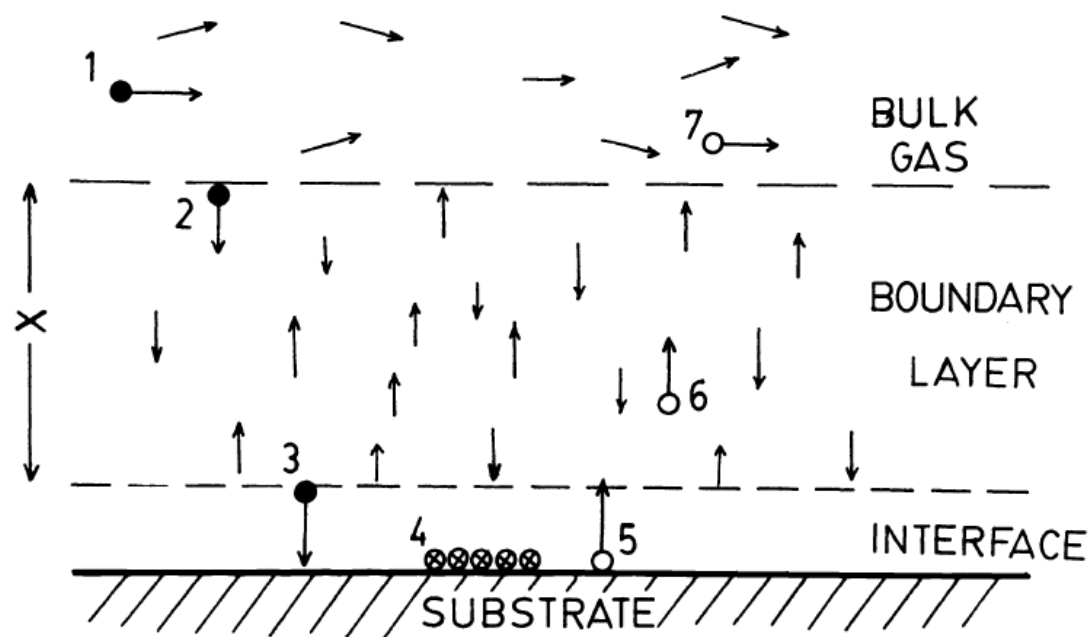
Περιγραφή Διεργασίας

Η Χημική Απόθεση από Ατμό – ΧΑΑ (Chemical Vapor Deposition – CVD) είναι η απόθεση ενός στερεού υμενίου σε μια θερμή επιφάνεια μέσω χημικών αντιδράσεων στην αέρια φάση και στην επιφάνεια. Ανήκει στις διεργασίες μεταφοράς ατμού που είναι ατομιστικής φύσεως, δηλαδή τα προς απόθεση χημικά είδη είναι άτομα ή μόρια ή συνδυασμός αυτών (Pierson, 1999). Ανταγωνιστική (ή και συμπληρωματική σε μερικές περιπτώσεις) τεχνική είναι η Φυσική Απόθεση από Ατμό – ΦΑΑ (Physical Vapor Deposition – PVD) (Pierson, 1999, Xu and Yan, 2010). Η ειδοποιός διαφορά της ΧΑΑ με της λοιπές τεχνικές απόθεσης, όπως η ΦΑΑ, η εξάτμιση ή η ιοντοβολή έγκειται στη συμβολή της χημικής αντίδρασης στην όλη διεργασία (Xu and Yan, 2010).

Κατά τη ΧΑΑ λαμβάνουν χώρα διάφορα φυσικά και χημικά φαινόμενα, τα οποία συνοπτικά είναι (Spear, 1982):

- 1) Μεταφορά μάζας της πρόδρομης ένωσης που βρίσκεται στην αέρια φάση, κοντά σε ένα θερμό υπόστρωμα.
- 2) Διάχυση των αντιδρώντων χημικών ειδών μέσω του οριακού στρώματος στο υπόστρωμα/Ομογενείς αντιδράσεις αέριας φάσης για το σχηματισμό ενδιάμεσων χημικών ειδών.
- 3) Προσρόφηση των χημικών ειδών (πρόδρομης ουσίας ή ενδιάμεσων) στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- 4) Επιφανειακή διάχυση, επιφανειακές αντιδράσεις, ενσωμάτωση ατόμων στον αναπτυσσόμενο κρύσταλλο για το σχηματισμό υμενίου και σχηματισμός των παραπροϊόντων.
- 5) Εκρόφηση των παραπροϊόντων στον κύριο όγκο του αερίου.
- 6) Απομάκρυνση των αέριων παραπροϊόντων από το υπόστρωμα.
- 7) Απομάκρυνση παραπροϊόντων και λοιπών χημικών ειδών που δεν αντέδρασαν εκτός του αντιδραστήρα.

Τα προαναφερθέντα στάδια απεικονίζονται με την αντίστοιχη αρίθμηση στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 1: Στάδια κατά τη ΧΑΑ (Spear, 1982).

Υπάρχουν αρκετές διαφοροποιήσεις της ΧΑΑ που αντανακλούν το εύρος των εφαρμογών και προϊόντων. Η διεργασία μπορεί να γίνει σε αντιδραστήρα ψυχρών τοιχωμάτων (cold wall reactor) ή θερμών τοιχωμάτων (hot wall reactor). Στην πρώτη κατηγορία το υπόστρωμα θερμαίνεται εντός του αντιδραστήρα. Λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του κύριου όγκου του αντιδραστήρα και της επιφάνειας απόθεσης, υφίστανται μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές μέσα στον αντιδραστήρα, οι οποίες αποτρέπουν τη διάσπαση της πρόδρομης ένωσης στην αέρια φάση και εξασφαλίζουν την κατανάλωσή της κοντά στην επιφάνεια. Αντίθετα, στους αντιδραστήρες θερμών τοιχωμάτων, η κατανομή της θερμοκρασίας μέσα στον αντιδραστήρα είναι περισσότερο ομοιογενής. Η θερμότητα όμως που παρέχεται στην αέρια φάση δύναται να οδηγήσει σε ομογενείς αντιδράσεις και διασπάσεις της πρόδρομης ένωσης πριν αυτή φτάσει στην επιφάνεια απόθεσης ή ακόμα και στο σχηματισμό πούδρας, λόγω της ομογενούς πυρήνωσης. Οι αντιδραστήρες θερμών τοιχωμάτων χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα όπου απαιτούνται υψηλές αποδόσεις, λόγω του εκτεταμένου θερμαινόμενου όγκου που περιλαμβάνουν.

Σε ότι αφορά στην πίεση, η ΧΑΑ μπορεί να πραγματοποιείται σε πιέσεις υψηλού κενού (ultra-high vacuum – UHV-CVD), σε χαμηλές πιέσεις της κλίμακας των 1-50 Torr (LPCVD) και σε πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική (APCVD). Η ΧΑΑ σε χαμηλές πιέσεις έχει μειωμένη επίδραση στη συμπεριφορά των μορίων της πρόδρομης ένωσης σε σχέση με τις άλλες δύο διεργασίες, όπου το υψηλό κενό ή η υψηλή πίεση οδηγούν στην εκτεταμένη εκρόφηση από την επιφάνεια και στον υψηλό ρυθμό διάσπασης της πρόδρομης ένωσης στην αέρια φάση. Επιπροσθέτως, η ΧΑΑ μπορεί να υποβοηθείται από πλάσμα, ιόντα, φωτόνια, laser, θερμό νήμα ή καύση εντός του αντιδραστήρα ως δευτερεύουσες πηγές ενέργειας για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων. Εάν η πρόδρομη ένωση είναι οργανομεταλλική, γίνεται λόγος για MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) ενώ εάν πρόκειται συγκεκριμένα για επιταξιακή απόθεση και όχι πολυκρυσταλλική ή άμορφη, γίνεται λόγος για MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy – Park and Sudarshan, 2001).

Εφαρμογές

Η ΧΑΑ είναι μια διεργασία με πολλές δυνατότητες, ικανή για την παραγωγή επικαλύψεων, κόνεων, ινών και μονολιθικών συστατικών. Ακόμη, μέσω της ΧΑΑ μπορούν να παραχθούν τα περισσότερα μέταλλα, αρκετά αμέταλλα όπως άνθρακας και πυρίτιο, καθώς και μεγάλος αριθμός ενώσεων όπως καρβίδια, νιτρίδια, οξειδία, μεσομεταλλικές ενώσεις και πολλές άλλες (Pierson, 1999). Μέχρι στιγμής, έχουν αποθεθεί μέσω ΧΑΑ περίπου το 70% των στοιχείων του περιοδικού πίνακα (βλ. Εικόνα 2), είτε σε στοιχειακή μορφή είτε σε μορφή ένωσης (πιο σύνηθες) (Xu and Yan, 2010).

Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι απαραίτητη στη βιομηχανία ημιαγωγών, ηλεκτρονικών, οπτο-ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και στην επικάλυψη εργαλείων για την πρόσδοση συγκεκριμένων αντιδιαβρωτικών ή οπτικών ιδιοτήτων ή αυξημένης αντοχής (Pierson, 1999). Η αγορά εταιρειών τεχνολογίας ΧΑΑ ανήλθε στα 18 δισεκατομμύρια δολάρια το 2014 ενώ προβλέπεται αύξηση της τάξης του 7.1% εντός πενταετίας. Οι βιομηχανίες που χρησιμοποιούν τεχνολογία ΧΑΑ μπορούν να χωριστούν σε έξι μεγάλες κατηγορίες: μικροηλεκτρονικές εφαρμογές, εργαλεία κοπής, βιομηχανικές και ενεργειακές εφαρμογές, ιατρικές εφαρμογές και εξοπλισμός και λοιπές (<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/vapor-deposition.asp>).

PERIODIC TABLE

1 H 1.008																		2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.179	
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.948	
19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.70	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.30	
55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 La 138.9	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.966	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)	
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac 227.0																

LANTHANIDES	57 La 138.9	58 Ce 140.115	59 Pr 140.1	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.2	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.96
ACTINIDES	89 Ac 227.0	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np 237.0	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (259)	103 Lr (257)

Εικόνα 2: Ο Περιοδικός Πίνακας, όπου σκιαγραφημένα παρουσιάζονται τα στοιχεία που έχουν αποθεθεί με ΧΑΑ (Xu and Yan, 2010).

Ακολούθως αναφέρονται ορισμένες εφαρμογές τεχνολογίας αιχμής των προϊόντων ΧΑΑ ανά κατηγορία (Xu and Yan, 2010):

Α) Βιομηχανία Τηλεπικοινωνιών

- Σύνθετες κρυσταλλικές ετερο-δομές SiGe ή ενώσεων ημιαγωγών (π.χ. AlGaAs) για εφαρμογές υψηλής συχνότητας (1-100GHz).
- Οξειδίο του πυριτίου (SiO₂) υψηλής καθαρότητας για οπτικές ίνες.

Β) Οπτο-ηλεκτρονικά

- Υψηλής φωτεινότητας μπλε και πράσινα LED κατασκευασμένα από κράματα νιτριδίων της ομάδας III (πχ. InGaN) . Τα LED εκπομπής μπλε, κόκκινου και πράσινου φωτός μπορούν να συνδυαστούν για την παραγωγή οποιουδήποτε ορατού χρώματος και αναμένεται να αντικαταστήσουν τις υπόλοιπες πηγές τεχνητού φωτός.

Γ) Μικρο-ηλεκτρο-μηχανολογικά συστήματα (MEMS)

- Μικρά και «έξυπνα» μικρό-εξαρτήματα μεγέθους από 50 έως 200μm.

Δ) Νανοτεχνολογία

- Αρκετά νανοϋλικά και νανοσυσκευές που παρασκευάστηκαν κυρίως για λειτουργικές εφαρμογές, όπως νανοκόνεις, νανοσύρματα, νανοζώνες, νανοσωλήνες και νανοσπείρες.

Ε) Επικαλύψεις

- Αδαμαντοειδείς επικαλύψεις (Diamond like coatings – DLC).
- Επίστρωση καρβιδίου του πυριτίου σε σύνθετα με βάση τον άνθρακα για προστασία από τη διάβρωση.
- Πυρίμαχες μεταλλικές επικαλύψεις, όπως από ρήνιο ή ιρίδιο (Re/Ir) για αντίσταση στην οξείδωση και αδιαπερατότητα σε αέρια σε υπερ-υψηλές θερμοκρασίες.
- Σκληρές επικαλύψεις (TiN, B₄C, TiC και Ti-Si-C-N) για αντίσταση στη φθορά σε εργαλεία κοπής.
- Επικαλύψεις για προστασία από τη διάβρωση σε κινητήρες.
- Καθρέφτες, όπως από SiC.

ΣΤ) Υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών (πχ YBa₂Cu₃O_{7-x} και Bi-Sr-Ca-Cu-O)

Ζ) Υψηλής Καθαρότητας bulk υλικά: ZnS, ZnSe, CdS, CdTe, SiC, Si₃N₄, B₄C, GaAs, Rh, W.

Η) Πυρίμαχα σύνθετα

- Υψηλής απόδοσης κεραμικές ίνες SCS –SiC και μονής ίνας B .
- Σύνθετα Άνθρακα/Άνθρακα για εφαρμογή σε συστήματα τριβής και υπερ-υψηλής θερμοκρασίας, όπως τα συστήματα πέδησης των αεροσκαφών.
- Σύνθετα Άνθρακα/Καρβιδίου του Πυριτίου για μέρη συστήματος θερμικής προστασίας διαστημικών αεροσκαφών.
- Σύνθετα Πυριτίου-Άνθρακα/Καρβιδίου του Πυριτίου για μέρη μεγάλου χρόνου ζωής και υψηλού λόγου ώθησης προς βάρος σε μηχανές αεροσκαφών, καθώς επίσης και ως πρώτο τοίχωμα σε αντιδραστήρες πυρηνικής σχάσης.
- Σύνθετα Άνθρακα/Άνθρακα-Καρβιδίου για αντίσταση στην αποφλοίωση.

Πλεονεκτήματα Και Περιορισμοί

Η τεχνική της Χημικής Απόθεσης από Ατμό παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των ανταγωνιστικών της τεχνικών, αλλά και μερικούς περιορισμούς. Τα σημαντικότερα σημεία αυτών παρουσιάζονται ακολούθως:

Πλεονεκτήματα

Α) Σχετικά εύκολη και ομοιόμορφη κάλυψη υποστρωμάτων. Η ΧΑΑ παρουσιάζει ικανοποιητική ικανότητα κάλυψης ανομοιόμορφων/ανώμαλων επιφανειών, όπως, λόγου χάρη βαθιών εσοχών, οπών και άλλων τρι-διάστατων σχηματισμών. Αντιθέτως, τέτοιες σύνθετες επιφάνειες, που βρίσκονται παραδείγματος χάρη στα ολοκληρωμένα κυκλώματα αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για τεχνικές όπως η ΦΑΑ, η εξάτμιση ή η ιοντοβολή (περιορισμός γνωστός ως line-of-sight deposition). (Pierson, 1999, Xu and Yan, 2010, Park and Sudarshan, 2001).

Β) Ο ρυθμός απόθεσης είναι σχετικά υψηλός και μπορεί να επιτευχθεί μεγάλο πάχος (σε μερικές περιπτώσεις της τάξης εκατοστών). Συνεπώς, η διαδικασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί οικονομική (Pierson, 1999, Park and Sudarshan, 2001). Εκτός αυτού, με την κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων απόθεσης, ο ρυθμός απόθεσης μπορεί εύκολα να ελεγχθεί (Xu and Yan, 2010).

Γ) Η ΧΑΑ δεν απαιτεί κατά κανόνα υψηλό κενό, οπότε μπορεί να προσαρμοστεί σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες (Pierson, 1999, Xu and Yan, 2010, Park and Sudarshan, 2001).

Δ) Δεν απαιτείται εξωτερική αιτία της στερεοποίησης, όπως κατά την 3D εκτύπωση ή τη στερεολιθογραφία με laser, αλλά αρκεί η χημική αντίδραση (Xu and Yan, 2010).

Ε) Μέσω του ελέγχου διαφόρων παραμέτρων απόθεσης της ΧΑΑ μπορεί να γίνει σχετικά ακριβής έλεγχος της κρυσταλλικής δομής, της στοιχειομετρίας, της μορφολογίας και του προσανατολισμού του αποτιθέμενου υμενίου (Xu and Yan, 2010).

ΣΤ) Η ΧΑΑ μπορεί να παράξει υμένα ικανοποιητικής καθαρότητας, κάτι που είναι επακόλουθο της μεγάλης καθαρότητας των πρόδρομων ενώσεων (Park and Sudarshan, 2001).

Ζ) Ο χημικός δεσμός προκαλεί ισχυρή ένωση υποστρώματος-υμενίου σε ατομικό επίπεδο. Για αυτόν το λόγο, η ΧΑΑ μπορεί να θεωρηθεί μέθοδος ακριβείας στη μικρο-έως και τη νανοκλίμακα (Xu and Yan, 2010). Σε ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η εξάτμιση ή η ιοντοβολή παρατηρείται μικρότερος αριθμός δεσμών στο αποτιθέμενο υμένιο, γεγονός με σημαντικές επιπτώσεις στις ιδιότητές του. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι η βελτιωμένη αγωγιμότητα των υμενίων που έχουν αποτεθεί μέσω ΧΑΑ, λόγω της ύπαρξης περισσότερων δεσμών (Dobkin and Zuraw, 2003).

Περιορισμοί

Α) Η ΧΑΑ δεν είναι συνήθως χρηστική σε θερμοκρασίες υπό των 600°C. Ακόμα και σε περιπτώσεις όπου υμένα αποτίθενται σε χαμηλές θερμοκρασίες ($\approx 200^\circ\text{C}$), απαιτείται η θερμική τους κατεργασία σε θερμοκρασίες άνω των 600°C, ώστε να επιτευχθεί ένας συγκεκριμένος προσανατολισμός της επιφάνειας ή ο σχηματισμός μιας μεταλλικής/διαμεταλλικής φάσης. Η απαίτηση σε θερμότητα, εκτός από κόστος, προκαλεί περιορισμούς στην επιλογή του υποστρώματος, καθώς καθιστά την επιλογή θερμικά ασταθών υποστρωμάτων απαγορευτική (Pierson, 1999). Ακόμα, στην περίπτωση διαφοράς στους συντελεστές θερμικής διαστολής υποστρώματος – υμενίου μπορούν να αναπτυχθούν εσωτερικές τάσεις στο υλικό, κάτι που μπορεί να αποτελέσει αιτία μηχανικής αστάθειας (Park and Sudarshan, 2001).

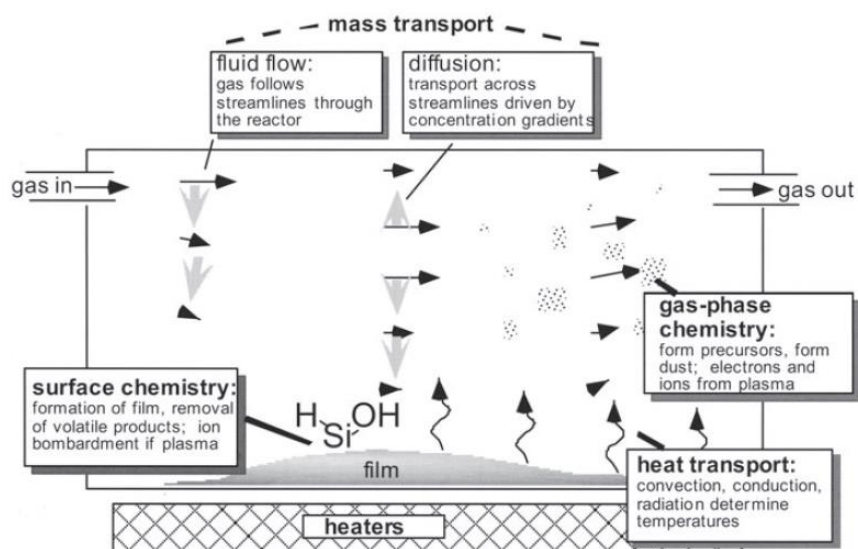
Β) Οι πρόδρομες ενώσεις της ΧΑΑ είναι οργανικές ουσίες οι οποίες κατά κανόνα έχουν μεγάλη τάση ατμών. Οι εν λόγω ουσίες είναι συνήθως επικίνδυνες και συγκεκριμένα εξαιρετικά διαβρωτικές, εύφλεκτες, εκρηκτικές ή τοξικές. Πέραν των πρόδρομων ουσιών, και τα παραπροϊόντα της διεργασίας είναι πολλές φορές επικίνδυνα κάτι που μεταφράζεται ως επιπλέον κόστος για την όλη διεργασία. Ακόμη, οι πρόδρομες χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη ΧΑΑ παρουσιάζουν υψηλό κόστος ως πρώτες ύλες (Pierson, 1999, Xu and Yan, 2010, Park and Sudarshan, 2001).

Γ) Η ΧΑΑ αποτελεί μια ιδιαίτερα σύνθετη διεργασία, καθώς σε αυτή λαμβάνουν χώρα αρκετές χημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν αρκετά χημικά ενδιάμεσα, τα

οποία είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια. Ως αποτέλεσμα, ένα σύστημα ΧΑΑ απαιτεί πολλές δοκιμαστικές λειτουργίες για την επίτευξη των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας, ειδικά εάν στόχος είναι η μονοκρυσταλλική ανάπτυξη. Ακόμη, ο χειρισμός και ο έλεγχος της διεργασίας απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή και εμπειρία (Xu and Yan, 2010, Dobkin and Zuraw, 2003).

Φαινόμενα Κατά Τη Χημική Απόθεση Από Ατμό

Όπως αναφέρθηκε συνοπτικά και σε προηγούμενη ενότητα, κατά τη ΧΑΑ λαμβάνουν χώρα μια σειρά από φαινόμενα, τόσο φυσικά, όσο και χημικά. Σημειώνεται ότι τα φαινόμενα αυτά δε συμβαίνουν απαραίτητως διαδοχικά αλλά πολλές φορές παράλληλα. Συνοπτικά, τα φαινόμενα παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 3: Φυσικά και Χημικά Φαινόμενα κατά τη διάρκεια της ΧΑΑ – φαίνεται ως παράδειγμα η απόθεση πυριτίου.

Φυσικά Φαινόμενα

Α) Εξάτμιση πρόδρομης ένωσης και μεταφορά της εντός του αντιδραστήρα

Οι πρόδρομες χημικές ενώσεις είναι ως επί το πλείστον πτητικές ώστε να μην απαιτούνται εξαιρετικά χαμηλές πιέσεις ή υψηλές θερμοκρασίες για τη μετατροπή τους σε ατμούς. Για την πτητικότητα των ενώσεων αυτών, ισχύει η εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad \{1\}$$

όπου τα (P_0, T_0) , (P, T) αναφέρονται σε ζεύγη πίεσης - θερμοκρασίας διφασικής ισορροπίας υγρού-αερίου, ΔH_{vap} είναι η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Γενικότερα, είναι επιθυμητό η πρόδρομη ένωση να μην έχει πολλούς ομοιοπολικούς δεσμούς στο μόριό της και να μη σχηματίζει κρύσταλλο υψηλής ενέργειας. Ακόμη, είναι σημαντικό να μην υπάρχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός διαμοριακών δεσμών. Τέλος, ιδιαίτερα στην περίπτωση οργανομεταλλικών ενώσεων, προτιμούνται μικροί υποκαταστάτες, όπως το μεθύλιο (Dobkin and Zuraw, 2003).

Η πρόδρομη ένωση στη μορφή ατμών μεταφέρεται εντός του αντιδραστήρα συνήθως με τη βοήθεια ενός φέροντος αερίου. Το εν λόγω φέρον αέριο πρέπει να είναι χημικά αδρανές, όπως το άζωτο, το αργό ή το ήλιο.

