



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

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
του **ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΧΕΙΜΑΡΙΟΥ**

**ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ
ΧΩΡΙΚΩΝ ΚΛΙΜΑΚΩΝ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΠΟ ΑΤΜΟ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΑΝΔΡΕΑΣ Γ. ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ

Αθήνα 2012

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

Στη Θεοδώρα μου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθ. Ανδρέα Γ. Μπουντουβή - επιβλέποντα - για τη δυνατότητα που μου παρείχε να πραγματοποιήσω τη διδακτορική μου διατριβή δίπλα του. Μου έμαθε την “επιστημονική αυστηρότητα” που πρέπει να διαθέτει ένας νέος ερευνητής προκειμένου να ενταχθεί στις επιστημονική κοινότητα ως αξιόλογο μέλος της. Οι συναντήσεις και συζητήσεις μας σε θέματα υπολογιστικών μεθόδων, φυσικών και χημικών διεργασιών καθώς και σε ζητήματα μη γραμμικής ανάλυσης και παράλληλης επεξεργασίας ήταν σημείο καμπής για την εξέλιξή μου και για την πρόοδό μου. Επίσης, θέλω να τον ευχαριστήσω για την αμέριστη υποστήριξή του, χωρίς την οποία δεν θα ερχόταν εις πέρας αυτή η διατριβή, αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε επιτρέποντάς μου να ακολουθήσω νέους δρόμους στους οποίους πάντα ήταν μαζί μου, έτοιμος να με υποστηρίξει αλλά και να με “μαζέψει” όταν έβλεπε ότι απέκλινα από τον στόχο μου.

Μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Dr. Constantine Vahlas, Διευθυντή Ερευνών στο CNRS/Univ. Toulouse και μέλος της τριμελούς επιτροπής, ο οποίος μου έδειξε την πειραματική πλευρά των διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό, ιδιαίτερα κατά την σύντομη παραμονή μου στο εργαστήριό του στην Τουλούζη, επιτρέποντάς μου να “δω” τη διεργασία σε πραγματικές συνθήκες και όχι μόνο μέσα από την οθόνη του υπολογιστή. Η πολύχρονη εμπειρία και η βαθιά του γνώση σε θέματα χημικής απόθεσης από ατμό μου επέτρεψαν να κατανοήσω τη διεργασία αλλά και μου έδωσε καθοδήγηση για την εξέλιξη της έρευνάς μου.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον Καθ. Άγγελο Παπαϊωάννου - μέλος της τριμελούς επιτροπής - ο οποίος ήταν σύμμαχος και εμψυχωτής σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.

Ευχαριστώ τον Καθ. Κυριάκο Γιαννάκογλου για τις συμβουλές του σε θέματα υπολογισμών υψηλών αποδόσεων καθώς και για την πρόσκληση της ομάδας μας στο HPC Hellas, μέσω της οποίας γνώρισα νέους ορίζοντες για τους υπολογισμούς υψηλών αποδόσεων στην Ελλάδα.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρα Γιώργο Κόκκορη που ήταν δίπλα μου από την αρχή αυτής της εργασίας. Η βαθιά του γνώση σε θέματα υπολογισμών και φυσικών/χημικών διεργασιών στη μικρο-κλίμακα ήταν ιδιαίτερα σημαντική. Χωρίς αυτήν ένα μεγάλο μέρος αυτής της εργασίας δεν θα είχε πραγματοποιηθεί. Επίσης,

τον ευχαριστώ για την παραχώρηση του κώδικα της μικρο-κλίμακας και για όλες τις συζητήσεις μας - επιστημονικές και μη.

Ευχαριστώ τον Δρα Αντώνη Σπυρόπουλο για την καθοδήγησή του σε θέματα παράλληλης επεξεργασίας. Σε πιο πρακτικό επίπεδο, για τον σχεδιασμό και κατασκευή του cluster της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Pegasus, χωρίς το οποίο πολλοί υπολογισμοί αυτής της εργασίας δεν θα είχαν πραγματοποιηθεί.

Ευχαριστώ τη Δρα Ελένη Κορωνάκη για τις συζητήσεις μας σε θέματα μη γραμμικών υπολογισμών αλλά και για την παραχώρηση του κώδικα της RPM. Έθεσε τα πλαίσια για μία εξαιρετική συνεργασία, η οποία όχι μόνο παρήγαγε ένα μεγάλο τμήμα αυτής της διατριβής αλλά και νέες προοπτικές εξέλιξης.

Ευχαριστώ όλα τα παιδιά στο εργαστήριο, προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους διδάκτορες, για τη βοήθεια και τη στήριξη που μου παρείχαν. Ευχαριστώ, επίσης, τη Δρα Δώρα Ξενίδου για τις υποδείξεις της σε θέματα υπολογισμών στη μακρο-κλίμακα.

Ευχαριστώ το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) για την οικονομική υποστήριξη αυτής της διατριβής, τη Γαλλική Πρεσβεία για την υποτροφία μέσω του προγράμματος VRika! και το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο για την οικονομική υποστήριξη μέσω των Προγραμμάτων Ενίσχυσης Βασικής Έρευνας των ετών 2007-2009 και 2009-2011.

Ευχαριστώ την οικογένειά μου, τον πατέρα μου Παναγιώτη και τη μητέρα μου Θεοδώρα, για την πολύπλευρη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια καθώς και την αδερφή μου Σπυριδούλα για όλες τις “φαινές” ιδέες που είχαμε σαν παιδιά και με οδήγησαν σήμερα εδώ.

Ευχαριστώ τον Κώστα Πετσούνη για τη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια και τις συζητήσεις μας σε θέματα μηχανικής και υπολογισμών. Τη Μένη για τις μαθηματικές της υποδείξεις και τη μικρή Μαρίνα-Αλίκη.

Ευχαριστώ, τους φίλους μου Βησσαρίωνα, Κώστα, Σοφία, Σταυρούλα και Διονύση που με ανέχτηκαν όλα αυτά τα χρόνια καθώς μονίμως ξέχναγα γενέθλια και γιορτές και “κατέστρεφα” εκδρομές και συναντήσεις.

Τέλος, ευχαριστώ τον άνθρωπο στον οποίο αφιερώνω αυτή τη διδακτορική διατριβή τη γυναίκα μου, Θεοδώρα. Την ευχαριστώ για την υπομονή της όλα αυτά τα χρόνια, για την συνεχή υποστήριξή της στα δύσκολα και το χαμόγελό της στα ευχάριστα, που με ωθούσαν να συνεχίσω και να φέρω εις πέρας το δύσκολο έργο μιας διδακτορικής διατριβής.

Περίληψη

Η διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ) αποτελεί μία από τις βασικές διεργασίες παραγωγής λεπτών στερεών υμενίων. Πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες εξοπλισμένους με ειδικές επιφάνειες, τα δισκία (*wafers*), πάνω στις οποίες πραγματοποιούνται επιφανειακές χημικές αντιδράσεις και η απόθεση του υμενίου. Τα υμένια που παράγονται χρησιμοποιούνται από διατάξεις ημιαγωγών μέχρι μικρο- ή νανο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα, νανο-ηλεκτρονικές διατάξεις και ολοκληρωμένα κυκλώματα. Η σύγχρονη μηχανική χαρακτηρίζεται από συνεχόμενη μείωση των διαστάσεων των κατασκευαζόμενων δομών και πλέον οι προδιαγραφές των παραγόμενων υμενίων αναφέρονται σε ιδιότητες μικρο- ή νανο-κλίμακας.

Αν και η εξέλιξη των φυσικών/χημικών φαινομένων στις μικρο- και νανο-κλίμακες - που καθορίζουν τις ιδιότητες των υμενίων - εξαρτάται από τις (μακροσκοπικές) συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, οι μίας-κλίμακας συμβατικές υπολογιστικές τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την προσομοίωση διεργασιών ΧΑΑ, δεν μπορούν να “δουν” την εξέλιξη αυτή. Έτσι, καθίσταται απαραίτητη η προσομοίωση σε πολλαπλές χωρικές κλίμακες.

Αναπτύσσονται δύο υπολογιστικά πλαίσια για την προσομοίωση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων σε διεργασίες ΧΑΑ. Το πρώτο αφορά στη σύζευξη της μακρο-κλίμακας (τάξης cm) της αέριας φάσης του αντιδραστήρα ΧΑΑ με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία (τάξης μm) στην επιφάνεια του δισκίου και το δεύτερο στη σύνδεση του κύριου όγκου του αντιδραστήρα ΧΑΑ με τη νανο-μορφολογία (τάξης nm) του αναπτυσσόμενου υμενίου. Η σύζευξη αφορά στην αμφίδρομη ενώ η σύνδεση στη μονόδρομη επικοινωνία μεταξύ των προτύπων στις διαφορετικές κλίμακες.

Το πρότυπο (μοντέλο) της μακρο-κλίμακας είναι κοινό για τα δυο υπολογιστικά πλαίσια και περιλαμβάνει τις διαφορικές εξισώσεις με μερικές παραγώγους της διατήρησης μάζας, ορμής, ενέργειας και χημικών συστατικών εφόσον ισχύει η υπόθεση του συνεχούς μέσου (αριθμός Knudsen $\ll 1$). Η διακριτοποίηση και επίλυση των εξισώσεων για την ταχύτητα, πίεση, θερμοκρασία και συγκεντρώσεις συστατικών πραγματοποιείται με τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων ελέγχου και τον κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής Ansys 12/Fluent. Το πρότυπο για τη μελέτη των φαινομένων σε προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία είναι ντετερμινιστικό και προκύπτει από τη σύζευξη τριών υπο-προτύπων: α) Βαλλιστικό πρότυπο υπολογισμού των τοπικών ροών των συστατικών μέσα στις δομές. β)

Πρότυπο απόθεσης σε επιφάνειες, το οποίο εκφράζει την κινητική απόθεσης. γ) Αλγόριθμος εξέλιξης μετώπου βασισμένος στη μέθοδο των ισοϋψών. Ισχύει σε περιπτώσεις που η υπόθεση του συνεχούς μέσου καταρρέει (αριθμός Knudsen $\gg 1$), όπως συμβαίνει μέσα στις δομές σε συνθήκες χαμηλής πίεσης. Το πρότυπο για την πρόβλεψη της νανο-μορφολογίας του αναπτυσσόμενου υμενίου είναι στοχαστικό και βασίζεται σε πρότυπο τύπου kinetic Monte Carlo (KMC).

Η σύζευξη της μακρο-κλίμακας με τη μικρο-τοπογραφία στο δισκίο επιτυγχάνεται μέσω του συντελεστή ενεργού κατανάλωσης, ϵ , ο οποίος εισάγεται στην συνοριακή συνθήκη για την κατανάλωση των χημικών συστατικών στη αέρια φάση του αντιδραστήρα. Η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας αυξάνει την ενεργό επιφάνεια στην οποία μπορεί να αποθεθεί υλικό με αποτέλεσμα την αύξηση της κατανάλωσης των χημικών συστατικών. Ο ϵ εισάγεται στη συνοριακή συνθήκη για τη διατήρηση των χημικών συστατικών προκειμένου η μακρο-κλίμακα να “αντιληφθεί” την αυξημένη αυτή κατανάλωση, και κατ’ επέκταση την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο, χωρίς η τελευταία να υπεισέρχεται στους υπολογισμούς της μακρο-κλίμακας. Κατά τη διάρκεια των υπολογισμών ο ϵ υπολογίζεται μέσω επαναληπτικής διαδικασίας. Η επικοινωνία μεταξύ των κωδίκων είναι αμφίδρομη και συνεχής καθόλη τη διάρκεια των υπολογισμών.

Το υπολογιστικό πλαίσιο σύζευξης εφαρμόζεται σε διεργασία ΧΑΑ βολφραμίου (W) και πυριτίου (Si) με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία αυλακιών στην επιφάνεια του δισκίου. Υπολογισμοί πραγματοποιούνται υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα προκειμένου να διερευνηθεί ο τρόπος πλήρωσης των αυλακιών. Η ανάλυση δείχνει ότι για υψηλές τιμές του συντελεστή προσκόλλησης των χημικών συστατικών που μετέχουν στις επιφανειακές χημικές αντιδράσεις, η απόθεση μέσα στα αυλάκια είναι ανισότροπη και προκαλεί τη δημιουργία κενού κατά την πλήρωση τους. Η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας επηρεάζει το διάγραμμα Arrhenius της διεργασίας – δηλαδή το διάγραμμα που δείχνει την εξάρτηση του ρυθμού απόθεσης του υμενίου από τη θερμοκρασία και οριοθετεί τις περιοχές: Περιοχή αντίδρασης, όπου ελέγχων μηχανισμός του ρυθμού απόθεσης είναι η χημική αντίδραση, περιοχή φαινομένων μεταφοράς ή διάχυσης, όπου ελέγχων μηχανισμός του ρυθμού απόθεσης είναι η διάχυση των χημικών συστατικών προς το δισκίο και μεταβατική περιοχή στην οποία και οι δύο παραπάνω μηχανισμοί είναι σημαντικοί. Συγκεκριμένα, η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας αυξάνει την ενεργό επιφάνεια για απόθεση αυξάνοντας την κατανάλωση των

αντιδρώντων αλλά προκαλώντας τη μείωση του ρυθμού απόθεσης. Η μείωση οφείλεται στο φαινόμενο εξάντλησης (*loading phenomenon*), το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη μεταβατική περιοχή και στην περιοχή διάχυσης. Έτσι, εξαιτίας της ύπαρξης της μικρο-τοπογραφίας και μέσω του φαινομένου εξάντλησης, τα όρια της μεταβατικής περιοχής και της περιοχής διάχυσης στο διάγραμμα Arrhenius μετακινούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο επηρεάζει την αέρια φάση του αντιδραστήρα, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης των αντιδρώντων, μεταβάλλοντας την κατανομή των κλασμάτων μάζας μέχρι και την είσοδο του αντιδραστήρα.

Η σύνδεση της μακρο-κλίμακας με τη νανο-μορφολογία του αναπτυσσόμενου υμενίου επιτυγχάνεται θεωρώντας ότι ο ρυθμός απόθεσης είναι ανεξάρτητος από την κλίμακα στην οποία υπολογίζεται. Έτσι, δεν είναι αναγκαία η συνεχής ανταλλαγή πληροφορίας μεταξύ των κωδίκων. Μόνο ο κώδικας της μακρο-κλίμακας τροφοδοτεί με πληροφορία - τον ρυθμό απόθεσης - τον κώδικα KMC για την πρόβλεψη της νανο-μορφολογίας του αναπτυσσόμενου υμενίου.

Η μεθοδολογία σύνδεσης εφαρμόζεται σε διεργασία XAA Si λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη των διμερών, χαρακτηριστικών δομών στην επιφάνεια Si. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου μπορεί να παρατηρηθεί διαφορετικός προσανατολισμός των διμερών εξαιτίας του διαφορετικού ρυθμού απόθεσης.

Η περιγραφή και ανάλυση φυσικών/χημικών φαινομένων στις πολλαπλές κλίμακες δεν απαιτεί μόνο σύνθετες “πολυδιάστατες” προσεγγίσεις αλλά και αποτελεσματικές παράλληλες μεθοδολογίες προκειμένου να καλυφθούν οι υπολογιστικές απαιτήσεις των προσεγγίσεων αυτών τόσο σε επίπεδο υπολογιστικού χρόνου όσο και σε μνήμη. Υλοποιείται μία υβριδική πολυ-παράλληλη μέθοδος, η οποία συνδυάζει αφενός μεθόδους διαμοιρασμού χωρίου για τους υπολογισμούς στη μακρο-κλίμακα του αντιδραστήρα και αφετέρου την παράλληλη μέθοδο “αφέντη-εργάτη” για τους υπολογισμούς με το πρότυπο της μικρο-κλίμακας. Ο όρος “πολυ-παράλληλη” προκύπτει από το ότι διαφορετικός αριθμός επεξεργαστών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίλυση των προβλημάτων στις διαφορετικές κλίμακες. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς οι υπολογιστικές απαιτήσεις στις διαφορετικές κλίμακες είναι διαφορετικές. Χρησιμοποιώντας μόνο τη μέθοδο αφέντη-εργάτη μπορούν να επιτευχθούν επιταχύνσεις κοντά στην ιδανική μειώνοντας αποτελεσματικά τον υπολογιστικό χρόνο, που σε ορισμένες περιπτώσεις από τις 3

μέρες μειώθηκε στις 3 ½ ώρες. Επιπλέον, υπολογισμοί με την υβριδική πολυ-παράλληλη μέθοδο δείχνουν ότι οι διαφορετικές παράλληλοι μέθοδοι “συνεργάζονται” αποτελεσματικά μεταξύ τους προκειμένου να επιταχυνθούν οι υπολογισμοί σε όλο το εύρος των κλιμάκων.

Για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων που διέπουν προβλήματα φαινομένων μεταφοράς, η χρησιμοποίηση ώριμων εμπορικών κωδικών - όπως ο Fluent - έχει γίνει κοινή πρακτική. Παρόλη την ανάπτυξή τους, οι εμπορικοί αυτοί κώδικες, δεν είναι ικανοί να πραγματοποιήσουν επαρκή συστημική ανάλυση, δηλαδή συστηματική αναζήτηση και εντοπισμό πολλαπλών λύσεων και σημείων στροφής πάνω σε κλάδους λύσεων και να υπολογίσουν ασταθείς λύσεις μόνιμης κατάστασης συναρτήσει των μεταβαλλόμενων παραμέτρων. Έτσι, αδυνατούν να προσφέρουν “όλα τα κομμάτια από το πάζλ”, δηλαδή την εξάρτηση των λύσεων μη γραμμικών προβλημάτων από κρίσιμες παραμέτρους. Χαμένα κομμάτια μπορεί να κρύβουν σημαντική πληροφορία για τα όρια της ευστάθειας της λύσης όπως επίσης και ολόκληρους κλάδους οι οποίοι μπορεί να είναι επωφελείς για μια διεργασία. Αναπτύσσεται υπολογιστικό πλαίσιο που βασίζεται στη μέθοδο αναδρομικής προβολής (*recursive projection method* ή *RPM*) και εφαρμόζεται σαν εξωτερικό υπολογιστικό κέλυφος γύρω από τον Fluent. Ο κύριος σκοπός είναι να εξαναγκάσει τον Fluent να συγκλίνει σε κλάδους λύσεων μη γραμμικών προβλημάτων με συστηματικό και αποτελεσματικό τρόπο ακόμη και σε ασταθείς μόνιμες καταστάσεις.

Η μέθοδος RPM/Fluent χρησιμοποιείται με επιτυχία για να βρει έναν ολόκληρο χώρο λύσεων σε διεργασία XAA Si. Ο χώρος λύσεων αποτελείται από έναν ευσταθή κλάδο, στον οποίο κυριαρχεί η φυσική συναγωγή, ακολουθούμενος, μετά από ένα πρώτο σημείο στροφής, από έναν ασταθή κλάδο ο οποίος οδηγεί, έπειτα από ένα δεύτερο σημείο στροφής, σε ένα ευσταθή κλάδο λύσεων στον οποίο ο κυρίαρχος μηχανισμός συναγωγής είναι η εξαναγκασμένη συναγωγή. Χαρακτηριστικοί ρυθμοί απόθεσης παρουσιάζονται σε κάθε κλάδο λύσεων κατά μήκος το δισκίου και υπολογίζεται η ανομοιομορφία τους. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι σημαντική η γνώση της πολλαπλότητας λύσεων για τις ίδιες τιμές παραμέτρων λειτουργίας καθώς το τελικό προϊόν, το υμένιο, διαφέρει ανάλογα με τον κυρίαρχο μηχανισμό συναγωγής. Για τιμές παραμέτρων στις οποίες συνυπάρχουν πολλαπλά ροϊκά πεδία, υπάρχει σημαντική διαφορά στους ρυθμούς απόθεσης. Δύο διαφορετικά διαγράμματα Arrhenius υπολογίζονται για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα που αντιστοιχούν στη φυσική και στην εξαναγκασμένη συναγωγή.

Multiscale simulation and systemic analysis of chemical vapor deposition processes

1. Multiscale analysis of chemical vapor deposition processes

The produced films via chemical vapor deposition (CVD) are utilized to a wide range of applications; from semiconductor devices to micro- and nano-electromechanical systems (MEMS and NEMS), and protein microarrays and chips. Nowadays, the size of these devices or systems shrinks to lower scales and the specifications of the films, e.g. thickness, conformality (thickness uniformity on a patterned surface), surface morphology, refer to properties in micro- or nano-scale. Thus, the single scale conventional CVD modeling methods are not adequate and more advanced, multiscale modeling, methods are needed for studying the phenomena in the co-existing (multiple length) scales. For example, the filling of a micro-trench on the wafer and the pertinent film conformality come from the “interaction” of the macro- or reactor scale with the micro- or feature (trench) scale [Figs. 1(a), (b) and (c)]. Similarly, the nano-roughness developing on a film’s surface during deposition comes from the interaction of the macro- or reactor scale with the submicro- or nano- or surface morphology scale [Figs. 1(a) and (d)].

The description of each scale requires a model: The reactor scale model (RSM) is used for the description of the transport phenomena in the bulk phase of the CVD reactor, the feature scale model (FSM) is used to describe the film deposition inside the features (e.g. trenches) and the nano-morphology model (NMM) is used to trail the surface morphology of the deposited film. The effect of the operational parameters of a CVD reactor on the film profile evolution inside a trench on the wafer or on the film’s surface nano-morphology evolution can be predicted by linking or coupling of RSM with FSM or NMM. The linking of models refers to their sequential use, while the coupling incorporates a two-way interaction of the models.

A multiscale computational framework is described and applied to CVD of a film on a predefined topography, i.e. an array of trenches on the wafer; the latter computations require the coupling of RSM with FSM. Additionally, the framework is applied to CVD of a film on an initially flat wafer; linking of the RSM with NMM is performed to calculate the surface morphology of the deposited film.

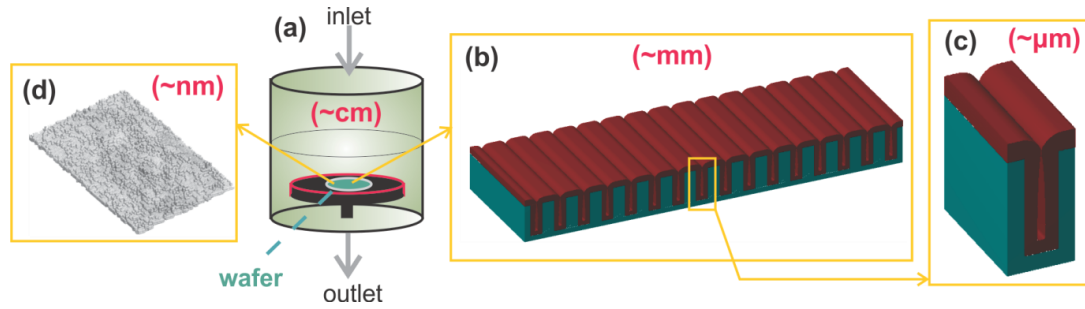


Figure 1. The length scales of a CVD process. (a) CVD reactor (macro-scale). (b) A cluster of trenches on the wafer. (c) A trench of the cluster (micro-scale). (d) Rough surface of a film deposited on an initially flat surface (submicro- or nano-scale).

The multiscale computational framework consists of a RSM, a FSM, a NMM and the algorithms for coupling RSM with FSM and linking RSM with NMM.

The RSM describes the transport phenomena in the macro-scale of the CVD reactor. The governing equations are the continuity, the momentum, the energy and the species transport equations. They are solved numerically at steady state to predict the velocity, pressure, temperature and species concentrations inside the bulk phase of the CVD reactor. The CFD code Ansys 12/Fluent is used for the numerical solution of the aforementioned set of equations.

The FSM results from coupling a local flux calculation model, a surface model and a profile evolution algorithm. The local flux calculation model is a ballistic model, which is formulated by a set of integral equations and it is valid at the high Knudsen number conditions occurring in the micro-trenches of the predefined topography. It links the fluxes of the species arriving just above the predefined topography on the wafer with the local fluxes inside the features (e.g. trenches) of the topography. The surface model describes the surface processes and quantifies the effect of species' fluxes or concentrations on the local deposition rate. The profile evolution algorithm of the deposited film inside the features (moving boundary) uses the level set method.

The NMM is based on the kinetic Monte Carlo method. All surface processes, i.e. adsorption, surface diffusion, surface reaction, desorption are modeled as a Markov process by transition probabilities per unit time. The transition probabilities per unit time are modeled by an Arrhenius expression and depend on local activation energies. The NMM is essentially a surface model as the surface model of the FSM; however, the surface model of the FSM is formulated by an analytical surface reaction rate expression (e.g. in terms of the reactive species concentration) and cannot predict

the surface morphology. The NMM can also “operate” at sub-micro- or even at micro-scale by the implementation of specific coarse grained methods.

The coupling of the RSM with FSM is based on the correction of consumption rates of each species on a predefined topography (e.g. an array of trenches) on the wafer. The aim of this correction is to take into account the increased consumption of species inside the topography, without the topography being included in the computational domain of macro-scale. A correction factor, ε_k , is applied to each surface reaction rate k , reflecting a change of the boundary condition of the species equation. The coupling methodology starts with the numerical solution of the equations of the RSM. Effective (i.e. implicitly taking into account the topography on the wafer) reaction rates are calculated [$r_{macro,k}^S(\varepsilon_k)$]. The density, ρ , the temperature, T , and the mass fractions, ω_i , for all species are fed to FSM, which in turn computes the local reaction rates inside the features and consequently the average reaction rates [$r_{micro,k}^S(\varepsilon_k)$]; ε_k is then corrected through a fixed point iteration scheme

$$\varepsilon_k^{(n+1)} = \varepsilon_k^{(n)} \frac{r_{micro,k}^S(\varepsilon_k^{(n)})}{r_{macro,k}^S(\varepsilon_k^{(n)})}$$

and returned to RSM. The superscripts $(n+1)$ and (n) correspond to two successive steps of the iterative procedure; ε_k is corrected until $r_{macro,k}^S(\varepsilon_k)$ and $r_{micro,k}^S(\varepsilon_k)$ are equal. The convergence of the iterative scheme essentially ensures a mass conservation for the species. During the computations, the information “flows” from the macro-scale to the micro-scale and vice versa.

The procedure is applied locally along the wafer radius, or in computational terms, on all the boundary cells of the RSM of the wafer (see Fig. 5). After convergence of the iterative scheme, film profile evolution inside the features is performed for a time step. The same procedure is followed for all time instances. The change of the film profile inside trenches alters the available for deposition surface area and modifies the consumption of each species on the wafer.

The linking of the RSM with NMM starts with the numerical solution of the equations in the macro-scale at steady state. All species fluxes just above the wafer are fed to NMM. No bidirectional exchange of computational information between the scales is performed. In other words, no effect of the nano-scale on the macro-scale

is considered. This is a reasonable assumption given that the change of the surface nano-morphology is not expected to alter the species consumption on the wafer surface.

Results regarding two well studied cases are presented: CVD of tungsten (W) from WF_6 and H_2 and CVD of silicon (Si) from SiH_4 . The reactor is a vertical, stagnation point, cold-wall CVD reactor with axial symmetry.

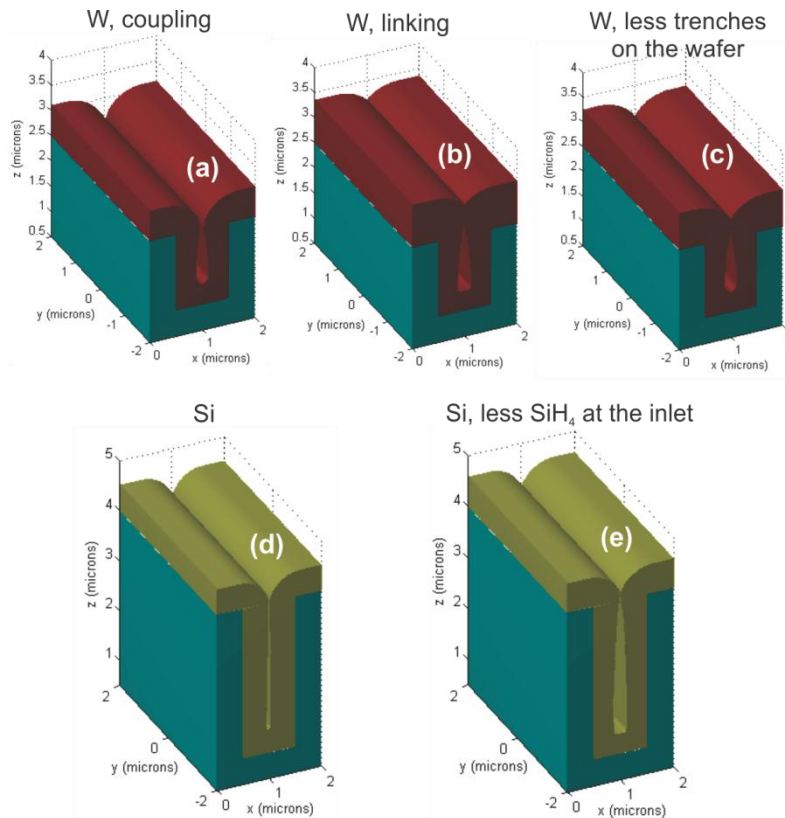


Figure 2. Results of coupling RSM with FSM: W and Si film profiles deposited in a trench of a predefined topography on the wafer. (a) W profile in a trench belonging to a cluster of trenches extending from 0.045 m to 0.05 m from the center of the wafer. The density of trenches on the wafer is uniform and equal to 8 trenches per 32 μm . The initial width and depth are 1 μm and 1.5 μm . Pressure is 133 Pa. The feed of the reactor is 1 sccm of WF_6 , 199 sccm of Ar and 1000 sccm of H_2 . The wafer temperature is 673 K. The deposition time is 15000 s. (b) The same as (a) when linking between RSM and FSM occurs, i.e. without feedback from the micro- to the macro-scale. (c) The same as (a) but with a different density of trenches on the wafer, namely 2 trenches per 32 μm . (d) Si profile in a trench belonging to a cluster of trenches extending from 0.0600 to 0.0624 m from the center of the wafer. The density of trenches on the wafer is uniform and equal to 8 trenches per 32 μm . The initial width and depth are 1 μm and 3 μm . Pressure is 133 Pa. The feed of the reactor is 1000 sccm of SiH_4 and N_2 with the SiH_4 mole fraction is 0.1. The wafer temperature is 1050 K. (e) The same as (d) but with a different feed: the SiH_4 mole fraction is 0.001.

The importance of the feedback from the micro- to the macro-scale is demonstrated in Figs. 2(a) and 2(b). In both figures the film profile of W in a trench at a specific position along the wafer radius is shown: Non-uniform deposition (non-conformal film) occurs and a void is formed inside the trench. The conditions under which both figures are produced are the same. The only difference is that in Fig. 2(b) no feedback from the micro- to macro-scale is performed, i.e. only linking, and not coupling, between the RSM and FSM is performed. Only linking leads to an overestimation of the deposition rate.

The existence of features on the wafer increases the available for deposition area and the consumption of species and as a consequence decreases the local deposition rate. In Fig. 2(c) the W profile in the same trench and under the same operating conditions of the reactor as in Fig. 3a is shown. The difference is the lower density of trenches on the wafer [2 trenches per 32 μm instead of 8 trenches per 32 μm in Fig. 2(a)] which means lower available-for-deposition area. The thickness of the film is greater in the case of the lower density because the local deposition rate is greater.

In Figs. 2(d) and 2(e) the effect of an operational parameter on the film conformality during CVD of Si is demonstrated. In Fig. 2(d) the film profile of Si in a trench at a specific position along the wafer radius is shown. If the SiH_4 mole fraction at the inlet of the reactor decreases, then the deposition is less uniform, the void is larger, as shown in Fig. 2(e). The origin for the non-uniform deposition is the increase of effective sticking coefficient of SiH_4 .

The effect of a predefined topography on the deposition rate and the gas phase composition is demonstrated in Fig. 3. In Fig. 3(a) the average deposition rate of Si in a predefined topography of trenches is shown versus the deposition time. At $t=0$ the trenches are empty [Fig. 3(c)]. Compared to the case of a flat wafer surface with no topography, the available for deposition area is greater and the consumption of the reactants (SiH_4 and SiH_2) on the wafer is also greater. The increased consumption yields to a depletion of the reactants close to the wafer (see the mole fraction of SiH_4 in [Fig. 3(b)] and a decrease of the deposition rate. As the time elapses, the trenches fill and after their repletion [see Fig. 3(e)] the deposition rate approaches the deposition rate on a flat wafer surface. Additionally, after the repletion of trenches, the composition in the gas phase approaches the composition for the case of a wafer without topography [compare Figs. 3(d) with 3(f)]. The results in Fig. 3 show that the

gas phase composition can be affected by the existence of a micro-topography on the wafer.

Concerning the linking of the RSM with NMM the results focus on the epitaxial deposition of a crystalline film of Si on a Si (001)2x1 surface where dimmers are formed. A simple model for the local activation energies is adapted which implements an anisotropy of the surface diffusion and eventually an oriented deposition mode. In particular, the clusters formed on the surface exhibit two alternate

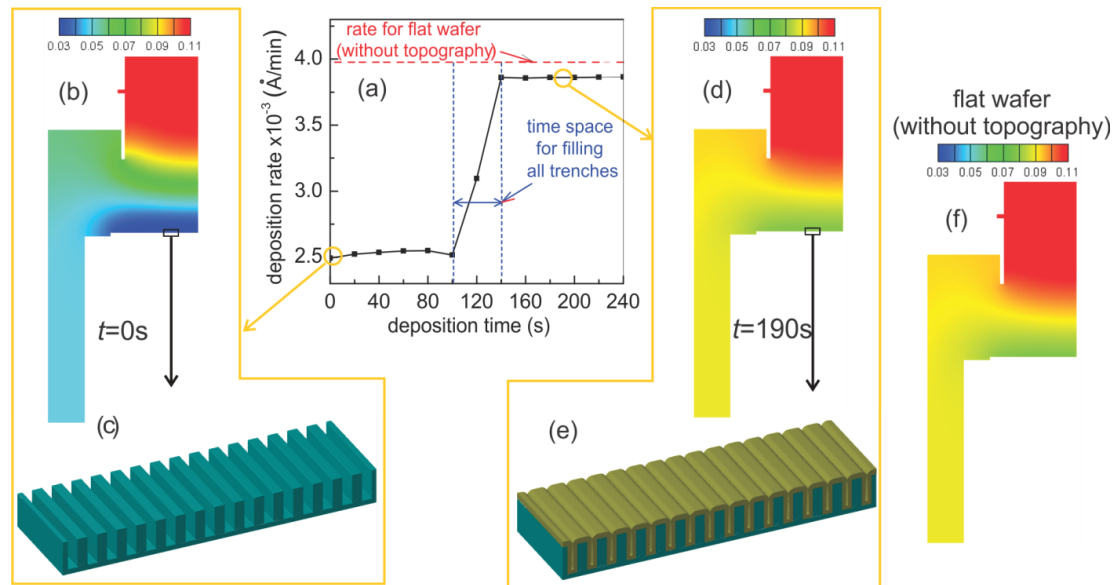


Figure 3. The effect of the deposition time on the deposition rate and the gas composition. (a) The average deposition rate of Si in a predefined topography. (b) The SiH₄ mole fraction at t=0. (c) A schematic of a cluster of features on the wafer at t=0. (d) The SiH₄ mole fraction at t=190 s. (e) A schematic of a cluster of features on the wafer at t=190s (after reptation). (f) The SiH₄ mole fraction when no topography exists on the wafer.

orientations on successive deposited monolayers. Simple-cubic lattice with first nearest-neighbor interactions and the solid on solid approximation are considered. In Fig. 4(a) the surface morphology at the center of the wafer after deposition for 1.5 s is shown. In Fig. 4(b) the same is shown at the edge of the wafer. The center and the edge positions correspond to the maximum and minimum deposition rate as computed by the RSM. Due to the difference in the deposition rates the number of monolayers deposited after 1.5 s differs and leads to surfaces with different cluster's orientation.

Summarizing, a computational framework implementing multiscale modeling of CVD processes is presented. It can couple the macro- with the micro-scale of a

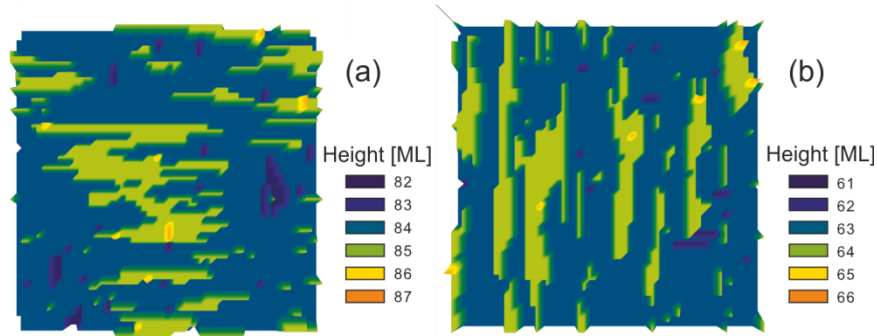


Figure 4. Nano-morphology of a initially flat Si surface after 1.5 s of deposition at a) the center and b) the edge of the wafer. The number of monolayers deposited differs and leads to surfaces with different clusters' orientation. The operational pressure is 1330 Pa and the wafer. The rest of conditions are the same as in Fig. 3d.

predefined topography on the wafer and the macro- with submicro- or nano-scale of the surface morphology of a film deposited on an initially flat wafer. Following the requirements for models and coupling algorithms linking the operational parameters of the reactors with properties in the nano-scale, the next step is to couple all scales (macro-, micro-, and nano-). The current application of interest is metal-organic CVD, and in particular aluminum and copper CVD inside a micro-topography on the wafer. The aim is to investigate the origin of roughness developed inside the micro-topography.

2. Accelerating multiscale computations in CVD: The crossbred multi-parallel method

To describe the physical and chemical phenomena in the macro-scale of the CVD reactor [see Fig. 5(a)], the RSM based on the partial differential equations (PDEs) of the conservation of mass, momentum, energy and chemical species, is used. For numerically solving the equations, Fluent solver is used along with the appropriate boundary conditions (BCs). The appropriate BCs for the aforementioned set of PDEs come from the solution of a problem in a different co-existing scale, i.e. the micro- or nano-scale on the wafer's surface. The description of such complex phenomena demands not only sophisticated multidisciplinary approaches but also efficient parallel methodologies that can handle the associated high computational demands.

We propose a crossbred multi-parallel method (CMPM) by combining (crossbreeding) different parallel techniques in the multiple scales of interest. CMPM

is demonstrated on the coupling methodology, described in the previous section, for coupling a RSM with FSM. In particular, we combine domain decomposition techniques to accelerate the computations with RSM which is based on PDEs, along with a “master-worker” scheme to calculate the appropriate BCs for the aforementioned PDEs. These BCs come from computations with FSM and are changing during the simulation time. The use of master-worker parallel scheme is feasible since the computations with FSM can be performed independently for each boundary cell of the wafer where a cluster of trenches is adjacent [see Fig. 5(b)]. The multi-parallel term stems from the fact that different number of processors can be used to implement the domain decomposition and the master-worker schemes, an important factor since the computational demands in the different scales varies.

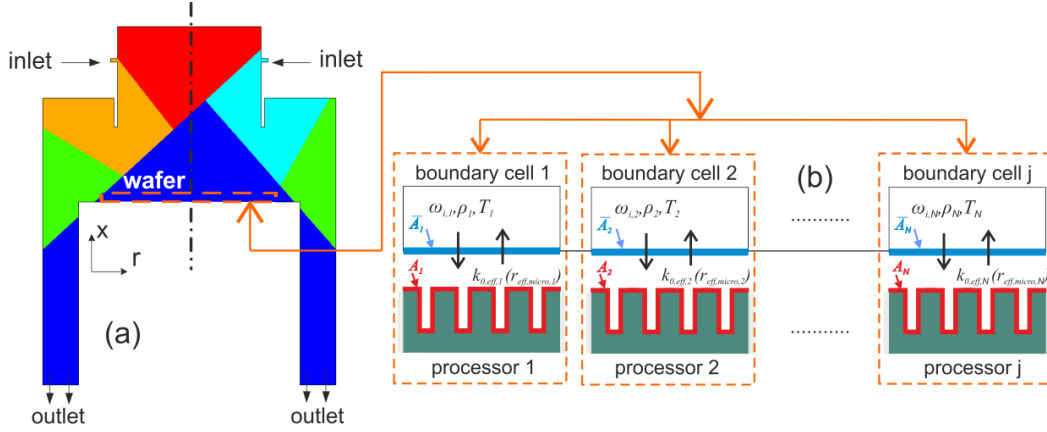


Figure 5. Schematic of the parallel implementation of the coupling methodology between RSM and FSM. (a) Macro-scale: CVD reactor. The decomposition of the computational domain in 5 processors can be seen in different colors. (b) Boundary cells at the top of clusters of features. The computations in each boundary cell are assigned to one processor. A_j is the total surface of the features in the cluster. \bar{A}_j is the surface of the boundary cell through which, information is transferred from the macro- to the micro-scale [i.e. mass fractions, density, and temperature ($\omega_{i,j}, \rho_j, T_j$)] and vice versa [correction factor ($\epsilon_{k,j}$)].

By just applying the master-worker parallel scheme can significantly accelerate the computations. In Fig. 6(a) the speedup obtained for different number of processors for the master-worker, n_{micro} is shown – RSM runs serially. The results of Fig. 6(a) are calculated on the basis of 5 processors i.e. the ideal speedup when $n_{micro} = 25$ is 5. In the case where the number of processors of the master-worker parallel scheme equals the number of the boundary cells on the discretized wafer, the speedup approaches the ideal. Nevertheless, in all cases studied the gain in computational time

is significant. In particular, the run time in 5 processors is ~ 2 hours and in 25 processors is reduced to ~ 30 minutes which yields a speedup of 4 [see Fig. 6(a)].

A test case concerning computations with the CPM is presented in Fig. 6(b). Concerning the micro-scale computations and the master-worker parallel scheme, n_{micro} is constant and equals 30. The number of processors for the domain decomposition, n_{macro} varies. From Fig. 6(b) it is clear that the full capabilities of Fluent's parallel solver are exploited when implementing the master-worker scheme, since the computations with the CPM approach the performance of standalone parallel Fluent. Note that the parallel computations with CPM are performed on the same number of processors. However, when the RSM computations are active, the processors remain idle with regard to the FSM computations.

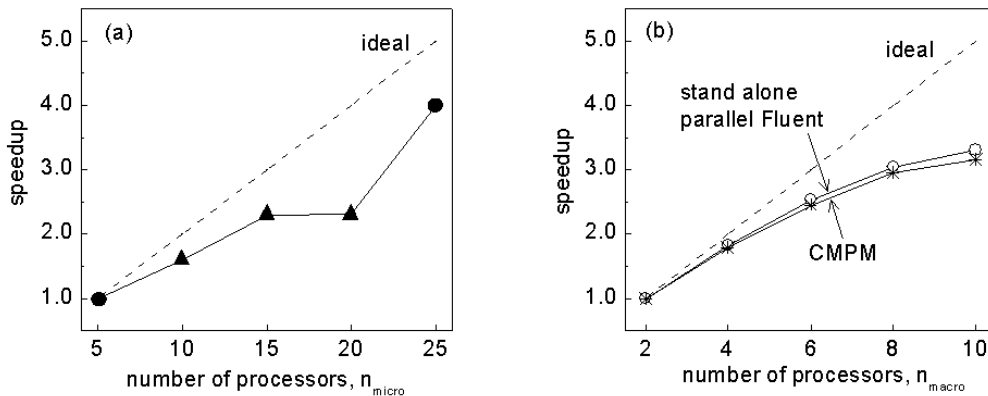


Figure 6. (a) Speedup versus the number of processors. The circles correspond to the parallel runs with balanced load. The triangles correspond to parallel runs with load imbalance. The speedup is calculated by dividing the run time in n_{micro} processors by the run time in 5 processors. Trenches' aspect ratio is 1.5. (b) Speedup versus the number of processors used in the computations for the macro-scale, n_{macro} . The speedup is calculated by dividing the run time in n_{macro} processors by the run time in 2 processors. For the CPM computations the number of processors used in the master-worker scheme, n_{micro} , is 30. Trenches' aspect ratio is 1.5.

The applicability of CPM is pronounced in problems where the computations in the different, multiple scales are performed independently from each other. The potential of applying the CPM in problems where special treatment of the BCs is needed, such as in fluid-structure interaction problems, is under investigation.

3. Systemic analysis of CVD processes

Nowadays, computational fluid dynamics (CFD) codes are becoming standard in many fields of science and engineering involving flows of gases and liquids; numerical simulations are used from plasma processing and electromagnetics to catalysis and chemical vapor deposition processes. Despite their evolution, commercial CFD codes are practically unable to perform adequate systemic analysis, that is systematic detection and tracing of multiple solutions, to circumvent turning point singularities along solution branches and to compute unstable steady-state solutions as parameter vary. Therefore, they fail to provide all the “pieces of the puzzle”. i.e. of the dependence of solutions of nonlinear problems on key parameters. These shortcomings are serious limitations on the predictive capability of commercial CFD codes: missing pieces may hide crucial information about the limits of stability of solutions as well as entire branches of solutions which might be suggestive of advantageous operating “windows” of the process of concern.

We propose a framework for efficiently enabling a CFD code, in this case Ansys 12/Fluent to converge past turning points on unstable steady states branches and therefore successfully trace an entire solution branch. The proposed framework is based on the so-called recursive projection method (RPM) which is implemented as a computational shell around the CFD commercial code Fluent. The main purpose is to enable Fluent to trace solution branches of nonlinear problems that have multiple solutions in a systematic and efficient way, and even induce convergence on unstable steady states. The RPM is combined with arc-length type continuation techniques in order to enable convergence on unstable solutions past turning points, offering therefore the possibility to trace entire solution branches. As a by-product it also delivers approximations of the critical eigenmodes of the discretized physical problem, through the solution of a low-dimensional eigenvalue problem. This proves useful in problems with bifurcation points, where we can then use the derived eigenvectors for solution branch switching. Finally, it helps reduce computational cost, when used in the context of parameter continuation.

RPM assisted Fluent method is applied in a so-called cold-wall single-wafer Chemical Vapor Deposition (CVD) reactor [see Fig. 5(a)]. In order to develop a simulation model that fully describes the transport and deposition of chemical species in a CVD reactor, the set of governing equations (conservation of mass, momentum,

energy and species), under realistic boundary conditions must be solved. In the equations terms are appearing that are highly nonlinear. These terms are the cause of instabilities and are responsible for the existence of multiple solutions for a given parameter.

In Fig. 7 representative results, obtained by applying RPM-assisted Fluent method, are presented. The upper stable branch contains solutions where the dominant mechanism is forced convection whereas the lower stable solution branch is dominated by free convection. It is through the competition between free and forced convection, that multiplicity arises and in practice this can influence greatly the end result, that is the film growth and uniformity. As seen in Fig. 7, where the flow and temperature fields are plotted for the same parameter value, at different branches, the solution is affected significantly by the dominant mechanism.

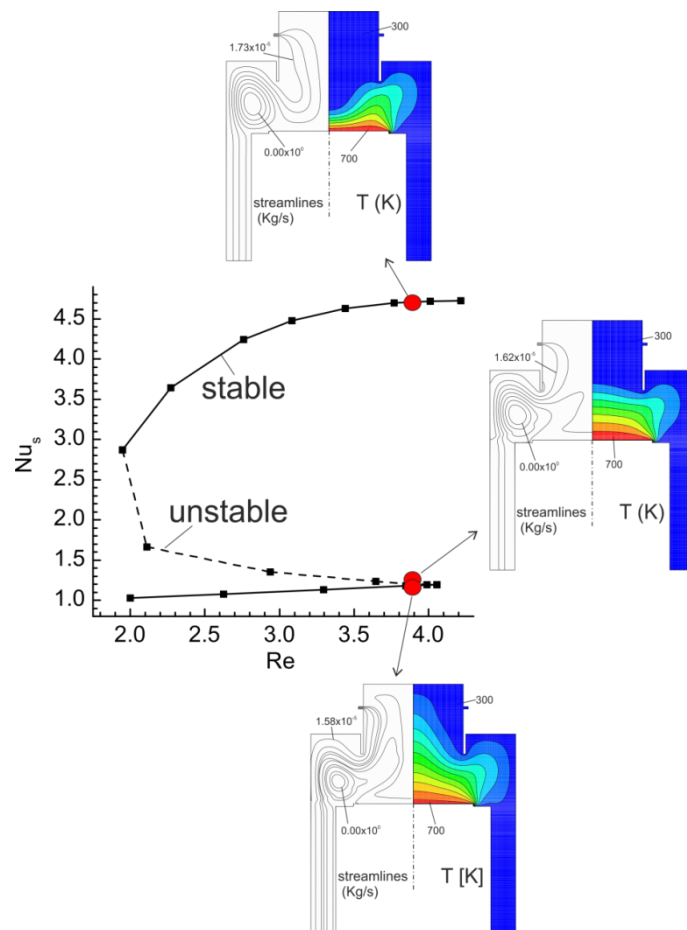


Figure 7. Solution space and the corresponding solutions (streamlines and temperature contours) in the different solution branches (stable and unstable) for the same parameter value.

Summarizing, the Recursive Projection method is successfully applied in a “black box” commercial code, namely Fluent. The RPM is wrapped around Fluent

and it enables the code to perform systematic solution tracing even past turning points. The future aspects of our work focus on extending the computational framework to systems where bifurcation points and periodic solutions exist in the solution space.

