



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

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

της **ΑΦΡΟΔΙΤΗΣ ΚΟΥΡΟΥ**

**ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ**  
**ΟΡΙΖΟΝΤΙΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΠΟ ΑΤΜΟ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΚΑΒΟΥΣΑΝΑΚΗΣ ΜΙΧΑΛΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2022**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή και επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας Μιχάλη Καβουσανάκη, που υπήρξε πρότυπο για έμένα σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου. Τον ευχαριστώ ειλικρινά για την πολύπλευρη υποστήριξη και καθοδήγηση του, καθώς και την μεταβίβαση των γνώσεων του σε θέματα φαινομένων μεταφοράς και υπολογιστικής ρευστομηχανικής. Η πίστη του και η εμπιστοσύνη του σε έμένα αποτελούν κινητήρια δύναμη να κυνηγήσω τους μελλοντικούς μου στόχους. Ήταν μεγάλη μου τιμή και χαρά να εργαστώ υπό την επίβλεψη του.

Ευχαριστώ θερμά τον συνεπιβλέποντα ερευνητή Νικόλαο Χειμαριό, για την συνεχή καθοδήγηση και την μετάδοση των επιστημονικών του γνώσεων στο πεδίο της χημικής απόθεσης. Οι συμβουλές του και οι εύστοχες παρατηρήσεις αποδείχτηκαν καθοριστικές για την διεκπεραίωση της εργασίας.

Ευχαριστώ όλους τους καθηγητές της σχολής Χημικών Μηχανικών, για την συνεχή επιμονή και προσπάθεια τους καθώς και την μεταλαμπάδευση των γνώσεων τους στους νέους υποψήφιους μηχανικούς.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, που με έχει στηρίξει όλα τα χρόνια των σπουδών μου με αγάπη και ανιδιοτέλεια σε όλες μου τις αποφάσεις.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τις καλές μου φίλες και συμφοιτήτριες Ειρήνη και Μυρτώ, με τις οποίες διανύσαμε μαζί όλη την περίοδο των σπουδών μας, τα εύκολα και τα δύσκολα. Μαζί τους έμαθα να λειτουργώ σε μία ομάδα, να προσφέρω και να δέχομαι, να πιστεύω στον εαυτό μου και να κυνηγάω τα όνειρά μου. Τις ευχαριστώ για όλες τις μοναδικές εμπειρίες που δημιουργήσαμε.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χημική απόθεση από ατμό (ΧΑΑ) είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία για την παραγωγή λεπτών υμενίων, η οποία πραγματοποιείται εδώ και δεκαετίες με τεράστιο εύρος εφαρμογών. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η υπολογιστική διερεύνηση των φαινομένων μεταφοράς, των μηχανισμών που καθορίζουν τον ρυθμό απόθεσης και της χημείας ενός οριζόντιου αντιδραστήρα ΧΑΑ. Συγκεκριμένα, το βασικό σύστημα που μελετάται αφορά την δημιουργία υμενίου από πυρίτιο με πρόδρομη ένωση το σιλάνιο. Η υπολογιστική μοντελοποίηση του συστήματος πραγματοποιείται με χρήση του λογισμικού COMSOL Multiphysics με σκοπό την προσομοίωση ενός διδιάστατου, ατμοσφαιρικού αντιδραστήρα ψυχρών τοιχωμάτων με ιδιαίτερο χαρακτηριστικό το κινούμενο κάτω τοίχωμα, στην επιφάνεια του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση.

Αρχικά επιλύονται συζευγμένα τα πεδία ροής και θερμοκρασίας και πραγματοποιείται επαλήθευση του συστήματος με διαθέσιμα υπολογιστικά δεδομένα. Στη συνέχεια μελετάται η χημεία του συστήματος, προσδιορίζεται ο προβλεπόμενος ρυθμός ανάπτυξης (ή ρυθμός απόθεσης) του λεπτού υμενίου με χρήση δύο διαφορετικών κινητικών μοντέλων και πραγματοποιείται επαλήθευση με πειραματικά δεδομένα. Το πρώτο κινητικό μοντέλο αποτελείται από μία συνολική επιφανειακή αντίδραση, ενώ το δεύτερο μοντέλο προβλέπει μία αντίδραση στην αέρια φάση και δύο επιφανειακές χημικές αντιδράσεις. Το δεύτερο κινητικό μοντέλο, δηλαδή αυτό των τριών αντιδράσεων, παρουσιάζει ιδιαίτερα καλά αποτελέσματα, με μέση απόκλιση του ρυθμού ανάπτυξης από τις πειραματικές τιμές ίση με 13.5 %.

Στα πλαίσια διερεύνησης των φαινομένων μεταφοράς μελετάται η επίδραση της ακτινοβολίας στο σύστημα. Η διερεύνηση του φαινομένου κρίνεται απολύτως αναγκαία για την ολοκληρωμένη μελέτη του θερμικού συστήματος, καθώς η χημική απόθεση από ατμό πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, καταστρώνονται τα διαγράμματα Arrhenius για τα δύο κινητικά μοντέλα, όπου γίνεται εμφανής η διάκριση μεταξύ της περιοχής ελέγχου της διεργασίας από την διάχυση και της περιοχής ελέγχου από την επιφανειακή αντίδραση.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση στις σημαντικότερες παραμέτρους σχεδιασμού της διεργασίας, που είναι η ταχύτητα του υποδοχέα και η

παρεχόμενη θερμότητα στο σύστημα και μελετάται η μεταβολή του προβλεπόμενου ρυθμού ανάπτυξης.

Τέλος, διεξάγεται μία σύντομη μελέτη της απόθεσης ενός διαφορετικού υλικού, του γραφενίου, μεταβάλλοντας όσο το δυνατόν λιγότερες παραμέτρους του συστήματος. Τα αρχικά αποτελέσματα κρίνονται ιδιαίτερα ικανοποιητικά, ενώ υπάρχει περιθώριο για εμβάθυνση και μελλοντική έρευνα στο εν λόγω ερευνητικό πεδίο.

## ABSTRACT

Chemical vapor deposition (CVD) is a widely used technique for manufacturing thin films, which has been carried out for decades with a huge range of applications. The purpose of this study is the computational investigation of the transport phenomena, the mechanisms that determine the film growth rate and the chemistry of a horizontal CVD reactor. Specifically, the system being studied concerns the creation of a silicon film with silane being the precursor gas. The computational modeling of the system is carried out using the COMSOL Multiphysics software in order to simulate a two-dimensional, cold-wall atmospheric reactor with its particular characteristic being the moving bottom wall, where the deposition takes place.

Firstly, the flow and temperature fields are coupled and solved. The system is verified with available computational data. The chemistry of the system is then studied, where the film growth rate is predicted using two different kinetic models. Verification with experimental data takes place as well. The first kinetic model considers an overall surface reaction, while the second model considers one gas phase and two surface chemical reactions. The second kinetic model, namely that of the three reactions shows particularly good results, with an average deviation of the growth rate from the experimental values equal to 13.5 %.

As regards the investigation of transport phenomena, the effect of radiation on the system is studied. The investigation of the phenomenon is deemed absolutely necessary for the comprehensive study of the thermal system, as chemical vapor deposition takes place at very high temperatures. In addition, Arrhenius plots are constructed for the two kinetic models, where the distinction between the diffusion-controlled and the surface-reaction-controlled region becomes apparent.

Moreover, a parametric analysis is conducted on the most crucial design parameters of the process, which are the speed of the susceptor and the heat supplied to the system. Their effect on the predicted growth rate is studied.

Finally, a short study of the deposition of a different material, graphene, is carried out. To do so, as few system parameters as possible are adjusted. The initial results obtained are considered particularly satisfactory, while there is room for more detailed, future research in this field.

## Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT .....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	7
1.1. Σημασία και σκοπός εργασίας.....	7
1.2. Δομή της εργασίας.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
2.1. Χημική Απόθεση από Ατμό.....	9
2.1.1. Ιστορική Αναδρομή.....	10
2.1.2. Εφαρμογές.....	11
2.1.3. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα.....	14
2.2. Φαινόμενα Μεταφοράς και Μηχανισμοί.....	15
2.2.1. Φαινόμενα Μεταφοράς.....	16
2.2.2. Μηχανισμοί που καθορίζουν το ρυθμό απόθεσης.....	18
2.3. Είδη Αντιδραστήρων ΧΑΑ.....	20
2.4. Απόθεση Πυριτίου.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	25
3.1. Περιγραφή Συστήματος.....	25
3.1.1. Φυσικό Σύστημα.....	25
3.1.2. Παραδοχές.....	26
3.1.3. Μαθηματικό μοντέλο.....	29
3.1.4. Συνοριακές Συνθήκες.....	30
3.1.5. Ιδιότητες μείγματος και υποδοχέα.....	35
3.2. Κινητικά μοντέλα χημικών αντιδράσεων.....	36
3.2.1. Μοντέλο μιας αντίδρασης.....	36
3.2.2. Μοντέλο τριών αντιδράσεων.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ.....	39
4.1. Επίλυση Πεδίου Ροής και Θερμοκρασίας.....	39
4.2. Επίλυση Πεδίου Συγκέντρωσης.....	43
4.2.1. Επαλήθευση με πειραματικά δεδομένα.....	44
4.2.2. Επαλήθευση με υπολογιστικά δεδομένα.....	47

4.3. Διαγράμματα Arrhenius .....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ .....	52
5.1. Μεταβολή παραμέτρου m.....	52
5.2. Μεταβολή ταχύτητας υποδοχέα.....	53
5.3. Μεταβολή παρεχόμενης θερμότητας .....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΠΟΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ .....	63
6.1. Εισαγωγή στην απόθεση γραφενίου .....	63
6.2. Απόθεση γραφενίου στον οριζόντιο αντιδραστήρα ΧΑΑ .....	64
6.3. Αποτελέσματα προσομοίωσης.....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....	68
7.1. Συμπεράσματα της εργασίας.....	68
7.2. Προοπτικές για μελλοντική έρευνα .....	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	71
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	73

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1. Σημασία και σκοπός εργασίας

Η Χημική Απόθεση από Ατμό είναι μία ευρέως γνωστή και χρησιμοποιούμενη διεργασία για την παραγωγή λεπτών υμενίων, με κύριο πεδίο εφαρμογής στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής. Πρόκειται για μία διεργασία που έχει κάνει την εμφάνισή της εδώ και πολλές δεκαετίες και συνοδεύεται από πληθώρα πειραματικών μελετών. Ωστόσο, η ανάγκη για συνεχή βελτίωση των προϊόντων και εντατικοποίηση της διεργασίας σε συνδυασμό με την συνεχή ανάπτυξη της τεχνολογίας, καθιστά απαραίτητη την υπολογιστική μοντελοποίηση της διεργασίας.

Η παρούσα εργασία φιλοδοξεί να συμβάλλει στην περαιτέρω κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς και της χημείας που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα ΧΑΑ με χρήση του λογισμικού COMSOL Multiphysics. Ειδικότερα, μελετάται η μεταφορά μάζας, ορμής και ενέργειας μαζί με τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε έναν οριζόντιο ατμοσφαιρικό αντιδραστήρα ΧΑΑ. Το υμένιο που δημιουργείται είναι από πυρίτιο και προέρχεται από την απόθεση σιλανίου με χρήση υδρογόνου ως φέρον αέριο.

Ιδιαίτερο γνώρισμα του υπό μελέτη συστήματος αποτελεί ο κινούμενος υποδοχέας. Οι αντιδραστήρες ΧΑΑ μελετώνται ως επί το πλείστον ως συστήματα ασυνεχούς λειτουργίας. Στην προκειμένη εργασία και με βάση προηγούμενες μελέτες και βιβλιογραφικές αναφορές, το σύστημα που μελετάται μετατρέπεται σε ένα συνεχές σύστημα. Η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται θέτοντας σε κίνηση τον υποδοχέα που βρίσκεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Η μελέτη ενός συνεχούς αντιδραστήρα ΧΑΑ έχει πολλά πλεονεκτήματα με βασικό την βελτίωση της παραγωγικότητας, καθώς πλέον δεν υπάρχει χρόνος αναμονής μεταξύ των παρτίδων, όπως συμβαίνει στους αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας. Επιπλέον, κατά τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα, η ομοιομορφία του ρυθμού ανάπτυξης δεν αποτελεί πρωταρχικό μέλημα. Σε έναν συνεχή αντιδραστήρα που λειτουργεί σε μόνιμες συνθήκες, ο υποδοχέας υφίσταται τον ίδιο βαθμό απόθεσης σε όλο του το μήκος, το οποίο οδηγεί σε ομοιόμορφο πάχος υμενίου.

## 1.2. Δομή της εργασίας

Η παρούσα εργασία απαρτίζεται από τα εξής κεφάλαια:

Στο κεφάλαιο 2 αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο της διεργασίας και τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα και εξετάζεται η εξάρτηση του ρυθμού ανάπτυξης από τις λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος. Επιπλέον, γίνεται εισαγωγή στις μεθόδους απόθεσης πυριτίου.

Στο κεφάλαιο 3 γίνεται ακριβής προσδιορισμός του συστήματος που μελετάται. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται το φυσικό σύστημα, αναλύεται το μαθηματικό μοντέλο και οι παραδοχές, ενώ δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στη χημεία και στα κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της απόθεσης πυριτίου από ατμούς σιλανίου σε ατμοσφαιρική πίεση. Πραγματοποιείται η επαλήθευση των αποτελεσμάτων με υπολογιστικά και πειραματικά δεδομένα και κατασκευάζονται τα διαγράμματα Arrhenius.

Στο κεφάλαιο 5 πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση και μελετάται πως η διάχυση, η ταχύτητα του υποδοχέα και η προσφερόμενη θερμότητα επηρεάζουν τον προβλεπόμενο ρυθμό ανάπτυξης υμενίου.

Το κεφάλαιο 6 διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα, καθώς γίνεται μελέτη απόθεσης ενός διαφορετικού υλικού, του γραφενίου με χρήση μεθανίου ως πρόδρομο αέριο. Το γραφένιο επιλέγεται καθώς πρόκειται για ένα διδιάστατο υλικό με εξαιρετικές ιδιότητες.

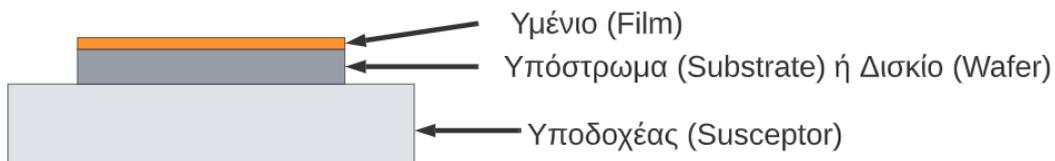
Τέλος, στο κεφάλαιο 7 συνοψίζονται τα συμπεράσματα και προτείνονται κατευθύνσεις για μελλοντική έρευνα και πιθανή συνέχεια της εργασίας.

Στο τέλος της εργασίας βρίσκεται το παράρτημα, όπου παρουσιάζεται συνοπτικά το στήσιμο της προσομοίωσης για την περίπτωση του μοντέλου μίας αντίδρασης υπό πειραματικές συνθήκες.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1. Χημική Απόθεση από Ατμό

Η Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για την κατασκευή προηγμένων υλικών, ειδικά λεπτών στερεών υμενίων. Λιγότερο συχνά η ΧΑΑ χρησιμοποιείται για την παραγωγή χύδην υλικού και σκόνης υψηλής καθαρότητας. Η διεργασία μπορεί απλοϊκά να περιγραφεί ως εξής: Ο αντιδραστήρας ΧΑΑ περιέχει έναν υποδοχέα ο οποίος θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία. Στην επιφάνεια του υποδοχέα είναι τοποθετημένο ένα ή περισσότερα υποστρώματα ή δισκία. Το πρόδρομο αέριο εισέρχεται στον αντιδραστήρα, συνήθως αραιωμένο σε ένα φέρον αέριο. Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κοντά και στην επιφάνεια του θερμαινόμενου υποστρώματος. Οι επιφανειακές αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την απόθεση, δηλαδή τη δημιουργία ενός λεπτού υμενίου στην επιφάνεια του υποστρώματος. Όλα τα υποπροϊόντα, το πρόδρομο αέριο που δεν αντέδρασε και το φέρον αέριο εξέρχονται από τον αντιδραστήρα (Park & Sudarshan, 2001). Η χρησιμοποιούμενη ορολογία παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1. Στο εξής, για λόγους ευκολίας, κάθε αναφορά στον υποδοχέα θα αντιπροσωπεύει έναν συνδυασμό του υποστρώματος και του υποδοχέα.



**Σχήμα 2.1.** Χρησιμοποιούμενη ορολογία στη διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό.

Οι συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας ΧΑΑ μπορεί να ποικίλλουν, ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η πίεση λειτουργίας μπορεί να κυμαίνεται από υπο-ατμοσφαιρική έως ατμοσφαιρική, με την ατμοσφαιρική πίεση να προτιμάται συχνά λόγω του υψηλού ρυθμού απόθεσης που οδηγεί σε μικρό χρόνο διεργασίας. Τα τοιχώματα του αντιδραστήρα μπορεί να είναι ψυχρά ή θερμά. Επιπλέον, το φέρον αέριο δεν περιλαμβάνεται πάντα και η θερμοκρασία απόθεσης μπορεί να κυμαίνεται από 200 °C έως 1600 °C. Όσον αφορά τον αντιδραστήρα, υπάρχουν πολλοί

διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για ΧΑΑ, οι περισσότεροι από τους οποίους θα περιγραφούν στη συνέχεια.

### 2.1.1. Ιστορική Αναδρομή

Η Χημική Απόθεση από Ατμό είναι μία παλιά διεργασία που έχει κάνει την εμφάνιση της από τον 19<sup>ο</sup> αιώνα, στο τέλος του οποίου άρχισαν να κατοχυρώνονται τα πρώτα διπλώματα ευρεσιτεχνίας (Pedersen & Elliott, 2014). Συγκεκριμένα, μία από τις παλαιότερες αναφορές στη μέθοδο ΧΑΑ έγινε το 1855 από τον Wöhler και αφορούσε την απόθεση βολφραμίου από το  $WCl_6$  (Pedersen & Elliott, 2014). Η ΧΑΑ χρησιμοποιήθηκε ιδιαίτερα τη δεκαετία του 1880, για την παραγωγή σκόνης άνθρακα για χρωστικές ουσίες και ινών άνθρακα για εφαρμογή στις λυχνίες πυρακτώσεως (Pierson, 1992b). Στη συνέχεια, το 1890 αναπτύχθηκε η διεργασία «Mond» με σκοπό τον καθαρισμό του νικελίου (Pedersen & Elliott, 2014). Κατά την τεχνική αυτή, σκόνη νικελίου με διάφορες προσμίξεις χρησιμοποιείται για την παραγωγή της ένωσης  $NiCO_4$ , η οποία χρησιμοποιείται στην συνέχεια ως πρόδρομη ουσία στη μέθοδο ΧΑΑ σε υψηλές θερμοκρασίες για την απόθεση  $Ni$  υψηλής καθαρότητας (Pedersen & Elliott, 2014). Από το 1909 αναφέρεται η χρήση ΧΑΑ για την παραγωγή υμενίων πυριτίου υψηλής καθαρότητας από πρόδρομη ένωση  $SiCl_4$  (Pedersen & Elliott, 2014). Αυτή ήταν η πρώτη εφαρμογή ΧΑΑ με σκοπό τη δημιουργία υμενίου ημιαγωγικού υλικού, ενώ η εκρηκτική ανάπτυξη των ηλεκτρονικών ειδών που ακολούθησε ώθησε και στην ανάπτυξη των τεχνικών ΧΑΑ για την παραγωγή υμενίων υψηλής ποιότητας και ομοιομορφίας (Pedersen & Elliott, 2014).

Η μέθοδος έλαβε μεγάλη ανάπτυξη όσον αφορά καταχώρηση πατεντών και δημοσιεύσεις μετά τον 2<sup>ο</sup> Παγκόσμιο Πόλεμο (Pierson, 1992b). «Πατέρας» της σύγχρονης ΧΑΑ θεωρείται ο J. M. Blocher, καθώς ήταν αυτός που το 1960 πρότεινε τον διαχωρισμό της Χημικής Απόθεσης από Ατμό (ΧΑΑ) από την Φυσική Απόθεση από Ατμό (ΦΑΑ), λόγω των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα (Pedersen & Elliott, 2014). Από εκείνη την περίοδο καθιερώθηκε και η διαφοροποίηση μεταξύ ΧΑΑ και ΦΑΑ. Επιπλέον, ο J. M. Blocher συνέβαλλε σημαντικά στην κατανόηση των θεμελιωδών σχέσεων της μεθόδου (Pedersen & Elliott, 2014). Στην πρόοδο της ΧΑΑ συνετέλεσε η ανάπτυξη στα τέλη της δεκαετίας του 1960 της Μέταλλο-

Οργανικής ΧΑΑ (MOCVD), όπου τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα είναι μέταλλο-οργανική ένωση (Roor L. Mahajan, 1996). Το 1974 και το 1976 πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες εφαρμογές ΧΑΑ με χρήση πλάσματος και υπό ελαττωμένη πίεση αντίστοιχα (Pierson, 1992b).

Η πιο πρόσφατη μεγάλη ανακάλυψη στον τομέα της ΧΑΑ είναι η ανάπτυξη της Απόθεσης Ατομικού Στρώματος (Atomic Layer Deposition – ALD), με την πρώτη πατέντα να κατοχυρώνεται το 1977 από τον Suntola. Η τεχνική ALD χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη λεπτών μεμβρανών ηλεκτροφωταύγειας (TFEL), καθώς πέτυχε υψηλότερη ποιότητα από της υπόλοιπες μεθόδους παραγωγής υμενίων της εποχής. Στο τέλος της δεκαετίας του 1990, αναγνωρίστηκε ως μία μέθοδος παραγωγής υμενίων υψηλής διαπερατότητας, το οποίο αξιοποιήθηκε στη συνέχεια για την παραγωγή τρανζίστορ υψηλής ποιότητας και για τη μείωση μεγέθους ολοκληρωμένων κυκλωμάτων IC. Η ALD έχει γίνει πλέον μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική κατασκευής νανοϋλικών και εφαρμόζεται σε μια μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών τομέων (Pedersen & Elliott, 2014).

Πλέον, το πεδίο έρευνας της μεθόδου προσανατολίζεται στην πρόβλεψη της σύστασης, της δομής και των ιδιοτήτων των υμενίων που δημιουργούνται με μεγάλη ακρίβεια. Υπάρχουν ακόμα πρόδρομες ουσίες οι οποίες δεν έχουν διερευνηθεί πειραματικά, ενώ σημαντική κρίνεται και η χρήση κατάλληλων εργαλείων σχεδιασμού χημικών διεργασιών.

### *2.1.2. Εφαρμογές*

Η χημική απόθεση από ατμό καλύπτει ένα ιδιαίτερα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών. Αυτό συμβαίνει επειδή οι εφαρμογές της μεθόδου αξιοποιούν το βασικό της πλεονέκτημα που είναι η δυνατότητα απόθεσης πολλών διαφορετικών υλικών υψηλής καθαρότητας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σπουδαιότερες από αυτές τις εφαρμογές.

#### Επικαλύψεις

Η ΧΑΑ χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για την δημιουργία επικαλύψεων (coatings) σε υλικά και εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για την

προστασία από διάβρωση, οξείδωση ή οποιουδήποτε είδους φθορά. Οι επικαλύψεις αυτές ποικίλλουν καθώς μπορεί να είναι από μαλακές και όλκιμες έως σκληρές με κεραμικές ιδιότητες, με πάχος από μερικά μικρόμετρα έως πάνω από 200 nm και σκληρότητα στο εύρος 150 – 3000 HV (Kempster, 1992). Οι βασικές ιδιότητες των επικαλύψεων καθώς και ορισμένα υλικά που αντιστοιχούν σε αυτές είναι τα εξής:

- Επικαλύψεις υψηλής αντοχής για προστασία (TiN, W, Mo, Au, Pt).
- Επικαλύψεις ανθεκτικές στη διάβρωση (Ta, Nb, Cr, TiC, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>) (Carlsson & Martin, 2010).
- Επικαλύψεις ανθεκτικές στη θερμότητα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) (Carlsson & Martin, 2010).
- Επικαλύψεις για αντίσταση στη φθορά σε εργαλεία κοπής τσιμέντου καρβιδίου (TiC, TiN και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και χάλυβα (TiC) (Carlsson & Martin, 2010).
- Αδαμαντοειδείς επικαλύψεις DLC (C) με υψηλή σκληρότητα, θερμική αγωγιμότητα και χημική αδράνεια (Park & Sudarshan, 2001).
- Επικάλυψη Re (Park & Sudarshan, 2001).
- Επικάλυψη για διακοσμητικούς σκοπούς (TiN) (Carlsson & Martin, 2010).

### Τηλεπικοινωνίες

Στη βιομηχανία των τηλεπικοινωνιών, η XAA βρίσκει εφαρμογή στα εξής:

- Δημιουργία σύνθετων μονοκρυσταλλικών ετεροδομών SiGe ή ενώσεων ημιαγωγών (AlGaAs) για επίτευξη υψηλής συχνότητας (1-100GHz) (Park & Sudarshan, 2001).
- Χρήση XAA στα καλώδια οπτικών ινών για τηλεπικοινωνίες. Πραγματοποιείται εσωτερική επικάλυψη ενός σωλήνα πυριτίου με οξείδια του πυριτίου, γερμανίου, βορίου κλπ με σκοπό την επίτευξη του επιθυμητού δείκτη διάθλασης (Park & Sudarshan, 2001).

### Οπτο-ηλεκτρονικά

Στην οπτική βιομηχανία, η XAA βρίσκει εφαρμογή στην τεχνολογία του Φωτισμού Στερεάς Κατάστασης (Solid State Lighting, SSL) με χρήση LED και συγκεκριμένα κατά την κατασκευή υψηλής φωτεινότητας μπλε και πράσινων LED βασισμένα σε κράματα νιτρίδιων της ομάδας III (π.χ. InGaN). Ακόμη, μελετάται η δημιουργία

πηγών λευκού φωτός στερεάς κατάστασης με σκοπό την αντικατάσταση των πηγών πυρακτώσεως καθώς και των πηγών φθορισμού (Park & Sudarshan, 2001).

### Μικροηλεκτρονική

Στον τομέα της μικροηλεκτρονικής η ΧΑΑ χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως εξής:

- Για την ανάπτυξη μονοκρυσταλλικών στρώματων και για την κατασκευή υμενίων που συμπεριφέρονται ως διηλεκτρικά υλικά, αγωγοί, στρώματα παθητικοποίησης, φραγμοί διάχυσης, φραγμοί οξείδωσης κ.λπ (Carlsson & Martin, 2010).
- Τα συστήματα MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) αποτελούν μια τεχνολογία η οποία περιλαμβάνει ηλεκτρονικά εξαρτήματα, αισθητήρες, μηχανικούς ενεργοποιητές και δομές κατασκευασμένες σε μικρο και νάνοκλίμακα. Η μικροηλεκτρονική τεχνολογία είναι η ενοποίηση ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και συσκευών MEMS σε ένα λειτουργικό κύκλωμα με χρήση ενός κοινού υποστρώματος πυριτίου. Για τον σκοπό αυτό, η ΧΑΑ εφαρμόζεται για την απόθεση πολυκρυσταλλικών υμενίων πυριτίου σε υποστρώματα πυριτίου, με ενδιάμεσες στρώσεις SiO<sub>2</sub> που αργότερα αφαιρούνται με χημική χάραξη (Park & Sudarshan, 2001).