B) Φαινόμενα Μεταφοράς στην αέρια φάση

Έπειτα από την εξάτμιση της πρόδρομης ουσίας, είναι απαραίτητη η μεταφορά της πρόδρομης ουσίας στο υπόστρωμα. Για το στάδιο αυτό καθοριστικό ρόλο διαδραματίζουν τα φαινόμενα μεταφοράς στην αέρια φάση, τα οποία καθορίζονται από τις βαθμίδες συγκέντρωσης των χημικών ειδών, τη βαθμίδα θερμοκρασίας και τη βαθμίδα ταχύτητας. Μεγάλη σημασία σε μια διεργασία ΧΑΑ έχουν τα διαφορετικά είδη διάχυσης, αναλόγως με την περιοχή εντός του αντιδραστήρα. Πράγματι, διακρίνονται οι περιπτώσεις της διάχυσης συνεχούς μέσου, της διάχυσης τύπου Knudsen και της μεταβατικής διάχυσης, ή της διάχυσης οριακού στρώματος. Η διάχυση τύπου Knudsen λαμβάνει χώρα όταν το υπόστρωμα παρουσιάζει πόρους με διάμετρο συγκρίσιμη με τη μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων στην αέρια κατάσταση (Xu and Yan, 2010).

Όπως έχει αναφερθεί, σε μια διεργασία ΧΑΑ το υπόστρωμα βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία για να γίνεται δυνατή η πραγματοποίηση χημικών δράσεων στην επιφάνειά του. Ανάμεσα στο υπόστρωμα και στο υπερκείμενο αέριο υπάρχει βαθμίδα θερμοκρασίας, που προκαλεί μεταφορά θερμότητας μέσω συναγωγής, η οποία, όμως δεν ακολουθεί πάντα τον ίδιο μηχανισμό: σε χαμηλές θερμοκρασίες η συναγωγή είναι εξαναγκασμένη ενώ σε υψηλές, υπερισχύουν οι δυνάμεις της άνωσης και η συναγωγή

είναι φυσική (Dobkin and Zuraw, 2003). Σημειώνεται πως συναγωγή προς το αέριο λαμβάνει χώρα και από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα, η θερμοκρασία των οποίων θεωρείται είτε ίση με αυτήν του περιβάλλοντος (cold wall reactor) είτε απλά σταθερή (hot wall reactor).

Χημικά Φαινόμενα

Όπως υποδηλώνει και η ονομασία της διεργασίας, σε αυτήν είναι εγγενείς οι χημικές δράσεις. Οι εν λόγω χημικές δράσεις μπορούν να συμβαίνουν είτε στην αέρια φάση (ομογενείς), είτε στην επιφάνεια του υποστρώματος (ετερογενείς –επιφανειακές).

A) Αντιδράσεις στην Αέρια φάση

Χημικές δράσεις στην αέρια φάση μπορούν να είναι είτε τα διάφορα στάδια διάσπασης της πρόδρομης ένωσης είτε διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις. Η διάσπαση της πρόδρομης ένωσης είναι ένα από τα βασικά στάδια της ΧΑΑ και μπορεί να αποτελείται από μια ή περισσότερες χημικές αντιδράσεις. Παραδείγματος χάρη, ο Kleijn (2000) πρότεινε για τη διάσπαση του σιλανίου (SiH_4) ένα σύστημα 26 αντιδράσεων αέριας φάσης. Ακόμη, οι παράπλευρες αντιδράσεις που δε συνεισφέρουν στην απόθεση οδηγούν στην κατανάλωση της πρόδρομης ένωσης και δρουν ως μια αιτία ανεπιθύμητης μείωσης του ρυθμού απόθεσης. Η μελέτη των ενδιάμεσων της αέριας φάσης είναι σημαντική καθώς διαφορετικά ενδιάμεσα οδηγούν το σύστημα των επιφανειακών αντιδράσεων σε διαφορετική συμπεριφορά (Xu and Yan, 2010).

Οι αντιδράσεις αέριας φάσης ακολουθούν συνήθως κινητικές τύπου Arrhenius (Dobkin and Zuraw, 2003):

$$R = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \prod_i C_i^n, \quad \{2\}$$

όπου R ο ρυθμός της αντίδρασης, A ο προεκθετικός παράγοντας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία, C_i η συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού i και n ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού i στην στοιχειώδη αντίδραση.

B) Επιφανειακές Αντιδράσεις

Οι επιφανειακές χημικές δράσεις κατά τη ΧΑΑ περιλαμβάνουν την προσρόφηση των αντιδρώντων χημικών ειδών, τις επιφανειακές αντιδράσεις διάσπασής τους, τη μετανάστευσή τους στην επιφάνεια, την ενσωμάτωσή τους στον υπό ανάπτυξη κρύσταλλο και την εκρόφηση των παραπροϊόντων (Xu and Yan, 2010). Σημειώνεται, πως η κινητικότητα των χημικών ειδών εξαρτάται από το είδος της επιφάνειας. Λόγου χάρη στα μέταλλα και στους ημιαγωγούς, όπου οι χημικοί δεσμοί δεν είναι προσανατολισμένοι, παρουσιάζεται υψηλή επιφανειακή κινητικότητα, ενώ σε διηλεκτρικά υλικά, η κινητικότητα είναι περιορισμένη (Dobkin and Zuraw, 2003). Τα φαινόμενα αυτά είναι δύσκολο να διαχωριστούν και να μελετηθούν ξεχωριστά κατά τη διάρκεια μιας ΧΑΑ, γι' αυτό αντιμετωπίζονται ενιαία με βάση τη θεωρία του Langmuir. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, τα χημικά είδη που προσροφούνται σε μια επιφάνεια, όπως αυτή του υποστρώματος, καταλαμβάνουν ορισμένες ενεργές θέσεις ώστε να συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις. Ο πεπερασμένος αριθμός των ενεργών θέσεων στο υπόστρωμα, σημαίνει πως ισχύουν σχέσεις παρεμπόδισης μεταξύ των διάφορων χημικών ειδών (Xu and Yan, 2010).

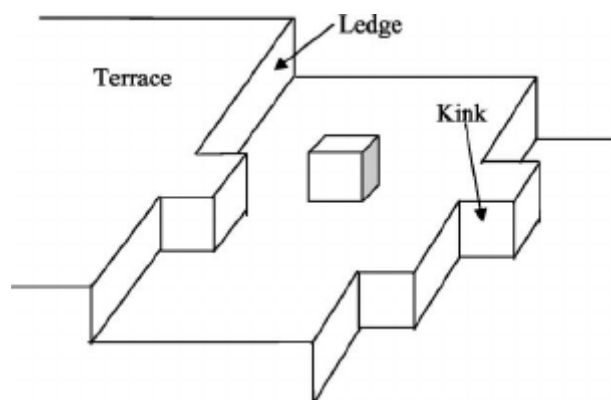
Η κατάλληλη κινητική έκφραση για τέτοιου είδους χημικές δράσεις είναι η κινητική Langmuir- Hinshelwood (Dobkin and Zuraw, 2003):

$$R = \frac{k \prod_i k_i \theta_i}{1 + \sum_j k_j \theta_j}, \quad \{3\}$$

όπου η μεταβλητή θ εκφράζει το κλάσμα των κατειλημμένων θέσεων από κάποιο συστατικό προς το συνολικό αριθμό των θέσεων και λαμβάνει τιμές μεταξύ του 0 και του 1. Η μεταβλητή i αντιπροσωπεύει τα αντιδρώντα χημικά είδη, ενώ η j το σύνολο των χημικών ειδών της επιφάνειας. Οι σταθερές k , k_i , k_j είναι σταθερές ταχύτητας τύπου Arrhenius. Σημειώνεται πως η έκφραση {3} είναι ενδεικτική κινητικής Langmuir- Hinshelwood, καθώς η έκφρασή της κινητικής εξαρτάται και από τη στερεοχημεία των μορίων.

Αξίζει να σημειωθεί πως, το παραπάνω μοντέλο, όντας μακροσκοπικό, έχει ως παραδοχή πως η εκάστοτε χημική δράση γίνεται με την ίδια ευκολία (ή έχει την ίδια ενέργεια ενεργοποίησης) σε κάθε θέση του υποστρώματος (Xu and Yan, 2010). Η

παραδοχή αυτή δεν ανταποκρίνεται πλήρως στην πραγματικότητα, καθώς οι θέσεις του υποστρώματος είναι τουλάχιστον τριών ειδών σύμφωνα με το μοντέλο TLK (Terrace, Ledge and Kink), διάκριση η οποία γίνεται γεωμετρικά και ενεργειακά (Park T.S. Sudarshan, 2001).



Εικόνα 4: Μοντέλο TLK (Vairagar, 2006).

Ωστόσο, σε μια μακροσκοπική κινητική μελέτη της ΧΑΑ είναι αδύνατη η ενσωμάτωση των θεωρήσεων της TLK, οπότε συνήθως ακολουθείται η παραδοχή της επίπεδης επιφάνειας (terrace) και των ισότροπων επιφανειακών θέσεων.

Γενικότερα, η κινητική μελέτη μιας διεργασίας ΧΑΑ παρουσιάζει αρκετά προβλήματα εξαιτίας της πολυπλοκότητας της διεργασίας απόθεσης. Η πολυπλοκότητα αυτή έγκειται όχι μόνο στα διάφορα στάδια της διεργασίας, αλλά και στις μεγάλες βαθμίδες συγκέντρωσης και θερμοκρασίας, τις γεωμετρικές διαμορφώσεις εντός του αντιδραστήρα, τα προφίλ ροής των αερίων και τις ζώνες αντίδρασης. Συνεπώς, πολλές φορές τα κινητικά δεδομένα παρουσιάζουν εξάρτηση από τον πειραματικό αντιδραστήρα. Πέραν τούτων, ο ρυθμός απόθεσης επηρεάζεται αρκετά και από το είδος του υποστρώματος, καθώς αυτό καθορίζει το είδος της πυρήνωσης και της κρυσταλλικής ανάπτυξης (Park T.S. Sudarshan, 2001).

Ανταγωνιστικά Φαινόμενα Κατά Τη Χημική Απόθεση Από Ατμό

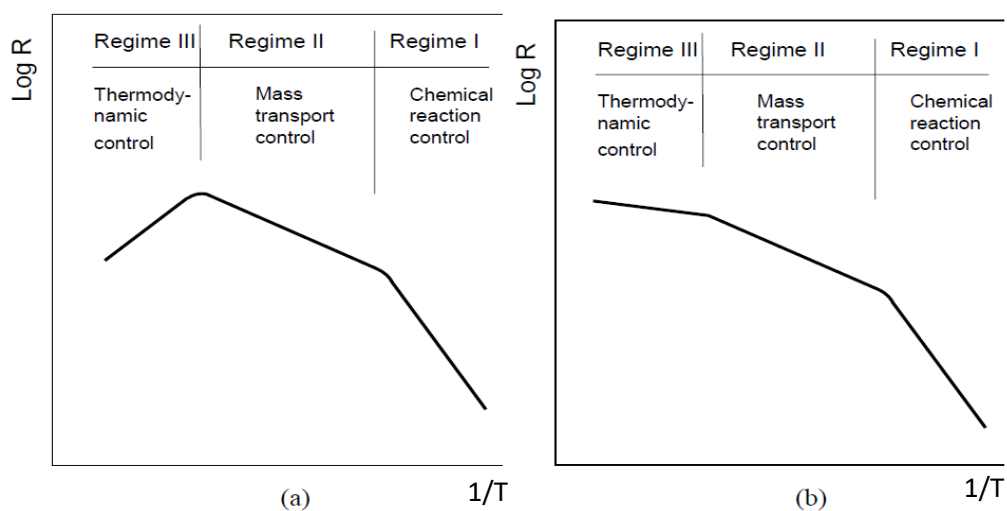
Κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας ΧΑΑ ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται είτε από τα φαινόμενα μεταφοράς είτε από την κινητική των επιφανειακών αντιδράσεων (Pierson, 1999, Xu and Yan, 2010, Park and Sudarshan, 2001, C.E. Morosanu, 1990).

Όταν ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται από την κινητική των επιφανειακών αντιδράσεων, τότε συνήθως η διεργασία συμβαίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Εξαιτίας των συνθηκών αυτών, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι χαμηλός και υπάρχει περίσσεια αντιδρώντων στην επιφάνεια. Ακόμη, στην περίπτωση αυτή, το οριακό στρώμα είναι λεπτό και οι συντελεστές διάχυσης μεγάλοι (Pierson, 1999, Xu and Yan, 2010).

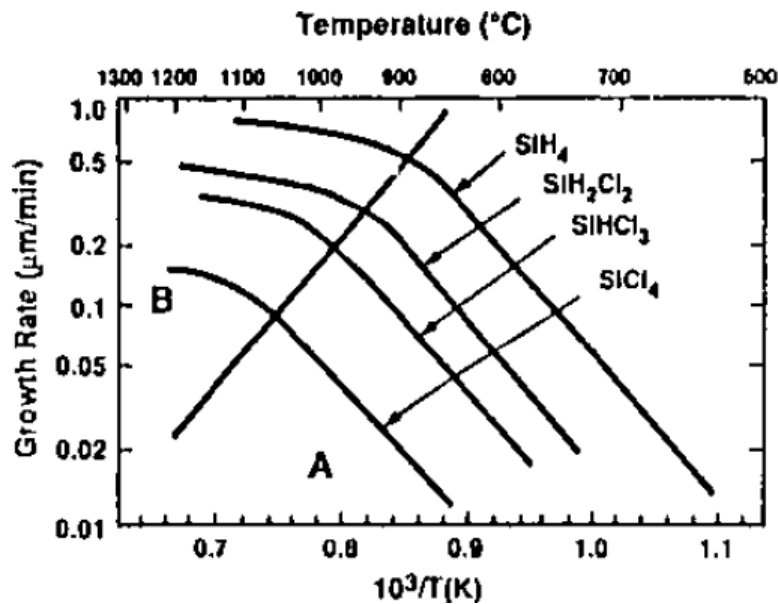
Όταν ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται από τα φαινόμενα μεταφοράς και συγκεκριμένα από τη διάχυση, τότε συνήθως η διεργασία συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Σε αυτήν την περίπτωση, το οριακό στρώμα γίνεται παχύ και η διάχυση προς αυτό (για τα αντιδρώντα είδη) και από αυτό (για τα αέρια παραπροϊόντα επιφανειακών αντιδράσεων) καθορίζει το συνολικό ρυθμό. Ακόμη, λόγω υψηλής θερμοκρασίας, οι χημικές δράσεις γίνονται ταχύτατα καταναλώνοντας τα αντιδρώντα ακαριαία (Pierson, 1999).

Σημειώνεται, πως υπάρχει περίπτωση σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, η θερμοδυναμική να ελέγχει το ρυθμό απόθεσης καθώς πιθανότατα μεταβάλλεται ο μηχανισμός χημείας τόσο στην αέρια φάση όσο και στην επιφάνεια (Xu and Yan, 2010).

Οι διάφορες περιοχές μηχανισμών ελέγχου του ρυθμού παρουσιάζονται συνήθως με τη βοήθεια ενός διαγράμματος Arrhenius, δηλαδή της γραφικής παράστασης του φυσικού λογαρίθμου του ρυθμού απόθεσης ($\text{Log}R$) ως συνάρτηση της αντίστροφης θερμοκρασίας ($1/T$).



Εικόνα 5: Διαγράμματα Arrhenius όπου φαίνονται οι διάφορες περιοχές κυρίαρχων μηχανισμών (a) για εξώθερμες αντιδράσεις, (b) για ενδόθερμες αντιδράσεις (Xu and Yan, 2010).



Εικόνα 6: Διάγραμμα Arrhenius για την απόθεση πυριτίου από διάφορες πρόδρομες ενώσεις. Στην περιοχή A ο ρυθμός ελέγχεται από τη χημική αντίδραση, ενώ στην περιοχή B από τη διάχυση (Pierson, 1999).

Στις εικόνες 5 και 6 φαίνονται διαγράμματα Arrhenius, όπου διακρίνουμε διαφορετικές περιοχές αναλόγως με τους παράγοντες που ελέγχουν το ρυθμό απόθεσης. Στην πρώτη περιοχή, ο ρυθμός αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς υπάρχει ικανοποιητική ροή αντιδρώντων στην επιφάνεια. Στη δεύτερη περιοχή, παρατηρείται μια ανάσχεση του ρυθμού, που οφείλεται στη διάχυση. Ο ρυθμός απόθεσης δεν εξαρτάται πλέον τόσο ισχυρά από τη θερμοκρασία επειδή δεν εξαρτάται τόσο από το ρυθμό της χημικής αντίδρασης, αλλά από το ρυθμό με τον οποίο φθάνουν τα αντιδρώντα στην επιφάνεια. Στην τρίτη περιοχή η θερμοδυναμική διαδραματίζει το κύριο ρόλο, ωστόσο διακρίνονται δύο περιπτώσεις (Εικόνα 5) αναλόγως με το θερμοτονισμό της δράσης: Αν η δράση είναι εξώθερμη, τότε δε λαμβάνει χώρα απόθεση αλλά χημική χάραξη (etching) της επιφάνειας και το πάχος του υμενίου μειώνεται. Αντιθέτως, εάν η δράση είναι ενδόθερμη τότε αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί υπερβολικά τις ομογενείς αντιδράσεις της αέριας φάσης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πούδρας εντός του αντιδραστήρα εις βάρος του υμενίου (Xu and Yan, 2010).

Εφαρμογή της ΧΑΑ για την Απόθεση Αλουμινίου

Εφαρμογές

Τα υμένα από αλουμίνιο παρουσιάζουν σημαντικές επιθυμητές ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και σημαντική αντίσταση στην ηλεκτρομετανάστευση (Xenidou *et al.*, 2007). Αυτές οι εφαρμογές καθιστούν τα υμένα αλουμινίου ιδανικά συστατικά ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Συγκεκριμένα, υμένα αλουμινίου που έχουν κατασκευαστεί μέσω ΧΑΑ μπορούν να χρησιμοποιηθούν βιομηχανικά ως καλώδια, για την κατασκευή συνδέσεων πολλών επιπέδων σε ολοκληρωμένα κυκλώματα μεγάλης κλίμακας (Ultra Large Scale Integrated Circuits – ULSI) (Yun and Rhee 1998, Masu *et al.*, 1994), ως μικρό-επαφές και ηλεκτρικές συνδέσεις (Amazawa *et al.*, 1998). Ακόμη, λεπτά υμένα αλουμινίου παρασκευασμένα μέσω της μεθόδου ΧΑΑ χρησιμοποιούνται για την επιμετάλλωση ηλεκτρονικών συσκευών και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Έχουν το πλεονέκτημα χαμηλής αντίστασης ($\sim 3\mu\Omega\text{ cm}$), εξαιρετικής πρόσφυσης τόσο στο πυρίτιο όσο και στο οξείδιο του πυριτίου, χαμηλής αντίστασης επαφής τύπου p και μεγάλης συγκέντρωσης προσμίξεων πυριτίου τύπου n, εύκολης απόθεσης, εύκολης μορφοποίησης και χημικής χάραξης (etching) μέσω διαλύματος H_3PO_4 . Διαδομένη είναι η απόθεση αλουμινίου σε υποστρώματα πυριτίου, χαλαζία, χάλυβα και GaAs (Morosanu, 1990).

Πρόδρομες Ενώσεις

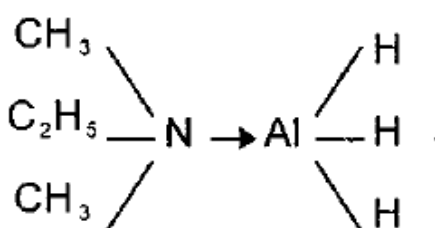
Για την απόθεση υμενίων αλουμινίου πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια πρόδρομη ένωση που περιέχει αλουμίνιο, και η οποία, προφανώς, πρέπει να είναι οργανομεταλλική. Οι ενώσεις που έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής (Sasaoka *et al.*, 1989, Shinzawa *et al.*, 1990, Gladfelter *et al.*, 1989, Simmonds *et al.*, 1993, Han *et al.*, 1994, Beach *et al.*, 1989) είναι οι :

- Τρι-μέθυλ αλουμίνιο (trimethyl aluminium – TMA)
- Τρι-ισοβουτύλιο του αλουμινίου (triisobutyl aluminum – TIBA)
- Διμεθυλ-υδρίδιο του αλουμινίου (dimethyl aluminum hydride – DMAH)
- Τριμεθυλ-αμίνη του υδριδίου του αλουμινίου (trimethylamine alane – TMAA)

- Τριαιθυλ-αμίνη του υδριδίου του αλουμινίου (triethylamine alane – TEAA)
- Διμεθυλ-αίθυλ-αμίδιο του υδριδίου του αλουμινίου (dimethylethylamine alane – DMEAA)

DMEAA

Αρκετοί ερευνητές θεωρούν την ένωση DMEAA καταλληλότερη από τις υπόλοιπες ως πρόδρομη ένωση για την απόθεση υμενίων αλουμινίου μέσω ΧΑΑ. Αυτό οφείλεται, στην ικανοποιητική πτητικότητα του DMEAA σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Yun and Rhee 1998, Yun *et al.*, 1998a). Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του DMEAA, ωστόσο, είναι η απουσία προσμίξεων άνθρακα και οξυγόνου στα παραγόμενα υμένια, όταν αυτό χρησιμοποιείται ως πρόδρομη ένωση. Οι συγκεκριμένες προσμίξεις αποτελούν σημαντικό πρόβλημα για τα υμένια αλουμινίου, καθώς προσμίξεις άνθρακα υποβαθμίζουν τη ποιότητά του ενώ προσμίξεις οξυγόνου προκαλούν σημαντική μείωση αγωγιμότητάς (Aviziotis *et al.*, 2015). Το πλεονέκτημα αυτό του DMEAA οφείλεται στη δομή του μορίου του, όπου το οργανικό μέρος του συνδέεται με ασθενή δοτικό δεσμό με το ανόργανο τμήμα, που είναι το υδρίδιο του αλουμινίου (Yun *et al.*, 1998b), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Το ανόργανο και το οργανικό τμήμα διασπώνται στην αέρια φάση με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση της πιθανότητας επιμόλυνσης του υμενίου με άνθρακα.



Εικόνα 7: Διμέθυλ-αίθυλ-αμίδιο του υδριδίου του αλουμινίου - DMEAA (Yun *et al.*, 1998b).

Κεφάλαιο 2: Προσομοίωση της ΧΑΑ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι εξισώσεις πάνω στις οποίες βασίζεται η προσομοίωση του φυσικοχημικού συστήματος ενός αντιδραστήρα ΧΑΑ. Οι μαθηματικές εξισώσεις που αναφέρονται, επιλύονται με τη βοήθεια του εμπορικού πακέτου Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής ANSYS/Fluent (Έκδοση 13.0).

Μαθηματικό Μοντέλο

Γενική εξίσωσης Μεταφοράς

Η γενική εξίσωση μεταφοράς είναι η εξής:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho f) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} f) = \nabla \cdot D \nabla f + q, \quad \{4\}$$

όπου ως ρ συμβολίζεται η πυκνότητα, f το εκάστοτε μεταφερόμενο μέγεθος, u η ταχύτητα, D ο συντελεστής διάχυσης και q ο όρος πηγής του μεγέθους f . Στην παραπάνω εξίσωση περιλαμβάνονται (κατά σειρά εμφάνισης) όροι για τη χρονική μεταβολή, για τη συναγωγή, για τη διάχυση και για την παραγωγή ή κατανάλωση (Bird *et al.*, 2002). Σημειώνεται πως με έντονη γραφή παρουσιάζονται τα διανυσματικά μεγέθη.