Δημοσιεύσεις από τη διδακτορική διατριβή:

Σε επιστημονικά περιοδικά:

1. N. Cheimarios, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis "An efficient parallel iteration method for multiscale modeling of chemical vapor deposition processes." *Applied Numerical Mathematics*, in press (2012).
2. N. Cheimarios, E. D. Koronaki and A. G. Boudouvis "Illuminating nonlinear dependence of film deposition rate in a CVD reactor on operating conditions." *Chemical Engineering Journal* **181–182**, 516 (2012).
3. N. Cheimarios, S. Garnelis, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis "Linking the operating parameters of CVD reactors with filling conformality and surface nano-morphology." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **11**, 8132 (2011).
4. N. Cheimarios, E. D. Koronaki and A. G. Boudouvis "Enabling commercial computational fluid dynamics codes to perform certain nonlinear analysis tasks." *Computers & Chemical Engineering* **35**, 2632 (2011).
5. N. Cheimarios, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis "Multiscale modeling in chemical vapor deposition processes: Coupling reactor scale with feature scale computations." *Chemical Engineering Science* **65**, 5018 (2010).

Υπό προετοιμασία:

1. N. Cheimarios, A.N. Spyropoulos, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis "A crossbred multi-parallel method." (2012).
2. N. Cheimarios, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis "Multiscale analysis of the interaction of growth kinetics and wafer micro-topography in chemical vapor deposition processes." (2012).

Κεφάλαια σε βιβλία:

1. N. Cheimarios, S. Garnelis, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis, “Multiscale modeling of chemical vapor deposition of silicon.” In “Computer Aided Chemical Engineering”, Vol.29, pp. 131-135, E. N. Pistikopoulos et al., Eds., Elsevier, 2011.
2. N. Χειμαριός, Γ. Κόκκορης και Α. Γ. Μπουντουβής, “Προσομοίωση πολλαπλών κλιμάκων σε διεργασίες χημικής απόθεσης από ατμό.” Τιμητική έκδοση για τον Καθηγητή Νικόλαο Σπυρέλλη, Ε.Μ.Π. 2009, σελ. 87-95.

Σε πρακτικά συνεδρίων:

1. N. Cheimarios, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis “Parallel multiscale computations in Chemical Vapor Deposition.” In *CD-ROM Proceedings of the 7th GRACM International Congress on Computational Mechanics*, Athens, Greece, 20 June - 2 July 2011.
2. S. Garnelis, N. Cheimarios, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis “Multiscale computations in Chemical Vapor Deposition: Coupling a reactor with a feature scale model.” In *CD-ROM Proceedings of the 7th GRACM International Congress on Computational Mechanics*, Athens, Greece, 20 June - 2 July 2011.
3. A. Trikouraki, N. Cheimarios, E.D. Koronaki and A. G. Boudouvis “Exploring the solution space of a mixed flow CVD reactor with a commercial computational code.” In *CD-ROM Proceedings of the 7th GRACM International Congress on Computational Mechanics*, Athens, Greece, 20 June - 2 July 2011.
4. Σ. Γαρνέλης, Ν. Χειμαριός, Γ.Κόκκορης και Α. Γ. Μπουντουβής “Υπολογιστική ανάλυση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων σε διεργασίες χημικής απόθεσης από ατμό του πυριτίου.” Στα Πρακτικά, σε *CD-ROM*, του 8^{ου} Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 26-28 Μαΐου 2011.
5. N. Cheimarios, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis “An efficient parallel fixed point iteration method for multiscale modeling of chemical vapor deposition processes.” In *CD-ROM Proceedings of the Conference in Numerical Analysis (NumAn 2010)* -

Recent Approaches to Numerical Analysis: Theory, Methods and Applications, Chania, Crete, Greece, 15-18 September 2010.

6. N.Cheimarios, G. Kokkoris and A.G. Boudouvis, “A computational framework for multiscale modeling in chemical vapor deposition processes.” *In CD-ROM Proceedings of the 5th European Conference on Computational Fluid Dynamics, ECCOMAS CFD*, Lisbon, Portugal, 14-17 June 2010.

7. G. Pashos, N. Cheimarios, E. D. Koronaki and A. G. Boudouvis “Acceleration of CFD computations through a subspace decomposition method.” *In CD-ROM Proceedings of the 5th European Conference on Computational Fluid Dynamics, ECCOMAS CFD*, Lisbon, Portugal, 14-17 June 2010.

8. A. Tzortzinis, N. Cheimarios, T. C. Xenidou, A. G. Boudouvis, F. Senocq, B. Sarapata, L. Aloui and C. Vahlas “On the growth of copper films with chemical vapor deposition from a novel precursor.” *In CD-ROM Proceedings of the 7th Pan-Hellenic Scientific Conference on Chemical Engineering*, Patras, Greece, 3-5 June 2009.

9. N. Χειμαριός, Α. Γ. Μπουντουβής και Γ. Κόκκορης “Σύζευξη μικρο- και μακροκλίμακας: Εφαρμογή σε διεργασίες χημικής απόθεσης από ατμό.” *Στα Πρακτικά, σε CD-ROM, του 7^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής*, Πάτρα, 3-5 Ιουνίου 2009.

10. N. Cheimarios, A. N. Spyropoulos and A. G. Boudouvis “Simulation of chemical vapor deposition processes on high-performance computational clusters.” *In CD-ROM Proceedings of the 6th GRACM International Congress on Computational Mechanics*, Thessaloniki, Greece, 19-21 June 2008.

Πίνακας περιεχομένων

1. Εισαγωγή	27
1.1 Η διεργασία Χημικής Απόθεσης από Ατμό	28
1.2 Σκοπός της εργασίας	31
1.2.1 Προσομοίωση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων σε διεργασίες ΧΑΑ	31
1.2.2 Επιτάχυνση υπολογισμών πολλαπλών χωρικών κλιμάκων.....	39
1.2.3 Συστημική ανάλυση διεργασιών ΧΑΑ.....	40
2. Πρότυπα πολλαπλών χωρικών κλιμάκων	45
2.1 Πρότυπο μακρο-κλίμακας.....	46
2.1.1 Οι εξισώσεις στην αέρια φάση του αντιδραστήρα	46
2.1.2 Ογκομετρικές και επιφανειακές χημικές αντιδράσεις.....	49
2.2 Πρότυπο μικρο-κλίμακας.....	51
2.2.1 Βαλλιστικό πρότυπο και υπολογισμός της τοπικής ροής.....	51
2.2.2 Πρότυπο επιφανειακής χημείας.....	54
2.2.3 Αλγόριθμος εξέλιξης της τοπογραφίας	55
2.3 Πρότυπο νανο-κλίμακας	57
2.3.1 Στοχαστικό πρότυπο τύπου kinetic Monte Carlo (KMC)	57
2.3.2 Επαλήθευση του προτύπου KMC	59
3. Σύζευξη και σύνδεση των πολλαπλών κλιμάκων	63
3.1 Μεθοδολογία σύζευξης μακρο-κλίμακας με τη μικρο-κλίμακα προσχεδιασμένης τοπογραφίας	64
3.1.1 Η μεθοδολογία σύζευξης.....	64
3.2 Μεθοδολογία σύνδεσης μακρο-κλίμακας με τη νανο- μορφολογία αναπτυσσόμενου υμενίου σε αρχικά επίπεδη επιφάνεια.....	71
3.2.1 Η μεθοδολογία σύνδεσης	73
3.3 Τεχνικά στοιχεία της σύζευξης και της σύνδεσης	73
3.4 Εφαρμογή της μεθοδολογίας σύζευξης και σύνδεσης	74
3.4.1 Γεωμετρία του αντιδραστήρα.....	74
3.4.2 Διακριτοποίηση του υπολογιστικού πεδίου	75
3.4.3 Διεργασία απόθεσης βολφραμίου (W)	76
3.4.4 Διεργασία απόθεσης πυριτίου (Si)	77
3.5 Αποτελέσματα	80
3.5.1 ΧΑΑ W με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία.....	80
3.5.2 ΧΑΑ Si με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία	88
3.5.3 Επίδραση της μικρο-κλίμακας στο διάγραμμα Arrhenius.....	93
3.5.4 Επίδραση της μικρο- στη μακρο-κλίμακα.....	102

3.5.5	XAA Si για την πρόβλεψη της νανο- μορφολογίας του υμενίου	106
4.	Επιτάχυνση υπολογισμών πολλαπλών χωρικών κλιμάκων	110
4.1	Παράλληλη επεξεργασία	111
4.1.1	Είδη παράλληλων υπολογιστών	112
4.1.2	Υπολογιστές αρχιτεκτονικής MIMD	113
4.1.3	Συστοιχίες υπολογιστών	115
4.2	Οι παράλληλοι υπολογιστές Pegasus και Andromeda	117
4.2.1	Ο Pegasus	117
4.2.2	Η Andromeda	118
4.2.3	Η βιβλιοθήκη MPI	119
4.3	Παράμετροι εκτίμησης παράλληλης απόδοσης	120
4.3.1	Ο νόμος του Amdahl	121
4.3.2	Ο νόμος του Gustafson	123
4.4	Μέθοδοι παράλληλης επεξεργασίας για την ανάλυση διεργασιών XAA σε πολλαπλές κλίμακες	124
4.4.1	Ο παράλληλος επιλύτης του Fluent	124
4.4.2	Η παράλληλη μέθοδος αφέντη-εργάτη	125
4.4.3	Υβριδική πολυ-παράλληλη μέθοδος	127
4.5	Αποτελέσματα	128
4.5.1	Επιτάχυνση υπολογισμών χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αφέντη- εργάτη 129	
4.5.2	Παράλληλη Απόδοση	132
4.5.3	Επιτάχυνση χρησιμοποιώντας την υβριδική πολυ- παράλληλη μέθοδο .	133
5.	Συστημική ανάλυση διεργασιών XAA	136
5.1	Η μέθοδος αναδρομικής προβολής	137
	(Recursive Projection Method ή RPM)	137
5.1.1	Βηματισμός μήκος τόξου χρησιμοποιώντας τον υπόχωρο της RPM	141
5.1.2	Τεχνικά στοιχεία εφαρμογής της μεθόδου	143
5.1.3	Σύζευξη της RPM με τον Fluent	144
5.2	Εφαρμογή της μεθόδου	144
5.2.1	Χαρακτηριστικοί αδιάστατοι αριθμοί	148
5.3	Αποτελέσματα	149
5.3.1	Περίπτωση Α	149
5.3.2	Περίπτωση Β	155
5.3.3	Περίπτωση Γ	159
6.	Συμπεράσματα – Προοπτικές	166
6.1	Συμπεράσματα	167

6.1.1	Σύζευξη και σύνδεση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων σε διεργασίες XAA	167
6.1.2	Επιτάχυνση υπολογισμών πολλαπλών χωρικών κλιμάκων.....	168
6.1.3	Συστημική ανάλυση διεργασιών XAA.....	169
6.2	Εργασίες σε εξέλιξη και μελλοντικά σχέδια	171
6.2.1	Συμβατικές διεργασίες XAA	171
6.2.2	Προσομοίωση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων σε διεργασίες XAA	172
6.2.3	Επιτάχυνση υπολογισμών και παράλληλη επεξεργασία	176
6.2.4	Συστημική ανάλυση.....	177
Παράρτημα Α.....		179
Παράρτημα Β.....		182
Βιβλιογραφία.....		191

1. Εισαγωγή

Περίληψη

Παρουσιάζονται τα βασικά στοιχεία της διδακτορικής διατριβής, η οποία αφορά στην προσομοίωση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων και συστημική ανάλυση διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ, *Chemical Vapor deposition, CVD*). Αρχικά, περιγράφονται οι βασικές αρχές των διεργασιών ΧΑΑ καθώς και οι πολλαπλές κλίμακες που συνυπάρχουν στις διεργασίες αυτές. Αναφέρονται συνοπτικά τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς. Στο πλαίσιο της επιτάχυνσης των υπολογισμών παρουσιάζεται η παράλληλη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε. Τέλος, γίνεται αναφορά στο υπολογιστικό πλαίσιο που αναπτύχθηκε για τη συστημική ανάλυση διεργασιών ΧΑΑ με κλειστούς εμπορικούς κώδικες.

1.1 Η διεργασία Χημικής Απόθεσης από Ατμό

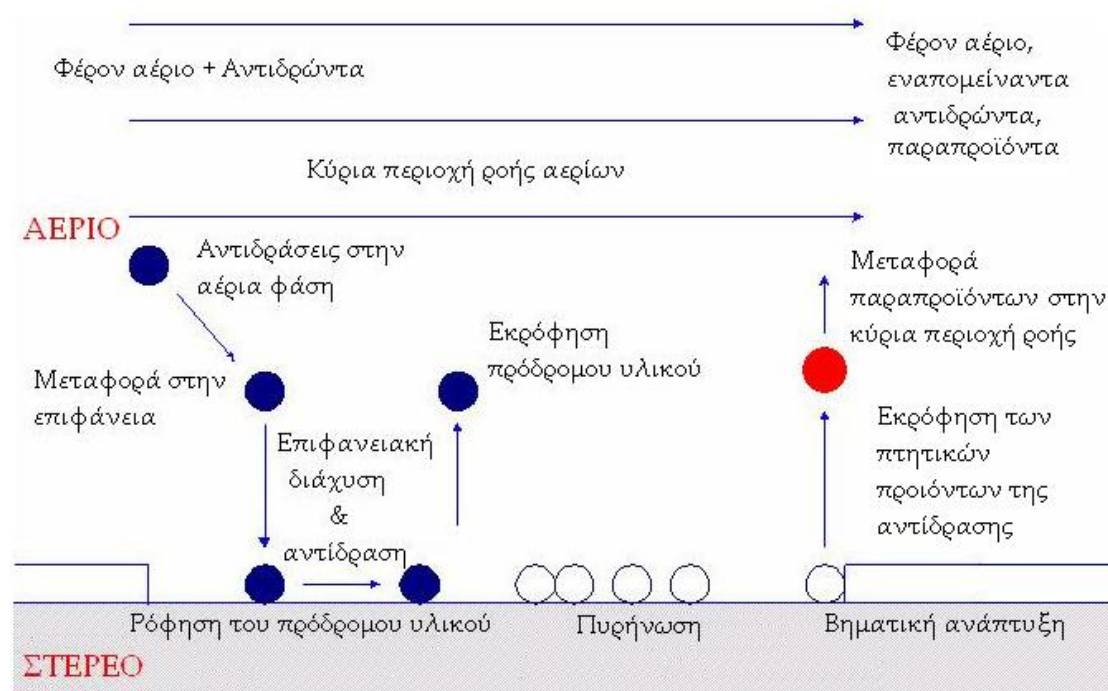
Η διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ) χρησιμοποιεί αντιδρώντα αέρια προς σχηματισμό λεπτών στερεών υμενίων (*films*). Σήμερα, η διεργασία αυτή εφαρμόζεται ευρέως στην παραγωγή μικρο - ηλεκτρονικών συσκευών εξαιτίας της εύκολης μεταβολής και προσαρμογής των συνθηκών παραγωγής των υμενίων στις εκάστοτε απαιτήσεις της βιομηχανίας (Vossen & Kern 1991, Hitchman & Jensen 1993). Λεπτά υμένια μετάλλων, ημιαγωγών, μονωτών και επιστρώσεων (*coatings*) αποτίθενται σε στερεά δισκία (*wafers*) τα οποία στηρίζονται σε ειδικές επιφάνειες (*substrates*). Τα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται το υμένιο μεταφέρονται από την αέρια φάση στην στερεή επιφάνεια, στην οποία σχηματίζεται το υμένιο μέσω χημικών αντιδράσεων. Αντιδράσεις μπορεί να πραγματοποιούνται εκτός από την επιφάνεια του δισκίου και στην αέρια φάση. Η συνολική διεργασία μπορεί να περιλαμβάνει περίπλοκους μηχανισμούς χημικής κινητικής σε συνδυασμό με περίπλοκα φαινόμενα μεταφοράς – ορμής, μάζας, θερμότητας - και μπορεί να περιγραφεί από τα ακόλουθα βήματα (Ohring 2002),

- Μεταφορά μάζας των αερίων αντιδρώντων
- Αντιδράσεις στη αέρια φάση
- Διάχυση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια απόθεσης
- Ρόφηση στην επιφάνεια
- Επιφανειακή διάχυση και αντιδράσεις
- Σχηματισμός του υμενίου
- Εκρόφηση από την επιφάνεια
- Διάχυση στην αέρια φάση
- Επιπλέον αντιδράσεις στην αέρια φάση

Η διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό και τα παραπάνω στάδια φαίνονται στο Σχ. 1.1.

Η διεργασία παραγωγής του υμενίου κατηγοριοποιείται από τον τύπο του αναπτυσσόμενου υμενίου και τις συνθήκες της διεργασίας απόθεσης. Μερικά παραδείγματα είναι η ανάπτυξη υμενίου Si από $Si_{4-x}Cl_x$ ή SiH_4 , η ανάπτυξη GaAs από $Ga(CH_3)_3$ και AsH_3 και η ανάπτυξη InP από $In(CH_3)_3$ και PH_3 . Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης παρέχεται από άμεση θέρμανση του δισκίου ή από

φωτόνια μέσω laser ή από υπεριώδεις ακτινοβολίες ή από ενεργά ηλεκτρόνια σε πλάσμα. Οι παραπάνω διεργασίες - ανάλογα με τον τρόπο θέρμανσης του υποστρώματος - καλούνται ΧΑΑ (CVD), φωτονιακά (laser) βοηθούμενη ΧΑΑ (*photon (laser) assisted CVD - LCVD*) και ΧΑΑ υποβοηθούμενη από πλάσμα (*plasma enhanced CVD - LPCVD*). Επιπλέον, αν η διεργασία πραγματοποιείται σε χαμηλή πίεση - περίπου 0.001 atm - ονομάζεται χαμηλής πίεσης ΧΑΑ (*Low Pressure CVD - LPCVD*) ενώ εάν πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση, ατμοσφαιρικής πίεσης ΧΑΑ (*Atmospheric Pressure CVD - APCVD*) (Ohring 2002).



Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας της χημικής απόθεσης από ατμό.

Η διεργασία της ΧΑΑ πραγματοποιείται σε ειδικά διαμορφωμένους αντιδραστήρες ενώ η απόθεση και ανάπτυξη του υμενίου πραγματοποιείται σε δισκία που συχνά είναι κρυσταλλικές επιφάνειες όπως χαλαζίας. Τα υμένια που παράγονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πρέπει να μπορούν να αναπαραχθούν και να έχουν ελεγχόμενες ιδιότητες. Οι βασικότερες ιδιότητες είναι το πάχος, η ομοιομορφία, η μορφολογία της επιφάνειας και η καθαρότητα. Το εύρος των αποδεκτών ορίων των παραπάνω ιδιοτήτων ποικίλει ανάλογα με το είδος της διεργασίας και το υλικό, καθώς και από τη λειτουργία που πρόκειται να εκτελέσει στην υπό κατασκευή συσκευή το υμένιο.

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία ΧΑΑ αποτελούνται από τέσσερα κύρια μέρη: από τον κεντρικό αντιδραστήρα, από το σύστημα εισόδου

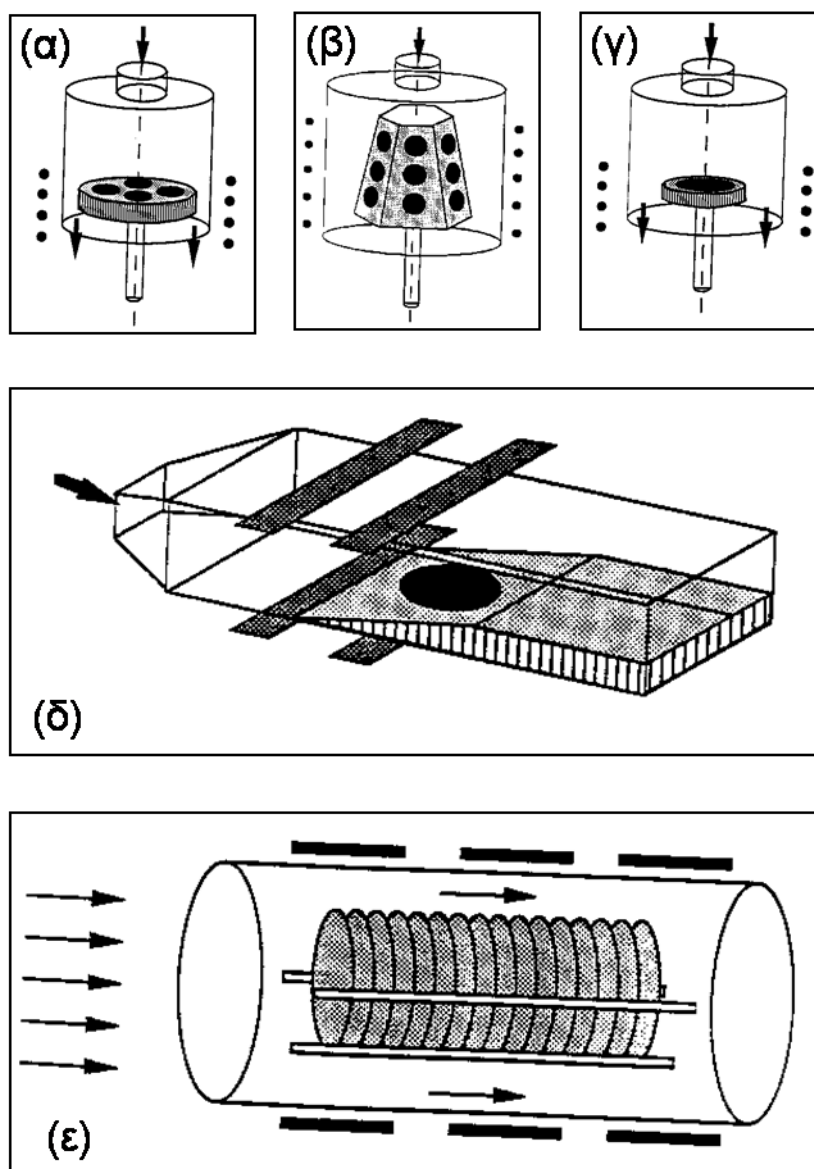
του αντιδραστήρα, από την πηγή θέρμανσης και το σύστημα εξαγωγής των αερίων. Ένα πλήθος αντιδραστήρων έχει αναπτυχθεί για την παραγωγή διαφορετικών ιδιοτήτων υμενίων. Τα κυριότερα είδη αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής φαίνονται στο Σχ. 1.2 (Fotiadis 1990).

Στο Σχ. 1.2(α) απεικονίζεται ο αξονοσυμμετρικός κατακόρυφος αντιδραστήρας. Ο αντιδραστήρας αυτός χρησιμοποιείται ευρέως στις έρευνες των διεργασιών ΧΑΑ και κυρίως για την παραγωγή σύνθετων ημιαγωγών και μικροηλεκτρονικών που η βάση τους είναι το (πυρίτιο) Si. Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις η περιστροφή του υποστρώματος απόθεσης ευνοεί την ομοιομορφία του πάχους του υμενίου. Έχουν χρησιμοποιηθεί και αντιδραστήρες, όμοιοι με τον 1.2(α), που περιέχουν περισσότερα του ενός υποστρώματα. Ένας τέτοιος αντιδραστήρας απεικονίζεται στο Σχ. 1.2(β).

Ο αντιδραστήρας τύπου βαρελιού (*barrel*), που απεικονίζεται στο Σχ. 1.2(γ) είναι ο κύριος αντιδραστήρας παραγωγής υμενίων Si ενώ μικρών διαστάσεων αντιδραστήρες τέτοιας μορφής χρησιμοποιούνται και στην παραγωγή GaAs. Τα υποστρώματα απόθεσης – συνήθως 16 έως 24 σε αριθμό – συγκρατούνται πάνω στον υπό κλίση κάθετο τοίχο του υποστρώματος.

Ο οριζόντιος αντιδραστήρας, απεικονίζεται στο 1.2(δ), είναι τετραγωνικής ή κυλινδρικής διατομής και χρησιμοποιείται τόσο στην έρευνα όσο και στην παραγωγή ημιαγωγών. Το υπόστρωμα μπορεί να τοποθετηθεί υπό κλίση για τη βελτίωση της ομοιομορφίας του πάχους του υμενίου. Το υπόστρωμα μπορεί να προσαρμοστεί σε μέγεθος έτσι ώστε να φέρει περισσότερα του ενός υποστρώματα απόθεσης. Ο τελευταίος τύπος φαίνεται στο Σχ. 1.2(ε) και αξίζει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιείται για την παραγωγή συσκευών Si και κυρίως για την ανάπτυξη υμενίων πολυκρυσταλλικού Si και διηλεκτρικών.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις τα εξωτερικά τοιχώματα των αντιδραστήρων είναι υπό ψύξη ή θέρμανση. Η ψύξη αποτρέπει την απόθεση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα ενώ η θέρμανση τη δημιουργία θερμοκρασιακών βαθμίδων που έχει σαν αποτέλεσμα δευτερεύουσες ροές, αναπτυσσόμενες από δυνάμεις άνωσης. Οι παραπάνω αντιδραστήρες λειτουργούν υπό χαμηλή (≈ 0.1 atm) έως ατμοσφαιρική πίεση. Χαμηλής πίεσης αντιδραστήρες έχουν το πλεονέκτημα μεγάλων συντελεστών διάχυσης και απλών πεδίων ροής (Fotiadis 1990, Choy 2003).



Σχήμα 1.2 Τυπικά είδη αντιδραστήρων. (α) Κατακόρυφος αντιδραστήρας. (β) Κάθετος αντιδραστήρας πολλαπλών υποστρωμάτων απόθεσης. (γ) Αντιδραστήρας τύπου βαρελιού. (δ) Οριζόντιος αντιδραστήρας. (ε) Οριζόντιος αντιδραστήρας χαμηλής πίεσης πολλαπλών υποστρωμάτων απόθεσης.

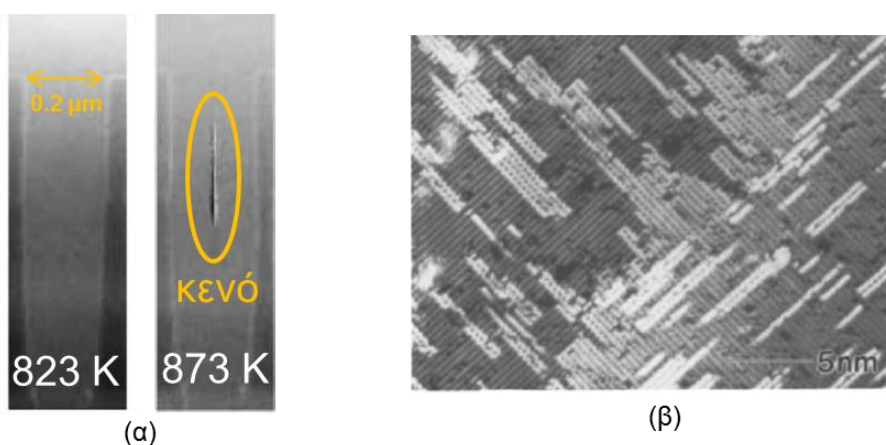
1.2 Σκοπός της εργασίας

1.2.1 Προσομοίωση πολλαπλών χωρικών κλίμακων σε διεργασίες ΧΑΑ

Σε μία διεργασία ΧΑΑ συνυπάρχουν πολλαπλές κλίμακες στο χώρο: Από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα της τάξης των m ή cm , στη μικρο-κλίμακα των δομών προσχηματισμένης τοπογραφίας, τάξης μm και στην νανο-μορφολογία του αποτιθέμενου υμενίου, τάξης nm . Οι πολλαπλές αυτές κλίμακες προκύπτουν από τη

σύνθεση της διεργασίας και από την εστίαση στη μελέτη των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την απόθεση των υμενίων. Έτσι, ανάλογα με το φαινόμενο που επιθυμεί κάποιος να παρατηρήσει/μελετήσει πρέπει (ή όχι) να κινηθεί σε όλες τις κλίμακες του χώρου. Επιπλέον, οι εφαρμογές των παραγόμενων υμενίων με διεργασίες ΧΑΑ εκτείνονται από διατάξεις ημιαγωγών μέχρι μικρο- ή νανο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα (*MEMS or NEMS*), νανο-ηλεκτρονικές διατάξεις και ολοκληρωμένα κυκλώματα. Καθώς το μέγεθος αυτών των διατάξεων τείνει σε μικρότερες κλίμακες, σημαντικές προδιαγραφές όπως η μορφολογία και η ομοιομορφία του πάχους απόθεσης του υμενίου αναφέρονται πλέον σε ιδιότητες μικρο- ή νανο-κλίμακας.

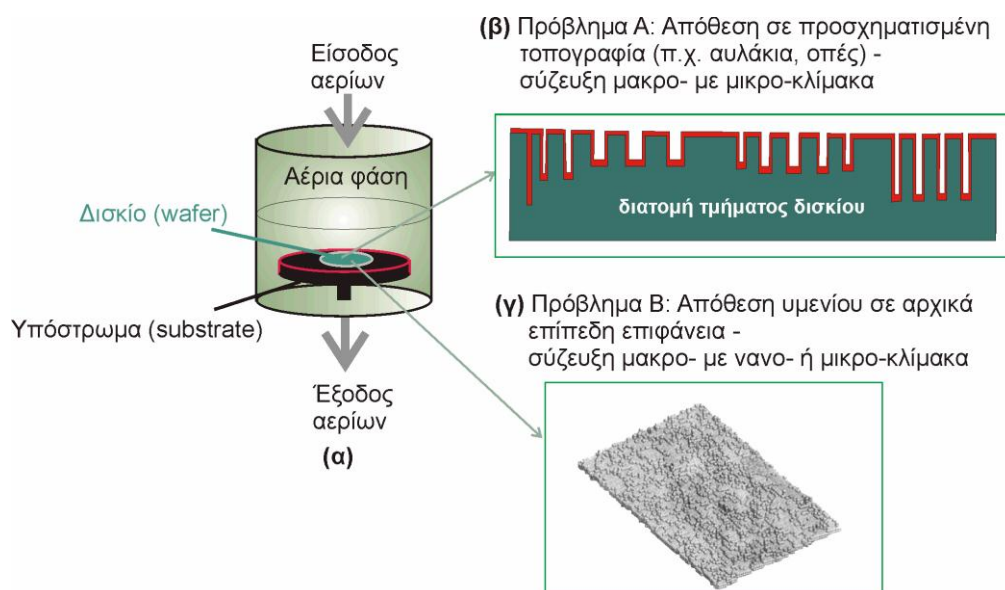
Για τους δύο ανωτέρω λόγους και δεδομένου ότι η πρωτογενής εξέλιξη των φαινομένων της μικρο- και νανο-κλίμακας πραγματοποιείται στη μακρο-κλίμακα, καθίσταται απαραίτητη η προτυποποίηση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων (*multiscale modeling*) (Vlachos 2005, Braatz et al. 2006, Sematech 2007). Πιο εξελιγμένες υπολογιστικές μέθοδοι – έναντι των συμβατικών «μίας κλίμακας» μεθόδων – πρέπει να εφαρμοστούν προκειμένου να μελετήσουμε τα φαινόμενα στις διαφορετικές κλίμακες όπως η πλήρωση με υλικό μικρο-δομών [βλ. Σχ. 1.5(α)] ή η νανο-μορφολογία αναπτυσσόμενης επιφάνειας [βλ. Σχ. 1.5(β)].



Σχήμα 1.5 Διεργασία ΧΑΑ Si. (α) Πλήρωση δομών (Hasper et al. 1991). Ομοιόμορφη πλήρωση ή δημιουργία κενού, ανάλογα με την θερμοκρασία του δισκίου (β) Αναπτυσσόμενη επιφάνεια Si (Hamers et al. 1989).

Μελετώνται δύο περιπτώσεις προτυποποίησης πολλαπλών χωρικών κλιμάκων. Η πρώτη αφορά απόθεση σε δισκίο στο οποίο υπάρχει πλήθος δομών στη μικρο-κλίμακα, δηλαδή μια προσχηματισμένη τοπογραφία, [Σχ. 1.4(β)]. Η δεύτερη εφαρμογή αφορά σε απόθεση υμενίου σε αρχικά επίπεδη επιφάνεια η οποία αποκτά

τραχύτητα [Σχ. 1.4(γ)]. Και στις δύο εφαρμογές απαιτείται πρότυπο για την αέρια φάση του αντιδραστήρα καθώς και πρότυπο για την περιγραφή των διεργασιών και



Σχήμα 1.4 (α) Κατακόρυφος αντιδραστήρας ΧΑΑ. (β) Πρόβλημα Α: Απόθεση σε προσχηματισμένη τοπογραφία, η διατομή της οποίας περιέχει συστοιχίες από αυλάκια. (γ) Πρόβλημα Β: Απόθεση υμενίου σε αρχικά επίπεδη επιφάνεια η οποία αποκτά τραχύτητα.

την εξέλιξη της τοπογραφίας στο δισκίο και είναι διαφορετικό για τα δύο προβλήματα. Η «γέφυρα» των προτύπων διαφορετικής κλίμακας (αέριας φάσης και δισκίου) είναι οι συνοριακές συνθήκες του προτύπου αέριας φάσης στην επιφάνεια του δισκίου.

Στη συνέχεια περιγράφονται συνοπτικά τα διαφορετικά πρότυπα του υπολογιστικού πλαισίου:

α) Πρότυπο αέριας φάσης αντιδραστήρα ΧΑΑ. Η διατύπωση του προτύπου στην αέρια φάση [βλ. Σχ. 1.4(α)] περιλαμβάνει τις εξισώσεις διατήρησης της μάζας, ορμής, ενέργειας και χημικών συστατικών (Παπαϊωάννου 1993, Bird et al. 2002). Η διακριτοποίηση και επίλυση των ανωτέρω εξισώσεων πραγματοποιείται με τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων ελέγχου (Versteeg & Malalasekera 2007) και το λογισμικό υπολογιστικής ρευστοδυναμικής Ansys 12/Fluent (Ansys 2012) (εφεξής Fluent).

β) Απόθεση σε προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία. Το πρότυπο δισκίου για το πρόβλημα Α [βλ. Σχ. 1.4(β)] ανήκει στην κατηγορία προτύπων στην κλίμακα δομών, είναι ντετερμινιστικό και προκύπτει από τη σύζευξη τριών υπο-προτύπων (Kokkoris et al. 2004, Kokkoris et al. 2006), β₁) Βαλλιστικό (Cale et al. 1991, Singh et al. 1992, Κόκκορης 2005) πρότυπο υπολογισμού των τοπικών ροών των συστατικών μέσα στις

δομές. β_2) Πρότυπο απόθεσης σε επιφάνειες, το οποίο εκφράζει την κινητική απόθεσης. β_3) Αλγόριθμος εξέλιξης μετώπου. Υλοποιείται η μέθοδος των ισοϋψών (*level set method*) (Sethian & Adalsteinsson 1997; Adalsteinsson & Sethian 1999; Cecil et al. 2004). Από τη σύζευξη της κινητικής απόθεσης (β_2) με το βαλλιστικό πρότυπο (β_1) υπολογίζονται οι τοπικοί ρυθμοί απόθεσης στην προσχηματισμένη τοπογραφία και στη συνέχεια η εξέλιξη του μετώπου απόθεσης υλοποιείται με τη μέθοδο ισοϋψών (β_3). Για τη μελέτη των φαινομένων στη μικρο-κλίμακα της προσχεδιασμένης τοπογραφίας χρησιμοποιήθηκε ένας ήδη αναπτυγμένος κώδικας για διεργασίες εγχάραξης (Κόκκορης 2005, Phietch 2012), ο οποίος τροποποιήθηκε για τη μελέτη διεργασιών απόθεσης και μπορεί να χειριστεί πολλαπλά χημικά είδη και πολλαπλές και διαφορετικού είδους κινητικές για τους ρυθμούς των επιφανειακών αντιδράσεων.

γ) Απόθεση υμενίου σε αρχικά επίπεδη επιφάνεια. Για την περιγραφή των επιφανειακών διεργασιών και την εξέλιξη της τοπογραφίας [βλ. Σχ. 1.4(γ)] κατά την απόθεση υμενίου σε αρχικά επίπεδη επιφάνεια έχουν χρησιμοποιηθεί στοχαστικές διαφορικές εξισώσεις μερικών παραγώγων (*stochastic growth equations*), (Barabasi & Stanley 1995; Voigt 2004; Rost 2005) και η μέθοδος των ισοϋψών (Bloomfield et al. 2003; Bloomfield & Cale 2004). Στην παρούσα διατριβή ακολουθείται η ευρέως διαδεδομένη προσέγγιση για την εξέλιξη της μικρο- ή/και νανο-τοπογραφίας: Αναπτύσσεται στοχαστικό πρότυπο kinetic Monte Carlo (KMC). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές εφαρμογές στοχαστικών προτύπων σε διεργασίες απόθεσης (Barabasi & Stanley 1995, Lam & Vlachos 2001, Smy et al. 2001, Cavallotti et al. 2004, Barbato et al. 2007, Chatterjee & Vlachos 2007, Fu, Kajikawa 2008) και ηλεκτρο-απόθεσης (Drews et al. 2005), όσο και για διεργασίες εγχάραξης (Zhao et al. 1999, Drotar et al. 2000, Kokkoris et al. 2007). Οι ρυθμοί των επιφανειακών διεργασιών (π.χ. προσρόφηση, εκρόφηση, επιφανειακή διάχυση), απαραίτητοι για το πρότυπο KMC, είναι δυνατό να προέλθουν είτε από πειραματικά δεδομένα, είτε από υπολογισμούς Μοριακής Δυναμικής (Frenkel & Smit 2002; Rapaport 2004). Για την πρόβλεψη της νανο-κλίμακας αναπτύχθηκε κώδικας που βασίζεται σε πρότυπο kinetic Monte Carlo (KMC) και μπορεί να χειριστεί επιφάνειες διαφορετικού προσανατολισμού και πολλαπλά συμβάντα.

1.2.1.1 Σύζευξη προτύπου μακρο-κλίμακας αντιδραστήρα ΧΑΑ με τη μικρο-κλίμακα προσχηματισμένης τοπογραφίας στην επιφάνεια του δισκίου

Εφόσον η διεργασία ΧΑΑ προσανατολίζεται να ικανοποιήσει προδιαγραφές που σχετίζονται με το προφίλ του υμενίου σε επίπεδο μικρο-κλίμακας, η προτυποποίηση επιτυγχάνεται με τη σύζευξη ενός προτύπου για την περιγραφή των φαινομένων στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα (μακρο-κλίμακα) με ένα μοντέλο για την εξέλιξη της τοπογραφίας του υμενίου στο δισκίο (Coltrin et al. 1984). Συγκεκριμένα, σε ένα πρότυπο μακρο-κλίμακας, το οποίο περιγράφει τα φαινόμενα στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα, εφαρμόζεται σύζευξη με ένα μοντέλο που περιγράφει την εξέλιξη της ανάπτυξης του υμενίου μέσα σε μικρο-τοπογραφία στο δισκίο.

Για το πρότυπο της μικρο-κλίμακας έχουν υιοθετηθεί δύο προσεγγίσεις. Κατά την πρώτη προσέγγιση οι υπολογισμοί είναι ντετερμινιστικοί, ενώ η δεύτερη προσέγγιση είναι στοχαστική. Σύμφωνα με την πρώτη προσέγγιση, η μεταφορά μάζας των χημικών συστατικών περιγράφεται από συνεχή βαλλιστικά μοντέλα (Cale et al. 1991, Cale & Mahadev 1996) όταν ο αριθμός Knudsen είναι $Kn \gg 1$, ή από συνεχή μοντέλα διάχυσης (Liao & Cale 1994) όταν $Kn \ll 1$, και πρόσφατα με την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων Boltzmann στη μεταβατική περιοχή (Cale et al. 2007, Gobbert & Cale 2007). Για την αλληλεπίδραση των χημικών συστατικών με τις τοπικές επιφάνειες, έχουν αξιοποιηθεί εμπειρικές εκφράσεις για το ρυθμό επιφανειακής αντίδρασης (Kleijn et al. 1991) ή επιφανειακά μοντέλα τύπου Langmuir (Xenidou et al. 2004). Όσον αφορά στην εξέλιξη της τοπογραφίας έχουν χρησιμοποιηθεί τα μοντέλα χορδών και ισουψών (Bloomfield et al. 2003, Bloomfield & Cale 2004). Σύμφωνα με τη δεύτερη προσέγγιση για το πρότυπο της μικρο-κλίμακας και όταν $Kn \gg 1$, έχουν χρησιμοποιηθεί βαλλιστικά μοντέλα βασισμένα στη μέθοδο Monte Carlo (Coronell & Jensen 1994; Smy et al. 2001) για τη μεταφορά μάζας των χημικών συστατικών και την αλληλεπίδρασή τους με την επιφάνεια.

Η πρώτη προσπάθεια σύνδεσης της μακρο με τη μικρο-κλίμακα συναντάται, στις αρχές της δεκαετίας του '90, στην εργασία του Hasper και των συνεργατών του (Hasper et al. 1991). Η επόμενη σημαντική εργασία, στο ίδιο αντικείμενο, ήταν αυτή του Cale και των συνεργατών του (Cale et al. 1993). Μέχρι τότε υπήρχε μόνο σύνδεση και όχι σύζευξη των δύο χωρικών κλιμάκων. Τα πρότυπα χρησιμοποιούνταν διαδοχικά: επιλύονταν το πρόβλημα της μακρο-κλίμακας και τα αποτελέσματα τροφοδοτούσαν το πρότυπο της μικρο-κλίμακας ώστε τα προβλέψει την εξέλιξη του

προφίλ του αποτιθέμενου υμενίου. Δεν υπήρχε ανάδραση από τη μικρο-κλίμακα στη μακρο-κλίμακα, θεωρώντας ότι η μικρο-τοπογραφία του υποστρώματος δεν επηρεάζει την αέρια φάση. Αργότερα, ο Gobbert και οι συνεργάτες του (Gobbert et al. 1997) έλαβαν υπόψη την επίδραση μιας πολύ μικρής συστοιχίας δομών (0.3 mm) στην επιφάνεια του δισκίου στην τοπική κατανάλωση του αντιδρώντος κατά μήκος του υποστρώματος. Η επίδραση της δοκιμαστικής συστοιχίας στην αέρια φάση του αντιδραστήρα μελετήθηκε μόνο για την αρχική δομή. Επίσης, θεωρήθηκε ότι η πλήρωση των δομών δεν επηρεάζει την αέρια φάση και δεν ελήφθη υπόψη. Τελικά, η επίδραση της πλήρωσης των δομών συμπεριελήφθη στην εργασία των Merchant et al. (2000). Μια άλλη προσέγγιση προτάθηκε από τον Jensen και τον Rodgers (Jensen et al. 1998, Rodgers & Jensen 1998) και βασίστηκε στη συνάρτηση ενεργού δραστηριότητας. Το πρότυπο της μακρο-κλίμακας συνδέεται με το πρότυπο της μικρο-κλίμακας χρησιμοποιώντας τον όρο της ενεργής δραστηριότητας (*effective reactivity*), υπολογισμένη από τη μέθοδο Monte Carlo. Η ενεργή δραστηριότητα ενσωματώνει την επίδραση τόσο των επιφανειακών μεταβολών όσο και της μοριακής διάχυσης στο εσωτερικό των δομών.

Η μεθοδολογία σύζευξης που εφαρμόζεται σε αυτήν τη διατριβή συνδυάζει τις δύο προηγούμενες προσεγγίσεις. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται συνεχές βαλλιστικό μοντέλο για τον υπολογισμό της μεταφοράς μέσα στις δομές, το οποίο είχε αναπτύξει κυρίως ο Cale και οι συνεργάτες του, αποφεύγοντας τους χρονοβόρους υπολογισμούς της μεθόδου Monte Carlo. Πραγματοποιείται άμεση σύζευξη της κλίμακας του αντιδραστήρα με την κλίμακα των δομών χωρίς την εφαρμογή μεσοσκοπικού προτύπου. Σε σχέση με πρόσφατες εργασίες (Jaouen et al. 2005, Kinoshita et al. 2005), υπάρχει συνεχής ανταλλαγή πληροφορίας μεταξύ των διαφορετικών κλιμάκων. Επίσης, χρησιμοποιείται η έννοια της ενεργού κατανάλωσης, η οποία ισοδυναμεί με την έννοια της ενεργού δραστηριότητας που προτάθηκε από τον Jensen και τον Rodgers.

1.2.1.2 Σύνδεση προτύπου μακρο-κλίμακας αντιδραστήρα XAA με τη νανο-τοπογραφία αναπτυσσόμενου υμενίου

Στην περίπτωση αυτή ο όρος σύνδεση αντί για σύζευξη χρησιμοποιείται καθώς η επικοινωνία μεταξύ των προτύπων είναι μονόδρομη. Το πρότυπο της μακρο-κλίμακας, που περιγράφει τα φαινόμενα στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα,

τροφοδοτεί με υπολογιστική πληροφορία των κώδικα για την πρόβλεψη της ναομορφολογίας.

Από τις πρώτες προσπάθειες για *σύνδεση* ντετερμινιστικού προτύπου με στοχαστικό πρότυπο τύπου KMC σε διεργασίες XAA εμφανίζεται στην εργασία των Srolowitz et al. (1997) και Battaile et al. (1998) για διεργασία XAA διαμαντιού, ενώ για *σύζευξη* ντετερμινιστικού προτύπου με στοχαστικό πρότυπο τύπου KMC εμφανίζεται στην εργασία του Vlachos (1997), η οποία όμως προσανατολιζόταν στη σύζευξη προτύπων για τη μελέτη ομογενών-ετερογενών συστημάτων σε καταλυτικές διεργασίες.

Σε επόμενη εργασία του, ο Vlachos (Raimondeau & Vlachos 2000) παρουσίασε την σύζευξη πολλαπλών κλιμάκων σε διεργασίες XAA πραγματοποιώντας υπολογισμούς σε κατακόρυφο αντιδραστήρα. Εξαιτίας της μικρής συγκέντρωσης του πρόδρομου υλικού, οι εξισώσεις στη μακρο-κλίμακα επιλύονταν αποσυζευγμένες, δηλαδή το υδροδυναμικό πρόβλημα επιλύεται με τη μέθοδο Newton σε μόνιμη κατάσταση ενώ για τις συγκεντρώσεις των χημικών συστατικών επιλύεται το χρονικά μεταβαλλόμενο πρόβλημα. Στη μακρο-κλίμακα το πρότυπο που χρησιμοποιήσαν είναι ένα μονοδιάστατο πρόβλημα μερικών διαφορικών εξισώσεων που προέρχεται από τον μετασχηματισμό ομοιοτυπίας (*similarity transformation*) των εξισώσεων μάζας, ορμής, θερμότητας και διατήρησης των χημικών συστατικών, ενώ μόνο ένας κόμβος του υπολογιστικού πεδίου - εφόσον το πρόβλημα της μακροκλίμακας είναι μονοδιάστατο - είχε την επιφάνεια στην οποία γίνονταν υπολογισμοί KMC. Για τους υπολογισμούς τους δεν ελάμβαναν υπόψη τους κάποιο συγκεκριμένο χημικό σύστημα.

Την ίδια περίοδο οι Masi et al. (2000) πραγματοποίησαν υπολογισμούς σε πολλαπλές κλίμακες για τη μελέτη της απόθεσης Si. Στη μακρο-κλίμακα χρησιμοποιούν ένα πρότυπο «παιχνίδι» αντιδραστήρα στο οποίο επέλυναν μόνο τις εξισώσεις διατήρησης των χημικών συστατικών, ενώ ο κώδικας KMC που ανέπτυξαν δεν λάμβανε υπόψη τη δημιουργία διμερών (*dimers*), οι οποίες είναι χαρακτηριστικές δομές στην επιφάνεια του Si. Η σύνδεση των κωδίκων υλοποιήθηκε μέσω του ρυθμού απόθεσης, υποθέτοντας ότι ο ρυθμός είναι ο ίδιος και ανεξάρτητος από την κλίμακα στην οποία υπολογίζεται. Σε αυτήν την υπόθεση βασίστηκε και η εργασία των Grujicic & Lai (2000) για την σύνδεση των πολλαπλών χωρικών κλιμάκων σε διεργασίες απόθεσης διαμαντιού. Στην εργασία τους αυτή χρησιμοποιήσαν ένα λεπτομερές πρότυπο για τη μακρο-κλίμακα που αποτελείται από

34 αντιδράσεις στην αέρια φάση του αντιδραστήρα και 68 αντιδράσεις στην επιφάνεια του δισκίου.

Ένα χρόνο μετά, οι Lam και Vlachos (2001) έδειξαν την επιρροή των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα, και συγκεκριμένα της θερμοκρασίας του δισκίου και του γραμμομοριακού κλάσματος στην είσοδο του αντιδραστήρα, στην αναπτυσσόμενη τραχύτητα και τον ρυθμό απόθεσης του υμενίου χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πλαίσιο των Raimondeau & Vlachos (2000). Οι Chaix & Dollet (2001) ανέπτυξαν ένα ολοκληρωμένο πρότυπο σύζευξης πολλαπλών κλιμάκων για την απόθεση 3C-SiC σε δισκία 3C-SiC(1 0 0) από μίγματα $C_3H_8/SiH_4/H_2$. Η σύζευξη των πολλαπλών χωρικών κλιμάκων επιτυγχάνεται μέσω επαναληπτικής διαδικασίας: Αρχικά, εκτιμώνται οι αρχικές τιμές για τους συντελεστές προσκόλλησης μέσω επίλυσης του προβλήματος της μακρο-κλίμακας από τους οποίους υπολογίζονται οι ρυθμοί πρόσκρουσης με την επιφάνεια του δισκίου. Οι ρυθμοί αυτοί τροφοδοτούνται στο πρότυπο KMC για την πραγματοποίηση των μικρο- διεργασιών. Οι συντελεστές προσκόλλησης από τον KMC υπολογίζονται ως αριθμητικοί μέσοι όροι από τη δραστηριότητα των χημικών ειδών. Οι τιμές αυτές επιστρέφονται στον κώδικα της μακρο-κλίμακας και η επαναληπτική διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί σύγκλιση.