### Νανοτεχνολογία

Δύο διαφορετικές εφαρμογές ΧΑΑ μπορούν να συνδυαστούν στο ίδιο νανοϋλικό, τόσο για τη δημιουργία του νανοσωλήνα αλλά και για την επικάλυψή του (Park & Sudarshan, 2001). Νανοσωλήνες από άνθρακα αξιοποιούνται για παραγωγή προηγμένων ηλεκτρονικών, βιολογικών και χημικών συσκευών και ανιχνευτών (Carlsson & Martin, 2010).

### Άλλες εφαρμογές

Επιπλέον, η ΧΑΑ βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή των παρακάτω (Carlsson & Martin, 2010; Park & Sudarshan, 2001) :

- Υπεραγωγοί για χρήση στην ιατρική, στο ηλεκτρικό δίκτυο κ.ά. (Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n</sub>Cu<sub>n+1</sub>O<sub>2n+6</sub> και YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)
- Αγώγιμες διασυνδέσεις (WSi<sub>2</sub>, W, MoSi<sub>2</sub>, Al, Mo, Si)

- Ημιαγωγοί (Si, GaAs)
- Μονωτικά διηλεκτρικά (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)
- Κεραμικά υλικά (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, SiC, B<sub>4</sub>C, TiB<sub>2</sub>)
- Κόνεων για πυροσυσσωμάτωση και θερμή έκθλιψη (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC)
- Ινών για χρήση σε ενισχυμένα με ίνες υλικά (B, B<sub>4</sub>C, SiC)
- Μονολιθικά υλικά υψηλής καθαρότητας για υπέρυθρα οπτικά υλικά (ZnSe, ZnS, CdS, CdTe)
- Σύνθετα υλικά (C/C, C/SiC, SiC/SiC )

### 2.1.3. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα σπουδαιότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.

#### Πλεονεκτήματα

- Η ΧΑΑ δημιουργεί λεπτά υμένια με **μεγάλη ομοιομορφία**, δηλαδή με πρακτικά ομοιόμορφο πάχος σε όλη την επιφάνεια του υμενίου. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική, καθώς η ΧΑΑ μπορεί να αξιοποιηθεί για την επικάλυψη δομών με περίπλοκη τριδιάστατη δομή, βαθιές εσοχές και οπές με σχετική ευκολία (Park & Sudarshan, 2001).
- Όπως έχει αναφερθεί ήδη στις εφαρμογές της ΧΑΑ, ένα σημαντικό πλεονέκτημα της διεργασίας είναι η **μεγάλη ποικιλία** των υλικών που μπορούν να εναποτεθούν και μάλιστα με **υψηλή καθαρότητα**, καθώς η απομάκρυνση των ακαθαρσιών από το πρόδρομο αέριο είναι σχετικά εύκολη (Park & Sudarshan, 2001). Επιπλέον, είναι πολύ εύκολος ο καθορισμός των ηλεκτρικών, οπτικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων των παραγομένων υμενίων. (Ξενίδου, 2003)
- Η ΧΑΑ μπορεί να επιτύχει **υψηλούς ρυθμούς απόθεσης**, και συνεπώς μεγάλο πάχος υμενίου σε μικρό χρόνο (Park & Sudarshan, 2001).
- Η ΧΑΑ συνήθως **δεν απαιτεί την επίτευξη τόσο υψηλού κενού** όσο η Φυσική Απόθεση από Ατμό (ΦΑΑ) (Park & Sudarshan, 2001).

- Πρόκειται για μία ιδιαίτερα **προσαρμόσιμη διεργασία** με πολλές παραλλαγές οι οποίες προκαλούν διαφοροποίηση στην τελική διαμόρφωση του υμενίου και καθιστούν εύκολη την απόθεση ή συναπόθεση ουσιών (Crowell, 2003).

### Μειονεκτήματα

- Οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται στην ΧΑΑ πρέπει να είναι πτητικές σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς εισάγονται στον αντιδραστήρα στην αέρια φάση. Το γεγονός αυτό μπορεί να δημιουργήσει περιορισμούς στην διεργασία. Ωστόσο, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων ενώσεων, η δυσκολία αυτή φαίνεται να εξομαλύνεται (Park & Sudarshan, 2001).
- Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στις πρόδρομες ενώσεις καθώς και στα παραπροϊόντα των αντιδράσεων της ΧΑΑ. Οι πρόδρομες ενώσεις μπορεί να είναι τοξικές ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ), εκρηκτικές ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) ή διαβρωτικές ( $\text{SiCl}_4$ ) καθώς και τα υποπροϊόντα μπορεί επίσης να είναι επικίνδυνα ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  ή  $\text{HF}$ ), τοξικά και διαβρωτικά, με το κόστος εξουδετέρωσης των τελευταίων να είναι μεγάλο (Pierson, 1992b). Ακόμη, όσον αφορά το κόστος της ΧΑΑ, σημειώνεται ότι ορισμένες από τις πρόδρομες ουσίες, ειδικά οι οργανομεταλλικές, μπορεί να είναι αρκετά δαπανηρές (Park & Sudarshan, 2001).
- Ένα σημαντικό μειονέκτημα της ΧΑΑ είναι η διαφορά στον συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ του εναποτιθέμενο υμενίου και του υλικού που επικαλύπτεται. Καθώς η απόθεση γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, υπάρχει ο κίνδυνος δημιουργίας μηχανικών ασταθειών στο υμένιο (Park & Sudarshan, 2001).

## **2.2. Φαινόμενα Μεταφοράς και Μηχανισμοί**

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται και αναλύονται όλες οι επιμέρους διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά τη χημική απόθεση από ατμό καθώς και οι μηχανισμοί που ελέγχουν την συνολική διεργασία.

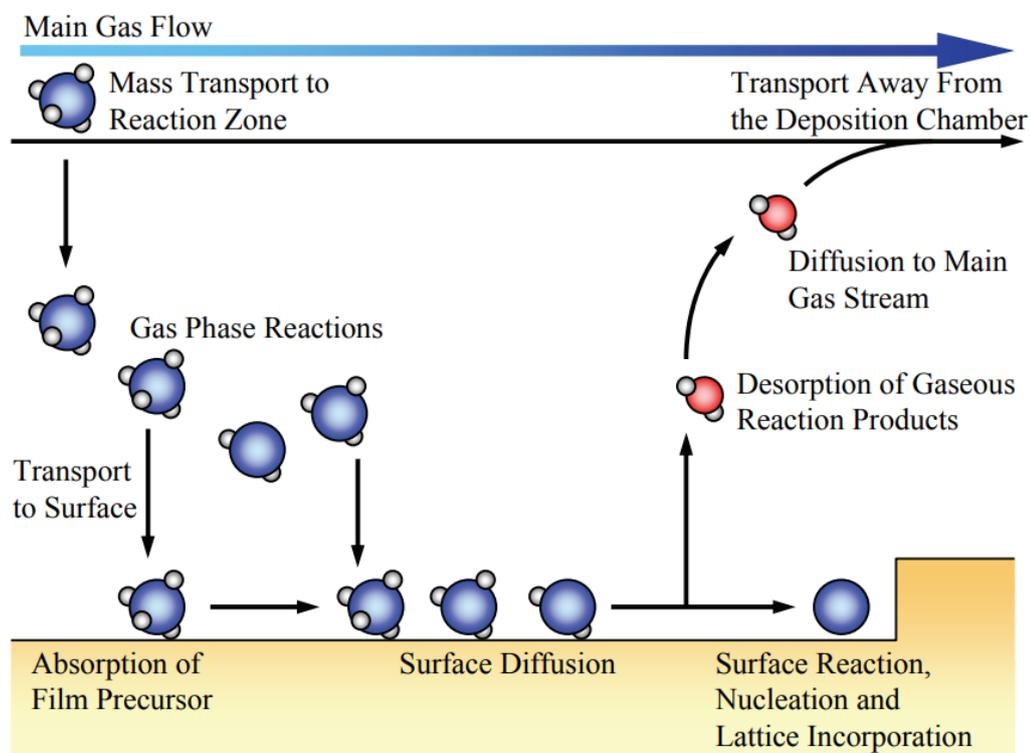
### 2.2.1. Φαινόμενα Μεταφοράς

Κατά τη ΧΑΑ λαμβάνουν χώρα διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2 και είναι οι εξής (Roop L. Mahajan, 1996):

1. Το φέρον αέριο, μαζί με τη πρόδρομη ένωση που είναι αραιωμένη σε αυτό, εισέρχονται στον αντιδραστήρα και κινούνται στον κύριο χώρο του ρευστού. Σε αυτό των χώρο, το φαινόμενο που επικρατεί είναι η μεταφορά μάζας λόγω συναγωγής.
2. Κοντά στην επιφάνεια του υποδοχέα δημιουργείται ένα οριακό στρώμα. Η δημιουργία του οριακού στρώματος είναι αποτέλεσμα της ροής του ρευστού πάνω από μία στερεή επιφάνεια και επιφέρει απότομη μεταβολή της ταχύτητας, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης στην περιοχή αυτή (Carlsson & Martin, 2010). Στην περιοχή του οριακού στρώματος η ταχύτητα του μίγματος των αερίων είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή στον κύριο όγκο και η μεταφορά μάζας της πρόδρομης ένωσης και των άλλων ειδών στην επιφάνεια του υποδοχέα γίνεται με διάχυση.
3. Παράλληλα, στην περιοχή κοντά στον υποδοχέα, όπου παρατηρούνται υψηλές θερμοκρασίες, πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση με αποτέλεσμα την παραγωγή νέων ειδών που μπορούν επίσης να εναποτεθούν για τη δημιουργία του λεπτού υμενίου.
4. Τα χημικά είδη που έχουν διαχυθεί μέχρι την επιφάνεια του υποδοχέα προσροφόνται σε αυτήν. Ο τρόπος προσρόφησης εξαρτάται από τις χημικές ιδιότητες των χημικών ειδών και της επιφάνειας. Τα προσροφούμενα μόρια μπορούν να κινούνται στην επιφάνεια του υποστρώματος και να αλλάζουν θέσεις προσρόφησης μέσω επιφανειακής διάχυσης.
5. Πραγματοποιούνται οι επιφανειακές αντιδράσεις στην επιφάνεια του υποδοχέα με αποτέλεσμα την δημιουργία των συστατικών του στερεού υμενίου. Με την ενσωμάτωση των συστατικών αυτών στο στρώμα απόθεσης δημιουργείται το λεπτό υμένιο ενώ ταυτόχρονα δημιουργούνται νέα χημικά είδη, τα παραπροϊόντα της διεργασίας. Ο τρόπος ανάπτυξης του υμενίου καθορίζει και τη τελική του μορφολογία (επιταξιακός κρύσταλλος, πολυκρυσταλλικό ή άμορφο).
6. Τα παραπροϊόντα της διεργασίας εκροφόνται από την επιφάνεια του υποδοχέα. Είναι μεγάλης σημασίας τα παραπροϊόντα να εκροφούνται από την επιφάνεια του υμενίου και να μην ενσωματώνονται ως ακαθαρσίες σε αυτό.

7. Γίνεται διάχυση των παραπροϊόντων στον κύριο όγκο του ρευστού.
8. Τέλος, τα παραπροϊόντα, η πρόδρομη ένωση και τα ενδιάμεσα χημικά είδη που δεν αντέδρασαν καθώς και το φέρον αέριο εξέρχονται από τον αντιδραστήρα.

Όσον αφορά τη μεταφορά θερμότητας, τρεις μηχανισμοί επικρατούν: Αρχικά ο υποδοχέας θερμαίνεται μέσω μιας εξωτερικής πηγής θερμότητας. Η μεταφορά θερμότητας σε αυτόν γίνεται με αγωγή. Στη συνέχεια, ο υποδοχέας, λόγω της υψηλής του θερμοκρασίας, μεταφέρει θερμότητα στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα. Η μεταφορά αυτή πραγματοποιείται με συναγωγή, καθώς στον αντιδραστήρα διέρχεται το μείγμα αερίων. Ο συνδυασμός της μεταφοράς θερμότητας με αγωγή στον στερεό υποδοχέα και στη συνέχεια με συναγωγή στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα καλείται συζευγμένη μεταφορά θερμότητας. Επιπλέον, και όπως θα αποδειχθεί στη συνέχεια, η απώλεια θερμότητας λόγω ακτινοβολίας από την επιφάνεια του θερμού υποδοχέα παίζει καθοριστικό ρόλο και δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.



Σχήμα 2.2. Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της χημικής απόθεσης από ατμό (Lin et al., 2010).

### 2.2.2. Μηχανισμοί που καθορίζουν το ρυθμό απόθεσης

Κατά την ΧΑΑ λαμβάνουν χώρα πολλά διαφορετικά φαινόμενα και διεργασίες, είτε σε ακολουθία είτε παράλληλα. Τελικά, ο ρυθμός απόθεσης του υμενίου στο υπόστρωμα καθορίζεται από το στάδιο που πραγματοποιείται με τον μικρότερο ρυθμό. Το στάδιο αυτό είναι συνήθως είτε η διάχυση των μορίων μέσω του οριακού στρώματος στην επιφάνεια που πραγματοποιείται η αντίδραση, είτε η επιφανειακή αντίδραση απόθεσης. Για την εξακρίβωση του περιοριστικού σταδίου απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση των ρυθμών των δύο φαινομένων.

Όπως έχει αναφερθεί, στην περιοχή του οριακού στρώματος η μεταφορά μάζας πραγματοποιείται κυρίως με διάχυση. Ο ρυθμός διάχυσης μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με την εξίσωση διάχυσης (νόμο του Fick) η οποία δίνεται από την σχέση (2.1) :

$$J = -D\nabla C \quad (2.1),$$

όπου  $J$  είναι ο ρυθμός διάχυσης,  $D$  ο συντελεστής διάχυσης και  $\nabla C$  η βαθμίδα συγκέντρωσης.

Στην προκειμένη περίπτωση που αφορά διάχυση στο οριακό στρώμα και θεωρώντας ότι πραγματοποιείται στη διεύθυνση  $y$ , η παραπάνω σχέση παίρνει τη μορφή:

$$J = D \frac{C_b - C_s}{\delta} \quad (2.2),$$

όπου  $C_b$  η συγκέντρωση του συστατικού στο κύριο μέρος του ρευστού,  $C_s$  η συγκέντρωση στην επιφάνεια της αντίδρασης και  $\delta$  το πάχος του οριακού στρώματος.

Όσον αφορά το ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης  $R$ , για μία αντίδραση πρώτης τάξης αυτός θα δίνεται από τη σχέση:

$$R = kC_s \quad (2.3),$$

όπου  $k$  η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης.

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας στην επιφάνεια του υποστρώματος ισούται με τον ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης, οπότε ισχύει ότι:

$$J = R \rightarrow D \frac{C_b - C_s}{\delta} = kC_s \rightarrow C_s = \frac{C_b}{1 + k \frac{\delta}{D}} \quad (2.4).$$

Τελικά, ο ρυθμός απόθεσης του υμενίου δίνεται από τη σχέση (2.5):

$$R = \frac{C_b}{\frac{1}{k} + \frac{\delta}{D}} \quad (2.5).$$

Διακρίνονται δύο περιπτώσεις (Stadler, 2016):

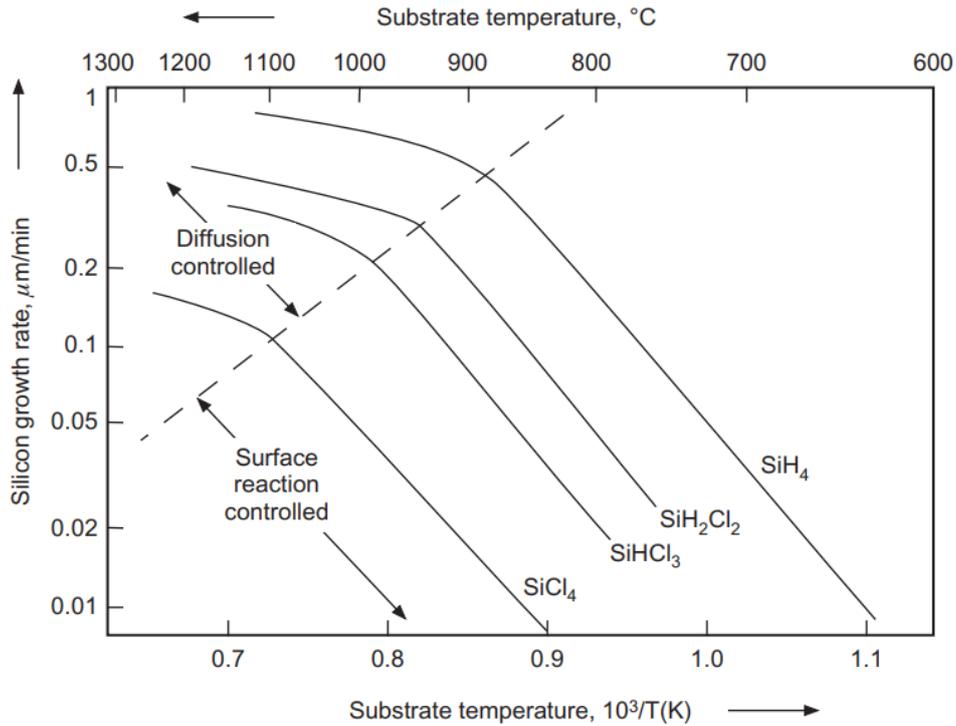
➤ Περίπτωση 1: Αν  $k \ll \frac{D}{\delta}$

Σε αυτή τη περίπτωση η διάχυση των αντιδρώντων στην περιοχή του οριακού στρώματος πραγματοποιείται πολύ γρήγορα σε σύγκριση με την επιφανειακή αντίδραση. Επομένως, η διεργασία περιορίζεται από την κινητική της επιφανειακής αντίδρασης (reaction limited). Επιπλέον, σε αυτή τη περίπτωση υπάρχει έντονη εξάρτηση του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου από τη θερμοκρασία.

➤ Περίπτωση 2: Αν  $k \gg \frac{D}{\delta}$

Σε αυτή τη περίπτωση αντίθετα, η αντίδραση στην επιφάνεια προς σχηματισμό του υμενίου πραγματοποιείται πολύ γρήγορα σε σύγκριση με την μεταφορά μάζας. Επομένως, η διεργασία περιορίζεται από την διάχυση των αντιδρώντων αερίων (diffusion limited) και ο ρυθμός ανάπτυξης εξαρτάται ελαφρώς έως καθόλου από την θερμοκρασία του υποδοχέα.

Οι δύο περιοχές ελέγχου απεικονίζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 2.3, όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού ανάπτυξης υμενίου από πυρίτιο από τη θερμοκρασία για διαφορετικές πρόδρομες ουσίες.



**Σχήμα 2.3.** Εξάρτηση του ρυθμού απόθεσης πυριτίου από τη θερμοκρασία για διαφορετικές πρόδρομες ουσίες (Stadler, 2016).

Αξίζει να σημειωθεί πως η διεργασία μπορεί να περιορίζεται και από το ρυθμό τροφοδοσίας (feed rate limited), το οποίο αφορά κυρίως συστήματα όπου η κατανάλωση των αντιδρώντων είναι πολύ μεγάλη και αποτελεί πρόβλημα κυρίως για τους αντιδραστήρες θερμών τοιχωμάτων (Ξενίδου, 2003).

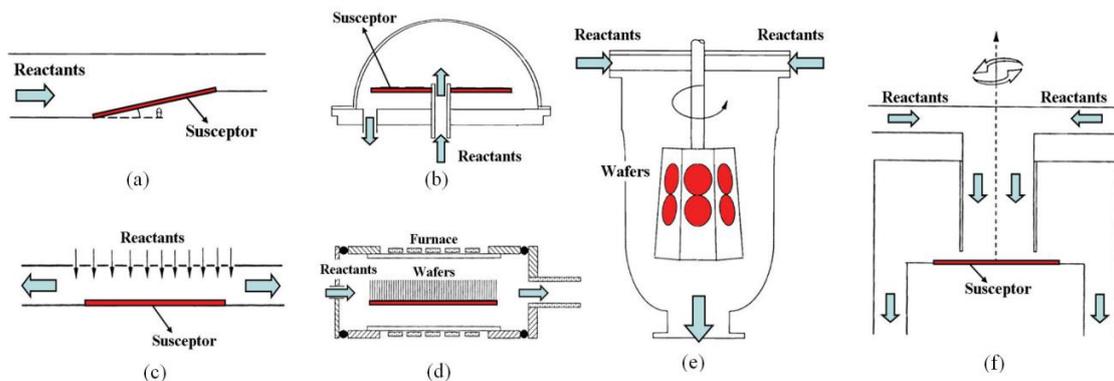
### 2.3. Είδη Αντιδραστήρων ΧΑΑ

Οι αντιδραστήρες ΧΑΑ σχεδιάζονται με τρόπο ώστε να μπορούν να ελεγχθούν και να καθοριστούν οι ιδιότητες του λεπτού υμενίου που δημιουργείται, όπως για παράδειγμα το πάχος του, η ομοιομορφία του, η μορφολογία του, η δομή του (κρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό, άμορφο) κ.ά. και εμφανίζονται σε πλήθος διαφορετικών γεωμετρικών διαμορφώσεων (Park & Sudarshan, 2001). Αρχικά διακρίνονται με βάση τον προσανατολισμό του εισερχόμενου αερίου σε σχέση με το υπόστρωμα σε οριζόντιους και κάθετους, με διάφορες παραλλαγές και τροποποιήσεις

σε κάθε περίπτωση. Στο Σχήμα 2.4 φαίνονται διάφορα είδη αντιδραστήρων που έχουν προταθεί μέχρι σήμερα.

Στην περίπτωση του οριζώντιου αντιδραστήρα, μία τροποποίηση που συνηθίζεται να γίνεται είναι η επιβολή ελαφριάς κλίσης του υποδοχέα μέσα στον αντιδραστήρα. Με αυτό τον τρόπο βελτιώνεται η ροή, καθώς ελαττώνεται το οριακό στρώμα και είναι δυνατή η χρήση πολλών υποστρωμάτων για ταυτόχρονη απόθεση (Stadler, 2016). Σημαντική παράμετρος σχεδιασμού αποτελεί η γωνία που σχηματίζει ο υποδοχέας με το οριζόντιο επίπεδο. Μία άλλη παραλλαγή του οριζώντιου αντιδραστήρα είναι αυτή που μελετάται σε αυτή την εργασία, κατά την οποία το σύστημα μετατρέπεται σε συνεχές, με την κάτω πλάκα του αντιδραστήρα να κινείται στην οριζόντια διεύθυνση, βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την ομοιομορφία του υμενίου και μειώνοντας τον χρόνο παραγωγής. Σε αυτή τη περίπτωση, η παράμετρος σχεδιασμού που λαμβάνεται υπόψη είναι η οριζόντια ταχύτητα της κάτω πλάκας.

Όσον αφορά τους κάθετους αντιδραστήρες, μία σημαντική εξέλιξη είναι η περιστροφή της πλάκας που συγκρατεί το υπόστρωμα μέσα στον αντιδραστήρα με συγκεκριμένη γωνιακή ταχύτητα. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ομοιομορφία και είναι επίσης δυνατή η χρήση πολλών υποστρωμάτων. Γενικά, η χρήση πολλών υποστρωμάτων για ταυτόχρονη απόθεση αποτελεί σημαντική παράμετρο σχεδιασμού ενός αντιδραστήρα ΧΑΑ, καθώς η ΧΑΑ χρησιμοποιείται σε παραγωγές μεγάλης κλίμακας. Για τον σκοπό αυτό, έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί για τον σχεδιασμό διαφορετικών αντιδραστήρων με πολλά υποστρώματα, όπως τύπου βαρελιού, τύπου pancake ή σωληνωτής διάταξης.



**Σχήμα 2.4.** Διάφοροι τύποι αντιδραστήρων ΧΑΑ: (a) οριζόντιος υπό κλίση (b) pancake (c) οριζόντιος (d) οριζόντιος πολλών υποστρωμάτων (e) βαρελιού (f) κάθετος περιστρεφόμενος (Lin et al., 2010).

Επιπλέον, δύο πολύ σημαντικοί παράγοντες σχεδιασμού του αντιδραστήρα είναι η πίεση λειτουργίας και η θερμοκρασία των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα. Η ΧΑΑ εφαρμόζεται γενικά σε συνθήκες ατμοσφαιρικής (APCVD) και υπο-ατμοσφαιρικής πίεσης (LPCVD). Οι συνθήκες ατμοσφαιρικής και ελαφρώς χαμηλής πίεσης (0.1-1 atm) εφαρμόζονται συνήθως στην παραγωγή μονοκρυσταλλικού υμενίου πυριτίου και ενώσεων ημιαγωγών (Jensen, 1989). Τέτοια είναι και η περίπτωση που μελετάται στη συνέχεια. Ωστόσο, μειονέκτημα αποτελεί η δυνατότητα χρήσης μόνο ενός υποστρώματος και η σχετικά χαμηλή ομοιομορφία του πάχους του υμενίου (Ξενίδου, 2003). Αντίθετα, οι χαμηλές πιέσεις (τάξης μεγέθους mTorr) εφαρμόζονται για την παραγωγή πολυκρυσταλλικών υμενίων και συνδυάζονται με την χρήση πολλών υποστρωμάτων (Jensen, 1989). Ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται σε χαμηλές πιέσεις, οπότε αυξάνεται και ο ρυθμός διάχυσης των ουσιών προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Επομένως, το φαινόμενο που ελέγχει τον ρυθμό απόθεσης είναι η ταχύτητα των επιφανειακών αντιδράσεων, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται υψηλή ομοιομορφία και να καθίσταται δυνατή η χρήση πολλαπλών υποστρωμάτων (Pierson, 1992a).