Η ροή του αέριου μίγματος εντός του αντιδραστήρα μπορεί να θεωρηθεί συνεχής, εφόσον ο αριθμός Knudsen είναι συνήθως αρκετά μικρότερος από τη μονάδα ($Kn \ll 1$ – Cheimarios, 2012, Lee *et al.*, 2013, Jansen and Orazem, 1991, Leung *et al.*, 2015) και στρωτή (Cheimarios, 2012, Lee *et al.*, 2013). Σημειώνεται ότι ο αδιάστατος αριθμός Knudsen ορίζεται ως ο λόγος της μέσης ελεύθερης διαδρομής του αερίου προς το χαρακτηριστικό μήκος. Οι θεμελιώδεις εξισώσεις που περιγράφουν καταλλήλως τα φυσικά φαινόμενα είναι οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας (εξίσωση συνέχειας), της ορμής, της ενέργειας και των χημικών ειδών (Bird *et al.*, 2002, Deen, 1998). Σε μόνιμη κατάσταση και σε διανυσματική μορφή, το σύστημα διαμορφώνεται ως εξής (Xenidou *et al.*, 2007, Cheimarios *et al.*, 2010):

Εξίσωση Διατήρησης της Μάζας (Εξίσωση Συνέχειας)

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad \{5\}$$

όπου ρ η πυκνότητα και \mathbf{u} η ταχύτητα του ρευστού. Η εξίσωση αυτή ισχύει τόσο για ασυμπίεστες όσο κι για συμπιεστές ροές.

Εξίσωση Διατήρησης της Ορμής

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot \left[\mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \mu \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] + \rho \mathbf{g}, \quad \{6\}$$

όπου ως P συμβολίζεται η πίεση, μ το δυναμικό ιξώδες, \mathbf{I} ο μοναδιαίος τανυστής και \mathbf{g} η επιτάχυνση της βαρύτητας. Η εξίσωση αυτή ισχύει μόνο για Νευτώνεια ρευστά.

Εξίσωση Διατήρησης της Ενέργειας

$$c_p \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} T) = \nabla \cdot (k \nabla T) - \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i \cdot \frac{\nabla H_i}{M_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{N_g} H_i \gamma_{ik} r_k^g, \quad \{7\}$$

όπου ως c_p συμβολίζεται η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του μίγματος, T η θερμοκρασία, k η θερμική αγωγιμότητα, \mathbf{j}_i ο ρυθμός διάχυσης του χημικού συστατικού i , H_i η ενθαλπία σχηματισμού του χημικού συστατικού i , M_i το μοριακό βάρος του χημικού συστατικού i , N_g το πλήθος των χημικών αντιδράσεων στην αέρια φάση, k το πλήθος των ομογενών αντιδράσεων (που γίνονται στην αέρια φάση), γ_{ik} ο στοιχειομετρικός συντελεστής του χημικού συστατικού i στην αντίδραση k , r_k^g ο ογκομετρικός ρυθμός της ομογενούς αντίδρασης k και N ο συνολικός αριθμός των χημικών συστατικών (Cheimarios, 2012, Aviziotis, 2016).

Εξίσωση Μεταφοράς και Διατήρησης των Χημικών Ειδών

$$\nabla (\rho \omega_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \sum_{k=1}^{N_r} r_k^g, \quad i = 1, \dots, N - 1, \quad \{8\}$$

όπου ως ω_i συμβολίζεται το κλάσμα μάζας του χημικού είδους i . Δεδομένου ότι τα κλάσματα μάζας αθροίζουν στη μονάδα, η παραπάνω εξίσωση αρκεί να επιλυθεί για κάθε χημικό είδος εκτός του φέροντος αερίου (Cheimarios, 2012). Σημειώνεται πως αυτή η επιλογή γίνεται, καθώς το φέρον αέριο είναι το χημικό είδος του συστήματος για το οποίο το σφάλμα κατά την επίλυση έχει τη μικρότερη επίπτωση στη συνολική λύση.

Για την επίλυση του παραπάνω συστήματος εξισώσεων, η πυκνότητα προσδιορίζεται υπό την παραδοχή ιδανικών αερίων:

$$\rho = \frac{P_{op} M_i}{RT} , \quad \{9\}$$

όπου P_{op} η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα ΧΑΑ και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Σημειώνεται, ακόμη, πως το λογισμικό ANSYS/Fluent υπολογίζει τους ρυθμούς διάχυσης j_i μέσω του μοντέλου πλήρους πολυσυστατικής διάχυσης. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, οι ρυθμοί διάχυσης υπολογίζονται με βάση τις εξισώσεις Stephan-Maxwell, Soret, Chapman-Enskog καθώς και εμπειρικών σχέσεων του λογισμικού. Απαιτούμενα δεδομένα για τους υπολογισμούς αυτούς είναι οι παράμετροι Lennard-Jones και τα μοριακά βάρη των διάφορων συστατικών του μίγματος. Σημειώνεται πως η προσέγγιση αυτή είναι έγκυρη όταν ισχύει ο νόμος του Fick, δηλαδή όταν το μίγμα είναι αρκετά αραιό. Για την παραδοχή αυτή, πρέπει $w_i \ll 1$ για κάθε συστατικό του αέριου μίγματος εξαιρουμένου του φέροντος αερίου (Aviziotis, 2016, Fluent Documentation, 2006).

Επιλυόμενες Εξισώσεις

Για προβλήματα 2D, αξονικής συμμετρίας ο υπολογιστικός κώδικας Fluent χρησιμοποιεί τις εξισώσεις διατήρησης της μάζας (εξίσωση συνέχειας), της ορμής, της ενέργειας και των χημικών ειδών σε πολικές συντεταγμένες. Ακόμη, σημειώνεται, πως το πρόβλημα επιλύεται σε μόνιμη κατάσταση (Χειμαριός, 2012).

Εξίσωση Συνέχειας

$$\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho u_r)}{\partial r} + \frac{\rho u_r}{r} = 0 , \quad \{10\}$$

όπου u_x , u_r , r και ρ είναι η αξονική ταχύτητα, η ακτινική ταχύτητα η ακτινική συνιστώσα και η πυκνότητα αντίστοιχα.

Εξίσωση διατήρησης της ορμής κατά την αξονική διεύθυνση (x-διεύθυνση)

$$(r u_x u_r) + \frac{\rho}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_x u_r) = - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ 2r\mu \frac{\partial u_x}{\partial x} \right\} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ r\mu \left[\frac{\partial u_x}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial x} \right] \right\} - \rho g , \quad \{11\}$$

όπου μ το δυναμικό ιξώδες και g η επιτάχυνση της βαρύτητας (κατά την αξονική διεύθυνση).

Εξίσωση διατήρησης της ενέργειας

$$\nabla \cdot [\mathbf{u}(\rho E + p)] = \nabla \cdot \left[k \nabla T - \sum_i h_i \mathbf{j}_i \right], \quad \{12\}$$

όπου \mathbf{u} η ταχύτητα, p η πίεση, k η θερμική αγωγιμότητα, \mathbf{j}_i η ροή εξαιτίας της διάχυσης του χημικού είδους i , T η θερμοκρασία. Η συνολική ενέργεια E και η ενθαλπία h υπολογίζονται από τους παρακάτω τύπους:

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{u^2}{2}, \quad \{13\}$$

$$h = \sum_i w_i h_i, \quad \{14\}$$

$$h_i = \int_{T_{ref}}^T C_{p,i} dT, \quad \{15\}$$

όπου w_i το κλάσμα μάζας του συστατικού i , $C_{p,i}$ η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του συστατικού i και T_{ref} η θερμοκρασία αναφοράς.

Εξίσωση διατήρησης των χημικών ειδών

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} w_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i, \quad \{16\}$$

όπου R_i ο καθαρός ρυθμός παραγωγής του συστατικού i .

Στην εξίσωση της διατήρησης των χημικών ειδών, ο όρος R_i που αντιστοιχεί στον καθαρό ρυθμό παραγωγής του χημικού είδους i , συνδέεται με τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Το ANSYS/Fluent χρησιμοποιεί συγκεκριμένο υπολογιστικό μοντέλο για τις χημικές αντιδράσεις, που αναλύεται στη συνέχεια.

Σύμφωνα με το Fluent, κάθε χημική εξίσωση γράφεται με τη μορφή:

$$\sum_{i=1}^{N_g} g'_{i,r} G_i \xrightleftharpoons{R_r} \sum_{i=1}^{N_g} g''_{i,r} G_i + \sum_{i=1}^{N_s} s''_{i,r} S_i, \quad \{17\}$$

όπου G_i και S_i τα συστατικά σε αέρια και στερεά φάση, N_g , N_s το πλήθος των αντιδράσεων αέριας και επιφάνειας αντιστοίχως και $g_{i,r}$ ο στοιχειομετρικός συντελεστής του αντιδρώντος ενώ $g''_{i,r}$, $s''_{i,r}$ οι αντίστοιχοι των προϊόντων. Ακόμη, με R_r συμβολίζεται ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης. Ο εν λόγω ρυθμός για την r -

αντίδραση, αναλόγως με τη φύση της εκάστοτε αντίδρασης, βρίσκεται από τις εξισώσεις κινητικής, για τις οποίες θα γίνει λόγος στο Κεφάλαιο 4.

Συνεπώς, ο καθαρός μοριακός ρυθμός παραγωγής και κατανάλωσης του κάθε χημικού είδους i δίνεται από τις εξισώσεις:

$$\hat{R}_{i,gas} = \sum_{r=1}^{N_g} (g''_{i,r} - g'_{i,r}) R_r \quad \{18\}$$

$$\hat{R}_{i,solid} = \sum_{r=1}^{N_s} (s''_{i,r} - s'_{i,r}) R_r \quad \{19\}$$

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των συστατικών στο υπόστρωμα προκύπτει από την εξίσωση:

$$\rho_{surf} D_i \frac{\partial w_{i,wall}}{\partial n} - \dot{m}_{dep} w_{i,wall} = M_i \hat{R}_{i,gas} \quad , \quad \{20\}$$

όπου ρ_{surf} η πυκνότητα στην επιφάνεια, \dot{m}_{dep} ο ρυθμός απόθεσης. Το κλάσμα μάζας $w_{i,wall}$ σχετίζεται με τη συγκέντρωση από τη σχέση:

$$[G_i]_{wall} = \frac{\rho_{wall} w_{i,wall}}{M_i} \quad \{21\}$$

Ο καθαρός ρυθμός απόθεσης με βάση τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ως:

$$\dot{m}_{dep} = \sum_{i=1}^{N_s} M_s \hat{R}_{i,s} \quad , \quad \{22\}$$

όπου M_s το μοριακό βάρος του προς απόθεση χημικού είδους.

Σε προβλήματα ΧΑΑ, ο ρυθμός διάχυσης j_i υπολογίζεται από το μοντέλο πολυσυστατικής διάχυσης (Fluent Documentation 2006). Σε πολυσυστατικά μίγματα ο ρυθμός διάχυσης υπολογίζεται με τη βοήθεια των εξισώσεων Stephan-Maxwell οι οποίες για ιδανικά αέρια μπορούν να γραφούν στην εξής μορφή (Fluent Documentation, 2006):

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{f_i f_j}{D_{ij}} \left(\frac{j_j}{\rho_j} - \frac{j_i}{\rho_i} \right) = \nabla f_i - \frac{\nabla T}{T} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{f_i f_j}{D_{ij}} \left(\frac{D_{T,j}}{\rho_j} - \frac{D_{T,i}}{\rho_i} \right) \quad , \quad \{23\}$$

όπου f_i και f_j τα μοριακά κλάσματα των χημικών ειδών i και j , D_{ij} ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης, $D_{T,j}$, $D_{T,i}$ οι συντελεστές θερμικής διάχυσης των χημικών ειδών i,j . Ο όρος j_i μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση, που αποτελεί έκφραση του νόμου του Fick λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση Soret:

$$J_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \rho D_{ij} \nabla w_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad \{24\}$$

Ο συντελεστής D_{ij} υπολογίζεται από την εξίσωση Charman-Enskog:

$$D_{ij} = 0.00188 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right]^{0.5}}{P_{abs} \sigma_{ij}^2 \Omega_D}, \quad \{25\}$$

όπου M_i , M_j είναι τα μοριακά βάρη των χημικών ειδών i,j αντιστοίχως και P_{abs} η απόλυτη πίεση. Το ολοκλήρωμα σύγκρουσης Ω_D (collision integral) είναι μέτρο της αλληλεπίδρασης των μορίων του συστήματος και είναι συνάρτηση της ποσότητας:

$$T_D^* = \frac{T}{\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{ij}} \quad \{26\}$$

Σημειώνεται πως οι παράμετροι $(\varepsilon/k)_i$ και σ_i είναι οι παράμετροι Lennard-Jones για το συστατικό i . Οι δυαδικοί παράμετροι $(\varepsilon/k)_{ij}$ και σ_{ij} υπολογίζονται ως ο γεωμετρικός και αριθμητικός μέσος όρος των επιμέρους παραμέτρων αντίστοιχα.

Ο συντελεστής θερμικής διάχυσης D_T υπολογίζεται από την παρακάτω εμπειρική σχέση:

$$D_{T,i} = -2.59 \cdot 10^{-7} T^{0.659} \left[\frac{M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^N M_i^{0.511} f_i} - w_i \right] \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^N M_i^{0.489} f_i} \right] \quad \{27\}$$

Ακολούθως αναφέρονται οι εξισώσεις υπολογισμού της πυκνότητας, του ιξώδους, της θερμικής αγωγιμότητας και του συντελεστή ειδικής θερμοχωρητικότητας.

Το δυναμικό ιξώδες, ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας και ο συντελεστής ειδικής θερμοχωρητικότητας είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και για τον υπολογισμό τους χρησιμοποιείται η κινητική θεωρία των ιδανικών αερίων. Ο επιλύτης του Fluent χρησιμοποιεί τους παρακάτω τύπους:

Για το δυναμικό ιξώδες:

$$\mu = \sum_i \frac{f_i \mu_i}{\sum_j f_j \varphi_{ij}}, \quad \{28\}$$

όπου μ_i το ιξώδες του χημικού είδους i , και το φ_{ij} υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\varphi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{\frac{1}{20}}} \quad \{29\}$$

Ομοίως υπολογίζεται και ο συντελεστής της θερμικής αγωγιμότητας:

$$k = \sum_i \frac{f_i k_i}{\sum_j f_j \varphi_{ij}}, \quad \{30\}$$

όπου k_i ο συντελεστής της θερμικής αγωγιμότητας του χημικού είδους i .

Η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση υπολογίζεται ως εξής:

$$C_p = \sum_i w_i C_{p,i}, \quad \{31\}$$

όπου $C_{p,i}$ η ειδική θερμοχωρητικότητα του χημικού είδους i και δίνεται από τον τύπο:

$$C_{p,i} = \frac{1}{2} \frac{R}{M_i} (deg_i + 2), \quad \{32\}$$

όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και deg_i οι βαθμοί ελευθερίας (number of modes of energy storage) για το χημικό είδος i .

Τέλος, η πυκνότητα του μίγματος υπολογίζεται από το νόμο των τελείων αερίων για δεδομένη θερμοκρασία και πίεση (Fluent Documentation, 2006, Aviziotis, 2016).

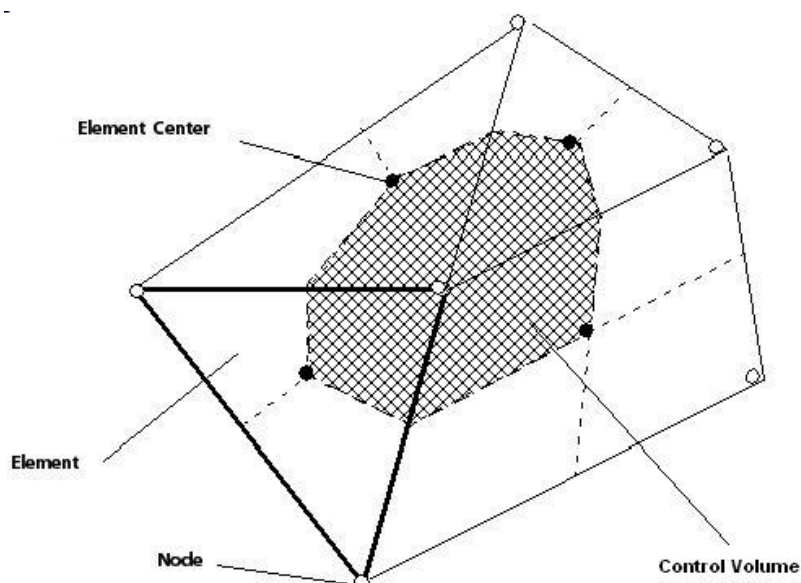
Μέθοδος Πεπερασμένων Όγκων – Διακριτοποίηση εξισώσεων

Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων (Finite Volume Method – FVM) εφαρμόζεται για τον υπολογισμό προσεγγιστικών λύσεων αρκετών προβλημάτων μηχανικής. Χρησιμοποιείται σε προβλήματα, στα οποία, αν και οι εξισώσεις που περιγράφουν το σύστημα και οι συνοριακές συνθήκες είναι διαθέσιμες, οι αναλυτικές λύσεις δεν μπορούν να προσδιοριστούν (Lewis *et al.*, 2004).

Η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρεί πως ο χώρος του προβλήματος αποτελείται από πολύ μικρούς, συνδεδεμένους όγκους και προσφέρει μια τοπική προσεγγιστική λύση στις κυρίαρχες εξισώσεις για κάθε στοιχειώδες «κελί» μετατρέποντας τις σύνθετες μερικές διαφορικές εξισώσεις σε αλγεβρικές, γραμμικές ή μη γραμμικές. Έτσι, η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων διακριτοποιεί το χώρο, ανάγοντας ένα πρόβλημα συνεχούς μέσου με άπειρες άγνωστες μεταβλητές σε ένα σύστημα πεπερασμένων άγνωστων μεταβλητών εντοπισμένων σε συγκεκριμένα σημεία που καλούνται κόμβοι (nodes) (Lewis *et al.*, 2004).

Αναλυτικότερα, η μέθοδος πεπερασμένων όγκων περιλαμβάνει να εξής βήματα:

A) Δημιουργία πλέγματος στο χώρο του προβλήματος. Με αυτόν τον τρόπο ορίζονται τα κελιά (control volume) και οι κόμβοι (nodes). Συγκεκριμένα το λογισμικό ANSYS/Fluent χρησιμοποιεί ταξιθετημένα σχήματα (collocated schemes). Ο όρος collocated αναφέρεται σε πλέγματα στα οποία όλα τα μεγέθη αποθηκεύονται στα κέντρα των υπολογιστικών κελιών (element center) (Fluent Documentation, 2006).



Εικόνα 8: Ορισμός πλέγματος, Κέντρων πλεγμάτων, στοιχειώδων όγκων και κόμβων σύμφωνα με τη μέθοδο Πεπερασμένων Όγκων (Fluent Documentation, 2006).

B) Ολοκλήρωση των διαφορικών εξισώσεων (εξισώσεις {5-8}) σε ένα στοιχειώδη όγκο ΔV ενός στοιχείου P εντός του χώρου του προβλήματος. Στο χώρο του προβλήματος, εάν υποθέσουμε ορθογώνια γεωμετρία, κάθε στοιχείο P περιβάλλεται από τα στοιχεία N,W,E,S. Με την ολοκλήρωση προκύπτει η διακριτοποιημένη μορφή της γενικής εξίσωσης μεταφοράς {4} που έχει τη μορφή:

$$\frac{(\rho f)_P - (\rho f)_P^0}{\Delta t} \Delta V + (\rho \mathbf{u} f - D \frac{\partial f}{\partial x})_e A_e - (\rho \mathbf{u} f - D \frac{\partial f}{\partial x})_w A_w + (\rho \mathbf{v} f - D \frac{\partial f}{\partial y})_n A_n - (\rho \mathbf{v} f - D \frac{\partial f}{\partial y})_s A_s = q_f \Delta V, \quad \{33\}$$

όπου ως A_e, A_w, A_n, A_s είναι τα μέτωπα του στοιχείου P προς τα γειτονικά στοιχεία E,W,N,S αντίστοιχα (Aviziotis, 2015), ενώ υπενθυμίζεται πως με f συμβολίζεται το εκάστοτε μεταφερόμενο μέγεθος. Κατ' αντιστοιχία με τη γενική εξίσωση μεταφοράς διακριτοποίηση μπορεί να γίνει και στις εξισώσεις διατήρησης της μάζας {5} και της ορμής {6}:

$$A_e u_e = A_w u_w, \quad \{34\}$$

$$\alpha_P u_P = \sum_{nb} a_{nb} u_{nb} - \Delta V \left(\frac{dP}{dx} \right)_P, \quad \{35\}$$

όπου α_P, a_{nb} είναι οι συντελεστές διακριτοποίησης. Οι συντελεστές αυτοί είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης, των διαστάσεων του κελιού και του όρου πηγής.

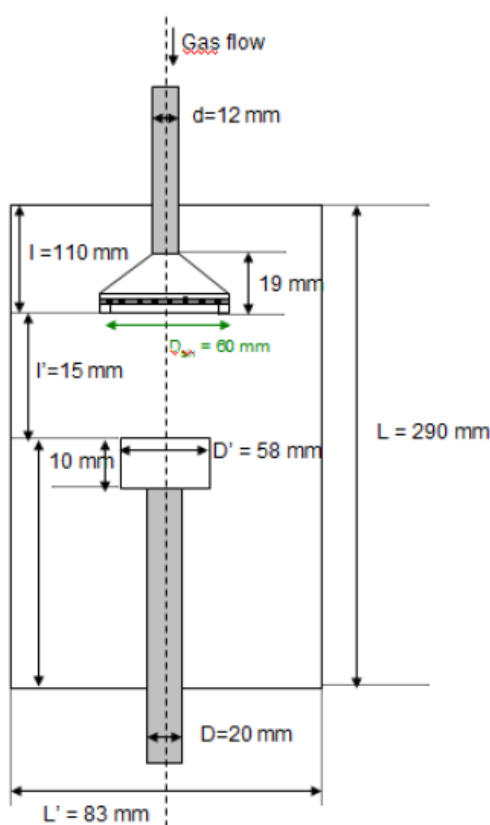
Γ) Επίλυση του συστήματος αλγεβρικών εξισώσεων που προκύπτει. Σημειώνεται πως τιμές των μεταβλητών παρέχονται για κάθε κόμβο ενώ για την επίλυση μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι μέθοδοι επίλυσης πίνακα (Versteeg and Malalasekera, 2007).

Κεφάλαιο 3: Πειραματικά Δεδομένα

Στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται πειραματικά αποτελέσματα για τη ΧΑΑ Αλουμινίου από την πρόδρομη ένωση DMEAA, με βάση τα οποία επαληθεύτηκε η εγκυρότητα των προτεινόμενων μηχανισμών χημείας και κινητικής. Σημειώνεται πως τα πειράματα για την εξαγωγή των πειραματικών δεδομένων δεν εκπονήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αλλά προέρχονται από την πειραματική ανάλυση που εμπεριέχεται στη διδακτορική διατριβή του Δρα. Ι. Αβιζιώτη (Αβιζιώτης, 2016)

Περιγραφή Αντιδραστήρα

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε κυλινδρικό κάθετο αντιδραστήρα ΧΑΑ κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα 316L. Οι διαστάσεις του αντιδραστήρα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Aviziotis, 2016).



Εικόνα 9: Διαστάσεις Αντιδραστήρα ΧΑΑ (Aviziotis, 2016).

Η πρόδρομη ένωση εισέρχεται με τη βοήθεια φέροντος αερίου από το άνω τμήμα του αντιδραστήρα. Στη ροή εισόδου χρησιμοποιείται καταιωστήρας (showerhead) για την ομοιογένεια της ροής. Κάτω από τον καταιωστήρα βρίσκεται το θερμαινόμενο

υπόστρωμα, πυρίτιο στην περίπτωση μας, στην επιφάνεια του οποίου γίνεται η απόθεση. Από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα απομακρύνονται τα αέρια παραπροϊόντα της διεργασίας.