Πρόσφατα, σε μια σειρά από εργασίες (Cavallotti et al. 2004, Cavallotti et al. 2005a, Cavallotti et al. 2005b), ο Cavallotti και οι συνεργάτες του μελέτησαν συστηματικά τη διεργασία απόθεσης Si μέσω σύζευξης των υπολογισμών σε πολλαπλές χωρικές κλίμακες. Στις εργασίες τους το πρότυπο της μακρο-κλίμακας είναι ένα ολοκληρωμένο πρότυπο που βασίζεται στις εξισώσεις διατήρησης ενώ ο κώδικας KMC που ανέπτυξαν, λαμβάνει υπόψη του ροφήσεις πολλαπλών μορίων και τη δημιουργία διμερών. Τέλος, οι (Hu & Yu 2010) παρουσίασαν ένα πρότυπο σύνδεσης πολλαπλών χωρικών κλιμάκων για διεργασίες XAA πραγματοποιώντας τρι-διάστατους (3D) υπολογισμούς σε έναν αντιδραστήρα XAA GaAs.

Το υπολογιστικό πλαίσιο που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή βασίζεται στην υπόθεση των Masi et al. (2000) ότι ο ρυθμός απόθεσης είναι ο ίδιος και ανεξάρτητος από την κλίμακα στην οποία υπολογίζεται. Οι υπολογισμοί στη μακρο-κλίμακα είναι δι-διάστατοι (2D) και πραγματοποιούνται σε μόνιμη κατάσταση ενώ η υπολογιστική πληροφορία που τροφοδοτείται από τη μακρο-κλίμακα στον κώδικα KMC είναι ο ρυθμός απόθεσης στην επιφάνεια του δισκίου. Το χημικό σύστημα που μελετάται είναι η απόθεση Si λαμβάνοντας υπόψη τη δημιουργία διμερών.

1.2.2 Επιτάχυνση υπολογισμών πολλαπλών χωρικών κλιμάκων

Η προσομοίωση των φυσικών/χημικών φαινομένων στις πολλαπλές κλίμακες δεν απαιτεί μόνο σύνθετες «πολυδιάστατες» προσεγγίσεις αλλά και αποτελεσματικές παράλληλες μεθοδολογίες προκειμένου να καλυφθούν οι υπολογιστικές απαιτήσεις των προσεγγίσεων αυτών τόσο σε επίπεδο υπολογιστικού χρόνου όσο και σε μνήμη. Σήμερα η εφαρμογή μεθόδων παράλληλης επεξεργασίας έχει γίνει κοινή πρακτική στα πεδία έρευνας φυσικών και χημικών επιστημών: Από την υπολογιστική ρευστοδυναμική (Simon 1991, Shadid et al. 1997), τον ηλεκτρομαγνητισμό (Weile & Michielssen 1997) και τη στατική ανάλυση (Bitzarakis et al. 1997) έως τους υπολογισμούς μοριακής δυναμικής (Murty & Okunbor 1999). Αν και υπάρχουν εργασίες (Nakano et al. 2001, Drews et al. 2005, Cheimarios et al. 2012a) που εστιάζουν στην χρησιμοποίηση μεθόδων παράλληλης επεξεργασίας για την πραγματοποίηση υπολογισμών σε πολλαπλές χωρικές κλίμακες, αυτές εστιάζουν στην επιτάχυνση των υπολογισμών σε συγκεκριμένες κλίμακες και όχι στο σύνολο των κλιμάκων που πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί. Εξακολουθεί να υπάρχει ένα κενό από παράλληλες μεθοδολογίες για την επιτάχυνση των υπολογισμών σε όλες τις κλίμακες.

Όπως προαναφέρθηκε για την περιγραφή των φυσικών και χημικών φαινομένων στη μακρο-κλίμακα του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται πρότυπο βασισμένο στις μερικές διαφορικές εξισώσεις (ΜΔΕ) της διατήρησης της μάζας, της ορμής, της θερμότητας και των χημικών συστατικών. Για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων αυτών χρησιμοποιείται ο επιλύτης Fluent. Μέχρι αυτό το σημείο, το πρόβλημα που καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε είναι ένα κλασσικό πρόβλημα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής και πολλές μέθοδοι έχουν προταθεί για την επιτάχυνση τέτοιου είδους υπολογισμών. Ιδιαίτερα για συμβατικές διεργασίες ΧΑΑ, οι Salinger et al. (1999) και αργότερα οι Pawlowski et al. (2001) έχουν πραγματοποιήσει λεπτομερείς αναλύσεις διεργασιών ΧΑΑ χρησιμοποιώντας το λογισμικό MPSalsa (MPSalsa 2012), ένα λογισμικό βασισμένο στη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων που έχει σχεδιαστεί για παράλληλες αρχιτεκτονικές. Επιπλέον, σε προηγούμενη εργασία μας (Cheimarios et al. 2008, Χειμαριός 2008) έχουμε μελετήσει την επιτάχυνση των υπολογισμών που αφορούν διεργασίες ΧΑΑ με τον υπολογιστικό κώδικα Fluent σε συστοιχίες υπολογιστών παράλληλης και κατανεμημένης μνήμης.

Οι υπολογισμοί στη μικρο-κλίμακα πραγματοποιούνται ανεξάρτητα σε κάθε συνοριακό κελί στο δισκίο, που γειτνιάζει με μία συστοιχία δομών της μικροτοπογραφίας. Οπότε, η παράλληλη μέθοδος “αφέντη-εργάτη” (*master-worker*) χρησιμοποιείται προκειμένου να επιταχυνθούν οι υπολογισμοί για τον υπολογισμών των συνοριακών συνθηκών στην επιφάνεια του δισκίου των ΜΔΕ – και συγκεκριμένα της ΜΔΕ διατύρησης των χημικών συστατικών μέσω των υπολογισμών στη μικρο-κλίμακα. Μέθοδοι αφέντη-εργάτη χρησιμοποιούνται ευρέως στις επιστήμες υπολογισμών (Athanaileas et al. 2010, Riakiotakis et al. 2011). Συγκεκριμένα για διεργασίες απόθεσης, οι Drews et al. (2005) και έπειτα οι Li et al. (2007) έχουν πραγματοποιήσει παράλληλους υπολογισμούς με τη μέθοδο αφέντη-εργάτη για τη μελέτη ηλεκτρο-απόθεσης χαλκού. Σε όλες τις παραπάνω εργασίες οι υπολογισμοί στη μακρο-κλίμακα πραγματοποιούνται σειριακά.

Προτείνεται η υβριδική πολυπαράλληλη μέθοδος (*crossbred multi-parallel method*), η οποία συνδυάζει διαφορετικού είδους παράλληλες μεθόδους στις πολλαπλές κλίμακες. Συγκεκριμένα, στη μακρο-κλίμακα του αντιδραστήρα, που το πρότυπο περιγράφεται με ΜΔΕ, χρησιμοποιούνται μέθοδοι διαμοιρασμού του χωρίου για την επιτάχυνση των υπολογισμών. Για την εύρεση των συνοριακών συνθηκών των ΜΔΕ στη επιφάνεια του δισκίου, που προκύπτει από τους υπολογισμούς στη μικρο-κλίμακα, χρησιμοποιείται η παράλληλη μέθοδος αφέντη-εργάτη. Ο όρος πολυπαράλληλη προκύπτει από το ότι διαφορετικός αριθμός επεξεργαστών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίλυση των προβλημάτων στις διαφορετικές κλίμακες. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς οι υπολογιστικές απαιτήσεις στις διαφορετικές κλίμακες είναι διαφορετικές.

1.2.3 Συστημική ανάλυση διεργασιών ΧΑΑ

Για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων που διέπουν προβλήματα φαινομένων μεταφοράς η χρησιμοποίηση εμπορικών κωδίκων - όπως ο Fluent - έχει γίνει κοινή πρακτική σε πολλούς κλάδους της επιστήμης και της μηχανικής: υπολογιστικές προσομοιώσεις πραγματοποιούνται από τις διεργασίες πλάσματος και τον ηλεκτρομαγνητισμό μέχρι την κατάλυση και τις διεργασίες ΧΑΑ. Οι εμπορικοί αυτοί κώδικες είναι ολοκληρωμένα και ενημερωμένα συστήματα με τα τελευταία πρότυπα φυσικής και χημείας, αλγόριθμους και εύχρηστα γραφικά περιβάλλοντα. Τα χαρακτηριστικά τους αυτά τους καθιστούν εύρωστους, αξιόπιστους και εξαιρετικά ευέλικτους (Iaccarino 2001). Παραδείγματα τέτοιων κωδίκων είναι ο Ansys/Fluent

(Ansys 2012), Ansys/CFX (Ansys 2012), Comsol (Comsol 2012), Phoenix (Phoenix 2012) και Star-CD (Star-CD 2012).

Η βασική δομή τέτοιων κωδίκων περιλαμβάνει μία γεννήτρια πλέγματος, έναν επιλύτη και εργαλεία αναπαράστασης αποτελεσμάτων (Iaccarino 2001). Αυτά τα αρθρώματα συνεχώς ενημερώνονται, ενισχύονται και αναπτύσσονται για να είναι ικανά να διαχειρίζονται περίπλοκες γεωμετρίες και μεγάλης κλίμακας υπολογισμούς, εναρμονιζόμενα με τις ανάγκες της σύγχρονης βιομηχανίας και επιστημονικής κοινότητας. Η πολυπλοκότητα των φυσικών/χημικών συστημάτων, που πηγάζει από την αλληλεπίδραση των φυσικών και χημικών φαινομένων, αντιμετωπίζεται αποδοτικά με την προσθήκη νέων προτύπων και νέων αλγόριθμων επίλυσης από τη διεθνή βιβλιογραφία. Θέματα όπως ο υπολογιστικός χρόνος και μνήμη, που συναντώνται σε μεγάλης κλίμακας υπολογισμούς, αντιμετωπίζονται αποτελεσματικά με μεθόδους παράλληλης επεξεργασίας και τεχνικές σε σύγχρονα υπερ- υπολογιστικά συστήματα.

Παρόλη την ανάπτυξή τους, οι εμπορικοί CFD κώδικες, δεν είναι ικανοί να πραγματοποιήσουν συστηματικά αναζήτηση και εντοπισμό πολλαπλών λύσεων, σημεία στροφής πάνω σε κλάδους λύσεων και να υπολογίσουν μόνιμες (*steady-state*) ασταθείς λύσεις. Έτσι, αδυνατούν να προσφέρουν “όλα τα κομμάτια από το πάζλ”, δηλαδή την εξάρτηση της λύσης μη γραμμικών προβλημάτων από παραμέτρους κλειδιά. Αυτή η αδυναμία τους είναι σημαντική για τις προγνωστικές δυνατότητες ενός εμπορικού κώδικα: χαμένα κομμάτια μπορεί να κρύβουν σημαντική πληροφορία για τα όρια της ευστάθειας της λύσης όπως επίσης και ολόκληρους κλάδους οι οποίοι μπορεί να είναι επωφελείς για μία διεργασία.

Οι ερευνητές που ενδιαφέρονται για τα μη γραμμικά φαινόμενα στρέφονται σε κώδικες γραμμένους από τους ίδιους προκειμένου να έχουν πρόσβαση σε ολόκληρη την υπολογιστική πληροφορία. Όμως η ανάπτυξη και διατήρηση τέτοιων κωδίκων απαιτεί τεράστια προσπάθεια σε πόρους ανάπτυξης και το τελικό προϊόν ενδέχεται να είναι προσανατολισμένο μόνο σε ένα πρόβλημα. Σε αυτή την εργασία προτείνεται ένα υπολογιστικό πλαίσιο που αποτελεσματικά επιτρέπει σε έναν κώδικα CFD, σε αυτή την περίπτωση το Ansys 12/Fluent, να συγκλίνει πάνω σε κλάδους ασταθών λύσεων μετά από σημεία καμψής, και να εντοπίζει έναν ολόκληρο κλάδο λύσεων.

Το προτεινόμενο υπολογιστικό πλαίσιο βασίζεται στη μέθοδο αναδρομικής προβολής (*recursive projection method* ή *RPM*) και εφαρμόζεται ως εξωτερικό υπολογιστικό κέλυφος γύρω από τον Fluent. Ο κύριος σκοπός είναι να εξαναγκάσει

τον Fluent να συγκλίνει σε κλάδους λύσεων μη γραμμικών προβλημάτων με συστηματικό και αποτελεσματικό τρόπο και να προκαλέσει τη σύγκλιση σε ασταθείς μόνιμες καταστάσεις.

Η RPM προτάθηκε από τους Shroff & Keller (1993) για την επιτάχυνση και σταθεροποίηση επαναληπτικών μεθόδων της μορφής,

$$\mathbf{U}^{k+1} = \mathbf{F}(\mathbf{U}^k, \lambda_p), \mathbf{U}^k, \mathbf{U}^{k+1} \in \mathbf{R}^N \quad (1.1)$$

όπου \mathbf{U}^k είναι το διάνυσμα των διακριτοποιημένων αγνώστων στη k επανάληψη και λ_p είναι μία φυσική παράμετρος του συστήματος. Η RPM έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με επαναληπτικές μεθόδους σταθερού σημείου που προκύπτουν από χρονικούς ολοκληρωτές για να επιταχύνει ευσταθή σχήματα (Koronaki et al. 2001, Κορωνάκη 2004). Στη διδακτορική του διατριβή ο von Sosen (1994) χρησιμοποίησε την RPM για υπολογισμούς σε προβλήματα ασυμπίεστων ροών. Ο Love (1999) εφήρμοσε την RPM σε ροές Kolmogorov και Taylor-vortex. Η RPM έχει επίσης χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τον εντοπισμό ευσταθών και ασταθών περιοδικών ροών σε υπολογισμούς μεγάλης κλίμακας δυναμικών συστημάτων (Lust 1994).

Επιπλέον, μία μέθοδος βασισμένη στην RPM προτάθηκε για την πραγματοποίηση αδρομερούς ανάλυσης ευστάθειας χρησιμοποιώντας μικροσκοπικούς εξελικτικούς κανόνες (Gear et al. 2002, Moller et al. 2005). Η RPM έχει χρησιμοποιηθεί και σαν προσταθεροποιητής (*preconditioner*) για την επίλυση γραμμικών συστημάτων (Bufrage & Erhel 1998). Η μέθοδος αποσπά τις ιδιοτιμές και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα, οι οποίες μπορεί να καθυστερούν τη διαδικασία σύγκλισης ή ακόμη και να προκαλούν απόκλιση. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσέγγιση του υπόχωρου που αντιστοιχεί στις ιδιοτιμές που κάνουν τη διαδικασία να καθυστερεί και εφαρμόζοντας ένα συζευγμένο επαναληπτικό σχήμα σε αυτόν τον υπόχωρο και στο ορθογώνιο συμπλήρωμά του. Μία παρόμοια τεχνική χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση της GMRES με επανεκκίνηση (Erhel et al. 1996) δημιουργώντας έτσι ένα πιο εύρωστο σχήμα από τη συνηθισμένη GMRES με επανεκκίνηση. Πρόσφατα, η RPM εφαρμόστηκε με επιτυχία και για την επιτάχυνση σχημάτων Newton/GMRES (Pashos et al. 2010). Η τελευταία έκδοση του Fluent έχει συμπεριλάβει την RPM ως προσταθεροποιητή για τη επίλυση του γραμμικού συστήματος στον Algebraic Multigrid Solver (Fluent Documentation 2009).

Αντίθετα με την εφαρμογή αυτή, η οποία επιταχύνει την επίλυση του γραμμικού συστήματος μέσα από τον ίδιο τον κώδικα, στην παρούσα διδακτορική διατριβή προτείνεται η εφαρμογή της RPM απευθείας στον Fluent, ο οποίος αντιμετωπίζεται ως επαναληπτική διαδικασία της μορφής Εξ. (1.1). Εφόσον, η μέθοδος μεταχειρίζεται τον Fluent σαν «μαύρο κουτί», ο χρήστης μπορεί να χρησιμοποιήσει οποιονδήποτε διαθέσιμο επιλύτη του Fluent χωρίς να αλλάξει η διεπιφάνεια επικοινωνίας μεταξύ Fluent και RPM.

Η RPM συνδυάζεται με τη μέθοδο βηματισμού μήκους τόξου (*arc-length continuation*) για την εύρεση ασταθών λύσεων μετά από σημεία στροφής (*turning points*), προσφέροντας έτσι τη δυνατότητα καθορισμού ολόκληρων των κλάδων λύσεων. Επιπλέον, προσφέρει ως «παραπροϊόν» την προσέγγιση των κρίσιμων ιδιομορφών του προβλήματος επιλύοντας, ένα μικρότερης τάξης πρόβλημα ιδιοτιμών. Αυτό είναι σημαντικό σε προβλήματα που παρουσιάζουν σημεία διακλαδώσεων (*bifurcation points*), στα οποία τα ιδιοδιανύσματα που υπολογίζονται μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εναλλαγή μεταξύ των κλάδων. Τέλος, στα πλαίσια του βηματισμού, βοηθάει στη μείωση του υπολογιστικού χρόνου όπως εξηγείται στο Κεφ. 5.

Το προτεινόμενο υπολογιστικό πλαίσιο εφαρμόζεται σε διεργασίες χημικής ΧΑΑ, και συγκεκριμένα χρησιμοποιείται για την ανάλυση των φαινομένων σε έναν κατακόρυφο, με ένα δισκίο, ψυχρών τοιχωμάτων αντιδραστήρα ΧΑΑ. Αυτοί οι αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία και στην έρευνα. Προκειμένου να αναπτυχθεί ένα πρότυπο, το οποίο περιγράφει πλήρως τα φαινόμενα μεταφοράς και την απόθεση των χημικών συστατικών στον αντιδραστήρα, πρέπει να επιλυθεί το κατάλληλο σύστημα εξισώσεων υπό ρεαλιστικές συνοριακές συνθήκες. Αυτές οι εξισώσεις περιγράφουν την ροή των αερίων, τη μεταφορά της ενέργειας και των χημικών συστατικών μαζί με τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα στον αντιδραστήρα. Σε αυτό το σύστημα των εξισώσεων εμφανίζονται όροι οι οποίοι είναι έντονα μη γραμμικοί. Αυτοί οι όροι προκαλούν αστάθειες και είναι υπεύθυνοι για την ύπαρξη πολλαπλών λύσεων για συγκεκριμένες τιμές παραμέτρων. Στην παρούσα εργασία, ο μη γραμμικός όρος της συναγωγής που εμφανίζεται στην εξίσωση διατήρησης της ενέργειας είναι υπεύθυνος (βλ. αριστερό μέλος στην Εξ. 2.3/Κεφ.2) για την ύπαρξη πολλαπλών λύσεων (van Santen et al. 2001).

Σε διεργασίες ΧΑΑ ανάλυση ευστάθειας και αναζήτηση κλάδων λύσεων έχει πραγματοποιηθεί από τους Fotiadis et al. (1990) χρησιμοποιώντας μεθόδους

βηματισμού (Jensen et al. 1987) και τη μέθοδο Newton σε ένα υπολογιστικό πλαίσιο πεπερασμένων στοιχείων. Η εργασία τους επικεντρώνεται στην απόθεση GaAs στην περιοχή που ο ελέγχων μηχανισμός της απόθεσης του υμενίου είναι τα φαινόμενα μεταφοράς και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούν ένα απλοποιημένο πρότυπο απόθεσης GaAs. Οι van Santen et al. (2001) μελέτησαν πολλαπλές ευσταθείς ροές σε έναν αντιδραστήρα XAA με τη μέθοδο Newton/GMRES σε ένα πλαίσιο πεπερασμένων όγκων. Η περίπτωση A είναι βασισμένη σε αυτή τους την εργασία. Οι Pawlowski et al. (2001) πραγματοποίησαν υπολογιστική ανάλυση της ροής και της μεταφοράς θερμότητας σε ένα κατακόρυφο αντιδραστήρα XAA χρησιμοποιώντας το ελεύθερο λογισμικό MPSalsa (MPSalsa 2012). Το MPSalsa βασίζεται στη μέθοδο Galerkin/ελαχίστων τετραγώνων πεπερασμένων στοιχείων και αναπτύχθηκε στα εργαστήρια της Sandia. Στην εργασία τους χρησιμοποιούν τη μέθοδο Newton/GMRES με αλγόριθμους προσδιορισμού σημείων διακλαδώσεων. Μόνο τα φαινόμενα που αφορούν το φέρον αέριο μελετώνται.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή τρεις περιπτώσεις μελετώνται: Α) Στην περίπτωση A, η μελέτη επικεντρώνεται στα φαινόμενα μεταφοράς εντός του αντιδραστήρα, οπότε η μεταφορά χημικών συστατικών και πρότυπα χημείας δεν λαμβάνονται υπόψη. Μόνο τα φαινόμενα μεταφοράς που αφορούν το πρόδρομο υλικό, σε αυτή την περίπτωση το N_2 , μελετώνται. Β) Η μέθοδος επεκτείνεται με την εφαρμογή προτύπων για την απόθεση Si. Χρησιμοποιείται ένα απλοποιημένο πρότυπο για την απόθεση Si από SiH_4 , SiH_2 και H_2 το οποίο διαθέτει στη βάση δεδομένων του ο Fluent. Γ) Η μέθοδος προσανατολίζεται στην εφαρμογή, που είναι η διεργασία απόθεσης Si με το πρότυπο των δέκα αντιδράσεων που περιγράφεται στο Κεφ. 3/Εν. 3.7. Σε όλες τις περιπτώσεις η ανάλυση περιορίζεται σε αραιά μίγματα και μίγματα αερίων με παρόμοιες μοριακές μάζες (van Santen et al. 2001).

2. Πρότυπα πολλαπλών χωρικών κλιμάκων

Περίληψη

Παρουσιάζονται τα πρότυπα που αναπτύχθηκαν για τη μελέτη των φυσικών/χημικών φαινομένων σε κάθε μία από τις πολλαπλές κλίμακες σε διεργασίες χημικής απόθεσης από ατμό (XAA). Συγκεκριμένα, τη *μακρο-κλίμακα* αποτελεί ο κύριος όγκος του αντιδραστήρα XAA και είναι της τάξης των m ή cm. Τα φαινόμενα στη μακρο-κλίμακα περιγράφονται από τις εξισώσεις διατήρησης (μάζας, ορμής, ενέργειας και χημικών συστατικών) σε συνδυασμό με τις κινητικές των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του δισκίου. Τη *μικρο-κλίμακα* αποτελούν συστοιχίες δομών αρχικά τετραγωνικής διατομής (αυλάκια) της τάξης μm. Για τη μελέτη των φαινομένων μέσα στα αυλάκια χρησιμοποιείται βαλλιστικό πρότυπο για τον υπολογισμό των τοπικών της ροής (*flux*) συζευγμένο με πρότυπο επιφανειακής χημείας. Για την εξέλιξη του προφίλ του υμενίου εντός των δομών εφαρμόζεται η μέθοδος των υσοΰσων (*level set method*). Τη *νανο-κλίμακα* αποτελεί η μορφολογία του αποτιθέμενου υμενίου, τάξης nm. Αναπτύχθηκε στοχαστικό πρότυπο τύπου kinetic Monte Carlo (KMC) για την πρόβλεψη της μορφολογίας του αναπτυσσόμενου υμενίου.

2.1 Πρότυπο μακρο-κλίμακας

Τα φαινόμενα που εξελίσσονται κατά τη διάρκεια μίας διεργασίας ΧΑΑ περιγράφονται από τα φαινόμενα μεταφοράς σε συνδυασμό με τους μηχανισμούς που περιγράφουν τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του δισκίου.

2.1.1 Οι εξισώσεις στην αέρια φάση του αντιδραστήρα

Το αέριο μίγμα μέσα στον αντιδραστήρα (μακρο-κλίμακα) θεωρείται συνεχές ιδανικό αέριο, καθώς ο αριθμός Knudsen (βλ. Παράρτημα Α) είναι πολύ μικρότερος της μονάδας ($Kn \ll 1$) ενώ η ροή θεωρείται στρωτή. Οι θεμελιώδεις εξισώσεις που περιγράφουν τα φυσικά φαινόμενα στη μακρο-κλίμακα είναι οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας, ορμής, ενέργειας και χημικών συστατικών (Deen 1998, Bird et al. 2002). Σε μόνιμη κατάσταση και σε διανυσματική μορφή το σύστημα των εξισώσεων διατυπώνεται ως εξής (Xenidou et al. 2007, Cheimarios et al. 2010, Xenidou et al. 2010),

A. Εξίσωση συνέχειας

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2.1)$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα του μίγματος και \mathbf{u} το διάνυσμα της ταχύτητας.

B. Εξίσωση ορμής

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot \left[\mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \mu \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] + \rho \mathbf{g} \quad (2.2)$$

όπου P είναι η πίεση, μ το δυναμικό ιξώδες, \mathbf{I} ο μοναδιαίος τανυστής και \mathbf{g} η επιτάχυνση της βαρύτητας.

Γ. Εξίσωση ενέργειας

$$C_p \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i \cdot \frac{\nabla H_i}{M_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{N_r} H_i r_k^g \quad (2.3)$$

όπου C_p είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του μίγματος, T η θερμοκρασία, λ η θερμική αγωγιμότητα, \mathbf{j}_i ο ρυθμός διάχυσης του χημικού συστατικού i , H_i η ενθαλπία σχηματισμού του χημικού συστατικού i , M_i το μοριακό βάρος του χημικού συστατικού i , N_g το πλήθος των χημικών συστατικών στην αέρια φάση, k το πλήθος των ομογενών (ογκομετρικών) αντιδράσεων, r_k^g ο καθαρός ρυθμός της ογκομετρικής αντίδρασης k [βλ. Εξ. (2.15)] και N ο συνολικός αριθμός των χημικών συστατικών.

Δ. Εξισώσεις των χημικών συστατικών

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \omega_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \sum_{k=1}^{N_g} r_k^g, \quad i = 1, \dots, N-1, \quad (2.4)$$

ω_i είναι το κλάσμα μάζας του χημικού συστατικού i . Καθώς το άθροισμα των κλασμάτων μάζας είναι ίσο με μονάδα, η εξίσωση επιλύεται για όλα τα συστατικά εκτός του φέροντος αερίου.

Σε προβλήματα ΧΑΑ ο ρυθμός διάχυσης \mathbf{j}_i υπολογίζεται από το μοντέλο πλήρους πολυσυστατικής διάχυσης (Fluent Documentation 2009). Σε πολυσυστατικά μίγματα δεν είναι εφικτό να παραχθούν σχέσεις για τον κάθε ρυθμό διάχυσης που να περιλαμβάνουν την κλίση μόνο ενός συστατικού, όπως απαιτεί ο νόμος του Fick. Οπότε, για τον υπολογισμό του ρυθμού διάχυσης χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις Stephan-Maxwell, οι οποίες για ιδανικά αέρια μπορούν να γραφούν στην εξής μορφή (Fluent Documentation 2009)

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{f_i f_j}{D_{ij}} \left(\frac{\mathbf{j}_j}{\rho_j} - \frac{\mathbf{j}_i}{\rho_i} \right) = \nabla f_i - \frac{\nabla T}{T} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{f_i f_j}{D_{ij}} \left(\frac{D_{T,j}}{\rho_j} - \frac{D_{T,i}}{\rho_i} \right) \quad (2.5)$$

όπου f_i, f_j είναι τα μοριακά κλάσματα των χημικών συστατικών i, j , D_{ij} ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης, $D_{T,j}, D_{T,i}$ οι συντελεστές θερμικής διάχυσης των χημικών συστατικών i, j . Ο όρος \mathbf{j}_i για το χημικό συστατικό i δίνεται τότε από τη σχέση

$$\mathbf{j}_i = -\sum_{j=1}^{N-1} \rho D_{ij} \nabla \omega_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (2.6)$$

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί έκφραση του νόμου του Fick, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση Soret, και έχει ισχύ μόνο όταν η σύσταση του μίγματος παραμένει σταθερή ή όταν ο συντελεστής $D_{i,m}$ είναι ανεξάρτητος από αυτήν (Bird 2002, Fluent Documentation 2009). Ο προσδιορισμός του συντελεστή διάχυσης D_{ij} πραγματοποιείται με την εξίσωση Charman-Enskog

$$D_{ij} = 0.00188 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right]^{0.5}}{P_{abs} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (2.7)$$

όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, M_i , M_j τα μοριακά βάρη των χημικών συστατικών i , j , P_{abs} η απόλυτη πίεση, σ_{ij} η ενεργή διατομή συγκρούσεων και Ω_D το ολοκλήρωμα σύγκρουσης. Στην παραπάνω σχέση, το ολοκλήρωμα σύγκρουσης Ω_D εκφράζει το μέτρο της αλληλεπίδρασης των μορίων του συστήματος και είναι συνάρτηση της ποσότητας

$$T_D^* = \frac{T}{(\varepsilon/k_B)_{ij}} \quad (2.8)$$

Όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23}$ και $(\varepsilon/k_B)_{ij}$ η ενεργειακή παράμετρος, που υπολογίζεται από το γεωμετρικό μέσο

$$(\varepsilon/k_B)_{ij} = \sqrt{(\varepsilon/k_B)_i (\varepsilon/k_B)_j} \quad (2.9)$$

Η ενεργή διατομή συγκρούσεων σ_{ij} υπολογίζεται από τον αριθμητικό μέσο των ατομικών σ :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.10)$$

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

$$D_{T,i} = -2.59 \cdot 10^{-7} T^{0.659} \left[\frac{M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^N M_i^{0.511} f_i} - \omega_i \right] \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^N M_i^{0.489} f_i} \right] \quad (2.11)$$

η οποία αποτελεί έκφραση του φαινομένου *Soret* (Fluent Documentation 2009).

Το σύστημα των εξισώσεων κλείνει με τον νόμο των ιδανικών αερίων για το μίγμα. Η πυκνότητα προσδιορίζεται από το νόμο των ιδανικών αερίων για ασυμπίεστη ροή

$$\rho = \frac{P_{op} M_i}{RT} \quad (2.12)$$

όπου P_{op} είναι η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Το παραπάνω σύστημα εξισώσεων επιλύεται υπολογιστικά με τον κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής Fluent (Ansys 2012), με τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων ελέγχου (Versteeg & Malalasekera 2007). Δεδομένου ότι οι δομές στην επιφάνεια του δισκίου είναι της τάξης των μm δε λαμβάνονται υπόψη στη προσομοίωση της μακρο-κλίμακας, καθώς είναι πρακτικά αδύνατο να εισαχθούν ως γεωμετρικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας του δισκίου. Ωστόσο, ακόμα και αν αυτό ήταν εφικτό, ο υπολογιστικός κώδικας *Fluent* δε μπορεί να προσομοιώσει τα φυσικά φαινόμενα που εξελίσσονται στο εσωτερικό των δομών, καθώς οι εξισώσεις που επιλύει βασίζονται στην υπόθεση του συνεχούς μέσου, η οποία δεν ισχύει στο εσωτερικό των δομών.

2.1.2 Ογκομετρικές και επιφανειακές χημικές αντιδράσεις

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του δισκίου περιγράφονται από την παρακάτω γενική εξίσωση (Fluent Documentation 2009),

$$\sum_{i=1}^{N_g} \gamma'_{ik} G_i \xrightleftharpoons{r_k \dot{\eta} r_s} \sum_{i=1}^{N_g} \gamma''_{ik} G_i + \sum_{i=1}^{N_s} \gamma''_{ik} S_{o_i} \quad (2.13)$$

G_i είναι το στοιχείο i που βρίσκεται στην αέρια φάση, S_{o_i} το στοιχείο i που βρίσκεται στην στερεή φάση, N_g το πλήθος των αέριων χημικών συστατικών, N_s το πλήθος των

στερεών χημικών συστατικών, γ'_{ik} ο στοιχειομετρικός συντελεστής του αντιδρώντος i στην αντίδραση k , γ''_{ik} ο στοιχειομετρικός συντελεστής του προϊόντος i στην αντίδραση k και r_k ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης k . Τα αθροίσματα στους όρους της παραπάνω εξίσωσης αναφέρονται στα συστατικά του χημικού συστήματος. Στην πράξη, μόνο τα συστατικά που συμμετέχουν ως αντιδρώντα ή προϊόντα, έχουν μη-μηδενικό στοιχειομετρικό συντελεστή, ενώ τα υπόλοιπα παραλείπονται.

Ο ρυθμός για μία στοιχειώδη αντίδραση στην αέρια φάση, έστω k , υπολογίζεται από τον τροποποιημένο νόμο Arrhenius,

$$r_k = A_k T^b e^{-\frac{E_k}{RT}} f(C_1, \dots, C_{N_g}) \quad (2.14)$$

που A_k είναι προ-εκθετικός συντελεστής της αντίδρασης k , b ο εκθέτης της θερμοκρασίας της αντίδρασης k , E_k η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης k , R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, C η μοριακή συγκέντρωση των αντιδρώντων και f συνάρτηση που εκφράζει την εξάρτηση του ρυθμού από τις συγκεντρώσεις των συστατικών. Οπότε, ο καθαρός μοριακός ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του χημικού συστατικού i στην αέρια φάση δίνεται από τη σχέση,

$$r_k^s = \sum_{k=1}^K (\gamma''_{ik} - \gamma'_{ik}) r_k, \quad i=1, \dots, N_g \quad (2.15)$$

Το αριστερό μέρος της Εξ. (2.15) εμφανίζεται στον τρίτο όρο του δεξιού μέλους της εξίσωσης διατήρησης των χημικών συστατικών [βλ. Εξ. (2.4)] και της εξίσωση διατήρησης της ενέργειας [βλ. Εξ. (2.4)]

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των χημικών συστατικών στο δισκίο, θεωρείται ότι σε μία επιφανειακή αντίδραση η ροή μάζας κάθε αερίου χημικού συστατικού εξισώνεται με το ρυθμό παραγωγής ή κατανάλωσής του (Deen 1998),

$$\rho_{wall} D_i \mathbf{n} \cdot \nabla \omega_{i,wall} = M_i \sum_{k=1}^{N_s} r_k^s, \quad i=1, \dots, N_g \quad (2.16)$$

όπου ρ_{wall} είναι η πυκνότητα στο δισκίο, D_i ο συντελεστής διάχυσης του χημικού συστατικού i , $\omega_{i,wall}$ το κλάσμα μάζας του χημικού συστατικού i στο υπόστρωμα, \mathbf{n} το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στο επίπεδο του δισκίου και N_s ο συνολικός αριθμός των

επιφανειακών αντιδράσεων στις οποίες μετέχει το χημικό συστατικό i και r_k^s ο καθαρός ρυθμός αντίδρασης και δίνεται από τη σχέση,

$$r_k^s = \sum_{k=1}^K (\gamma_{ik}'' - \gamma_{ik}') r_s, \quad i = 1, \dots, N_s \quad (2.17)$$

με το r_s να υπακούει στο νόμο Arrhenius (βλ. Εξ. 2.14) και τις μοριακές συγκεντρώσεις να υπολογίζονται στην επιφάνεια του δισκίου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο Fluent δεν χρησιμοποιεί αποκλειστικά τις Εξ. (2.15) και (2.17) για τον υπολογισμό των ρυθμών των επιφανειακών αντιδράσεων. Ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να εισάγει οποιαδήποτε έκφραση ρυθμού αντίδρασης μέσω συναρτήσεων ορισμένων από το χρήστη και συγκεκριμένων μακρο- εντολών.

2.2 Πρότυπο μικρο-κλίμακας

Το πρότυπο της μικρο-κλίμακας αποτελείται από τη σύζευξη ενός συνεχούς βαλλιστικού πρότυπου για τον υπολογισμό των τοπικών ροών μέσα στις δομές, ενός πρότυπου επιφανειακής χημείας και ενός αλγόριθμου εξέλιξης της τοπογραφίας. Συνδυάζοντας το βαλλιστικό με το επιφανειακό μοντέλο, υπολογίζεται ο τοπικός ρυθμός απόθεσης στο εσωτερικό των δομών και στη συνέχεια τροφοδοτείται στον αλγόριθμο εξέλιξης της τοπογραφίας. Οι υπολογισμοί στη μικρο-κλίμακα γίνονται από κώδικα που αναπτύχθηκε σε γλώσσα C/C++ και είχε δημιουργηθεί για τον υπολογισμό της εξέλιξης της τοπογραφίας σε προβλήματα εγχάραξης (Kokkoris et al. 2004, Phietch 2012.). Ο ανωτέρω κώδικας προσαρμόστηκε για την επίλυση προβλημάτων απόθεσης.

2.2.1 Βαλλιστικό πρότυπο και υπολογισμός της τοπικής ροής

Για τον υπολογισμό του τοπικού ρυθμού αντίδρασης μέσα στις δομές χρειάζονται οι τοπικές ροές των χημικών συστατικών. Οι ροές αυτές υπολογίζονται επιλύοντας τη μη-γραμμική ολοκληρωτική εξίσωση (Kokkoris et al. 2006),

$$\Gamma_i(\mathbf{x}) = \Gamma_{i,direct}(\mathbf{x}) + \iint_A \left\{ 1 - S_i \left[\Gamma_1(\mathbf{x}'), \Gamma_2(\mathbf{x}'), \dots, \Gamma_{N_c}(\mathbf{x}') \right] \right\} Q_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \Gamma_i(\mathbf{x}') dA' \quad (2.18)$$

με $i = 1, \dots, N$, όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των συστατικών, $\Gamma_i(\mathbf{x})$ είναι η τοπική ροή των χημικών συστατικών i μέσα στα αυλάκια και S_i ο “ενεργός”

συντελεστής προσκόλλησης του συστατικού i που είναι θετικός αν συμβαίνει καθαρή κατανάλωση του i στην επιφάνεια και αρνητικός αν συμβαίνει καθαρή παραγωγή του i στην επιφάνεια. $\Gamma_{i,direct}(\mathbf{x})$ είναι η απευθείας ροή των συστατικών σε μία στοιχειώδη επιφάνεια στη θέση \mathbf{x} από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα. Στον υπολογισμό του $\Gamma_{i,direct}(\mathbf{x})$ υπεισέρχεται η σκίαση της ροής [Σχ. 2.1(α)], η οποία εξαρτάται από α) τη στερεά γωνία $\Omega(\mathbf{x})$, μέσα από την οποία η επιφάνεια είναι ορατή από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα, β) τον προσανατολισμό της επιφάνειας, που ορίζεται από το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στο \mathbf{x} , $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ και γ) την κατανομή της ροής των συστατικών στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα και πάνω από τη μορφοποιημένη επιφάνεια και υπολογίζεται από τη σχέση (Cale & Mahadev 1996),

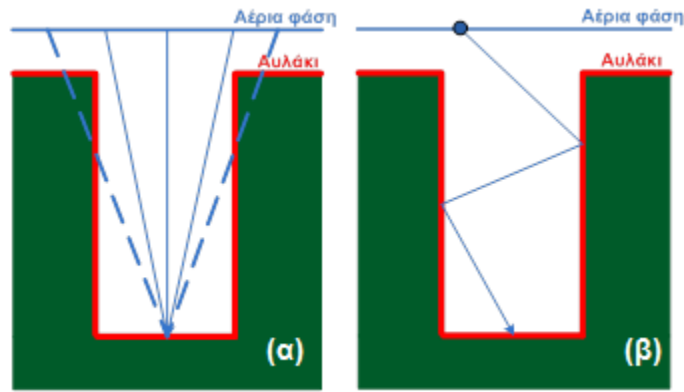
$$\Gamma_{i,direct} = \int_{\Omega(\mathbf{x})} \mathbf{\Gamma}_{i,bulk}(\mathbf{x}, \omega) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) d\omega \quad (2.19)$$

Για τρι-διάστατη δομή (π.χ τρι-διάστατα αυλάκια) η παραπάνω εξίσωση γράφεται

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,direct} = & n_x \iint_{\Omega(x)} \Gamma_{i,x,bulk}(\theta, \varphi) \sin^2 \theta \cos \varphi d\theta d\varphi + \\ & + n_y \iint_{\Omega(x)} \Gamma_{i,y,bulk}(\theta, \varphi) \sin^2 \theta \sin \varphi d\theta d\varphi + \\ & + n_z \iint_{\Omega(x)} \Gamma_{i,z,bulk}(\theta, \varphi) \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi \end{aligned} \quad (2.20)$$

όπου $d\omega$ είναι το στοιχείο της στερεάς γωνίας, θ και φ είναι η πολική και αζιμουθιακή συντεταγμένη που ορίζουν όλες τις πιθανές κατευθύνσεις στο \mathbf{x} και n_x , n_y , και n_z είναι οι συνιστώσες του κάθετου μοναδιαίου διανύσματος. Το πρόβλημα υπολογισμού της στερεάς γωνίας εκφυλίζεται στην ανεύρεση των ορίων της ολοκλήρωσης των μεταβλητών θ και φ της Εξ. (2.20). Ο υπολογισμός της στερεάς γωνίας απλοποιείται (Abraham-Shrauner & Chen 1996, Abraham-Shrauner 2001, Kokkoris et al. 2006) στην περίπτωση που η τομή των αυλακίων δεν αλλάζει κατά τη διεύθυνση μίας διάστασης και το μήκος τους σε αυτή τη διάσταση είναι πολύ μεγαλύτερο από τις άλλες. Έτσι μπορούν να θεωρηθούν δομές απείρου μήκους.

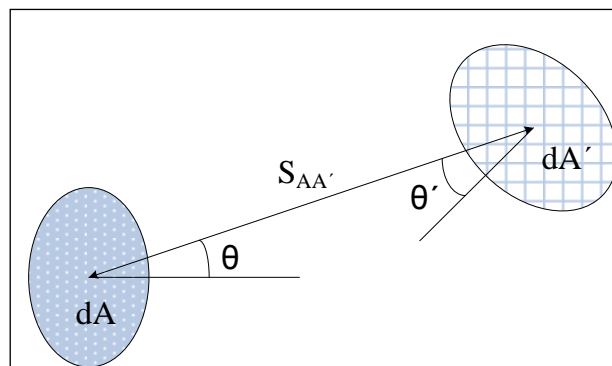
Το ολοκλήρωμα στα δεξιά της Εξ. (2.18) είναι ο όρος που υπολογίζει το μηχανισμό επανεκπομπής [Σχ. 2.1(β)] των συστατικών. Το $Q_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ στην Εξ. (2.18) είναι η “διαφορική πιθανότητα μετάδοσης” (Cale & Mahadev 1996, Kokkoris et al. 2006) (*differential transmission probability*) που ενσωματώνει τις επανεκπομπές του χημικού συστατικού i και στην γενική περίπτωση δύο διαφορικών περιοχών dA and dA' ισούται με



Σχήμα 2.1 (α) Σκίαση και (β) Επανεκπομπή της ροής

$$Q_{AA'} = \frac{\kappa_{AA'} \cos(\theta) \cos(\theta')}{\pi S_{AA'}^2} \quad (2.21)$$

με $\kappa_{AA'}$ συμβολίζεται ο παράγοντας ορατότητας - που είναι μονάδα, αν οι επιφάνειες dA and dA' μπορούν να ανταλλάξουν σωματίδια (μόρια, άτομα ή ιόντα) απευθείας, και μηδέν, αν η αμοιβαία εικόνα τους παρεμποδίζεται - και $S_{AA'}$ η απόσταση μεταξύ των δύο περιοχών. Οι γεωμετρικές παράμετροι της Εξ. (2.21) φαίνονται στο Σχ. 2.2 Πρέπει να σημειωθεί ότι το ολοκλήρωμα της Εξ. (2.18) υπολογίζει τις ροές που εκπέμπονται από μία διαφορική περιοχή dA' σε μια διαφορική περιοχή dA . Επιπλέον, ο υπολογισμός της στερεάς γωνίας μπορεί να απλοποιηθεί (Abraham-Shrauner 2001, Kokkoris et al. 2004) σε περιπτώσεις δομών με ειδικά χαρακτηριστικά (αυλάκια απείρου μήκους ή αξονοσυμμετρικές οπές). Για τέτοιους τύπους δομών το επιφανειακό ολοκλήρωμα της Εξ. (2.20) ανάγεται (Cale et al. 1991, Kokkoris et al. 2004; Singh et al. 1992) σε επικαμπύλιο ολοκλήρωμα.



Σχήμα 2.2 Γεωμετρία για τη «βαλλιστική» μεταφορά σωματιδίων (άτομα, μόρια, ιόντα) μεταξύ στοιχειώδους επιφανειακής πηγής (dA') και δέκτη (dA).

2.2.2 Πρότυπο επιφανειακής χημείας

Το πρότυπο επιφανειακής χημείας περιγράφει τις επιφανειακές διεργασίες και ουσιαστικά ποσοτικοποιεί την επίδραση των τοπικών μερικών πιέσεων (ή συγκεντρώσεων ή ροών) στον τοπικό ρυθμό απόθεσης. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των τοπικών συντελεστών προσκόλλησης των χημικών συστατικών. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σχέσεις θεωρώντας ότι η απόθεση είναι αποτέλεσμα μίας επιφανειακής αντίδρασης.

Η γενική μορφή επιφανειακής αντίδρασης, σε συνάρτηση της μερικής πίεσης, δίνεται από,

$$r^s = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(P_1, P_2, \dots, P_N) \quad (2.22)$$

όπου το r^s είναι ο ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης, k_0 είναι ο προ-εκθετικός παράγοντας, E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και $f(P_1, P_2, \dots, P_N)$ η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη μερική πίεση των συστατικών. Ο S_i μέσα σε μια δομή εξαρτάται από τον τοπικό ρυθμό αντίδρασης και την τοπική ροή σύμφωνα με τη σχέση,

$$S_i = \frac{\gamma_i r^s}{\Gamma_i} \quad (2.23)$$

όπου γ_i είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής των στοιχείων i της επιφανειακής αντίδρασης, r^s ο ρυθμός αντίδρασης στην επιφάνεια και Γ_i είναι η τοπική ροή των συστατικών i . Σύμφωνα με την κινητική θεωρία των ιδανικών αερίων, η σχέση της μερικής πίεσης του συστατικού i και της ροή του συστατικού i είναι,

$$P_i = \frac{4\Gamma_i}{u_{mean}} k_B T \quad (2.24)$$

όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann και u_{mean} (Atkins 1999) η μέση ταχύτητα του χημικού συστατικού i . Με τη χρήση της Εξ. (2.24) ο ρυθμός αντίδρασης μπορεί να είναι εκφραστεί μέσω της ροή των συστατικών και η ολοκληρωτική εξίσωση, Εξ. (2.18), γράφεται,

$$\Gamma_i(\mathbf{x}) = \Gamma_{i,direct}(\mathbf{x}) + \iint_A \left[1 - \frac{\gamma_i k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) g(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_N)}{\Gamma_i} \right] Q_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \Gamma_i(\mathbf{x}') dA' \quad (2.25)$$

Η παραπάνω μη γραμμική ολοκληρωτική εξίσωση επιλύεται με επαναληπτική διαδικασία (Kokkoris et al. 2004). Μετά τον υπολογισμό των τοπικών ροών, το μοντέλο επιφανειακής χημείας χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των τοπικών ρυθμών επιφανειακής αντίδρασης [Εξ. (2.22)]. Οι τοπικές ταχύτητες απόθεσης υπολογίζονται πολλαπλασιάζοντας τους τοπικούς ρυθμούς αντίδρασης με το λόγο $\gamma_i M_i / \rho_{film}^s$ (όπου το i αναφέρεται στο αποτιθέμενο στοιχείο και το ρ_{film}^s είναι η πυκνότητα του αποτιθέμενου υμενίου) και στη συνέχεια τροφοδοτούνται στον αλγόριθμο εξέλιξης της τοπογραφίας.

2.2.3 Αλγόριθμος εξέλιξης της τοπογραφίας

Για την εξέλιξη της τοπογραφίας του αναπτυσσόμενου υμενίου στο εσωτερικό των δομών χρησιμοποιείται η μέθοδος των ισοϋψών. Η κεντρική μαθηματική ιδέα της μεθόδου (Sethian 1999; Osher & Fedkiw 2003) βασίζεται στο ότι το κινούμενο σύνορο ενσωματώνεται στην ισοϋψή συνάρτηση φ και αντιπροσωπεύει μία συγκεκριμένη ισοϋψή της φ . Η βασική εξίσωση της μεθόδου εύρεσης ισοϋψών, που περιγράφει την εξέλιξη του μετώπου, είναι το πρόβλημα αρχικών τιμών,

$$\varphi_t + F |\nabla \varphi| = 0, \quad \varphi(\mathbf{x}, t=0) = q(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in \Omega \quad (2.26)$$

όπου $q(\mathbf{x})$ είναι οι αρχικές συνθήκες και F στο \mathbf{x} είναι η συνιστώσα της ταχύτητας στην κατεύθυνση κάθετα στην ισοϋψή φ που διέρχεται από το \mathbf{x} . Η επίλυση της Εξ. (2.26) απαιτεί τις αρχικές συνθήκες και την ταχύτητα F . Έτσι, η εφαρμογή της μεθόδου εύρεσης ισοϋψών συνεπάγεται, εκτός από τη λύση της Εξ. (2.26), τις ακόλουθες υπολογιστικές λειτουργίες (Kokkoris et al. 2004),

(α) Υπολογισμός της αρχικής συνάρτησης ισοϋψούς $\varphi(\mathbf{x}, t)$. Η ενσωμάτωση του αρχικού συνόρου στην ισοϋψή συνάρτηση απαιτεί τη λύση του μη γραμμικού προβλήματος συνοριακών τιμών,

$$|\nabla\varphi(\mathbf{x}, t = 0)| = 1, \text{ όπου } \varphi(\mathbf{x}, t = 0) = 0 \quad (2.27)$$

στο κινούμενο σύνορο

Η Εξ. (2.27), γνωστή ως *Eikonal*, επιλύεται με τη μέθοδο ταχέως προελαύνοντος μετώπου (*fast marching method*), (Sethian 1999).