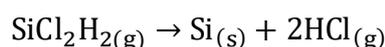
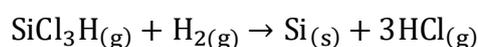
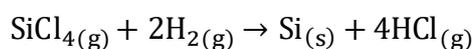
Όσον αφορά τους αντιδραστήρες θερμών τοιχωμάτων, ο αντιδραστήρας ΧΑΑ περιβάλλεται από έναν αυλωτό φούρνο ο οποίος εξασφαλίζει ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Το πλεονέκτημα αυτής της επιλογής είναι η δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών (Hampden-Smith & Kodas, 1995) και χρήσης πολλαπλών υποστρωμάτων σε διάφορους προσανατολισμούς μέσα στον αντιδραστήρα (Park & Sudarshan, 2001). Ωστόσο, μειονεκτεί καθώς στον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα πραγματοποιείται απόθεση και στα τοιχώματα, το οποίο είναι μη επιθυμητό και απαιτεί τον συνεχή καθαρισμό του αντιδραστήρα (Park & Sudarshan, 2001; Pierson, 1992a). Επιπλέον, πραγματοποιούνται ομογενείς αντιδράσεις σε όλο τον χώρο του αντιδραστήρα, με πιθανή συνέπεια την μείωση του ρυθμού απόθεσης. Ο ρυθμός απόθεσης μπορεί ακόμα να περιοριστεί καθώς η πρόδρομη ένωση καταναλώνεται σε μεγάλο βαθμό κατά την απόθεση στα τοιχώματα, με αποτέλεσμα η διεργασία να ελέγχεται από τον ρυθμό τροφοδοσίας (Hampden-Smith & Kodas, 1995). Αντίθετα, στους αντιδραστήρες ψυχρών τοιχωμάτων, τα τοιχώματα του αντιδραστήρα διατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (θερμοκρασία περιβάλλοντος). Επομένως, οι επιφανειακές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μόνο στην επιφάνεια του υποστρώματος, ενώ οι ομογενείς αντιδράσεις πραγματοποιούνται

κοντά στην επιφάνεια του, όπου η θερμοκρασία είναι υψηλότερη σε σχέση με τον υπόλοιπο χώρο του αντιδραστήρα (Hampden-Smith & Kodas, 1995). Σε αυτή τη περίπτωση γίνεται εμφανές πως οι επιφανειακές αντιδράσεις ευνοούνται περισσότερο, με αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων ρυθμών απόθεσης. Οι οριζόντιοι αντιδραστήρες συνδυάζονται συνήθως με συστήματα ψυχρών συστημάτων (Park & Sudarshan, 2001). Το βασικό μειονέκτημα στους αντιδραστήρες ψυχρών τοιχωμάτων είναι η ανομοιομορφία στο θερμοκρασιακό προφίλ που πιθανό να οδηγήσει σε ανομοιομορφία στο πάχος του υμενίου (Roop L. Mahajan, 1996; Park & Sudarshan, 2001).

#### 2.4. Απόθεση Πυριτίου

Στην παρούσα εργασία ένα από τα χημικά συστήματα που μελετώνται είναι η απόθεση πυριτίου με χημική απόθεση από ατμό. Το πυρίτιο που προέρχεται από την χημική απόθεση μπορεί να έχει μονοκρυσταλλική (επιταξιακή), πολυκρυσταλλική ή άμορφη δομή. Η δομή αυτή επηρεάζει τις ιδιότητές του και κατ' επέκταση τις εφαρμογές του.

Η απόθεση πυριτίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση αρκετών διαφορετικών πρόδρομων ουσιών και αντιδράσεων. Μία κατηγορία πρόδρομων ενώσεων είναι οι ενώσεις που περιέχουν χλώριο, όπως:  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_3\text{H}$ , και  $\text{SiCl}_2\text{H}_2$ . Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτές τις περιπτώσεις είναι οι ακόλουθες (Pierson, 1999):



Μία άλλη συχνά χρησιμοποιούμενη πρόδρομη ένωση που μελετάται σε αυτή την εργασία είναι το σιλάνιο ( $\text{SiH}_4$ ) το οποίο διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:



Το υμένιο πυριτίου που δημιουργείται από χημική απόθεση από ατμό βρίσκεται σε πολλά πεδία ανάλογα με την κρυσταλλική δομή του (Pierson, 1999):

- Τα μονοκρυσταλλικά υμένια χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και συσκευών ημιαγωγών και συγκεκριμένα βρίσκονται σε διπολικά τρανζίστορ μονωμένης επαφής, σε κυκλώματα ολοκληρωμένης λογικής με έγχυση και σε κυκλώματα CMOS.
- Τα πολυκρυσταλλικά υμένια βρίσκουν εφαρμογή σε μικροηλεκτρονικές συσκευές, σε ηλεκτρόδια πύλης, σε θερμικούς και μηχανικούς αισθητήρες καθώς και σε φωτοβολταϊκά στοιχεία.
- Τα άμορφα υμένια εμφανίζονται σε φωτοβολταϊκές συσκευές και σε φωτοτυπικά τύμπανα
- Το πυρίτιο εμφανίζεται επίσης ως κράμα με γερμάνιο ( $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ) για εφαρμογές όπως διπολικά τρανζίστορ ετεροσύνδεσης και οπτικούς πομπούς.

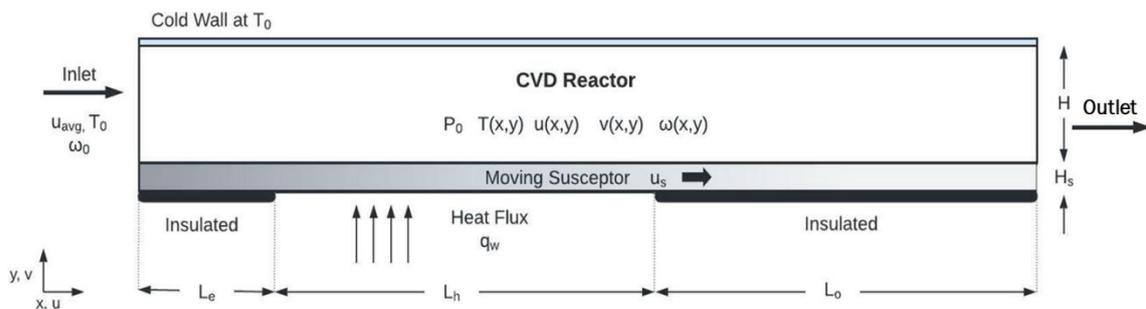
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται πλήρης περιγραφή του υπό μελέτη συστήματος, των παραδοχών που υιοθετούνται για την ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου, του μαθηματικού μοντέλου και των ιδιοτήτων των ουσιών που λαμβάνουν μέρος. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα δύο κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη του ρυθμού απόθεσης του παραγόμενου υμενίου.

### 3.1. Περιγραφή Συστήματος

#### 3.1.1. Φυσικό Σύστημα

Το σύστημα που μελετάται είναι ένας οριζόντιος, διδιάστατος αντιδραστήρας ΧΑΑ, ο οποίος παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. Η συγκεκριμένη διάταξη έχει προταθεί από τους Wilson K.S. Chiu και Yogesh Jaluria (Chiu & Jaluria, 2000), και έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς επιτρέπει την συνεχή απόθεση δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο ένα συνεχές σύστημα.



Σχήμα 3.1. Οριζόντιος αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό.

Το μείγμα των αερίων εισέρχεται από την είσοδο ύψους  $H$ , στο αριστερό μέρος του αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση,  $P_0$ , θερμοκρασία περιβάλλοντος,  $T_0$ , και μέση οριζόντια ταχύτητα,  $u_{avg}$ . Αποτελείται από σιλάνιο μερικής πίεσης,  $P_{SiH_4,0}$ , από όπου προκύπτει το κλάσμα μάζας του σιλανίου,  $\omega_0$ , και η συγκέντρωση εισόδου,  $C_{SiH_4,0}$ , και υδρογόνο που είναι το φέρον αέριο και λαμβάνει επίσης μέρος στις χημικές αντιδράσεις. Το τελικό μείγμα αερίων εξέρχεται από τον αντιδραστήρα από την έξοδο στο δεξί άκρο. Το ύψος του αντιδραστήρα,  $H$ , είναι σταθερό σε όλο το μήκος του.

Στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα βρίσκεται ο υποδοχέας πάχους  $H_s$ , ο οποίος δύναται να κινείται κατά τη φορά της  $x$  διεύθυνσης με σταθερή ταχύτητα  $u_s$ . Όσον αφορά το συγκεκριμένο σύστημα, ως υποδοχέας εννοείται ο συνδυασμός μιας μεταφορικής ταινίας και του υποστρώματος που φέρει πάνω της. Ο αντιδραστήρας, και συνεπώς και το υπόστρωμα, έχουν μήκος,  $L$ . Το κάτω τοίχωμα του αντιδραστήρα αποτελείται από τρεις ζώνες: ζώνη εισόδου, θέρμανσης και εξόδου. Οι ζώνες εισόδου (μήκους  $L_e$ ) και εξόδου (μήκους  $L_o$ ) είναι θερμικά μονωμένες, ενώ στη ζώνη θέρμανσης (μήκους  $L_h$ ) παρέχεται ομοιόμορφη ροή θερμότητας,  $q_w$ . Μέσω αυτής της ροής θερμότητας θερμαίνεται ο υποδοχέας και καθίσταται στη συνέχεια δυνατή η απόθεση στην επιφάνειά του. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται συζευγμένη μεταφορά θερμότητας, καθώς ο υποδοχέας θερμαίνεται με αγωγή και στη συνέχεια η θερμότητα μεταφέρεται με συναγωγή στο ρευστό. Επιπλέον, οι απώλειες θερμότητας λόγω ακτινοβολίας αναμένεται να έχουν κυρίαρχο ρόλο στην τελική διαμόρφωση του θερμοκρασιακού προφίλ στον αντιδραστήρα. Το άνω τοίχωμα του αντιδραστήρα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος,  $T_0$ , ώστε να αποφευχθεί ανεπιθύμητη απόθεση σε αυτό. Οι βασικές παράμετροι του συστήματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Παράμετροι φυσικού συστήματος

$P_0$ [atm]	$P_{SiH_4,0}$ [Pa]	$T_0$ [K]	$H$ [m]	$H_s$ [m]	$L$ [m]	$L_e$ [m]	$L_h$ [m]	$Q_t$ [kW]	$u_{avg}$ [m/s]
1	124.1	300	0.02	0.002	0.7	0.1	0.3	30	0.175

### 3.1.2. Παραδοχές

Οι βασικές παραδοχές για το σύστημα που μελετάται είναι οι εξής:

- Το ρευστό συμπεριφέρεται ως συνεχές μέσο. Για να ισχύει αυτό, πρέπει ο αδιάστατος αριθμός Knudsen να είναι μικρότερος από 0.1. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2., αυτή η συνθήκη ικανοποιείται για XAA σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.
- Η ροή λαμβάνεται ως στρωτή. Αυτό επαληθεύεται με τον υπολογισμό του αριθμού Reynolds, που ορίζεται από τη σχέση:

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot H}{\mu} \quad (3.1).$$

Πράγματι, για το σύστημα που μελετάται ο αριθμός  $Re$  δεν ξεπερνά το 100, επομένως η ροή είναι στρωτή. Επιπλέον, η ροή στην είσοδο θεωρείται πλήρως ανεπτυγμένη, δηλαδή η ταχύτητα στην είσοδο ακολουθεί παραβολική κατανομή.

- Σε οριζόντιους αντιδραστήρες ΧΑΑ, η διδιάστατη μοντελοποίηση είναι εφικτή εάν η αναλογία πλάτους προς ύψος είναι μεγάλη και η εξαναγκασμένη συναγωγή είναι κυρίαρχη (Yoo & Jaluria, 2002). Η εξαναγκασμένη συναγωγή είναι κυρίαρχη εφόσον ισχύει ότι  $\frac{Gr}{Re^2} < 1$ , όπου  $Gr$  ο αριθμός Grashof, με τυπικό εύρος τιμών 0 – 10 όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2. Στο σύστημα που μελετάται μπορούν με ασφάλεια να γίνουν και οι δύο παραδοχές, συνεπώς η μοντελοποίηση του αντιδραστήρα σαν ένα διδιάστατο σύστημα είναι αποδεκτή.

- Η ροή λαμβάνεται ως συμπίεστη καθώς οι θερμοκρασιακές μεταβολές μέσα στον αντιδραστήρα προκαλούν μεταβολή της πυκνότητας του ρευστού.

- Προσδιορίζεται ο αδιάστατος αριθμός Mach:

$$Ma = \frac{u}{c}, \text{ όπου } c \text{ η ταχύτητα του ήχου}$$

Η ταχύτητα που αναπτύσσεται στον οριζόντιο αντιδραστήρα έχει μικρές τιμές, και ισχύει ότι  $Ma < 0.1$ .

- Η θερμική διάχυση (Soret effect) θεωρείται αμελητέα. Η θερμική διάχυση είναι ένα σημαντικό φαινόμενο που επηρεάζει τον ρυθμό απόθεσης και για το συγκεκριμένο σύστημα δρα παρεμποδιστικά. Ωστόσο, σύμφωνα με τους Eversteyn et al, για βαθμίδα θερμοκρασίας μικρότερη από 100 °C/mm η θερμική διάχυση δεν λαμβάνεται υπόψη (Eversteyn et al., 1970). Πράγματι, παρατηρείται ότι η βαθμίδα θερμοκρασίας κοντά στην επιφάνεια του υποδοχέα είναι πολύ μικρή, οπότε η παραδοχή θεωρείται σωστή.
- Για το υπό εξέταση σύστημα, η επίδραση της άνωσης θεωρείται αμελητέα (Yoo & Jaluria, 2002).
- Τα αέρια θεωρούνται ιδανικά και δεν απορροφούν θερμική ακτινοβολία.

- Η ροή, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση θεωρούνται πλήρως ανεπτυγμένες στην έξοδο. Συνεπώς εκεί εφαρμόζονται συνοριακές συνθήκες μηδενικής κλίσης.
- Οι ιδιότητες του υποδοχέα μπορούν να ποικίλουν, ανάλογα με το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένος. Στην προκειμένη περίπτωση, οι ιδιότητες αυτές λαμβάνονται προσεγγιστικά για το πυρίτιο στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Πραγματοποιείται η προσέγγιση του αραιωμένου μείγματος. Συνεπώς, η εξίσωση διατήρησης των ειδών αποσυνδέεται από τις άλλες και επιλύεται αφού τα πεδία ροής και θερμοκρασίας έχουν συγκλίνει.
- Η θερμότητα των αντιδράσεων θεωρείται αμελητέα (Kleijn, 2000).

Στον Πίνακα 3.2. που ακολουθεί συνοψίζονται οι σημαντικότεροι αδιάστατοι αριθμοί καθώς επίσης η φυσική τους ερμηνεία και η τάξη μεγέθους για τυπικές διεργασίες ΧΑΑ.

**Πίνακας 3.2. Τυπικές τιμές αδιάστατων αριθμών για έναν αντιδραστήρα ΧΑΑ για χαμηλή και ατμοσφαιρική πίεση (Fauzi et al., 2018)**

Όνομα	Ερμηνεία	Ορισμός	Τυπική τιμή	
			LPCVD	APCVD
Reynolds (Re)	$\frac{\text{δυνάμεις αδράνειας}}{\text{ιξώδεις δυνάμεις}}$	$\frac{\rho V D}{\mu}$	$10^{-2} - 10^2$	$10^{-2} - 10^2$
Knudsen (Kn)	$\frac{\text{μέση ελεύθερη διαδρομή μορίων}}{\text{χαρακτηριστικό μήκος αντιδραστήρα}}$	$\frac{\lambda}{D}$	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^{-3} - 10^{-2}$
Grashof (Gr)	$\frac{\text{δυνάμεις βαρύτητας}}{\text{ιξώδεις δυνάμεις}}$	$\frac{g \beta \Delta T D^3 \rho^2}{\mu^2}$	$10^2 - 10^7$	$0 - 10$
Prandtl (Pr)	$\frac{\text{διαχυτότητα ορμής}}{\text{διαχυτότητα θερμότητας}}$	$\frac{c_p \mu}{k}$	$\sim 0.7$	$\sim 0.7$
Peclet (Pe)	$\frac{\text{ροή θερμότητας με συναγωγή}}{\text{ρήθερμότητας με αγωγή}}$	$\frac{V D \rho c_p}{k}$	$10^{-1} - 10^3$	$10^{-1} - 10^3$
Damköhler (Da)	$\frac{\text{ρυθμός χημικής αντίδρασης}}{\text{ογκομετρική παροχή}}$	$\frac{W D}{\rho V}$	$10^{-3} - 10^3$	$10^{-3} - 10^3$

$\rho$  η πυκνότητα του ρευστού,  $V$  η χαρακτηριστική ταχύτητα,  $D$  η χαρακτηριστική διάμετρος,  $\mu$  το ιξώδες του ρευστού,  $\lambda$  το μέσο μήκος ελεύθερης διαδρομής,  $g$  η επιτάχυνση της βαρύτητας,  $\beta$  ο συντελεστής θερμικής διαστολής,  $\Delta T$  η χαρακτηριστική διαφορά θερμοκρασίας,  $c_p$  η ειδική θερμοχωρητικότητα,  $k$  η θερμική αγωγιμότητα και  $W$  ο ρυθμός χημικής αντίδρασης.

### 3.1.3. Μαθηματικό μοντέλο

Κατά τη διεργασία ΧΑΑ λαμβάνουν χώρα πολλά φαινόμενα, όπως έχει ήδη αναλυθεί παραπάνω. Τα φαινόμενα αυτά μπορούν να περιγραφούν από ένα σύνολο εξισώσεων, οι οποίες στην συνέχεια επιλύονται υπολογιστικά. Οι εξισώσεις έχουν απλοποιηθεί ώστε να εφαρμόζονται σε μόνιμη κατάσταση (steady state) και είναι οι εξής:

- *Εξίσωση Συνέχειας (ή Εξίσωση Διατήρησης Μάζας)*

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3.2),$$

όπου  $\rho$  η πυκνότητα του αερίου μείγματος και  $\mathbf{u}$  η ταχύτητα.

- *Εξίσωση Διατήρησης Ορμής*

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot \left[ \mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \mu \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] + \rho \mathbf{g} \quad (3.3),$$

όπου  $P$  η πίεση,  $\mu$  το δυναμικό ιξώδες,  $\mathbf{I}$  ο μοναδιαίος τανυστής και  $\mathbf{g}$  η επιτάχυνση της βαρύτητας. Η εξίσωση διατήρησης ορμής επιλύεται για Νευτωνικό ρευστό.

- *Εξίσωση Διατήρησης Ενέργειας*

$$\nabla \cdot (C_p \rho \mathbf{u} T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \dot{Q} \quad (3.4),$$

όπου  $C_p$  η ειδική θερμότητα του αερίου μείγματος,  $T$  η θερμοκρασία,  $\lambda$  η θερμική αγωγιμότητα και  $\dot{Q}$  η πηγή θερμότητας.

- *Εξίσωση Διατήρησης Χημικών Συστατικών*

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \omega_i) = \nabla \cdot (\rho D_i \nabla \omega_i) + R_i \quad (3.5),$$

όπου  $\omega_i$  το κλάσμα μάζας,  $D_i$  ο συντελεστής διάχυσης και  $R_i$  ο ρυθμός αντίδρασης των ειδών  $i$ .

Στην επιφάνεια του υποδοχέα παρατηρούνται απώλειες θερμότητας λόγω ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιγραφεί ως εξής (Yoo & Jaluria, 2002): Ο αντιδραστήρας αντιμετωπίζεται ως περίβλημα, με την είσοδο και την έξοδο να θεωρούνται μέλαν σώμα (black body) στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η

επιφάνεια του υποδοχέα υποδιαιρείται λόγω της ανομοιόμορφης θερμοκρασίας σε  $N$  στοιχεία, ενώ οι υπόλοιπες ισόθερμες επιφάνειες αποτελούν από ένα στοιχείο. Συνεπώς,  $N+3$  στοιχεία αποτελούν το περίβλημα, ενώ τα αέρια δεν συμμετέχουν στη μεταφορά θερμότητας λόγω ακτινοβολίας. Τόσο η επιφάνεια του υποδοχέα όσο και το άνω τοίχωμα του αντιδραστήρα θεωρούνται ότι είναι γκρίζα σώματα (gray bodys).

Το ενεργειακό ισοζύγιο για την επιφάνεια  $n$  είναι:

$$q_{o,n} + \frac{1 - \varepsilon_n}{\varepsilon_n} \sum_{j=1}^{N+3} F_{n-j} (q_{o,n} - q_{o,j}) = \sigma T_n^4 \quad (3.6),$$

όπου  $q_o$  η ακτινοβόλος ενέργεια (radiosity),  $\varepsilon$  ο συντελεστής εκπομπής (emissivity),  $F$  ο παράγοντας όψης (view factor) και  $\sigma$  η σταθερά Stefan – Boltzmann. Ο παράγοντας όψης  $F_{n-j}$  αντιπροσωπεύει το κλάσμα της ακτινοβολίας που απομακρύνεται από το στοιχείο  $n$  και αναχαιτίζεται άμεσα από το στοιχείο  $j$  (R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, 2014).

Μόλις γίνει γνωστή η ακτινοβόλος ενέργεια  $q_o$ , η καθαρή απώλεια ενέργειας λόγω ακτινοβολίας  $q_r$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$q_{r,n} = \frac{1 - \varepsilon_n}{\varepsilon_n} (\sigma T_n^4 - q_{o,n}) \quad (3.7).$$

Αυτή η απώλεια ενέργειας ενσωματώνεται στην εξίσωση ενέργειας σε κάθε υποδιαίρεση υποδοχέα κατά μήκος της επιφάνειάς του.

#### 3.1.4. Συνοριακές Συνθήκες

Εφόσον έχει αναπτυχθεί το μαθηματικό μοντέλο, είναι απαραίτητο να οριστούν και οι συνθήκες σε κάθε σύνορο του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από, την είσοδο (αριστερό σύνορο), την έξοδο (δεξί σύνορο), την επιφάνεια του υποδοχέα, το κάτω τοίχωμα και το άνω τοίχωμα. Σε αυτά τα σύνορα επομένως ορίζονται οι συνοριακές συνθήκες ως εξής:

- Αριστερό σύνορο,  $x = 0$

*Συνθήκη για την ροή:*

Το ρευστό εισέρχεται στον οριζόντιο αντιδραστήρα κινούμενο στην οριζόντια διεύθυνση με πλήρως αναπτυγμένη ροή. Επομένως οι συνοριακές συνθήκες για την ροή στην είσοδο αφορούν την ταχύτητα  $u$  στη  $x$  διεύθυνση και την ταχύτητα  $v$  στη  $y$  διεύθυνση και είναι:

$$u = (6u_{\text{avg}} - 3u_s)(\bar{y} - \bar{y}^2) + u_s(1 - \bar{y}) , \quad (3.8),$$

όπου  $\bar{y} = \frac{y-H_s}{H}$  και

$$v = 0 \quad (3.9).$$

*Συνθήκη για την θερμοκρασία:*

Το ρευστό εισέρχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος  $T_0$ , επομένως η θερμοκρασία στην είσοδο δίνεται από την συνοριακή συνθήκη:

$$T = T_0 \quad (3.10).$$

*Συνθήκη για τα χημικά είδη:*

Το μείγμα αερίων που εισέρχεται αποτελείται από σιλάνιο αραιωμένο στο υδρογόνο σε συγκεκριμένη συγκέντρωση. Επομένως, ως συνοριακή συνθήκη δίνεται το κλάσμα μάζας του σιλανίου:

$$\omega = \omega_0 \quad (3.11).$$

Για τους υπολογισμούς στο υπολογιστικό πακέτο COMSOL ζητείται ως δεδομένο (input) η συγκέντρωση του σιλανίου. Αυτή προκύπτει από τις συνθήκες εισόδου και την μερική πίεση του σιλανίου στην είσοδο σύμφωνα με τον νόμο των ιδανικών αερίων ως εξής:

$$P_{\text{SiH}_4,0} V = n_{\text{SiH}_4,0} RT_0 \rightarrow C_{\text{SiH}_4,0} = \frac{P_{\text{SiH}_4,0}}{RT_0} \quad (3.12).$$

- Δεξί σύνορο,  $x = L$

*Συνθήκη για την ροή:*

Όπως έχει αναφερθεί, η ροή, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση θεωρούνται πλήρως ανεπτυγμένες στην έξοδο, και συνεπώς εφαρμόζονται συνοριακές συνθήκες μηδενικής κλίσης:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (3.13),$$

$$v = 0 \quad (3.14).$$

Ωστόσο, όταν λύνεται ένα πρόβλημα ροής στο COMSOL συνηθίζεται να δίνεται μία συνοριακή συνθήκη που αφορά την ταχύτητα και μία που αφορά την πίεση. Συνεπώς, στην προκειμένη περίπτωση, η συνθήκη που θα δοθεί στο πρόγραμμα είναι ότι η σχετική πίεση στην έξοδο είναι μηδενική:

$$p = 0 \quad (3.15).$$

*Συνθήκη για την θερμοκρασία:*

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (3.16).$$

*Συνθήκη για τα χημικά είδη:*

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial x} = 0 \quad (3.17).$$

- Επιφάνεια Υποδοχέα,  $y = H_s$

*Συνθήκη για την ροή:*

Στην επιφάνεια του υποδοχέα εφαρμόζεται η συνθήκη μη ολίσθησης, σύμφωνα με την οποία το ρευστό αποκτά την ταχύτητα του στερεού που έρχεται σε επαφή:

$$u = u_s \quad (3.18),$$

$$v = 0 \quad (3.19).$$

Για την θερμοκρασία δεν εφαρμόζεται κάποια συνθήκη, καθώς η θερμοκρασία στην επιφάνεια του υποδοχέα προκύπτει από την ροή θερμότητας στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, την εκπέμπουσα ακτινοβολία, τις ιδιότητες του υποδοχέα, το προφίλ ροής κλπ.

*Συνθήκη για τα χημικά είδη:*

Στην επιφάνεια του υποδοχέα πραγματοποιείται η επιφανειακή αντίδραση προς σχηματισμό του στερεού υμενίου. Συνεπώς, η συνοριακή συνθήκη εκφράζει ότι η διάχυση λόγω βαθμίδας συγκέντρωσης ισούται με τον ρυθμό της αντίδρασης:

$$\rho D_i \frac{\partial \omega_i}{\partial y} = M_i R_i \quad (3.20).$$

- Κάτω τοίχωμα,  $y = 0$

Στο κάτω τοίχωμα του αντιδραστήρα ορίζονται μόνο συνοριακές συνθήκες που αφορούν τη θερμοκρασία. Το τοίχωμα αυτό χωρίζεται σε τρεις ζώνες. Στη δεύτερη ζώνη (Z2) όπου  $L_e < x < L_e + L_h$ , παρέχεται ομοιόμορφη ροή θερμότητας, οπότε η συνοριακή συνθήκη είναι:

$$-k_s \frac{\partial T}{\partial y} = q_w \quad (3.21),$$

όπου  $q_w = \frac{Q_t}{L_h}$ .