Το μίγμα εισόδου αποτελείται από την οργανομεταλλική πρόδρομη ένωση (DMEAA) καθαρότητας 99% και το φέρον αέριο (N_2). Στα συγκεκριμένα πειράματα, τα κλάσματα μάζας του μίγματος εισόδου είναι 0.97977 άζωτο και 0.02023 DMEAA (Aviziotis, 2016).

Παράμετροι Πειραμάτων

Ακολουθεί πίνακας που περιγράφει τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Χρησιμοποιείται ο συμβολισμός Q για τη μαζική ροή εισόδου στον αντιδραστήρα, P_{op} για την πίεση λειτουργίας, T_{in} για τη θερμοκρασία του μίγματος εισόδου, T_w για τη θερμοκρασία των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, και T για τη θερμοκρασία του υποστρώματος.

Πίνακας 1: Συνθήκες Λειτουργίας Αντιδραστήρα ΧΑΑ.

Παράμετρος	Τιμή
Q (kg/s)	$6.4332 \cdot 10^{-6}$
P_{op} (Torr)	10
T_{in} (K)	373
T_w (K)	348
T (K)	412, 424, 440, 457.5, 471, 485, 500, 514

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα πρόκειται για αντιδραστήρα ψυχρών τοιχωμάτων, ενώ η παράμετρος ως προς την οποία γίνεται διερεύνηση είναι η θερμοκρασία. Κάθε θερμοκρασία υποστρώματος αντιστοιχεί σε διαφορετικό πείραμα ΧΑΑ.

Πειραματικά Αποτελέσματα

Μετά από κάθε πείραμα ΧΑΑ, γίνεται μέτρηση της διαφοράς μάζας του υποστρώματος σε τρία σημεία αυτού και συγκεκριμένα στο κέντρο (0mm) και σε αποστάσεις 17mm και 24mm από το κέντρο. Αναλόγως με το χρόνο απόθεσης κάθε πειράματος μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός απόθεσης ως ο λόγος μάζας αποθέματος προς το χρόνο απόθεσης. Ακολουθεί πίνακας με τις μετρήσεις που λήφθηκαν.

Σημειώνεται πως οι μετρήσεις μάζας μετατράπηκαν σε μετρήσεις πάχους της απόθεσης (μετρημένες σε Å) διαιρώντας με την πυκνότητα του στερεού αλουμινίου και την επιφάνεια του δείγματος που λήφθηκε προς ζύγιση.

Πίνακας 2: Πειραματικά Αποτελέσματα.

Θερμοκρασία – T(K)	Απόσταση από το κέντρο – d(mm)	Ρυθμός απόθεσης – DR (Å/min)
412	0	124.967
	17	114.833
	24	124.967
424	0	130.137
	17	125.796
	24	147.492
440	0	112.226
	17	138.296
	24	157.974
457.5	0	141.652
	17	154.241
	24	169.981
471	0	139.811
	17	156.759
	24	155.696
485	0	128.907
	17	150.915
	24	157.204
500	0	128.578
	17	134.852
	24	141.122
514	0	78.7495
	17	89.6000
	24	74.9602

Επεξεργασία Πειραματικών Αποτελεσμάτων – Διάγραμμα Arrhenius

Με βάση τις παραπάνω τιμές, μπορεί να υπολογιστεί η μέση τιμή για το ρυθμό απόθεσης κάθε θερμοκρασίας (χρησιμοποιείται αριθμητικός μέσος).

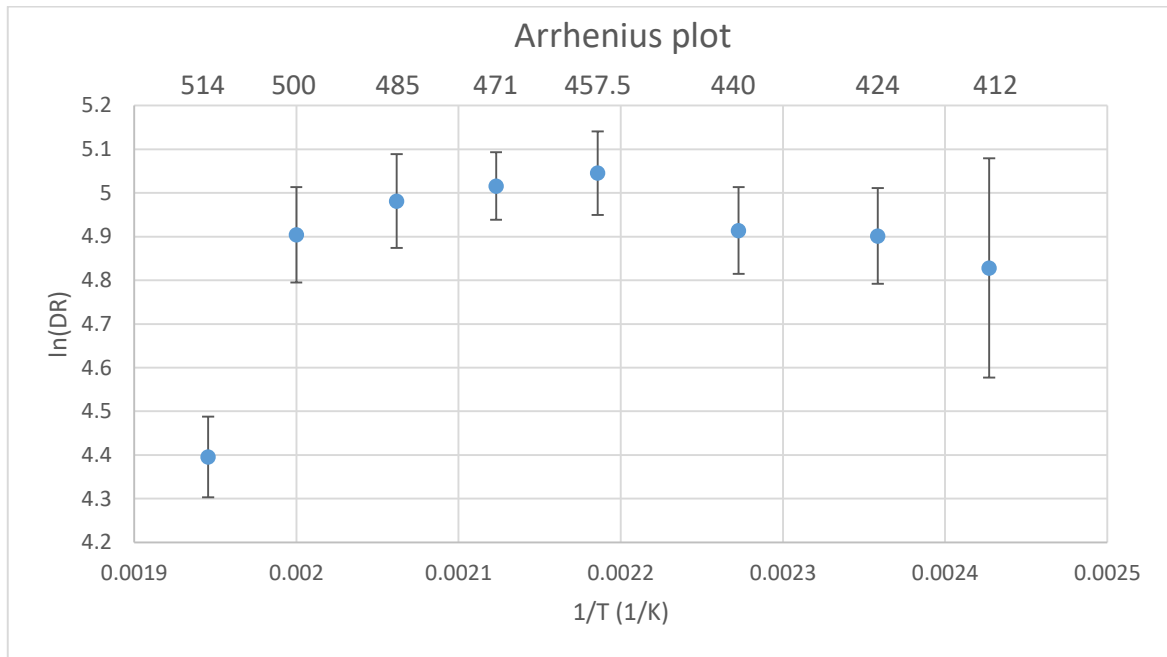
Πίνακας 3: Μέσος Όρος Ρυθμού Απόθεσης.

T(°C)	\overline{DR} (Å/min)
412	124.9608
424	134.4752
440	136.1654
457.5	155.2909
471	150.7556
485	145.6753
500	134.8509
514	81.10300

Με βάση τον παραπάνω πίνακα, είναι δυνατή η κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius, δηλαδή της γραφικής παράστασης του φυσικού λογαρίθμου του ρυθμού απόθεσης ως συνάρτηση της αντίστροφης θερμοκρασίας. Αρχικά, τα δεδομένα του πίνακα μετασχηματίζονται στην κατάλληλη μορφή, και έπειτα σχεδιάζεται το διάγραμμα Arrhenius.

Πίνακας 4: Επεξεργασία Αποτελεσμάτων για το διάγραμμα Arrhenius.

T(K)	1/T (1/K)	\overline{DR} (Å/min)	$\ln(\overline{DR})$
412	0.00243	124.9608	4.828
424	0.00236	134.4752	4.90138
440	0.00227	136.1654	4.91387
457.5	0.00219	155.2909	5.0453
471	0.00212	150.7556	5.01566
485	0.00206	145.6753	4.98138
500	0.002	134.8509	4.90417
514	0.00195	81.103	4.39572



Εικόνα 10: Διάγραμμα Arrhenius της ΧΑΑ του ΑΙ από το DMEAA - Πειραματικά Σημεία. Στο γράφημα έχουν τοποθετηθεί ως error bars τα πειραματικά σφάλματα (Aviziotis *et al.*, 2015).

Σχολιασμός

Από τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να εξαχθούν αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα. Καταρχάς, είναι προφανές πως ο ρυθμός απόθεσης όχι μόνο δεν είναι σταθερός κατά μήκος του υποστρώματος αλλά το προφίλ της απόθεσης μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία (βλ. Πίνακα 2).

Επίσης, έχοντας μια συνολική εικόνα του διαγράμματος Arrhenius η πειραματική μέτρηση για τους 440 K μπορεί να θεωρηθεί εκτός πειραματικής τάσης (off-range) σε σχέση με την προηγούμενη και την επόμενη μέτρηση.

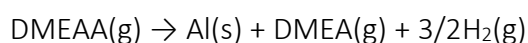
Η πιο σημαντική παρατήρηση, ωστόσο, μπορεί να γίνει μέσω του διαγράμματος Arrhenius. Όπως είναι εμφανές ο ρυθμός απόθεσης εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή των 457.5 K, ενώ σε μεγάλες θερμοκρασίες, και ειδικά στην τελευταία, η πτώση του ρυθμού απόθεσης είναι πολύ απότομη.

Κεφάλαιο 4: Μηχανισμοί Χημείας Και Κινητικής

Ακολούθως αναπτύσσεται, εξηγείται και αναλύεται ο μηχανισμός χημείας και η κινητική που προτείνεται στην παρούσα διπλωματική εργασία. Αρχικά γίνεται αναφορά στο βιβλιογραφικό υπόβαθρο με τις πιο σημαντικές μελέτες πάνω στη χημεία και στις κινητικές εκφράσεις της ΧΑΑ Αλουμινίου από τη πρόδρομη ένωση DMEAA. Έπειτα παρουσιάζεται το προτεινόμενο χημικό μοντέλο ως προς τις αντιδράσεις, τις κινητικές και παραμέτρους.

Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Σε προηγούμενη εργασία των Xenidou *et al.* (2007) προτάθηκε πως λαμβάνει χώρα μια χημική αντίδραση, κατά την οποία το DMEAA διασπάται επιφανειακά και παράγει αλουμίνιο. Αν και η μοντελοποίηση του συστήματος με το παραπάνω χημικό μοντέλο καταφέρνει να προβλέψει το προφίλ του αποτιθέμενου υμενίου, αποτυγχάνει να προβλέψει τους διαφορετικούς ρυθμούς απόθεσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες απόθεσης. Σε επόμενη έρευνα (Aviziotits *et al.*, 2015) πραγματοποιήθηκε διερεύνηση του διαγράμματος Arrhenius για το ίδιο σύστημα. Μέσω της διερεύνησης αυτής προέκυψε το συμπέρασμα πως μια κινητική τύπου Arrhenius πρώτης τάξης δεν παρουσιάζει ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Η συγκεκριμένη έρευνα στηρίχτηκε σε σύστημα μιας αντίδρασης αέριας φάσης, όπου το DMEAA διασπάται προς υδρίδιο του αλουμινίου και DMEA, και μιας επιφανειακής αντίδρασης όπου το DMEAA διασπάται, προς αλουμίνιο, DMEA και υδρογόνο:



Η ερευνητική ομάδα των Kim *et al.* (1996) έχει προτείνει πως το DMEAA προσροφάται στην επιφάνεια του υποστρώματος, όπου διασπάται προς παραγωγή του υδριδίου του αλουμινίου. Έπειτα, το υδρίδιο του αλουμινίου διασπάται προς αλουμίνιο. Σε αυτό το χημικό σύστημα, συμπεριλαμβάνεται και η εκρόφιση του υδρογόνου και του DMEA.

Ο κύριος λόγος αστοχίας των προαναφερθέντων χημικών μηχανισμών να περιγράψουν ικανοποιητικά τη ΧΑΑ αλουμινίου από DMEAA, είναι η συμπεριφορά του συστήματος

σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες άνω των 423K. Πράγματι, πολλοί ερευνητές, όπως οι Aviziotis *et al.* (2015), Kim *et al.* (1996), Yun *et al.* (1998)a, Jang *et al.* (1998), επιβεβαιώνουν πως σε θερμοκρασίες άνω των 423 K ο ρυθμός απόθεσης του αλουμινίου εμφανίζει αρχικά κορεσμό και στη συνέχεια απότομη πτώση. Πολλές υποθέσεις έχουν διατυπωθεί, όπως κάποια περαιτέρω διάσπαση του DMEAA στην αέρια φάση που δρα ανταγωνιστικά προς τη διεργασία απόθεσης (Kim *et al.*, 1996) ή πολυμερισμός του υδριδίου του αλουμινίου στην αέρια φάση (Kim *et al.*, 1996, Jang *et al.*, 1998).

Προτεινόμενος Μηχανισμός

A) Αντιδράσεις Αέριας Φάσης

Σχετικά με τις αντιδράσεις αέριας φάσης, προτείνεται ένα σύστημα τριών αντιδράσεων: μια αντίδραση διάσπασης της πρόδρομης ένωσης (R1) και δύο αντιδράσεις ολιγομερισμού του υδριδίου του αλουμινίου (R2,R3).

Το DMEAA είναι μια οργανική ένωση που εύκολα διασπάται στην αέρια φάση (Xenidou *et al.*, 2007, Yun *et al.*, 1998b) παράγοντας διμεθυλ-αιθυλ-αμίνη (DMEA) κι υδρίδιο του αλουμινίου (AlH_3). Η αντίδραση αυτή έχει μελετηθεί εκτενώς από αρκετούς ερευνητές. Το υδρίδιο του αλουμινίου είναι ένα ενδιάμεσο πολύ μεγάλης σημασίας, καθώς αποτελεί το φορέα των ατόμων του αλουμινίου και προσροφάται από την επιφάνεια του υποστρώματος. Σημειώνεται πως η πρόδρομη ένωση θεωρείται πως δε συμμετέχει σε άλλες αντιδράσεις.

Είναι γνωστό, πως τα υδρίδια των μετάλλων μπορούν να σχηματίσουν ολιγομερή ή και πολυμερή σε υψηλές θερμοκρασίες (Yun *et al.*, 1998b, Kawamura *et al.*, 2003, Beall and Gaines, 2003, Aitken and Harrod, 1985, Michos *et al.*, 2016) και αυτό το φαινόμενο λαμβάνεται υπόψη στην παρούσα εργασία. Οι Kawamura *et al.* (2003), έχουν διερευνήσει τις αντιδράσεις διμερισμού, τριμερισμού και ολιγομερισμού αέριας φάσης του υδριδίου του αλουμινίου. Επιστρατεύοντας *ab-initio* υπολογισμούς με βάση επίπεδων κυμάτων και γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών έγινε εφικτή η εξαγωγή των αντίστοιχων ενεργειών ενεργοποίησης. Στην παρούσα εργασία, λαμβάνονται υπόψη μόνο οι αντιδράσεις διμερισμού και τριμερισμού, καθώς ο

ολιγομερισμός εξυπηρετεί μονάχα ως μια πηγή μείωσης του υδριδίου του αλουμινίου ενώ η ακριβής σύσταση των ολιγομερών δεν έχει μεγάλη σημασία για την απόθεση. Σημειώνεται, ωστόσο, ότι περαιτέρω αντιδράσεις ολιγομερισμού είναι δυνατές στο θερμοκρασιακό εύρος που μελετάται.

Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, οι αντιδράσεις αέριας φάσης ακολουθούν κινητική τύπου Arrhenius:

$$R = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \prod_{i=1}^N C_i^n$$

Σημειώνεται, πως το λογισμικό ANSYS/Fluent που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση απαιτεί ως δεδομένα μόνο τον προεκθετικό παράγοντα A, την ενέργεια ενεργοποίησης E_a , και το συντελεστή n. Η ενέργεια ενεργοποίησης ορίζεται σε J/kmol ενώ οι μονάδες μέτρησης του προεκθετικού παράγοντα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε ο συνολικός ρυθμός (R) της αντίδρασης να προκύπτει σε J/kmol.m³ (Fluent Documentation, 2006).

Ακολουθώς παρατίθεται πίνακας με τις αντιδράσεις, τις κινητικές εκφράσεις και παραμέτρους για τις χημικές αντιδράσεις αέριας φάσης:

Πίνακας 5: Αντιδράσεις αέριας φάσης και κινητικές παράμετροι.

A/A	Αντίδραση	E_a (J/kmol)	A
R1	DMEAA(g) → DMEA(g)+AlH ₃ (g)	4.006e+7 ^a	2.00e+07 ^a
R2	2AlH ₃ (g) → Al ₂ H ₆ (g)	1.180e+8 ^b	2.55e+20 ^c
R3	Al ₂ H ₆ (g)+AlH ₃ (g) → Al ₃ H ₉ (g)	9.070e+7 ^b	7.75e+20 ^c

^a Τιμές από την εργασία των Aviziotis *et al.* (2015), ^b Τιμές από την εργασία των Kawamura *et al.* (2003), ^c Τιμές που προέκυψαν στην παρούσα εργασία από προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.

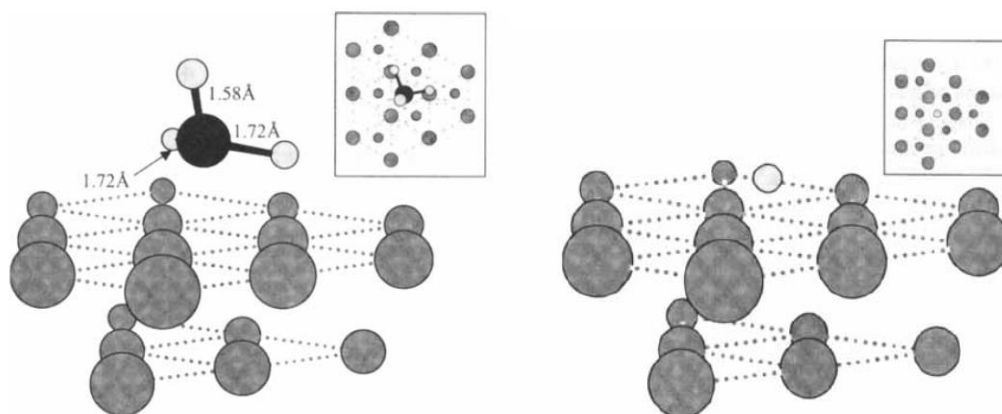
Στον παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε, πως η πρώτη αντίδραση (R1) έχει τη μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Αυτό σημαίνει, πως η διάσπαση της πρόδρομης ένωσης DMEAA λαμβάνει χώρα και στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Αντιθέτως, οι αντιδράσεις ολιγομερισμού (R2,R3) έχουν ενέργειες ενεργοποίησης περίπου μια τάξη μεγέθους παραπάνω, κάτι που τις καθιστά ενεργειακά πιο απαιτητικές. Αυτή η ενεργειακή διαφορά, ενισχύει την υπόθεση πως οι αντιδράσεις ολιγομερισμού ενεργοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες.

B) Επιφανειακές Αντιδράσεις

Σχετικά με τις επιφανειακές αντιδράσεις, προτείνεται ένα σύστημα εννέα αντιδράσεων, τέσσερις εκ των οποίων σχετίζονται με την προσρόφηση και την εκρόφηση του υδριδίου του αλουμινίου και του υδρογόνου και οι υπόλοιπες πέντε με τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης κι υδρογόνωσης των επιφανειακών υδριδίων του αλουμινίου.

Οι αντιδράσεις προσρόφησης και εκρόφησης συμβαίνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος αλλά τα χημικά είδη που συμμετέχουν δεν ανήκουν στην ίδια φάση: στην περίπτωση της προσρόφησης τα αντιδρώντα είναι αέρια και τα προϊόντα ανήκουν στην προσροφημένη φάση ενώ στην περίπτωση της εκρόφησης συμβαίνει το αντίθετο. Μεγάλη σημασία από άποψη κινητικής έχει η στερεοχημεία των μορίων, καθώς καθορίζει το πόσες ενεργές θέσεις θα καταλάβουν και πόσο μεγάλη παρεμπόδιση θα προκαλέσουν. Παραδείγματος χάρη, ένα μεγάλο μόριο θα καταλάβει περισσότερες θέσεις στην επιφάνεια του υποστρώματος προκαλώντας μεγαλύτερη παρεμπόδιση. Δεδομένα για τη στερεοχημεία των προσροφημένων χημικών ειδών παρέχονται από την έρευνα της ομάδας Nakajima *et al.* (2003) και φαίνονται σχηματικά στις παρακάτω εικόνες.

Όπως φαίνεται και στις παρακάτω εικόνες, το υδρίδιο του αλουμινίου καταλαμβάνει τρεις επιφανειακές θέσεις κατά την προσρόφηση, ενώ ισάριθμες απελευθερώνει κατά την εκρόφησης του. Ομοίως, το μοριακό υδρογόνο καταλαμβάνει μια θέση στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ωστόσο, επειδή το υδρογόνο είναι διατομικό ως αέριο, θεωρείται πως ένα μόριο υδρογόνου, προσροφούμενο στην επιφάνεια καταλαμβάνει δύο θέσεις και εκροφούμενο απελευθερώνει ισάριθμες θέσεις στην επιφάνεια.



Εικόνα 11: Στερεοχημεία μορίου υδριδίου του αλουμινίου (αριστερά) και μοριακού υδρογόνου (δεξιά) πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος (Nakajima *et al.*, 2003).

Για τις αντιδράσεις προσρόφησης και εκρόφησης του υδριδίου του αλουμινίου και του υδρογόνου συμπεριλήφθηκαν στη χημική αντίδραση οι ελεύθερες επιφανειακές θέσεις ως χημικό είδος (βλέπε χημικό είδος S στις αντιδράσεις R4,R5,R11,R12).

Κινητικά δεδομένα, όπως προεκθετικοί παράγοντες και ενέργειες ενεργοποίησης για την προσρόφηση και την εκρόφηση του υδρογόνου παρέχονται από την εργασία των Nakajima *et al.* (2003). Αντίστοιχα δεδομένα για την προσρόφηση και την εκρόφηση του υδριδίου του αλουμινίου υπό τη μορφή αντεστραμμένου τετραέδρου (βλ. εικόνα 11) έχουν ληφθεί από τη θεωρητική εργασία της ερευνητικής ομάδας των Chaudhuri *et al.* (2008). Τα δεδομένα αυτά προέκυψαν από υπολογισμούς θεωρίας πυκνότητας καταστάσεων σε συνδυασμό με μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR). Σημειώνεται, πως, αν και οι κινητικές παράμετροι παρουσιάζουν εξάρτηση από τη μορφολογία της επιφάνειας (βλέπε μοντέλο TLK – εικ. 4) στη συγκεκριμένη περίπτωση μια τέτοια διάκριση είναι αδύνατη λόγω της μακροσκοπικής φύσης του προβλήματος. Συνεπώς, από την έρευνα των Chaudhuri *et al.* (2008) επιλέγονται οι τιμές που αντιστοιχούν σε επιφάνεια τύπου terrace.

Όταν το υδρίδιο του αλουμινίου προσροφηθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος, ακολουθεί ορισμένα αντιστρεπτά βήματα αφυδρογόνωσης έως και το τελευταίο βήμα, στο οποίο αποτίθεται το αλουμίνιο, το οποίο, ωστόσο, δεν είναι αντιστρεπτό. Το συγκεκριμένο χημικό μοντέλο που προτείνεται, βασίζεται στην εργασία της ερευνητικής ομάδας των Nakajima *et al.* (2003), ο οποίος έκανε χρήση της θεωρίας πυκνότητας καταστάσεων και ενός μοντέλου κελύφους για να διερευνήσει τις επιφανειακές αντιδράσεις του DMEAA κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας XAA. Μέσω

κβαντοχημικών υπολογισμών, οι επιθυμητές κινητικές παράμετροι εξάχθηκαν, και συγκεκριμένα οι ενέργειες ενεργοποίησης και οι λόγοι των προεκθετικών παραγόντων των ευθειών προς των αντίστροφων αντιδράσεων (A_f/A_r).