(β) Υπολογισμός της ταχύτητας F_{mb} στο κινούμενο σύνορο, δηλαδή, στην ισοϋψή που η φ είναι μηδέν. Είναι το στάδιο στο οποίο η φυσική πληροφορία τροφοδοτείται στη μέθοδο των ισοϋψών: Η ταχύτητα στο σύνορο είναι η τοπική ταχύτητα απόθεσης, και υπολογίζεται από τις τοπικές ροές των συστατικών και τον ρυθμό αντίδρασης στην επιφάνεια. Οι τοπικές ροές των συστατικών υπολογίζονται από τη λύση του συστήματος των ολοκληρωτικών εξισώσεων.

(γ) Υπολογισμός της ταχύτητας F της Εξ. (2.26) από την προβολή της ταχύτητας F_{mb} σε όλο το υπολογιστικό πεδίο (μακριά από το σύνορο). Η F πρέπει να έχει καθορισμένες τιμές σε όλο το πεδίο, ακόμη και αν έχει φυσικό νόημα μόνο στο κινούμενο σύνορο, που είναι το μέτωπο του αυξανόμενου υμενίου μέσα στα αυλάκια. Η ταχύτητα F υπολογίζεται από την επίλυση του προβλήματος συνοριακών τιμών,

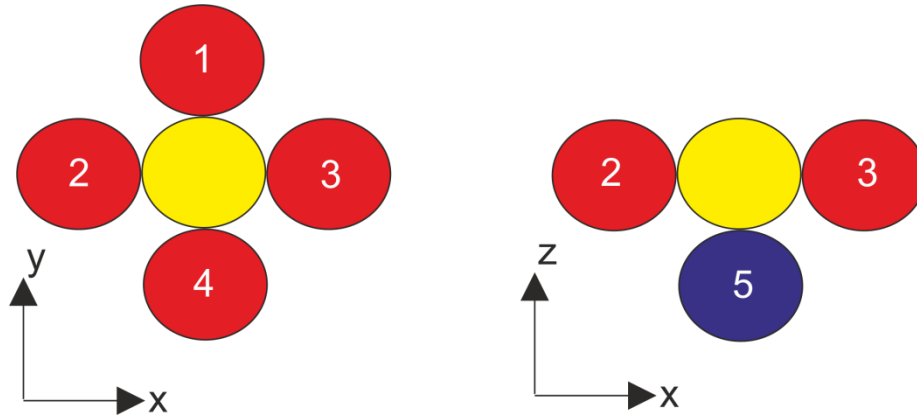
$$\nabla\varphi \cdot \nabla F = 0, \quad F = F_{mb} \text{ στο κινούμενο σύνορο} \quad (2.28)$$

Η Εξ. (2.28) επιλύεται με τη μέθοδο ταχέως προελαύνοντος μετώπου (Sethian & Adalsteinsson 1997).

(δ) Λύση της κεντρικής εξίσωσης της μεθόδου εύρεσης ισοϋψών Εξ. (2.26). Ένα αριθμητικό σχήμα διπλής ακρίβειας στο χώρο και πρώτης τάξεως στο χρόνο (Adalsteinsson & Sethian 1999) χρησιμοποιείται για την επίλυση της Εξ. (2.26).

(ε) Υπολογισμός της ισοϋψούς μηδέν (π.χ., το κινούμενο σύνορο). Αποτελεί την αντίστροφη διεργασία του βήματος (α) και παράγει το νέο σύνορο.

Οι υπολογισμοί του βήματος (β) μέχρι το (ε) επαναλαμβάνονται σε κάθε χρονικό βήμα.



Σχήμα 2.3 Οι n πρώτοι γείτονες. Ο κίτρινος κύκλος είναι σωματίδιο προσρροφημένο πάνω στην επιφάνεια. Οι κόκκινοι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις θέσεις στις οποίες μπορούν να προσρροφηθούν σωματίδια στο ίδιο επίπεδο με το κίτρινο. Ο μπλε κύκλος είναι σωματίδιο ένα επίπεδο κάτω από το κίτρινο. Η αρίθμηση των γειτόνων είναι τυχαία. Ο μέγιστος αριθμός γειτόνων που μπορεί να έχει ένα σωματίδιο είναι 5 (όλες οι θέσεις κατειλημμένες) και ο ελάχιστος 1 (το σωματίδιο ένα επίπεδο κάτω από αυτό – μπλε κύκλος).

2.3 Πρότυπο νανο-κλίμακας

Το πρότυπο της νανο-κλίμακας είναι στοχαστικό και βασίζεται σε πρότυπο τύπου kinetic Monte Carlo (KMC). Οι υπολογισμοί στη νανο-κλίμακα γίνονται από κώδικα που αναπτύχθηκε σε γλώσσα C/C++ και διαχειρίζεται τριών ειδών γεγονότα (*events*): ρόφηση, εκρόφηση και επιφανειακή διάχυση σωματιδίων.

2.3.1 Στοχαστικό πρότυπο τύπου kinetic Monte Carlo (KMC)

Για την περιγραφή των επιφανειακών διεργασιών κατά την απόθεση σε αρχικά επίπεδη επιφάνεια αναπτύσσεται ψευδο-3D στοχαστικό πρότυπο KMC πάνω σε ορθογώνιο πλέγμα. Εφαρμόζεται η προσέγγιση “στερεού σε στερεό” (*solid-on-solid approximation*). Τα γεγονότα προτυποποιούνται ως διεργασίες Markov (Gilks et al. 1996, Bernd 2004) μέσω πιθανοτήτων μετάβασης από το ένα συμβάν στο άλλο ανά μονάδα χρόνου. Ο ρυθμός (ή συχνότητα) προσρόφησης, δηλαδή η πιθανότητα ενός σωματιδίου να κολλήσει στην επιφάνεια του δισκίου, έπειτα από σύγκρουση με αυτή, ανά μονάδα χρόνου και για ιδανικά αέρια δίνεται από την κινητική θεωρία (Lam & Vlachos 2001),

$$R_a = \frac{s_0 P}{C_{tot} \sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.29)$$

όπου R_a είναι ο ρυθμός προσρόφησης, s_0 ο συντελεστής προσκόλλησης, P η μερική πίεση του αερίου, C_{tot} η συγκέντρωση των κενών θέσεων της επιφάνειας στην οποία μπορούν να ροφηθούν άτομα, m είναι η μάζα του σωματιδίου, k_B η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία στην επιφάνεια του δισκίου.

Ο ρυθμός (ή συχνότητα) εκρόφησης εξαρτάται από την τοπική ενέργεια ενεργοποίησης. Για τους υπολογισμούς μας θεωρούμε ότι αλληλεπιδρούν μόνο οι άμεσοι, ή διαφορετικά πρώτοι, γείτονες (*first-nearest neighbor interaction*) (Gilmer & Bennema 1972), Σχ. 2.3. Ο ρυθμός εκρόφησης δίνεται από τη σχέση,

$$R_d(n) = v_0 \exp\left(-\frac{nE}{k_B T}\right), \quad n = 1, 2, 3, 4, 5 \quad (2.30)$$

E είναι η ενέργεια δεσμού, v_0 είναι ο ρυθμός εκρόφησης όταν $E = 0$ και n οι πρώτοι γείτονες.

Ο ρυθμός (ή συχνότητα) διάχυσης στην επιφάνεια είναι,

$$R_m(n) = -v_0 \exp\left(\frac{E - E_m}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{nE}{k_B T}\right), \quad n = 1, 2, 3, 4, 5 \quad (2.31)$$

όπου v_0 είναι η συχνότητα διάχυσης όταν $E = E_m = 0$. E_m είναι το κατώφλι ενέργειας για τη μετανάστευση ενός σωματιδίου σε γειτονική θέση σε επίπεδη επιφάνεια.

Το χρονικό βήμα της μεθόδου δίνεται από τη σχέση,

$$\Delta t = -\frac{\ln(\zeta)}{R_{tot}} \quad (2.32)$$

όπου ζ είναι τυχαία τιμή στο διάστημα (0,1) και R_{tot} ο συνολικός ρυθμός των διεργασιών που δίνεται από τη σχέση,

$$R_{tot} = R_a N_T + v_0 \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_m}{k_B T}\right) \right] \sum_{n=1}^5 N_n \exp\left(-\frac{nE}{k_B T}\right) \quad (2.33)$$

όπου N_T είναι το πλήθος των ενεργών σωματιδίων στην επιφάνεια και N_n το πλήθος των σωματιδίων με n πρώτους γείτονες.

Η επιφάνεια που πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί KMC είναι αρχικά επίπεδη ή παρουσιάζει σκαλοπάτια (*steps*) και πρέπει να ανανεώνεται έπειτα από

κάθε γεγονός προσρόφησης, εκρόφησης ή επιφανειακής διάχυσης. Η ανανέωση αυτή είναι υπολογιστικά χρονοβόρα. Για την επιτάχυνση των υπολογισμών η ανανέωση πραγματοποιείται “τοπικά” – γύρω από τους πρώτους γείτονες του σωματιδίου. Για την πραγματοποίηση των υπολογισμών χρησιμοποιούνται περιοδικές συνοριακές συνθήκες, δηλαδή εάν ένα σωματίδιο “βγει” εκτός υπολογιστικού πεδίου από τη μία πλευρά του πλέγματος τότε αυτό επιστρέφει εντός του χωρίου από την απέναντι πλευρά. Τα επιφανειακά σωματίδια ομαδοποιούνται σε κλάσεις (*class*) σύμφωνα με τον αριθμό των πρώτων γειτόνων τους. Οι πιθανότητες υπολογίζονται *a priori* και κάθε δοκιμή KMC είναι επιτυχής. Έπειτα από κάθε γεγονός η εξέλιξη στο χρόνο πραγματοποιείται με συνεχή τρόπο σύμφωνα με τη διάρκεια του κάθε γεγονότος.

Ο αλγόριθμος του προτύπου KMC που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν έργο ξεκινάει επιλέγοντας έναν τυχαίο αριθμό (βλ. Σχ. 2.4). Σύμφωνα με το μέγεθός του επιλέγεται ένα γεγονός από μία κλάση. Στη συνέχεια επιλέγεται τυχαία ένα άτομο από την κλάση και “εκτελείται” το γεγονός. Μετά από κάθε γεγονός οι κλάσεις των γειτόνων ανανεώνονται και επαναυπολογίζονται οι πιθανότητες.



Σχήμα 2.4 Επιλογή γεγονότος και κλάσης.

2.3.2 Επαλήθευση του προτύπου KMC

Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για να επιβεβαιωθεί η ορθή λειτουργία του κώδικα KMC και η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που παράγει. Η επαλήθευση των αποτελεσμάτων του KMC πραγματοποιήθηκε με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας των Lam & Vlachos (2001). Για τις ανάγκες της επαλήθευσης, η θερμοκρασία, T , κυμαίνεται από 500 έως 1100 K. Οι υπόλοιπες αναγκαίες τιμές παραμέτρων για την πραγματοποίηση των υπολογισμών συγκεντρώνονται στον Πίνακα 2.1 και παρουσιάζονται με λεπτομέρεια στην εργασία των Lam και Vlachos (2001). Στα Σχ. 2.5 και 2.6 φαίνονται ενδεικτικά αποτελέσματα για τον ρυθμό απόθεσης, την τραχύτητα του αναπτυσσόμενου υμενίου και την κάλυψη των κλάσεων, $\langle \theta \rangle$, συναρτήσει της αδιάστατης θερμοκρασίας, $k_B T / E$, από τον κώδικα που αναπτύξαμε και τα αποτελέσματα των Lam & Vlachos (2001).

Πίνακας 2.1. Τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων του κώδικα KMC

s₀	P	M_r	C_{tot}	v₀	E	y	Πλέγμα
[-]	[Pa]	[kg mol ⁻¹]	[site m ⁻²]	[s ⁻¹]	[kcal mol ⁻¹]	[-]	
0.1	101325	32·10 ⁻³	10 ¹⁹	10 ¹³	17	2·10 ⁻⁴	160x120

Ο ρυθμός απόθεσης υπολογίζεται ως,

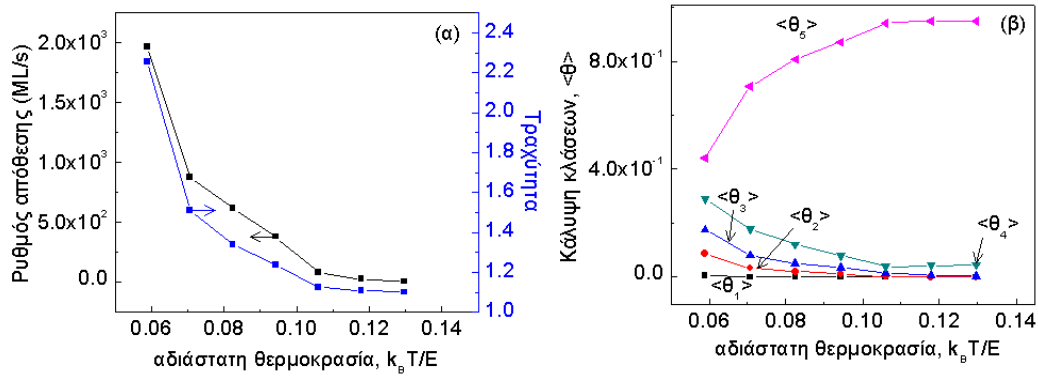
$$\text{Ρυθμός απόθεσης: ρυθμός προσρόφησης / ρυθμός εκρόφησης} \quad (2.34)$$

και η τραχύτητα ως (Raimondeau & Vlachos 2000),

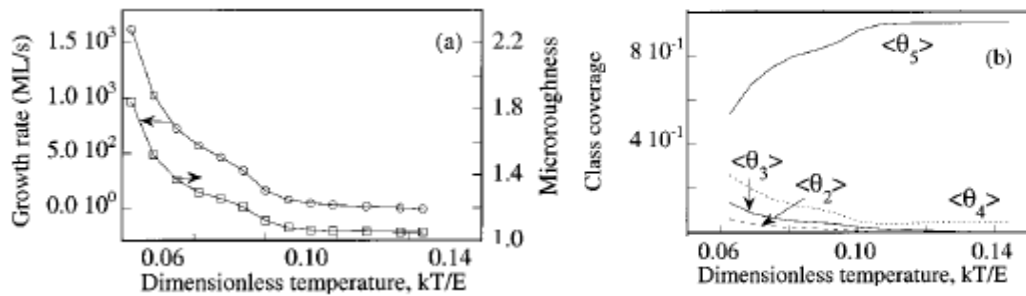
$$\text{τραχύτητα} : 1 + \frac{\sum_{i,j=1}^{N_s} (|h_{i+1,j} - h_{i,j}| + |h_{i-1,j} - h_{i,j}| + |h_{i,j+1} - h_{i,j}| + |h_{i,j-1} - h_{i,j}|)}{2 \cdot N_x \cdot N_y} \quad (2.35)$$

όπου $N_s = N_x \cdot N_y$ είναι το μέγεθος του πλέγματος ($N_x = 160$ και $N_y = 120$) που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς (βλ. Πίνακα 2.1) και $h_{i,j}$ το ύψος (πάχος) του υμενίου στο κελί i,j .

Οι ρυθμοί προσρόφησης και εκρόφησης της Εξ. (2.34) υπολογίζονται με τη μέθοδο αρίθμησης γεγονότων (*event-counting method*) (Lam & Vlachos 2001), π.χ. για τον υπολογισμό του ρυθμού προσρόφησης μετρώνονται τα γεγονότα που οδήγησαν σε προσρόφηση υλικού στην επιφάνεια και η τιμή τους διαιρείται με τον χρόνο στον οποίο αυτά πραγματοποιήθηκαν. Η κάλυψη κλάσεων που φαίνεται στα Σχ. 2.5(β) και 2.6(β) δείχνει τον αριθμό των ατόμων τα οποία βρίσκονται στην ίδια κλάση. Όπως φαίνεται και από τα Σχ. 2.5 και 2.6 υπάρχει εξαιρετική συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων που παράγει ο κώδικας KMC με των Lam & Vlachos (2001).

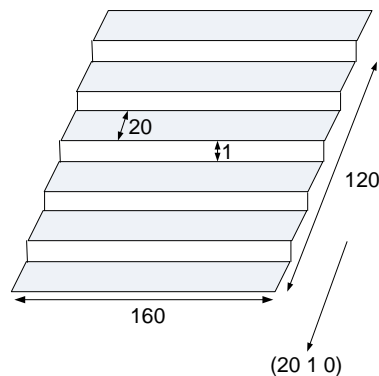


Σχήμα 2.5 Αποτελέσματα από τον παρόν κώδικα KMC για (α) τον ρυθμό απόθεσης και την τραχύτητα και (β) την κάλυψη κλάσεων (Class coverage).



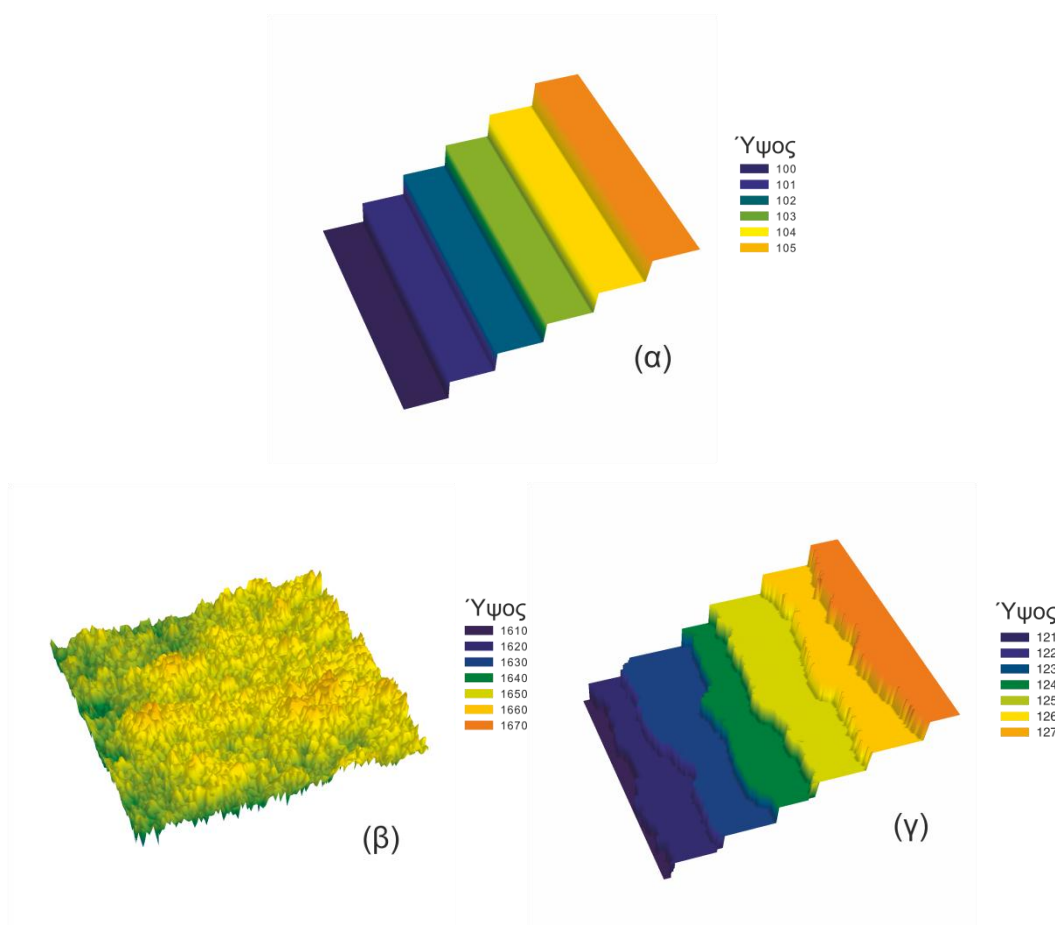
Σχήμα 2.6 Αποτελέσματα από την εργασία των Lam και Vlachos (2001) για (α) τον ρυθμό απόθεσης (growth rate) και την τραχύτητα (microroughness) και (β) την κάλυψη κλάσεων (class coverage).

Επιπλέον, στο Σχ. 2.7 φαίνεται η αρχική επιφάνεια ($t = 0$ s) που πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί. Πρόκειται για μία επιφάνεια με σκαλοπάτια (20 1 0). Στα Σχ. 2.8(β) και (γ) φαίνεται το ύψος του αναπτυσσόμενου υμενίου μετά



Σχήμα 2.7 Σχηματική αναπαράσταση της επιφάνειας (20 1 0) με 6 σκαλοπάτια και πλέγμα 160x120.

από 0.05 s απόθεσης για $T = 500\text{ K}$ και $T = 1100\text{ K}$, αντίστοιχα. Στην περίπτωση της χαμηλής θερμοκρασίας ο ρυθμός προσρόφησης των σωματιδίων υπερτερεί έναντι του ρυθμού εκρόφησης με αποτέλεσμα τα σκαλοπάτια της αρχικής επιφάνειας να καταστρέφονται και να δημιουργείται μία πολύ τραχιά επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή η απόθεση χαρακτηρίζεται ως “πυρήνωση” (*nucleation*). Αντιθέτως, στην περίπτωση της υψηλής θερμοκρασίας οι ρυθμοί είναι περίπου ίσοι. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διατήρηση των σκαλοπατιών και την ομοιόμορφη ανάπτυξή τους.



Σχήμα 2.8 (α) Αρχική επιφάνεια, $t = 0\text{ s}$, (β) Πυρήνωση (*nucleation*), $T_w = 500\text{ K}$, $t = 0.05\text{ s}$ και (γ) απόθεση ανά “σκαλοπάτια” (*step growth*), $T = 1100\text{ K}$, $t = 0.05\text{ s}$.

Στην περίπτωση αυτή η απόθεση χαρακτηρίζεται ως “ανάπτυξη κατά σκαλοπάτια” (*step growth*). Τα αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των Lam και Vlachos (2001) οι οποίοι παρατηρούν ότι στην περιοχή των 500 K , όντως έχουμε πυρήνωση ενώ για 1100 K ανάπτυξη κατά σκαλοπάτια.

3. Σύζευξη και σύνδεση των πολλαπλών κλιμάκων

Περίληψη

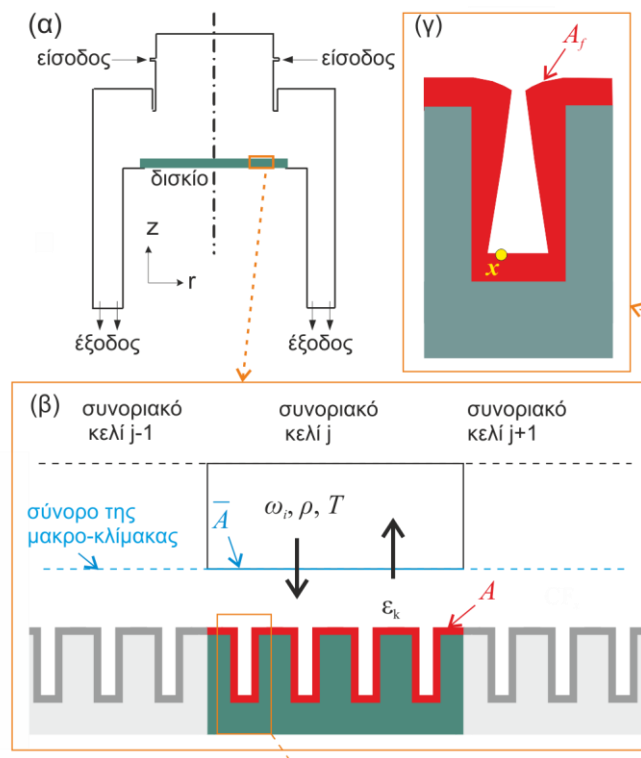
Στο πρώτο μέρος του κεφαλαίου παρουσιάζεται η σύζευξη της μακρο-κλίμακας του κύριου όγκου του αντιδραστήρα με τη μικρο-κλίμακα προσχεδιασμένης τοπογραφίας στην επιφάνεια του δισκίου. Η προσχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία αποτελείται από δομές τετραγωνικής διατομής (αυλάκια). Η μέθοδος εφαρμόζεται σε διεργασία ΧΑΑ βολφραμίου (W) και πυριτίου (Si). Στο δεύτερο μέρος αναλύεται η σύνδεση της μακρο-κλίμακας του κύριου όγκου του αντιδραστήρα με τη νανο-μορφολογία αναπτυσσόμενου υμενίου σε αρχικά επίπεδη επιφάνεια. Στη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιείται ο όρος σύνδεση αντί για σύζευξη καθώς η επικοινωνία μεταξύ των δύο κλιμάκων είναι μονόδρομη, δηλαδή υπολογιστική πληροφορία μεταφέρεται μόνο από τη μακρο- προς τη νανο-κλίμακα. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε διεργασία ΧΑΑ πυριτίου (Si).

3.1 Μεθοδολογία σύζευξης μακρο-κλίμακας με τη μικρο-κλίμακα προσχεδιασμένης τοπογραφίας

Μελετάται η αμφίδρομη σύζευξη της φυσικής των διαφόρων χωρικών κλιμάκων που υπεισέρχονται σε διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ), από τη μακρο-κλίμακα, τάξης δεκάδων cm, που χαρακτηρίζει τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα μέχρι τη μικρο-κλίμακα, τάξης μm ή κλάσματος του μm, στην περιοχή του δισκίου. Η απόθεση πραγματοποιείται σε κατακόρυφο αντιδραστήρα χαμηλής πίεσης και σκοπός είναι η διερεύνηση της αμφίδρομης επίδρασης μεταξύ των δύο κλιμάκων. Στη μακρο-κλίμακα, οι εξισώσεις διατήρησης της ορμής, της μάζας, της ενέργειας και των χημικών συστατικών επιλύονται με χρήση του λογισμικού υπολογιστικής ρευστοδυναμικής Fluent. Στη μικρο-κλίμακα, μέσω σύζευξης της κινητικής της απόθεσης με βαλλιστικό πρότυπο υπολογισμού των τοπικών ροών των συστατικών, υπολογίζονται οι τοπικοί ρυθμοί απόθεσης στο εσωτερικό των αυλακιών και στη συνέχεια η εξέλιξη του μετώπου απόθεσης με τη μέθοδο ισοϋψών. Η γέφυρα σύζευξης της μικρο- με τη μακρο-κλίμακα είναι η συνοριακή συνθήκη στις εξισώσεις διατήρησης των συστατικών που επιβάλλεται στο δισκίο. Η κινητική απόθεσης “διορθώνεται” ώστε να λάβει υπόψη την κατανάλωση των συστατικών στη μικρο-τοπογραφία του δισκίου χωρίς να εισάγεται η μικρο-τοπογραφία στο σύνορο του υπολογιστικού χωρίου μελέτης της μακρο-κλίμακας. Η σύζευξη εφαρμόζεται σε διεργασία απόθεσης υμενίου W και Si σε δισκίο με προσχηματισμένη τοπογραφία αυλακιών με διαστάσεις μm.

3.1.1 Η μεθοδολογία σύζευξης

Για να επιτευχθεί η σύζευξη των φυσικών φαινομένων στις δύο κλίμακες, η συνοριακή συνθήκη επίλυσης της εξίσωσης των χημικών συστατικών [Εξ. (2.16)], συγκεκριμένα ο ρυθμός κατανάλωσης κάθε χημικού συστατικού i στο δισκίο, τροποποιείται ώστε να λάβει υπόψη την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο, χωρίς να είναι “ορατή” από τη μακρο-κλίμακα. Η σύζευξη επιτυγχάνεται μέσω επαναληπτικής διαδικασίας (Cheimarios et al. 2010, Cheimarios et al. 2012b). Η μεθοδολογία για τη σύζευξη των δύο κλιμάκων, της μακρο-κλίμακας του κύριου όγκου του αντιδραστήρα ΧΑΑ με τη μικρο-κλίμακα της προσχεδιασμένης τοπογραφίας, παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχ. 3.1 και ως διάγραμμα ροής στο Σχ. 3.2.



Σχήμα 3.1 Σχηματική περιγραφή της μεθοδολογίας σύζευξης: (α) ο αντιδραστήρας (μακρο-κλίμακα) (β) η “αλληλεπίδραση” μεταξύ της μακρο- και της μικρο-κλίμακας, (γ) το προφίλ μίας δομής στο δισκίο.

Στο Σχ. 3.1, το συνοριακό κελί άπτεται της ανώτερης επιφάνειας της συστοιχίας των δομών. Η επιφάνεια A είναι η συνολική επιφάνεια των δομών της συστοιχίας (ανώτερη επιφάνεια και εσωτερικό των δομών), ενώ η \bar{A} είναι η επιφάνεια του συνοριακού κελιού διαμέσου της οποίας μεταφέρεται η πληροφορία από τη μακρο- στη μικρο-κλίμακα και αντιστρόφως. Η συνοριακή συνθήκη της κατανάλωσης των χημικών συστατικών επιβάλλεται στην επιφάνεια \bar{A} η οποία ανήκει στο σύνορο του υπολογιστικού χωρίου του αντιδραστήρα. Οι μεταβλητές ρ , T και ω_i τροφοδοτούνται στη μικρο-κλίμακα και ο συντελεστής διόρθωσης, ε_k , επιστρέφεται στη μακρο-κλίμακα. Στη συνέχεια αναλύονται η μεθοδολογία σύζευξης και ο υπολογισμός του ε_k .

Η μεθοδολογία σύζευξης ξεκινάει με την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων στη μακρο-κλίμακα (Εξ. 2.1 – 2.4) [Σχ. 3.1(α)] με τον Fluent. Η αναγκαία για τη λύση συνοριακή συνθήκη της Εξ. (2.4), δηλαδή η κατανάλωση των χημικών

συστατικών στο δισκίο για συμβατικούς υπολογισμούς σε διεργασίες ΧΑΑ - υπολογισμούς μόνο στη μακρο-κλίμακα - είναι

$$\rho D_i \mathbf{n}^s \cdot \nabla \omega_i = M_i \sum_{k=1}^m \gamma_k r_{macro,k}^s \quad (3.1)$$

ω_i είναι το κλάσμα μάζας του χημικού συστατικού i , D_i ο συντελεστής διάχυσης του χημικού συστατικού i , \mathbf{n}^s το μοναδιαίο διάνυσμα κάθετο στην επιφάνεια του δισκίου και r_{macro}^s ο ενεργός ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης k , ο οποίος υπολογίζεται μέσω της έκφρασης για την κινητική της αντίδρασης

$$r_{macro,k}^s = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(P_1, P_2, \dots, P_N) \quad (3.2)$$

P_1, P_2, \dots, P_N είναι οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων στο μέτωπο του συνοριακού κελιού που άπτεται της ανώτερης επιφάνειας του δισκίου και f η συνάρτηση που δείχνει την εξάρτηση του $r_{macro,k}^s$ από τις μερικές πιέσεις (ή συγκεντρώσεις) των αντιδρώντων.

Η συνοριακή συνθήκη, Εξ. (3.1), διορθώνεται προκειμένου η μακρο-κλίμακα του κύριου όγκου του αντιδραστήρα να «αντιληφθεί» την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο, χωρίς η μικρο-τοπογραφία των δομών να υπεισέρχεται στους υπολογισμούς της μακρο-κλίμακας. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι από πρακτικής άποψης η εισαγωγή της μικρο-τοπογραφίας στους υπολογισμούς της μακρο-κλίμακας ως τμήμα του αντιδραστήρα είναι αδύνατη εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στις διαστάσεις των προβλημάτων. Ακόμη, όμως, και αν ήταν δυνατή η εισαγωγή της, τα πρότυπα που χρησιμοποιεί ο υπολογιστικός κώδικας Fluent βασίζονται στην υπόθεση του συνεχούς μέσου ($Kn \ll 1$), η οποία όμως σε συνθήκες χαμηλής πίεσης όπως αυτές που μας απασχολούν και επικρατούν εντός των δομών, καταρρέει ($Kn \gg 1$) και άρα άλλου τύπου πρότυπα για τη μελέτη των φαινομένων μέσα στις δομές πρέπει να υλοποιηθούν.

Η διόρθωση της συνοριακής συνθήκης, Εξ. (3.1), εκφράζεται με τη διόρθωση για τον όρο της κατανάλωσης των χημικού συστατικού i . Πρακτικά, γίνεται χρήση του *συντελεστή ενεργού κατανάλωσης (effective consumption factor)*, ε (Cheimarios et al. 2011b). Έτσι, η συνοριακή συνθήκη της εξίσωσης των χημικών συστατικών που επιβάλλεται για την k αντίδραση γίνεται,

$$\rho D_i \mathbf{n}^s \cdot \nabla \omega_i = M_i \sum_{k=1}^m \gamma_k r_{eff,macro,k}^s \quad (3.3)$$

Ο όρος $r_{eff,macro}^s$ υπολογίζεται σε κάθε συνοριακό κελί j και για μία γενική αντίδραση k από τη σχέση,

$$r_{eff,macro,k}^s = \varepsilon_k r_{macro,k}^s \quad (3.4)$$

όπου ε_k είναι ο συντελεστής ενεργού κατανάλωσης για την αντίδραση k .

Οι υπολογισμοί στις πολλαπλές κλίμακες ξεκινούν με την επίλυση των εξισώσεων στη μακρο-κλίμακα, θεωρώντας $\varepsilon_k = 1$, το οποίο αντιστοιχεί στην περίπτωση χωρίς μικρο-τοπογραφία. Μετά την επίλυση του προβλήματος στη μακρο-κλίμακα οι ρ , T και τα ω_i των χημικών συστατικών στην επιφάνεια \bar{A} κάθε συνοριακού κελιού j [Σχ. 3.1(α)] τροφοδοτούνται στη μικρο-κλίμακα. Θεωρείται ότι αυτά τα μεγέθη παραμένουν σταθερά για τη συστοιχία των δομών που αντιστοιχεί στο συνοριακό κελί [βλ. Σχ. 3.1(β)]. Συνεπώς, το πρότυπο της μακρο-κλίμακας εφαρμόζεται σε μία δομή για κάθε συνοριακό κελί [Σχ 3.1(γ)].

Οι μεταβλητές ρ , T και ω_i χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του $|\mathbf{\Gamma}_{bulk,i}(\theta, \varphi)|$ [Εξ. (2.20)], το οποίο, για ένα ουδέτερο στοιχείο i και σύμφωνα με την κινητική θεωρία των αερίων, ισούται με,

$$\Gamma_{i,bulk}(\theta, \varphi) = \Gamma_{i,bulk} = \frac{1}{4} n_i u_i \quad (3.5)$$

όπου n_i είναι η πυκνότητα (*number density*) των χημικών συστατικών i και ορίζεται ως

$$n_i = \omega_i \frac{N_A}{M_i} \rho \quad (3.6)$$

όπου N_A είναι ο αριθμός Avogadro. Η μέση ταχύτητα των χημικών συστατικών i , u_i , υπολογίζεται από την κινητική θεωρία των ιδανικών αερίων ως,

$$u_i = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_i} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

όπου m_i είναι η μάζα ενός μορίου του χημικού συστατικού i . Ας σημειωθεί ότι εάν τα συστατικά που συμμετέχουν στην αντίδραση είναι ουδέτερα δεν υπάρχει επίδραση των θ και φ στο $\Gamma_{i,bulk}(\theta, \varphi)$ καθώς η γωνιακή κατανομή ενός ουδέτερου χημικού συστατικού είναι ισοτροπική.

Μετά από τον υπολογισμό του $\Gamma_{i,bulk}(\theta, \varphi)$, υπολογίζονται οι τοπικές ροές ή οι μερικές πιέσεις από τη σύζευξη του επιφανειακού πρότυπου με το βαλλιστικό πρότυπο και εν συνεχεία, υπολογίζεται ο τοπικός, εντός των δομών, ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης $r^s(\mathbf{x})$,

$$r^s(\mathbf{x}) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f[P_1(\mathbf{x}), P_2(\mathbf{x}), \dots, P_N(\mathbf{x})] \quad (3.8)$$

Οι όροι $P_1(\mathbf{x}), \dots, P_N(\mathbf{x})$ είναι οι τοπικές, εντός των δομών, μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και υπολογίζονται από τις ροές, Γ_i , σύμφωνα με την Εξ. (2.24). Υπενθυμίζεται ότι οι τοπικές ροές υπολογίζονται από την επίλυση της μη γραμμικής ολοκληρωτικής εξίσωσης (2.25).

Η ολοκλήρωση της Εξ. (3.8) πάνω στη συνολική επιφάνεια της συστοιχίας των δομών, που αντιστοιχεί στο συνοριακό κελί j [επιφάνεια A στο Σχ. 4.1(β)], δίνει τον ενεργό ρυθμό επιφανειακής αντίδρασης στη συστοιχία των δομών,

$$r_{eff,micro}^s = \frac{1}{A} \int_A r^s(x') dA' \quad (3.9)$$

Ο υπολογισμός του $r_{eff,micro}^s$ πραγματοποιείται για κάθε συνοριακό κελί j του δισκίου και λαμβάνει υπόψη την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας στην επιφάνεια του δισκίου.

Ο συντελεστής ενεργού κατανάλωσης υπολογίζεται στο μέτωπο κάθε συνοριακού κελιού j για την επιφανειακή αντίδραση k , ανάμεσα σε δύο χρονικά βήματα t και $t + \Delta t$, σύμφωνα με τη σχέση (Cheimarios et al. 2010, Cheimarios et al. 2011b),

$$\mathcal{E}_{k,j}^{(n+1)} = \mathcal{E}_{k,j}^{(n)} \frac{r_{eff,micro,k,j}^s(\mathcal{E}_{k,j}^{(n)})}{r_{eff,macro,k,j}^s(\mathcal{E}_{k,j}^{(n)})} \quad (3.10)$$

Οι άνω δείκτες $(n+1)$ και (n) αντιστοιχούν σε δύο διαδοχικά βήματα της επαναληπτικής διαδικασίας. Η επαναληπτική διαδικασία τερματίζεται όταν οι ενεργοί ρυθμοί επιφανειακής αντίδρασης της συστοιχίας των δομών $r_{eff,micro}^s$ και του δισκίου $r_{eff,macro}^s$ συγκλίνουν σε όλα τα κελιά. Η σχετική Ευκλείδεια νόρμα, $\|E\|_2$, χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση της διαφοράς του $r_{eff,micro,k,j}^s$ από το $r_{eff,macro,k,j}^s$ κατά μήκος του δισκίου,

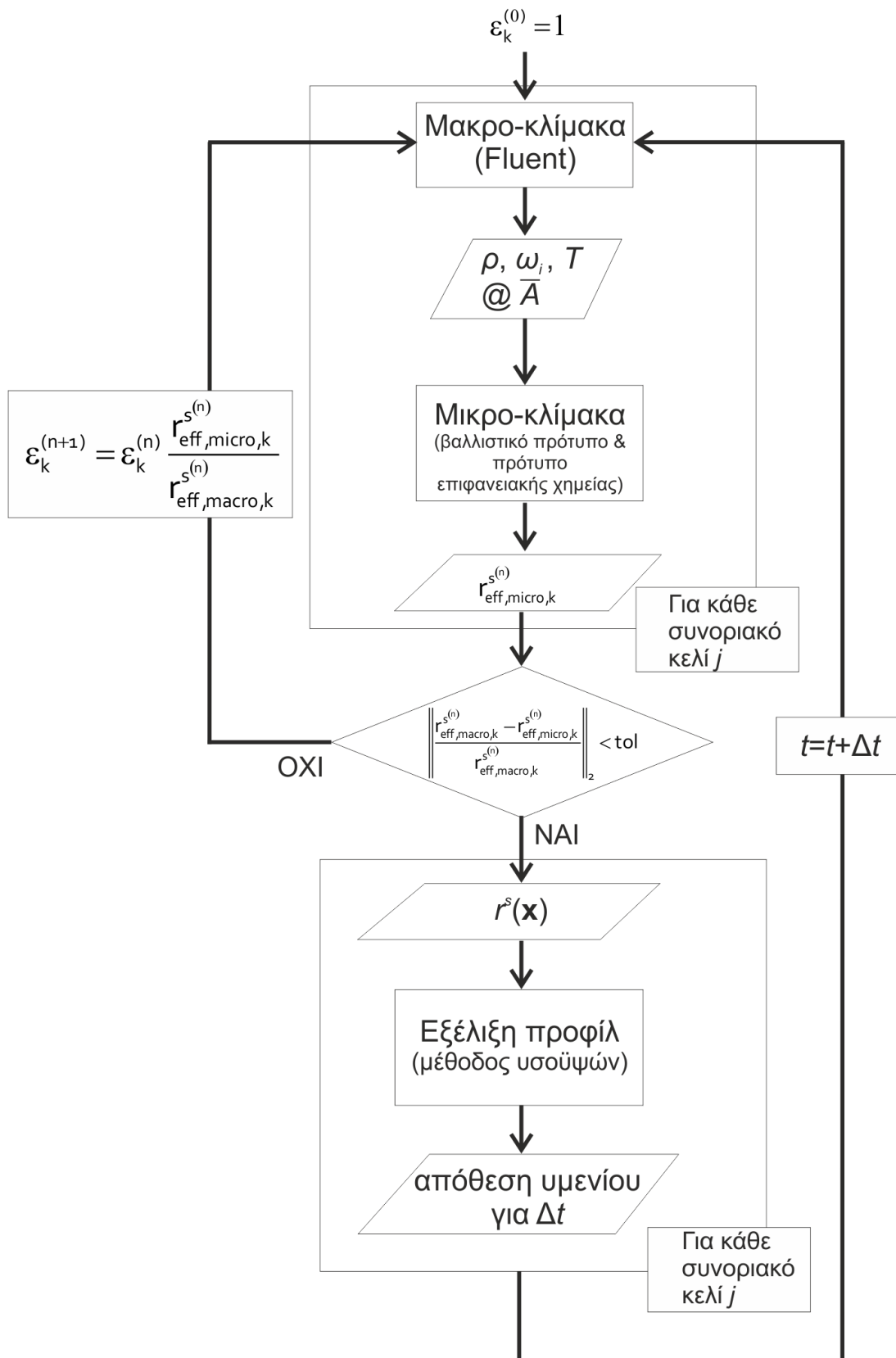
$$\|E\|_2 = \left\| \frac{r_{macro}^s - r_{micro}^s}{r_{macro}^s} \right\|_2 < TOL \quad (3.11)$$

Εδώ $TOL = 10^{-3}$. Το πλήθος των απαιτούμενων επαναλήψεων για τη σύγκλιση, σε όλες τις περιπτώσεις, ήταν μικρότερο του 5. Σε καμία από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν δεν παρατηρήθηκαν αστάθειες ή ταλαντώσεις της λύσης κατά τη διάρκεια της επαναληπτικής διαδικασίας. Το επίπεδο σύγκλισης, για ανοχή ίση με 10^{-3} , ήταν μικρότερο από 10^{-3} για τα περισσότερα χρονικά βήματα. Για τη σύγκλιση της επαναληπτικής διαδικασίας, Εξ. (3.10), καθώς και για την τάξη της σύγκλισης γίνεται εκτενής αναφορά στο Παράρτημα Β.

Μετά τη σύγκλιση της επαναληπτικής διαδικασίας η τοπική ταχύτητα απόθεσης,

$$F = \frac{M_{i,\sigma}}{\rho_\sigma} r^s(\mathbf{x}) \quad (3.12)$$

όπου $\rho_\sigma M_{i,\sigma}$ η πυκνότητα και το μοριακό βάρος, αντίστοιχα του στερεού αποτιθέμενου υλικού, τροφοδοτείται στον αλγόριθμο εξέλιξης της τοπογραφίας. Η εξέλιξη της τοπογραφίας πραγματοποιείται για χρονικό βήμα Δt , το οποίο ικανοποιεί το κριτήριο ευστάθειας για τους υπολογισμούς της εξέλιξης της τοπογραφίας μέσω του κριτηρίου Courant – Friedrichs – Lewy (CFL κριτήριο) και εδώ είναι



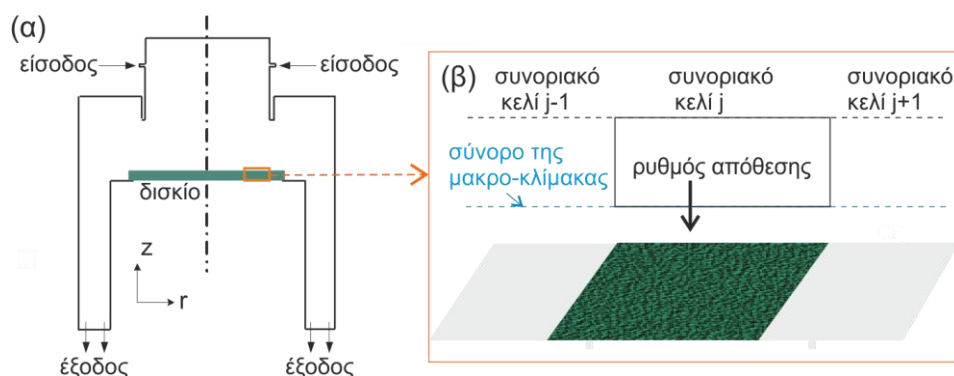
Σχήμα 3.2 Διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας σύζευξης. Ο δείκτης k αναφέρεται στην k αντίδραση που πραγματοποιείται στο δισκίο με την προσχηματισμένη τοπογραφία.

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{4 \cdot DR_{max}} \quad (3.13)$$

όπου Δx είναι ενδεικτικό, μονοδιάστατο μέγεθος κελιού της διακριτοποίησης που χρησιμοποιείται στη μικρο-κλίμακα και DR_{max} η μέγιστη τιμή του ρυθμού απόθεσης από τους υπολογισμούς στη μακρο-κλίμακα χωρίς μικρο-τοπογραφία. Θεωρείται ότι κατά τη διάρκεια Δt η αλλαγή στην τοπογραφία είναι αμελητέα και δεν επηρεάζει την κατανάλωση των χημικών συστατικών στην επιφάνεια του δισκίου. Τα νέα προφίλ των δομών σε κάθε συνοριακό κελί αποθηκεύονται και χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς στο επόμενο χρονικό βήμα. Η διαδικασία που περιγράφηκε επαναλαμβάνεται σε κάθε χρονικό βήμα.