Οι άλλες δύο ζώνες (Z1 και Z3) είναι θερμικά μονωμένες, οπότε η συνοριακή συνθήκη είναι:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad (3.22).$$

- Άνω τοίχωμα,  $y = H_s + H$

Συνθήκη για την ροή:

Στο άνω τοίχωμα εφαρμόζεται η συνθήκη μη ολίσθησης. Συνεπώς, εφόσον το τοίχωμα παραμένει ακίνητο, θα ισχύει:

$$u = v = 0 \quad (3.23).$$

Συνθήκη για την θερμοκρασία:

Το τοίχωμα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος  $T_0$ , επομένως η συνοριακή συνθήκη είναι:

$$T = T_0 \quad (3.24).$$

Συνθήκη για τα χημικά είδη:

$$\rho D \frac{\partial \omega}{\partial y} = 0 \quad (3.25).$$

Στον πίνακα 3.3 που ακολουθεί συνοψίζονται οι συνοριακές συνθήκες για όλα τα σύνορα του συστήματος.

**Πίνακας 3.3. Συνοριακές συνθήκες**

	Ροή		Θερμοκρασία	Χημικά Είδη
	x	y		
Αριστερό άκρο	$u = (6u_{avg} - 3u_s)(\bar{y} - \bar{y}^2) + u_s(1 - \bar{y})$	$v = 0$	$T = T_0$	$\omega = \omega_0$
Δεξί άκρο	$\frac{\partial u}{\partial x} = 0$	$v = 0$	$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial \omega_i}{\partial x} = 0$
Άνω τοίχωμα	$u = 0$	$v = 0$	$T = T_0$	$\rho D_i \frac{\partial \omega_i}{\partial y} = 0$
Επιφάνεια Υποδοχέα	$u = u_s$	$v = 0$	-	$\rho D_i \frac{\partial \omega_i}{\partial y} = M_i R_i$
Κάτω τοίχωμα	-	-	Z1, Z3 : $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$ Z2: $-k_s \frac{\partial T}{\partial y} = q_w$	-

### 3.1.5. Ιδιότητες μείγματος και υποδοχέα

Τα χημικά είδη βρίσκονται σε πολύ μικρή συγκέντρωση και θεωρούνται αραιωμένα στο φέρον αέριο. Συνεπώς, οι ιδιότητες του μείγματος λαμβάνονται ως αυτές του φέροντος αερίου, δηλαδή του υδρογόνου και δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις (Yoo & Jaluria, 2002):

- Πυκνότητα :  $\rho = \frac{P_0 M_{H_2}}{RT}$  (3.26).

- Θερμοχωρητικότητα :  $C_p = 1.44 * 10^4 - 2.61 * 10^{-1}T + 8.67 * 10^{-4}T^2$  (3.27).

- Δυναμικό ιξώδες :  $\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{0.648}$  (3.28).

- Θερμική αγωγιμότητα :  $k = k_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{0.691}$  (3.29).

- Συντελεστής διάχυσης για το σύστημα  $H_2 - SiH_4$  :  $D = D_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^m$  (3.30).

Επιπλέον, ορίζεται ο συντελεστής εκπομπής  $\epsilon$  για το άνω τοίχωμα  $\epsilon_\alpha = 0.7$  και για τον υποδοχέα:  $\epsilon_\nu = 0.6$ .

Στον Πίνακα 3.4 που ακολουθεί ορίζονται οι τιμές του δυναμικού ιξώδους, της θερμικής αγωγιμότητας, του συντελεστή διάχυσης σε θερμοκρασία  $T=300$  K και της παραμέτρου  $m$  (βλ Εξ. (3.28)-(3.30)).

**Πίνακας 3.4. Ιδιότητες μείγματος**

$\mu_0 \left[ \frac{kg}{ms} \right] [Pa * s]$	$k_0 \left[ \frac{W}{mK} \right]$	$D_0 \left[ \frac{m^2}{s} \right]$	$m$
$8.96 * 10^{-6}$	$1.83 * 10^{-1}$	$6.24 * 10^{-5}$	1.75 – 2.0

Στον Πίνακα 3.5 ορίζονται οι τιμές των βασικών ιδιοτήτων του στερεού υποδοχέα, δηλαδή η πυκνότητα  $\rho_s$ , η θερμοχωρητικότητα  $(C_p)_s$  και η θερμική αγωγιμότητα  $k_s$ .

**Πίνακας 3.5. Ιδιότητες υποδοχέα**

$\rho_s \left[ \frac{kg}{m^3} \right]$	$(C_p)_s \left[ \frac{J}{kg K} \right]$	$k_s \left[ \frac{W}{mK} \right]$
2330	700	141.2

### 3.2. Κινητικά μοντέλα χημικών αντιδράσεων

Στην παρούσα διπλωματική μελετώνται δύο διαφορετικά κινητικά μοντέλα για την απόθεση πυριτίου. Το πρώτο μοντέλο έχει προταθεί από τους Claassen et al. (Claassen et al., 1982) και έχει χρησιμοποιηθεί αργότερα, μεταξύ άλλων, από τους Yoo και Jaluria (Yoo & Jaluria, 2002) και αποτελείται από μία συνολική επιφανειακή αντίδραση που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος, του φέροντος αερίου και τη θερμοκρασία. Το δεύτερο κινητικό μοντέλο έχει προταθεί από τον Χειμαριό (Χειμαριός, 2012) για κάθετο αντιδραστήρα ΧΑΑ, αποτελείται από μία αντίδραση στην αέρια φάση και δύο επιφανειακές αντιδράσεις και αποτελεί απλοποιημένο πρότυπο των 32 αντιδράσεων των Coltrin et al (Coltrin et al., 1984).

#### 3.2.1. Μοντέλο μιας αντίδρασης

Το μοντέλο αυτό έχει προταθεί από τους Claassen et al. (Claassen et al., 1982), οι οποίοι θεώρησαν ότι τα στάδια που πραγματοποιούνται είναι η διάσπαση του σιλανίου στην αέρια φάση σε σιλένιο και υδρογόνο, η προσρόφηση του σιλενίου, η επιφανειακή διάχυση, η ενσωμάτωση σε επιπλέον θέση προσρόφησης και τελικά η απελευθέρωση του υδρογόνου. Στη συνέχεια, μέσω πειραματικών μελετών και παραδοχών κατέληξαν πως το ρυθμιστικό στάδιο είναι το τελευταίο, δηλαδή η απελευθέρωση του υδρογόνου και κατέληξαν στην δημιουργία του κινητικού μοντέλου που ακολουθεί (Claassen et al., 1982).

Υιοθετείται μια συνολική επιφανειακή αντίδραση ενώ δεν λαμβάνονται υπόψη οι αντιδράσεις στην αέρια φάση:



Η παραπάνω επιφανειακή αντίδραση έχει ρυθμό αντίδρασης R:

$$R = \frac{rP_{\text{SiH}_4}}{1 + A_1 P_{\text{H}_2} + A_2 P_{\text{SiH}_4}} \quad [\text{mol} - \text{Si} / \text{m}^2 \text{s}] \quad (3.31),$$

όπου  $r = 1.25 * 10^9 e^{-\frac{18500}{T}}$  με μονάδες  $[\text{mol} - \text{Si} / \text{atm m}^2 \text{s}]$ ,  $A_1 = 1.75 * 10^3 \text{ atm}^{-1}$  και  $A_2 = 4.00 * 10^4 \text{ atm}^{-1}$ .

Λαμβάνοντας υπόψη την συγκεκριμένη κινητική, ο ρυθμός απόθεσης (ή ρυθμός ανάπτυξης) δίνεται από τη σχέση:

$$G = \frac{M_{Si}}{\rho_{Si}} R \quad (3.32).$$

### 3.2.2. Μοντέλο τριών αντιδράσεων

Σε αυτή τη περίπτωση θεωρούνται οι εξής τρεις αντιδράσεις:



Η αντίδραση G1 είναι η διάσπαση του σιλανίου και πραγματοποιείται στην αέρια φάση (ομογενής αντίδραση) ενώ οι αντιδράσεις S1 και S2 είναι επιφανειακές (ετερογενείς), πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του υποδοχέα και προκαλούν την δημιουργία του λεπτού υμενίου από πυρίτιο. Οι αντιδράσεις είναι στοιχειώδεις και η σταθερά του ρυθμού  $r_i$  της κάθε αντίδρασης  $i$  υπακούει στον τροποποιημένο νόμο Arrhenius:

$$r_i = k_i T^{b_i} e^{-\frac{E_{a,i}}{RT}} \quad (3.33),$$

όπου  $k_i$  προ-εκθετικός παράγοντας,  $b_i$  συντελεστής και  $E_{a,i}$  η ενέργεια ενεργοποίησης της κάθε αντίδρασης  $i$ . Για τον συντελεστή  $i$  ισχύει ότι  $i = \text{G1}, \text{S1}$  ή  $\text{S2}$  σε αντιστοιχία με τις παραπάνω αντιδράσεις.

Συνεπώς, οι ρυθμοί αντίδρασης για την κάθε αντίδραση δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$R_{G1} = r_{G1}(T)C_{\text{SiH}_4} \quad [\text{mol} / \text{m}^3\text{s}] \quad (3.34),$$

$$R_{S1} = r_{S1}(T)C_{\text{SiH}_4} \quad [\text{mol} / \text{m}^2\text{s}] \quad (3.35),$$

$$R_{S2} = r_{S2}(T)C_{\text{SiH}_2} \quad [\text{mol} / \text{m}^2\text{s}] \quad (3.35).$$

Οι τιμές για τους προ-εκθετικούς παράγοντες  $k$ , τον συντελεστή  $b$  και την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6.

**Πίνακας 3.6. Παράμετροι του κινητικού μοντέλου τριών αντιδράσεων**

Αντίδραση	$k$	$b$	$E_a$ (J/kmol)
G1	$2.115 \cdot 10^{15}$	0	$2.590 \cdot 10^8$
S1	0.334	0.500	$7.8150 \cdot 10^7$
S2	$1.000 \cdot 10^{15}$	0	100.000

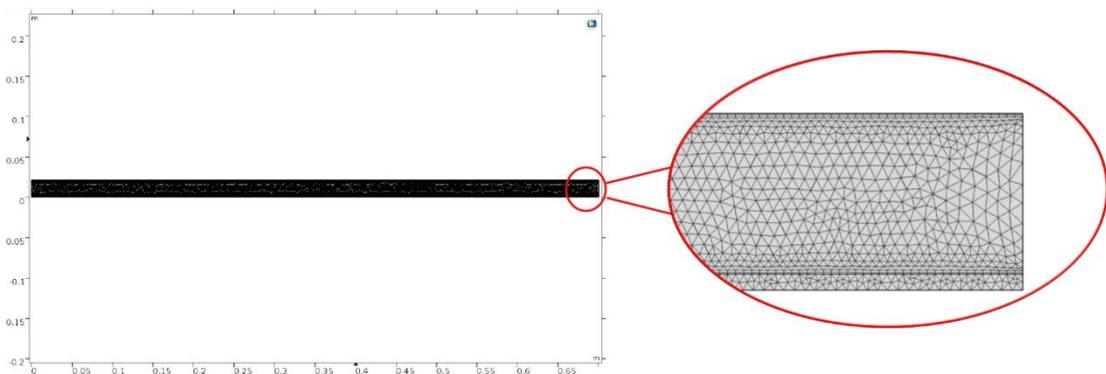
Τελικά ο ρυθμός απόθεσης δίνεται από τη σχέση:

$$G = \frac{M_{Si}}{\rho_{Si}} (R_{S1} + R_{S2}) \quad (3.36).$$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης που αφορούν το προφίλ ροής, θερμοκρασίας και συγκέντρωσης των ουσιών. Πραγματοποιείται επαλήθευση του συστήματος μέσω σύγκρισης με πειραματικά δεδομένα (Eversteyn et al., 1970) αλλά και με τα υπολογιστικά αποτελέσματα των Yoo και Jaluria (Yoo & Jaluria, 2002). Για την επαλήθευση με τα πειραματικά δεδομένα, το σύστημα τροποποιείται ως εξής: Η θερμοκρασία στην επιφάνεια του υποδοχέα διατηρείται σταθερή και ίση με 1323 K. Επιπλέον, ο υποδοχέας είναι ακίνητος και έχει μήκος ίσο με το  $L_h$ .

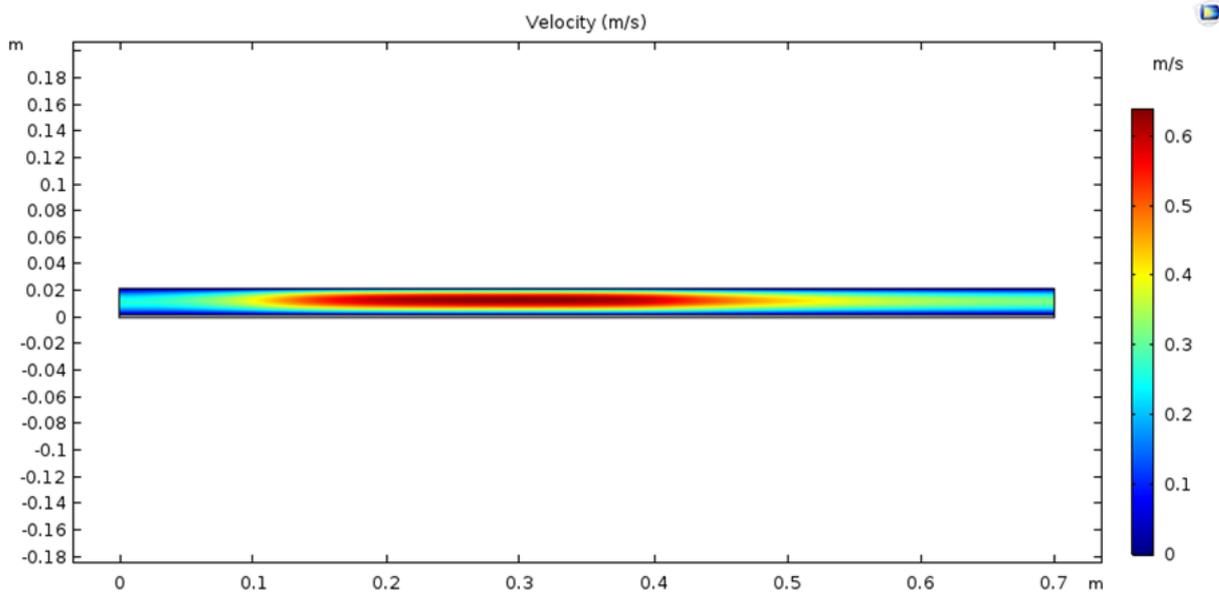
Για τη διακριτοποίηση του χωρίου επιλέγεται το πλέγμα “Coarse”, καθώς για πιο πυκνά πλέγματα οι λύσεις δεν μεταβάλλονται σημαντικά, ενώ ο υπολογιστικός χρόνος αυξάνεται. Το πλέγμα που δημιουργείται παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1. Το λογισμικό COMSOL Multiphysics χρησιμοποιεί τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (FINITE ELEMENT METHOD – FEM) για την επίλυση των εξισώσεων.



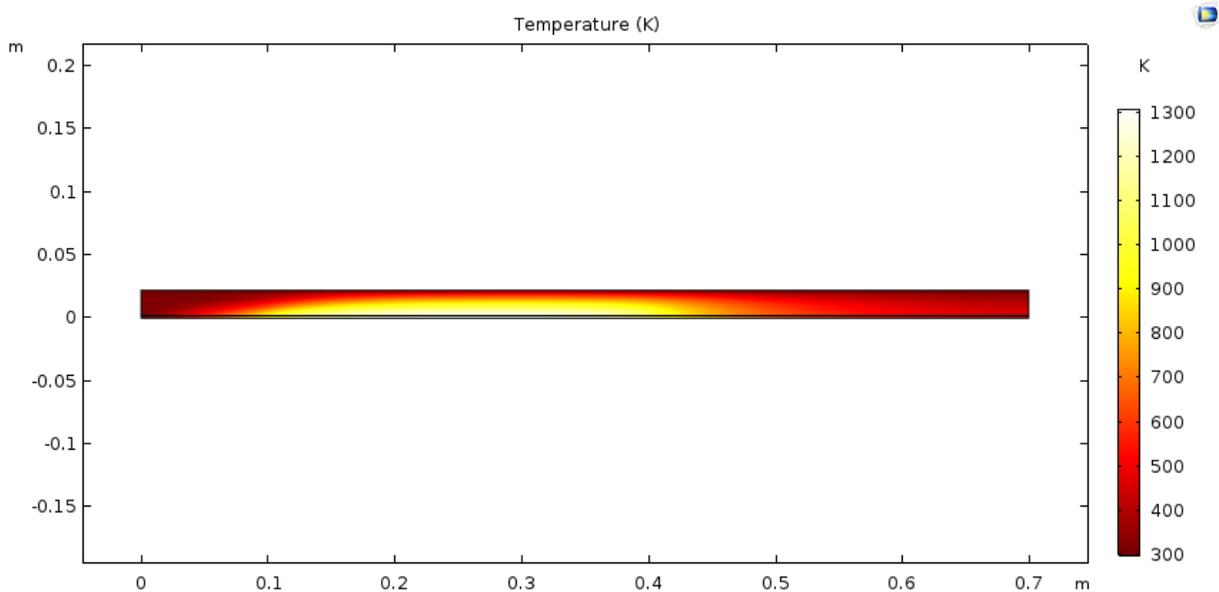
Σχήμα 4.1. Διακριτοποίηση χωρίου και δημιουργία πλέγματος.

### 4.1. Επίλυση Πεδίου Ροής και Θερμοκρασίας

Τα πεδία ροής και θερμοκρασίας επιλύονται ταυτόχρονα, όπως αυτά έχουν οριστεί από τις σχέσεις (3.2) – (3.4) και (3.6) – (3.7) για ακίνητο υποδοχέα. Στη συνέχεια παρουσιάζονται το προφίλ ταχυτήτων (βλ. Σχ. 4.2) και το θερμοκρασιακό προφίλ (βλ. Σχ. 4.3) μέσα στον αντιδραστήρα.



**Σχήμα 4.2. Προφίλ ταχύτητας στον αντιδραστήρα ΧΑΑ για ακίνητο υποδοχέα.**



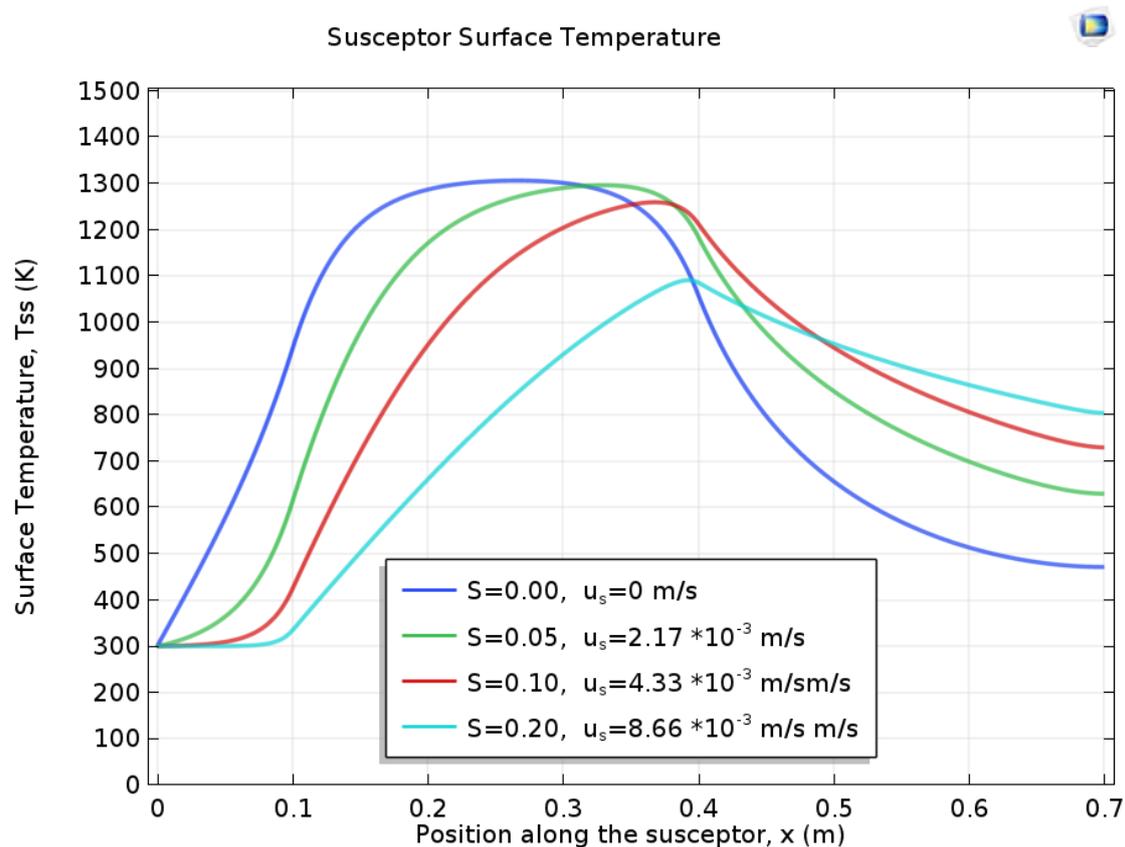
**Σχήμα 4.3. Θερμοκρασιακό προφίλ στον αντιδραστήρα ΧΑΑ για ακίνητο υποδοχέα.**

Στην συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση με τα υπολογιστικά αποτελέσματα των Yoo και Jaluria. Η σύγκριση απεικονίζεται στα Σχήματα 4.4 και 4.5, με το πρώτο να αντιστοιχεί στα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης και το δεύτερο στα βιβλιογραφικά δεδομένα (Yoo & Jaluria, 2002). Συγκεκριμένα, συγκρίνεται το

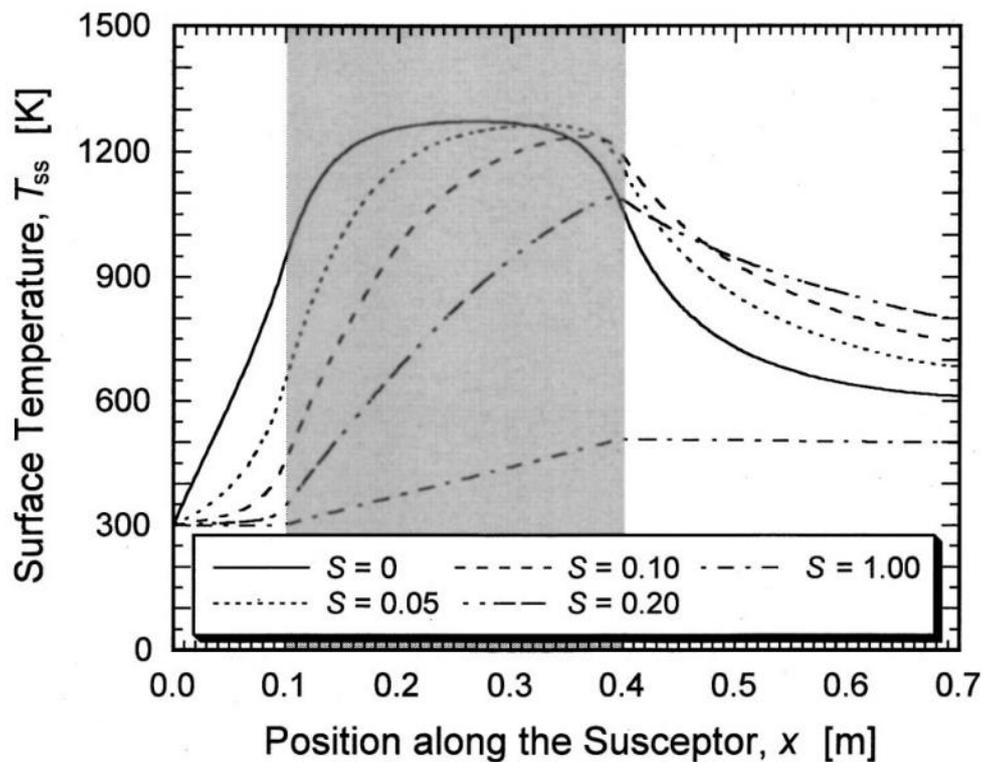
προφίλ θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υποδοχέα. Για τον σκοπό αυτό εισάγεται ένα νέο μέγεθος, η παράμετρος  $S$ , η οποία αντιπροσωπεύει τον αδιάστατο ρυθμό θερμοχωρητικότητας ενός κινούμενου υποδοχέα και δίνεται από τη σχέση (Yoo & Jaluria, 2002):

$$S = \frac{(\rho C_p)_s u_s H_s}{k_s} \quad (4.1).$$

Όλες οι παράμετροι διατηρούνται σταθερές εκτός από την ταχύτητα του υποδοχέα  $u_s$ , οπότε ουσιαστικά γίνεται σύγκριση για ακίνητο και κινούμενο σε διάφορες ταχύτητες υποδοχέα.



Σχήμα 4.4. Κατανομή θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υποδοχέα για διάφορες ταχύτητες υποδοχέα – υπολογιστικά αποτελέσματα παρούσας μελέτης.



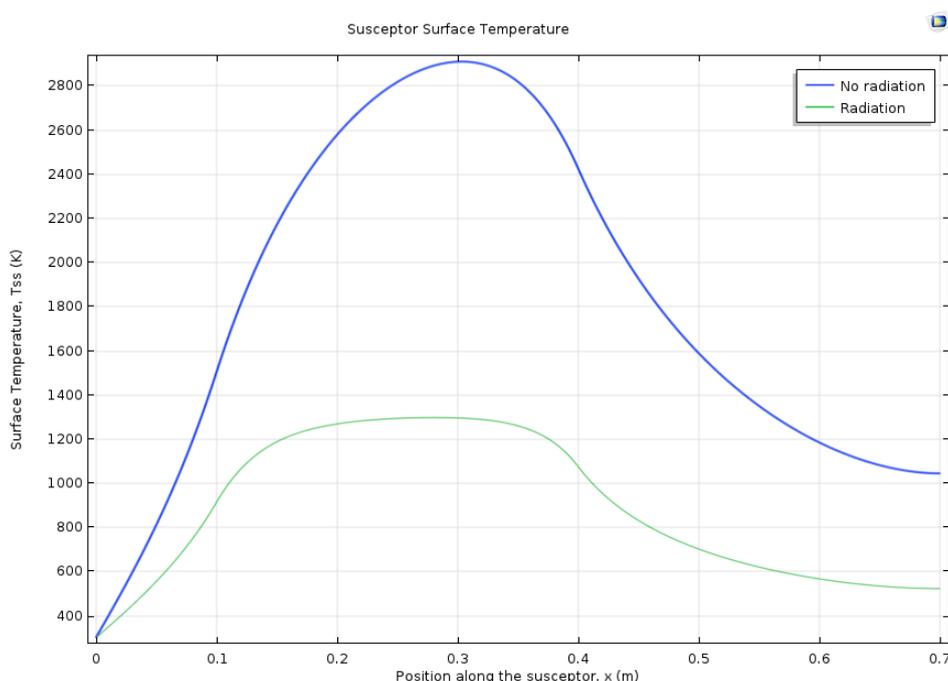
Σχήμα 4.5. Κατανομή θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υποδοχέα για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $S$  – υπολογιστικά αποτελέσματα από βιβλιογραφία (Yoo & Jaluria, 2002).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4, για ακίνητο υποδοχέα, το προφίλ θερμοκρασίας εμφανίζει μέγιστη θερμοκρασία γύρω στους 1300 K, στην περιοχή όπου  $x = 0.15 - 0.35$  m, δηλαδή στο αντίστοιχο εύρος της θερμής ζώνης. Το εύρος της υψηλής θερμοκρασίας φαίνεται να μειώνεται με αύξηση της ταχύτητας του υποδοχέα. Επιπλέον, με αύξηση της ταχύτητας του υποδοχέα η μέγιστη τιμή θερμοκρασίας μειώνεται και μετατοπίζεται προς τα δεξιά, δηλαδή προς το άκρο της ζώνης θέρμανσης. Η μεταβολή αυτή οφείλεται στην θερμότητα που μεταφέρεται λόγω της κίνησης του υποδοχέα.