Οι αντιδράσεις αυτές, που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ακολουθούν κινητική τύπου Langmuir-Hinshelwood (βλ. εξίσωση {6}). Αυτός ο τύπος κινητικής λαμβάνει υπόψη παρεμποδίσεις από όλα τα χημικά είδη που είναι στην προσροφημένη κατάσταση. Το λογισμικό ANSYS/Fluent δίνει τη δυνατότητα του ορισμού μιας αντίδρασης ως "Site Reaction" και ενός Χημικού είδους ως "Site Species" (Fluent Documentation, 2006), εισάγοντας έναν τύπο κινητικής που μπορεί να χαρακτηριστεί ως τροποποιημένη Arrhenius και προσομοιάζει τη Langmuir-Hinshelwood. Συγκεκριμένα, η κινητική που χρησιμοποιείται είναι:

$$R = A * e^{-\frac{E_a}{RT}} \prod_{i=1}^N C_i^n ,$$

όπου i τα αντιδρώντα της αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των οποίων ορίζονται ως:

$$C_i = \theta_i * d ,$$

όπου i είναι το προσροφημένο είδος, N είναι το σύνολο των προσροφημένων χημικών ειδών, θ είναι η επιφανειακή κάλυψη για κάθε χημικό είδος (αδιάστατο) και d είναι η πυκνότητα των ενεργών θέσεων του υποστρώματος (σε kmol/m^3). Σημειώνεται πως η επιφανειακή κάλυψη ενός συστατικού i ορίζεται ως:

$$\theta_i = \frac{N_i}{N_{all}} ,$$

όπου N_i είναι οι ενεργές θέσεις του υποστρώματος που είναι κατειλημμένες από το χημικό είδος i , και N_{all} είναι το σύνολο των ενεργών θέσεων του υποστρώματος. Από τον παραπάνω ορισμό εύλογα προκύπτει πως $\theta_i \leq 1$ για κάθε συστατικό, καθώς και πως $\sum \theta_i = 1$.

Για το συγκεκριμένο μοντέλο κινητικής, το λογισμικό ANSYS/Fluent απαιτεί ως δεδομένα κάθε αντίδρασης τον προεκθετικό παράγοντα, την ενέργεια ενεργοποίησης και το συντελεστή n . Ακόμη, απαραίτητη είναι η εισαγωγή μιας ενδεικτικής τιμής για την πυκνότητα των ενεργών θέσεων του υποστρώματος d (Fluent Documentation,

2006). Οι μονάδες μέτρησης των κινητικών παραμέτρων ταυτίζονται με αυτές της κινητικής τύπου Arrhenius. Ωστόσο, παρατηρείται ένα πρόβλημα διαστατικής συνέπειας με τις τιμές που παρέχονται από την εργασία των Nakajima *et al.* (2003). Συγκεκριμένα, οι Nakajima *et al.* (2003) προσδιορίζουν τους προεκθετικούς παράγοντες σε όρους συχνότητας (s^{-1}), ωστόσο οι αντίστοιχες μονάδες που χρειάζεται να εισαχθούν στο υπολογιστικό περιβάλλον του ANSYS/Fluent δεν έχουν σταθερές μονάδες. Συνεπώς, οι τιμές τους καθορίζονται από προσαρμογή σεβόμενοι τους λόγους των προεκθετικών συντελεστών των ευθέων προς αυτούς των αντίστροφων αντιδράσεων.

Ακόμη, όταν εξετάζεται ο μηχανισμός χημείας μιας διεργασίας ΧΑΑ με διαθέσιμο ένα διάγραμμα Arrhenius, μεγάλη σημασία έχει η περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών, όπου κυρίαρχο ρόλο έχει ο ρυθμός της αντίδρασης. Μέσω της κλίσης του διαγράμματος στη περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών μπορεί να εξαχθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της βραδύτερης επιφανειακής δράσης (rate-determining reaction). Θεωρούμε πως στο παρόν χημικό σύστημα, η αντίδραση αυτή είναι η προσρόφηση του υδριδίου του αλουμινίου στην επιφάνεια του υποστρώματος, και έτσι καθορίζεται η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης (βλ. πίνακα 6 και υποσημείωση α). Σημειώνεται πως η τιμή αυτή είναι σύμφωνη και με τη βιβλιογραφία (Jang *et al.*, 1998).

Το σχήμα αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκε στο υπολογιστικό μοντέλο με τις αντίστοιχες κινητικές εκφράσεις και τις απαραίτητες παραμέτρους παρουσιάζεται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 6.

Όπως προκύπτει από τις ενέργειες ενεργοποίησης, η προσρόφηση του υδρογόνου απαιτεί περισσότερη ενέργεια από την εκρόφηση. Το γεγονός αυτό ευνοεί περαιτέρω την απόθεση του αλουμινίου καθώς έτσι καθίσταται σίγουρο πως η επιφάνεια του υποστρώματος δε θα κορεστεί από μοριακό υδρογόνο. Επίσης, η μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης της προσρόφησης του υδρογόνου, σημαίνει πως η δράση αυτή ενεργοποιείται σε μεγάλες θερμοκρασίες, γεγονός που ενισχύει περαιτέρω τη μείωση του ρυθμού απόθεσης σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Αντιθέτως, η προσρόφηση του υδριδίου του αλουμινίου προκύπτει ενεργειακά πιο εύκολη από την εκρόφηση του, λόγω των αντίστοιχων ενεργειών ενεργοποίησης. Αυτό

έχει ως συνέπεια ικανοποιητικούς ρυθμούς απόθεσης, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Πίνακας 6: Επιφανειακές Αντιδράσεις και κινητικές παράμετροι.

A/A	Αντίδραση	Ea (J/kmol)	A
R4	$\text{AlH}_3(\text{g})+3\text{S} \rightarrow \text{AlH}_3(\text{ads})$	$1.9682\text{e}+7$ ^a	$4.42\text{e}+08$ ^d
R5	$\text{AlH}_3(\text{ads}) \rightarrow \text{AlH}_3(\text{g})+3\text{S}$	$8.6840\text{e}+7$ ^b	$2.30\text{e}+18$ ^d
R6	$\text{AlH}_3(\text{ads}) \rightarrow \text{AlH}_2(\text{ads})+\text{H}(\text{ads})$	$1.9250\text{e}+7$ ^c	$1.02\text{e}+12$ ^d
R7	$\text{AlH}_2(\text{ads})+\text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{AlH}_3(\text{ads})$	$1.8410\text{e}+7$ ^c	$5.11\text{e}+12$ ^d
R8	$\text{AlH}_2(\text{ads}) \rightarrow \text{AlH}(\text{ads})+\text{H}(\text{ads})$	$3.7430\text{e}+7$ ^c	$4.98\text{e}+12$ ^d
R9	$\text{AlH}(\text{ads})+\text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{AlH}_2(\text{ads})$	$8.3700\text{e}+6$ ^c	$1.05\text{e}+14$ ^d
R10	$\text{AlH}(\text{ads}) \rightarrow \text{Al}(\text{s})+\text{H}(\text{ads})$	$7.6822\text{e}+7$ ^c	$2.93\text{e}+10$ ^d
R11	$2\text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})+2\text{S}$	$1.2550\text{e}+7$ ^c	$5.50\text{e}+16$ ^d
R12	$\text{H}_2(\text{g})+2\text{S} \rightarrow 2\text{H}(\text{ads})$	$7.6970\text{e}+7$ ^c	$3.07\text{e}+10$ ^d

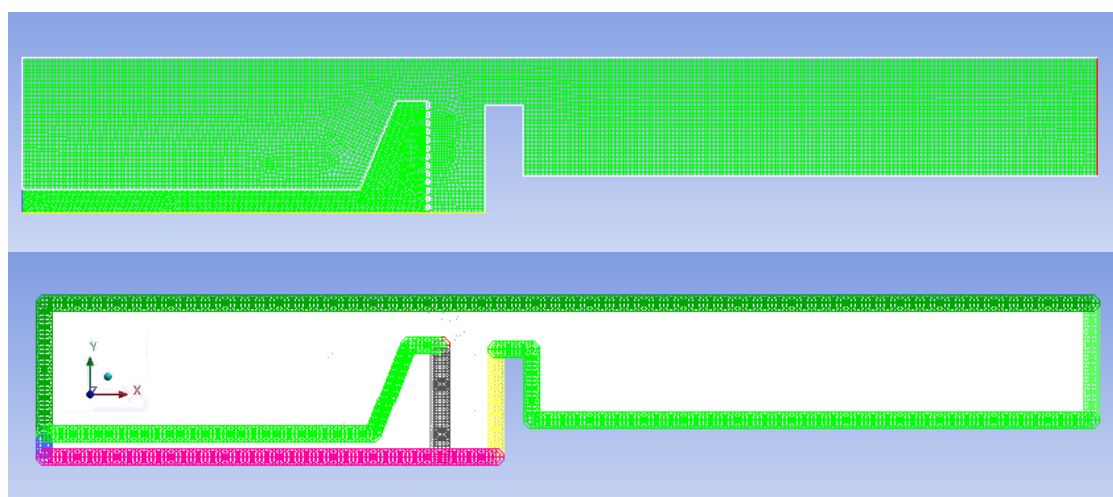
^a Τιμή που προέκυψε από το διάγραμμα Arrhenius, ^b Τιμές από τη θεωρητική μελέτη των Chaudhuri *et al.* (2008), ^c Τιμές από τη θεωρητική μελέτη των Nakajima *et al.* (2003), ^d Τιμές που προέκυψαν στην παρούσα εργασία από προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.

Κεφάλαιο 5: Διακριτοποίηση Υπολογιστικού Χωρίου και Συνοριακές Συνθήκες

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο μοντελοποιείται η χημική απόθεση αλουμινίου από ατμό με τη βοήθεια του εμπορικού πακέτου Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής ANSYS/Fluent. Στα πλαίσια αυτού του κεφαλαίου, γίνεται αναφορά στη διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου καθώς και στις συνοριακές συνθήκες που απαιτούνται. Ακόμη, αναφέρονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των χημικών ειδών που συμμετέχουν και τέλος εξηγούνται οι μέθοδοι που επιλέγονται για την επίλυση του μοντέλου. Σημειώνεται πως οι επιλυόμενες εξισώσεις έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2.

Υπολογιστικό Χωρίο

Όπως εξηγήθηκε και στο Κεφάλαιο 3 η ΧΑΑ πραγματοποιείται σε κυλινδρικό αντιδραστήρα. Αυτό σημαίνει πως είναι δυνατή η χρήση δι-διάστατου υπολογιστικού χωρίου, και εφόσον αυτό έχει αξονική συμμετρία προσομοιώνεται ο μισός αντιδραστήρας. Το υπολογιστικό χωρίο φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

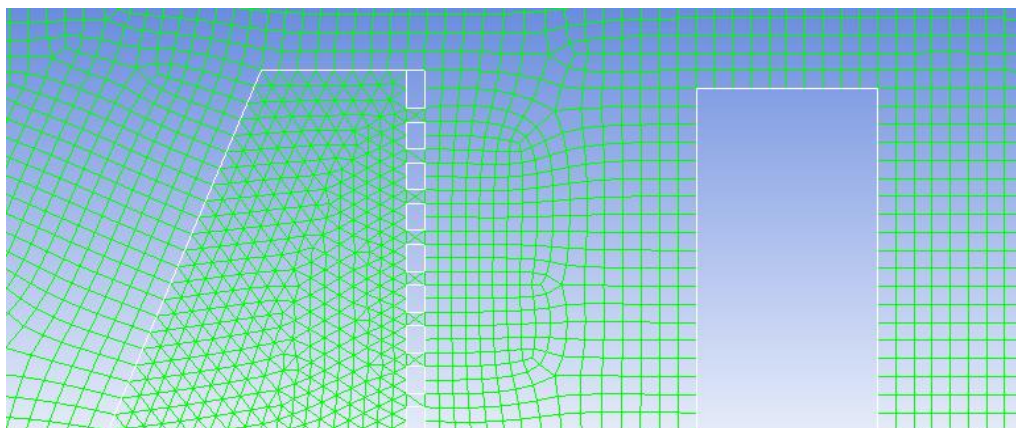


Εικόνα 12: Υπολογιστικό χωρίο προσομοίωσης. Στην κάτω εικόνα χρωματίζονται διαφορετικά τα τοιχώματα του αντιδραστήρα στα οποία ισχύουν διαφορετικές συνθήκες.

Όπως φαίνεται και παραπάνω, το άνω τμήμα του αντιδραστήρα βρίσκεται στα αριστερά και το κάτω στα δεξιά. Λόγω αυτής της διάταξης, η βαρύτητα έχει οριστεί στη διεύθυνση $x \cdot x$. Στο σχήμα 12 σημειώνονται με διαφορετικό χρώμα οι διαφορετικές περιοχές του αντιδραστήρα. Διακρίνονται οι περιοχές: άξονας συμμετρίας (*axis – ροζ*),

εξωτερικό τοίχωμα (*extwalls* – σκούρο πράσινο), εσωτερικό τοίχωμα (*inwalls* – ανοιχτό πράσινο), καταιωμιστήρας (*showerplate* – γκρι), είσοδος (*inlet* – μπλε), έξοδος (*outflow* – λαχανί), υπόστρωμα (*wafer* – κίτρινο). Σημειώνεται πως ο σχεδιασμός της γεωμετρίας πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του Gambit (Version 2.3.16) ενός εμπορικού κώδικα σχεδίασης και διακριτοποίησης που υποστηρίζεται άμεσα από το Fluent (Fluent Documentation, 2006, Gambit Documentation, 2006).

Η διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου πραγματοποιήθηκε επίσης αυτόματα με τη βοήθεια του Gambit. Το πλέγμα του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση αποτελείται από 11794 κελιά και 11071 κόμβους. Για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια της λύσης, έχει πραγματοποιηθεί ανεξαρτητοποίησή της από το πλέγμα. Πράγματι, η αξιοπιστία της διακριτοποίησης έχει ελεγχθεί με πύκνωση του πλέγματος, τα αποτελέσματα από την οποία παρουσιάζουν αμελητέες διαφορές. Στο παρακάτω σχήμα διακρίνεται λεπτομέρεια της διακριτοποίησης όπου στα αριστερά φαίνεται τμήμα του καταιωμιστήρα και δεξιά τμήμα του υποστρώματος. Με πράσινο χρώμα εμφανίζονται τα όρια των κελιών.



Εικόνα 13: Λεπτομέρεια διακριτοποίησης: με πράσινο χρωματίζονται τα όρια των κελιών.

Συνοριακές Συνθήκες

Ακολουθως παρατίθενται οι συνοριακές συνθήκες επίλυσης του προβλήματος.

A) Για το ρεύμα εισόδου στον αντιδραστήρα, η μαζική ροή τίθεται σταθερή στα $6.4332 \cdot 10^{-6}$ kg/s και σε θερμοκρασία 373K.

B) Στην έξοδο του αντιδραστήρα θεωρούμε σε κάθε περίπτωση πως έχει αναπτυχθεί πλήρως η ροή οπότε οι κλίσεις όλων των μεγεθών είναι μηδενικές.

- Γ) Η επιτάχυνση της βαρύτητας ορίζεται 9.81 m/s^2 στην αξονική κατεύθυνση.
- Δ) Η πίεση λειτουργίας ορίζεται στα 10 Torr.
- Ε) Θεωρείται στρωτή ροή εντός του αντιδραστήρα
- ΣΤ) Θεωρούνται αδιαβατικά τα εξωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα (extwalls), δηλαδή σε αυτά ισχύει $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$ και σταθερή θερμοκρασία $T=348\text{K}$.
- Ζ) Σε όλα τα τοιχώματα του αντιδραστήρα η ταχύτητα είναι μηδέν ($\mathbf{u} = 0$) – συνθήκη μη ολίσθησης.
- Η) Σε κάθε προσομοίωση η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι διαφορετική μεν, αλλά σταθερή δε και συγκεκριμένα λαμβάνει τις τιμές: 412K, 424K, 440K, 457.5K, 471K, 485K, 500K, 514K.
- Θ) Στα εσωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα πάνω από τον καταλωνιστήρα όπως και στον καταλωνιστήρα (showerhead) θεωρείται πως υπάρχει ροή θερμότητας. Ωστόσο, για τα υπόλοιπα εσωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα (inwalls) θεωρούμε πως αυτά είναι αδιαβατικά.
- Ι) Θεωρείται πως η επιφάνεια στην οποία γίνονται οι επιφανειακές αντιδράσεις είναι μοναδική, δηλαδή ορίζεται ένα site. Στο εν λόγω site επιλέγεται ως πυκνότητα ενεργών θέσεων (site density) $3 \cdot 10^{-8} \text{ kmol/m}^2$. Η τιμή αυτή είναι κοντά στην αντίστοιχη βιβλιογραφική του $9 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2$ που προτείνεται από τους Letterman and Iyer (1985), που πραγματοποίησαν μετρήσεις ηλεκτροφορητικής κινητικότητας (electrophoretic mobility measurements) για τον προσδιορισμό της.
- ΙΑ) Ως αρχικές τιμές για την επιφανειακή κάλυψη για κάθε χημικό είδος σε προσροφημένη κατάσταση επιλέγονται οι τιμές του Πίνακα 7. Οι τιμές αυτές επιλέχθηκαν, αφενός έτσι ώστε να αθροίζουν στη μονάδα, όπως απαιτείται από τον ορισμό της επιφανειακής κάλυψης ($\sum \theta_i = 1$) και αφετέρου κατ' αντιστοιχία της στερεοχημείας των χημικών ειδών. Έτσι, εφόσον το AlH_3 καταλαμβάνει τρεις επιφανειακές θέσεις, το AlH_2 δύο, ενώ τα AlH , H , S μια (βλ. Κεφάλαιο 4), οι αντίστοιχες αρχικές τιμές των επιφανειακών καλύψεων ορίστηκαν ώστε να ικανοποιούν την αναλογία 3:2:1:1:1.

Πίνακας 7: Αρχικές τιμές επιφανειακής κάλυψης.

Χημικό Είδος	Επιφανειακή Κάλυψη (θ)
AlH ₃	0.375
AlH ₂	0.250
AlH	0.125
H	0.125
S	0.125

Χημικά Είδη - Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Στον υπολογιστικό κώδικα Fluent κατασκευάζεται ένα συνολικό μίγμα με τα χημικά είδη που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα χημικά είδη που χρησιμοποιούνται, καθώς και η φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκονται. Σημειώνεται πως στον κώδικα Fluent τα χημικά είδη ορίζονται ως αέρια (volumetric species) ή στερεά (solid species) ή στην προσροφημένη κατάσταση (site species).

Πίνακας 8: Χημικά είδη που εισάγονται στην προσομοίωση και φυσική κατάσταση αυτών.

Χημικό Είδος	Φυσική Κατάσταση
DMEAA	gas
DMEA	gas
Al ₂ H ₆	gas
Al ₃ H ₉	gas
N ₂	gas
H ₂	gas
AlH ₃	gas, adsorbed
AlH ₂	adsorbed
AlH	adsorbed
S	adsorbed
H	adsorbed
Al	solid

Από τα παραπάνω χημικά είδη τα N₂, H₂, Al υπάρχουν στη βάση δεδομένων του Fluent, ενώ για τα υπόλοιπα (DMEAA, DMEA, Al₂H₆, AlH₉, AlH₃, AlH₃(ads), AlH₂, AlH, H, S) είναι απαραίτητος ο ορισμός τους και η εισαγωγή ορισμένων ιδιοτήτων τους.

Ακολουθεί πίνακας με τα χημικά είδη, τα μοριακά βάρη και τις παραμέτρους Lennard-Jones που υπολογίστηκαν με βάση τη θεωρία συνεισφοράς ομάδων (group contribution method –Fedors, 1982, Joback, 1987, Poling *et al.*, 2001). Γίνεται η παραδοχή, πως τα ταυτόσημα χημικά είδη στην προσροφημένη και στην αέρια κατάσταση έχουν τις ίδιες παραμέτρους Lennard-Jones. Ακόμη, θεωρείται πως για το στερεό αλουμίνιο, καθώς και για τις κενές θέσεις οι παράμετροι Lennard-Jones είναι μηδέν.

Πίνακας 9: Μοριακά βάρη και παράμετροι Lennard-Jones χημικών ειδών.

Χημικό Είδος	Μοριακό/Ατομικό Βάρος (g/mol)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
DMEAA	103	6.3946	294.36
DMEA	73	5.6698	268.51
Al ₂ H ₆	59.963	4.307	357.225
Al ₃ H ₉	89.9445	4.632	376.924
H ₂	2.01594	2.92	38
AlH ₃	30.00541	4.3859	355.17
AlH ₃ (ads)	110.9499	4.3859	355.17
AlH ₂	82.96044	3.5716	287.79
AlH	54.97097	3.5464	309.8
S	26.9815	0	0
H	27.98947	2.92	38
Al	26.9815	0	0
N ₂	28.0134	3.621	97.53

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, δεδομένα για τις ιδιότητες των χημικών ειδών DMEAA, DMEA, Al₂H₆, AlH₉, AlH₃, AlH₃(ads), AlH₂, AlH, H, S δεν υπάρχουν στη βιβλιοθήκη του ANSYS/Fluent, συνεπώς είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός τους και η εισαγωγή τους. Σημειώνεται πως το χημικό είδος S που ανταποκρίνεται στις κενές θέσεις του αναπτυσσόμενου υμενίου, θεωρείται πως έχει το ίδιο ατομικό βάρος με το αλουμίνιο. Συνεπώς, γίνεται η παραδοχή ότι στη μόνιμη κατάσταση η επιφάνεια του υποστρώματος είναι πλήρως καλυμμένη από άτομα αλουμινίου και οι κενές θέσεις

ανταποκρίνονται σε κενές θέσεις αλουμινίου. Αυτή η παραδοχή συνεπάγεται, πως κατά την προσρόφηση του υδριδίου του αλουμινίου και του υδρογόνου, το προσροφημένο είδος που προκύπτει έχει ως μοριακό βάρος το άθροισμα του μοριακού βάρους του αλουμινίου (της κενής θέσης) και του είδους που προσροφάται. Σημειώνεται πως απαιτείται συνέπεια στα μοριακά βάρη για τα χημικά είδη κάθε αντίδρασης ώστε να ικανοποιείται το ισοζύγιο μάζας σε αυτή.

Μέθοδος Επίλυσης

Για την επίλυση όλων των εξισώσεων που αναφέρθηκαν επιλέγεται ως μέθοδος χωρικής διακριτοποίησης η Second Order Upwind και ως τρόπος επίλυσης ο Pressure Based Solver. Ακόμη, ο αριθμός Courant τίθεται στην προεπιλεγμένη τιμή 200. Ως κριτήριο σύγκλισης ορίζεται το 10^{-5} .