3.2 Μεθοδολογία σύνδεσης μακρο-κλίμακας με τη νανο-μορφολογία αναπτυσσόμενου υμενίου σε αρχικά επίπεδη επιφάνεια

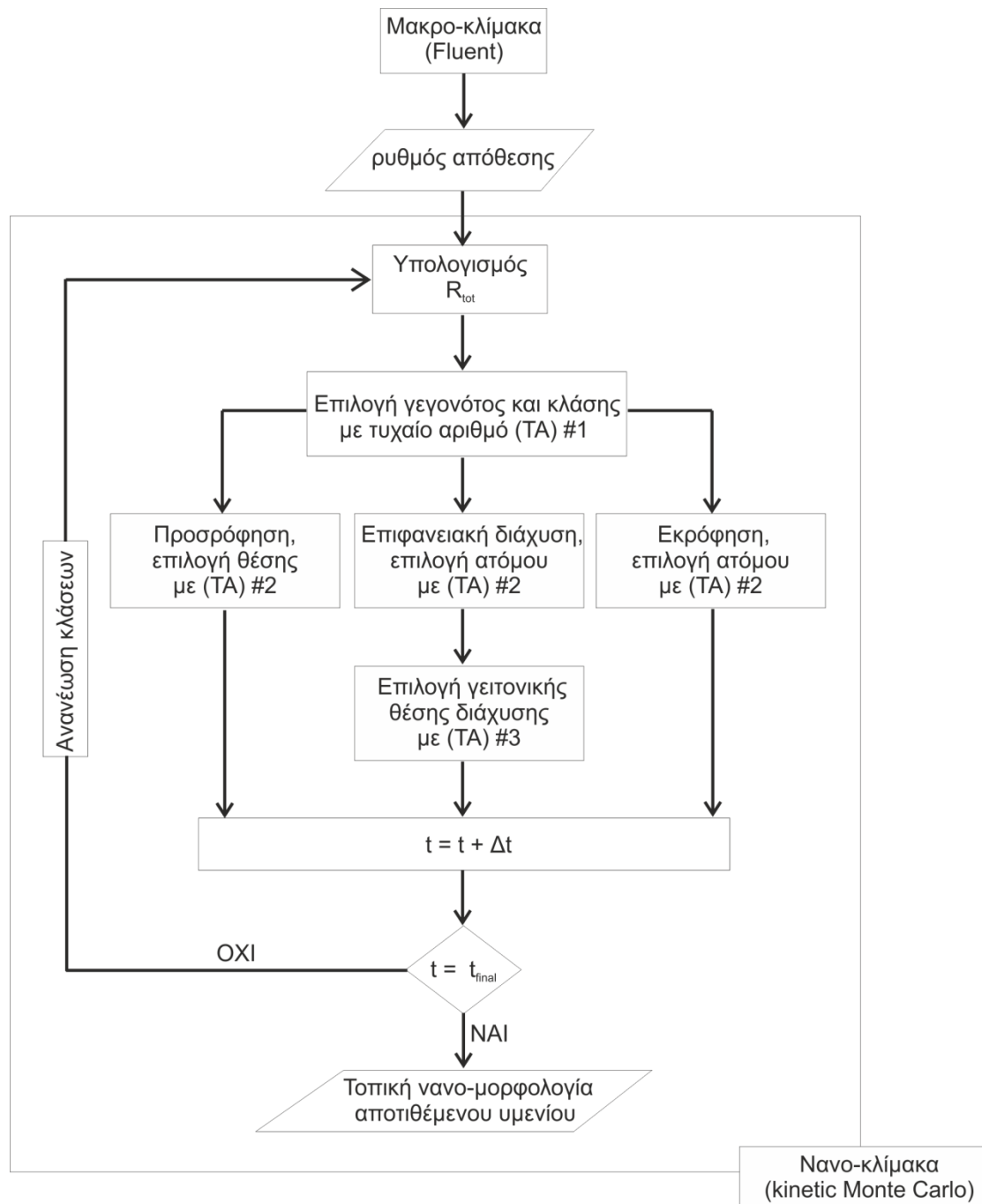
Παρουσιάζεται η μεθοδολογία σύνδεσης της μακρο-κλίμακας αντιδραστήρα ΧΑΑ με τη νανο-μορφολογία της επιφάνειας αναπτυσσόμενου υμενίου σε αρχικά επίπεδη επιφάνεια. Χρησιμοποιείται ο όρος σύνδεση αντί του όρου σύζευξης που χρησιμοποιήθηκε στην Εν. 3.1, καθώς η επικοινωνία μεταξύ των κλιμάκων είναι μονόδρομη: Ο κώδικας της μακρο-κλίμακας τροφοδοτεί τον κώδικα για την



Σχήμα 3.3 Σχηματική περιγραφή της μεθοδολογίας σύνδεσης: (α) ο αντιδραστήρας (μακρο-κλίμακα) (β) Ο ρυθμός απόθεσης που υπολογίζεται στη μακρο-κλίμακα τροφοδοτείται στην επιφάνεια που αντιστοιχεί σε ένα συνοριακό κελί για να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί KMC.

πρόβλεψη της νανο-μορφολογίας του αναπτυσσόμενου υμενίου. Η σύνδεση επιτυγχάνεται μέσω του ρυθμού απόθεσης που υπολογίζεται στη μακρο-κλίμακα με

τον υπολογιστικό κώδικα Fluent (Cheimarios et al. 2011b). Για την πρόβλεψη της νανο-μορφολογίας χρησιμοποιείται στοχαστικό πρότυπο τύπου kinetic Monte Carlo (KMC).



Σχήμα 3.4 Διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας σύνδεσης μακρο-κλίμακας με τη νανο-μορφολογία του αναπτυσσόμενου υμενίου για ένα συνοριακό κελί j .

3.2.1 Η μεθοδολογία σύνδεσης

Η μεθοδολογία σύνδεσης βασίζεται στην υπόθεση των Masi et al. (2000) ότι ο ρυθμός απόθεσης είναι ο ίδιος και ανεξάρτητος από την κλίμακα στην οποία υπολογίζεται. Αρχικά επιλύεται το πρόβλημα στη μακρο κλίμακα [βλ. Εξ. (2.4) - (2.8)] σε μόνιμη κατάσταση για να υπολογισθεί ο ρυθμός απόθεσης στην επιφάνεια του δισκίου. Ο ρυθμός αυτός τροφοδοτείται στο πρότυπο KMC και χρησιμοποιείται ως πιθανότητα προσρόφησης στην επιφάνεια. Οι υπολογισμοί των ρυθμών εκρόφησης και διάχυσης πραγματοποιούνται σύμφωνα με τις Εξ. 2.38 και 2.41 του Κεφ. 2. Οι υπολογισμοί στη νανο-κλίμακα τερματίζονται έπειτα από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, t_{final} . Σχηματικά η διαδικασία σύνδεσης φαίνεται στο Σχ. 3.3 και το διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας σύνδεσης στο Σχ. 3.4.

3.3 Τεχνικά στοιχεία της σύζευξης και της σύνδεσης

Οι υπολογισμοί στη μακρο-κλίμακα πραγματοποιούνται ικανοποιητικά από τον υπολογιστικό κώδικα Fluent. Σχετικά με τη σύζευξη και τη σύνδεση, αναπτύχθηκε μία συνάρτηση – οδηγός σε C++ η οποία είναι υπεύθυνη για την κλήση των κωδίκων στις διαφορετικές κλίμακες και την επικοινωνία τους για την ανταλλαγή της υπολογιστική πληροφορίας. Στην παρούσα εργασία η ανταλλαγή πληροφορίας πραγματοποιείται με την αποθήκευση της πληροφορίας στο σκληρό δίσκο. Εναλλακτικά στην παραπάνω μέθοδο, η ανταλλαγή της πληροφορίας μπορεί να επιτευχθεί με δυναμικές βιβλιοθήκες (.dll σε λειτουργικά συστήματα windows ή .so σε λειτουργικά συστήματα Linux). Ο αναπτυγμένος μη εμπορικός κώδικας μπορεί να μεταγλωττιστεί σε .dll ή .so και να συνδεθεί απευθείας με τον Fluent. Με αυτό τον τρόπο η ανταλλαγή της πληροφορίας πραγματοποιείται άμεσα χωρίς πρόσβαση στον σκληρό δίσκο.

Σημαντική είναι η δυνατότητα σύνδεσης στον Fluent συναρτήσεων γραμμένων από τον χρήστη (*User Defined Functions* ή *UDFs*). Οι UDFs συνδέονται με τον Fluent μέσω δυναμικών βιβλιοθηκών και επεκτείνουν τις δυνατότητες του υπάρχοντα κώδικα. Για το συγκεκριμένο υπολογιστικό πλαίσιο UDFs αναπτύχθηκαν για τους εξής λόγους: Αρχικά, για την εισαγωγή των κινητικών για τις ογκομετρικές και επιφανειακές αντιδράσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι εκφράσεις για τις κινητικές που χρησιμοποιήθηκαν δεν υπεισέρχονται εξ ορισμού στον Fluent, οπότε αναπτύχθηκε συνάρτηση για την εισαγωγή τους βασισμένη στη γλώσσα C και τις

μακρο- εντολές DEFINE_VR_RATE και DEFINE_SR_RATE. Οι υπόλοιπες δύο διεργασίες αφορούν την επικοινωνία των κωδίκων και συγκεκριμένα το γράψιμο και το διάβασμα (*Input/Output ή I/O*) της υπολογιστική πληροφορίας, από και προς τον Fluent, από τον σκληρό δίσκο. Συγκεκριμένα η πρόσβαση και αποθήκευση της πληροφορίας από και προς τον σκληρό δίσκο πραγματοποιείται με τη μακρο-εντολή Data Access. Ο συντελεστής ενεργού κατανάλωσης, ϵ , ο οποίος επιστρέφεται από τον κώδικα στην περίπτωση της ύπαρξης της μικρο-τοπογραφίας, διαβάζεται από UDFs και αποθηκεύεται στη μνήμη του υπολογιστικού κώδικα Fluent ως User Defined Memory.

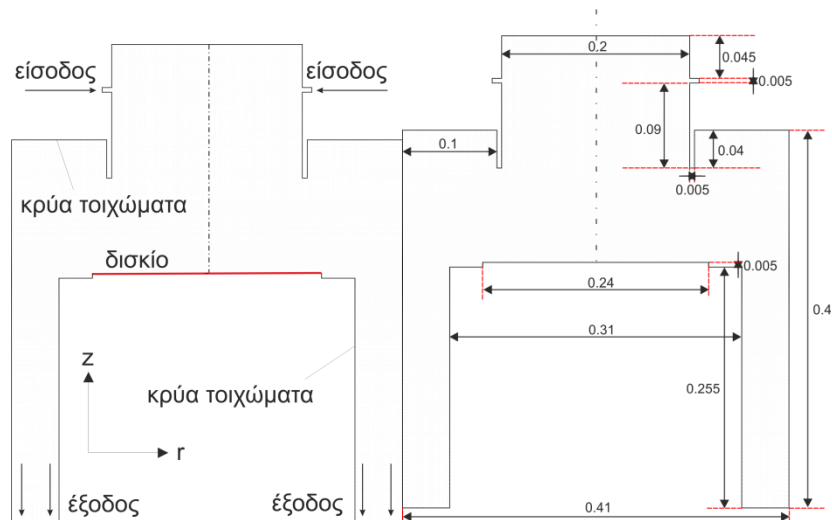
Σχετικά με τους υπολογισμούς με προσχηματισμένη τοπογραφία, οι διαφορετικές τύπου κινητικές εισάγονται με συναρτήσεις γραμμένες σε γλώσσα Python που καθιστά το παρόν υπολογιστικό πλαίσιο ικανό να διαχειριστεί πολλούς και διαφορετικούς τύπους εκφράσεις κινητικών για τις επιφανειακές αντιδράσεις. Η Python είναι μεταγλωττιστής και ο χρήστης δεν χρειάζεται να μεταγλωττίσει τον κώδικα όταν οι εκφράσεις των κινητικών μεταβληθούν.

Σχετικά με τους υπολογισμούς με τον κώδικα KMC για την πρόβλεψη της νανο- μορφολογίας του υμενίου, αναπτύχθηκε σε γλώσσα προγραμματισμού C/C++. Στους συνήθεις κώδικες KMC το πλέγμα που πραγματοποιούνται οι διεργασίες υλοποιείται ως πίνακας ακεραίων. Αντί του συνηθισμένου αυτού πίνακα ακεραίων χρησιμοποιούνται δομές (*structures*) της C που επιτρέπουν τη διαχείριση περισσότερων του ενός στοιχείων πάνω στην επιφάνεια και πολλαπλών σημείων ρόφησης. Πρόσφατα, οι δομές αυτές αντικαταστάθηκαν από κλάσεις (*classes*) της C++ και με αυτόν τον τρόπο δύναται να χρησιμοποιηθούν συναρτήσεις για να περιγραφούν διεργασίες εντός ενός υπολογιστικού κελιού του πλέγματος.

3.4 Εφαρμογή της μεθοδολογίας σύζευξης και σύνδεσης

3.4.1 Γεωμετρία του αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας που μοντελοποιήθηκε είναι ένας ψυχρών εξωτερικών τοιχωμάτων, με ένα δισκίο απόθεσης, κατακόρυφος αντιδραστήρας. Η σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα με τις διαστάσεις του φαίνονται στο Σχ.3.5 (van Santen et al. 2001).

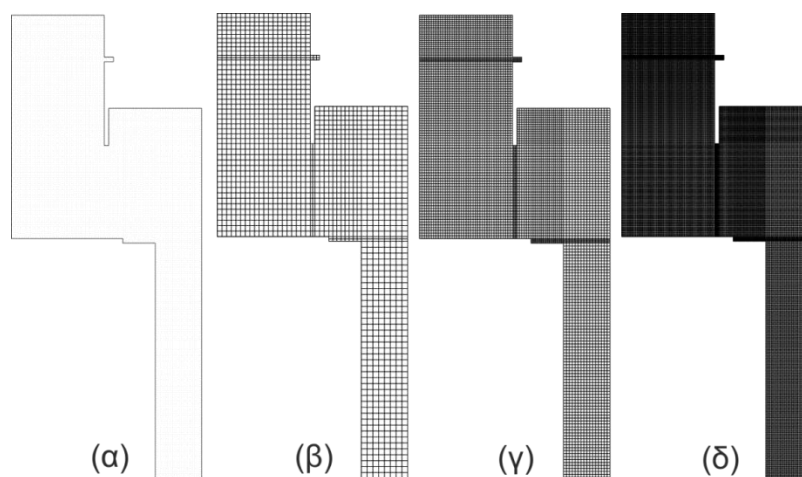


Σχήμα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση και διαστάσεις (σε m) του αντιδραστήρα ΧΑΑ που μοντελοποιήθηκε.

Τα αέρια αντιδρώντα εισέρχονται στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα από την είσοδο και οδηγούνται στο δισκίο όπου πραγματοποιούνται οι επιφανειακές αντιδράσεις και η απόθεση του υμενίου. Τα αέρια προϊόντα απομακρύνονται από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα από την έξοδο.

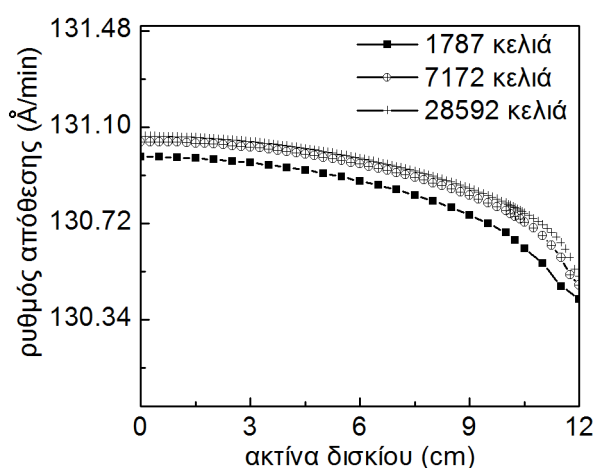
3.4.2 Διακριτοποίηση του υπολογιστικού πεδίου

Το υπολογιστικό χωρίο (μακρο-κλίμακα) διακριτοποιήθηκε με το πρόγραμμα γένεσης πλέγματος Gambit (Gambit 2006). Τυπικά πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς φαίνονται στο Σχ. 3.6.



Σχήμα 3.6 Τυπικά πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς (α) Το υπολογιστικό χωρίο (β) Πλέγμα 1787 κελιών (γ) Πλέγμα 7148 κελιών (δ) Πλέγμα 28592 κελιών.

Η διαδοχική πύκνωση του πλέγματος πραγματοποιήθηκε μέσω του υπολογιστικού κώδικα Fluent προκειμένου να ανεξαρτητοποιηθεί η λύση από το πλέγμα. Η μελέτη ανεξαρτησίας της λύσης από το πλέγμα βασίστηκε κυρίως στη σύγκριση του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της διαδικασίας αποτελεί το Σχ. 3.7 στο οποίο φαίνεται η μεταβολή του ρυθμού απόθεσης για τα τρία διαφορετικά πλέγματα. Περαιτέρω πύκνωση του πλέγματος - πέραν των 7187 κελιών - δεν επιφέρει ουσιαστική μεταβολή (< 0.07%) στον υπολογισμό του μέσου ρυθμού απόθεσης. Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις υπολογίσθηκε η % διαφορά στη μέση τιμή της κατανομής της θερμοκρασίας κατά την αξονική διεύθυνση σε απόσταση 5 cm από την επιφάνεια του δισκίου. Σε όλες τις περιπτώσεις, συμπεριλαμβανόμενου και του αραιού, η διαφορά μεταξύ των πλεγμάτων ήταν μικρότερη του 5%.



Σχήμα 3.7 Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου στο υπόστρωμα για τρεις διαφορετικές πυκνώσεις του πλέγματος. Ο υπολογισμός του ρυθμού απόθεσης στα διαφορετικά πλέγματα αναφέρεται στο χημικό σύστημα του Si (βλ. Εν. 3.4.4) και θερμοκρασία δισκίου 900 K.

3.4.3 Διεργασία απόθεσης βολφραμίου (W)

Το πρόβλημα που μελετήθηκε αφορά στην απόθεση βολφραμίου, W, μέσω της επιφανειακής αντίδρασης



και βασίζεται σε προηγούμενη εργασία των Kleijn et al. (1991). Αντιδράσεις στην αέρια φάση δεν πραγματοποιούνται.

Για υψηλούς ρυθμούς ροής WF_6 στην είσοδο του αντιδραστήρα ο ρυθμός απόθεσης καθορίζεται από τη διάχυση του H_2 στην επιφάνεια του δισκίου και η μερική πίεση του WF_6 στην έκφραση του ρυθμού αντίδρασης μπορεί να αγνοηθεί. Για το λόγο αυτό οι Kleijn et al. (1991) χρησιμοποίησαν την Εξ. (3.14) για τον υπολογισμό του ρυθμού της επιφανειακής αντίδρασης,

$$r = c_0 P_{WF_6}^0 P_{H_2}^{0.5} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (3.14)$$

με $c_0 = 1.7 \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-0.5} \cdot \text{m}^{-0.5} \cdot \text{K}^{-1}$ και $E_A = 69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Όταν ο ρυθμός ροής στην είσοδο του WF_6 είναι μικρός τα φαινόμενα διάχυσης του WF_6 προς την επιφάνεια του δισκίου δεν μπορούν να αγνοηθούν. Οι Chaara & Cale (1992) πρότειναν την Εξ. (3.15) για τον ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης, η οποία προέρχεται από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα,

$$r^s = 20 \frac{P_{H_2}^{0.5} P_{WF_6}}{1 + 1000 P_{WF_6}} \exp\left(-\frac{8300}{T_{wafer}}\right) \quad (3.15)$$

όπου r^s είναι ο ρυθμός αντίδρασης σε $\text{kmol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Η Εξ. (3.15) χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς μας.

Για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των χημικών συστατικών οι παράμετροι Lennard-Jones που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

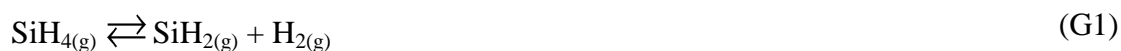
Πίνακας 3.1: Παράμετροι Lennard – Jones Kleijn et al. (1991)

Gas	Ar	WF_6	H_2	HF
σ (Å)	3.542	5.21	2.827	3.138
ϵ/k (K)	93.3	338	59.7	330

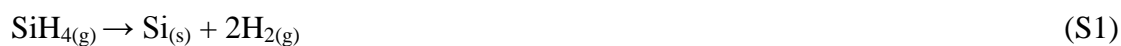
3.4.4 Διεργασία απόθεσης πυριτίου (Si)

Η χημική απόθεση από ατμό του πυριτίου (Si) από σιλάνιο (SiH_4) μοντελοποιήθηκε με το σύστημα των δέκα αντιδράσεων που προτάθηκε από τον Kleijn (Kleijn 1991). Το χημικό αυτό σύστημα αποτελείται από πέντε αντιστρεπτές ομογενείς αντιδράσεις στην αέρια φάση του αντιδραστήρα και πέντε επιφανειακές

ετερογενείς αντιδράσεις στην επιφάνεια του δισκίου που οδηγούν στην απόθεση του στερεού Si. Οι ομογενείς αντιδράσεις είναι



και οι πέντε ετερογενείς αντιδράσεις είναι



Ο ρυθμός των ομογενών αντιστρεπτών αντιδράσεων υπολογίζεται από την έκφραση Arrhenius,

$$r_k = A_k P^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT_w}\right) C_i \quad (3.18)$$

Οι τιμές των συντελεστών στις εκφράσεις Arrhenius για τις ομογενείς αντιδράσεις φαίνονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Οι συντελεστές Arrhenius των ομογενών αντιδράσεων.

	A_k	E_a	b	A_{-k}	E_{-a}	b
G1	$5.1 \cdot 10^8$	220	1	$2.6 \cdot 10^0$	-14	1
G2	$4.4 \cdot 10^{10}$	180	1/2	$1.0 \cdot 10^3$	-35	1/2
G3	$4.7 \cdot 10^{14}$	220	1/3	$1.8 \cdot 10^7$	0	1/3
G4	$8.0 \cdot 10^{11}$	221	1/2	$1.5 \cdot 10^{11}$	-70	1/2
G5	$2.1 \cdot 10^8$	193	1/2	$1.2 \cdot 10^2$	34	1/2

Τα A_k και E_a αναφέρονται στην προς τα εμπρός αντίδραση ενώ τα A_{-k} και E_{-a} στην προς τα πίσω. Οι μονάδες του προ-εκθετικού είναι $P_a^{-b} \cdot s^{-1}$ και της ενέργειας ενεργοποίησης σε $KJ \cdot mol^{-1}$.

Για τις ετερογενείς αντιδράσεις οι ρυθμοί υπολογίζονται από τη σχέση (Kleijn 1991),

$$r_i = S_i \frac{f_i P_{op}}{\sqrt{2\pi M_i R T_w}} \quad (3.19)$$

για $i = 1, \dots, N$. S_i είναι ο συντελεστής προσκόλλησης του χημικού συστατικού i , f_i το γραμμομοριακό κλάσμα του χημικού συστατικού i στην επιφάνεια του δισκίου, P_{op} η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα, M_i το μοριακό βάρος του χημικού συστατικού i και T_w η θερμοκρασία του δισκίου. Οι συντελεστές προσκόλλησης του SiH_4 και του Si_2H_6 υπολογίζονται από τις σχέσεις (Kleijn 1991),

$$S_{SiH_4} = \frac{c_1 c_2}{(c_{-1} + c_2) \left(1 + C_3^{0.5} \Gamma_{H_2}^{0.5}\right) + c_1 \Gamma_{SiH_4}} \quad (3.20)$$

$$S_{Si_2H_6} = \frac{c_4 c_5}{c_{-4} + c_5 + c_4 \Gamma_{Si_2H_6}} \quad (3.21)$$

όπου Γ_{H_2} , Γ_{SiH_4} και $\Gamma_{Si_2H_6}$ οι ροές του H_2 , του SiH_4 και του Si_2H_6 αντίστοιχα. Για τα υπόλοιπα χημικά είδη $S_i = 1$. Οι συντελεστές c_m ορίζονται από τις παρακάτω σχέσεις (Kleijn 1991),

$$c_1 = 8.0 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{7500}{RT_g}\right) \quad (3.22)$$

$$c_{-1} = 1.2 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{49,900}{RT_w}\right) \quad (3.23)$$

$$c_2 = 1.2 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{153,800}{RT_w}\right) \quad (3.22)$$

$$C_3 = 0.61 \quad (3.24)$$

$$c_4 = 4.5 \cdot 10^{-2} \quad (3.25)$$

$$c_{-4} = 4.3 \cdot 10^{-4} \quad (3.26)$$

$$c_5 = c_2 \quad (3.27)$$

Όλες οι ποσότητες των Εξ. (3.22) – (3.27) είναι σε $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ εκτός από την C_3 της οποίας οι μονάδες είναι σε $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ και των c_1 και c_4 που είναι αδιάστατες. Στην Εξ. (3.20) η θερμοκρασία T_g είναι η θερμοκρασία του προσπίπτοντος μορίου στην επιφάνεια του δισκίου (Kleijn 1991). Λαμβάνεται $T_g = T_w$. Τέλος, οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για τις θερμοχημικές ιδιότητες των χημικών συστατικών φαίνονται συγκεντρωμένες στον Πίνακα 3.3 μαζί με τις τιμές των σταθερών Lennard-Jones για κάθε χημικό είδος.

3.5 Αποτελέσματα

3.5.1 ΧΑΑ W με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία

Τα αέρια που εισέρχονται στον αντιδραστήρα είναι αργό (Ar) ως φέρον αέριο, εξαφθοριούχο βολφράμιο (WF_6) ως πρόδρομο υλικό και υδρογόνο (H_2). Δυό

περιπτώσεις για την ροή των αερίων στην είσοδο μελετούνται: α) 100 sccm WF₆, 100 sccm Ar και 1000 sccm H₂ και (β) 1 sccm WF₆, 199 sccm Ar και 1000 sccm H₂. Η θερμοκρασία εισόδου του μίγματος είναι 298 K. Σε όλα τα τοιχώματα του αντιδραστήρα η βαθμίδα των συστατικών είναι μηδενική εκτός από το δισκίο στο

Πίνακας 3.3 Τιμές των θερμοχημικών ιδιοτήτων και σταθερές Lennard-Jones (Kleijn 2000).

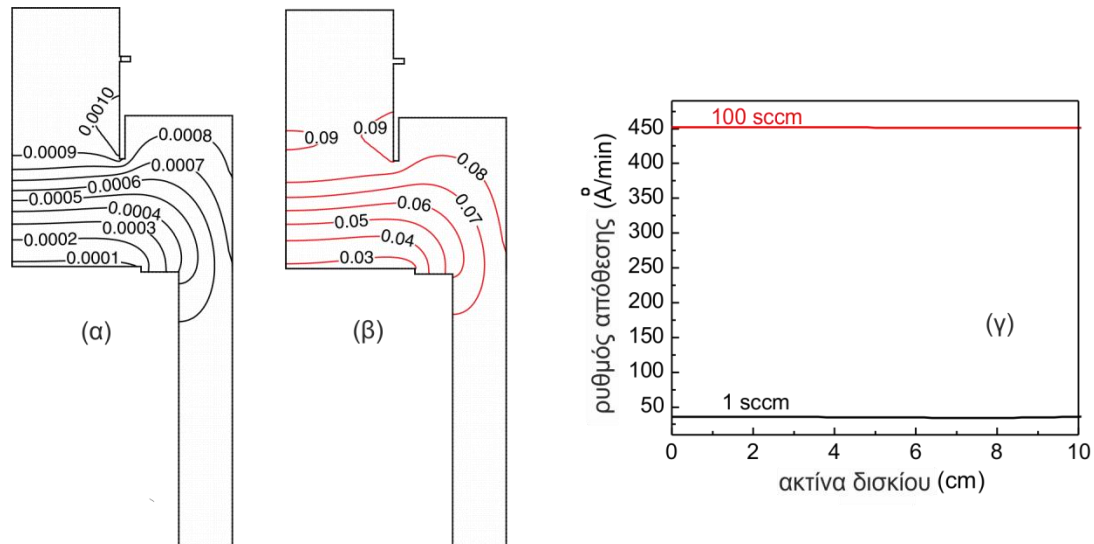
	H⁰	S⁰	C_p	σ	ε/k
	[J/kmol K]	[J/kmol]	[J/kg K]	[Å]	[K]
Si₃H₈	1.2 10 ⁸	3.4 10 ⁵	1.2 10 ³	5.562	331.2
Si₂H₆	7.9 10 ⁷	2.7 10 ⁵	1.2 10 ³	4.828	301.3
Si₂H₄	2.6 10 ⁸	2.7 10 ⁵	1.1 10 ³	4.601	312.6
SiH₄	3.4 10 ⁷	2.0 10 ⁵	1.3 10 ³	4.084	207.6
SiH₂	2.6 10 ⁸	2.0 10 ⁵	1.2 10 ³	3.803	133.1
H₂	0	1.3 10 ⁵	1.4 10 ³	2.920	38.0

οποίο πραγματοποιείται η επιφανειακή αντίδραση. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι σταθερή στους 673 K, το υπόστρωμα απόθεσης έχει αδιαβατικά τοιχώματα και τα εξωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου. Η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 133 Pa.

Η προσχηματισμένη τοπογραφία στην επιφάνεια του δισκίου αποτελείται από ομοιόμορφες μικρο-δομές τετραγωνικής διατομής (αυλάκια). Η πυκνότητα αυλακιών είναι ομοιόμορφη κατά μήκος του δισκίου και κυμαίνεται από 1 έως 8 αυλάκια ανά 32 μm. Το αρχικό βάθος των αυλακιών είναι 1.5 μm και το πλάτος τους 1 μm. Η διατομή τους είναι πανομοιότυπη κατά μήκος του επιπέδου κάθετο στο χαρτί (βλ. Σχ. 3.5), οπότε το ολοκλήρωμα στην Εξ. (2.20) απλοποιείται σε μονοδιάστατο και η τοπική ροή υπολογίζεται στο μήκους τόξου της διατομής τους. Για την επίλυση της εξίσωσης εξέλιξης του μετώπου, η διακριτοποίηση που χρησιμοποιείται είναι $\Delta x = \Delta y = 0.025 \mu\text{m}$. Το χρονικό βήμα (Δt) ορίζεται από το CFL κριτήριο για ευστάθεια και εξαρτάται από τον τοπικό ρυθμό απόθεσης (τοπική ταχύτητα).

Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την επίλυση του προβλήματος της μακρο-κλίμακας, δηλαδή χωρίς την ύπαρξη μικρο-τοπογραφία στο δισκίο. Στο Σχ. 3.8(α) και 3.8(β) φαίνονται οι ισοϋψείς του γραμμομοριακού κλάσματος του WF₆

για 1 sccm WF₆ στην είσοδο και για 100 sccm WF₆ στην είσοδο αντίστοιχα. Ο ρυθμός απόθεσης κατά μήκος του δισκίου για τις δύο συνθήκες ογκομετρικής παροχής του WF₆ στην είσοδο φαίνεται στο Σχ. 3.8(γ). Τα αποτελέσματα του Σχ. 3.8 είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των Kleijn et al. (1991).



Σχήμα 3.8 Αποτελέσματα για τη μακρο-κλίμακα χωρίς μικρο-τοπογραφία στο δισκίο. Ισοϋψείς του γραμμομοριακού κλάσματος του WF₆ για ογκομετρική παροχή (α) 1 sccm και (β) 100 sccm. (γ) Ο ρυθμός απόθεσης κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου για τις περιπτώσεις των δύο παροχών.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αποτελέσματα όπου λαμβάνεται υπόψη η μικρο-τοπογραφία στο δισκίο. Στο Σχ. 3.9 παρουσιάζεται η κατανάλωση του WF₆ κατά μήκος του δισκίου [Σχ. 3.9(α)] και η εξέλιξη του μετώπου απόθεσης στο χρόνο εντός των δομών [Σχ. 3. 9(β)]. Ο μέσος (στο δισκίο) ρυθμός κατανάλωσης συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στο Σχ. 3. 9(β) και ορίζεται ως,

$$\left\langle \bar{r}_{WF_6}^s \right\rangle_{\sum \bar{A}_j} \approx \frac{\sum_{j=1}^{N_{b,w}} \bar{A}_j \bar{r}_{WF_6,j}^s}{\sum_{j=1}^{N_b} \bar{A}_j} \quad (3.16)$$

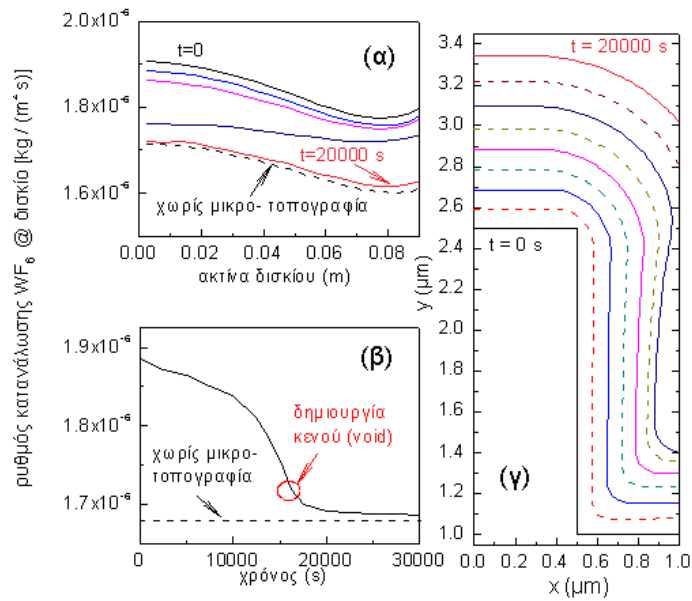
όπου ο δείκτης j αντιστοιχεί στο συνοριακό κελί j , $N_{b,w}$ είναι ο αριθμός των συνοριακών κελιών στο δισκίο. Σημειώνεται ότι όλες οι επιφάνειες \bar{A}_j της Εξ. (3.16) διατηρούνται σταθερές κατά τη διάρκεια της απόθεσης καθώς αποτελούν τμήμα του υπολογιστικού χωρίου της μακρο-κλίμακας. Η Εξ. (3.16) αποτελεί τη συνοριακή

συνθήκη στο δισκίο για το ισοζύγιο μάζας του WF_6 και είναι ουσιαστικά η ανοιγμένη τιμή του ρυθμού κατανάλωσης στην επιφάνεια του δισκίου χωρίς μικρο-τοπογραφία.

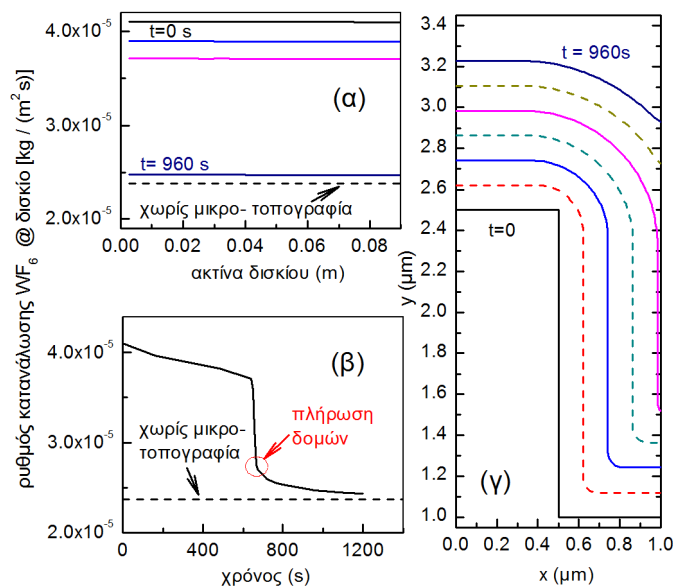
Η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας (τη χρονική τιμή $t = 0$) αυξάνει την ενεργή επιφάνεια στην οποία το W μπορεί να αποτεθεί και γι' αυτό ο ρυθμός κατανάλωσης του WF_6 αυξάνεται. Με την εξέλιξη του φαινομένου στο χρόνο, τα αυλάκια γεμίζουν [βλ. Σχ. 3.9(γ)] και η ενεργός επιφάνεια προσεγγίζει την επίπεδη επιφάνεια του δισκίου χωρίς την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας. Όπως γίνεται αντιληπτό και από το Σχ. 3. 9(γ) τα αυλάκια γεμίζουν στα ~ 15000 s και έπειτα ο ρυθμός κατανάλωσης του WF_6 προσεγγίζει την τιμή του ρυθμού χωρίς την ύπαρξη μικρο-τοπογραφίας [βλ. Σχ. 3. 9(α) και Σχ. 3. 9(β)].

Στο Σχ. 3.10 φαίνονται τα αποτελέσματα για την περίπτωση της ογκομετρικής παροχής των 100 sccm WF_6 στην είσοδο. Όμοια όπως στην περίπτωση του 1sccm, ο μέσος ρυθμός κατανάλωσης μειώνεται μονότονα και προσεγγίζει την τιμή του ρυθμού κατανάλωσης χωρίς την ύπαρξη μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο. Στην περίπτωση αυτή η μείωση είναι πιο απότομη από την περίπτωση του 1 sccm διότι ο ρυθμός απόθεσης είναι μεγαλύτερος και τα αυλάκια γεμίζουν πιο γρήγορα και σχεδόν ταυτόχρονα σε όλη την επιφάνεια του δισκίου.

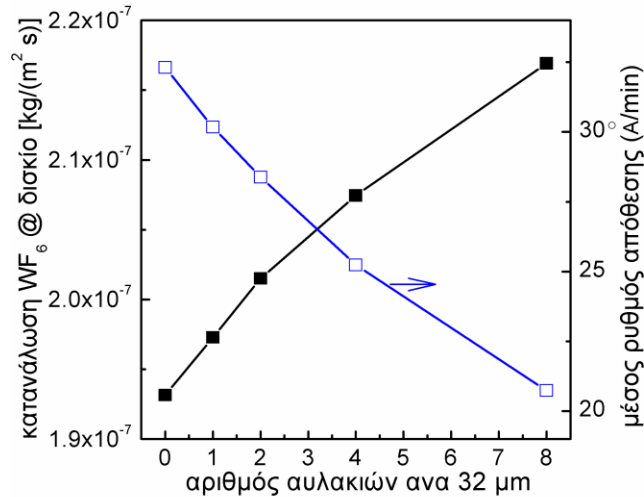
Η σύγκριση των εξελισσόμενων μετώπων στις δύο περιπτώσεις που μελετήθηκαν για την ογκομετρική παροχή του WF_6 στην είσοδο [Σχ. 3.9(γ) και 3.10 (γ)] δείχνει ότι στην περίπτωση του 1 sccm η απόθεση είναι ανισότροπη και η δομή κλείνει αφήνοντας κενό μέσα στο αυλάκι. Για υψηλή ογκομετρική παροχή του WF_6 η απόθεση είναι ισότροπη. Η διαφορά στις δύο αυτές περιπτώσεις οφείλεται στη διαφορετική τιμή του συντελεστή προσκόλλησης του WF_6 , S_{WF_6} . Στην περίπτωση του 1 sccm, ο τοπικός S_{WF_6} είναι της τάξης 10^{-2} με 10^{-3} και στην περίπτωση των



Σχήμα 3.9 Ρυθμός κατανάλωσης του WF_6 και μέτωπο εξέλιξης συναρτήσει του χρόνου απόθεσης για ογκομετρική παροχή WF_6 1 sccm. Η πυκνότητα των αυλακιών στο δισκίο είναι 1 αυλάκι ανά 4 μm . (α) Κατανάλωση του WF_6 κατά μήκος του δισκίου για ισαπέχοντα χρονικά βήματα (5000 s). (β) Μέση κατανάλωση του WF_6 στο δισκίο. (γ) Εξέλιξη μετώπου εντός αυλακιού στην ομάδα των αυλακιών από 0.045 m έως 0.05 m από το κέντρο του δισκίου σε ισαπέχοντα χρονικά βήματα (2500 s).



Σχήμα 3.10 Ρυθμός κατανάλωσης του WF_6 και μέτωπο εξέλιξης συναρτήσει του χρόνου απόθεσης για ογκομετρική παροχή WF_6 100 sccm. Η πυκνότητα των αυλακιών στο δισκίο είναι 1 αυλάκι ανά 4 μm . (α) Κατανάλωση του WF_6 κατά μήκος του δισκίου για ισαπέχοντα χρονικά βήματα (320 s). (β) Μέση κατανάλωση του WF_6 στο δισκίο. (γ) Εξέλιξη μετώπου εντός αυλακιού στην ομάδα από 0.045 m έως 0.05 m από το κέντρο του δισκίου σε ισαπέχοντα χρονικά βήματα (160 s).

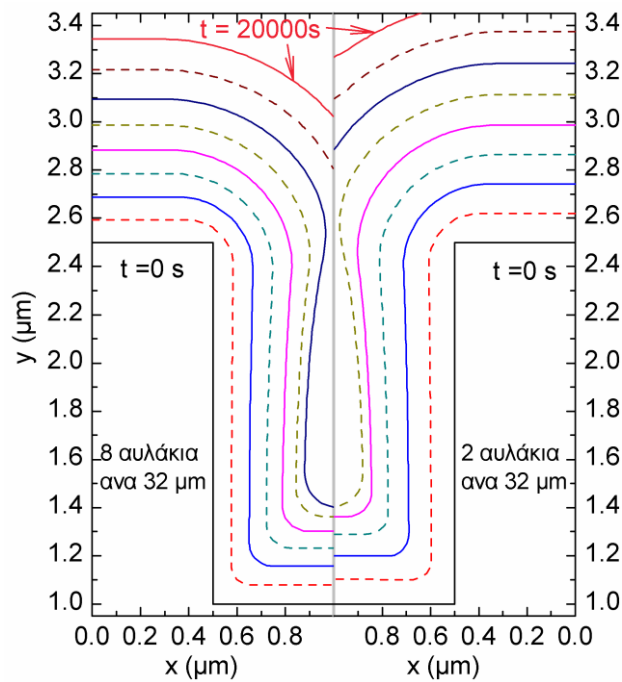


Σχήμα 3.11 Μέσος ρυθμός κατανάλωσης [Εξ. (3.16)] και μέσος τοπικός ρυθμός απόθεσης [εξ. (3.17)] του WF₆ στο δισκίο συναρτήσει της πυκνότητας των δομών για ογκομετρική παροχή του WF₆ 1 sccm τη χρονική στιγμή t = 0 s.

100 sccm κυμαίνεται μεταξύ 10⁻⁵ και 10⁻⁶. Στην περίπτωση των 100 sccm, εξαιτίας της μικρής τιμής του S_{WF_6} (μικρή πιθανότητα για προσκόλληση στην επιφάνεια), ο αριθμός επανεκπομπών – και επομένως η ανακατανομή της ροής εντός των δομών – είναι υψηλός. Σαν αποτέλεσμα η ροή είναι σχεδόν η ίδια σε κάθε στοιχειώδη επιφάνεια της μικρο-δομής και η απόθεση είναι ισότροπη. Η ανακατανομή της ροής δεν είναι τόσο σημαντική στην περίπτωση των 1 sccm που η τιμή του S_{WF_6} είναι μεγαλύτερη. Η περιοχή του αυλακιού στο πλαϊνό τοίχιο κοντά στην κορυφή του [Σχ. 3.10(γ)] είναι η περισσότερο εκτεθειμένη στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα π.χ. λαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό της απευθείας ροής. Αυτός είναι και ο λόγος του υψηλού ρυθμού και της ανισότροπης απόθεσης.

Η επιρροή της πυκνότητας των αυλακίων στο μέσο ρυθμό κατανάλωσης του WF₆ [βλ. Εξ. (3.16)] φαίνεται στο Σχ. 3.12. Αύξηση της πυκνότητας προκαλεί αύξηση του μέσου ρυθμού κατανάλωσης του WF₆ που ήταν αναμενόμενο καθώς η ενεργός επιφάνεια του δισκίου αυξάνεται καθώς η πυκνότητα των δομών αυξάνεται. Ο μέσος τοπικός ρυθμός απόθεσης ορίζεται ως,

$$\left\langle \overline{GR}_{WF_6}^s \right\rangle_{\sum A_j} \approx \frac{\sum_{j=1}^{N_{b,w}} \bar{A}_j \frac{M_W \bar{r}_{WF_6,j}^s}{M_{WF_6} \rho_W^s}}{\sum_{j=1}^{N_{b,w}} A_j} \quad (3.17)$$



Σχήμα 3.12 Εξέλιξη του μετώπου για διαφορετικές τιμές της πυκνότητας δομών για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Το αριστερό μέρος αντιστοιχεί σε πυκνότητα 8 αυλάκια ανά 32 μm και το δεξί μέρος σε 2 αυλάκια ανά 32 μm . Τα μέτωπα που παρουσιάζονται ανήκουν σε αυλάκι της ομάδας από 0.045 m έως 0.05 m από το κέντρο του δισκίου, για ισαπέχοντα χρονικά βήματα (2500 s) και για ογκομετρική παροχή WF_6 1 sccm.

Οι επιφάνειες A_j στην Εξ. (3.17) μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια της απόθεσης καθώς αποτελούν το εξελισσόμενο μέτωπο του υμενίου εντός των μικρο-δομών. Ο μέσος τοπικός ρυθμός απόθεσης είναι η ανηγμένη τιμή του ρυθμού απόθεσης στη μικρο-τοπογραφία του δισκίου.

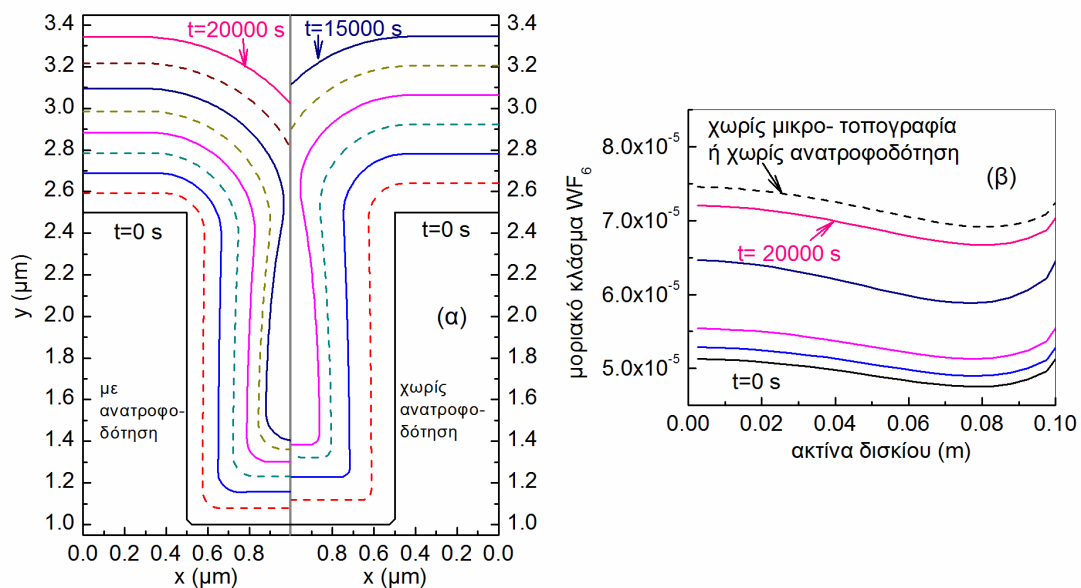
Παρόλο που ο μέσος ρυθμός κατανάλωσης του WF_6 αυξάνεται με αύξηση της πυκνότητας των μικρο-δομών (ενεργός επιφάνεια), ο μέσος τοπικός ρυθμός απόθεσης μειώνεται εξαιτίας του φαινομένου εξάντλησης (*loading phenomenon*). Το φαινόμενο εξάντλησης έχει παρατηρηθεί σε περιοχές που το ελέγχον στάδιο της απόθεσης είναι η διάχυση (φαινόμενα μεταφοράς) (βλ. Εν. 3.5.3). Η ποσότητα του WF_6 μειώνεται εξαιτίας της αυξημένης κατανάλωσης που οφείλεται στην αύξηση της ενεργού επιφάνειας με αποτέλεσμα να μειώνεται ο μέσος ρυθμός απόθεσης όπως φαίνεται και στο Σχ. 3.11.

Η πυκνότητα των μικρο-δομών στην επιφάνεια του δισκίου επηρεάζει τον τοπικό ρυθμό απόθεσης εντός των μικρο-δομών. Στο Σχ. 3.12 φαίνεται το μέτωπο του αποτιθέμενου υμενίου για δύο διαφορετικές τιμές πυκνότητας μικρο-δομών [8 αυλάκια ανά 32 μm (αριστερά στο Σχ. 3.12) και 2 αυλάκια ανά 32 μm (δεξιά στο Σχ.

3.12] στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στην πρώτη περίπτωση για μεγάλη πυκνότητα μικρο- δομών το αυλάκι γεμίζει και κλείνει σχηματίζοντας ένα κενό στα ~15000 s ενώ στη δεύτερη περίπτωση στα ~12500 s. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο ότι ο τοπικός ρυθμός απόθεσης είναι μεγαλύτερος στη δεύτερη περίπτωση (βλ. μέσο τοπικό ρυθμό κατανάλωσης του WF₆, Σχ. 3.11).

Όπως προαναφέρθηκε, ανταλλαγή πληροφορίας πραγματοποιείται από τη μακρο-κλίμακα στη μικρο-κλίμακα και αντίστροφα σε κάθε χρονικό βήμα. Στην παρούσα παράγραφο εξετάζεται η περίπτωση που η ανταλλαγή υπολογιστικής πληροφορίας δεν πραγματοποιείται σε κάθε χρονικό βήμα, αλλά μία και μοναδική φορά. Ο Fluent τροφοδοτεί τη μικρο-κλίμακα και πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί για τον ρυθμό απόθεσης εντός των μικρο- δομών και η εξέλιξη του μετώπου του αποτιθέμενου υμενίου, όπως στις προηγούμενες παραγράφους. Η σύγκριση του μετώπου του αποτιθέμενου υμενίου της προτεινόμενης μεθοδολογίας, σε σχέση με την περίπτωση χωρίς ανατροφοδότηση της πληροφορίας φαίνεται στο Σχ. 3.13.

Κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του μετώπου οι συνθήκες της αέριας φάσης στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα δεν μεταβάλλονται. Όπως φαίνεται και στο Σχ.



Σχήμα 3.13 (α) Εξέλιξη μετώπου από την προτεινόμενη μεθοδολογία σύζευξης (αριστερά) και εξέλιξη μετώπου χωρίς ανατροφοδότηση. Τα μέτωπα παρουσιάζονται για ισαπέχοντα χρονικά βήματα (2500 s) (β) Το γραμμομοριακό κλάσμα του WF₆ κατά μήκος του δισκίου για διαφορετικές χρονικές στιγμές. Φαίνεται η καμπύλη στην οποία δεν υπαισέρχονται υπολογισμοί στη μικρο-κλίμακα. Τα μέτωπα που παρουσιάζονται ανήκουν σε αυλάκια της ομάδας από 0.045 m έως 0.05 m από το κέντρο του δισκίου και για ογκομετρική παροχή WF₆ 1 sccm.