Τα προφίλ θερμοκρασίας του Σχήματος 4.4. φαίνονται πρακτικά να ταυτίζονται με τα βιβλιογραφικά δεδομένα του σχήματος 4.5, με εξαίρεση την θερμοκρασία στην περιοχή του δεξιού άκρου του υποδοχέα. Ωστόσο, ακόμα και σε εκείνη την περιοχή, η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ υπολογιζόμενων και βιβλιογραφικών τιμών ελαχιστοποιείται όσο αυξάνεται η ταχύτητα του υποδοχέα. Συμπεραίνεται επομένως,

πως το θερμοκρασιακό προφίλ και το προφίλ ροής έχουν προβλεφθεί με μεγάλη ακρίβεια.

Όπως επαληθεύουν οι υπολογισμοί, η μεταφορά θερμότητας λόγω ακτινοβολίας κατέχει κυρίαρχο ρόλο και δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Στο Σχήμα 4.6. απεικονίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ στην επιφάνεια του ακίνητου υποδοχέα, αν δεν λαμβάνονταν υπόψη οι απώλειες θερμότητας λόγω ακτινοβολίας, δηλαδή αν  $\epsilon_v = 1$ . Σε αυτή τη περίπτωση η θερμοκρασία στην επιφάνεια του υποδοχέα αποκτά μεγαλύτερες, το οποίο θα οδηγούσε σε εξαιρετικά μεγάλη απόκλιση στην πρόβλεψη του ρυθμό απόθεσης.



Σχήμα 4.6. Κατανομή θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υποδοχέα όταν δεν λαμβάνεται υπόψη ο μηχανισμός μεταφοράς θερμότητας με ακτινοβολία (μπλε γραμμή) και όταν λαμβάνεται υπόψη (πράσινη γραμμή).

## 4.2. Επίλυση Πεδίου Συγκέντρωσης

Εφόσον τα πεδία ροής και θερμοκρασίας έχουν συγκλίνει είναι δυνατή η επίλυση του πεδίου συγκέντρωσης. Επαναλαμβάνεται πως η εξίσωση διατήρησης χημικών ειδών επιλύεται ανεξάρτητα από τα πεδία ροής και θερμοκρασίας, και αφότου αυτά έχουν συγκλίνει. Όσον αφορά την μελέτη της διάχυσης ισχύει το εξής: Για το μοντέλο μίας αντίδρασης χρησιμοποιείται η σχέση (3.30) για τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης, που αφορά μείγμα  $H_2 - SiH_4$ . Ωστόσο, στην περίπτωση του μοντέλου

τριών αντιδράσεων, η σχέση αυτή δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθώς το μείγμα αερίων περιέχει επιπλέον  $\text{SiH}_2$ . Συνεπώς οι συντελεστές διάχυσης υπολογίζονται μέσω του COMSOL, αφότου εισαχθεί η χημεία του συστήματος. Στη συνέχεια υπολογίζεται και παρουσιάζεται ο ρυθμός απόθεσης στην επιφάνεια του υποδοχέα για τα δύο κινητικά μοντέλα που μελετώνται, όπως αυτός έχει οριστεί στις εξισώσεις (3.32) και (3.36).

#### 4.2.1. Επαλήθευση με πειραματικά δεδομένα

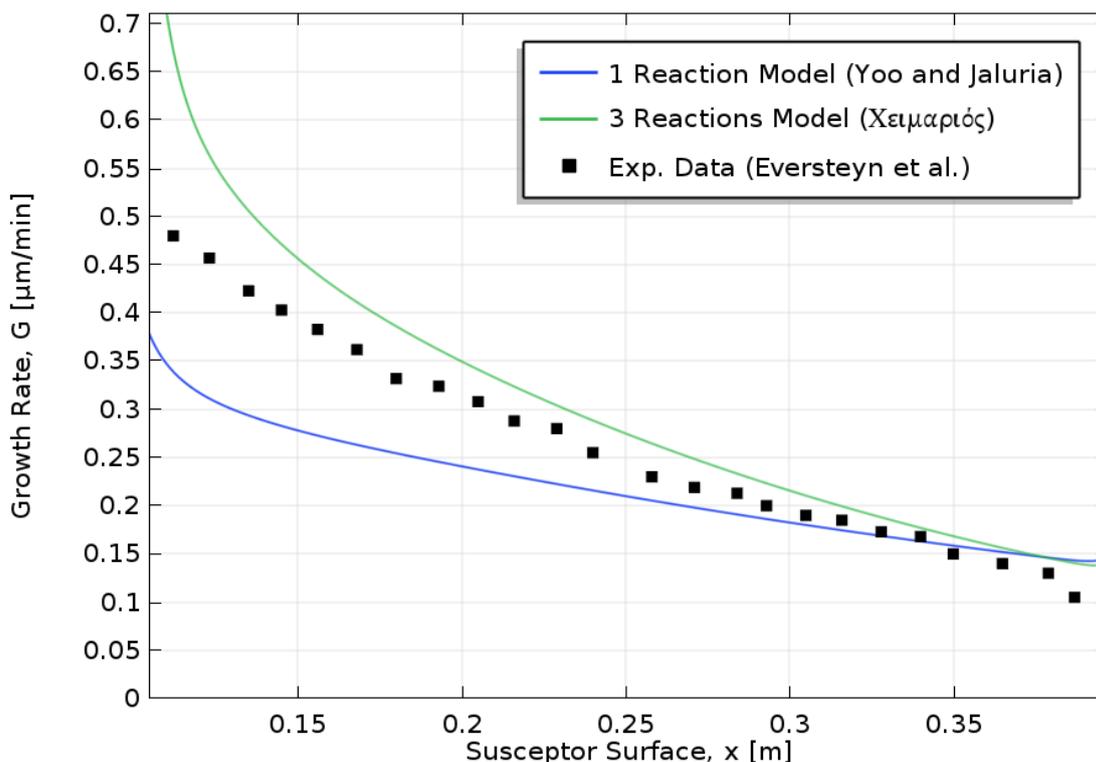
Εφόσον επιλυθεί η εξίσωση διατήρησης των χημικών ειδών, είναι δυνατή η πρόβλεψη του ρυθμού απόθεσης και η σύγκρισή του με πειραματικές τιμές (Eversteyn et al., 1970). Υπολογίζεται συνεπώς ο ρυθμός απόθεσης για τα δύο κινητικά μοντέλα στις συνθήκες των πειραματικών δεδομένων, δηλαδή για σταθερή θερμοκρασία επιφάνειας υποδοχέα ίση με 1323 K και στάσιμο υποδοχέα μήκους  $L_h = 0.3$  m. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7. Στη συνέχεια, υπολογίζεται η μέση απόκλιση της κάθε καμπύλης των δύο κινητικών μοντέλων από αυτήν των πειραματικών δεδομένων, %MD, σύμφωνα με τη σχέση (4.2):

$$\%MD = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{|GR_{pred,i} - GR_{exp,i}|}{GR_{exp,i}} \cdot 100 \quad (4.2),$$

όπου  $GR_{pred,i}$  ο προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης στο σημείο  $i$ ,  $GR_{exp,i}$  ο πειραματικός ρυθμός απόθεσης στο σημείο  $i$  και  $N$  ο αριθμός των σημείων.

Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον Πίνακα 4.1.

Growth Rate at Experimental Conditions



Σχήμα 4.7. Σύγκριση ρυθμού απόθεσης στην επιφάνεια του υποδοχέα όπως προβλέπεται από τα δύο κινητικά μοντέλα (Yoo & Jaluria, 2002), (Χειμαριός, 2012) με πειραματικές μετρήσεις (Eversteyn et al., 1970).

Πίνακας 4.1. Μέση απόκλιση των δύο κινητικών μοντέλων από τα πειραματικά δεδομένα

Κινητικό Μοντέλο	Μέση απόκλιση από την πειραματική καμπύλη
1 Reaction Model	17.7%
3 Reactions Model	13.5 %

Τόσο το μοντέλο μίας αντίδρασης όσο και το μοντέλο τριών αντιδράσεων εμφανίζουν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, με το πρώτο να εμφανίζει μέση απόκλιση 17.7% από τα πειραματικά δεδομένα και το δεύτερο 13.5%. Και τα δύο μοντέλα εμφανίζουν την μεγαλύτερη απόκλιση στο αριστερό άκρο, όπου ξεκινά η δημιουργία του υμενίου.

Το μοντέλο μίας αντίδρασης παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μέση απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα. Σημειώνεται πως στην παράμετρο  $m$  στην σχέση του συντελεστή διάχυσης δόθηκε η τιμή  $m = 2$ , δηλαδή η μέγιστη δυνατή σύμφωνα με τη

βιβλιογραφία (Eversteyn et al., 1970). Όπως θα φανεί στο κεφάλαιο 5, η τιμή αυτή επιλέγεται ώστε να ελαχιστοποιηθεί η μέση απόκλιση.

Όσον αφορά το μοντέλο τριών αντιδράσεων, φαίνεται πως παρουσιάζει ιδιαίτερα μεγάλη απόκλιση στο αριστερό άκρο του υποδοχέα. Συγκεκριμένα, η απόκλιση από τα πρώτα δύο πειραματικά σημεία είναι 46.7% και 24.7% αντίστοιχα. Στη συνέχεια ωστόσο φαίνεται να προσεγγίζει τα πειραματικά δεδομένα ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Επιπλέον, η κλίση της καμπύλης φαίνεται να ταυτίζεται με την κλίση των πειραματικών δεδομένων, με την καμπύλη του μοντέλου να είναι ελαφρώς μετατοπισμένη προς τα πάνω, σε αντίθεση με το μοντέλο μίας αντίδρασης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως το μοντέλο τριών αντιδράσεων λαμβάνει υπόψη του και την ομογενή αντίδραση που πραγματοποιείται στην αέρια φάση. Συμπερασματικά, το μοντέλο τριών αντιδράσεων προσεγγίζει πολύ ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζοντας την μικρότερη μέση απόκλιση και προβλέπει σε εξαιρετικό βαθμό την κλίση της καμπύλης του ρυθμού απόθεσης. Ωστόσο, αδυναμεί να προσεγγίσει ικανοποιητικά την συμπεριφορά του ρυθμού απόθεσης στο άκρο του υποδοχέα όπου η θερμοκρασία αυξάνεται ραγδαία και ξεκινάει η απόθεση.

Αυτή η απότομη αύξηση του ρυθμού απόθεσης στο αριστερό άκρο του υποδοχέα και η αντίστοιχη τάση για αύξηση στο δεξί άκρο που εμφανίζεται για το μοντέλο τριών αντιδράσεων μπορεί να αποδοθεί στα φαινόμενα άκρης (edge effects). Συγκεκριμένα, εμφανίζεται λόγω της απότομης επιβολής της συνοριακής συνθήκης (ο ρυθμός διάχυσης ισούται με τον ρυθμό επιφανειακής αντίδρασης) στα άκρα του υποδοχέα. Επιπλέον, σε έναν πραγματικό αντιδραστήρα ΧΑΑ, η απόθεση πραγματοποιείται και σε άλλα μέρη του αντιδραστήρα. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία προσομοιώνεται μία ιδανική περίπτωση αντιδραστήρα ψυχρών τοιχωμάτων, με την απόθεση να πραγματοποιείται μόνο στην επιφάνεια του υποδοχέα. Συνεπώς, είναι αναμενόμενο να γίνεται μία υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης στο αριστερό άκρο.

Αξίζει να σημειωθεί πως αντίστοιχη μελέτη έχει διεξαχθεί παλιότερα από τους Yoo και Jaluria (Yoo & Jaluria, 2002), Mahajan και Wei (R. L. Mahajan & Wei, 1991), Chiu και Jaluria (Chiu & Jaluria, 2000) και Lin et al. (Lin et al., 2010), οι οποίοι συγκρίνουν τα αποτελέσματά τους με τα ίδια πειραματικά δεδομένα (Eversteyn et al., 1970) που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία. Σε κάθε περίπτωση, ο ρυθμός

απόθεσης που υπολογίζεται είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτόν που υπολογίζεται στην παρούσα μελέτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7.

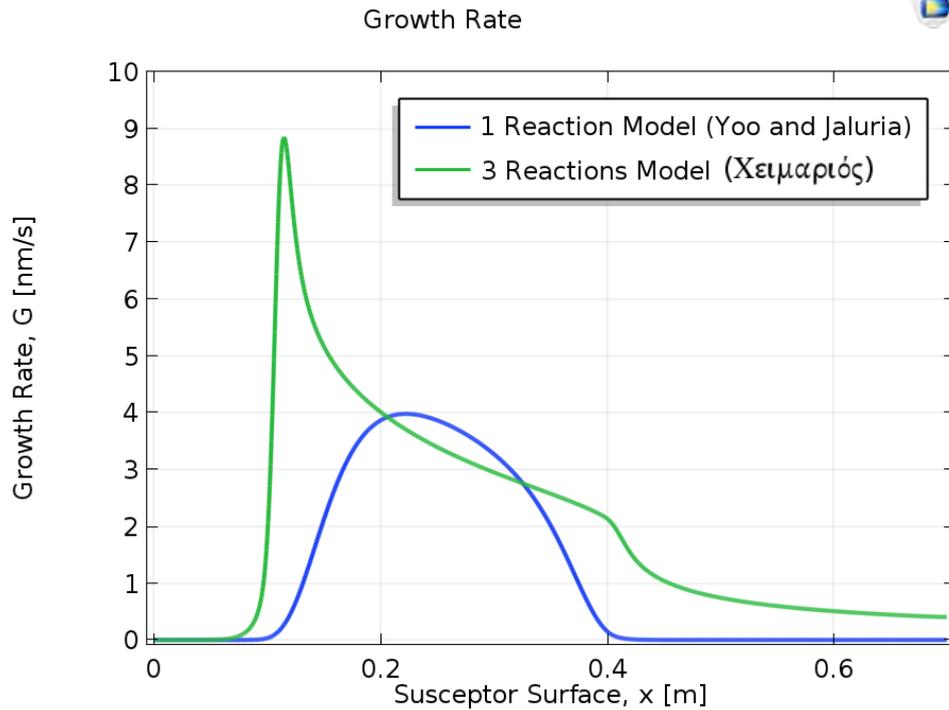
#### 4.2.2. Επαλήθευση με υπολογιστικά δεδομένα

Πραγματοποιείται σύγκριση με υπολογιστικά δεδομένα για τις αρχικές συνθήκες του αντιδραστήρα, δηλαδή για ακίνητο υποδοχέα μήκους  $L_h = 0.7$  m, ο οποίος δέχεται θερμότητα  $Q_t = 30$  kW στη θερμή ζώνη.

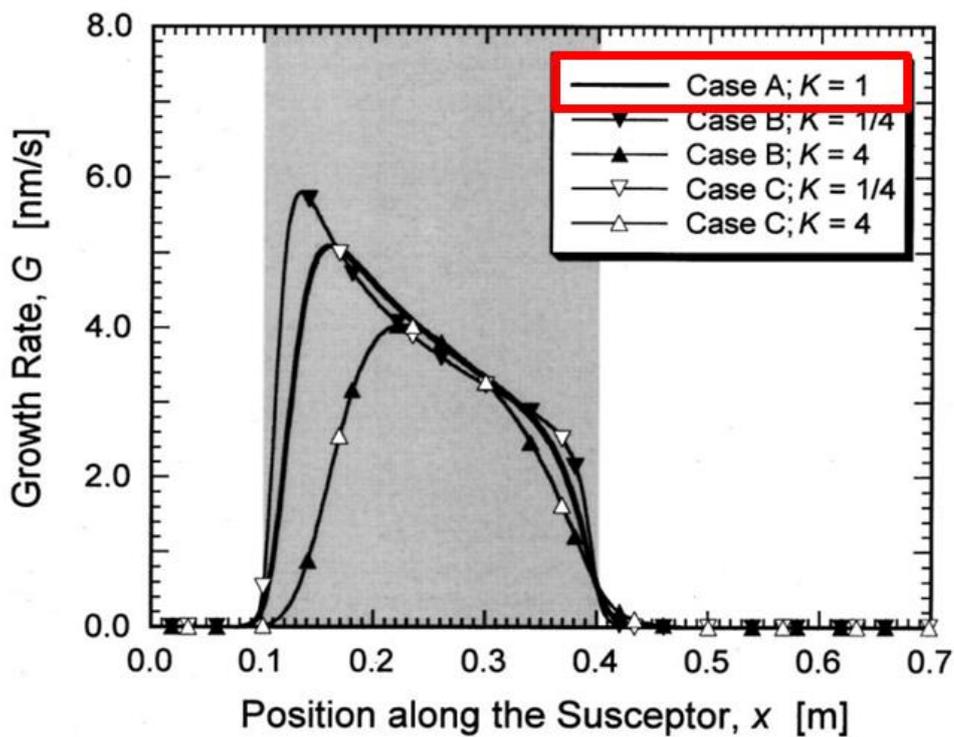
Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται ο ρυθμός απόθεσης στην επιφάνεια του ακίνητου υποδοχέα για τα δύο κινητικά μοντέλα που μελετώνται, ενώ στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα των Yoo και Jaluria (Yoo & Jaluria, 2002). Όσον αφορά το Σχήμα 4.9, η σύγκριση γίνεται με την καμπύλη που αντιστοιχεί στο *Case A*;  $K=1$ , όπου η παράμετρος  $K$  ονομάζεται λόγος αγωγιμότητας, σχετίζεται με την διαμήκη αγωγιμότητα του υποδοχέα και δίνεται από τη σχέση (4.3) (Yoo & Jaluria, 2002):

$$K = \frac{k_s H_s}{k_{s,ref} H_{s,ref}} \quad (4.3),$$

όπου  $k_s$  η θερμική αγωγιμότητα του υποδοχέα,  $H_s$  το πάχος του υποδοχέα, και  $k_{s,ref}$  και  $H_{s,ref}$  αντίστοιχα τιμές αναφοράς για την θερμική αγωγιμότητα και το πάχος του υποδοχέα. Στην προκειμένη περίπτωση, ισχύει ότι  $k_s = k_{s,ref}$  και  $H_s = H_{s,ref}$ , και συνεπώς  $K=1$ .



Σχήμα 4.8. Προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης στην επιφάνεια του ακίνητου υποδοχέα – υπολογιστικά αποτελέσματα για τα κινητικά μοντέλα μίας αντίδρασης (Yoo & Jaluria, 2002) και τριών αντιδράσεων (Χειμαριός, 2012).



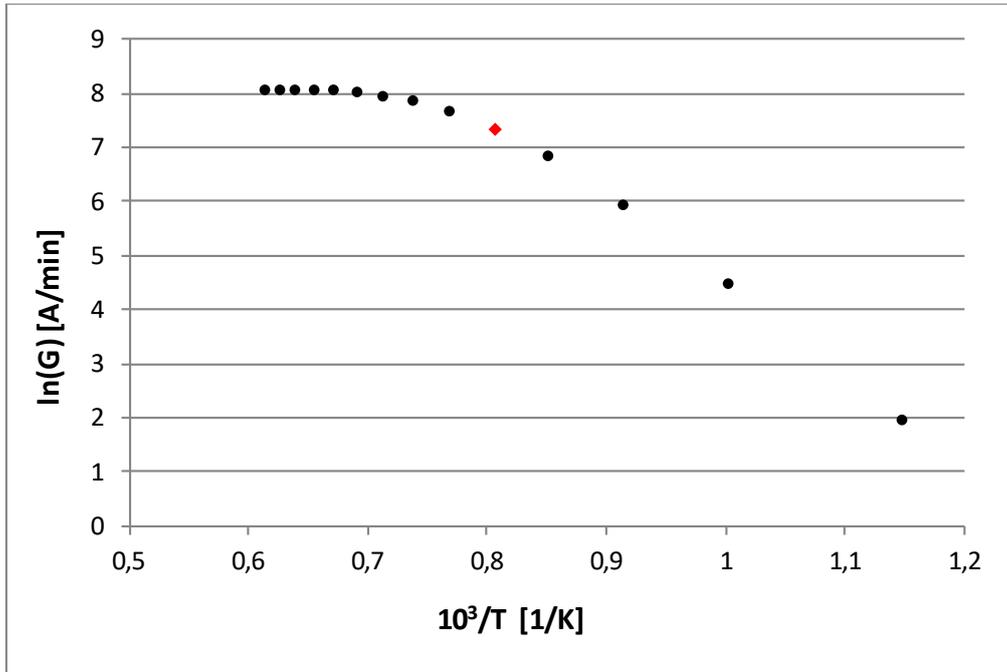
Σχήμα 4.9. Προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης στην επιφάνεια του ακίνητου υποδοχέα – βιβλιογραφικά δεδομένα (Yoo & Jaluria, 2002).

Το μοντέλο μίας αντίδρασης δείχνει ότι ο ρυθμός απόθεσης περιορίζεται στην περιοχή του υποδοχέα από 0.1 m έως 0.4 m, το οποίο συμφωνεί με τα υπολογιστικά δεδομένα του Σχήματος 4.9. Ωστόσο, η καμπύλη του ρυθμού απόθεσης έχει ως μέγιστο τα 4 nm/s και είναι συνολικά χαμηλότερη από αυτήν του Σχήματος 4.9 που δείχνει να έχει μέγιστο γύρω στα 5.2 nm/s.

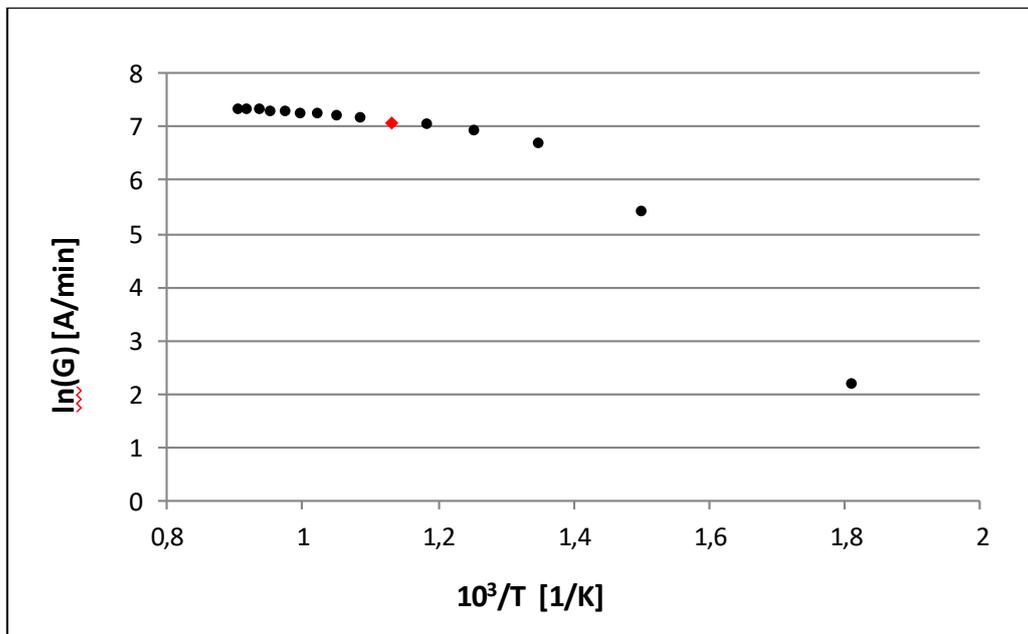
Το μοντέλο τριών αντιδράσεων προβλέπει συνολικά υψηλότερο ρυθμό απόθεσης σε σύγκριση με το μοντέλο μίας αντίδρασης και προσεγγίζει ικανοποιητικά τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Ωστόσο, φαίνεται και σε αυτήν την περίπτωση όπως και στην περίπτωση των πειραματικών συνθηκών πως στο σημείο απότομης αύξησης της θερμοκρασίας όπου ξεκινά η απόθεση ( $x=0.1$  m) το μοντέλο δημιουργεί μία απότομη κορυφή που δεν προβλέπεται από τους υπολογισμούς των Yoo και Jaluria (Yoo & Jaluria, 2002). Εντοπίζεται ξανά επομένως η αδυναμία του μοντέλου σε αυτό το σημείο. Επιπλέον, το μοντέλο αυτό προβλέπει μικρό ρυθμό απόθεσης που ελαττώνεται σταδιακά στην περιοχή από  $x=0.4$  m έως το τέλος του υποδοχέα, σε αντίθεση με την καμπύλη του Σχήματος 4.9, κατά την οποία ο ρυθμός απόθεσης μηδενίζεται μετά το  $x=0.4$  m.

### 4.3. Διαγράμματα Arrhenius

Στα πλαίσια επαλήθευσης των συστημάτων των δύο διαφορετικών κινητικών μοντέλων καταστρώνονται τα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία παρουσιάζουν την εξάρτηση του μέσου ρυθμού απόθεσης από την μέση θερμοκρασία της επιφάνειας για ακίνητο υποδοχέα. Στην περίπτωση του μοντέλου μίας αντίδρασης, υπολογίζεται ο μέσος ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της μέσης θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υποδοχέα. Και οι δύο παράμετροι υπολογίζονται για το τμήμα της ζώνης θέρμανσης, δηλαδή στο εύρος  $x = 0.1 - 0.4$  m, καθώς η απόθεση επικεντρώνεται σε αυτό το σημείο. Από την άλλη πλευρά, για το μοντέλο των τριών αντιδράσεων, υπολογίζεται ο μέσος ρυθμός απόθεσης και η μέση θερμοκρασία σε όλο το μήκος του υποδοχέα, καθώς το μοντέλο αυτό προβλέπει απόθεση και στο δεξί τμήμα του υποδοχέα.



Σχήμα 4.10. Εξάρτηση του μέσου ρυθμού απόθεσης από την μέση τιμή θερμοκρασίας για το μοντέλο μίας αντίδρασης (1 Reaction Model). Το κόκκινο σημείο αντιστοιχεί στις συνθήκες λειτουργίας του Πίνακα 3.1.



Σχήμα 4.11. Εξάρτηση του μέσου ρυθμού απόθεσης από την μέση τιμή θερμοκρασίας για το μοντέλο τριών αντιδράσεων (3 Reactions Model). Το κόκκινο σημείο αντιστοιχεί στις συνθήκες λειτουργίας του Πίνακα 3.1.