Για τη μέθοδο επίλυσης είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός και των παραμέτρων χαλάρωσης (relaxation factors). Οι παράμετροι αυτοί εκφράζουν το κλάσμα της μεταβολής μεταξύ της παλιάς και της νέας λύσης που προστίθεται στη παλιά λύση, ώστε να προκύψουν τα αποτελέσματα της συνολικής επανάληψης. Οι παράγοντες χαλάρωσης μπορούν να λάβουν τιμές από 0 έως 1 και στο συγκεκριμένο πρόβλημα έχουν οριστεί (Fluent Documentation, 2006):

Πίνακας 10: Παράγοντες χαλάρωσης

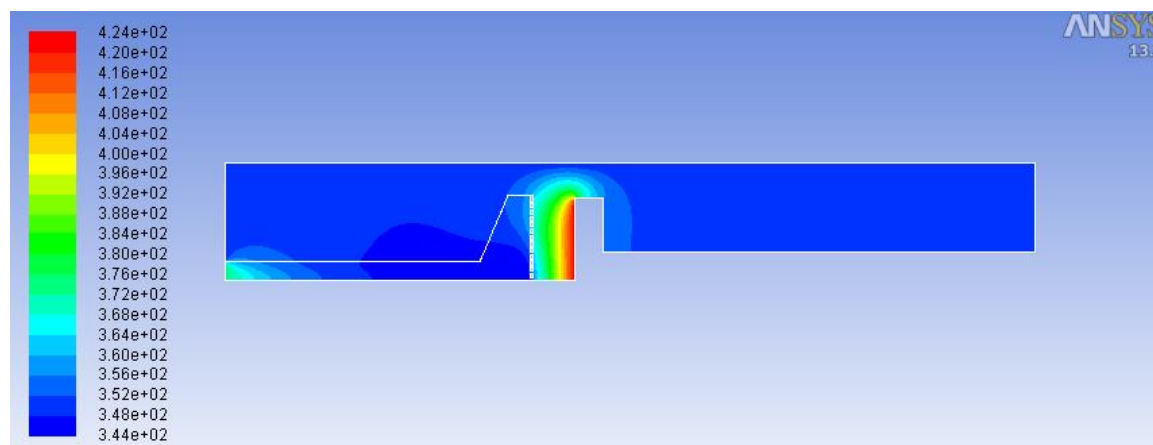
Μεταβλητή	Παράγοντας Χαλάρωσης
Ορμή	0.8
Πίεση	0.8
Πυκνότητα	0.8
Δυνάμεις Σωμάτων	0.8
Ενέργεια	0.6
Συγκεντρώσεις αέριων χημικών ειδών	0.7

Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα Υπολογισμών

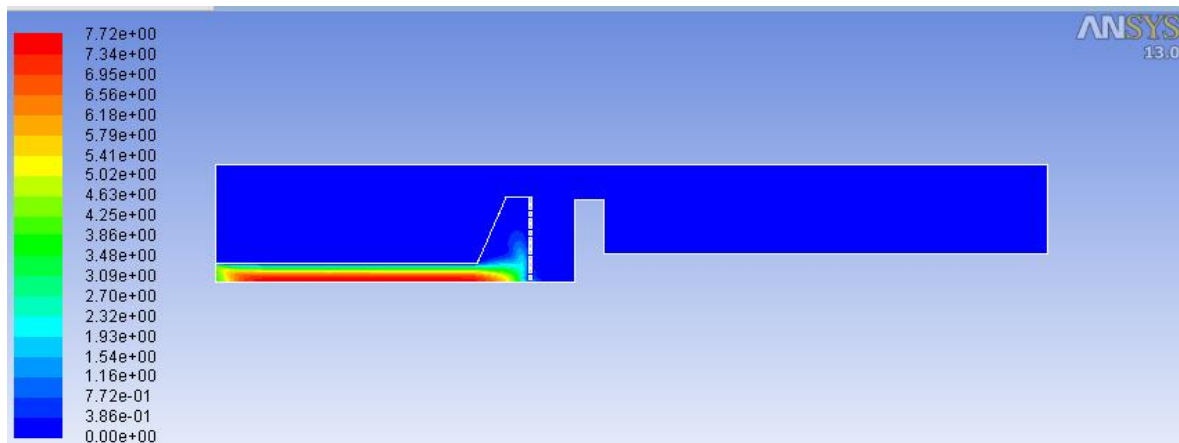
Στον παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν. Οι υπολογισμοί αυτοί βασίστηκαν στις επιλυόμενες εξισώσεις του Κεφαλαίου 2, στη μοντελοποίηση του Κεφαλαίου 5 και το προτεινόμενο μηχανισμό χημείας και κινητική του Κεφαλαίου 4. Αρχικά παρουσιάζονται αποτελέσματα σχετικά με τα φαινόμενα μεταφοράς, δηλαδή με τις κατανομές της ταχύτητας, της θερμοκρασίας και της πίεσης. Έπειτα εξετάζονται τα χημικά φαινόμενα εντός του αντιδραστήρα, δηλαδή ο ρυθμός απόθεσης, οι συγκεντρώσεις των καθοριστικών για την απόθεση χημικών ειδών και οι ρυθμοί των καθοριστικών για την απόθεση χημικών αντιδράσεων. Τέλος, παρουσιάζεται το προφίλ του ρυθμού απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος. Όπου είναι δυνατό, τα υπολογιστικά αποτελέσματα αντιπαραβάλλονται με τα πειραματικά.

Θερμοκρασία, Ταχύτητα, Πίεση

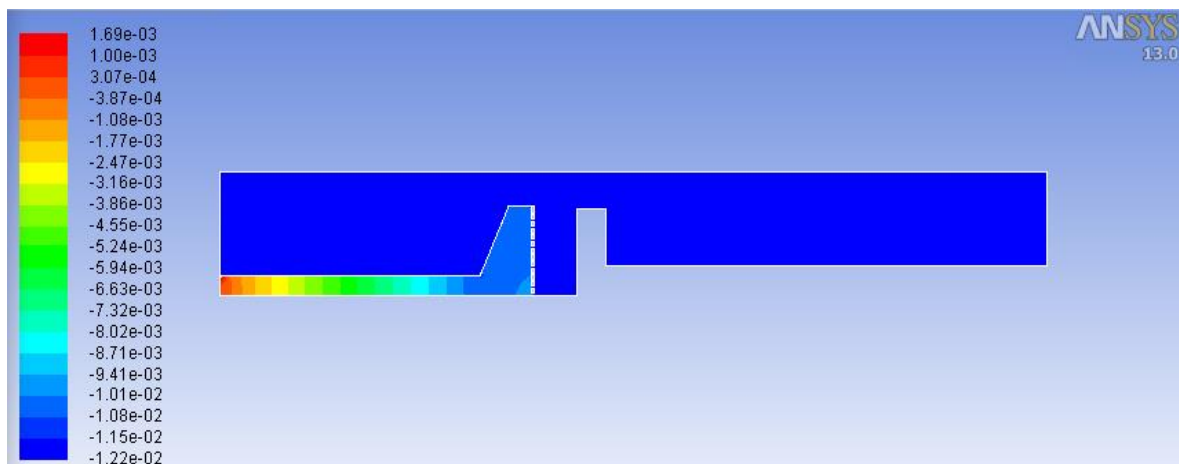
Ακολουθεί το θερμοκρασιακό προφίλ, το πεδίο ταχύτητας και το προφίλ της πίεσης εντός του αντιδραστήρα στους 424 K.



Εικόνα 14: Θερμοκρασιακό προφίλ αντιδραστήρα στους 424 K.



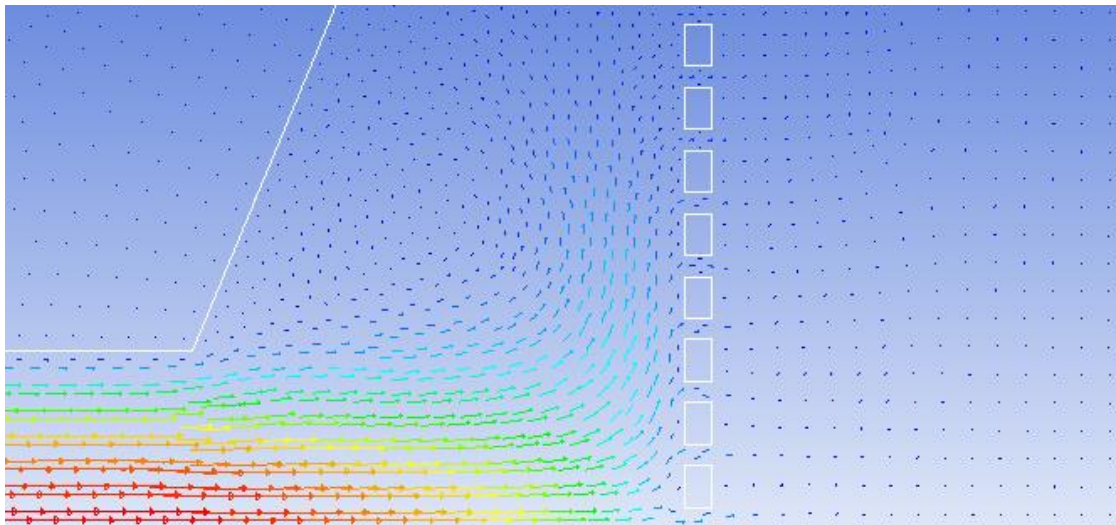
Εικόνα 15: Πεδίο ταχύτητας αντιδραστήρα στους 424 Κ. Οι απεικονιζόμενες τιμές είναι σε m/s.



Εικόνα 16: Προφίλ πίεσης αντιδραστήρα στους 424 Κ. Οι απεικονιζόμενες τιμές είναι σε Torr.

Από το θερμοκρασιακό προφίλ παρατηρούμε πως η θερμοκρασία του υποστρώματος, που είναι 424K (151°C) συνάγεται σχετικά ομοιογενώς σε ένα αέριο στρώμα πάνω από το υπόστρωμα. Ωστόσο, στο άκρο του υποστρώματος, αυτό το στρώμα είναι αρκετά πιο λεπτό, κάτι που πιθανότατα αποτελεί αιτία ανομοιογενούς απόθεσης στο άκρο του υποστρώματος.

Σχετικά με το πεδίο της ταχύτητας, παρατηρούμε πως αυτή, αν και ξεκινάει από σχετικά υψηλές τιμές, μειώνεται αρκετά στη συνέχεια. Σε αυτό συμβάλλει αρκετά ο καταιωμιστήρας. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται σε μεγέθυνση οι ροϊκές γραμμές της ταχύτητας και πως αυτές επηρεάζονται από την παρουσία του καταιωμιστήρα. Παρατηρείται, πως αναπτύσσονται δίνες εντός του καταιωμιστήρα. Ακόμη, επιβεβαιώνεται πως η ροή είναι στρωτή, καθώς υπολογίζεται πως ο αριθμός Reynolds δεν ξεπερνά την τιμή 423.

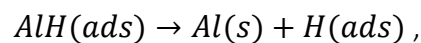


Εικόνα 17: Ροϊκές γραμμές ταχύτητας – λεπτομέρεια.

Τέλος, στο προφίλ της πίεσης παρατηρούμε πως αν και στην είσοδο η πίεση παίρνει θετικές τιμές, στον υπόλοιπο αντιδραστήρα παίρνει αρνητικές. Αυτή η διαφορά πίεσης είναι προϋπόθεση συνεχούς ροής του αέριου μίγματος από την είσοδο στην έξοδο. Σημειώνεται, ακόμη, πως οι τιμές της πίεσης είναι σχετικές και όχι απόλυτες.

Ρυθμός Απόθεσης – Διάγραμμα Arrhenius

Από τους υπολογισμούς που έγιναν, μπορεί να εξαχθεί ο ρυθμός απόθεσης του αλουμινίου για κάθε θερμοκρασία. Ο ρυθμός αυτός, είναι επιθυμητό να εκφράζεται σε $\text{\AA}/\text{min}$ ώστε να είναι συγκρίσιμος με τα πειραματικά αποτελέσματα. Για τη μετατροπή αυτή, χρησιμοποιούνται τα αποτελέσματα της αντίδρασης R10:



και μέσω μιας Custom Field Function εξάγονται τα αποτελέσματα στις επιθυμητές μονάδες. Ακολουθεί πίνακας των αποτελεσμάτων. Σημειώνεται πως αναφέρονται οι τιμές μόνο στις θέσεις στις οποίες υπάρχουν και πειραματικά αποτελέσματα, χάριν σύγκρισης.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα υπολογισμών - Ρυθμοί απόθεσης.

Θερμοκρασία – T(°C)	Απόσταση από το κέντρο- d(mm)	Ρυθμός απόθεσης - DR (Å/min)
412	0	106.76
	17	106.842
	24	106.658
424	0	135.723
	17	135.061
	24	134.707
440	0	164.019
	17	162.281
	24	162.84
457.5	0	174.989
	17	170.509
	24	172.572
471	0	160.25
	17	158.098
	24	166.774
485	0	143.409
	17	131.94
	24	134.736
500	0	103.657
	17	101.203
	24	114.94
514	0	75.448
	17	73.1071
	24	86.121

Ακολούθως, εξάγεται ο μέσος όρος του ρυθμού απόθεσης για κάθε θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 12: Αποτελέσματα υπολογισμών - Μέσοι ρυθμοί απόθεσης.

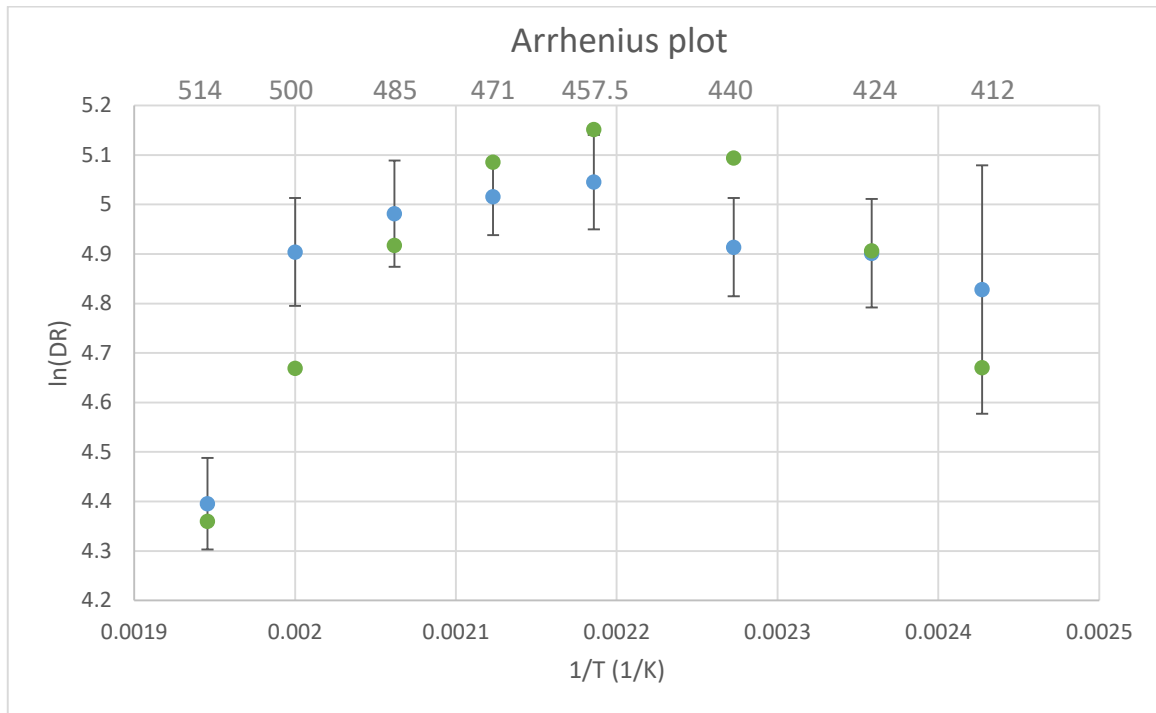
T(°C)	\overline{DR} (Å/min)
412	106.7533
424	135.1637
440	163.0467
457.5	172.69
471	161.7073
485	136.695
500	106.6
514	78.22537

Για το σχεδιασμό του γραφήματος Arrhenius είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του φυσικού λογαρίθμου του ρυθμού απόθεσης και της αντίστροφης θερμοκρασίας. Τα δεδομένα του πίνακα 12 μετασχηματίζονται ως εξής:

Πίνακας 13: Υπολογιστικά δεδομένα για την κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius.

T(K)	1/T (1/K)	\overline{DR} (Å/min)	$\ln(\overline{DR})$
412	0.00243	106.7533	4.670521
424	0.00236	135.1637	4.906486
440	0.00227	163.0467	5.094036
457.5	0.00219	172.69	5.151498
471	0.00212	161.7073	5.085788
485	0.00206	136.695	4.917752
500	0.002	106.6	4.669084
514	0.00195	78.22537	4.359594

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, κατασκευάζεται το διάγραμμα Arrhenius, στο οποίο τοποθετούνται και τα πειραματικά δεδομένα (βλ. Κεφάλαιο 3):



Εικόνα 18: Διάγραμμα Arrhenius: Με πράσινο χρώμα είναι σχεδιασμένα τα υπολογιστικά σημεία και με μπλε τα πειραματικά.

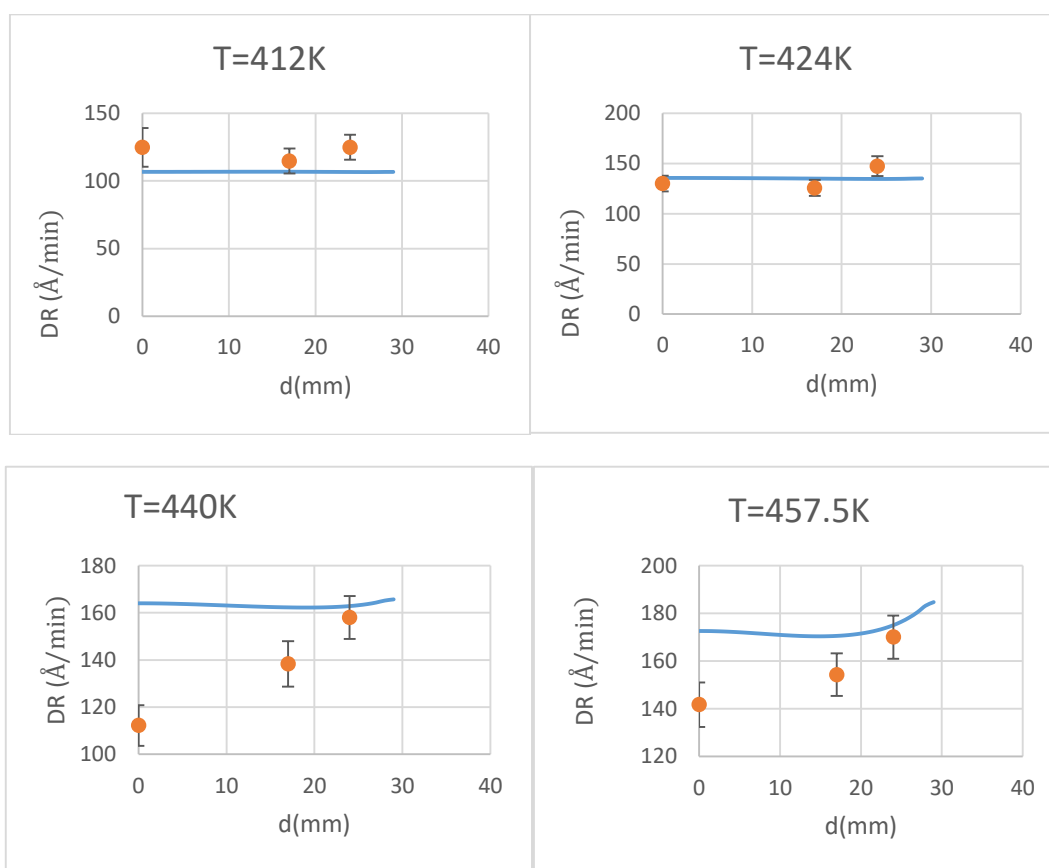
Το παραπάνω διάγραμμα Arrhenius δείχνει ικανοποιητική συμφωνία του υπολογιστικού μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα. Πράγματι, και στις δύο περιπτώσεις, επιτυγχάνεται μέγιστο στη θερμοκρασία των 457.5 K (184.5°C) και έπειτα ακολουθεί πτώση του ρυθμού απόθεσης. Μάλιστα, το υπολογιστικό μοντέλο επιτυγχάνει την πρόβλεψη της σημαντικής μείωσης του ρυθμού απόθεσης στους 514 K (241°C).

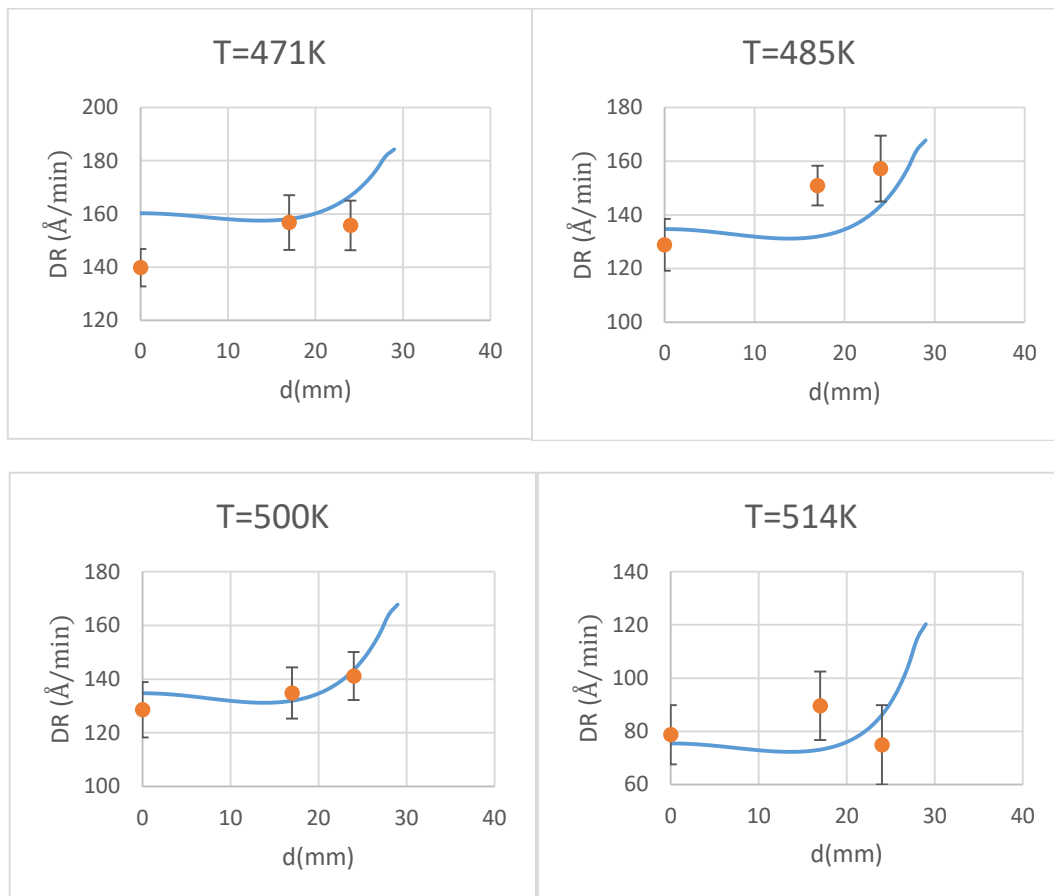
Όπως έχει αναφερθεί από τους Aviziotis *et al.* (2015) για το σύστημα Al-CVD με πρόδρομη ένωση το DMEAA μέχρι τους 473 K (200°C) ελέγχον στάδιο είναι η χημική αντίδραση. Παρατηρούμε πως το διάγραμμα Arrhenius είναι γραμμικό για τα τρία πρώτα υπολογιστικά σημεία (412 K, 424 K, 440 K), κάτι που σημαίνει πως ανήκουν καθαρά στην περιοχή όπου ελέγχον στάδιο είναι η χημική αντίδραση (reaction-limited regime). Υπενθυμίζεται ότι το πειραματικό σημείο στους 440 K βρίσκεται εκτός της τάσης που παρουσιάζει το πειραματικό διάγραμμα Arrhenius. Έπειτα, για τα επόμενα δύο σημεία (δηλαδή στους 457.5 K και 471 K) μπορούμε να υποθέσουμε πως το σύστημα βρίσκεται σε μια μεταβατική κατάσταση, όπου η διάχυση μέσω του οριακού στρώματος είναι εξίσου σημαντική για τη διεργασία με τις επιφανειακές αντιδράσεις (transition regime). Τα τελευταία τρία σημεία, ωστόσο, (δηλαδή στις θερμοκρασίες

485 K, 500 K και 514 K) παρατηρούμε πως η γραμμικότητα επανέρχεται, κάτι που σημαίνει πως εμφανίζεται ξανά κάποιος μηχανισμός ως κυρίαρχος. Μπορούμε να πούμε, πως σε αυτές τις θερμοκρασίες κυριαρχεί η διάχυση ως ελέγχον στάδιο (diffusion-limited regime).

Ρυθμός Απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος

Ακολούθως παρατίθενται αποτελέσματα του προφίλ της απόθεσης κατά μήκος της ακτίνας του υποστρώματος. Τα αποτελέσματα αυτά αντιπαραβάλλονται με τα πειραματικά αποτελέσματα.





Εικόνα 19: Διαγράμματα απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος - αντιπαράθεση υπολογιστικών (μπλε) και πειραματικών (πορτοκαλί).