3.13(α), το αυλάκι γεμίζει στα ~ 15000 s εφαρμόζοντας την προτεινόμενη μεθοδολογία σύζευξης, ενώ για την περίπτωση χωρίς ανατροφοδότηση το αυλάκι γεμίζει στα ~ 10000 s. Η διαφορά των δύο περιπτώσεων έγκειται στο ότι στην περίπτωση χωρίς ανατροφοδότηση, η μακρο-κλίμακα δεν αντιλαμβάνεται την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας και τα αντιδρώντα – και συγκεκριμένα το WF_6 - δεν μειώνονται εξαιτίας της αύξησης της ενεργούς επιφάνειας. Η μείωση του γραμμομοριακού κλάσματος του WF_6 κατά μήκος του δισκίου, με και χωρίς ανατροφοδότηση, φαίνεται στο Σχ. 3.13(β) σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Το γραμμομοριακό κλάσμα του WF_6 τη χρονική στιγμή $t = 0$ s είναι $\sim 5 \times 10^{-5}$ και αυξάνεται σταδιακά με την εξέλιξη στο χρόνο καθώς τα αυλάκια γεμίζουν προσεγγίζοντας την τιμή 7.2×10^{-5} , που αντιστοιχεί στην περίπτωση χωρίς ανατροφοδότηση.

3.5.2 XAA Si με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία

Τα αέρια που εισέρχονται στον αντιδραστήρα είναι άζωτο (N_2), ως φέρον αέριο και σιλάνιο (SiH_4), ως πρόδρομο υλικό. Η ροή του αερίου μίγματος στην είσοδο είναι $Q_{in} = 1000$ sccm με το γραμμομοριακό κλάσμα του SiH_4 , $f_{SiH_4}^{(in)}$, να είναι 0.1. Η υπόλοιπη ποσότητα είναι N_2 . Η θερμοκρασία στην είσοδο είναι 298 K και στο δισκίο 1050 K. Τα εξωτερικά τοιχώματα έχουν σταθερή θερμοκρασία 300 K. Η θερμοκρασία στο υπόστρωμα στήριξης του δισκίου είναι ίση με 300 K. Σε όλα τα τοιχώματα του αντιδραστήρα η βαθμίδα των συστατικών είναι μηδενική εκτός από το δισκίο στο οποίο πραγματοποιείται οι επιφανειακές αντιδράσεις. Η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 133 Pa. Οι παραπάνω συνθήκες αποτελούν τις βασικές λειτουργικές παραμέτρους του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια εξετάζεται πώς μεταβάλλοντας τις τιμές των παραμέτρων αυτών μεταβάλλεται η ανομοιομορφία του υμενίου μέσα στις δομές.

Η προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία στην επιφάνεια του δισκίου αποτελείται από ομοιόμορφες δομές τετραγωνικής διατομής (αυλάκια). Η πυκνότητα αυλακίων είναι ομοιόμορφη κατά μήκος του δισκίου και είναι σταθερή στα 2 αυλάκια ανά 32 μm . Το αρχικό βάθος των αυλακίων είναι 3 μm και το πλάτος τους 1 μm . Η διατομή τους είναι πανομοιότυπη κατά μήκος του επιπέδου κάθετο στο χαρτί, οπότε το ολοκλήρωμα στην Εξ. (2.20) απλοποιείται σε μονοδιάστατο και η τοπική ροή υπολογίζεται στο μήκους τόξου της διατομής τους. Για την επίλυση της εξίσωσης

εξέλιξης του μετώπου, η διακριτοποίηση που χρησιμοποιείται είναι $\Delta x = \Delta y = 0.025$ μm . Το χρονικό βήμα (Δt) ορίζεται από το CFL κριτήριο για ευστάθεια και εξαρτάται από τον τοπικό ρυθμό απόθεσης (τοπική ταχύτητα).

Η ανάλυση αφορά στην επίδραση της μεταβολής των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα στην ανομοιομορφία απόθεσης στα αυλάκια της τοπογραφίας. Τα αποτελέσματα αφορούν ένα απλοποιημένο σύστημα των δέκα αντιδράσεων για την απόθεση Si. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι αντιδράσεις (G1) στην αέρια φάση και (S1), (S2) στην επιφάνεια. Το ποσοστό (%) ανομοιομορφίας

Πίνακας 3.4 Μεταβολή της ομοιομορφίας απόθεσης του υμενίου (FC_x), $x = b, s$ στο εσωτερικό των αυλακιών. \bar{r}_{SiH_4} και \bar{r}_{SiH_2} είναι ο μέσος ρυθμός της ετερογενούς αντίδρασης του SiH_4 και του SiH_2 αντίστοιχα και \bar{S}_{SiH_4} και \bar{S}_{SiH_2} ο μέσος φαινόμενος συντελεστής προσκόλλησης του SiH_4 και του SiH_2 αντίστοιχα.

	P_{op}	$f_{SiH_4}^{(in)}$	T_s	Q_{in}	\bar{r}_{SiH_4}	\bar{S}_{SiH_4}	\bar{r}_{SiH_2}	\bar{S}_{SiH_2}	FC_b	FC_s
	[Pa]	[-]	[K]	[sccm]	[$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	[-]	[$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	[-]	[%]	[%]
(α)	133	0.1	1050	1000	$4.18\cdot 10^{-7}$	0.00294	$3.50\cdot 10^{-9}$	1.0	91.8	91.6
(β)	133	0.1	900	1000	$2.37\cdot 10^{-8}$	0.00005	$9.00\cdot 10^{-11}$	1.0	100.0	100.0
(γ)	1033	0.1	1050	1000	$6.66\cdot 10^{-7}$	0.00060	$1.19\cdot 10^{-7}$	1.0	85.9	84.9
(δ)	133	0.1	1050	100	$1.24\cdot 10^{-7}$	0.00560	$4.19\cdot 10^{-10}$	1.0	81.3	81.3
(ε)	133	0.001	1050	1000	$8.08\cdot 10^{-9}$	0.01499	$9.95\cdot 10^{-12}$	1.0	67.4	67.2

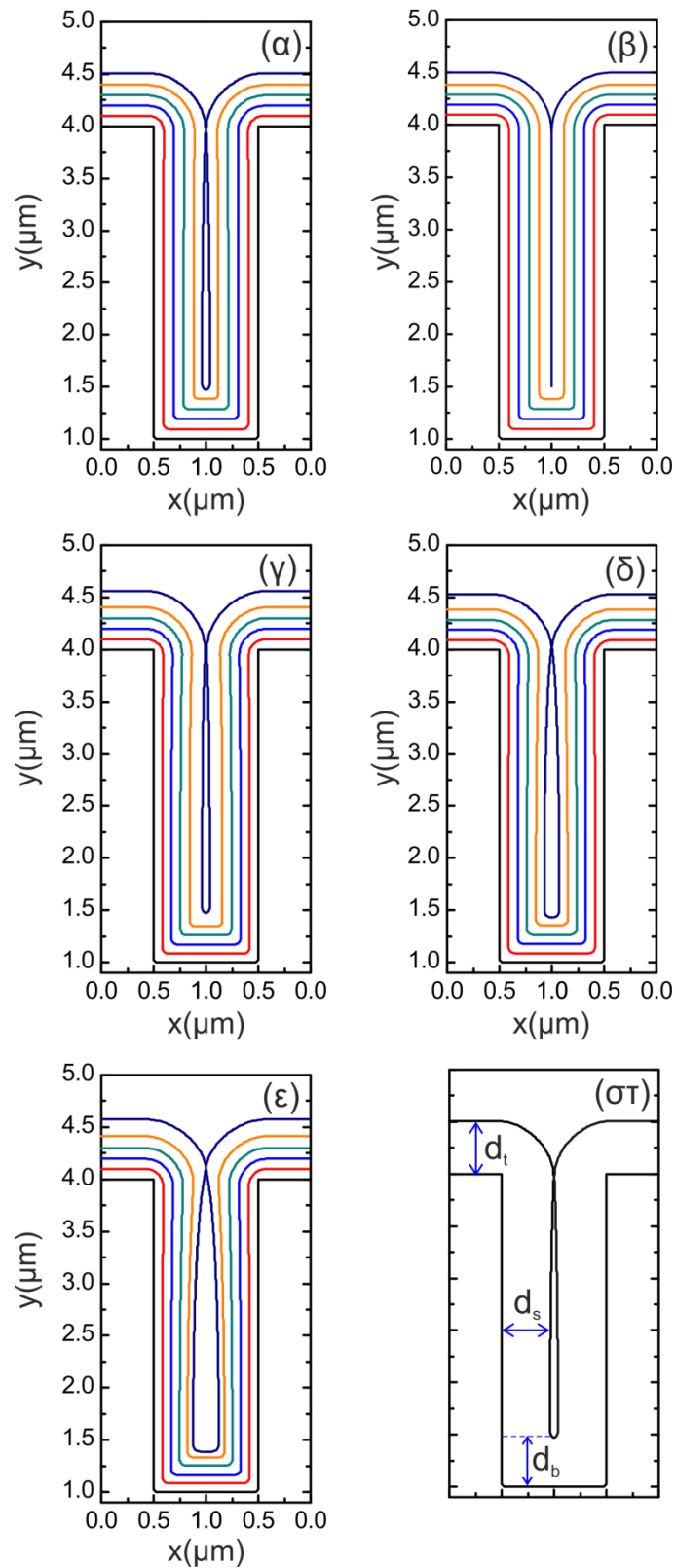
FC_x υπολογίζεται τη χρονική στιγμή πλήρωσης των δομών σύμφωνα με τη σχέση,

$$FC_x (\%) = \left(\frac{d_x}{d_t} \right) \cdot 100 \quad (3.18)$$

όπου $x = b, s$. Τα μεγέθη d_b , d_s και d_t αφορούν στο πάχος του υμενίου σε τρεις χαρακτηριστικές θέσεις του αυλακιού και συγκεκριμένα στη βάση, την ελεύθερη επιφάνεια και τη μέση του πλαϊνού τοιχώματος αντίστοιχα [βλ. Σχ. 3.14(στ)].

Εξετάζονται, διαδοχικά, η μείωση της T_w , η αύξηση της P_{op} , και η μείωση του $f_{SiH_4}^{(in)}$. Τα αποτελέσματα αφορούν στις λειτουργικές παραμέτρους του αντιδραστήρα όπως αυτές αναγράφονται στις τέσσερις πρώτες στήλες του Πίνακα 3.4 για τη χρονική στιγμή t της πλήρωσης των αυλακιών.

Η ομοιομορφία απόθεσης καθορίζεται από τις τιμές των S_{SiH_4} και S_{SiH_2} . Εν γένει, χαμηλές τιμές του S_i (που σημαίνουν χαμηλή πιθανότητα προσκόλλησης του στην επιφάνεια) αυξάνουν το πλήθος των επανεκπομπών του και έχουν ως \



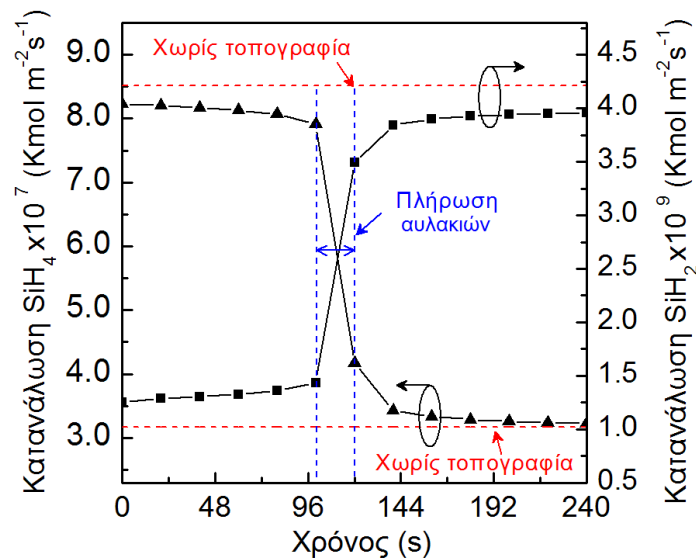
Σχήμα 3.14 Διαγράμματα εξέλιξης του προφίλ στο εσωτερικό της συστοιχίας των αυλακιών που απέχουν από 0.06 m μέχρι 0.0625 m από το κέντρο του υποστρώματος για λειτουργικές παραμέτρους όπως αυτές περιγράφονται στον Πίνακα 3.4. Τα προφίλ παρουσιάζονται για ισαπέχοντα χρονικά βήματα (α) 38.4 s, (β) 468 s, (γ) 37 s, (δ) 224 s και (ε) 3120 s αντίστοιχα. Οι μεταβλητές d_t , d_s και d_b στο (στ) αντιπροσωπεύουν τρεις χαρακτηριστικές θέσεις μέτρησης του πάχους του υμενίου.

αποτέλεσμα την ομοιόμορφη ανακατανομή της ροής του εντός του αυλακιού. Έτσι κάθε στοιχειώδης επιφάνεια δέχεται το ίδιο ποσό ροής και το προφίλ απόθεσης εξελίσσεται ομοιόμορφα.

Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα εξέλιξης του προφίλ του υμενίου [Σχ. 3.14(α)-(ε)] στο εσωτερικό της συστοιχίας αυλακιών που απέχουν από 0.06 m μέχρι 0.0625 m από το κέντρο του υποστρώματος. Στο Σχ. 3.14(α) φαίνεται το προφίλ εξέλιξης του υμενίου κατά την πλήρωση αυλακιού για την πρώτη σειρά λειτουργικών παραμέτρων (βλ. Πίνακα 3.4) του αντιδραστήρα. Η ανομοιομορφία της απόθεσης είναι μικρή- που σημαίνει μεγάλες τιμές για τα FC_b και FC_s – και οφείλεται στην χαμηλή τιμή του S_{SiH_4} .

Για να συγκριθούν με την περίπτωση (α) (βλ. Πίνακα 3.4), μία σειρά υπολογισμών πραγματοποιούνται προκειμένου να ερευνηθεί η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα στην ομοιομορφία υμενίου μέσα στις δομές κατά την απόθεση. Μείωση της T_w [περίπτωση (β)] οδηγεί σε μικρότερες τιμές του S_{SiH_4} , οπότε η απόθεση είναι ομοιόμορφη, δεν δημιουργείται κενό μέσα στις δομές [Σχ. 3.14(β)] και οι τιμές των FC_b και FC_s είναι μέγιστες. Στην περίπτωση (γ), παρόλο που η αύξηση της P_{op} οδηγεί σε χαμηλότερη τιμή για το S_{SiH_4} , τα FC_b και FC_s μειώνονται. Αυτή η μη αναμενόμενη συμπεριφορά οφείλεται στην υψηλή τιμή του S_{SiH_2} . Εφόσον, ο μέσος ρυθμός απόθεσης και για τα δύο είδη είναι της ίδιας τάξης (βλ. Πίνακα 3.4), ο S_{SiH_2} παίζει σημαντικό ρόλο και οδηγεί στη μη ομοιόμορφη απόθεση και στη μείωση των FC_b και FC_s . Για τις δύο τελευταίες περιπτώσεις που μελετήθηκαν, μειώνοντας το Q_{in} [περίπτωση (δ)] και το $f_{SiH_4}^{(in)}$ [περίπτωση (ε)], ο S_{SiH_2} αυξάνεται, οπότε το κενό μεγαλώνει [βλ. Σχ. 3.14(δ) και (ε)] και τα FC_b και FC_s μειώνονται. Ιδιαίτερα στην περίπτωση (ε) παρατηρείται το μεγαλύτερο κενό με τις μικρότερες τιμές για τα FC_b και FC_s .

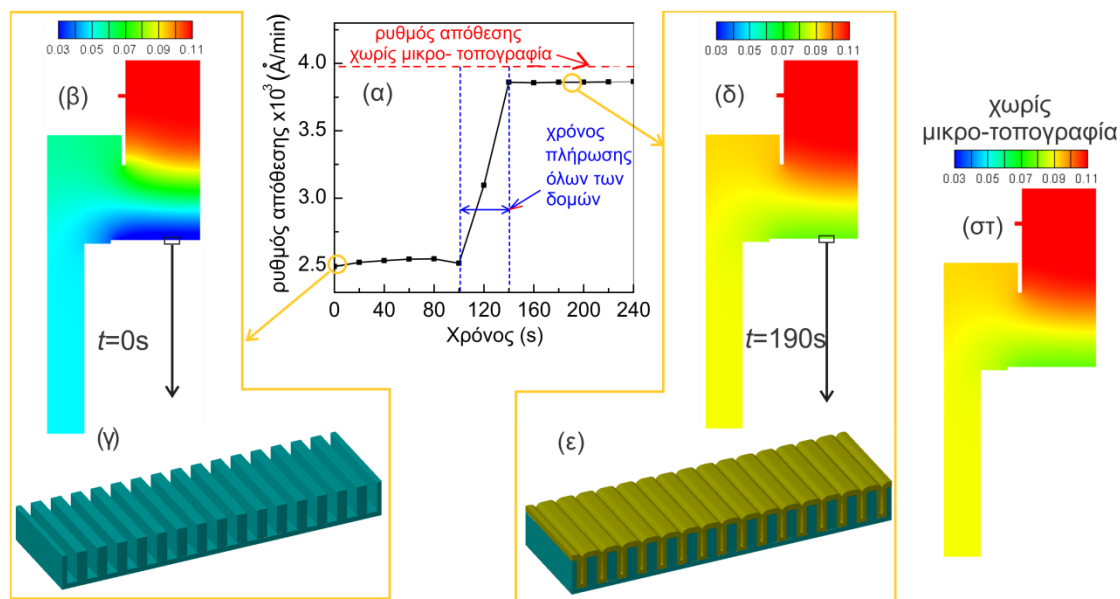
Στο Σχ. 3.15, παρουσιάζεται η μεταβολή του μέσου ρυθμού κατανάλωσης των συστατικών που συμμετέχουν στις επιφανειακές αντιδράσεις (SiH_4 και SiH_2) συναρτήσει του χρόνου απόθεσης για την περίπτωση (α). Κατά την έναρξη των υπολογισμών ($t = 0$ sec), τα αυλάκια είναι κενά, ο μέσος ρυθμός κατανάλωσης του SiH_4 είναι αυξημένος σε σχέση με τη μέση κατανάλωσή του στην περίπτωση που δεν υπάρχει τοπογραφία. Η ύπαρξη της τοπογραφίας αυξάνει την επιφάνεια στην οποία μπορεί να αποτεθεί το Si και κατ' επέκταση το ρυθμό κατανάλωσης του SiH_4 . Η



Σχήμα 3.15 Μεταβολή του μέσου ρυθμού κατανάλωσης των συστατικών που συμμετέχουν στις επιφανειακές αντιδράσεις (SiH_4 και SiH_2) συναρτήσει του χρόνου απόθεσης για λειτουργικές παραμέτρους του αντιδραστήρα $P_{op} = 133 \text{ Pa}$, $f_{\text{SiH}_4}^{(in)} = 0.1$, $Q_{in} = 1000 \text{ sccm}$, $T_w = 1050 \text{ K}$.

αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης του SiH_4 μειώνει την τιμή του f_{SiH_4} στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα και την επιφάνεια του υποστρώματος, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού της ομογενούς αντίδρασης και της παραγωγής του SiH_2 . Μειωμένη παραγωγή SiH_2 συνεπάγεται και μειωμένη κατανάλωση του SiH_2 στο υπόστρωμα. Με την πάροδο του χρόνου, τα αυλάκια γεμίζουν και μετά την πλήρωσή τους οι μέσοι ρυθμοί κατανάλωσης και των δύο συστατικών προσεγγίζουν τους μέσους ρυθμούς για την περίπτωση επίπεδης επιφάνειας δισκίου.

Η επίδραση της ύπαρξης της μικρο-τοπογραφίας στον ρυθμό απόθεσης και στην αέρια σύσταση στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα φαίνεται στο Σχ. 3.16. Στο Σχ. 3.16(α) φαίνεται ο μέσος ρυθμός απόθεσης του \mathcal{S}_i σε μικρο-τοπογραφία με αυλάκια σε σχέση με τον χρόνο απόθεσης. Για $t = 0 \text{ s}$ τα αυλάκια είναι άδεια [βλ. Σχ. 3.16(γ)]. Σε σύγκριση με την περίπτωση χωρίς μικρο-τοπογραφία στο δισκίο, η διαθέσιμη για απόθεση επιφάνεια είναι μεγαλύτερη και η κατανάλωση των αντιδρώντων (SiH_4 και SiH_2) είναι και αυτή μεγαλύτερη. Η αυξημένη κατανάλωση αποφέρει την ελάττωση των αντιδρώντων κοντά στο δισκίο [βλ. γραμμομοριακό κλάσμα SiH_4 , Σχ. 3.16(β)] και μείωση του ρυθμού απόθεσης. Με την πάροδο του χρόνου, τα αυλάκια γεμίζουν και μετά την πλήρωσή τους ο ρυθμός απόθεσης πλησιάζει τη



Σχήμα 3.16 Η επίδραση του χρόνου απόθεσης στον ρυθμό απόθεσης και την σύσταση της αέριας φάσης. α) Ο μέσος ρυθμός απόθεσης του Si σε προσχηματισμένη τοπογραφία περίπτωση (α) [βλ. Πίνακα 3.4]. β) Το γραμμωριακό κλάσμα του SiH_4 για $t = 0\text{s}$. γ) Σχηματική αναπαράσταση συστάδας αυλακιών για $t = 0\text{s}$. δ) Το γραμμωριακό κλάσμα του SiH_4 για $t = 190\text{s}$. ε) Σχηματική αναπαράσταση συστάδας αυλακιών για $t = 190\text{s}$ (μετά την πλήρωση). στ) Το γραμμωριακό κλάσμα του SiH_4 χωρίς μικρο-τοπογραφία στο δισκίο.

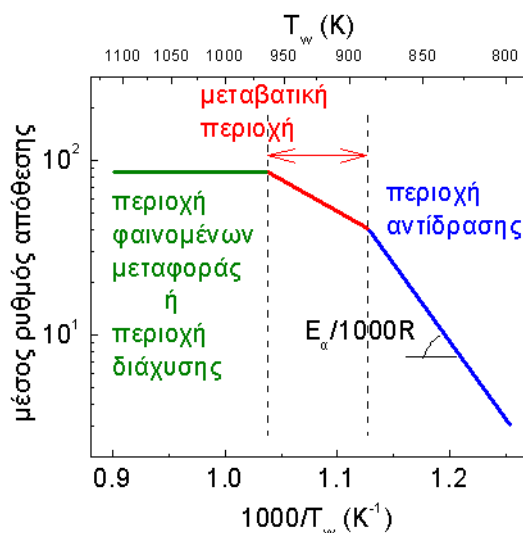
περίπτωση χωρίς μικρο-τοπογραφία. Επιπλέον, μετά την πλήρωση των αυλακιών, η σύσταση της αέριας φάσης πλησιάζει τη σύσταση για την περίπτωση χωρίς μικρο-τοπογραφία [βλ. Σχ. 3.16(δ) και 3.16(στ)]. Τα αποτελέσματα του Σχ. 3.16 δείχνουν ότι η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο μπορεί να επηρεάσει τη σύσταση στην αέρια φάση. Λεπτομερής ανάλυση για την επίδραση στην σύσταση της αέριας φάση του αντιδραστήρα από την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας πραγματοποιείται στην Εν. 3.5.4.

3.5.3 Επίδραση της μικρο-κλίμακας στο διάγραμμα Arrhenius

Το διάγραμμα Arrhenius αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία για τον σχεδιασμό και ρύθμιση των διεργασιών XAA. Σε ένα διάγραμμα Arrhenius φαίνονται ο μέσος ρυθμός απόθεσης στο δισκίο συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας του δισκίου, T_w . Τρεις περιοχές φαίνονται σε ένα διάγραμμα Arrhenius οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον μηχανισμό που ελέγχει την απόθεση του υμενίου [βλ. Σχ. 3.17]. Εν γένει, δύο μηχανισμοί είναι υπεύθυνοι για τον ρυθμό απόθεσης: Τα φαινόμενα μεταφοράς (μεταφορά των αντιδρώντων στο δισκίο) και οι επιφανειακές

αντιδράσεις. Ανάλογα με τη σχετική ταχύτητά τους, ο πιο αργός μηχανισμός είναι αυτός που ελέγχει τον ρυθμό. Έτσι, στις χαμηλές θερμοκρασίες η περιοχή ονομάζεται *περιοχή αντίδρασης (reaction limited regime)* και ο ελέγχων μηχανισμός είναι η αντίδραση η οποία είναι και το αργό στάδιο. Στις υψηλές θερμοκρασίες ο ελέγχων μηχανισμός είναι τα φαινόμενα μεταφοράς και η περιοχή ονομάζεται *περιοχή μεταφοράς ή διάχυσης (diffusion ή transport limited regime)*. Στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες και οι δύο μηχανισμοί είναι σημαντικοί και η περιοχή ονομάζεται *μεταβατική περιοχή (transition regime)*.

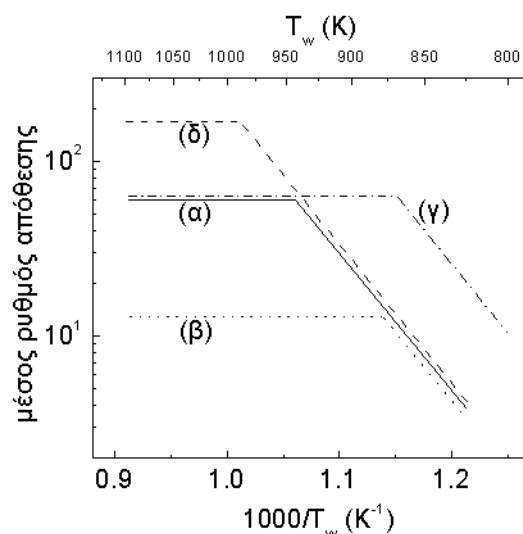
Το διάγραμμα Arrhenius επηρεάζεται από τη μεταβολή των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα. Ο Kleijn (2002) έχει δείξει, χρησιμοποιώντας ένα απλουστευμένο μοντέλο κατακόρυφου αντιδραστήρα και για μία επιφανειακή



Σχήμα 3.17 Τυπικό διάγραμμα Arrhenius. Φαίνονται οι διαφορετικές περιοχές ελέγχου του ρυθμού απόθεσης. Η ενέργεια ενεργοποίησης της επιφανειακής αντίδρασης, E_a , υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας στην περιοχή αντίδρασης.

αντίδραση διάσπασης πρώτης τάξης, ότι η μεταβολή των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα, όπως η πίεση λειτουργίας και η ογκομετρική παροχή στην είσοδο, μεταβάλουν τη μορφή του διαγράμματος Arrhenius. Συγκεκριμένα - και σε σχέση με ένα τυπικό διάγραμμα Arrhenius [βλ. Σχ. 3.18(α)] - αύξηση της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα για σταθερή συγκέντρωση του αντιδρώντος στην είσοδο έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της περιοχής φαινομένων μεταφοράς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [βλ. Σχ. 3.18(β)]. Αύξηση της πίεσης λειτουργίας με σταθερό το γραμμοριακό κλάσμα του αντιδρώντος στην είσοδο οδηγεί σε μετατόπιση της περιοχής αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [βλ. Σχ. 3.18(γ)]. Αύξηση της

συνολικής παροχής στην είσοδο με σταθερή την πίεση λειτουργίας και το γραμμοριακό κλάσμα του



Σχήμα 3.18 Επίδραση της μεταβολής των λειτουργικών παραμέτρων αντιδραστήρα στο διάγραμμα Arrhenius. (α) Τυπικό διάγραμμα Arrhenius (β) Αύξηση της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα για σταθερή συγκέντρωση του αντιδρώντος. (γ) Αύξηση της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα για σταθερό γραμμοριακό κλάσμα του αντιδρώντος. (δ) Αύξηση της συνολικής παροχής εισόδου με σταθερή πίεση λειτουργίας και γραμμοριακό κλάσμα του αντιδρώντος.

αντιδρώντος μετατοπίζει την περιοχή των φαινομένων μεταφοράς σε υψηλότερες θερμοκρασίες [βλ. Σχ. 3.18(δ)].

Η επιλογή των συνθηκών στις οποίες θα πραγματοποιηθεί η διεργασία καθορίζονται από τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, του υμενίου. Αν το επιθυμητό προϊόν έχει ως βασικό του χαρακτηριστικό την ομοιομορφία, τότε οι παράμετροι της διεργασίας θα προσαρμοστούν έτσι ώστε η απόθεση να πραγματοποιηθεί στην περιοχή αντίδρασης (Choy 2003) εις βάρος όμως του ρυθμού ανάπτυξης ο οποίος έχει τις χαμηλότερες τιμές του. Αν η διεργασία προσανατολίζεται σε υψηλούς ρυθμούς απόθεσης τότε η λειτουργία στη περιοχή των φαινομένων μεταφοράς θα επιλεγεί (Choy 2003) εις βάρος της ομοιομορφίας του υμενίου. Σύμφωνα με τα παραπάνω ως «βέλτιστη» λύση είναι η επιλογή των παραμέτρων στη μεταβατική περιοχή που ο ρυθμός απόθεσης έχει υψηλές τιμές και το υμένιο υψηλή ομοιομορφία.

Η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας είναι ένας επιπλέον παράγοντας ο οποίος επηρεάζει ένα διάγραμμα Arrhenius. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αποτελέσματα από την επίδραση της μικρο-τοπογραφίας στο διάγραμμα Arrhenius για την περίπτωση τόσο του W όσο και του Si.

Αρχικά, η ανάλυση πραγματοποιείται για τη διεργασία ΧΑΑ W, για την περίπτωση που το WF₆ στην είσοδο του αντιδραστήρα είναι 100 sccm (βλ. Εν. 3.5.1) και για θερμοκρασίες δισκίου από 473 Κ έως 850 Κ. Σε όλες τις περιπτώσεις το αρχικό πλάτος και βάθος των δομών είναι 1 μm και 3 μm αντίστοιχα. Η πυκνότητα των δομών είναι 16 αυλάκια ανά 32 μm.

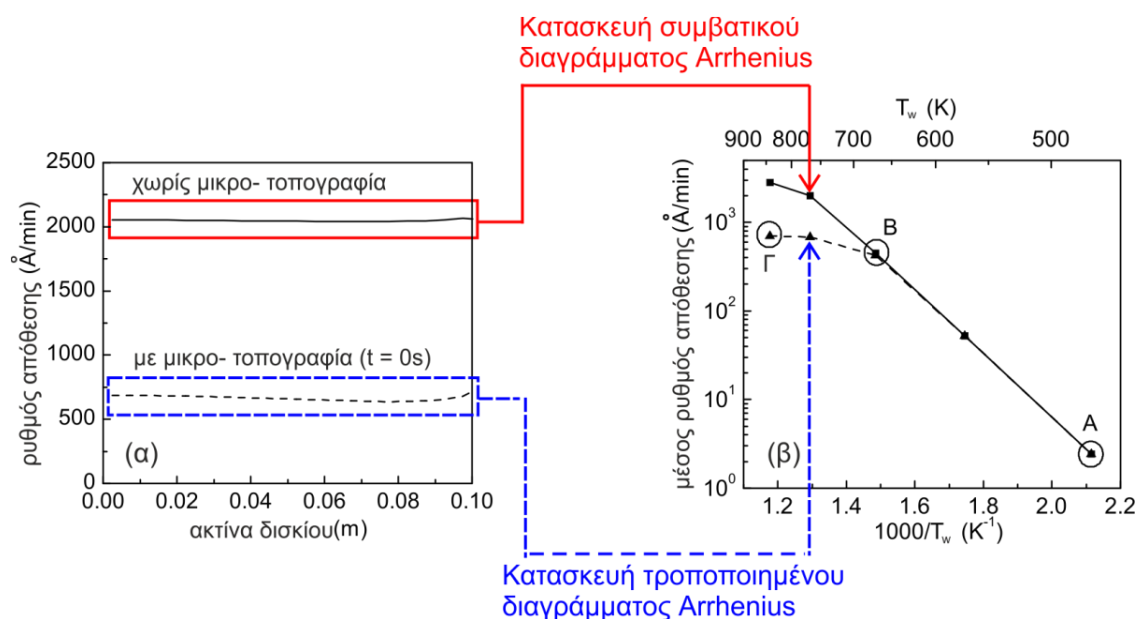
Στο Σχ. 3.19(α) φαίνεται ο ρυθμός απόθεσης του W για τις περιπτώσεις με και χωρίς μικρο-τοπογραφία (συμβατικοί υπολογισμοί) στην επιφάνεια του δισκίου και για $T_w = 773$ Κ. Εξαιτίας του φαινομένου εξάντλησης ο ρυθμός απόθεσης κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου μειώνεται σε σχέση με τους συμβατικούς υπολογισμούς. Για την κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius, Σχ. 3.19(β) ο μέσος ρυθμός απόθεσης κατά μήκος του δισκίου υπολογίζεται ως,

$$\text{μέσος ρυθμός απόθεσης} : \frac{1}{L} \int_L \frac{M_x}{\rho_x} r^s dL \quad (3.19)$$

όπου ρ_x^s και M_x είναι η πυκνότητα και το μοριακό βάρος του αποτιθέμενου υλικού. Το L και το r^s εξαρτώνται από το είδος των υπολογισμών. Στους συμβατικούς υπολογισμούς το L είναι η επιφάνεια του επίπεδου δισκίου ($L \equiv A$, βλ. Σχ. 3.1) και r^s είναι ο ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης υπολογισμένος σε αυτή την επιφάνεια. Στην περίπτωση των υπολογισμών με ύπαρξη μικρο-τοπογραφίας το L είναι η επιφάνεια με τη μικρο-τοπογραφία ($L \equiv A$, βλ. Σχ. 3.1) και r^s ο ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης υπολογισμένος στην επιφάνεια με μικρο-τοπογραφία.

Χρησιμοποιώντας την Εξ. (3.19) κατασκευάζονται τα διαγράμματα Arrhenius που φαίνονται στο Σχ. 3.19(β). Τα αποτελέσματα με την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο παρουσιάζονται για $t = 0$ s, δηλαδή όταν τα αυλάκια είναι άδεια και η επιρροή τους στον ρυθμό απόθεσης είναι μέγιστη. Από το Σχ. 3.19(β) γίνεται αντιληπτό ότι το συμβατικό διάγραμμα Arrhenius επηρεάζεται από την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας κυρίως στη μεταβατική περιοχή και στην περιοχή διάχυσης, ενώ στην περιοχή που ο ρυθμός ελέγχεται από την αντίδραση παραμένει αμετάβλητο. Η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργού επιφάνειας για απόθεση και - παρόλο που η κατανάλωση του WF₆ αυξάνει (βλ. Εν. 3.5.1) - ο ρυθμός απόθεσης μειώνεται εξαιτίας του φαινομένου εξάντλησης που είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην περιοχή διάχυσης. Επιπλέον, η ύπαρξη της μικρο-

τοπογραφίας μετατοπίζει το σημείο μετάβασης του τροποποιημένου διαγράμματος Arrhenius σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έναντι του συμβατικού.

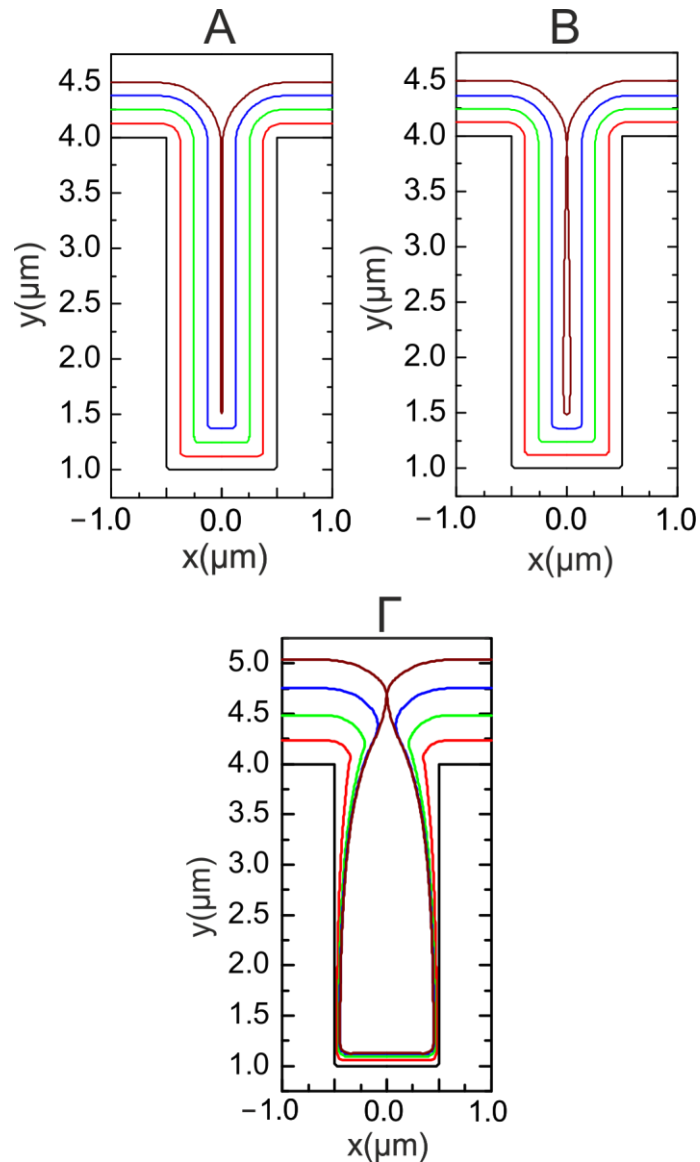


Σχήμα 3.19 (α) Ρυθμός απόθεσης κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου για $T_w = 773$ K. Εξαιτίας του φαινομένου εξάντλησης ο ρυθμός απόθεσης όταν υπάρχει μικρο-τοπογραφία στην επιφάνεια του δισκίου μειώνεται. (β) Διαγράμματα Arrhenius για συμβατικούς υπολογισμούς (χωρίς μικρο-τοπογραφία) και για υπολογισμούς με μικρο-τοπογραφία. Τα σημεία A, B και Γ στο τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius αντιστοιχούν στις περιοχές αντίδρασης ($T_w = 473$ K), μεταβατική περιοχή ($T_w = 673$ K) και περιοχή διάχυσης ($T_w = 850$ K) αντίστοιχα.

Τρία σημεία σημειώνονται στο τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius του Σχ. 3.19(β): το σημείο A για $T_w = 473$ K και βρίσκεται στην περιοχή αντίδρασης, το σημείο B για $T_w = 673$ K στη μεταβατική περιοχή και στο σημείο Γ για $T_w = 850$ K στην περιοχή διάχυσης. Για αυτά τα σημεία, στο Σχ. 3.20 παρουσιάζεται το προφίλ εξέλιξης του υμενίου για διαφορετικές χρονικές στιγμές μέχρι την πλήρωση των δομών. Παρατηρείται ότι στην περιοχή της αντίδρασης η απόθεση μέσα στη δομή είναι ομοιόμορφη [βλ. Σχ. 3.20(A)]. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία στην περιοχή μετάβασης ένα μικρό κενό αρχίζει να δημιουργείται κατά την πλήρωση των δομών, το οποίο διογκώνεται στην περιοχή των φαινομένων μεταφοράς. Η συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί και στις πειραματικές εργασίες των Sell et al. (2003) και Raupp et al. (1990) για διαφορετικά όμως χημικά συστήματα.

Η δημιουργία ή μη κενού κατά την πλήρωση των δομών, όπως έχει προαναφερθεί, οφείλεται στην τιμή του συντελεστή προσκόλλησης του συστατικού i , S_i . Μικρές τιμές του S_i σημαίνει υψηλό ρυθμό επανεκπομπών – και άρα η ανακατανομή της ροής δομών είναι σημαντική – με αποτέλεσμα κάθε στοιχειώδης

επιφάνεια να δέχεται την ίδια ροή και η απόθεση να είναι ιστροπική. Αντίθετα, για υψηλές τιμές του S_i ενοείται η δημιουργία κενού εξαιτίας ανισότροπης κατανομής

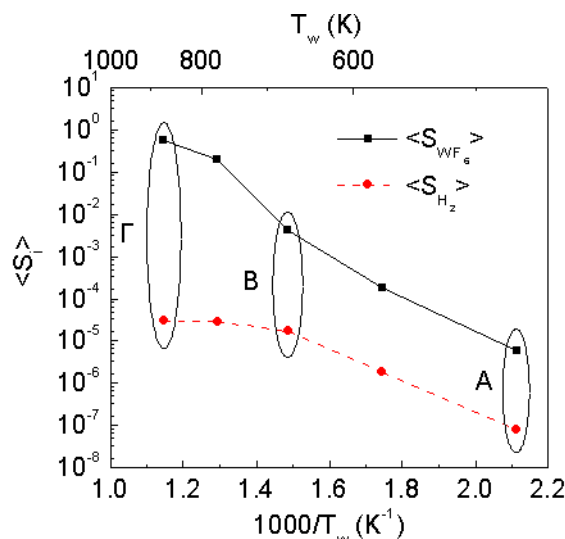


Σχήμα 3.20 Σύστημα εξέλιξης του υμενίου εντός συστάδας δομών που εκτείνεται από 0.06 μέχρι 0.0625 m από το κέντρο του δισκίου για (A) $T_w = 473$ K (περιοχή αντίδρασης), (B) $T_w = 673$ K (μεταβατική περιοχή) και (Γ) $T_w = 673$ K (περιοχή διάχυσης). Τα σημεία A, B και Γ αντιστοιχούν στα σημεία του τροποποιημένου διαγράμματος Athenius [βλ. Σχ. 3.19(β)].

της ροής. Στο Σχ. 4 φαίνεται ο μέσος συντελεστής προσκόλλησης, $\langle S_i \rangle$, συναρτήσεως της αντίστροφης T_w . Η ποσότητα $\langle S_i \rangle$ υπολογίζεται ως,

$$\langle S_i \rangle = \frac{1}{L} \int_L S_i dL \quad (3.20)$$

με $i = \text{WF}_6, \text{H}_2$, L είναι η επιφάνεια με μικρο-τοπογραφία ($L \equiv A$, βλ. Σχ. 3.1). Από το Σχ. 3.21 είναι ξεκάθαρο ότι καθώς κινούμαστε από χαμηλές σε υψηλές θερμοκρασίες ο $\langle S_i \rangle$ τόσο του WF_6 , $\langle S_{\text{WF}_6} \rangle$, όσο και του H_2 , $\langle S_{\text{H}_2} \rangle$ αυξάνονται



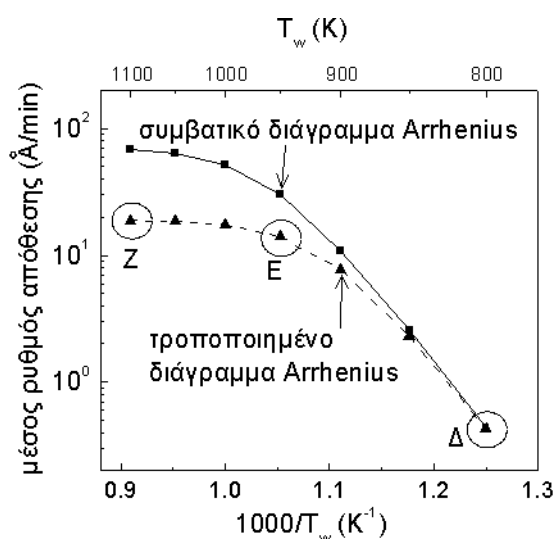
Σχήμα 3.21 Μέση τιμή του συντελεστή προσκόλλησης του WF_6 , $\langle S_{\text{WF}_6} \rangle$ και του H_2 , $\langle S_{\text{H}_2} \rangle$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται για $t = 0\text{s}$. Τα σημεία A, B και Γ αντιστοιχούν στα σημεία του τροποποιημένου διαγράμματος Arrhenius [βλ. Σχ. 3.19(β)].

με αποτέλεσμα τη δημιουργία του κενού στις υψηλές θερμοκρασίες. Αξίζει να σημειωθεί η υψηλή τιμή του $\langle S_{\text{WF}_6} \rangle$ στους 850 K, η οποία προσεγγίζει το 0.6 και οδηγεί στη δημιουργία του μεγάλου κενού του Σχ. 3.20(Γ) στους 850 K.

Όπως και στην περίπτωση του W, το συμβατικό και τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius κατασκευάζονται για τη διεργασία απόθεσης Si. Σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιείται το σύνολο των δέκα αντιδράσεων που περιγράφεται στην Εν. 3.4.4. Οι συνθήκες στη μακρο-κλίμακα είναι όπως αυτές περιγράφονται στην Εν. 3.5.2, με τη διαφορά ότι το $f_{\text{SiH}_4}^{(in)}$ στην είσοδο του αντιδραστήρα είναι 0.001. Τα αυλάκια έχουν αρχικό πλάτος 1 μm και αρχικό βάθος 3 μm . Η πυκνότητα τους είναι 16 αυλάκια ανά 32 μm . Τα διαγράμματα Arrhenius φαίνονται στο Σχ. 3.22. Όπως και στην περίπτωση του W, η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας επηρεάζει το συμβατικό διάγραμμα Arrhenius στην περιοχή διάχυσης και μετακινεί την αφετηρία της μεταβατικής περιοχής σε μικρότερες θερμοκρασίες. Το συμβατικό και το τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius ταυτίζονται στην περιοχή αντίδρασης.

Στο τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius του Σχ. 3.22 σημειώνονται τρία σημεία που αντιστοιχούν στις τρεις χαρακτηριστικές περιοχές του διαγράμματος

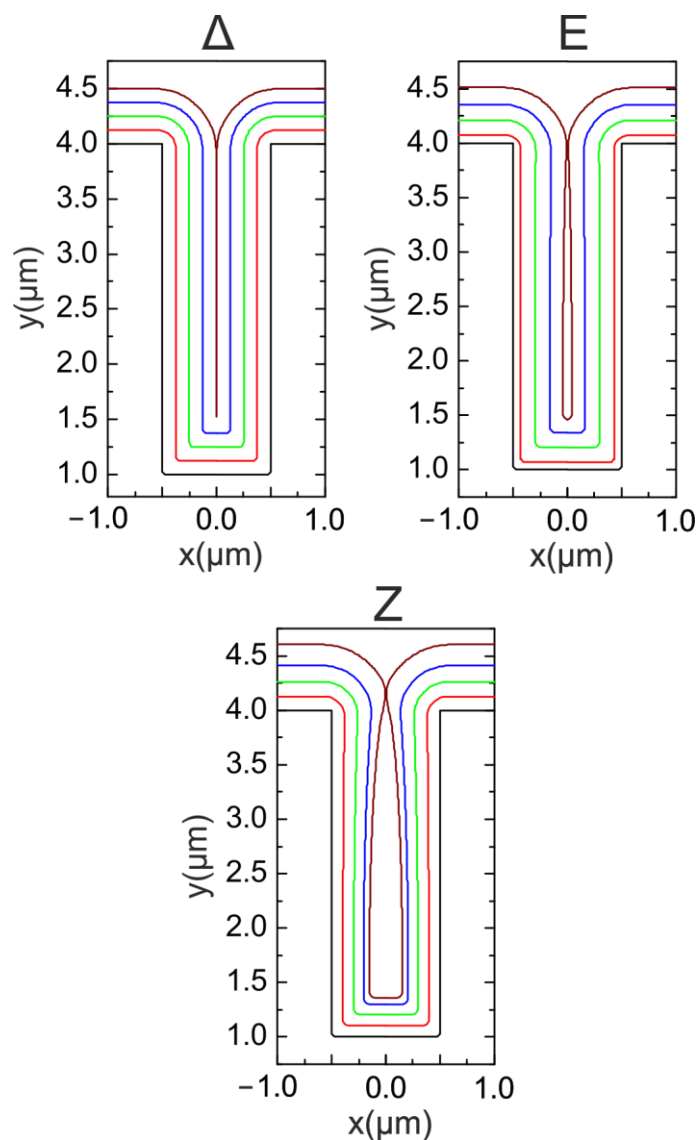
Arrhenius: το σημείο Δ που για $T_w = 800$ K στην περιοχή αντίδρασης, το σημείο Ε για $T_w = 950$ K στη μεταβατική περιοχή και στο σημείο Ζ για $T_w = 850$ K στην



Σχήμα 3.22 Διαγράμματα Arrhenius για συμβατικούς υπολογισμούς (χωρίς μικρο- τοπογραφία) και για υπολογισμούς με μικρο-τοπογραφία. Τα σημεία Δ, Ε και Ζ στο τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius αντιστοιχούν στις περιοχές αντίδρασης ($T_w = 800$ K), μεταβατική περιοχή ($T_w = 950$ K) και περιοχή φαινομένων μεταφοράς ($T_w = 1100$ K) αντίστοιχα.

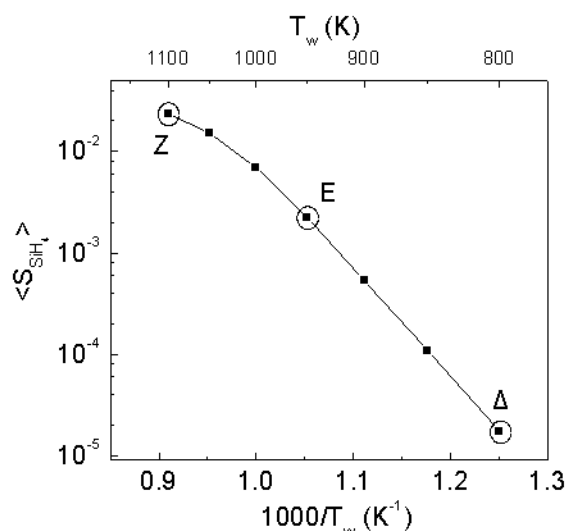
περιοχή διάχυσης. Όπως και στην περίπτωση του W, στην περιοχή της αντίδρασης τα αυλάκια γεμίζουν ομοιόμορφα [βλ. Σχ. 3.23(Δ)] ενώ καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία – στη μεταβατική και στην περιοχή διάχυσης – τα αυλάκια κλείνουν σχηματίζοντας κενό [βλ. Σχ. 3.23(E) και (Z)]. Η επίδραση της θερμοκρασίας του δισκίου στην πλήρωση των δομών για το σύστημα του Si και SiH₄ έχει μελετηθεί πειραματικά και υπολογιστικά στην εργασία των Kinoshita et al. (2005). Στην εργασία τους αναφέρουν τη δημιουργία κενού κατά την πλήρωση των δομών με αύξηση της θερμοκρασίας χωρίς να την συνδέουν όμως με το διάγραμμα Arrhenius.