Τα διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν αξιολογούνται ως ικανοποιητικά και για τα δύο κινητικά μοντέλα, καθώς είναι εμφανείς οι δύο περιοχές ελέγχου της διεργασίας. Συγκεκριμένα, στο δεξί τμήμα της κάθε καμπύλης φαίνεται μεγάλη εξάρτηση του μέσου ρυθμού απόθεσης από την θερμοκρασία, το οποίο αντιστοιχεί στην περιοχή όπου η διεργασία ελέγχεται από την κινητική της αντίδρασης. Αντίθετα, στο αριστερό τμήμα όπου η θερμοκρασία είναι αυξημένη, παρατηρείται μικρή εξάρτηση του μέσου ρυθμού απόθεσης από τη θερμοκρασία. Το τμήμα αυτό αντιστοιχεί στην περιοχή όπου η διάχυση ελέγχει την διεργασία.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως το κάθε κινητικό μοντέλο για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας βρίσκεται σε διαφορετική περιοχή ελέγχου της διεργασίας. Συγκεκριμένα, οι συνθήκες λειτουργίας που αναγράφονται στον Πίνακα 3.1, δηλαδή οι συνθήκες για τις οποίες έγινε η σύγκριση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα στα Σχήματα 4.8. και 4.9. αντιστοιχούν στα κόκκινα σημεία των διαγραμμάτων Arrhenius. Είναι εμφανές επομένως, πως το μοντέλο μίας αντίδρασης βρίσκεται οριακά στην περιοχή όπου ο μηχανισμός που ελέγχει τη διεργασία είναι η επιφανειακή αντίδραση, ενώ το μοντέλο τριών αντιδράσεων βρίσκεται στην περιοχή όπου ο ελέγχων μηχανισμός είναι η διάχυση.

Με βάση τα διαγράμματα Arrhenius μπορούν να εξαχθούν μερικά χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά την πρόβλεψη του ρυθμού απόθεσης κάτω από πειραματικές συνθήκες. Υπό πειραματικές συνθήκες, η θερμοκρασία του υποδοχέα διατηρείται σταθερή και ίση με 1323 K, δηλαδή υψηλότερη από τις κανονικές συνθήκες λειτουργίας που αντιστοιχούν στα κόκκινα σημεία των διαγραμμάτων Arrhenius. Επομένως, και τα δύο κινητικά μοντέλα βρίσκονται στην περιοχή ελέγχου της διεργασίας από την διάχυση. Συνεπώς, είναι πιθανό τα κινητικά μοντέλα να μπορούν να προσεγγίσουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα με τροποποίηση των σχέσεων για τους συντελεστές διάχυσης.

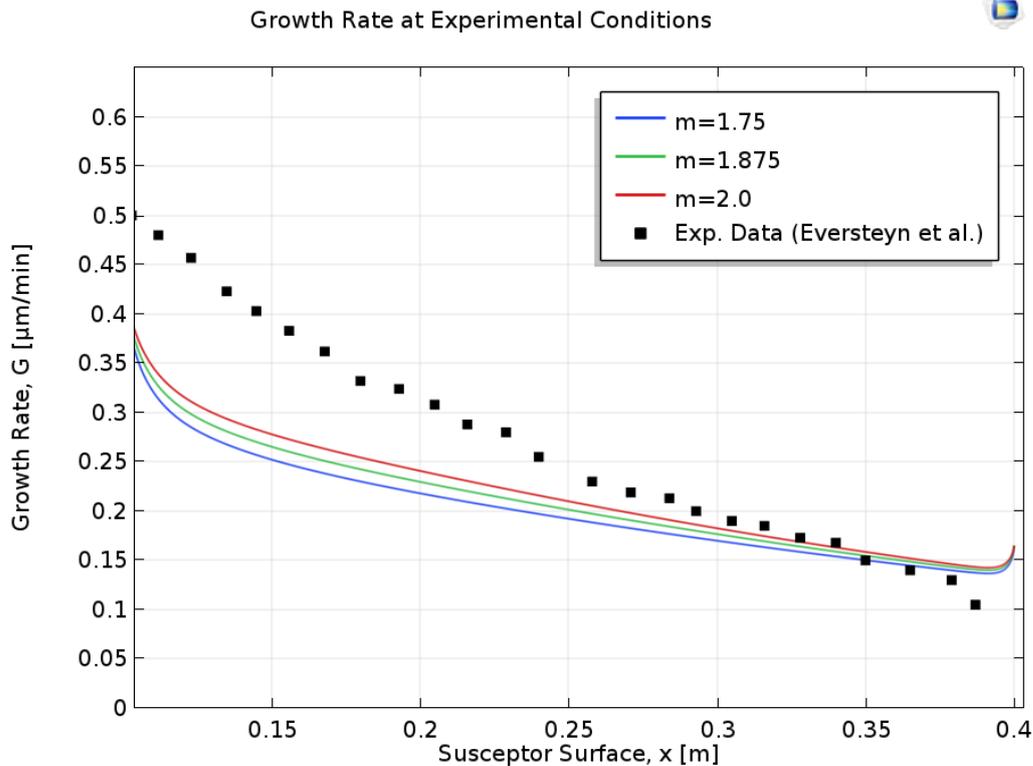
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση σε ορισμένες παραμέτρους του συστήματος, δηλαδή μελετάται πως η μεταβολή τους επηρεάζει την λύση του προβλήματος. Συγκεκριμένα, μελετώνται:

- Η μεταβολή της παραμέτρου  $m$  που βρίσκεται στην σχέση (3.30) του συντελεστή διάχυσης για το σύστημα  $H_2 - SiH_4$ .
- Η μεταβολή της ταχύτητας του υποδοχέα  $u_s$ .
- Η μεταβολή της παρεχόμενης θερμότητας στο σύστημα  $Q_t$ .

### 5.1. Μεταβολή παραμέτρου $m$

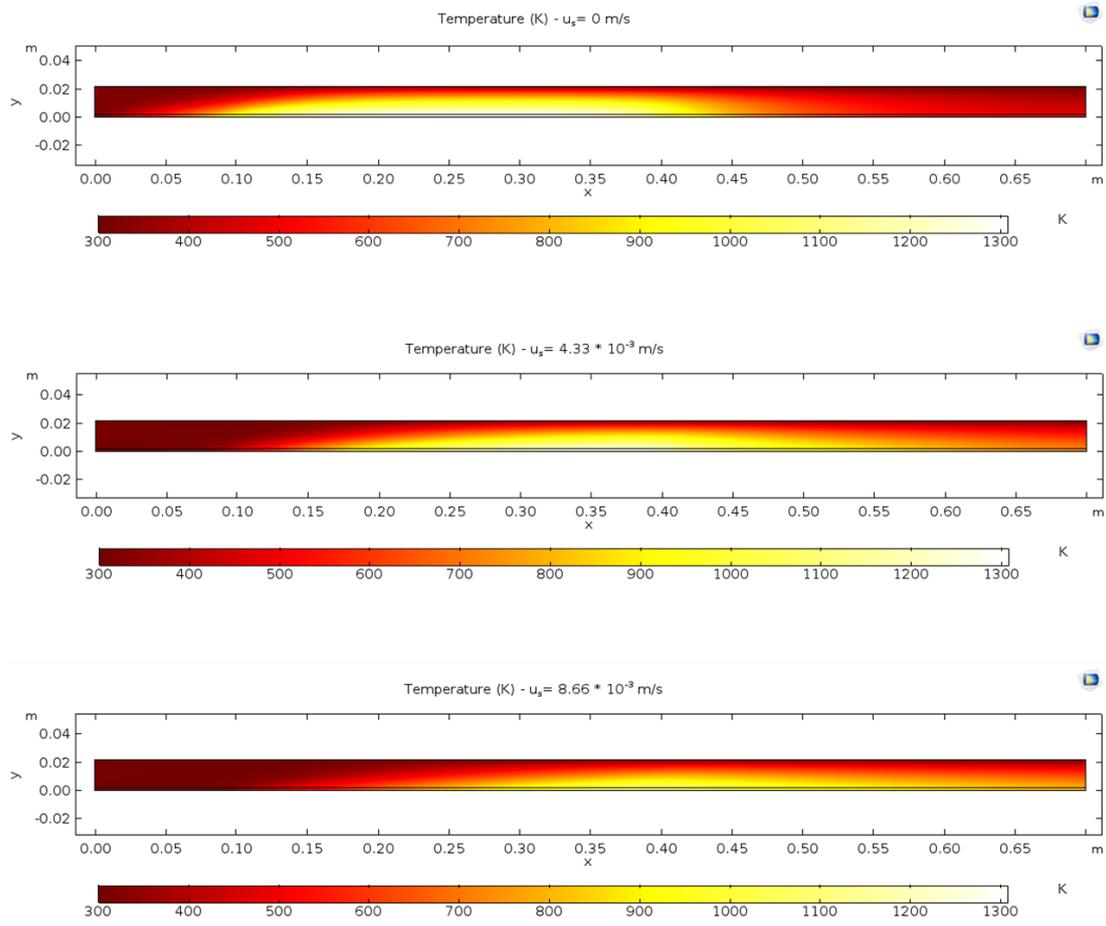
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία των πειραματικών δεδομένων (Eversteyn et al., 1970) ο συντελεστής  $m$  της σχέσης (3.30) μπορεί να κυμαίνεται στο εύρος  $1.75 \leq m \leq 2$ , μεταβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο την διάχυση μέσα στον αντιδραστήρα και συνεπώς το ρυθμό απόθεσης. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται ο ρυθμός απόθεσης στην επιφάνεια του υποδοχέα για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $m$ , υπό πειραματικές συνθήκες και σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα. Επαναλαμβάνεται πως η περίπτωση αυτή αφορά μόνο το μοντέλο μίας αντίδρασης. Επιβεβαιώνεται πως πράγματι η επιλογή της τιμής  $m = 2$  είναι η καταλληλότερη, καθώς η αντίστοιχη καμπύλη του ρυθμού απόκλισης εμφανίζει την μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.



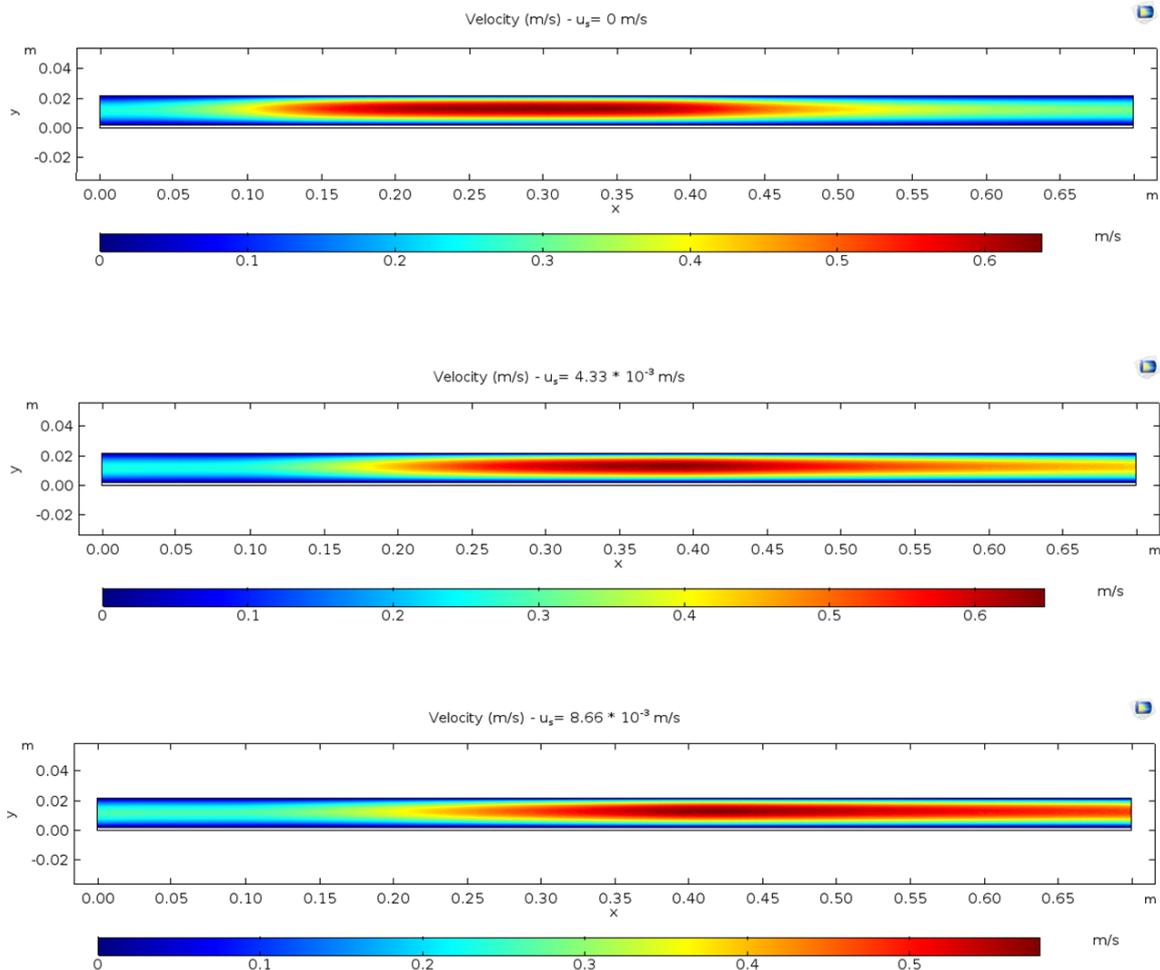
Σχήμα 5.1. Προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης στην επιφάνεια του υποδοχέα για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $m$ .

## 5.2. Μεταβολή ταχύτητας υποδοχέα $u_s$

Η ταχύτητα του υποδοχέα αποτελεί πιθανόν την πιο σημαντική παράμετρο σχεδιασμού της διεργασίας, όταν πρόκειται για συνεχές σύστημα. Η μεταβολή της ταχύτητας του υποδοχέα επηρεάζει τόσο το θερμοκρασιακό προφίλ και το προφίλ ροής μέσα στον αντιδραστήρα αλλά αποτελεί και βασικό κριτήριο προσδιορισμού του τελικού πάχους του υμενίου που δημιουργείται. Στα Σχήματα 5.2 και 5.3 παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας και της ροής μέσα στον αντιδραστήρα αντίστοιχα, για διάφορες ταχύτητες υποδοχέα. Στη συνέχεια, στα σχήματα 5.4 και 5.5 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού απόθεσης με την ταχύτητα του υποδοχέα για τα δύο κινητικά μοντέλα.

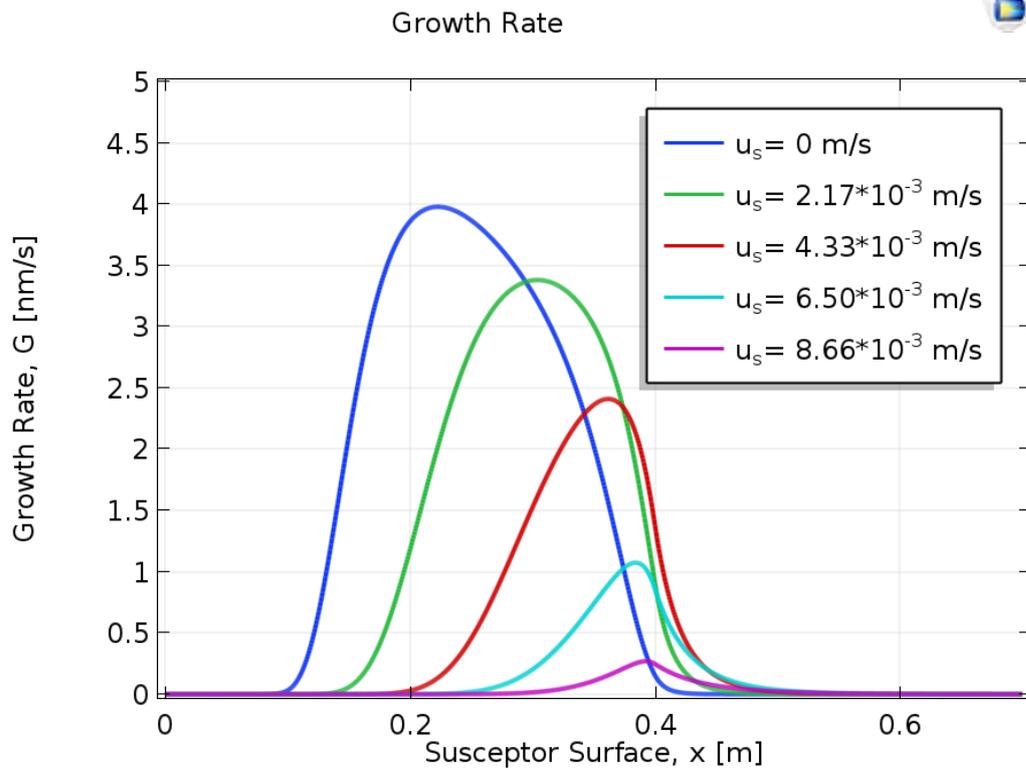


Σχήμα 5.2. Προφίλ θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα ΧΑΑ για διαφορετικές ταχύτητες υποδοχέα .

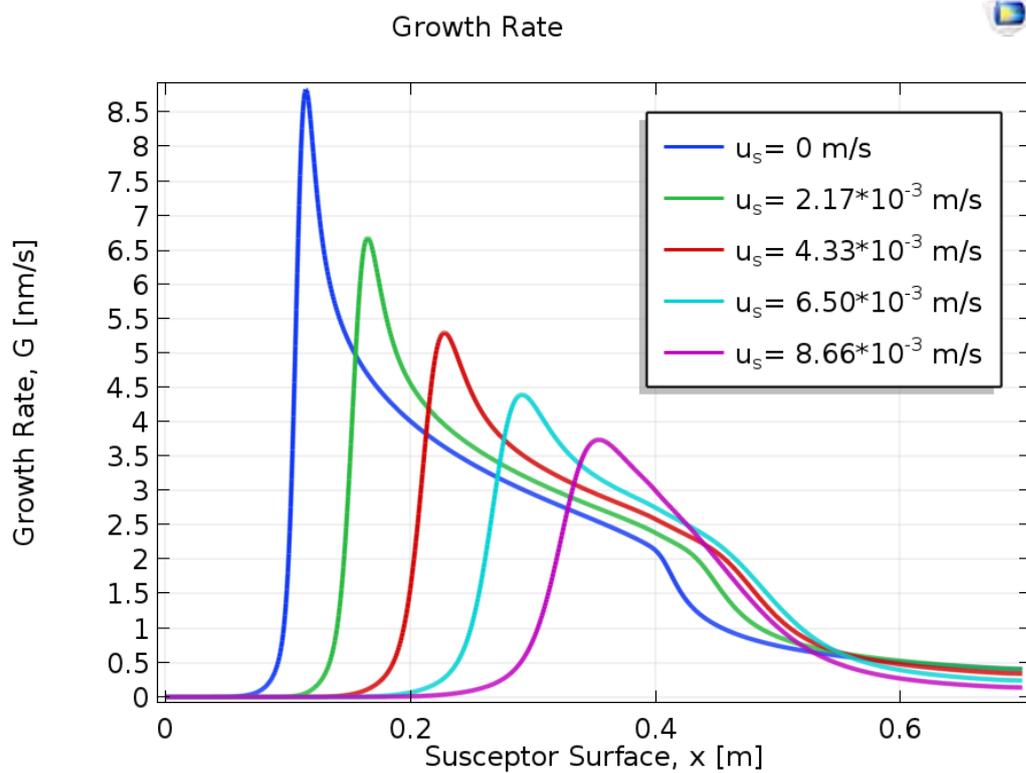


**Σχήμα 5.3. Προφίλ ταχύτητας ροής στον αντιδραστήρα ΧΑΑ για διαφορετικές ταχύτητες υποδοχέα.**

Τα προφίλ θερμοκρασίας και ροής μέσα στον αντιδραστήρα φαίνεται να επηρεάζονται με παρόμοιο τρόπο από την κίνηση του υποδοχέα. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η ταχύτητα του υποδοχέα, οι μέγιστες τιμές θερμοκρασίας φαίνεται να κινούνται σύμφωνα με την φορά κίνησης του υποδοχέα, δηλαδή προς τα δεξιά. Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει και το προφίλ ταχυτήτων.



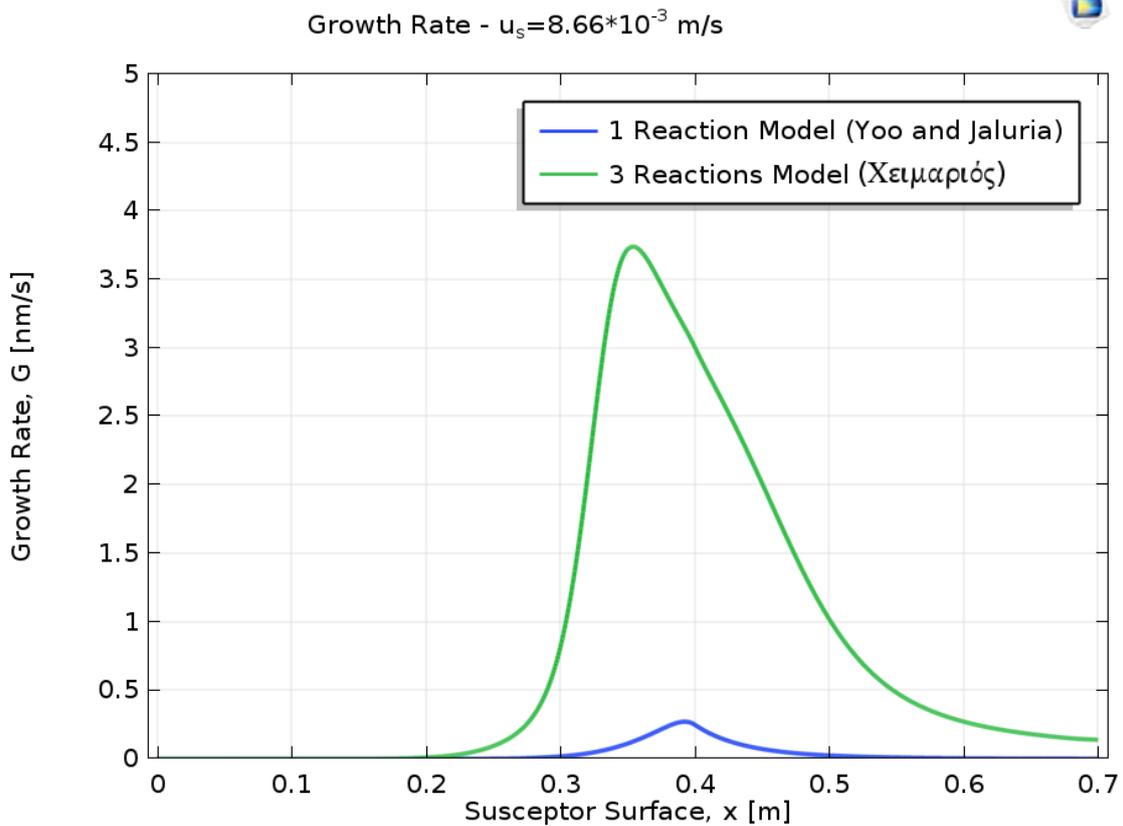
Σχήμα 5.4. Προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης για διαφορετικές ταχύτητες υποδοχέα – 1 Reaction Model.



Σχήμα 5.5. Προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης για διαφορετικές ταχύτητες υποδοχέα – 3 Reactions Model.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά του ρυθμού απόθεσης για διαφορετικές ταχύτητες υποδοχέα, φαίνεται να είναι πανομοιότυπη για τα δύο κινητικά μοντέλα. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός απόθεσης μειώνεται, με την καμπύλη να κινείται προς τα δεξιά, δηλαδή προς τη κατεύθυνση κίνησης του υποδοχέα, καθώς η ταχύτητα αυξάνεται. Ωστόσο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρότι η κίνηση του υποδοχέα προκαλεί πτώση στον ρυθμό απόθεσης, βελτιώνει την ομοιομορφία του τελικού υμενίου που δημιουργείται. Αυτό συμβαίνει επειδή καθώς ο υποδοχέας κινείται με σταθερή ταχύτητα, εναποτίθεται η ίδια ποσότητα υλικού σε όλο το μήκος του. Συνεπώς, η επιλογή ταχύτητας υποδοχέα μπορεί να γίνει με γνώμονα το επιθυμητό τελικό πάχος του υμενίου και τον επιθυμητό χρόνο παραγωγής.

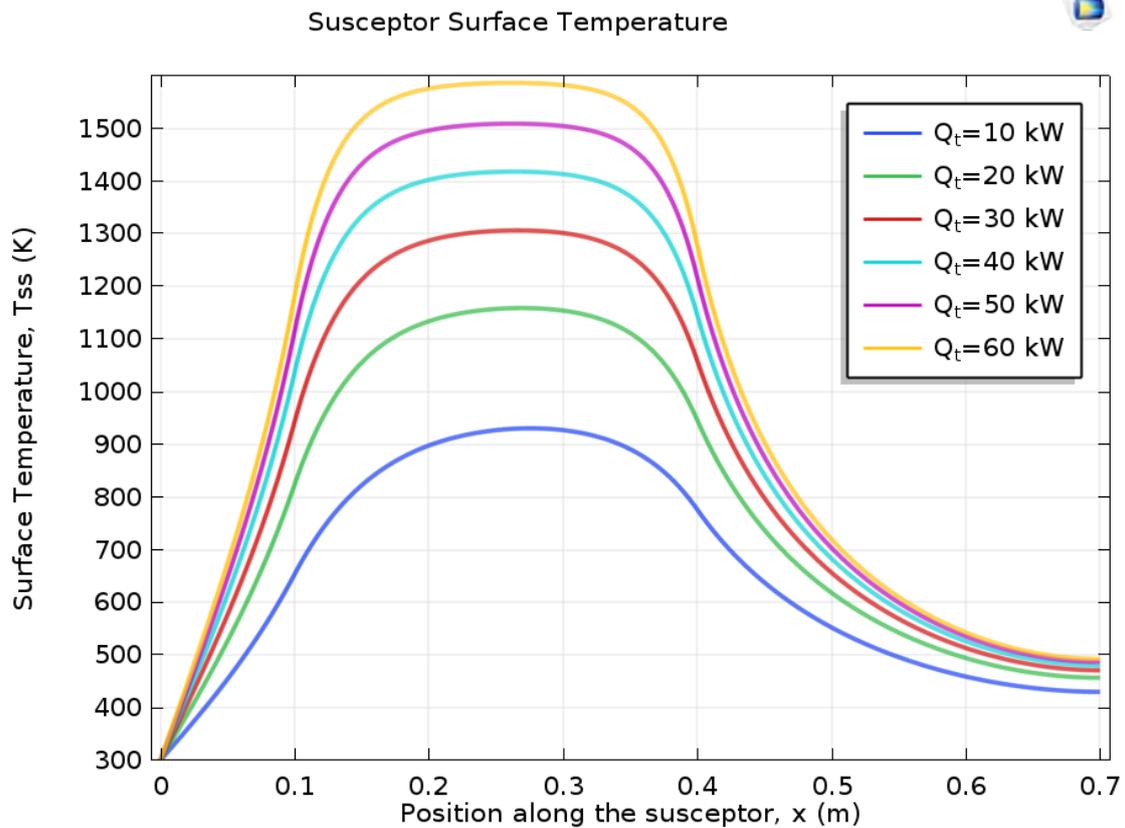
Από τα Σχήματα 5.4 και 5.5 φαίνεται πως ο ρυθμός απόθεσης ακολουθεί τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υποδοχέα. Ωστόσο, παρουσιάζεται μεγάλη απόκλιση μεταξύ των δύο μοντέλων για μεγάλες τιμές ταχύτητας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6, όπου συγκρίνεται ο ρυθμός απόθεσης μεταξύ των δύο μοντέλων για τη μεγαλύτερη τιμή ταχύτητας υποδοχέα που μελετάται, δηλαδή για  $u_s = 8.66 * 10^{-3} \text{m/s}$ .