Όπως φαίνεται και στα παραπάνω διαγράμματα οι υπολογισμοί δείχνουν μια σταθερή τάση μεταβολής του προφίλ της απόθεσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Πράγματι, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες το προφίλ της απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος είναι σχετικά επίπεδο, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία το προφίλ γίνεται όλο και πιο ανομοιογενές εμφανίζοντας ένα τοπικό μέγιστο στο κέντρο και ένα ολικό μέγιστο στην άκρη του υποστρώματος. Η μεταβολή αυτή μπορεί να εξηγηθεί σύμφωνα με τα διαφορετικά φαινόμενα που ελέγχουν το ρυθμό απόθεσης σε διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές. Πράγματι, σε υψηλές θερμοκρασίες τα φαινόμενα μεταφοράς ελέγχουν το ρυθμό απόθεσης, και συγκεκριμένα το ρυθμό απόθεσης καθορίζει η διάχυση.

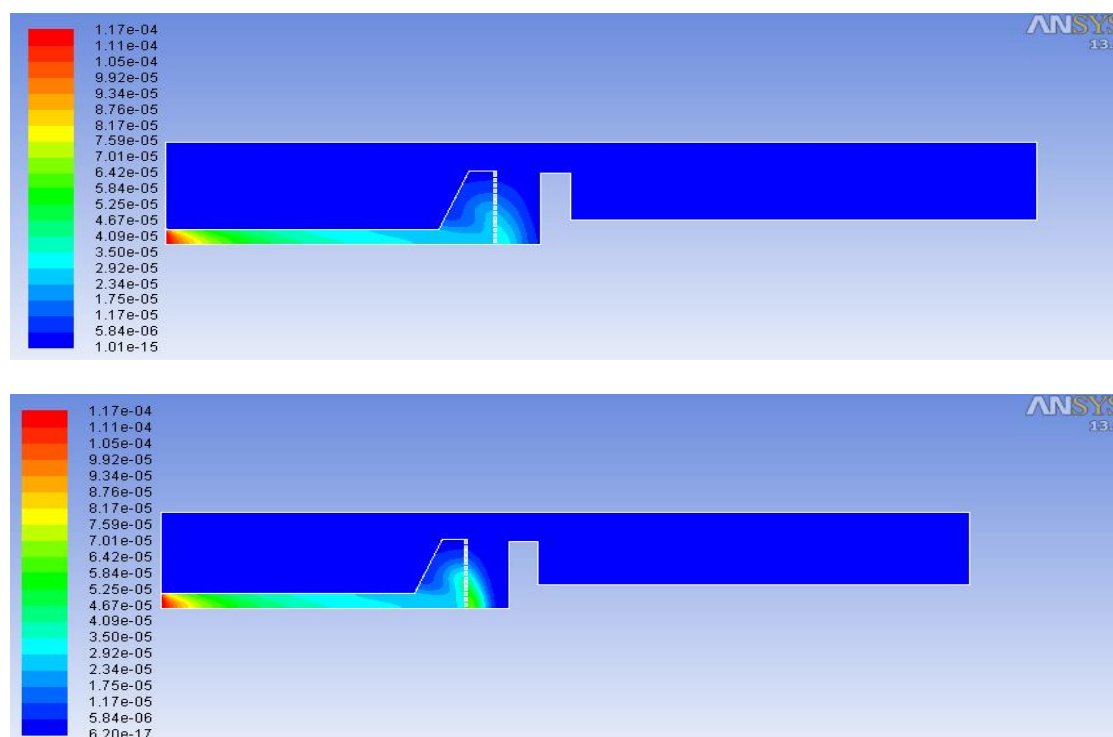
Τα πειραματικά δεδομένα, επειδή υπάρχουν διαθέσιμα μόνο για τρεις ακτινικές θέσεις του υποστρώματος, δεν μπορούν να δώσουν ικανοποιητική εκτίμηση της εγκυρότητας των υπολογισμών. Ωστόσο, είναι εμφανές, πως σε όλες τις θερμοκρασίες, πλην της υψηλότερης (των 514 K) το σημείο που βρίσκεται πιο μακριά από το κέντρο

(24 mm) παρουσιάζει το μεγαλύτερο ρυθμό απόθεσης. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τους υπολογισμούς. Ακόμη, στα πειραματικά σημεία παρατηρούμε πως το κέντρο του υποστρώματος είναι τοπικό μέγιστο μόνο στις αρχικές θερμοκρασίες (στις τρεις πρώτες) ενώ στις υπόλοιπες όχι. Κάτι τέτοιο έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των υπολογισμών.

Αντιδράσεις Αέριας Φάσης

Ακολούθως παρουσιάζεται η κατανομή των ρυθμών των χημικών αντιδράσεων που είναι καθοριστικές για την απόθεση του αλουμινίου, καθώς και την κατανομή των χημικών ειδών που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο. Επιχειρείται η διαφοροποίηση της συμπεριφοράς του συστήματος σε υψηλές και σε χαμηλές θερμοκρασίες γι' αυτό παρουσιάζονται αποτελέσματα για δύο τιμές θερμοκρασιών (424 K και 514 K) που αντιπροσωπεύουν τις δύο διαφορετικές περιοχές ελεγχόντων μηχανισμών (reaction-limited regime και diffusion-limited regime αντίστοιχα).

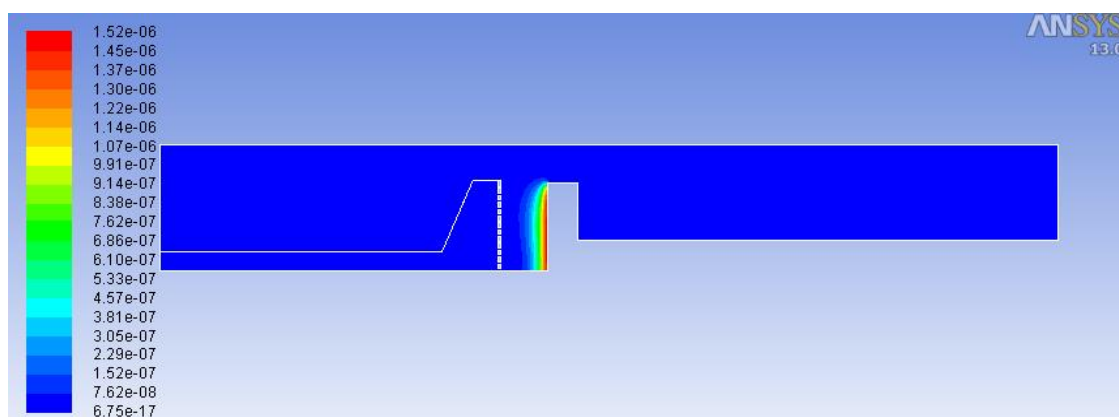
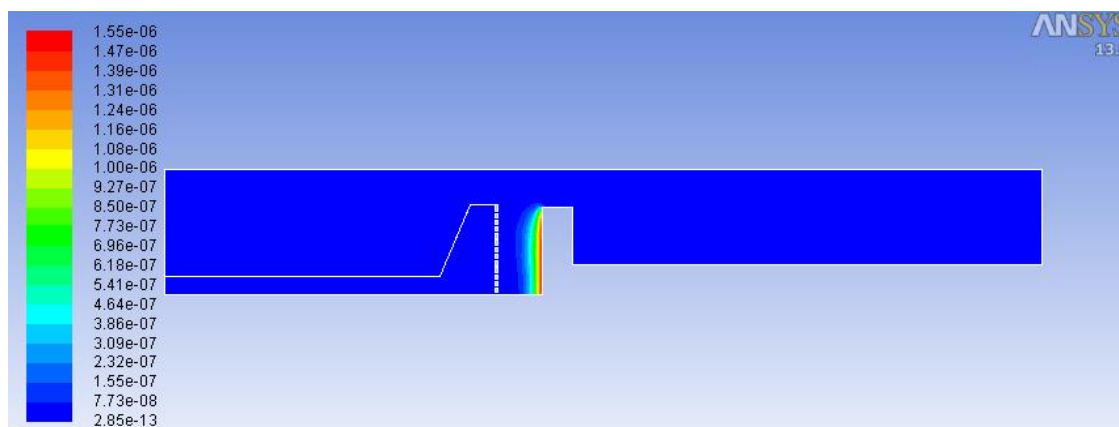
Αρχικά παρουσιάζεται η κατανομή του ρυθμού της αντίδρασης της διάσπασης της πρόδρομης ένωσης (αντίδραση R1):



Εικόνα 20: Κατανομή αντίδρασης R1 στην περίπτωση των 424 K (πάνω εικόνα) και των 514 K (κάτω εικόνα).

Όπως φαίνεται και στις παραπάνω κατανομές, η αντίδραση διάσπασης της πρόδρομης ένωσης συμβαίνει άμεσα κατά την είσοδο της στον αντιδραστήρα. Επίσης, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται και στο σημείο του καταιωνιστήρα, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στην εγγύτητα στο θερμό υπόστρωμα. Στις δύο αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στο ρυθμό της αντίδρασης. Αυτό είναι αναμενόμενο, εφόσον η αντίδραση έχει σχετικά χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης ($4.006 \cdot 10^6$ J/kmol) κάτι που σημαίνει πως ενεργοποιείται και στις χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, στην περίπτωση των 514 K ο ρυθμός ενισχύεται επιπλέον στην περιοχή του καταιωνιστήρα λόγω της μεγάλης θερμότητας που συνάγεται από το υπόστρωμα.

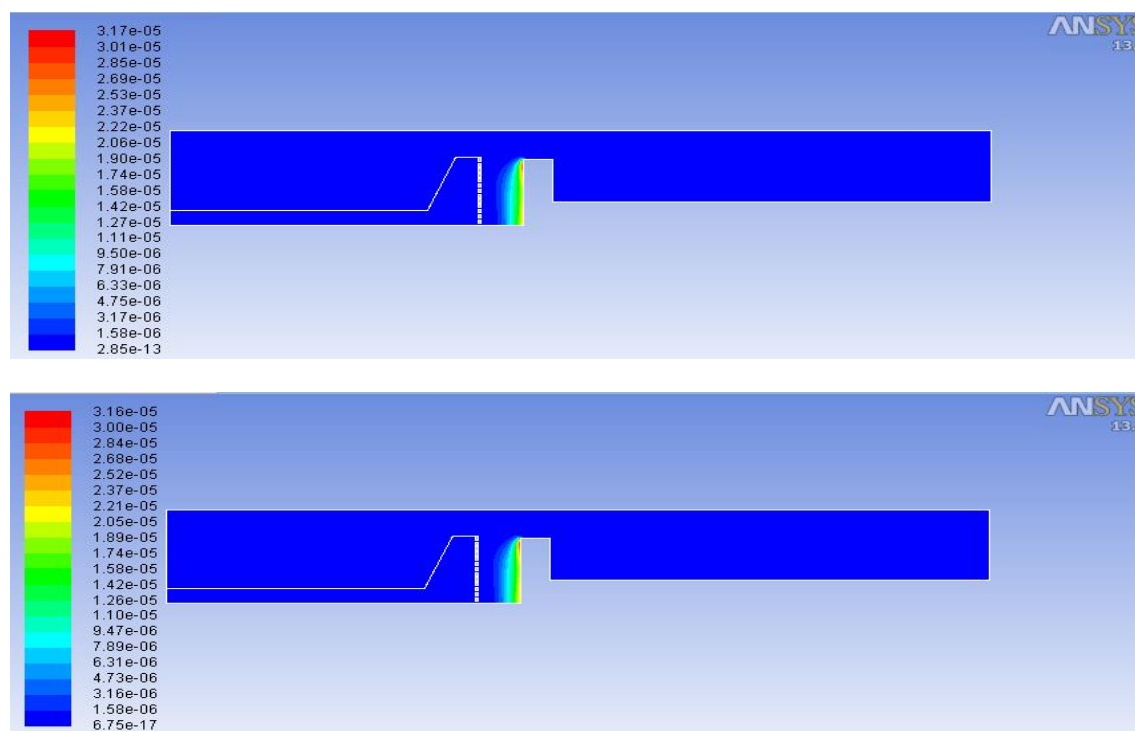
Ακολούθως παρουσιάζονται οι κατανομές των ρυθμών των λοιπών αντιδράσεων αέριας φάσης, δηλαδή του διμερισμού και τριμερισμού του υδριδίου του αλουμινίου.



Εικόνα 21: Κατανομή των ρυθμών των αντιδράσεων διμερισμού R10 (πάνω) και τριμερισμού R11 (κάτω) στους 424 K.

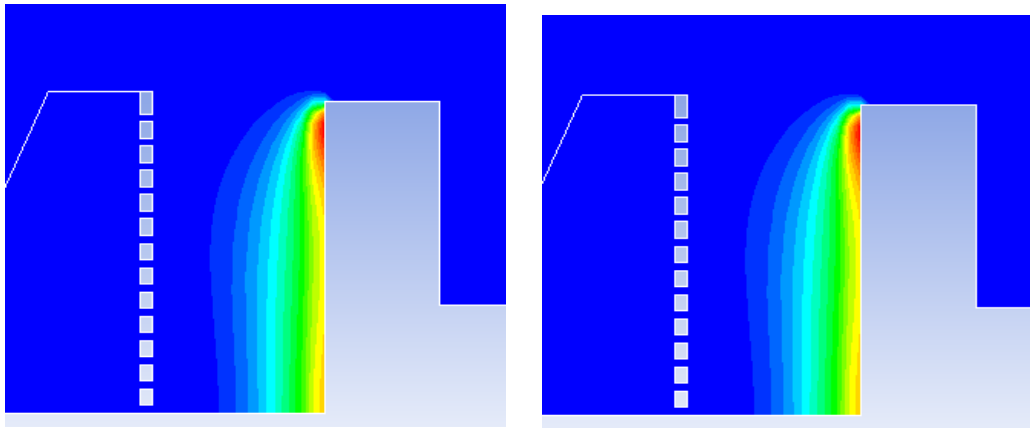
Παρατηρούμε πως οι αντιδράσεις διμερισμού και τριμερισμού ενεργοποιούνται αποκλειστικά κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η κατανομή τους, μάλιστα,

παρουσιάζει συμφωνία με το θερμοκρασιακό προφίλ. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι οι αντιδράσεις ολιγομερισμού είναι ενεργειακά απαιτητικές αντιδράσεις (έχουν ενέργειες ενεργοποίησης της τάξης του 10^8 J/kmol). Ακόμη παρατηρούμε πως οι αντιδράσεις διμερισμού και τριμερισμού έχουν παρόμοιους ρυθμούς.



Εικόνα 22: Κατανομή των ρυθμών των αντιδράσεων διμερισμού R10 (πάνω) και τριμερισμού R11 (κάτω) στους 514 K.

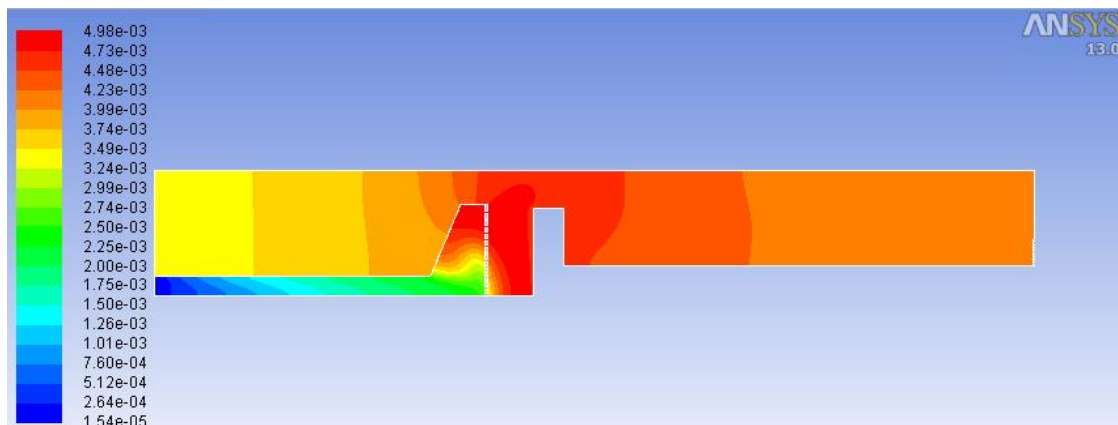
Παρατηρούμε πως σε σχέση με τα αποτελέσματα για τους 424 K, στους 514 K οι ρυθμοί των αντιδράσεων διμερισμού και τριμερισμού έχουν εικοσαπλασιαστεί. Αυτό ενισχύει ακόμα περισσότερο την υπόθεση πως οι αντιδράσεις ολιγομερισμού ενισχύονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμη, παρατηρούμε πως εξακολουθούν να λαμβάνουν χώρα πάνω από το υπόστρωμα. Ωστόσο, ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατανομή του ρυθμού των αντιδράσεων, πάνω από το υπόστρωμα:

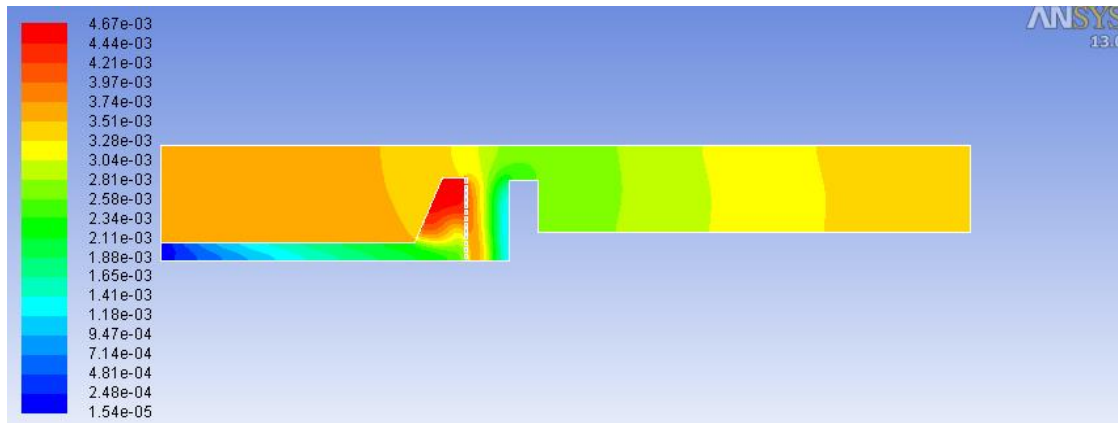


Εικόνα 23: Κατανομή ρυθμών αντίδρασης R2, R3 στους 514 K - λεπτομέρεια κοντά στο υπόστρωμα.

Όπως φαίνεται στα παραπάνω προφίλ, οι ρυθμοί των αντιδράσεων είναι ανομοιογενείς και παρουσιάζονται ιδιαίτερα υψηλοί στο άκρο του υποστρώματος, λίγο μικρότεροι στο κέντρο και πιο χαμηλοί στις υπόλοιπες περιοχές. Η ανομοιογένεια αυτή δεν μπορεί να οφείλεται σε ανομοιογενή κατανομή της θερμοκρασίας πάνω από το υπόστρωμα, καθώς τότε στο κέντρο θα αναμενόταν οι υψηλότερες τιμές ρυθμού. Αντιθέτως, η ανομοιογένεια αυτή οφείλεται στη ανομοιογενή κατανομή των αντιδρώντων και συγκεκριμένα του υδριδίου του αλουμινίου. Η συγκέντρωσή του, σύμφωνα με τις παραπάνω κατανομές, αναμένεται μέγιστη στα άκρα, μεγάλη στο κέντρο και ελάχιστη στις υπόλοιπες περιοχές. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος, όπου οι μέγιστοι ρυθμοί σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται στα άκρα και οι αμέσως επόμενες υψηλές στο κέντρο (βλ. Εικόνα 19).

Ακολούθως παρουσιάζεται η κατανομή του μοριακού κλάσματος του υδριδίου του αλουμινίου στον αντιδραστήρα για τις δύο αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες (424 K, 514 K).



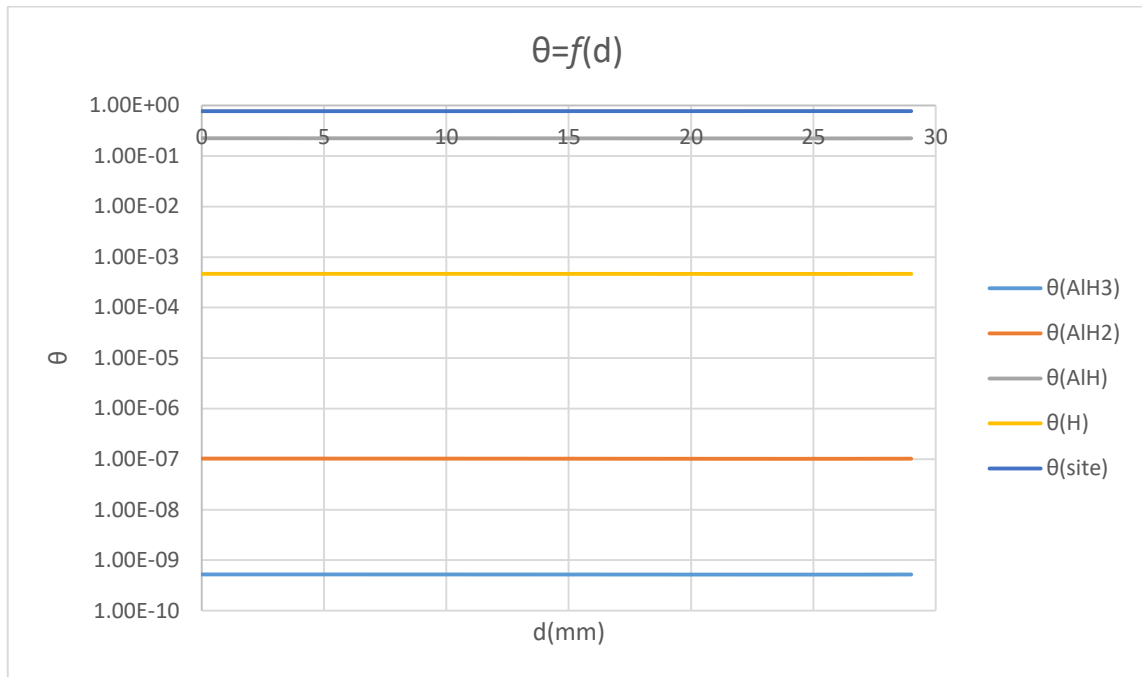


Εικόνα 24: Κατανομή μοριακού κλάσματος του υδριδίου του υδρογόνου στον αντιδραστήρα για τους 424 K (πάνω) και τους 514 K (κάτω).