Ο σχηματισμός ή όχι κενού κατά την πλήρωση των αυλακιών, οφείλεται στην τιμή του $\langle S_{SiH_4} \rangle$. Για τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα το πιο σημαντικό είδος, που καθορίζει και τον ρυθμό απόθεσης, είναι το SiH₄, τα υπόλοιπα χημικά είδη εμφανίζονται σαν ίχνη (van Santen et al. 2001) Ακόμη και τα χημικά είδη με $S_i = 1$, ($i = SiH_2, Si_3H_8$ και Si_2H_4) έχουν μικρή επίδραση στον ρυθμό απόθεσης καθώς ο ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης τους είναι το λιγότερο τέσσερεις τάξεις μεγέθους μικρότερος από τον ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης του SiH₄. Οπότε, η ανάλυση επικεντρώνεται στον $\langle S_{SiH_4} \rangle$ ο οποίος παρουσιάζεται



Σχήμα 3.23 Σύστημα εξέλιξης του υμενίου εντός συστάδας δομών που εκτείνεται από 0.06 μέχρι 0.0625 m από το κέντρο του δισκίου για (Δ) $T_w = 800$ K (περιοχή αντίδρασης), (Ε) στη μεταβατική περιοχή ($T_w = 950$ K) και (Γ) στην περιοχή φαινομένων μεταφοράς ($T_w = 1100$ K). Τα σημεία Δ, Ε και Ζ αντιστοιχούν στα σημεία του τροποποιημένου διαγράμματος Arrhenius [βλ. Σχ. 3.22(β)].

στο Σχ. 3.24. Όπως και στην περίπτωση του W, ο $\langle S_{SiH_4} \rangle$ αυξάνεται με αύξηση της T_w και οδηγεί στη δημιουργία του κενού στην περιοχή των φαινομένων μεταφοράς και τη μεταβατική περιοχή.



Σχήμα 3.24 Μέση τιμή του συντελεστή προσκόλλησης του SiH₄, $\langle S_{SiH_4} \rangle$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται για $t = 0s$. Τα σημεία Δ, E και Z αντιστοιχούν στα σημεία του τροποποιημένου διαγράμματος Arrhenius [βλ. Σχ. 3.22(β)].

3.5.4 Επίδραση της μικρο- στη μακρο-κλίμακα

Μελετάται η επίδραση της ύπαρξης της μικρο-τοπογραφίας στη σύσταση της αέριας φάσης καθώς το εύρος της επίδρασης αυτής. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται τόσο για το σύστημα του W όσο και για το σύστημα του Si με συνθήκες στη μακρο- και μικρο-κλίμακα όπως αυτές που περιγράφονται στις ενότητες 3.5.1 και 3.5.2. Πραγματοποιούνται τόσο συμβατικοί όσο και υπολογισμοί στις πολλαπλές κλίμακες προκειμένου να συγκριθούν οι κατανομές των κλασμάτων μάζας των σημαντικότερων χημικών ειδών σε κάθε περίπτωση, δηλαδή του ω_{WF_6} στην περίπτωση της XAA W και του ω_{SiH_4} στην περίπτωση XAA Si. Η σύγκριση ποσοτικοποιείται με την % διαφορά η οποία ορίζεται ως,

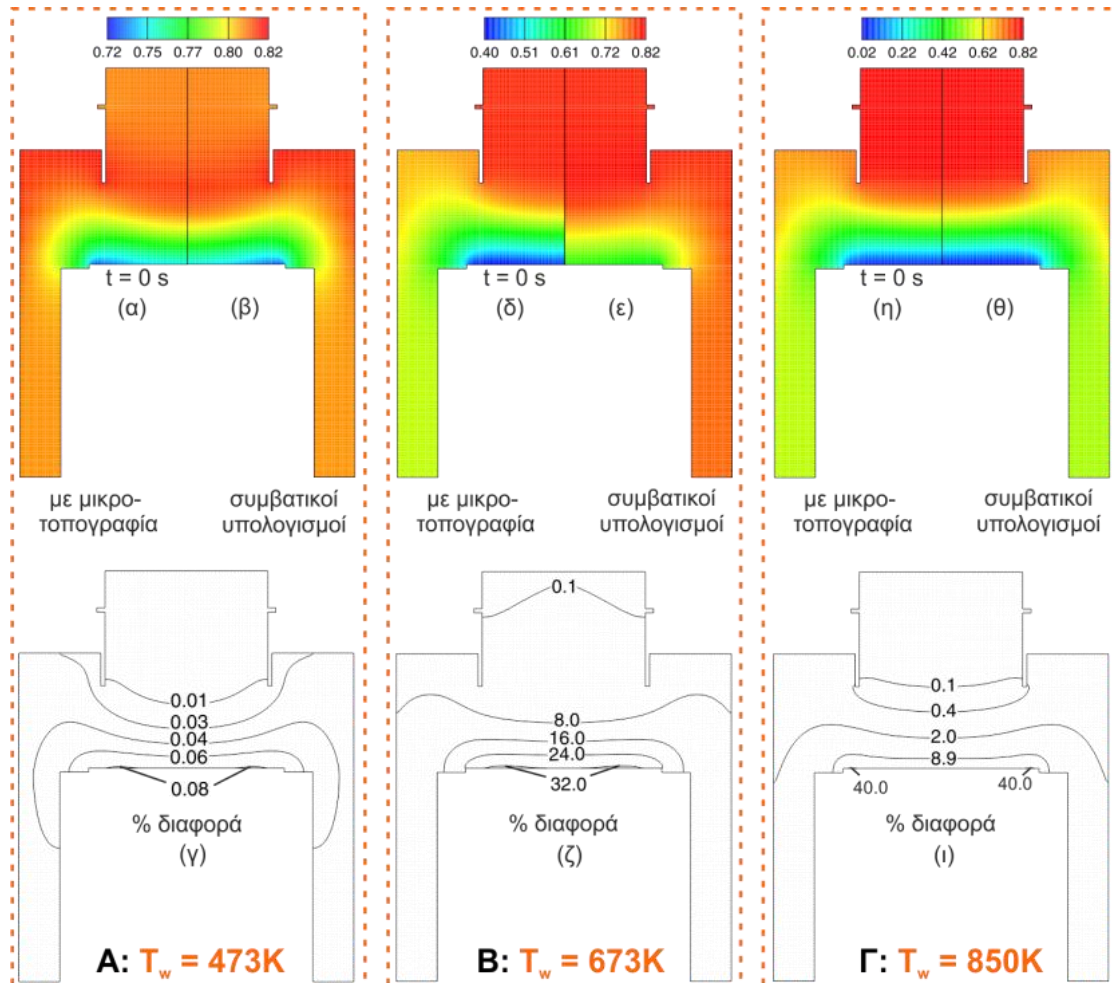
$$\% \text{ διαφορά} : 100 \cdot \frac{\omega_i^c - \omega_i^m}{\omega_i^c} \quad (3.21)$$

όπου $i \equiv WF_6$ και SiH₄ στην περίπτωση απόθεσης W και Si, αντίστοιχα. Οι εκθέτες c και m στην Εξ. (3.21), αντιστοιχούν στον υπολογισμό των κλασμάτων μάζας με συμβατικούς και σε πολλαπλές κλίμακες υπολογισμούς, αντίστοιχα. Η % διαφορά υπολογίζεται στα κέντρα των κελιών του διακριτοποιημένου υπολογιστικού χωρίου. Και στις δύο περιπτώσεις χημικών συστημάτων επιλέγεται ως όριο η τιμή 0.1 %, τιμή

κάτω από την οποία θεωρούμε ότι δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των συμβατικών υπολογισμών και των υπολογισμών στις πολλαπλές κλίμακες.

Στο Σχ. 3.25 φαίνονται η κατανομή του κλάσματος μάζας του WF_6 , ω_{WF_6} , στην αέρια φάση του αντιδραστήρα ΧΑΑ υπολογισμένη με συμβατικούς και σε πολλαπλών κλιμάκων υπολογισμών. Επίσης, φαίνεται η % διαφορά των κατανομών όπως αυτή ορίζεται στην Εξ. (3.21). Τα αποτελέσματα αφορούν στις τρεις χαρακτηριστικές περιπτώσεις που σημειώθηκαν στο τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius [βλ. Σχ. 3.19(β)]. Συγκεκριμένα τα Σχ. 3.25(α) και (β) δείχνουν τις ισοϋψείς του ω_{WF_6} για υπολογισμούς σε πολλαπλές κλίμακες και συμβατικούς υπολογισμούς για το σημείο Α ($T_w = 473$ K) στην περιοχή αντίδρασης του τροποποιημένου διαγράμματος Arrhenius. Στο Σχ. 3.25(γ) φαίνεται η % διαφορά τους. Σε όλη την αέρια φάση του αντιδραστήρα η % διαφορά τους είναι μικρότερη από 0.1 % οπότε θεωρείται ότι η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας δεν επηρεάζει την αέρια φάση στην περιοχή αντίδρασης. Στην περιοχή αντίδρασης υπάρχει περίσσεια των αντιδρώντων στην επιφάνεια του δισκίου (Choy 2000). Αν και η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας αυξάνει την κατανάλωση των χημικών συστατικών, αφού ο συντελεστής ενεργού κατανάλωσης είναι $\varepsilon \approx 4$, η αύξηση αυτή αντισταθμίζεται από την περίσσεια των αντιδρώντων στην περιοχή αντίδρασης, οδηγεί σε ίσους ρυθμούς απόθεσης [βλ. Σχ. 3.19(β)] και τελικά στην ίδια κατανομή για το ω_{WF_6} .

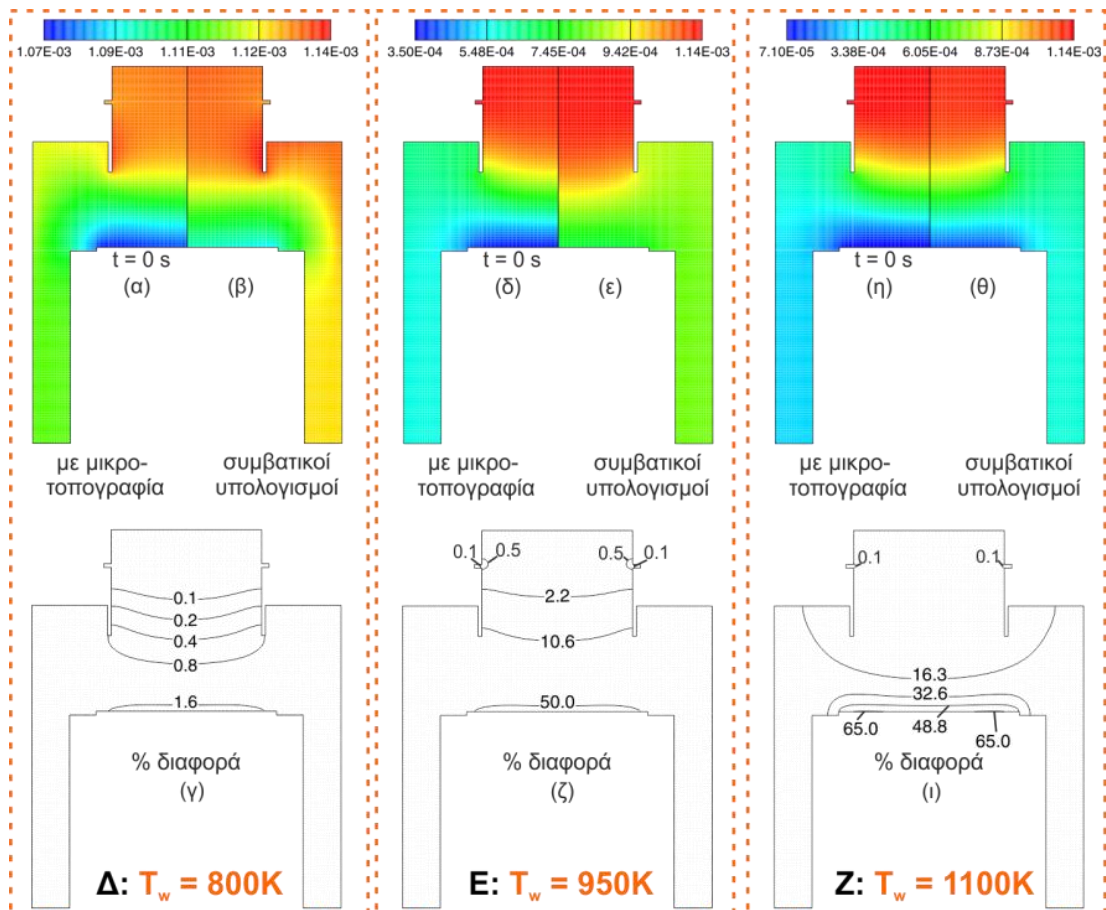
Στο σημείο Β του διαγράμματος Arrhenius, [βλ. Σχ. 3.19(β) και Σχ. 3.25(δ), (ε) και (ζ)], για $T_w = 673$ K (μεταβατική περιοχή) βλέπουμε ότι η διαφορά των ω_{WF_6} είναι σημαντική μεταξύ των δύο υπολογισμών. Συγκεκριμένα στην επιφάνεια του δισκίου, σε μία μικρή περιοχή ακριβώς πάνω από δισκίο πλησιάζει το 32 %. Στη μεταβατική περιοχή η εξάντληση των αντιδρώντων αρχίζει να γίνεται σημαντική. Η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας αυξάνει την κατανάλωση ($\varepsilon \approx 3$) και το σημείο μετάβασης μετακινείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [βλ. Σχ. 3.19(β)]. Σύμφωνα με το συμβατικό διάγραμμα Arrhenius η διεργασία πραγματοποιείται στην περιοχή αντίδρασης, όπου υπάρχει περίσσεια αντιδρώντων, ενώ στο τροποποιημένο, εξαιτίας της αυξημένης κατανάλωσης, πραγματοποιείται στη μεταβατική περιοχή όπου η εξάντληση είναι σημαντική. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του κλάσματος μάζας στην επιφάνεια του δισκίου και τη σημαντική μεταβολή της συνοριακής συνθήκης για την κατανάλωση των χημικών ειδών που επηρεάζει την κατανομή του



Σχήμα 3.25 Κατανομή του κλάσματος μάζας του WF_6 μέσα στον αντιδραστήρα. **A:** $T_w = 473$ K (περιοχή αντίδρασης) και (α) υπολογισμούς με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία, (β) συμβατικούς υπολογισμούς και (γ) η % διαφορά τους [βλ. Εξ. 3.21]. **B:** $T_w = 673$ K (μεταβατική περιοχή) και (δ) υπολογισμούς με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία, (ε) συμβατικούς υπολογισμούς και (ζ) η % διαφορά τους [βλ. Εξ. 3.21]. **Γ:** $T_w = 850$ K (περιοχή διάχυσης) και (η) υπολογισμούς με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία, (θ) συμβατικούς υπολογισμούς και (ι) η % διαφορά τους [βλ. Εξ. 3.21]. Τα σημεία A, B και Γ αντιστοιχούν στα σημεία του τροποποιημένου διαγράμματος Arrhenius [βλ. Σχ. 3.19(β)].

ω_{WF_6} σε όλη την αέρια φάση του αντιδραστήρα μέχρι και την είσοδο του. Όπως φαίνεται και στο Σχ. 3.25(ζ), η 0.1% διαφορά είναι κοντά στην είσοδο του αντιδραστήρα.

Στο σημείο Γ του διαγράμματος Arrhenius [βλ. Σχ. 3.19(β) και Σχ. 3.25(η), (θ) και (ι)], για $T_w = 850$ K (περιοχή διάχυσης) η διαφορά του ω_{WF_6} είναι εξίσου μεγάλη με τη μεταβατική περιοχή. Στην περίπτωση αυτή, η διαφορά περιορίζεται κοντά στην επιφάνεια του δισκίου και το εύρος της δεν είναι τόσο σημαντικό όσο στην



Σχήμα 3.26 Κατανομή του κλάσματος μάζας του SiH_4 μέσα στον αντιδραστήρα. **Δ:** $T_w = 800 \text{ K}$ (περιοχή αντίδρασης) και (α) υπολογισμούς με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία, (β) συμβατικούς υπολογισμούς και (γ) η % διαφορά τους [βλ. Εξ. 3.21]. **Ε:** $T_w = 950 \text{ K}$ (μεταβατική περιοχή) και (δ) υπολογισμούς με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία, (ε) συμβατικούς υπολογισμούς και (ζ) η % διαφορά τους [βλ. Εξ. 3.21]. **Ζ:** $T_w = 1100 \text{ K}$ (περιοχή διάχυσης) και (η) υπολογισμούς με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία, (θ) συμβατικούς υπολογισμούς και (ι) η % διαφορά τους [βλ. Εξ. 3.21]. Τα σημεία Δ, Ε και Ζ αντιστοιχούν στα σημεία του τροποποιημένου διαγράμματος Arrhenius [βλ. Σχ. 3.22].

περίπτωση της μεταβατικής περιοχής. Και στο τροποποιημένο και στο συμβατικό διάγραμμα Arrhenius οι υπολογισμοί αντιστοιχούν στην περιοχή διάχυσης όπου η εξάντληση των αντιδρώντων είναι σημαντική (Deen 1998). Η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας αυξάνει την κατανάλωση ($\varepsilon \approx 1.6$) και άρα μειώνει το ω_{WF_6} , αλλά το WF_6 έχει ήδη εξαντληθεί, εφόσον η διεργασία πραγματοποιείται στην περιοχή διάχυσης περιορίζοντας την επίδραση της μικρο-τοπογραφίας στην αέρια φάση του αντιδραστήρα σε μία περιοχή πάνω από την επιφάνεια του δισκίου.

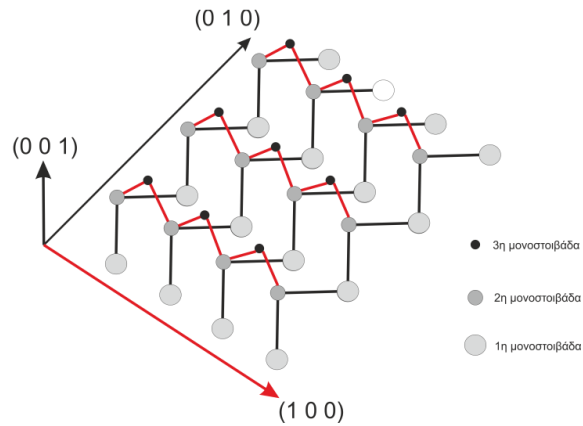
Η ίδια επίδραση στη σύσταση της αέριας φάσης του αντιδραστήρα παρατηρείται και στην περίπτωση XAA Si. Στο Σχ. 3.26 φαίνονται η κατανομή του

κλάσματος μάζας του SiH_4 , ω_{SiH_4} , υπολογισμένη με συμβατικούς και σε πολλαπλές κλίμακες υπολογισμούς, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του WF_6 . Στην περιοχή αντίδρασης [βλ. Σχ. 3.26(α),(β) και (γ)], η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας δεν επιδρά αισθητά στην αέρια φάση του αντιδραστήρα. Καθώς η θερμοκρασία απόθεσης αυξάνεται, η διαφορά των ω_{SiH_4} μεταξύ συμβατικών και σε πολλαπλές κλίμακες υπολογισμούς αυξάνει [βλ. Σχ. 3.26(δ),(ε) και (ζ)] και φτάνει μέχρι και την είσοδο του αντιδραστήρα. Στην περιοχή αντίδρασης, αν και η επίδραση φτάνει μέχρι την είσοδο του αντιδραστήρα η μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται κοντά στην επιφάνεια του δισκίου [βλ. Σχ. 3.26(δ),(ε) και (ζ)], όπως και στην περίπτωση του WF_6 .

3.5.5 XAA Si για την πρόβλεψη της νανο- μορφολογίας του υμενίου

Οι υπολογισμοί στη μακρο-κλίμακα πραγματοποιούνται για ένα απλοποιημένο σύστημα των δέκα αντιδράσεων για την απόθεση Si. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι αντιδράσεις (G1) στην αέρια φάση και (S1), (S2) στην επιφάνεια. Τα αέρια που εισέρχονται στον αντιδραστήρα είναι άζωτο (N_2), ως φέρον αέριο και σιλάνιο (SiH_4), ως πρόδρομο υλικό. Η ροή του αερίου μίγματος στην είσοδο είναι $Q_{in} = 1000 \text{ sccm}$ με το γραμμωτικό κλάσμα του SiH_4 , $f_{\text{SiH}_4}^{(in)}$, να είναι 0.1. Η υπόλοιπη ποσότητα είναι N_2 . Η θερμοκρασία στην είσοδο είναι 298 K και στο δισκίο 1050 K. Τα εξωτερικά τοιχώματα έχουν σταθερή θερμοκρασία 300 K. Η θερμοκρασία στο υπόστρωμα στήριξης του δισκίου είναι ίση με 300 K. Σε όλα τα τοιχώματα του αντιδραστήρα η βαθμίδα των συστατικών είναι μηδενική εκτός από το δισκίο στο οποίο πραγματοποιείται η επιφανειακή αντίδραση. Η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 1330 Pa. Για αυτές τις λειτουργικές συνθήκες ενοείται η απόθεση κρυσταλλικού, αντί άμορφου, Si (Satake & Graves 2003). Εξαιτίας της υψηλής T_w , η προσρόφηση H_2 στην επιφάνεια μπορεί να αμεληθεί (Plummer et al. 2000).

Η ανάλυση επικεντρώνεται στη νανο- μορφολογία αναπτυσσόμενου υμενίου κατά τη διάρκεια διεργασίας XAA του Si πάνω σε επιφάνεια Si (001)2×1. Χαρακτηριστικό της Si (001)2×1 επιφάνειας είναι η ύπαρξη διμερών (*dimers*). Τα διμερή είναι χαρακτηριστικές δομές της επιφάνειας του Si που προέρχονται από την εναλλαγή του προσανατολισμού των δεσμών του Si ανάλογα τη μονοστοιβάδα στην οποία βρίσκονται (βλ. Σχ. 3.27).



Σχήμα 3.27 Σχηματική αναπαράσταση των διμερών. Οι σφαίρες αντιπροσωπεύουν άτομα Si. Οι μαύρες γραμμές είναι οι δεσμοί προσανατολισμένοι στην (0 1 0) διεύθυνση και οι κόκκινες στην (1 0 0).

Η δημιουργία των διμερών στην παρούσα εργασία λαμβάνεται υπόψη μέσω ανισοτροπίας στην ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας της διάχυσης. Το ενεργειακό φράγμα για διάχυση δίνεται από την εξίσωση,

$$E = E_s + nE_n + mE_p \quad (3.22)$$

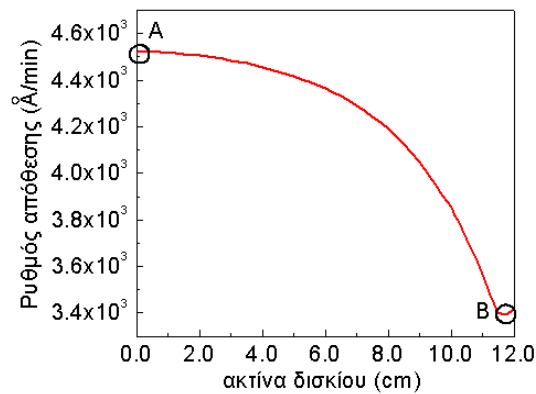
όπου E_s είναι η συνεισφορά του δισκίου, E_n , E_p είναι οι συνεισφορές των γειτόνων στο ίδιο επίπεδο κάθετα και παράλληλα στα διμερή, αντίστοιχα, και n , m αριθμός των γειτόνων κάθετα και παράλληλα στα διμερή, αντίστοιχα. Οι τιμές των E_s , E_n , E_p και ν_0 που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 3.5 και βασίζονται στην εργασία των Wilby et al. (1989).

Πίνακας 3.5 Τιμές των παραμέτρων για τη μελέτη απόθεσης Si (Wilby et al. 1989).

E_s	E_n	E_p	ν_0
[eV]	[eV]	[eV]	[s ⁻¹]
1.3	0.04545	0.4545	10 ¹³

Η δημιουργία διμερών στην Si (001)2x1 επιφάνεια έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες εργασίες και είναι καλά εδραιωμένη τόσο από πειραματικές (Hamers et al. 1989) όσο και από θεωρητικές εργασίες (Satake & Graves 2003). Το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς είναι 60x60.

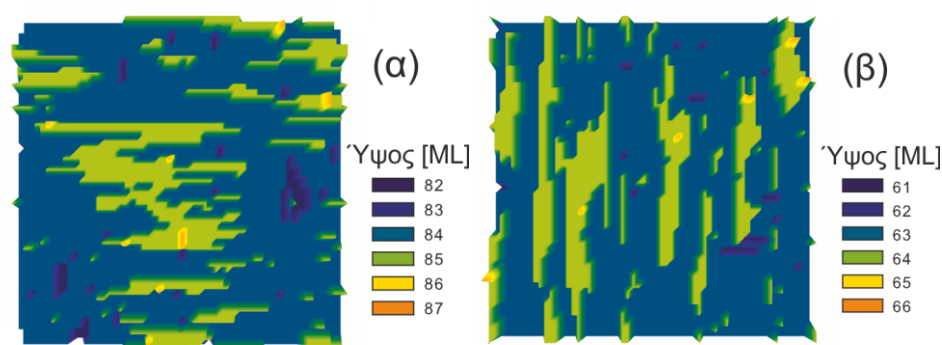
Χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία σύνδεσης που περιγράφηκε στην ενότητα 3.2, υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η νανο-μορφολογία του αναπτυσσόμενου υμενίου σε διεργασία απόθεσης Si. Στο Σχ. 3.28 φαίνεται ο ρυθμός απόθεσης κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου όπως αυτός



Σχήμα 3.28 Ρυθμός απόθεσης κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου.

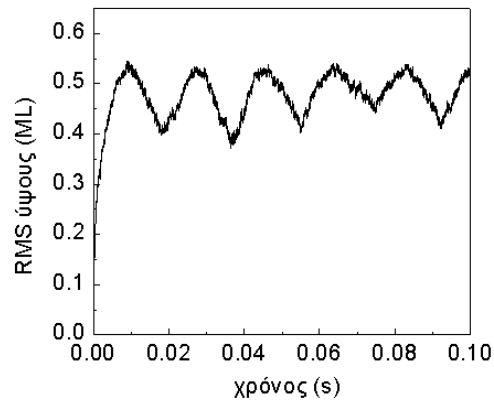
υπολογίστηκε με τον υπολογιστικό κώδικα Fluent. Στην καμπύλη του Σχ. 3.28 σημειώνονται δύο χαρακτηριστικές τιμές για τον ρυθμό απόθεσης: στο κέντρο του δισκίου (σημείο A), που παρατηρείται η μέγιστη τιμή του ρυθμού, και στην άκρη του δισκίου (σημείο B), που παρατηρείται η ελάχιστη τιμή του ρυθμού. Για τα δύο αυτά σημεία στο Σχ. 3.29 φαίνεται η νανο-μορφολογία του υμενίου έπειτα από 1.5 s απόθεσης.

Εξαιτίας των διαφορετικών τιμών του ρυθμού απόθεσης σε αυτές τις δύο θέσεις ο αριθμός των μονοστοιβάδων που έχουν αποτεθεί έπειτα από 1.5 s διαφέρει και οδηγεί σε επιφάνειες με διαφορετικό προσανατολισμό των διμερών κατά μήκος του δισκίου. Στο Σχ. 3.30 φαίνεται η τραχύτητα του αναπτυσσόμενου υμενίου, ορισμένη ως η μέση τυπική απόκλιση στο ύψος του υμενίου (*root mean square* ή *RMS*), συναρτήσει του χρόνου και για τα πρώτα 0.1 s της απόθεσης. Τα



Σχήμα 3.29 Η νανο-μορφολογία της αναπτυσσόμενης επιφάνειας (α) στο κέντρο (σημείο A /βλ. Σχ. 3.23) και (β) στην άκρη του δισκίου (σημείο B /βλ. Σχ. 3.23). Ο αριθμός των μονοστοιβάδων διαφέρει και οδηγεί σε διαφορετικό προσανατολισμό των διμερών.

αποτελέσματα του Σχ. 3.30 δείχνουν ότι το υπολογιστικό πλαίσιο μπορεί και προβλέπει την περιοδική μεταβολή της νανο-μορφολογίας του υμενίου (Wilby et al. 1989, Satake & Graves 2003) η οποία καθρεφτίζεται στην κυματοειδή μορφή του RMS του ύψους.



Σχήμα 3.30 Η περιοδική μεταβολή του RMS του ύψους για τα πρώτα 0.1 s της απόθεσης.

4. Επιτάχυνση υπολογισμών πολλαπλών χωρικών κλιμάκων

Περίληψη

Παρουσιάζεται η υβριδική πολυ-παράλληλη μέθοδος για την επιτάχυνση υπολογισμών σε πολλαπλές κλίμακες διεργασιών ΧΑΑ. Η μέθοδος βασίζεται στον συνδυασμό διαφορετικών μεθόδων παράλληλης επεξεργασίας σε κάθε κλίμακα και συγκεκριμένα σε μεθόδους διαμοιρασμού του χωρίου στη μακρο-κλίμακα με τον υπολογιστικό κώδικα Fluent και στο παράλληλο σχήμα αφέντη-εργάτη στη μικρο-κλίμακα. Ο όρος πολυ- παράλληλη δηλώνει ότι διαφορετικός αριθμός επεξεργαστών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίλυση του προβλήματος σε κάθε κλίμακα που εγγυάται την αποδοτικότητα της μεθοδολογίας. Παρουσιάζονται αποτελέσματα για την επιτάχυνση των υπολογισμών σε διαφορετικό πλήθος επεξεργαστών για τις περιπτώσεις απόθεσης W και Si. Επιπλέον, αποτελέσματα παρουσιάζονται για την αποδοτικότητα του κώδικα όταν ο υπολογιστικός φόρτος στη μικρο-κλίμακα αυξάνεται. Τέλος, παρουσιάζονται υπολογισμοί στους οποίους τόσο η μακρο- όσο και η μικρο-κλίμακα εκτελούνται παράλληλα σε διαφορετικό πλήθος επεξεργαστών η κάθε μία.

4.1 Παράλληλη επεξεργασία

Η επίλυση σε εύλογο χρόνο μεγάλων υπολογιστικών προβλημάτων που προκύπτουν σε πολλούς τομείς της έρευνας και των εφαρμογών - Πίνακας 4.1 (Γαλλόπουλος 2007) - έχει υψηλότερες απαιτήσεις, σε υπολογιστική ισχύ και μνήμη από ότι μπορεί να προσφέρει σήμερα ο καλύτερος σειριακός υπολογιστής. Υπολογισμοί με μεγάλους χρόνους εκτέλεσης και απαιτήσεις σε μνήμη είναι εφικτοί με τη χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών σε συνδυασμό με μεθόδους παράλληλης επεξεργασίας δηλαδή με τη χρήση υπολογιστικών διατάξεων με περισσότερους του ενός επεξεργαστές. Οι διατάξεις αυτές είναι γνωστές ως υπερυπολογιστές (*supercomputers*) ή παράλληλοι υπολογιστές (*parallel computers*) ή υπολογιστές υψηλής απόδοσης (*high performance computers*). Ο ταχύτερος υπολογιστής είναι σήμερα ο K Computer του RIKEN Advanced Institute for Computational Science (AICS), που αναπτύχθηκε από την Fujitsu στην Ιαπωνία. Σύμφωνα με το πρόγραμμα μέτρησης επίδοσης (benchmark) Linpack , ο K Computer έχει απόδοση 8.162e+06 GFlop/s (www.top500.org) - το αρκτικόλεξο Flop/s αντιστοιχεί στο Floating point Operation per Second.

Πίνακας 4.1 Αντιστοιχία εφαρμογών με αριθμητικές μεθόδους [Γαλλόπουλος (2007)]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
κβαντοχημεία	.	.	.	*	.	.	.	*	*	*
προσομοίωση καιρού	*	*
ρευσοδυναμική	*	.	*	.	*	*	*	.	.	.
γεωδαιτικά δίκτυα	*	*
αντίστροφα προβλήματα	.	*	.	.	*
δομική μηχανική	*	.	*	*
προσομοίωση ηλεκτρικών στοιχείων	*	.	*	.	.	*	*	.	*	.
προσομοίωση κυκλωμάτων	*	.	*	*	.	.
ηλεκτρομαγνητισμός	*	*	*	*	*	*	*	.	.	.
οικονομία/παράγωγα	*	*	*	*	*	*
ανάκτηση πληροφορίας	*	*	.	*
επεξεργασία σήματος κ. εικόνας	*	*	*	*	*	*	*	.	.	*
αλγ. πρβλ. στο Διαδίκτυο	*	.	.	*

1. γραμμικά συστήματα

3. μη γραμμικά συστήματα

5. ταχείς μετασχηματισμοί (FFT, κλπ)

7. πολυπλεγματικές (=multigrid) μέθοδοι

9. μέθοδοι Monte Carlo

2. γραμμ. συσ/ματα και πρβλ. ελαχ. τετραγ.

4. πρβλ. ιδιοτιμών για αραιά μητρώα

6. ταχείς ελλειπτικοί επιλυτές

8. άκαμπτες συνήθειες ΔΕ

10. ολοκληρωματικοί μετασχηματισμοί

4.1.1 Είδη παράλληλων υπολογιστών

Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά Flynn (*Flynn's taxonomy*) (Σπυρόπουλος 2003, Karniadakis & Kirby 2003), διακρίνονται τέσσερις κατηγορίες αρχιτεκτονικής υπολογιστών ανάλογα με τον τρόπο παροχής και επεξεργασίας των δεδομένων.

♦ Αρχιτεκτονική Μοναδικής Εντολής Μοναδικού Δεδομένου (*Single Instruction Single Data - SISD*): Σειριακός υπολογιστής που δεν επιδέχεται κανενός είδους παραλληλοποίηση. Παραδείγματα τέτοιων υπολογιστών είναι οι προσωπικοί υπολογιστές (*PC*), πριν την εμφάνιση των διπύρηνων και τετραπύρηνων υπολογιστών (*dual core and quad core*), και οι σταθμοί εργασίας (*Workstations*).

♦ Αρχιτεκτονική Μοναδικής Εντολής Πολλαπλών Δεδομένων (*Single Instruction Multiple Data – SIMD*): Οι μονάδες επεξεργασίας εκτελούν συγχρονισμένα μία κοινή ακολουθία εντολών πάνω σε διαφορετικά δεδομένα. Οι υπολογιστές της κατηγορίας αυτής, ανάλογα με τον τρόπο που διαχειρίζονται τα δεδομένα, αναφέρονται με τον όρο διανυσματικοί υπολογιστές (*vector computers*) ή υπολογιστές πινάκων (*array computers*). Υπολογιστές αυτής της κατηγορίας είναι οι Cray 1, Fujitsu V, Connection Machine CM – 2, NCUBE Inc.

♦ Αρχιτεκτονική Πολλαπλών Εντολών Μοναδικού Δεδομένου (*Multiple Instruction Single Data – MISD*): Λίγοι υπολογιστές μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία αυτή. Η αρχιτεκτονική αυτή δεν χρησιμοποιήθηκε για επιστημονικούς υπολογισμούς και σήμερα έχει εκλείψει.

♦ Αρχιτεκτονική Πολλαπλών Εντολών Πολλαπλών Δεδομένων (*Multiple Instruction Multiple Data - MIMD*): Στην αρχιτεκτονική αυτή κάθε μία από τις μονάδες επεξεργασίας εκτελεί εντολές ανεξάρτητα από την άλλη, υποκείμενες σε συγχρονισμό μέσω κατάλληλων μηνυμάτων σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Και οι εντολές και ο χειρισμός των μηνυμάτων διαχειρίζονται από τον χρήστη. Παραδείγματα τέτοιων υπολογιστών είναι οι IBM SP, Cray T3E, SGI Origin, Intel Paragon.

Οι υπολογιστές που στηρίζονται στην αρχιτεκτονική MIMD παίζουν σήμερα τον σημαντικότερο ρόλο στον τομέα της παράλληλης επεξεργασίας. Ανάλογα με τον τρόπο προσπέλασης των επεξεργαστών στη μνήμη διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: στους υπολογιστές κοινής μνήμης (*shared memory*) και στους υπολογιστές κατανεμημένης μνήμης (*distributed memory*), ενώ υπάρχουν και

συνδυασμοί των δύο παραπάνω περιπτώσεων όπως της εικονικής κοινής μνήμης και της μεταβλητής ταχύτητας πρόσβασης στη μνήμη. Σήμερα είναι ιδιαίτερα διαδεδομένοι, εξαιτίας του χαμηλού κόστους, οι συστοιχίες προσωπικών υπολογιστών (*PC clusters*).

Αξίζει να σημειωθεί η ραγδαία εξέλιξη που παρουσιάζεται σε υβριδικούς υπολογιστές οι οποίοι συνδυάζουν τη χρήση επεξεργαστών και καρτών γραφικών (*Graphical Processing Units* ή *GPUs*).

4.1.2 Υπολογιστές αρχιτεκτονικής MIMD

Υπολογιστές κοινής μνήμης

Σύμφωνα με το μοντέλο της κοινής μνήμης – Σχ. 4.1(α) – όλοι οι επεξεργαστές έχουν πρόσβαση σε μία μνήμη μέσω ενός διαύλου επικοινωνίας (*bus*). Κοινή μνήμη σημαίνει ότι στη θέση μνήμης έχουν πρόσβαση όλοι οι επεξεργαστές μέσω συγχρονισμένων διαδικασιών, δηλαδή ένας επεξεργαστής γράφει τα δεδομένα σε μία θέση της μνήμης και οι υπόλοιποι μπορούν να τα διαβάσουν από τη θέση αυτή.

Το πλεονέκτημα της αρχιτεκτονικής αυτής είναι ο εύκολος προγραμματισμός, αφού δεν υπάρχει ανάγκη ρητής επικοινωνίας μεταξύ των επεξεργαστών. Το πλεονέκτημα αυτό είναι και ο βασικός λόγος που οι υπολογιστές αυτοί γνώρισαν ευρεία αποδοχή από την επιστημονική κοινότητα αφού οι αρχικοί σειριακοί κώδικες μπορούσαν να “τρέξουν” στα συστήματα αυτά χωρίς βασικές αλλαγές στη δομή τους.

Ωστόσο η αρχιτεκτονική αυτή περιορίζει το μέγιστο πλήθος των επεξεργαστών που μπορεί να χρησιμοποιηθούν, αφού δεν είναι δυνατή η ταυτόχρονη πρόσβαση πολλών επεξεργαστών στην κοινή μνήμη, λόγω τεχνικών ορίων στην κατασκευή του διαύλου επικοινωνίας. Πρακτικά είναι πολύ δύσκολο να κατασκευαστούν υψηλής ταχύτητας δίαυλοι επικοινωνίας που να υποστηρίζουν τους σύγχρονους επεξεργαστές καθώς η ταχύτητά τους αυξάνεται πολύ γρήγορα. Τίθεται έτσι ένα άνω όριο στον αριθμό των επεξεργαστών που μπορούν να συνδεθούν με μονό δίαυλο επικοινωνίας και πρακτικά δεν υπερβαίνει τους 20 επεξεργαστές.

Προς αντιμετώπιση του ανωτέρω προβλήματος προτάθηκαν νέοι τρόποι επικοινωνίας μεταξύ μνήμης και επεξεργαστών. Ενδεικτικά αναφέρουμε το Ω – δίκτυο και τους πολλαπλούς δίαυλους επικοινωνίας (*crossbars*), η χρήση των οποίων όμως, αυξάνει κατά πολύ το κόστος κατασκευής.

Υπολογιστές κατανεμημένης μνήμης

Στην αρχιτεκτονική κατανεμημένης μνήμης κάθε επεξεργαστής επικοινωνεί αποκλειστικά με τον δικό του χώρο μνήμης χωρίς να έχει πρόσβαση στη μνήμη των υπολοίπων, όπως φαίνεται και στο Σχ. 4.1(β). Όταν ένας επεξεργαστής χρειάζεται δεδομένα που υπάρχουν στη μνήμη κάποιου άλλου τότε η επικοινωνία γίνεται μέσω δικτύου.

Οι υπολογιστές αυτοί υπερτερούν σε υπολογιστική ισχύ έναντι αυτών της κοινής μνήμης καθώς μπορούν, θεωρητικά, να έχουν άπειρο πλήθος επεξεργαστών χωρίς να υπάρχει ο περιορισμός της πρόσβασης στη μνήμη. Αντίθετα όμως από τους υπολογιστές της κοινής μνήμης ο προγραμματισμός στους υπολογιστές κατανεμημένης μνήμης είναι πιο δύσκολος, αφού ο χρήστης πρέπει να καταναίμει τα δεδομένα στους επεξεργαστές και να προγραμματίσει ρητά την επικοινωνία μεταξύ τους.

Υπολογιστές εικονικής κοινής μνήμης

Η αρχιτεκτονική εικονικής κοινής μνήμης (*virtual shared memory*), στηρίζεται στο μοντέλο των υπολογιστών κατανεμημένης μνήμης, όπου κάθε επεξεργαστής έχει τη δικιά του μνήμη, ταυτόχρονα όμως έχει και πρόσβαση στη μνήμη των υπολοίπων μέσω ενός κυκλώματος επικοινωνίας ανεξαρτήτου των επεξεργαστών. Σχηματική αναπαράσταση τέτοιας αρχιτεκτονικής φαίνεται στο Σχ. 4.1(γ). Παράδειγμα τέτοιων υπολογιστών είναι οι υπερυπολογιστές Cray της σειράς T3E.

Υπολογιστές μεταβλητής ταχύτητας πρόσβασης στη μνήμη

Το πρόβλημα του περιορισμού στο μέγιστο αριθμό των επεξεργαστών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις αρχιτεκτονικές κοινής μνήμης επιλύεται με τεχνικές μεταβλητής ταχύτητας πρόσβασης στη μνήμη (*Non Uniform Memory Access*). Το βασικό χαρακτηριστικό των αρχιτεκτονικών κοινής μνήμης είναι ότι όλοι οι επεξεργαστές έχουν την ίδια ταχύτητα πρόσβασης στη μνήμη μέσω του διαύλου ή των πολλαπλών διαύλων επικοινωνίας. Μπορούν όμως να κατασκευαστούν υπολογιστές κοινής μνήμης με διαφορετική ταχύτητα πρόσβασης των επεξεργαστών στη μνήμη.

Στο Σχ. 4.1(δ) φαίνεται μία τέτοια αρχιτεκτονική. Αποτελείται από τέσσερις μονάδες επεξεργασίας, κάθε μία από τις οποίες βασίζεται στην αρχιτεκτονική της

κοινής μνήμης. Κάθε επεξεργαστής έχει πρόσβαση στην τοπική μνήμη της μονάδας επεξεργασίας που ανήκει μέσω ενός διαύλου επικοινωνίας, αλλά ταυτόχρονα έχει πρόσβαση και στις μνήμες των υπολοίπων μονάδων μέσω ενός δευτέρου διαύλου επικοινωνίας - μικρότερης ταχύτητας από τον τοπικό δίαυλο. Με την τεχνική αυτή μπορούν να κατασκευασθούν υπολογιστές κοινής μνήμης με μεγάλο πλήθος επεξεργαστών. Οι υπολογιστές της κατηγορίας αυτής συχνά αναφέρονται με τον όρο υπολογιστές κατανεμημένης κοινής μνήμης (*Distributed Shared Memory, DSM*). Παράδειγμα υπολογιστών που βασίζονται στην αρχιτεκτονική αυτή είναι οι υπολογιστές Silicon Graphics της σειράς Origin 3000.

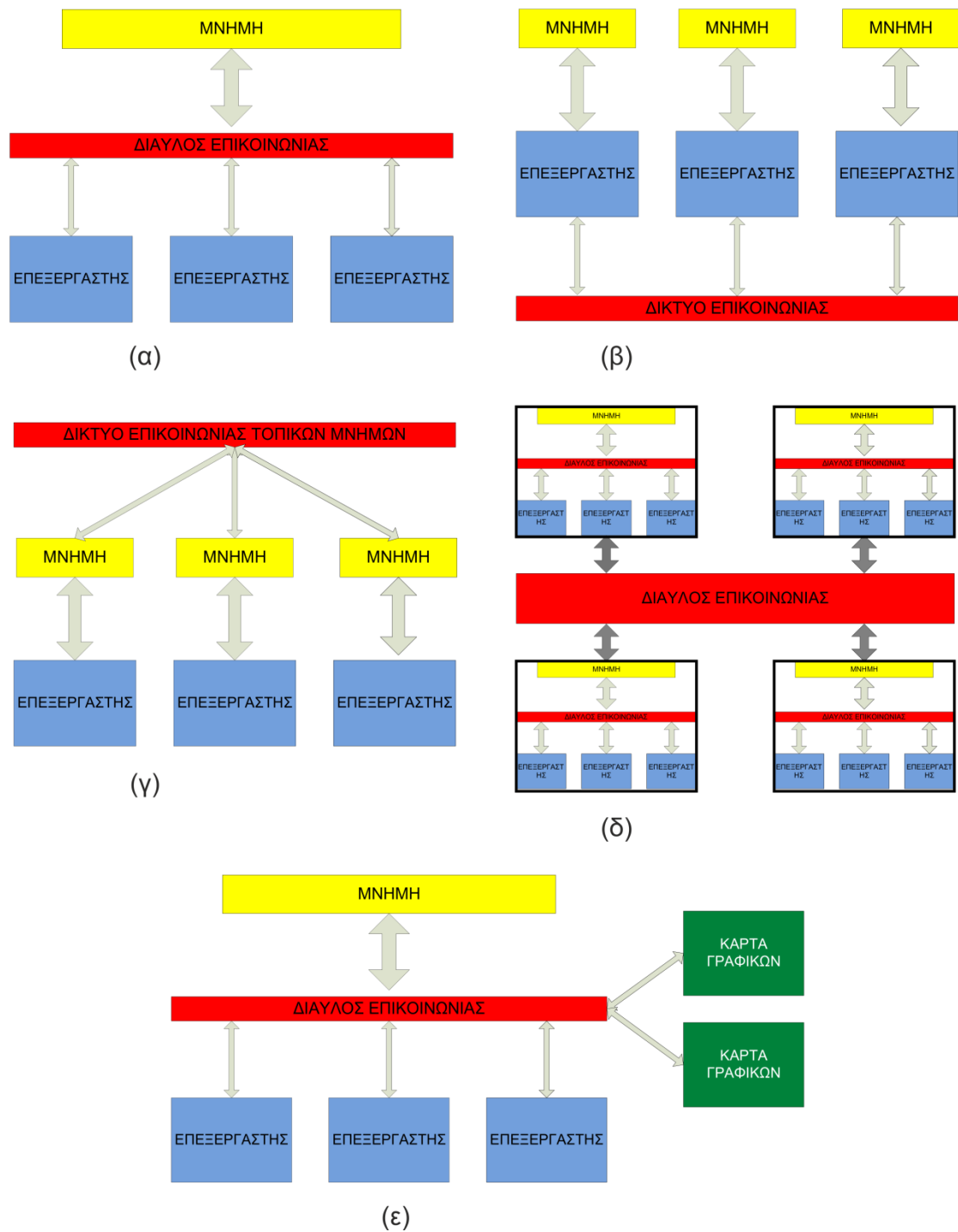
Υβριδικοί υπολογιστές

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι υπολογιστές των οποίων οι κάρτες γραφικών είναι προορισμένες για την επίλυση υπολογιστικών προβλημάτων και όχι για τη συνήθη χρήση τους, την προβολή γραφικών. Αν και η δύναμη των καρτών γραφικών για υπολογισμούς ήταν ήδη γνωστή από τη δεκαετία του '90, ιδιαίτερα έμφαση δόθηκε σε αυτό το είδος των υπολογισμών μετά την ανάπτυξη του λογισμικού CUDA (*Compute Unified Device Architecture*) (CUDA 2012), το οποίο επιτρέπει τον εύκολο προγραμματισμό των καρτών.

Οι κάρτες γραφικών διαθέτουν πολύ μεγάλο πλήθος από νήματα (*threads*) τα οποία μπορούν να δουλεύουν ταυτόχρονα και αποδοτικά, γεγονός που τις καθιστά ικανές να πραγματοποιούν μεγάλου όγκου υπολογισμούς σε σχετικά μικρό χρόνο. Επικοινωνούν με τους επεξεργαστές μέσω του διαύλου επικοινωνίας και συγκεκριμένα μέσω της θύρας PCI express. Μειονέκτημα των καρτών γραφικών είναι η σχετικά μικρή τους μνήμη σε συνδυασμό με την χρονοβόρα επικοινωνία μέσω της PCI express. Σχηματικό παράδειγμα της συγκεκριμένης αρχιτεκτονικής φαίνεται στο Σχ. 4.1(ε) σε συνδυασμό με υπολογιστή κοινής μνήμης. Παραδείγματα καρτών γραφικών που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για υπολογισμούς είναι η γενιά Tesla της Nvidia (Nvidia 2012).