Σχήμα 5.6. Σύγκριση ρυθμού απόθεσης όπως προβλέπεται από τα δύο κινητικά μοντέλα για ταχύτητα υποδοχέα  $u_s = 8.66 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ .

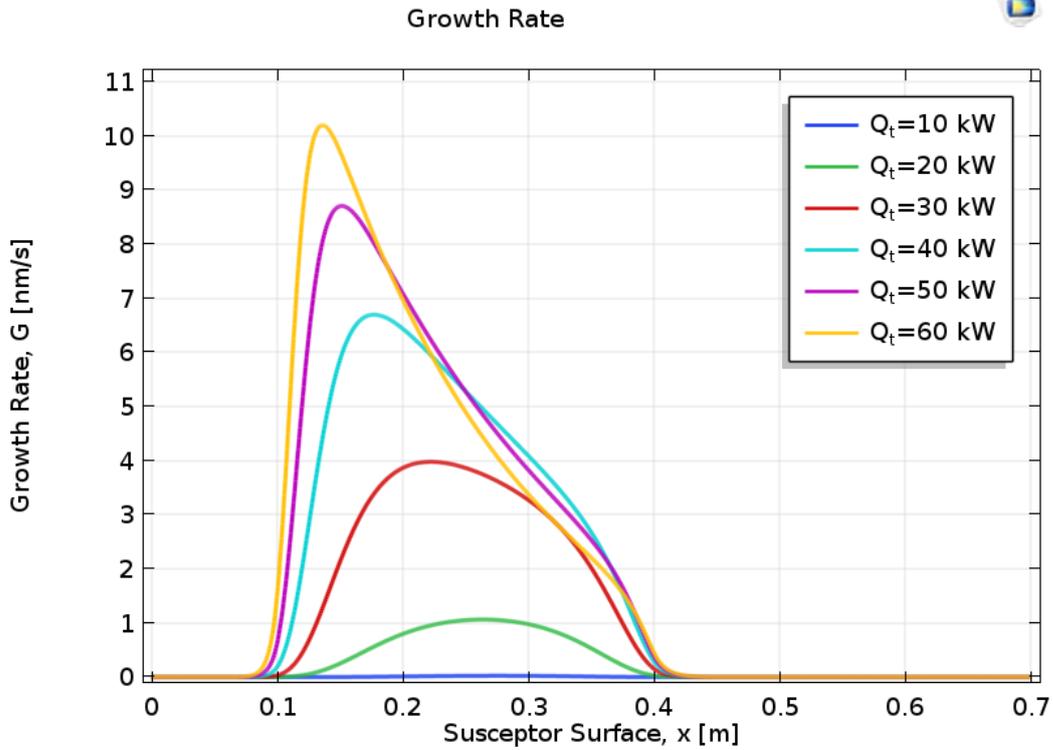
### 5.3. Μεταβολή παρεχόμενης θερμότητας $Q_t$

Η μεταβολή της παρεχόμενης θερμότητας στο σύστημα προκαλεί άμεση μεταβολή στο θερμοκρασιακό προφίλ στην επιφάνεια του υποδοχέα όπως επίσης και μέσα στον αντιδραστήρα, επηρεάζοντας συνεπώς έντονα και τον ρυθμό απόθεσης. Η μελέτη αυτή, σε συνδυασμό με την κατασκευή των διαγραμμάτων Arrhenius, αποτελεί κομβικό σημείο όσον αφορά την βελτιστοποίηση της διεργασίας. Στο σχήμα 5.7 παρουσιάζεται αρχικά το θερμοκρασιακό προφίλ στην επιφάνεια του υποδοχέα για διάφορες τιμές παρεχόμενης θερμότητας  $Q_t$ .

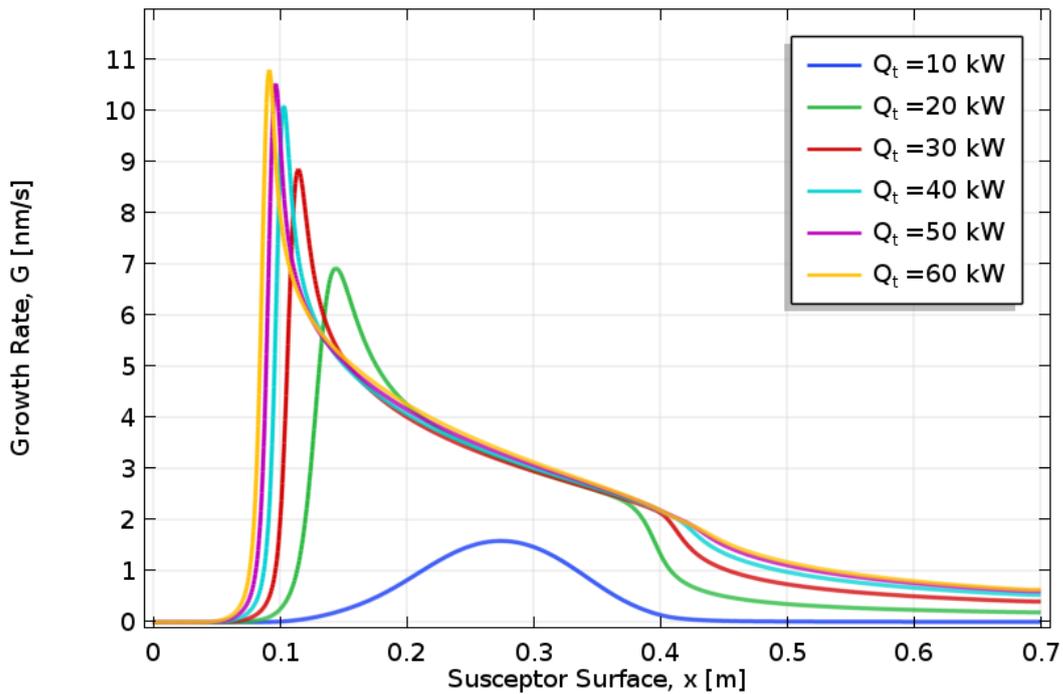


**Σχήμα 5.7.** Κατανομή θερμοκρασίας στην επιφάνεια του ακίνητου υποδοχέα για διάφορες τιμές παροχής θερμότητας.

Όπως έχει αποδειχτεί στα διαγράμματα Arrhenius, και όπως φαίνεται στη συνέχεια στα Σχήματα 5.8 και 5.9, η παροχή θερμότητας πάνω από μία κρίσιμη τιμή προκαλεί μικρή έως μηδαμινή αύξηση στον μέσο ρυθμό απόθεσης. Η επιλογή υψηλής παροχής θερμότητας θα αποτελούσε ενεργειακή σπατάλη, ιδιαίτερα δεδομένου ότι ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας είναι ψυχρών τοιχωμάτων, οπότε θα χρειαζόταν επιπλέον ενέργεια για την διατήρησή τους σε χαμηλή θερμοκρασία. Κρίνεται συνεπώς πολύ σημαντική η εύρεση της περιοχής όπου ο ρυθμός απόθεσης σταματά να επηρεάζεται έντονα από την παρεχόμενη θερμότητα.

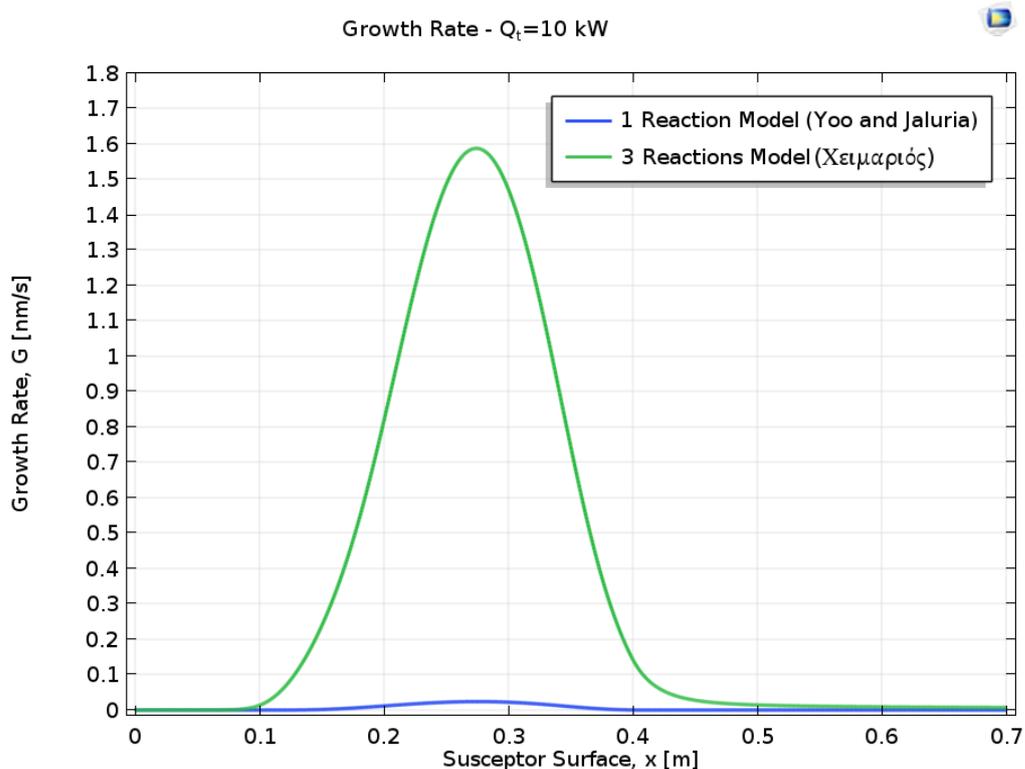


Σχήμα 5.8. Προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης για διαφορετικές παροχές θερμότητας και ακίνητο υποδοχέα – 1 Reaction Model.

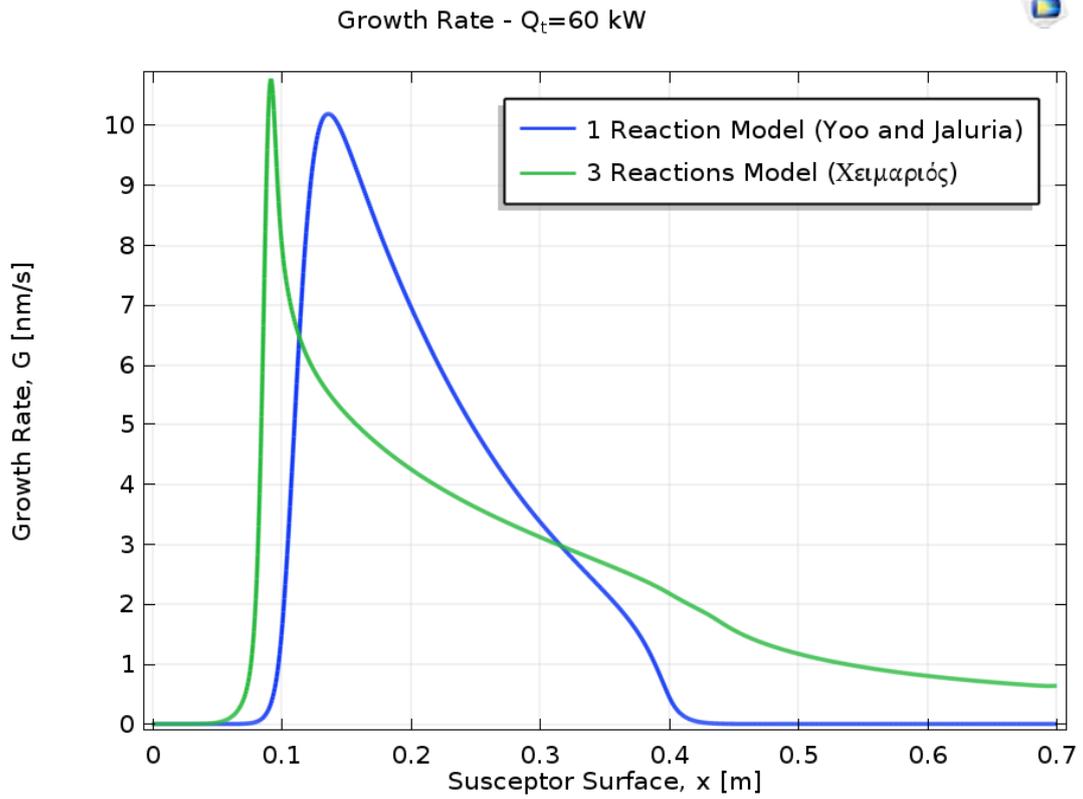


Σχήμα 5.9. Προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης για διαφορετικές παροχές θερμότητας και ακίνητο υποδοχέα – 3 Reactions Model.

Τα δύο κινητικά μοντέλα φαίνεται να παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση στις χαμηλές τιμές παροχής θερμότητας. Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο μίας αντίδρασης, προβλέπει πολύ χαμηλότερους ρυθμούς απόθεσης για χαμηλές τιμές παροχής θερμότητας από το μοντέλο τριών αντιδράσεων. Η διαφορά αυτή γίνεται εμφανής στο Σχήμα 5.10 που ακολουθεί, όπου συγκρίνεται ο προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης των δύο κινητικών μοντέλων για χαμηλή τιμή παροχής θερμότητας,  $Q_t = 10 \text{ kW}$ . Για αυτή την τιμή παροχής θερμότητας, το μοντέλο μίας αντίδρασης προβλέπει σχεδόν μηδαμινό ρυθμό απόθεσης, παρότι το θερμοκρασιακό προφίλ στη θερμή ζώνη φτάνει τους  $900 \text{ K}$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.7. Η απόκλιση αυτή ελαχιστοποιείται σε υψηλότερες τιμές παροχής θερμότητας, όπου τα μοντέλα πλέον βρίσκονται στην περιοχή που η διάχυση ελέγχει την διεργασία. Στην περιοχή αυτή γίνεται επίσης εμφανές ότι η εξάρτηση του ρυθμού απόθεσης από την παρεχόμενη θερμότητα είναι πολύ μικρή για το μοντέλο μίας αντίδρασης, έως και αμελητέα για το μοντέλο τριών αντιδράσεων. Η συμπεριφορά αυτή συνάδει με τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει στα διαγράμματα Arrhenius. Στο Σχήμα 5.11 συγκρίνεται αντίστοιχα ο προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης όπως προβλέπεται από τα δύο κινητικά μοντέλα για μία υψηλή τιμή παροχής θερμότητας,  $Q_t = 60 \text{ kW}$ .



Σχήμα 5.10. Σύγκριση ρυθμού απόθεσης όπως προβλέπεται από τα δύο κινητικά μοντέλα (Yoo & Jaluria, 2002), (Χειμαριός, 2012) για παροχή θερμότητας  $Q_t = 10 \text{ kW}$ .



Σχήμα 5.11. Σύγκριση ρυθμού απόθεσης όπως προβλέπεται από τα δύο κινητικά μοντέλα (Yoo & Jaluria, 2002), (Χειμαριός, 2012) για παροχή θερμότητας  $Q_t = 60$  kW.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΠΟΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Εφόσον το σύστημα που μελετάται έχει συγκριθεί και επαληθευτεί τόσο με πειραματικά όσο και με υπολογιστικά δεδομένα, είναι δυνατή η αξιοποίησή του για την μελέτη απόθεσης διαφορετικών υλικών. Συγκεκριμένα, ενώ η απόθεση πυριτίου έχει μελετηθεί εκτενώς, η χημική απόθεση για δημιουργία διδιάστατων υλικών (2D Materials) αποτελεί ένα σύγχρονο πεδίο έρευνας. Τα διδιάστατα υλικά είναι κρυσταλλικές δομές επίπεδων λεπτών στρωμάτων με πάχος που μπορεί να φτάσει το μέγεθος ενός ατόμου. Βασικό χαρακτηριστικό των διδιάστατων υλικών είναι οι ισχυρές ενδοατομικές αλληλεπιδράσεις στα επίπεδα στρώματα, σε αντίθεση με τους ασθενείς δεσμούς που αναπτύσσονται κατά μήκος της κατεύθυνσης σύζευξης μεταξύ των στρωμάτων. Τα διδιάστατα υλικά φαίνεται να παρουσιάζουν ιδιαίτερη δομή και αξιοσημείωτες ιδιότητες, με το επιστημονικό ενδιαφέρον γύρω από αυτά συνεχώς να αυξάνεται. (Xiong, Z.; Zhong & H.; Li, 2021)

Το πρώτο σύγχρονο διδιάστατο υλικό ήταν το γραφένιο που εντοπίστηκε το 2004. Στη συνέχεια μελετάται η χρήση του οριζόντιου αντιδραστήρα ΧΑΑ που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία για την μελέτη της παραγωγής φύλλων γραφενίου.

### 6.1. Εισαγωγή στην απόθεση γραφενίου

Το γραφένιο αποτελείται από εξαγωνικά διατεταγμένα άτομα άνθρακα με  $sp^2$  υβριδισμό και διαθέτει εξαιρετική αντοχή, υψηλή κινητικότητα φορέα, εξαιρετικά υψηλή θερμική αγωγιμότητα και εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες σε σύγκριση με άλλα υπάρχοντα υλικά. Αυτές οι ιδιαίτερες ιδιότητες σε συνδυασμό με τη δομή του επιτρέπουν στο γραφένιο να έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε τρανζίστορ, εύκαμπτα ηλεκτρονικά, φωτοανιχνευτές, σύνθετα υλικά, αποθήκευση ενέργειας, ακριβείς αισθητήρες και παράδοση φαρμάκων. (Xiong, Z.; Zhong & H.; Li, 2021)

Για την παραγωγή γραφενίου έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί αρκετές προσεγγίσεις όπως είναι η απολέπιση του γραφίτη, η επιταξιακή ανάπτυξη σε διάφορα υποστρώματα και η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Μεταξύ αυτών, η χρήση χημικής απόθεσης ατμών για την ανάπτυξη γραφενίου σε μεταλλικές επιφάνειες παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Συγκεκριμένα, ενδείκνυται για

παραγωγή μεγάλης κλίμακας, χαμηλού κόστους και υψηλής ποιότητας γραφενίου. Το υλικό υποστρώματος που συνηθίζεται να χρησιμοποιείται είναι ο χαλκός λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του σε άνθρακα και της ευκολίας ελέγχου του αριθμού των στρωμάτων γραφενίου που προκύπτουν. (Cai et al., 2018; Li et al., 2015)

## 6.2. Απόθεση γραφενίου στον οριζόντιο αντιδραστήρα ΧΑΑ

Ο οριζόντιος αντιδραστήρας ΧΑΑ που έχει αναπτυχθεί στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται προκειμένου να προσομοιωθεί η παραγωγή γραφενίου. Για τον σκοπό αυτό, αντλούνται βιβλιογραφικά δεδομένα από τους Li et al. (Li et al., 2015) όσον αφορά την κινητική, τις συνθήκες εισόδου και διάφορες παραδοχές και τροποποιήσεις. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, στον αντιδραστήρα εισέρχεται μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ) ενώ ως φέρον αέριο επιλέγεται το αργό ( $\text{Ar}$ ). Επιπλέον, υιοθετείται μία συνολική επιφανειακή αντίδραση, ενώ δεν λαμβάνονται υπόψη ομογενείς αντιδράσεις στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, το μεθάνιο εναποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος από χαλκό και διασπάται σε άνθρακα και υδρογόνο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση είναι στοιχειώδης, ενώ για την σταθερά της αντίδρασης  $k_s$  ισχύει:

$$k_s = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6.1),$$

όπου  $A$  ο προ-εκθετικός παράγοντας και  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης.

Ο ρυθμός απόθεσης στην επιφάνεια του υποδοχέα δίνεται από τη σχέση:

$$R_D = M_C k_s C_s \quad (6.2),$$

όπου  $M_C$  είναι το μοριακό βάρος του άνθρακα και  $C_s$  η μοριακή συγκέντρωση του μεθανίου.

Για την προσομοίωση της απόθεσης γραφενίου, το σύστημα τροποποιείται ως εξής:

- Ως υλικό υποστρώματος ορίζεται ο χαλκός.

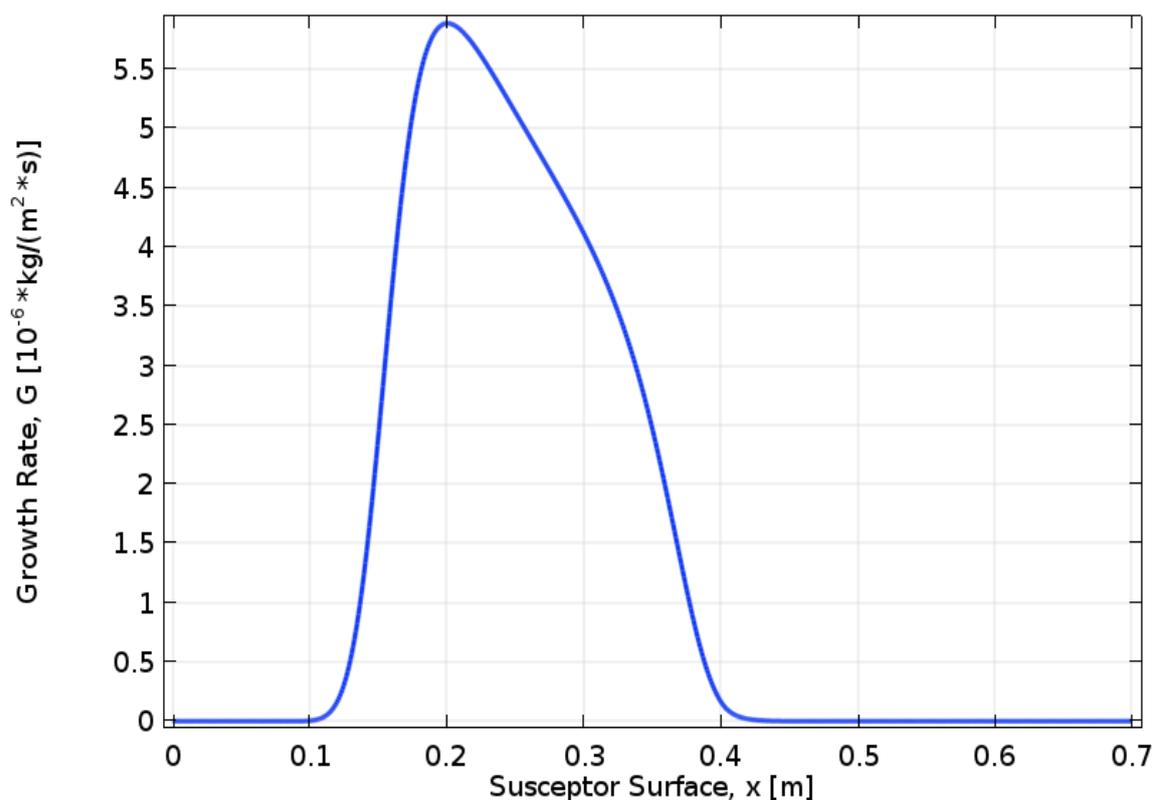
- Οι ιδιότητες του στερεού υποστρώματος (αγωγιμότητα, πυκνότητα, θερμοχωρητικότητα) προέρχονται από τη βάση δεδομένων του λογισμικού.
- Στο αντιδραστήρα εισέρχεται μείγμα αερίων που αποτελείται από μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ) και αργό ( $\text{Ar}$ ) ως φέρον αέριο.
- Οι ιδιότητες του ρευστού (αγωγιμότητα, μέσο μοριακό βάρος, συντελεστές διάχυσης, θερμοχωρητικότητα) υπολογίζονται επίσης από το λογισμικό COMSOL μέσω του “Chemistry”.

Επιπλέον, προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα με τα βιβλιογραφικά, δίνονται οι παρακάτω τιμές που αφορούν την κινητική και τις συνοριακές συνθήκες:

- Για τις παραμέτρους της κινητικής ισχύει:
  - Προ-εκθετικός παράγοντας  $A = 10^9 \text{ m/s}$
  - Ενέργεια ενεργοποίησης  $E = 250878 \text{ J/mol}$
- Για τις συνθήκες εισόδου ισχύει:
  - Το μείγμα εισέρχεται σε θερμοκρασία  $T_0 = 300 \text{ K}$ , πίεση  $P_0 = 1 \text{ atm}$  και μαζική παροχή  $\dot{m} = 1.225 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$
  - Η συγκέντρωση εισόδου του μεθανίου είναι  $C_{\text{CH}_4,0} = 0.17 \text{ mol/m}^3$ , και του υδρογόνου  $C_{\text{H}_2,0} = 4.25 \text{ mol/m}^3$
- Προκειμένου να επιτευχθούν θερμοκρασιακές συνθήκες κοντινές με της βιβλιογραφίας, όπου η θερμοκρασία του υποστρώματος διατηρείται σταθερή και ίση με  $1270 \text{ K}$ , εφαρμόζεται ροή θερμότητας ίση με  $25 \text{ kW}$  στο κάτω μέρος της θερμής ζώνης.

### 6.3. Αποτελέσματα προσομοίωσης

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα των υπολογισμών, δηλαδή ο ρυθμός απόθεσης του γραφενίου κατά μήκος του υποστρώματος. Η προσομοίωση έχει γίνει για ακίνητο υποδοχέα.



Σχήμα 6.1. Ρυθμός απόθεσης γραφενίου από μεθάνιο κατά μήκος του υποστρώματος από χαλκό.

Η απόθεση του γραφενίου περιορίζεται στην θερμότερη περιοχή του υποδοχέα, όπως φάνηκε να συμβαίνει και στην περίπτωση του πυριτίου.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με βιβλιογραφικά δεδομένα μπορεί να γίνει έμμεσα. Οι Li et al., από τους οποίους πάρθηκε και το κινητικό μοντέλο, προσομοίωσαν την χημική απόθεση γραφενίου σε οριζόντιο αντιδραστήρα. Ωστόσο, στα αποτελέσματα τους παρουσιάζουν τον μέσο ρυθμό απόθεσης συναρτήσει της θέσης του υποστρώματος μέσα στον οριζόντιο αντιδραστήρα, και όχι την καμπύλη του ρυθμού απόθεσης πάνω σε αυτό. Ο μέσος ρυθμός απόθεσης κυμαίνεται μεταξύ 2 – 12 ( $\times 10^{-6} \text{ kg/m}^2\text{s}$ ) ανάλογα με τη θέση του υποστρώματος (Li et al., 2015).