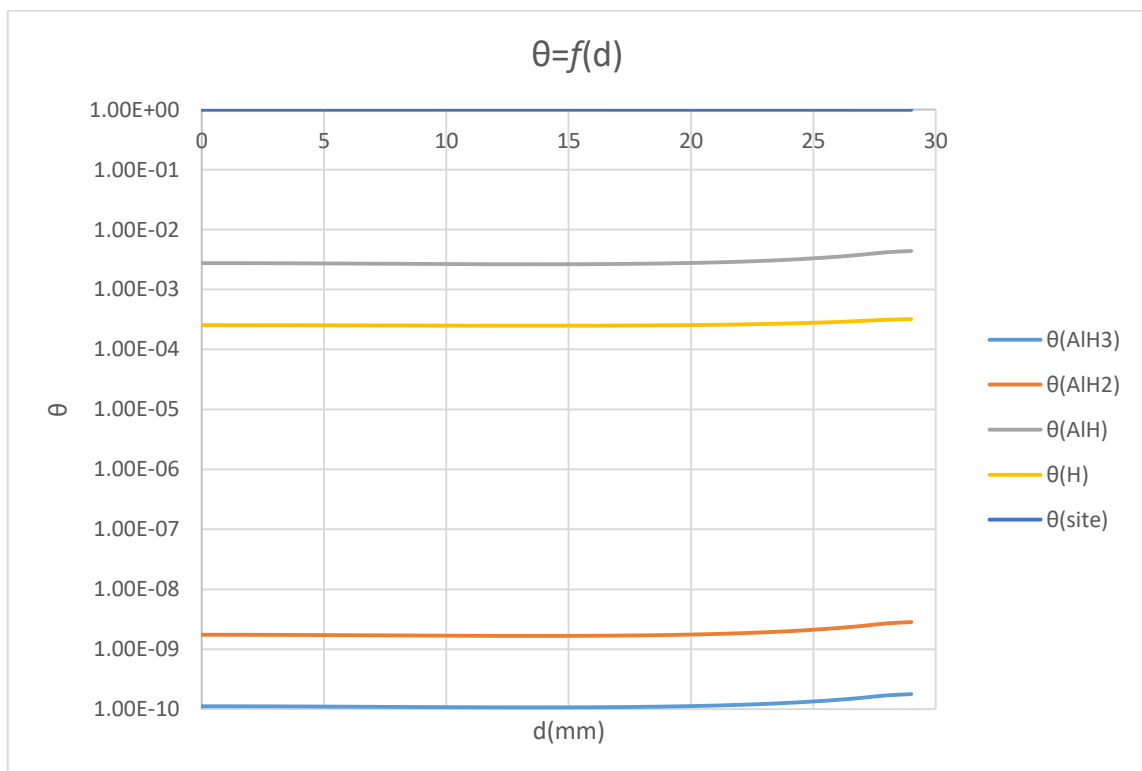
Όπως είναι εμφανές από τα παραπάνω διαγράμματα, το προφίλ του μοριακού κλάσματος του υδριδίου του αλουμινίου παρουσιάζει σημαντικές διαφορές στις δύο θερμοκρασίες. Στους 424 K, το υδρίδιο του αλουμινίου αρχίζει να εμφανίζεται κοντά στον καταιωμιστήρα ενώ βρίσκεται σε περίσσεια κοντά στο υπόστρωμα. Στους 514 K, το υδρίδιο του αλουμινίου αρχίζει επίσης να εμφανίζεται κοντά στον καταιωμιστήρα, αλλά φαίνεται να εγκλωβίζεται σε αυτόν. Μπορεί να θεωρηθεί πως αυτό οφείλεται σε δίνες που αναπτύσσονται στα πλάγια τμήματα του καταιωμιστήρα (βλ. εικόνα 17). Κοντά στο υπόστρωμα, παρατηρείται πως η συγκέντρωση του υδριδίου του αλουμινίου μειώνεται αρκετά. Αυτή η μείωση κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος μπορεί να αποδοθεί στην κατανάλωση του υδριδίου του αλουμινίου από τις αντιδράσεις ολιγομερισμού που εμφανίζονται ιδιαίτερα ενεργοποιημένες σε αυτές τις θερμοκρασίες. Μάλιστα, ο ρυθμός των αντιδράσεων αυτών εμφανίζεται αρκετά υψηλός στην περιοχή του αντιδραστήρα όπου μειώνεται το μοριακό κλάσμα του υδριδίου του αλουμινίου (βλ. εικόνα 22). Επίσης, παρατηρούμε πως σύμφωνα με το προφίλ της κατανομής του υδριδίου του αλουμινίου κοντά στο υπόστρωμα στους 514 K, το μοριακό κλάσμα στα άκρα είναι μεγαλύτερο. Κάτι τέτοιο συμφωνεί με τον αυξημένο ρυθμό αντιδράσεων ολιγομερισμού στα άκρα (βλ. εικόνα 23)

Επιφανειακή Κάλυψη από Χημικά Είδη

Ακολούθως αναλύονται οι επιφανειακές αντιδράσεις και τα σημαντικά επιφανειακά χημικά είδη.



Εικόνα 25: Διάγραμμα των επιφανειακών καλύψεων συναρτήσει της ακτινικής απόστασης στο υπόστρωμα - T=424 K.



Εικόνα 26: Διάγραμμα των επιφανειακών καλύψεων συναρτήσει της ακτινικής απόστασης στο υπόστρωμα - T=514 K.

Όπως γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω διαγράμματα, το προφίλ των επιφανειακών καλύψεων, δηλαδή του κλάσματος της επιφάνειας του υποστρώματος που είναι

κατελιημένο από ένα συγκεκριμένο είδος ατόμων, μεταβάλλεται σημαντικά με τη θερμοκρασία. Στους 424 K παρατηρούμε πως η πλειονότητα των θέσεων του υποστρώματος είναι κενές και συγκεκριμένα, περίπου το 77.5%. Σχεδόν όλο το υπόλοιπο ποσοστό των θέσεων καταλαμβάνεται από το ενδιάμεσο AlH (συγκεκριμένα το 22.5%). Έπειτα, οριακά σημαντική είναι η επιφανειακή κάλυψη του ατομικού υδρογόνου (περίπου 0.05%) ενώ των υπόλοιπων χημικών ειδών (AlH₃, AlH) είναι σχετικά αμελητέες. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί πως οι τιμές των επιφανειακών καλύψεων κατά μήκος του υποστρώματος παραμένουν σταθερές.

Ο λόγος της ύπαρξης τόσων κενών θέσεων είναι πως συμβάλλουν αρκετά και οι αντιδράσεις εκρόφησης. Πράγματι, η αντίδραση εκρόφησης του υδριδίου του αλουμινίου:



έχει ενέργεια ενεργοποίησης της ίδιας τάξης μεγέθους με την προσρόφηση: $1.9682 \cdot 10^7$ J/kmol για την προσρόφηση και $8.684 \cdot 10^7$ J/kmol για την εκρόφηση.

Σχετικά με το διάγραμμα των επιφανειακών καλύψεων στη θερμοκρασία 514 K παρατηρούμε πως οι ελεύθερες θέσεις κατέχουν σχεδόν όλες τις θέσεις του υποστρώματος (>99%), ενώ με την ίδια σειρά ακολουθούν και τα υπόλοιπα χημικά είδη. Το γεγονός αυτό συνδέεται και με το μειωμένο ρυθμό απόθεσης στην εν λόγω θερμοκρασία. Φαίνεται, ακόμη, πως το προφίλ της επιφανειακής κάλυψης δεν είναι σταθερό κατά μήκος του υποστρώματος, αλλά παρουσιάζει αυξητική τάση, ιδιαίτερα προς την άκρη του. Η αύξηση αυτή αντισταθμίζεται από μείωση των ελεύθερων θέσεων στις αντίστοιχες περιοχές. Το γεγονός αυτό συνάδει με τα διαγράμματα του ρυθμού απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος (βλ. Εικόνα 19), όπου σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται αυξημένος ρυθμός απόθεσης στα άκρα του υποστρώματος.

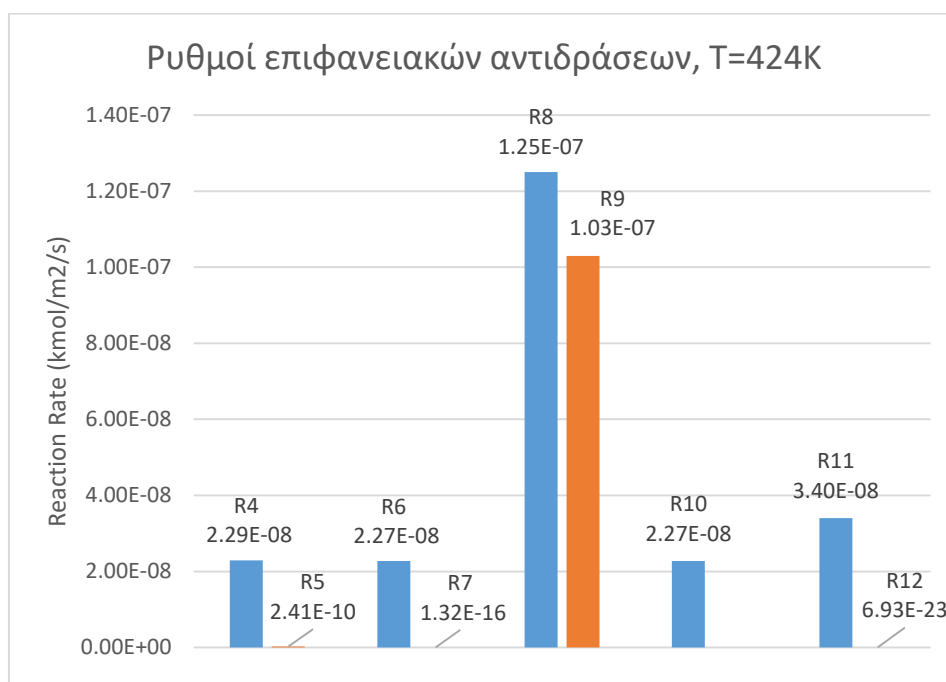
Ρυθμοί Επιφανειακών Αντιδράσεων

Σε αυτό το σημείο, υπενθυμίζεται ο πίνακας 6 με τις επιφανειακές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία:

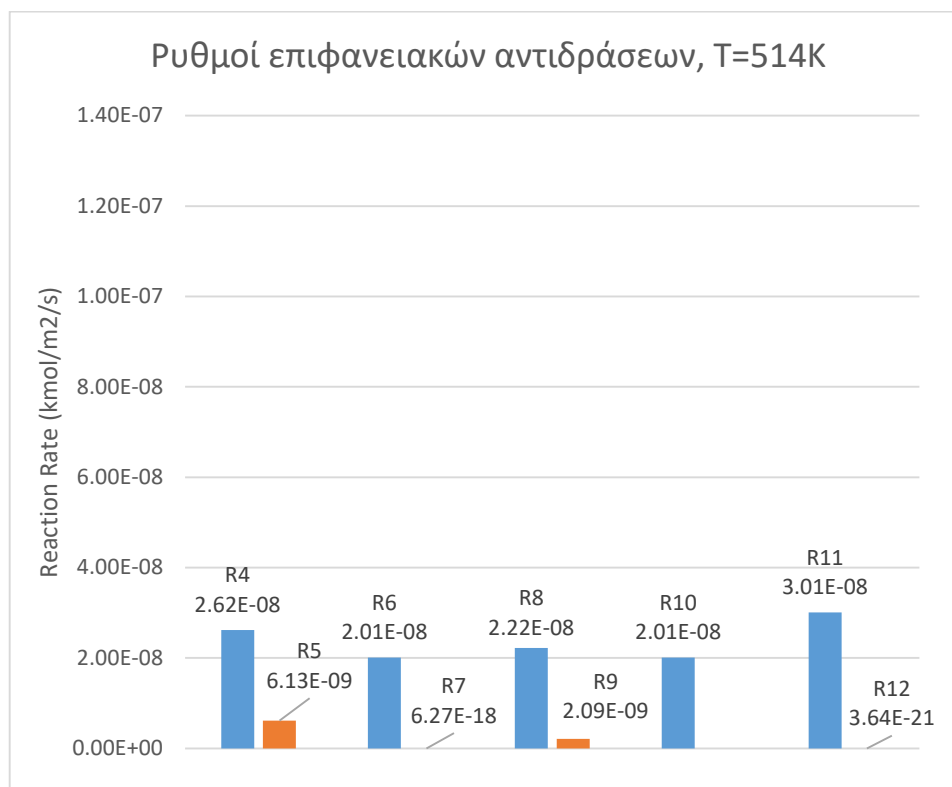
Πίνακας 14: Επιφανειακές Αντιδράσεις και κινητικές παράμετροι.

A/A	Αντίδραση	Ea (J/kmol)	A
R4	$\text{AlH}_3(\text{g})+3\text{S} \rightarrow \text{AlH}_3(\text{ads})$	1.9682e+7	4.42e+08
R5	$\text{AlH}_3(\text{ads}) \rightarrow \text{AlH}_3(\text{g})+3\text{S}$	8.6840e+7	2.30e+18
R6	$\text{AlH}_3(\text{ads}) \rightarrow \text{AlH}_2(\text{ads})+\text{H}(\text{ads})$	1.9250e+7	1.02e+12
R7	$\text{AlH}_2(\text{ads})+\text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{AlH}_3(\text{ads})$	1.8410e+7	5.11e+12
R8	$\text{AlH}_2(\text{ads}) \rightarrow \text{AlH}(\text{ads})+\text{H}(\text{ads})$	3.7430e+7	4.98e+12
R9	$\text{AlH}(\text{ads})+\text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{AlH}_2(\text{ads})$	8.3700e+6	1.05e+14
R10	$\text{AlH}(\text{ads}) \rightarrow \text{Al}(\text{s})+\text{H}(\text{ads})$	7.6822e+7	2.93e+10
R11	$2\text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})+2\text{S}$	1.2550e+7	5.50e+16
R12	$\text{H}_2(\text{g})+2\text{S} \rightarrow 2\text{H}(\text{ads})$	7.6970e+7	3.07e+10

Ακολούθως παρατίθεται ιστόγραμμα με τους ρυθμούς των εννέα επιφανειακών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο υπόστρωμα. Οι ρυθμοί αυτοί υπολογίζονται σε δύο θερμοκρασίες, στους 424 K και στους 514 K, ως αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες.



Εικόνα 27: Ρυθμοί Επιφανειακών αντιδράσεων για τους 424 K. Με μπλε χρώμα εμφανίζονται οι ευθείες αντιδράσεις και με κόκκινο οι αντίστροφες.



Εικόνα 28: Ρυθμοί Επιφανειακών αντιδράσεων για τους 514 K. Με μπλε χρώμα εμφανίζονται οι ευθείες αντιδράσεις και με κόκκινο οι αντίστροφες.

Όπως γίνεται αντιληπτό από τα ιστογράμματα, οι ευθείες αντιδράσεις υπερσχύουν σε κάθε περίπτωση των αντιστρόφων. Ακόμη, και στις δύο περιπτώσεις, η προσρόφηση υδρογόνου στην επιφάνεια (R12) μπορεί να αγνοηθεί.

Στη θερμοκρασία των 424 K (που αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασιακή περιοχή που ελέγχει η αντίδραση), οι αντίστροφες αντιδράσεις R5, R7, R12 μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες σε σχέση με τις αντίστοιχες ευθείες. Επιπλέον, η αντίδραση R8, όπως και η αντίστροφή της R9 παρουσιάζουν ρυθμό μια τάξη μεγαλύτερο από τις υπόλοιπες επιφανειακές αντιδράσεις. Αυτός είναι ο λόγος που το μονοϋδρίδιο του αλουμινίου (AlH), που είναι προϊόν της R8 εμφανίζει τόσο υψηλές τιμές επιφανειακής κάλυψης σύμφωνα με το διάγραμμα στην εικόνα 24.

Στη θερμοκρασία των 514 K σχεδόν όλοι οι ρυθμοί (εκτός των αντιδράσεων R4, R5, R12) μειώνονται. Αν και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες είναι αναμενόμενο οι ρυθμοί των αντιδράσεων να αυξηθούν, στη συγκεκριμένη περίπτωση μειώνονται λόγω ελλείμματος αντιδρώντων. Πράγματι, το χημικό είδος που τροφοδοτεί όλες τις χημικές δράσεις της επιφάνειας, το AlH₃, παρουσιάζει μεγάλη μείωση σε αυτή τη θερμοκρασία

(βλ. εικόνα 23). Εκτός αυτού, εμφανίζεται αυξημένος και ο ρυθμός εκρόφησης του υδριδίου του αλουμινίου (R5) σε σχέση με χαμηλότερες θερμοκρασίες και συγκεκριμένα κατά 30 περίπου φορές. Συνεπώς, μείωση του ρυθμού απόθεσης σε μεγάλες θερμοκρασίες δεν προκαλείται αποκλειστικά από την κατανάλωση του AlH_3 στην αέρια φάση, αλλά και από ενίσχυση της εκρόφησης του.

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Με βάση τους υπολογισμούς που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το μοντέλο χημείας και κινητικής που προτάθηκε για τη Χημική Απόθεση Αλουμινίου από Ατμό από την πρόδρομη ένωση DMEAA, εμφανίζει ικανοποιητική συμφωνία με τις ήδη διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις (βλ. διάγραμμα Arrhenius στην εικόνα 18). Συγκεκριμένα, το σύστημα των δώδεκα αντιδράσεων που προτάθηκε κατάφερε να προβλέψει τη συμπεριφορά του συστήματος σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή τη σημαντική πτώση του ρυθμού απόθεσης. Κατάφερε, ακόμη, να προβλέψει το μέγιστο του ρυθμού απόθεσης στους 457.5 K (184.5°C) και τις διαφορετικές περιοχές ελεγχόντων μηχανισμών, δηλαδή τη χημική αντίδραση ως ελέγχον στάδιο έως τους 473 K (200°C), και τη διάχυση άνω των 473 K. Όσον αφορά στο προφίλ του ρυθμού απόθεσης κατά μήκος του υποστρώματος, ο προτεινόμενος μηχανισμός έκανε δυνατή την πρόβλεψη της αύξησης του ρυθμού απόθεσης στα άκρα του υποστρώματος, κάτι που επιβεβαιώνεται τόσο από τα διαγράμματα κατά μήκος του υποστρώματος όσο και από τα διαγράμματα της επιφανειακής κάλυψης συναρτήσει της ακτινικής θέσης. Ωστόσο, οι υπολογισμοί δε συμφωνούν στο ρυθμό απόθεσης στο κέντρο του υποστρώματος. Αυτό υποδεικνύει την ανάγκη εξέτασης φαινομένων που συμβαίνουν στη μικροκλίμακα του υποστρώματος και της σύζευξης αυτών με φαινόμενα που συμβαίνουν στη μακροκλίμακα.

Επιπροσθέτως, επιβεβαιώνεται η υπόθεση πως η σημαντική πτώση του ρυθμού απόθεσης σε μεγάλες θερμοκρασίες συμβαίνει λόγω αντιδράσεων ολιγομερισμού στην αέρια φάση. Ακόμη, προκύπτει πως σε υψηλές θερμοκρασίες, μια άλλη αιτία μείωσης του ρυθμού απόθεσης είναι η ενίσχυση της εκρόφησης του υδριδίου του αλουμινίου από την επιφάνεια του υποστρώματος. Συμπέρασμα αυτών, είναι πως το υδρίδιο του αλουμινίου είναι το πιο σημαντικό ενδιάμεσο στο μηχανισμό χημείας της ΧΑΑ Αλουμινίου από την πρόδρομη ένωση DMEAA, καθώς οι αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει επηρεάζουν σημαντικά το ρυθμό της απόθεσης.

Βιβλιογραφία

Βιβλία

H. Beall, D.F. Gaines, "Boron Hydrides", in: R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press, 2003.

W.M. Deen, "*Analysis of Transport Phenomena*", Oxford University Press, 1998.

D.M. Dobkin, M.K. Zuraw, "*Principles of Chemical Vapor Deposition*", Springer, 2003.

C.E. Morosanu, "*Thin Films by Chemical Vapor Deposition*", Elsevier, 1990.

R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, "*Transport Phenomena*", 2nd ed. Wiley, 2002.

R.W. Lewis, P. Nithiarasu, K.N. Seetharamu, "*Fundamentals of the Finite Element Method for Heat and Fluid Flow*", Wiley, 2004.

J.-H. Park, T.S. Sudarshan, "*Chemical Vapor Deposition*", Surface Engineering Series, vol. 2, ASM International, 2001.

H.O. Pierson, "*Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*", 2nd ed. Noyes Publication, 1999.

B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, "*The properties of gases and liquids*", 5th ed. McGraw-Hill, 2001.

H.K. Versteeg, W. Malalasekera, "*An Introduction to Computational Fluid Dynamics*", 2nd ed. 2007.

Y. Xu, X.-T. Yan, "*Chemical Vapor Deposition – An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*", Springer, 2010.

Επιστημονικά Περιοδικά

C. Aitken, J.F. Harrod, *Journal of Organometallic Chemistry*, **279**, (1985), C11.

T. Amazawa, E. Yamamoto, Y. Arita, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **45**, (1998), 815.

I.G. Aviziotis, N. Cheimarios, T. Duguet, C. Vahlas, A.G. Boudouvis, *Chemical Engineering Science*, 155, (2016), 449. (a)

- I.G. Aviziotis, T. Duguet, K. Soussi, G. Kokkoris, N. Cheimarios, C. Vahlas, A.G. Boudouvis, *Physica Status Solidi C*, **12**, (2015), 923.
- D.B. Beach, S.E. Blum, F.K. LeGouse, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **7**, (1989), 3117.
- S. Chaudhuri, S.Rangan, J.-F. Veyan, J.T. Muckerman, Y. Chabal, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, (2008), 10576.
- N. Cheimarios, G.Kokkoris, A.G. Boudouvis, *Chemical Engineering Science*, **65**, (2010), 5018.
- R.F. Fedors, *Chemical Engineering Communications*, **16**, (1982), 149.
- J.S. Han, K.F. Jensen, Y. Senzaki, W.L. Gladfelter, *Applied Physics Letters*, **64**, (1994), 425.
- W.L. Gladfelter, D.C. Boyd, K.F. Jensen, *Chemical Materials Journal*, **1**, (1989), 339.
- H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun, Y. Kawazoe, *Physical Review A*, **67**, (2003), 63205.
- B.-Y. Kim, X. Li, and S.-W. Rhee, *Applied Physics Letters*, **68**, (1996), 17.
- C.R. Kleijn, *Thin Solid Films*, **365**, (2000), 294.
- T.W. Jang, W. Moon, J.T. Baek, and B.T. Ahn, *Thin Solid Films*, **333**, (1998), 137.
- A. N. Jansen, M.E. Orazem, *Journal of Crystal Growth*, **112**, (1991), 316.
- K.G. Joback, *Chemical Engineering Communications*, **57**, (1987), 233.
- D. Lee, S. Krumdieck, S.D. Talwar, *Surface and Coatings Technology*, **230**, (2013), 39.
- R.D. Letterman, D.R. Iyer, *Environmental Science and Technology*, **19**, (1985), 673.
- B. Leung, M. Tsai, J. Song, J. Han, *Journal of Crystal Growth*, **426**, (2015), 95.
- K. Masu, M. Yokoyama, H. Matsushashi, K. Tsubouchi, *Applied Surface Science*, **79-80**, (1994), 237.
- F.I. Michos, A.P. Sgouros, M.M. Sigalas, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, (2016), 20210.
- T. Nakajima, M. Nakatomi, K. Yamashita, *Molecular Physics*, **101**, (2003), 267.
- C. Sasaoka, K. Mori, Y. Kato, A. Usui, *Applied Physics Letters*, **55**, (1989), 741.

T. Shinzawa, K. Sugai, S. Kishida, H. Okabayashi, S.S. Wong, S. Furukawa, *Materials Research Society*, **19**, (1990), 377.

M.G. Simmonds, W.L. Gladfelter, H. Li, P.H. McMurry, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **282**, (1993), 317.

K. Spear, *Pure and Applied Chemistry*, **54**, (1982), 1297.

A.V. Vairagar, *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, (2006), 840.

T.C. Xenidou, A.G. Boudouvis, N.C. Markatos, D. Samélor, F. Senocq, N. Prud'homme, C.Vahlas, *Surface and Coatings Technology*, **201**, (2007), 8868.

J.-H. Yun and S.-W. Rhee, *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, **9**, (1998), 1.

J.-H. Yun, B.-Y. Kim, and S.-W. Rhee, *Thin Solid Films*, **312**, (1998), 259.

J.-H. Yun, M.-Y. Park, S.-W. Rhee, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **16**, (1998), 419.

Άλλες πηγές

I.G. Aviziotis, *Chemical vapor deposition of Al, Fe and of the Al₁₃Fe₄ approximant intermetallic phase: Experiments and multiscale simulations*. PhD Thesis, NTUA – INPT, 2016.

N. Χειμαριός, *Προσομοίωση Πολλαπλών Χωρικών Κλιμάκων και Συστημική Ανάλυση Διεργασιών Χημικής Απόθεσης από Ατμό*. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2012.

<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/vapor-deposition.asp>

Gambit Documentation, Gambit 2.3.16, Ansys Inc. (2006).

Fluent Documentation, Fluent 6.3, Ansys Inc. (2006).