Όσον αφορά τη σύγκριση με τη βιβλιογραφία, αξίζει να σημειωθεί πως το παρόν σύστημα διαφοροποιείται σε δύο τομείς:

- Όσον αφορά το θερμοκρασιακό προφίλ, βιβλιογραφικά η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στην επιφάνεια του υποστρώματος, ενώ στους υπολογισμούς της παρούσας εργασίας εφαρμόζεται σταθερή ροή θερμότητας

στο κάτω μέρος της θερμής ζώνης. Ως αποτέλεσμα, η θερμοκρασία στην επιφάνεια του υποδοχέα δεν είναι σταθερή, αλλά προσεγγίζει την βιβλιογραφική τιμή.

- Βιβλιογραφικά, το υπόστρωμα έχει μήκος 1.5 cm, ενώ υπολογιστικά θεωρείται ότι η απόθεση λαμβάνει χώρα σε όλο το μήκος του υποδοχέα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης κρίνονται ικανοποιητικά, καθώς όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1, ο ρυθμός απόθεσης φτάνει μέχρι τα  $5.9 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ , παραμένοντας στην ίδια τάξη μεγέθους με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Η παραπάνω μελέτη διεξήχθη προκειμένου να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα και η απόδοση του αντιδραστήρα για την περίπτωση ενός διαφορετικού συστήματος. Στην περίπτωση ολοκληρωμένης μελέτης για την απόθεση γραφενίου, είναι σημαντικό να αξιολογηθεί η σημαντικότητα των ομογενών αντιδράσεων που δεν λήφθηκαν υπόψη. Έχει επιβεβαιωθεί, πως το μεθάνιο διασπάται στον κύριο όγκο του ρευστού, γεγονός που καθιστά τις αντιδράσεις της αέριας φάσης κρίσιμες για την ολοκληρωμένη μελέτη του ρυθμού απόθεσης γραφενίου μέσω ΧΑΑ. (Li et al., 2015)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

### 7.1. Συμπεράσματα της εργασίας

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε και προσομοιώθηκε η διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό στο λογισμικό COMSOL Multiphysics. Συγκεκριμένα, προσομοιώθηκε ένας οριζόντιος, ατμοσφαιρικός, συνεχής αντιδραστήρας ΧΑΑ με σκοπό την δημιουργία υμενίου πυριτίου με πρόδρομη ένωση το σιλάνιο. Μελετήθηκαν τα φαινόμενα μεταφοράς σε αλληλεπίδραση με τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

- Όσον αφορά τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας, μελετήθηκε η συζευγμένη μεταφορά θερμότητας μεταξύ του στερεού υποδοχέα και του ρευστού καθώς επίσης και οι απώλειες θερμότητας λόγω ακτινοβολίας. Αποδείχθηκε πως οι απώλειες θερμότητας λόγω ακτινοβολίας συμβάλλουν καθοριστικά στην τελική διαμόρφωση του θερμοκρασιακού προφίλ. Συνεπώς, ο μηχανισμός αυτός δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος.
- Προκειμένου να μελετηθεί η χημεία του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά κινητικά μοντέλα. Ο προβλεπόμενος ρυθμός απόθεσης συγκρίθηκε με πειραματικά δεδομένα για τις ίδιες λειτουργικές συνθήκες. Φάνηκε πως και τα δύο κινητικά μοντέλα παρουσιάζουν πολύ καλά αποτελέσματα, με το μοντέλο τριών αντιδράσεων να εμφανίζει μέση απόκλιση από τη πειραματική καμπύλη 13.5%, προσεγγίζοντας εξαιρετικά την κλήση του ρυθμού απόθεσης.
- Δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία παρουσιάζουν την εξάρτηση του μέσου ρυθμού απόθεσης από την μέση επιφανειακή θερμοκρασία. Με βάση τα διαγράμματα αυτά μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Αρχικά διακρίνονται οι δύο περιοχές ελέγχου της διεργασίας: η περιοχή ελέγχου από την διάχυση και η περιοχή ελέγχου από την επιφανειακή αντίδραση. Εντοπίζεται ότι σε πειραματικές συνθήκες και τα δύο κινητικά μοντέλα ανήκουν στην περιοχή ελέγχου από τη διάχυση. Συνεπώς, η απόκλιση τους από την πειραματική καμπύλη θα μπορούσε να διορθωθεί με τροποποίηση της έκφρασης της διάχυσης.

- Θέτοντας τον υποδοχέα σε κίνηση, το σύστημα μετατρέπεται σε συνεχές. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η ταχύτητα του υποδοχέα, ο ρυθμός απόθεσης μειώνεται. Ωστόσο, η μετατροπή του συστήματος σε συνεχές εντείνει την ομοιομορφία του πάχους του τελικού υμενίου. Αυτό συμβαίνει, καθώς η ίδια ποσότητα υλικού εναποτίθεται στον υποδοχέα καθώς αυτός κινείται. Συνεπώς, η ταχύτητα του υποδοχέα αποτελεί βασική παράμετρο σχεδιασμού και είναι καθοριστική για το τελικό πάχος του υμενίου. Για αυτό το λόγο διεξήχθη παραμετρική ανάλυση όπου μελετήθηκε η μεταβολή του ρυθμού απόθεσης για διαφορετικές ταχύτητες υποδοχέα.
- Τελικά, πραγματοποιήθηκε η μελέτη απόθεσης ενός άλλου υλικού, του γραφενίου. Παρότι η μελέτη δεν είναι ενδελεχής, τα πρώτα αποτελέσματα για τον ρυθμό απόθεσης φαίνεται να προσεγγίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα.

## 7.2. Προοπτικές για μελλοντική έρευνα

Με την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης, εντοπίζονται δύο πεδία στα οποία υπάρχει ενδιαφέρον και προοπτική για μελλοντική έρευνα:

- ❖ Τα φαινόμενα μεταφοράς παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των λεπτών υμενίων. Κατά την μελέτη της χημικής απόθεσης από ατμό εμφανίζεται συχνά πολλαπλότητα λύσεων, η οποία οφείλεται σε ανταγωνιστικούς μηχανισμούς μέσα στον αντιδραστήρα και αφορά την εμφάνιση διαφορετικών κατανομών ταχυτήτων, θερμοκρασίας και συγκεντρώσεων για τις ίδιες λειτουργικές παραμέτρους. Το φαινόμενο αυτό έχει μελετηθεί σε κατακόρυφους αντιδραστήρες τόσο πειραματικά όσο και υπολογιστικά. Η μελέτη της μη γραμμικότητας των φαινομένων μεταφοράς και των περιοχών εμφάνισης πολλαπλών λύσεων στο παρόν σύστημα θα προσέφερε πολύτιμες πληροφορίες ώστε να εξασφαλιστεί η δημιουργία προϊόντων προκαθορισμένης ποιότητας και συνεπώς αποτελεί μία εξαιρετική προοπτική για μελλοντική έρευνα (Cheimarios et al., 2019).
- ❖ Το συνεχές σύστημα χημική απόθεσης από ατμό σε οριζόντιο αντιδραστήρα προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, όπως έχει ήδη αναλυθεί. Ωστόσο, δεδομένου ότι

η απόθεση πυριτίου έχει μελετηθεί εκτενώς, θα ήταν πολύ χρήσιμη μελέτη απόθεσης διαφορετικών υλικών. Μία τέτοια προσπάθεια έγινε στο τελευταίο κεφάλαιο αυτής της εργασίας, όπου μελετήθηκε η απόθεση γραφενίου από μεθάνιο. Υπάρχει μεγάλη προοπτική μελέτης στο συγκεκριμένο πεδίο. Αρχικά κρίνεται απαραίτητο να προσδιοριστούν και να συμπεριληφθούν οι αντιδράσεις στην αέρια φάση, με κυριότερη αντίδραση την διάσπαση του μεθανίου (Li et al., 2015). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον και μεγάλη χρησιμότητα θα είχε επίσης η σύνδεση των συνθηκών απόθεσης με το είδος και την δομή του υμενίου που σχηματίζεται. Ήδη έχει προταθεί μία συσχέτιση του αριθμού Reynolds με το είδος του υμενίου (μονοστρωματικό, διστρωματικό ή πολυστρωματικό) (Fauzi et al., 2018).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

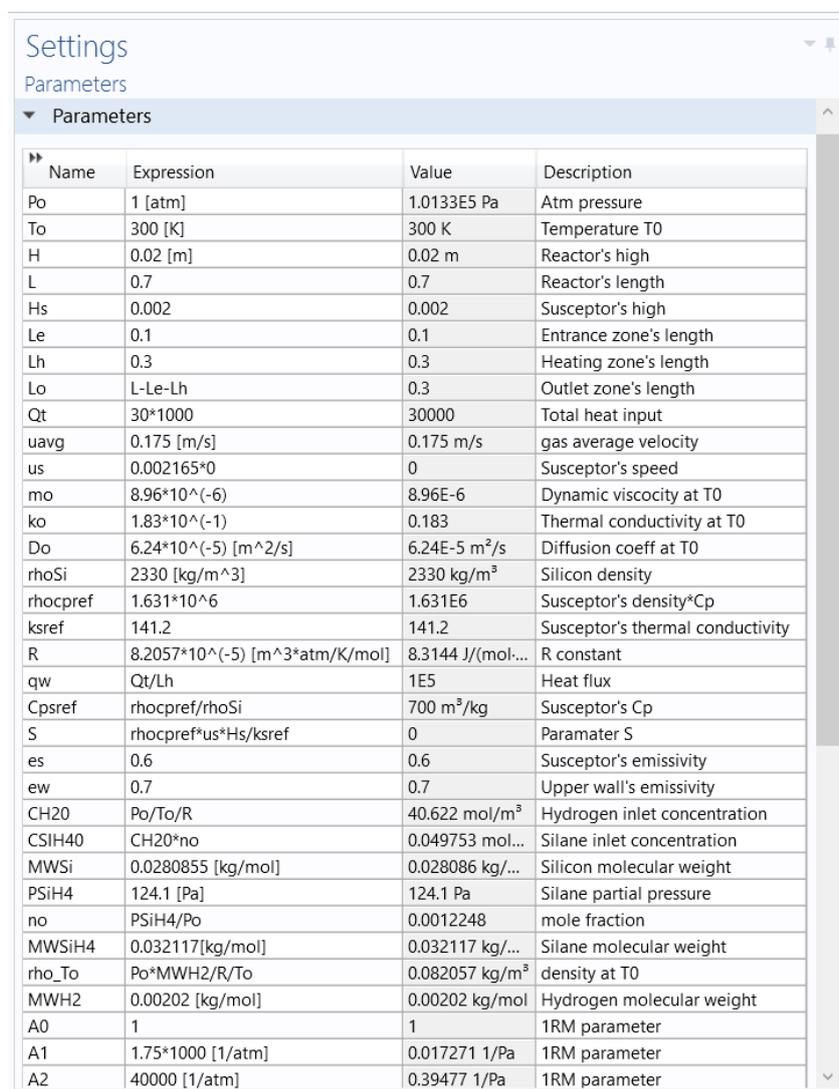
- Cai, Z., Liu, B., Zou, X., & Cheng, H. M. (2018). Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures. *Chemical Reviews*, 118(13), 6091–6133. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00536>
- Carlsson, J.-O., & Martin, P. M. (2010). Chemical Vapor Deposition. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (pp. 314–363). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7>
- Cheimarios, N., Kavousanakis, M., Kokkoris, G., & Boudouvis, A. G. (2019). Beware of symmetry breaking and periodic flow regimes in axisymmetric CVD reactor setups. *Computers and Chemical Engineering*, 124, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.02.005>
- Chiu, W. K. S., & Jaluria, Y. (2000). Continuous chemical vapor deposition processing with a moving finite thickness susceptor. *Journal of Materials Research*, 15(2), 317–328. <https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0050>
- Claassen, W. A. P., Bloem, J., Valkenburg, W. G. J. N., & Van Den Brekel, C. H. J. (1982). The deposition of silicon from silane in a low-pressure hot-wall system. *Journal of Crystal Growth*, 57(2), 259–266. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90481-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90481-X)
- Coltrin, M. E., Kee, R. J., & Miller, J. A. (1984). A Mathematical Model of the Coupled Fluid Mechanics and Chemical Kinetics in a Chemical Vapor Deposition Reactor. *Journal of The Electrochemical Society*, 131(2), 425–434. <https://doi.org/10.1149/1.2115598>
- Crowell, J. E. (2003). Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5), S88–S95. <https://doi.org/10.1116/1.1600451>
- Eversteyn, F. C., Severin, P. J. W., v. d. Brekel, C. H. J., & Peek, H. L. (1970). A Stagnant Layer Model for the Epitaxial Growth of Silicon from Silane in a Horizontal Reactor. *Journal of The Electrochemical Society*, 117(7), 925. <https://doi.org/10.1149/1.2407685>
- Fauzi, F. B., Ismail, E., Ani, M. H., Syed Abu Bakar, S. N., Mohamed, M. A., Majlis, B. Y., Md Din, M. F., & Azam Mohd Abid, M. A. (2018). A critical review of the effects of fluid dynamics on graphene growth in atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, 33(9), 1088–1108. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.39>
- Hampden-Smith, M. J., & Kostas, T. T. (1995). Chemical vapor deposition of metals: Part 1. An overview of CVD processes. *Chemical Vapor Deposition*, 1(1), 8–23. <https://doi.org/10.1002/cvde.19950010103>
- Jensen, K. F. (1989). *Chemical Vapor Deposition* (pp. 199–263). <https://doi.org/10.1021/ba-1989-0221.ch005>
- Kempster, A. (1992). The Principles and Applications of Chemical Vapour Deposition. *Transactions of the IMF*, 70(2), 68–75. <https://doi.org/10.1080/00202967.1992.11870945>
- Kleijn, C. R. (2000). Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry

- in chemical vapor deposition – a benchmark solution. *Thin Solid Films*, 365(2), 294–306. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01060-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01060-3)
- Li, G., Huang, S., & Li, Z. (2015). Gas-phase dynamics in graphene growth by chemical vapour deposition†. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 22832–22836. <https://doi.org/10.1039/C5CP02301G>
- Lin, P. T., Gea, H. C., & Jaluria, Y. (2010). Systematic Strategy for Modeling and Optimization of Thermal Systems with Design Uncertainties. *Frontiers in Heat and Mass Transfer*, 1(1). <https://doi.org/10.5098/hmt.v1.1.3003>
- Mahajan, R. L., & Wei, C. (1991). Buoyancy, Soret, Dufour, and Variable Property Effects in Silicon Epitaxy. *Journal of Heat Transfer*, 113(3), 688–695. <https://doi.org/10.1115/1.2910619>
- Mahajan, Roop L. (1996). Transport Phenomena in Chemical Vapor-Deposition Systems. *Advances in Heat Transfer*, 28(C), 339–425. [https://doi.org/10.1016/S0065-2717\(08\)70143-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2717(08)70143-6)
- Park, J.-H., & Sudarshan, T. S. (2001). *Chemical vapor deposition*.
- Pedersen, H., & Elliott, S. D. (2014). Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry. *Theoretical Chemistry Accounts*, 133(5), 1476. <https://doi.org/10.1007/s00214-014-1476-7>
- Pierson, H. O. (1992a). Cvd Processes and Equipment. *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, 81–125. <https://doi.org/10.1016/b978-0-8155-1300-1.50010-6>
- Pierson, H. O. (1992b). Introduction and General Considerations. *Handbook of Chemical Vapor Deposition, Cvd*, 1–16. <https://doi.org/10.1016/b978-0-8155-1300-1.50007-6>
- Pierson, H. O. (1999). The CVD of Non-Metallic Elements. In *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-081551432-9.50011-5>
- R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, D. J. K. (2014). *Introductory Transport Phenomena* (1st ed.).
- Stadler, B. J. H. (2016). Vapor Processes. In *Materials Processing* (pp. 513–588). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385132-1.00007-0>
- Xiong, Z.; Zhong, L. . W., & H.; Li, X. (2021). *Structural Defects, Mechanical Behaviors, and Properties of Two-Dimensional Materials*. 1–39.
- Yoo, H., & Jaluria, Y. (2002). Thermal aspects in the continuous chemical vapor deposition of silicon. *Journal of Heat Transfer*, 124(5), 938–946. <https://doi.org/10.1115/1.1482084>
- Ξενίδου, Θ. (2003). *Σχεδιασμός αντιδραστήρων χημικής απόθεσης από ατμό. Εφαρμογή στη απόθεση βολφραμίου και στην απόθεση οξειδίου του κασσιτέρου* [Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών]. <https://doi.org/10.12681/eadd/16961>
- Χειμαριός, Ν. (2012). *Προσομοίωση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων και συστημική ανάλυση διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό* [Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας II : Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων]. <https://doi.org/10.12681/eadd/27481>

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παρουσιάζεται συνοπτικά το στήσιμο ενός μοντέλου στο λογισμικό COMSOL Multiphysics 5.3a για την περίπτωση του μοντέλου μίας αντίδρασης (1 Reaction Model – 1RM) υπό πειραματικές συνθήκες.

- ❖ Αρχικά ορίζονται οι παράμετροι του συστήματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π1.



Name	Expression	Value	Description
Po	1 [atm]	1.0133E5 Pa	Atm pressure
To	300 [K]	300 K	Temperature T0
H	0.02 [m]	0.02 m	Reactor's high
L	0.7	0.7	Reactor's length
Hs	0.002	0.002	Susceptor's high
Le	0.1	0.1	Entrance zone's length
Lh	0.3	0.3	Heating zone's length
Lo	L-Le-Lh	0.3	Outlet zone's length
Qt	30*1000	30000	Total heat input
uavg	0.175 [m/s]	0.175 m/s	gas average velocity
us	0.002165*0	0	Susceptor's speed
mo	8.96*10 <sup>-6</sup>	8.96E-6	Dynamic viscosity at T0
ko	1.83*10 <sup>-1</sup>	0.183	Thermal conductivity at T0
Do	6.24*10 <sup>-5</sup> [m <sup>2</sup> /s]	6.24E-5 m <sup>2</sup> /s	Diffusion coeff at T0
rhoSi	2330 [kg/m <sup>3</sup> ]	2330 kg/m <sup>3</sup>	Silicon density
rhocpref	1.631*10 <sup>6</sup>	1.631E6	Susceptor's density*Cp
ksref	141.2	141.2	Susceptor's thermal conductivity
R	8.2057*10 <sup>-5</sup> [m <sup>3</sup> *atm/K/mol]	8.3144 J/(mol...)	R constant
qw	Qt/Lh	1E5	Heat flux
Cpsref	rhocpref/rhoSi	700 m <sup>3</sup> /kg	Susceptor's Cp
S	rhocpref*us*Hs/ksref	0	Paramater S
es	0.6	0.6	Susceptor's emissivity
ew	0.7	0.7	Upper wall's emissivity
CH20	Po/To/R	40.622 mol/m <sup>3</sup>	Hydrogen inlet concentration
CSiH40	CH20*no	0.049753 mol...	Silane inlet concentration
MWSi	0.0280855 [kg/mol]	0.028086 kg/...	Silicon molecular weight
PSiH4	124.1 [Pa]	124.1 Pa	Silane partial pressure
no	PSiH4/Po	0.0012248	mole fraction
MWSiH4	0.032117[kg/mol]	0.032117 kg/...	Silane molecular weight
rho_To	Po*MWH2/R/To	0.082057 kg/m <sup>3</sup>	density at T0
MWH2	0.00202 [kg/mol]	0.00202 kg/mol	Hydrogen molecular weight
A0	1	1	1RM parameter
A1	1.75*1000 [1/atm]	0.017271 1/Pa	1RM parameter
A2	40000 [1/atm]	0.39477 1/Pa	1RM parameter

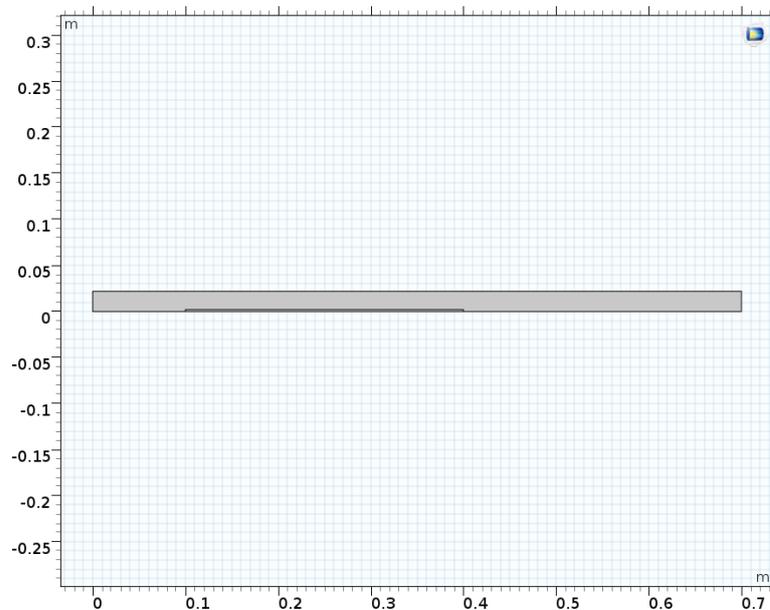
Σχήμα Π1. Παράμετροι συστήματος

- ❖ Ορίζονται οι εξισώσεις των ιδιοτήτων του μείγματος, της ταχύτητας εισόδου και των παραμέτρων του μοντέλου μίας αντίδρασης (σταθερά ρυθμού αντίδρασης και σχέση συντελεστή διάχυσης) ως analytic functions (βλ. Σχήμα Π2).

- ▲ ≡ Definitions
  - ρ Density rho (*rho*)
  - μ Dynamic viscosity (*m*)
  - k Thermal conductivity (*k*)
  - C<sub>p</sub> Specific heat (*Cp*)
  - u Inlet velocity (*u*)
  - rr Reaction rate constant - 1RM (*rr*)
  - D Diffusion coefficient for H2-SiH4 (*D*)

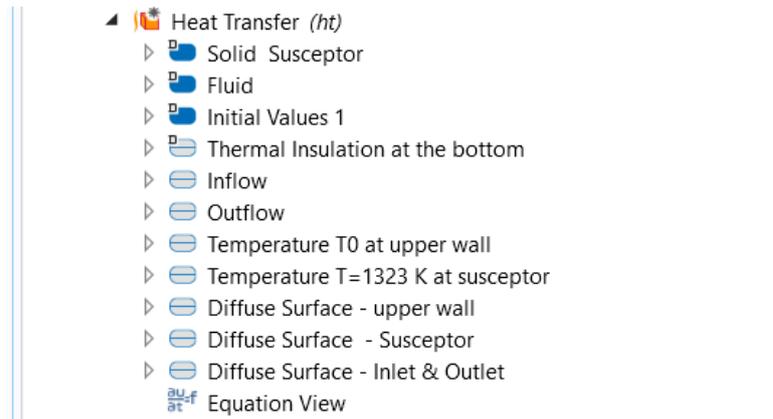
**Σχήμα Π2. Εξισώσεις συστήματος (analytic functions)**

- ❖ Στη συνέχεια ορίζεται η γεωμετρία του συστήματος και δημιουργείται ο αντιδραστήρας για πειραματικές συνθήκες, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π3.



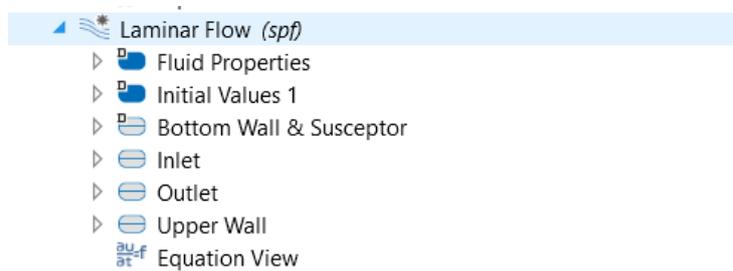
**Σχήμα Π3. Γεωμετρία συστήματος για πειραματικές συνθήκες**

- ❖ Σε αυτό το σημείο εισάγονται τα υπολογιστικά μοντέλα (Physics) και ορίζονται οι συνοριακές συνθήκες. Αρχικά εισάγεται το Heat Transfer, που αφορά τη μεταφορά θερμότητας στον αντιδραστήρα και δίνει την επιλογή μεταφοράς θερμότητας σε στερεό (solid) και ρευστό (fluid) ενώ επιπλέον επιλέγεται να ληφθεί υπόψη η μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία (surface to surface radiation) (βλ. Σχήμα Π4).



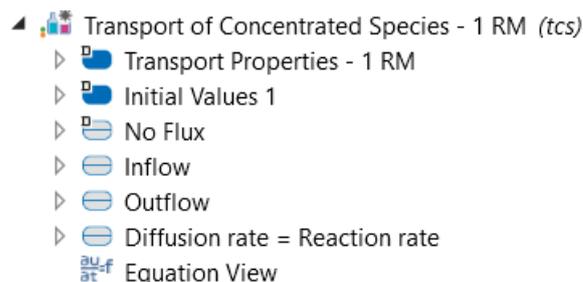
Σχήμα Π4. Εισαγωγή μοντέλου για μεταφορά θερμότητας – Heat Transfer

- ❖ Εισάγεται το Laminar Flow που αφορά τη στρωτή ροή του ρευστού μέσα στον αντιδραστήρα (βλ. Σχήμα Π5).



Σχήμα Π5. Εισαγωγή μοντέλου για ροή ρευστού – Laminar flow

- ❖ Τέλος, εισάγεται το Transport of Concentrated Species, που αφορά τη διάχυση των χημικών ειδών στην επιφάνεια του υποδοχέα καθώς και τις χημικές αντιδράσεις (ομογενείς και ετερογενείς) που πραγματοποιούνται (βλ. Σχήμα Π6). Σε αυτό το μοντέλο δίνεται η συνοριακή συνθήκη στην επιφάνεια του υποδοχέα, σύμφωνα με την οποία ο ρυθμός διάχυσης των ειδών στην επιφάνεια ισούται με τον ρυθμό αντίδρασης.



Σχήμα Π6. Εισαγωγή μοντέλου για διάχυση χημικών ειδών και περιγραφή χημικών αντιδράσεων – Transport of Concentrated Species

Τέλος, με τη χρήση του Multiphysics γίνεται σύζευξη των Heat Transfer και Laminar flow έτσι ώστε να προσομοιωθεί η μη ισοθερμοκρασιακή ροή και επιλέγεται το κατάλληλο πλέγμα (physics – controlled mesh) όπως έχει εξηγηθεί ήδη στην εισαγωγή του κεφαλαίου 4 (βλ. Σχήμα 4.1).

Σημειώνεται πως στην περίπτωση του μοντέλου τριών αντιδράσεων, εισάγεται επιπλέον το Chemistry, προκειμένου να υπολογιστούν οι συντελεστές διάχυσης των ειδών.