4.1.3 Συστοιχίες υπολογιστών

Η πιο διαδεδομένη και φθηνή προσέγγιση για παράλληλη επεξεργασία είναι οι συστοιχίες (*clusters*) υπολογιστών. Η αποτελεσματικότητα της προσέγγισης αυτής έγκειται στον τρόπο διασύνδεσης μεταξύ των υπολογιστών που σχηματίζουν την συστοιχία. Η διασύνδεση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω κατάλληλων δικτύων.



Σχήμα 4.1 (α) Διάταξη επεξεργαστών και μνήμης σε MIMD αρχιτεκτονικής κοινής μνήμης. (β) Διάταξη επεξεργαστών και μνήμης σε MIMD αρχιτεκτονικής κατακεντρωμένης μνήμης. (γ) Διάταξη επεξεργαστών και μνήμης σε MIMD αρχιτεκτονικής εικονικής κοινής μνήμης (δ) Διάταξη επεξεργαστών και μνήμης σε MIMD αρχιτεκτονικής NUMA (ε) Διάταξη επεξεργαστών, μνήμης και καρτών γραφικών σε υβριδικές αρχιτεκτονικές.

Ενδεικτικά αναφέρουμε το Fast Ethernet και το Myrinet, που μπορούν να ανταλλάξουν μηνύματα της τάξης των Gigabit ανά δευτερόλεπτο (*Gbs*).

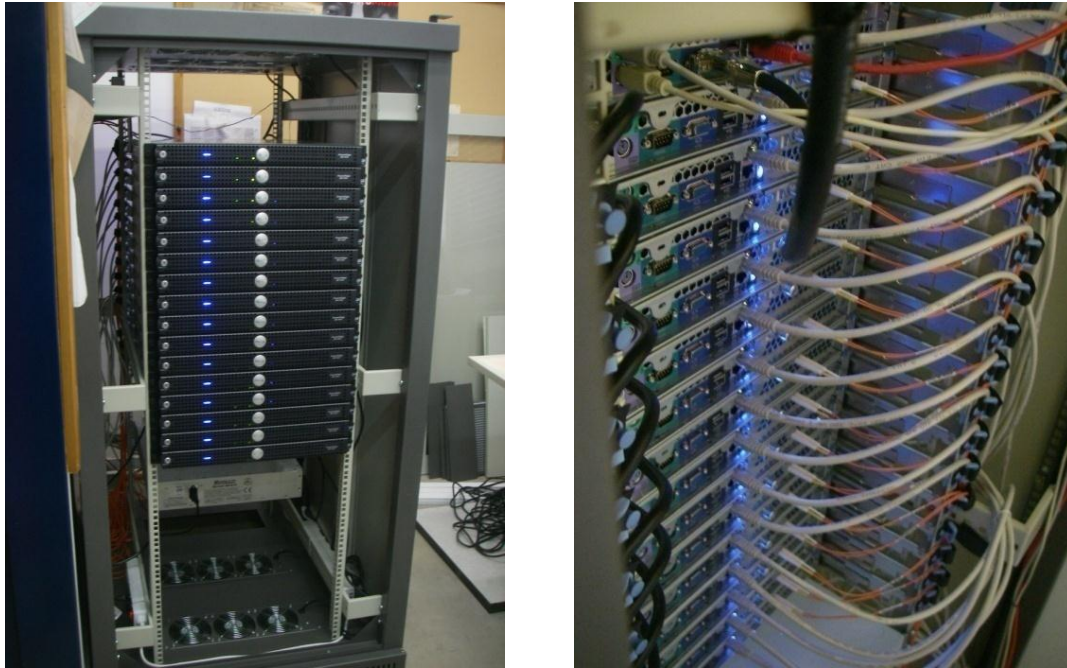
Η πρώτη συστοιχία υπολογιστών σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στη NASA το 1994 και είχε υπολογιστική ισχύ 1 Gigaflor. Συγκεκριμένα 16 PC ενώθηκαν μέσω δικτύου Ethernet. Κάθε PC είχε έναν επεξεργαστή της Intel 486 με υπολογιστική ισχύ 70 Megaflops. Η πρώτη αυτή συστοιχία κόστισε μόλις \$ 40.000 τη στιγμή που ο τότε υπερυπολογιστής είχε κοστίσει \$ 1.000.000. Η συστοιχία αυτή ονομάστηκε Beowulf.

Συνοψίζοντας τα στοιχεία που οδήγησαν στη δημιουργία συστοιχιών υπολογιστών αξίζει να αναφέρουμε: 1) Η ανάπτυξη του ελεύθερου λογισμικού Linux. Το Linux σε συνδυασμό με λογισμικό ανοιχτού κώδικα (*open source*), έχει εδραιωθεί ως το λειτουργικό σύστημα των συστοιχιών. 2) Οι βιβλιοθήκες επικοινωνίας MPI και OpenMP έχουν καταστήσει εύχρηστο τον παράλληλο προγραμματισμό. Η OpenMP είναι αποκλειστικά για υπολογιστές κοινής μνήμης ενώ η MPI (MPI 2012) μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε κοινή και σε κατακευματισμένη μνήμη. 3) Η ραγδαία των δικτύων μέσω των οποίων επικοινωνούν οι πολλαπλοί επεξεργαστές (*low latency, high bandwidth*).

4.2 Οι παράλληλοι υπολογιστές Pegasus και Andromeda

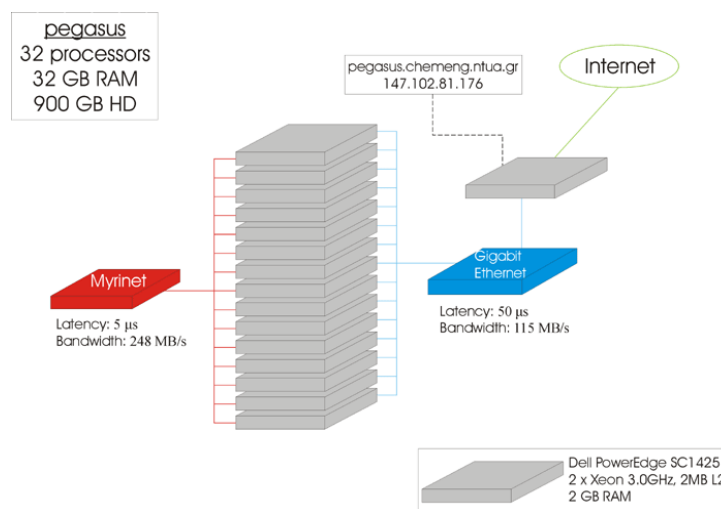
4.2.1 Ο Pegasus

Ο Pegasus αποτελείται από 16 κόμβους διπλοεπεξεργασίας (32 επεξεργαστές συνολικά) και συναρμολογήθηκε στο Υπολογιστικό Κέντρο της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π. (Pegasus 2012). Κάθε κόμβος αποτελείται από δυο επεξεργαστές Xeon στα 3 GHz και 2GB RAM. Η διασύνδεση των κόμβων υλοποιείται με δύο δίκτυα επικοινωνίας Myrinet και Gigabit Ethernet. Μέσω του δικτύου Gigabit Ethernet γίνεται η διαχείριση (*administration*) των κόμβων της συστοιχίας (NFS, monitoring, file transfer κ.τ.λ), ενώ μέσω του πιο γρήγορου δικτύου Myrinet πραγματοποιείται η ανταλλαγή μηνυμάτων με την MPI (MPI 2012). Το λειτουργικό σύστημα της συστοιχίας είναι η ελεύθερα διαθέσιμη διανομή Linux για συστοιχίες, Rocks 4.1.



Σχήμα 4.2 Ο Pegasus

Στο Σχ. 4.2 φαίνεται σχηματικά η διάταξη του Pegasus με τα βασικότερα τμήματα που την αποτελούν.



Σχήμα 4.3 Σχηματική αναπαράσταση του Pegasus

4.2.2 Η Andromeda

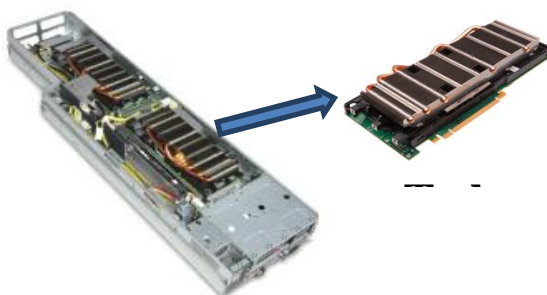
Η Andromeda (Andromeda 2012), βλ. Σχ. 4.4, είναι υβριδικός υπολογιστής κατανεμημένης μνήμης και αποτελείται τόσο από CPUs όσο και από GPUs με προσανατολισμό την χρησιμοποίησή τους σε υπολογισμούς. Συγκεκριμένα αποτελείται από 4 κόμβους με κάθε κόμβο να διαθέτει 2 εξαπύργους επεξεργαστές

Xeon X5660 στα 2.80GHz με 16 GB μνήμης RAM και 2 Nvidia Tesla M2050 με συνολική μνήμη 6 GB RAM. Η διασύνδεση των κόμβων πραγματοποιείται μέσω του δικτύου Gigabit Ethernet και το λειτουργικό σύστημα της συστοιχίας είναι η ελεύθερα διαθέσιμη διανομή Linux για συστοιχίες Rocks 5.4.



Σχήμα 4.4 Η Andromeda

Στο Σχ. 4.5 φαίνεται ένα κόμβος της Andromeda και οι κάρτες γραφικών Tesla M2050.



Σχήμα 4.5 Ένας κόμβος της Andromeda με δύο κάρτες Tesla M2050.

4.2.3 Η βιβλιοθήκη MPI

Η βιβλιοθήκη MPI (*Message Passing Interface*) (MPI 2012) χρησιμοποιείται για την ανταλλαγή πληροφορίας μεταξύ των επεξεργαστών. Η MPI είναι η καθιερωμένη βιβλιοθήκη για τον προγραμματισμό παράλληλων υπολογιστών σύμφωνα με το μοντέλο ανταλλαγής μηνυμάτων. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό ο χρήστης μπορεί να κατανέμει τα δεδομένα στους επεξεργαστές και να

προγραμματίζει ρητά την μεταξύ τους επικοινωνία. Ο κώδικας δύναται να γραφεί σε Fortran και C/C ++.

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της MPI είναι η εφαρμογή της ανεξάρτητη από την εταιρία κατασκευής του παράλληλου υπολογιστή. Κατά την εξέλιξη των πρώτων υπερυπολογιστών κάθε κατασκευάστρια εταιρία εφοδίαζε και προωθούσε το σύστημά της με τα κατάλληλα εργαλεία παράλληλου προγραμματισμού. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα αλλαγή του υπερυπολογιστή να απαιτεί αλλαγή του παράλληλου κώδικα. Η MPI μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιονδήποτε παράλληλο υπολογιστή, αν και μικρές ρυθμίσεις στον κάθε κώδικα μπορεί να γίνουν προκειμένου να εκμεταλλεύεται πλήρως τα αρχιτεκτονικά χαρακτηριστικά του κάθε παράλληλου υπολογιστή.

Υπάρχουν και άλλες βιβλιοθήκες καθώς και γλώσσες παράλληλου προγραμματισμού. Ενδεικτικά αναφέρουμε την OpenMP, POSIX threads (μόνο για υπολογιστές κοινής μνήμης), την HPF (*High Performance Fortran*) και για κάρτες γραφικών την CUDA (για Nvidia GPUs), την openCL, την Cg και την CMT [για AMD (πρώην ATI) GPUs η οποία δεν χρησιμοποιείται πια].

4.3 Παράμετροι εκτίμησης παράλληλης απόδοσης

Για τον έλεγχο της ποιότητας ενός παράλληλου αλγορίθμου έχουν ορισθεί τα μεγέθη της παράλληλης επιτάχυνσης (*parallel speedup*) και της παράλληλης απόδοσης (*parallel efficiency*) (Dowd & Severance 1998).

Ως παράλληλη επιτάχυνση, S_p , ορίζεται ο χρόνος εκτέλεσης σε έναν επεξεργαστή, t_s , προς τον χρόνο εκτέλεσης σε P επεξεργαστές, t_p

$$S_p = \frac{t_s}{t_p} \quad (4.1)$$

Ουσιαστικά είναι ένα μέτρο του πόσο κερδίζουμε σε επίδοση ‘σπάζοντας’ έναν κώδικα από σειριακό σε παράλληλο σε P επεξεργαστές. Ιδανική περίπτωση είναι η $S_p = P$.

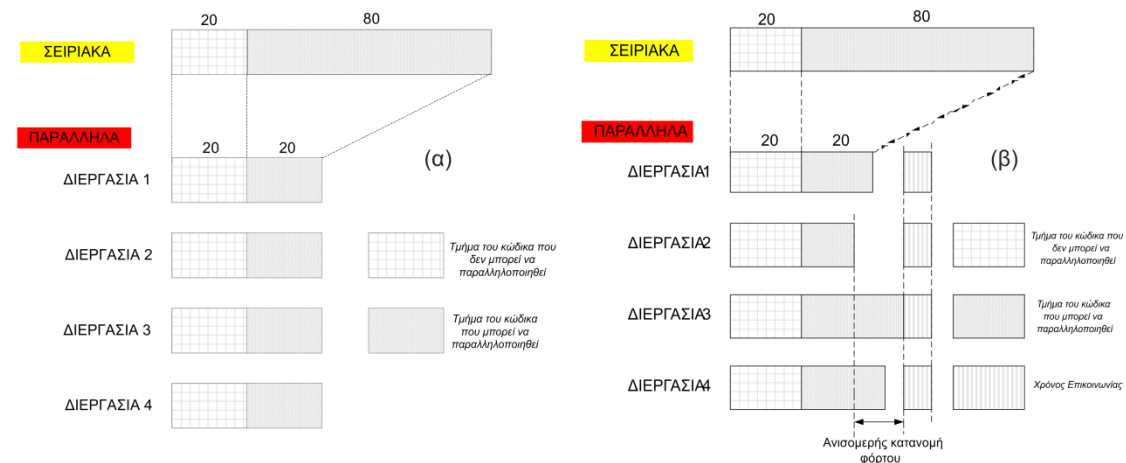
Η παράλληλη απόδοση, e , ορίζεται ως:

$$e_p = \frac{S_p}{P} = \frac{t_s}{Pt_p} \quad (4.2)$$

και είναι το κλάσμα του χρόνου που ένας επεξεργαστής εκτελεί χρήσιμη εργασία. Ιδανική τιμή για το e_p είναι το 1.

4.3.1 Ο νόμος του Amdahl

Ένας περιορισμός στον οποίο υπόκεινται η παράλληλη επίδοση παρέχεται από τον νόμο του Amdahl (Dowd & Severance 1998). Στην παράλληλη επεξεργασία η τιμή της παράλληλης επιτάχυνσης είναι άνω φραγμένη από το ποσοστό του κώδικα που δεν μπορεί να παραλληλοποιηθεί και το οποίο τρέχει πάντα σειριακά. Ο νόμος του Amdahl παρέχει ένα τρόπο υπολογισμού του κλάσματος του κώδικα που μπορεί να παραλληλοποιηθεί και την μεγιστοποίησή του κλάσματος αυτού. Σχηματική αναπαράσταση του νόμου του Amdahl φαίνεται στο Σχ. 4.6(α).



Σχήμα 4.6 (α) Παράδειγμα του νόμου του Amdahl για σειριακή εκτέλεση και για παράλληλη σε τέσσερις επεξεργαστές. 20% είναι το ποσοστό του κώδικα που δεν μπορεί να παραλληλοποιηθεί και 80% αυτό που παραλληλοποιείται. (β) Ανισομερής κατανομή φόρτου

Έστω ότι το ποσοστό του κώδικα που «τρέχει» σειριακά είναι α , τότε το υπόλοιπο ποσοστό του κώδικα $(1-\alpha)$ θα εκτελείται παράλληλα. Οπότε, αν ο χρόνος σειριακής εκτέλεσης είναι I τότε ο χρόνος παράλληλης εκτέλεσης θα είναι $[\alpha + (1-\alpha) / P]$ και υπολογίζοντας την παράλληλη επιτάχυνση έχουμε,

$$S_p = \frac{t_s}{t_p} = \frac{1}{a + \left(\frac{1-a}{P}\right)} \quad (4.3)$$

Αν ο κώδικας είναι σειριακός ($\alpha = 1$) τότε η (4.3) δίνει ότι $S_p = 1$, ενώ εάν ο κώδικας είναι απόλυτα παραλληλοποιημένος ($\alpha = 0$) τότε $S_p = P$.

Όταν ο αριθμός των επεξεργαστών τείνει στο άπειρο, $P \rightarrow \infty$, τότε υπολογίζοντας το όριο της (4.3) έχουμε,

$$\lim_{P \rightarrow \infty} S_p = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{a + \frac{1-a}{P}} \right) = \frac{1}{a} \quad (4.4)$$

Από την (4.4) μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι ακόμα και για άπειρο πλήθος επεξεργαστών η παράλληλη επιτάχυνση θα είναι πάντα άνω φραγμένη κατά ένα ποσοστό $1/a$. Προκειμένου η παράλληλη επιτάχυνση να είναι αποδοτική πρέπει το a να τείνει στο μηδέν. Συνοψίζοντας τον νόμο του Amdahl μπορούμε να γράψουμε ότι:

$$S_p \leq \frac{1}{1-a + \frac{a}{P}} \leq \frac{1}{a} \quad (4.5)$$

Οι λόγοι που η τιμή του a αυξάνεται, εκτός από την ύπαρξη των σειριακών κομματιών, είναι:

(α) Ο απαιτούμενος χρόνος για την επικοινωνία των επεξεργαστών όταν ο αλγόριθμος εκτελείται σε υπολογιστές αρχιτεκτονικής κατανεμημένης μνήμης. Ο αντίστοιχος χρόνος σε αρχιτεκτονικές κοινής μνήμης είναι η καθυστέρηση που προκύπτει στην προσπέλαση των επεξεργαστών στη μνήμη μέσω του διαύλου επικοινωνίας.

(β) Η ανισομερής κατανομή του υπολογιστικού φόρτου (*load imbalance*) στους επεξεργαστές. Οι επεξεργαστές είναι αναγκασμένοι να περιμένουν τον επεξεργαστή που έχει αναλάβει το μεγαλύτερο υπολογιστικό φόρτο να τελειώσει προκειμένου να συνεχίσουν, όπως φαίνεται και στο Σχ. 4.6(β).

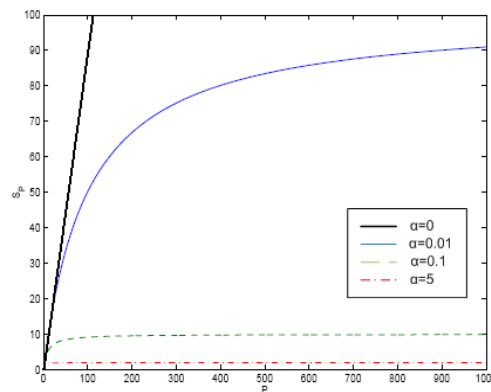
Στο Σχ. 4.7 φαίνονται τέσσερα διαγράμματα για $\alpha = 0$, $\alpha = 0.01$, $\alpha = 0.1$ και $\alpha = 5$. Ακόμα και όταν $\alpha = 0.01$, αύξηση του αριθμού των επεξεργαστών πάνω από 600 ουσιαστικά δεν επιφέρει αύξηση της επιτάχυνσης. Στην ιδανική περίπτωση που $\alpha = 0$ παρατηρούμε ότι η σχέση είναι γραμμική.

4.3.2 Ο νόμος του Gustafson

Ο νόμος του Amdahl αφήνει να εννοηθεί ότι η επίδραση του σειριακού ποσοστού του κώδικα αυξάνεται με αύξηση του αριθμού των επεξεργαστών, P , καθιστώντας παράλληλους υπολογιστές με μεγάλο αριθμό επεξεργαστών στην ουσία άχρηστους. Ο νόμος αυτός όμως δεν λαμβάνει υπόψη του το μέγεθος του προβλήματος.

Έστω ότι n είναι ένα χαρακτηριστικό μέτρο του μεγέθους του προβλήματος. Ο χρόνος επίλυσης του προβλήματος σε έναν παράλληλο υπολογιστή γράφεται:

$$a(n) + b(n) = 1 \quad (4.6)$$



Σχήμα 4.7 Παράλληλη επιτάχυνση για τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς παραλληλοποίησης.

όπου $a(n)$ είναι το ποσοστό του κώδικα που “τρέχει” σειριακά ενώ $b(n)$ παράλληλα. Αν ο υπολογιστής ήταν σειριακός τότε ο χρόνος επίλυσης θα ήταν ίσος με $a(n) + P b(n)$, εξαιτίας όμως της (4.6) και του ορισμού της παράλληλης επιτάχυνσης, σχέση (4.1), έχουμε:

$$S_p = \frac{a(n) + P b(n)}{a(n) + b(n)} = \frac{a(n) + P[1 - a(n)]}{a(n) + [1 - a(n)]}$$

ή

$$S_p = a(n) + P[1 - a(n)] \quad (4.7)$$

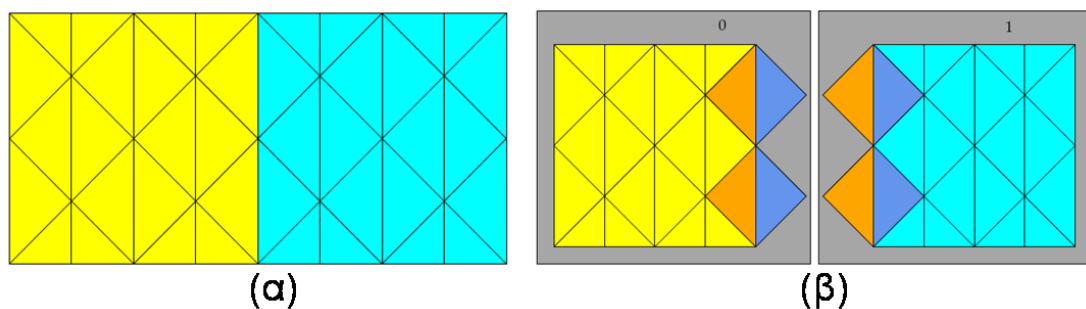
Η Εξ. (4.7) αποτελεί τον νόμο του Gustafson (βλ. Σχ. 4.7) (Wilkinson & Allen 2005), ο οποίος δείχνει ότι η αποδοτική παράλληλη επεξεργασία συμβαδίζει με τα μεγάλα μεγέθους υπολογιστικά προβλήματα, όπου ο χρόνος που απαιτείται για τις σειριακές λειτουργίες και ο χρόνος της επικοινωνίας μεταξύ των επεξεργαστών είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον χρόνο εκτέλεσης των παράλληλων λειτουργιών.

4.4 Μέθοδοι παράλληλης επεξεργασίας για την ανάλυση διεργασιών ΧΑΑ σε πολλαπλές κλίμακες

4.4.1 Ο παράλληλος επιλύτης του Fluent

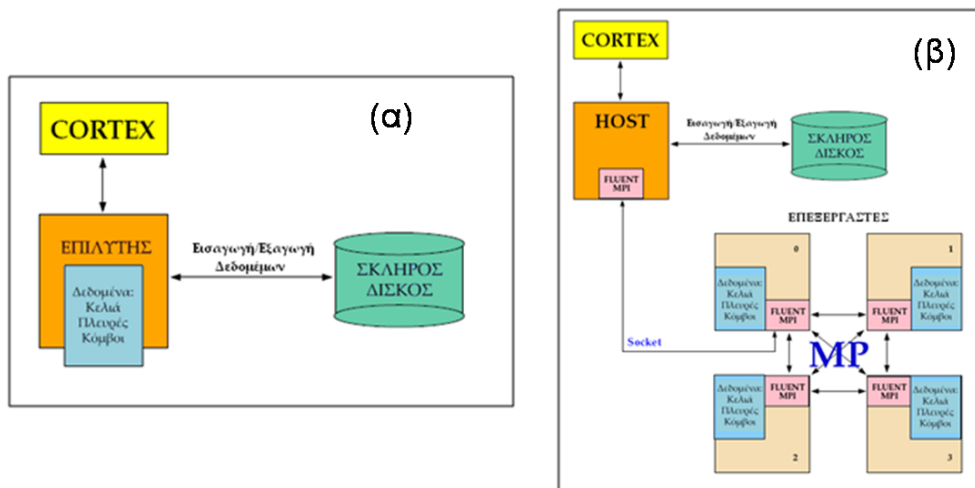
Ο υπολογιστικός κώδικας ρευστοδυναμικής Fluent παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη για παράλληλη επεξεργασία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρχιτεκτονικές κοινής και κατανεμημένης μνήμης. Στα Σχ. 4.8(α) και (β) φαίνεται ο σειριακός και ο παράλληλος επιλύτης του Fluent (Fluent Documentation 2009).

Ο παράλληλος επιλύτης του Fluent βασίζεται σε μεθόδους διαμοιρασμού χωρίου (*domain decomposition*). Συγκεκριμένα διασπά το υπολογιστικό χωρίο και διαμοιράζει τον υπολογιστικό φόρτο [βλ. Σχ. 4.8] στους επεξεργαστές. Κάθε επεξεργαστής, έχοντας τα δικά του δεδομένα, εκτελεί ταυτόχρονα και ανεξάρτητα από τους υπολοίπους τις προγραμματισμένες εντολές. Η πορτοκαλί και γαλάζια



Σχήμα 4.8 (α) Πλέγμα με τις υπό διαίρεση περιοχές (κίτρινη και γαλάζια) σε δύο κόμβους (β) Διαμοιρασμένο πλέγμα στον παράλληλο Fluent σε επεξεργαστές [Fluent's Documentation (2006)].

περιοχή στο Σχ. 4.8 είναι η διεπιφάνεια που επικοινωνούν τα τμήματα του διαμοιρασμένου πλέγματος. Οι περιοχές αυτές αλληλεπικαλύπτονται και χρησιμεύουν ώστε να εξασφαλίζεται η συνέχεια στη λύση κατά την ένωση των



Σχήμα 4.9 (α) Ο σειριακός και (β) Ο παράλληλος επιλύτης του Fluent

περιοχών μετά το πέρας της παράλληλης επεξεργασίας.

Ο χρήστης ορίζει τον αριθμό των διεργασιών που επιθυμεί να εκτελεί παράλληλα ο Fluent ανάλογα με την υπολογιστική ισχύ που διαθέτει. Η διεργασία HOST [βλ. Σχ. 4.9(β)], δεν περιέχει κανενός είδους δεδομένα, κελιά, πλευρές ή κόμβους. Σκοπός της HOST είναι η «ερμηνεία» των εντολών που δέχεται από τη CORTEX, τη διεργασία του Fluent που είναι υπεύθυνη για την επικοινωνία με τον χρήστη, και το πέρας των εντολών αυτών αλλά και των δεδομένων στον πρώτο κόμβο. Επίσης, είναι υπεύθυνη και για την καταγραφή ή και το διάβασμα πληροφοριών από τον σκληρό δίσκο. Ο πρώτος κόμβος διαμοιράζει όλες τις εντολές και τα δεδομένα στους υπολοίπους. Η μεταφορά των εντολών και των δεδομένων γίνεται μέσω της MPI.

4.4.2 Η παράλληλη μέθοδος αφέντη-εργάτη

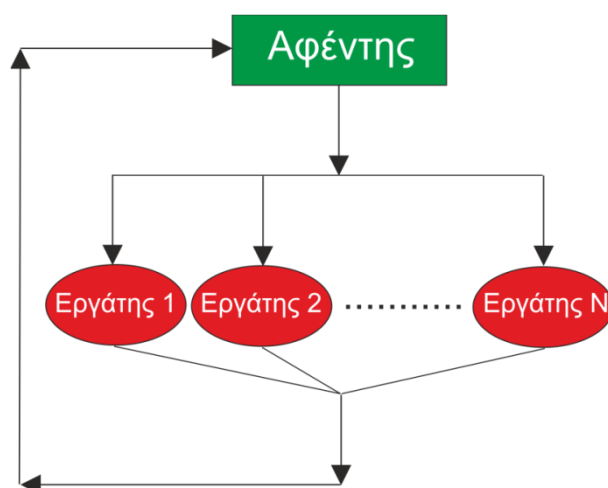
Η παράλληλη μέθοδος αφέντη-εργάτη βασίζεται στη διανομή της υπολογιστικής πληροφορίας από έναν επεξεργαστή, τον *αφέντη*, σε πολλαπλούς επεξεργαστές, τους *εργάτες*. Ο αφέντης είναι υπεύθυνος για τη διάσπαση του προβλήματος σε μικρότερα υποπροβλήματα, στον διαμοιρασμό αυτών στους εργάτες και για την συγκέντρωση της πληροφορίας από τους εργάτες μετά το πέρας των υπολογισμών. Οι εργάτες εκτελούν ένα πολύ απλό κύκλο εντολών από τον αφέντη: λαμβάνουν το μήνυμα με το πρόβλημα που καλούνται να επιλύσουν, πραγματοποιούν τους υπολογισμούς και επιστρέφουν το αποτέλεσμα στον αφέντη. Συνήθως η

επικοινωνία περιορίζεται μόνο μεταξύ αφέντη και εργατών και όχι των εργατών μεταξύ τους.

Η παράλληλη μέθοδος αφέντη-εργάτη χαρακτηρίζεται από στατική ή δυναμική κατανομή υπολογιστικού φόρτου. Στην πρώτη περίπτωση, ο διαμοιρασμός της πληροφορίας στους εργάτες πραγματοποιείται στην αρχή της εκτέλεσης του παράλληλου προγράμματος, επιτρέποντας έτσι στον ίδιο τον αφέντη να λαμβάνει μέρος στους υπολογισμούς. Στην περίπτωση της δυναμικής κατανομής υπολογιστικού φόρτου κάθε εργάτης μπορεί να είναι υπεύθυνος για την επίλυση περισσότερων του ενός προβλημάτων. Το τελευταίο βρίσκει εφαρμογή στις περιπτώσεις που ο αριθμός των υπολογιστικών υποπροβλημάτων υπερβαίνει τον αριθμό των επεξεργαστών ή όταν ο αριθμός των υποπροβλημάτων είναι άγνωστος στην αρχή της εκτέλεσης του παράλληλου κώδικα ή όταν ο χρόνος εκτέλεσης είναι απρόβλεπτος ή όταν τα υποπροβλήματα αποτελούνται από διαφορετικό υπολογιστικό φόρτο.

Η μέθοδος αφέντη-εργάτη χαρακτηρίζεται και από τον τρόπο με τον οποίο επικοινωνούν οι εργάτες με τον αφέντη. Έτσι διαχωρίζονται δύο περιπτώσεις: σύγχρονη και ασύγχρονη μέθοδος. Στη σύγχρονη μέθοδο πρέπει όλοι οι εργάτες να τελειώσουν τους υπολογισμούς πριν επικοινωνήσουν με τον αφέντη. Αντίθετα, στην ασύγχρονη κάθε εργάτης μπορεί να επικοινωνήσει με τον αφέντη αφού φέρει εις πέρας τους υπολογισμούς με το υποπρόβλημα που του έχει ανατεθεί.

Στο Σχ. 4.10 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση σύγχρονης μεθόδου



Σχήμα 4.10 Το πρότυπο σύγχρονου αφέντη-εργάτη με στατική κατανομή υπολογιστικού φόρτου σε N εργάτες.

αφέντη-εργάτη με στατική κατανομή του υπολογιστικού φόρτου. Εν γένει, η μέθοδος αφέντη-εργάτη μπορεί να επιτύχει υψηλού βαθμού υπολογιστικές επιταχύνσεις και είναι σε μεγάλο βαθμό κλιμακωτό (*scalable*). Όμως για μεγάλο αριθμό επεξεργαστών η εκτέλεση των λειτουργιών του αφέντη μπορούν να αποβούν χρονοβόρες και να καθυστερήσουν την υπολογιστική διαδικασία. Γι' αυτό το λόγο είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν περισσότεροι του ενός αφέντες οι οποίοι μπορούν να διαχειρίζονται ομάδες από εργάτες.

4.4.3 Υβριδική πολυ-παράλληλη μέθοδος

(Crossbred multi-parallel method)

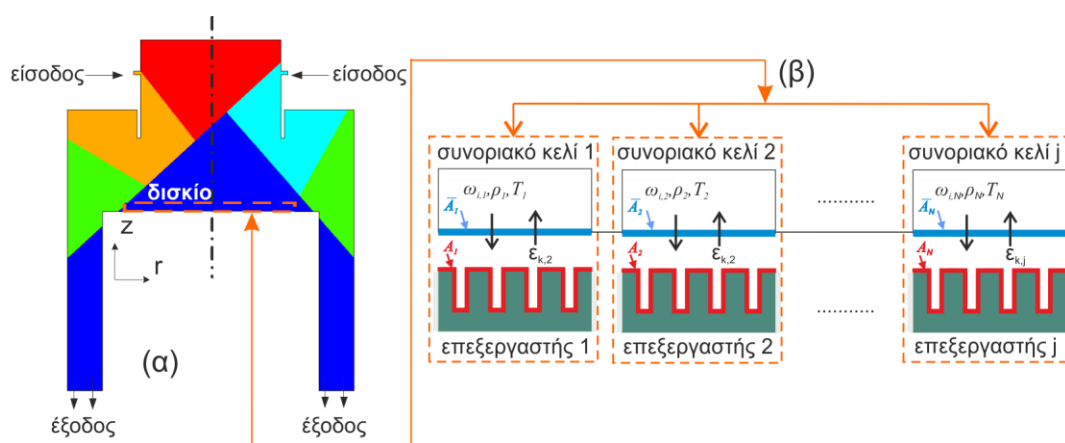
Για την επιτάχυνση των υπολογισμών σε διεργασίες XAA με ανάλυση σε πολλαπλές χωρικές κλίμακες αναπτύχθηκε ένα παράλληλο υπολογιστικό πρότυπο που βασίζεται στην πραγματοποίηση υπολογισμών με *αποσυζευγμένες* υπολογιστικές μεθόδους αλλά *συζευγμένα* φυσικά/χημικά προβλήματα. Η κεντρική ιδέα είναι ότι εφόσον κάθε υπολογιστικό πρότυπο μπορεί να τα εκτελεστεί ανεξάρτητα, τότε διαφορετικού είδους παράλληλες τεχνικές και αριθμός επεξεργαστών μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να επιταχυνθούν οι συνολικοί υπολογισμοί. Ιδιαίτερα η εκτέλεση των κωδίκων σε διαφορετικό πλήθος επεξεργαστών εγγυάται την παράλληλη επιτάχυνση του κάθε κώδικα ξεχωριστά.

Συγκεκριμένα για την επιτάχυνση των υπολογισμών αναπτύχθηκε μία υβριδική πολυ-παράλληλη μέθοδος που βασίζεται στην χρησιμοποίηση μεθόδων διαμοιρασμού χωρίου (*domain decomposition*) στη μακρο-κλίμακα του αντιδραστήρα με τον παράλληλο επιλύτη του Fluent και στη χρησιμοποίηση ενός δυναμικού, σύγχρονου αφέντη-εργάτη για την “εκτέλεση” του κωδίκων στη μικρο-/νανο-κλίμακα, εφόσον οι υπολογισμοί για κάθε συνοριακό κελί του δισκίου πραγματοποιούνται ανεξάρτητα.

Εξετάζεται η επιτάχυνση των υπολογισμών για την ανάλυση των φαινομένων στις πολλαπλές κλίμακες διεργασίας XAA με προσχηματισμένη τοπογραφία στην επιφάνεια του δισκίου (βλ. Κεφ 3). Σε αυτή την περίπτωση ο αφέντης είναι ο επεξεργαστής που είναι υπεύθυνος για την εκτέλεση του σειριακού ή παράλληλου Fluent. Ο υπολογιστικός φόρτος, δηλαδή οι υπολογισμοί σε κάθε συνοριακό κελί που γειτνιάζει με το δισκίο και στο οποίο αντιστοιχεί μία συστοιχία αυλακιών,

διανέμονται στους επεξεργαστές, τους εργάτες (βλ. Σχ. 4.11). Για να επιτευχθεί η μέγιστη επιτάχυνση χρησιμοποιείται ο ίδιος αριθμός επεξεργαστών με τον αριθμό των συνοριακών κελιών στην επιφάνεια του δισκίου.

Μετά την εύρεση της λύσης στη μακρο-κλίμακα υπολογιστική πληροφορία μεταφέρεται από τον Fluent στους επεξεργαστές. Η διανομή πραγματοποιείται μέσω αποθήκευσης της πληροφορίας στον σκληρό δίσκο. Κάθε επεξεργαστής έχει πρόσβαση μόνο στην πληροφορία που αφορά το πρόβλημα που καλείται να λύσει. Κατά τη διάρκεια των υπολογισμών στη μικρο-κλίμακα ο Fluent είναι αδρανής και αντίστροφα. Όταν τερματιστούν οι υπολογισμοί στη μικρο-κλίμακα, ο αφέντης είναι υπεύθυνος να συγκεντρώσει όλη την πληροφορία και να την τροφοδοτήσει στον Fluent για να συνεχίσει τους υπολογισμούς στη μακρο-κλίμακα.



Σχήμα 4.11 Η υβριδική πολύ-παράλληλη μέθοδος. (α) Το υπολογιστικό χωρίο του αντιδραστήρα διανεμημένο σε 5 επεξεργαστές. (β) Διανομή υπολογιστικής πληροφορίας στη μικρο-κλίμακα σε j επεξεργαστές, όπου j ο αριθμός των συνοριακών κελιών στην επιφάνεια του δισκίου.

4.5 Αποτελέσματα

Στη συνέχεια εξετάζεται η επιτάχυνση των υπολογισμών για την ανάλυση των φαινομένων στις πολλαπλές κλίμακες διεργασίας XAA με προσχηματισμένη τοπογραφία στην επιφάνεια του δισκίου. Αρχικά εξετάζεται η επιτάχυνση των υπολογισμών με την χρησιμοποίηση της μεθόδου αφέντη-εργάτη για τους υπολογισμούς στη μικρο-κλίμακα. Ο Fluent εκτελείται σειριακά. Εξετάζονται οι δύο περιπτώσεις χημικής απόθεσης W και Si. Τέλος, εξετάζεται η επιτάχυνση με την χρησιμοποίηση της υβριδικής πολύ-παράλληλης μεθόδου στη διεργασία XAA Si με προσχηματισμένη τοπογραφία στο δισκίο.

4.5.1 Επιτάχυνση υπολογισμών χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αφέντη-εργάτη

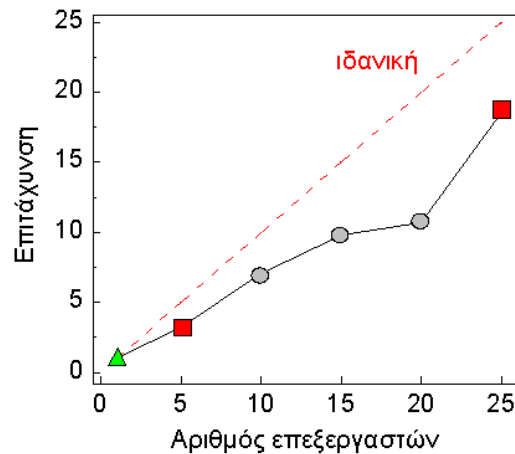
Εκμεταλλεούμενοι τα συμμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα ΧΑΑ, το πρόβλημα της μακρο-κλίμακας είναι αρκούντως μικρό για να το διαχειριστεί ικανοποιητικά ο σειριακός επιλύτης του Fluent. Συγκεκριμένα το πρόβλημα της μακρο-κλίμακας αποτελείται από 1783 κελιά που οδηγεί σε 14,624 βαθμούς ελευθερίας τόσο για την περίπτωση του W όσο και για την περίπτωση του Si με τις τρεις απλοποιημένες αντιδράσεις. Το δισκίο είναι διακριτοποιημένο σε 25 συνοριακά κελιά με σκοπό την ισοκατανομή του υπολογιστικού φόρτου σε όλους τους επεξεργαστές του Pegasus και την επίτευξη της μέγιστης επιτάχυνσης.

4.5.1.1 Εφαρμογή στην απόθεση W

Οι συνθήκες που πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί αντιστοιχούν στην περίπτωση παροχής εισόδου 1 sccm WF₆ (βλ. Κεφ. 3/Εν. 3.5.1). Η μικρο-κλίμακα αποτελείται από δομές τετραγωνικής διατομής αρχικού πλάτους 1 μm και βάθους 1.5 μm. Η πυκνότητα των δομών στην επιφάνεια του δισκίου είναι σταθερή και ίση με 8 αυλάκια ανά 32 μm.

Στο Σχ. 4.12 φαίνεται η παράλληλη επιτάχυνση που επιτυγχάνεται για διαφορετικό αριθμό επεξεργαστών. Το τρίγωνο αντιστοιχεί στην σειριακή εκτέλεση του κώδικα. Τα τετράγωνα σε παράλληλη εκτέλεση του κώδικα με ισοκατανομή του υπολογιστικού φόρτου. Σε αυτήν την περίπτωση ο αριθμός των συνοριακών κελιών είναι πολλαπλάσιος του αριθμού των επεξεργαστών. Οι κύκλοι αντιστοιχούν στην παράλληλη επιτάχυνση με ανισοκατανομή του υπολογιστικού φόρτου, δηλαδή κάποιοι επεξεργαστές αναλαμβάνουν να επιλύσουν το πρόβλημα τις μικρο-κλίμακας σε περισσότερα συνοριακά κελιά από τους υπόλοιπους. Επί παραδείγματι, εάν ο συνολικός αριθμός των επεξεργαστών είναι 20 και ο αριθμός των συνοριακών κελιών είναι 25, τότε 15 επεξεργαστές θα αναλάβουν τους υπολογισμούς για ένα συνοριακό κελί και 5 τους υπολογισμούς για δύο συνοριακά κελιά. Έτσι ο συνολικός υπολογιστικός χρόνος περιορίζεται στον χρόνο εκτέλεσης των 5 επεξεργαστών με τα δύο συνοριακά κελιά.

Στις δύο ακραίες περιπτώσεις όταν ένας επεξεργαστής (σειριακή εκτέλεση) και 25 επεξεργαστές (όσοι και ο αριθμός των συνοριακών κελιών στο δισκίο) χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς στη μικρο-κλίμακα, οι αντίστοιχοι χρόνοι



Σχήμα 4.12 Επιτάχυνση συναρτήσει του αριθμού των επεξεργαστών. Το τρίγωνο αντιστοιχεί στην σειριακή εκτέλεση, τα τετράγωνα στην παράλληλη επιτάχυνση με ισοκατανομή του υπολογιστικού φόρτου και οι κύκλοι με ανισοκατανομή του φόρτου. Ο συνολικός υπολογιστικός χρόνος αντιστοιχεί σε 300 χρονικά βήματα.

εκτέλεσης για 300 χρονικά βήματα είναι 59.6 ώρες (~2.5 μέρες) και 3.2 ώρες. Όπως γίνεται κατανοητό, το κέρδος σε υπολογιστικό χρόνο είναι σημαντικό. Ακόμη και στις περιπτώσεις με ανισοκατανομή του φόρτου, η μείωση του υπολογιστικού χρόνου είναι σημαντική: στην περίπτωση των 10 επεξεργαστών ο υπολογιστικός χρόνος μειώνεται, σε σχέση με τη σειριακή εκτέλεση, στις 10 ώρες.

Η απόκλιση από την ιδανική επιτάχυνση, στις περιπτώσεις με ισοκατανομή του φόρτου, αποδίδεται σε δύο λόγους: Εντολές Εισόδου/Εξόδου (I/O) κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του κώδικα στη μικρο-κλίμακα και στο ότι ο Fluent εκτελείται σειριακά. Ο συνολικός υπολογιστικός χρόνος που εκτελείται ο Fluent είναι 30 min. Οι εντολές I/O αφορούν τη δομή του κώδικα στη μικρο-κλίμακα και ειδικότερα το διάβασμα και γράψιμο στο σκληρό δίσκο της λύσης της εξίσωσης των ισοϋψών σε κάθε χρονικό βήμα, της οποίας η προηγούμενη (χρονικά) λύση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του προφίλ στο εκάστοτε χρονικό βήμα.

Επιπλέον, μία πιθανή αιτία για την απόκλιση από την ιδανική επιτάχυνση είναι η ανισοκατανομή υπολογιστικού φόρτου που προέρχεται από το φυσικό πρόβλημα. Κάθε συνοριακό κελί τροφοδοτείται από τη μακρο-κλίμακα με διαφορετικά δεδομένα: Οι μερικές πιέσεις και τα κλάσματα μάζας των συστατικών καθώς και η θερμοκρασία μπορεί να διαφέρουν κατά μήκος της επιφάνειας του δισκίου. Οπότε, ο αριθμός των επαναλήψεων που απαιτείται για να επιτευχθεί η σύγκλιση της επαναληπτικής διαδικασίας (βλ. Κεφ. 3/Εν 3.1.1) μπορεί να διαφέρει

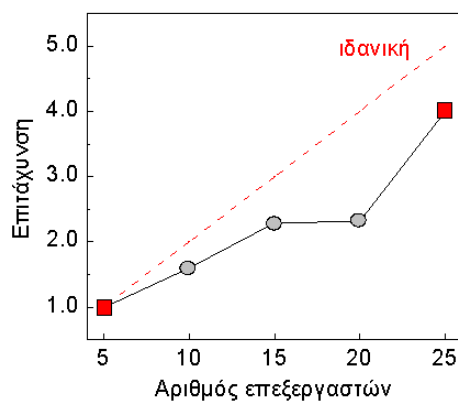
από κελί σε κελί. Παρόλα αυτά, στην παρούσα περίπτωση αυτό το είδος ανισοκατανομής του φόρτου δεν είναι σημαντικό.

Τέλος, η επικοινωνία μεταξύ των επεξεργαστών δεν είναι σημαντική αφού πραγματοποιείται μέσω του ταχύτατου δικτύου Myrinet. Για μία επανάληψη της μεθοδολογίας σύζευξης ο υπολογιστικός χρόνος, αφαιρώντας το χρόνο εκτέλεσης του Fluent, είναι ~33 s στους 25 επεξεργαστές. Σε αυτήν την περίπτωση ο χρόνος επικοινωνίας μεταξύ των επεξεργαστών είναι 10^{-5} s.

4.5.1.2 Εφαρμογή στην απόθεση Si

Οι συνθήκες που πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί αντιστοιχούν στην περίπτωση που το γραμμομοριακό κλάσμα του SiH₄ στην είσοδο είναι 0.1 (βλ. Κεφ. 3/Εν. 3.5.2). Η μικρο-κλίμακα αποτελείται από αυλάκια αρχικού πλάτους 1 μm και βάθους 1.5 μm. Η πυκνότητα των δομών στην επιφάνεια του δισκίου είναι σταθερή και ίση με 16 αυλάκια ανά 32 μm.

Στο Σχ. 4.13 φαίνεται η παράλληλη επιτάχυνση που επιτυγχάνεται για την περίπτωση της απόθεσης Si. Σε αυτήν την περίπτωση η παράλληλη επιτάχυνση υπολογίζεται με βάση τον χρόνο εκτέλεσης σε 5 επεξεργαστές. Στο Σχ. 4.13, όπως



Σχήμα 4.13 Επιτάχυνση συναρτήσεως του αριθμού των επεξεργαστών. Τα τετράγωνα αντιστοιχούν στην παράλληλη επιτάχυνση με ισοκατανομή του υπολογιστικού φόρτου και οι κύκλοι με ανισοκατανομή του φόρτου. Ο συνολικός υπολογιστικός χρόνος αντιστοιχεί σε 30 χρονικά βήματα. Ο υπολογισμός της παράλληλης επιτάχυνσης έγινε με βάση τον υπολογιστικό χρόνο σε 5 επεξεργαστές.

και στην περίπτωση του W, τα τετράγωνα αντιστοιχούν στην παράλληλη επιτάχυνση του κώδικα με ισοκατανομή του υπολογιστικού φόρτου και οι κύκλοι στην παράλληλη επιτάχυνση με ανισοκατανομή του φόρτου.

Σε όλες τις περιπτώσεις το κέρδος σε υπολογιστικό χρόνο είναι σημαντικό. Για την εκτέλεση του κώδικα σε 5 επεξεργαστές και για 30 χρονικά βήματα, ο υπολογιστικός χρόνος είναι ~120 min. Στους 25 επεξεργαστές, που παρατηρείται και η μέγιστη επιτάχυνση, ο υπολογιστικός χρόνος μειώνεται στα ~30 min, δηλαδή επιταχύνει την εκτέλεση του κώδικα κατά 4 φορές. Ο υπολογισμός της παράλληλης επιτάχυνσης έγινε με βάση τον υπολογιστικό χρόνο σε 5 επεξεργαστές.

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε σχέση με την επιτάχυνση στην περίπτωση του W, η επιτάχυνση που επιτυγχάνεται στην περίπτωση του Si είναι περίπου 10% μεγαλύτερη από την επιτάχυνση στην περίπτωση του W στους 25 επεξεργαστές. Στην περίπτωση του Si ο υπολογιστικός φόρτος σε κάθε συνοριακό κελί αυξάνεται καθώς τα χημικά στοιχεία που μετέχουν στις επιφανειακές αντιδράσεις - και άρα οι φορές που πρέπει να επιλυθεί η ολοκληρωτική εξίσωση (βλ. Κεφ.2/Εν. 2.2.1) - είναι τρία (βλ. Κεφ. 3/Εν. 3.5.2), ενώ στην περίπτωση του W είναι δύο (βλ. Κεφ. 3/Εν. 3.5.1).

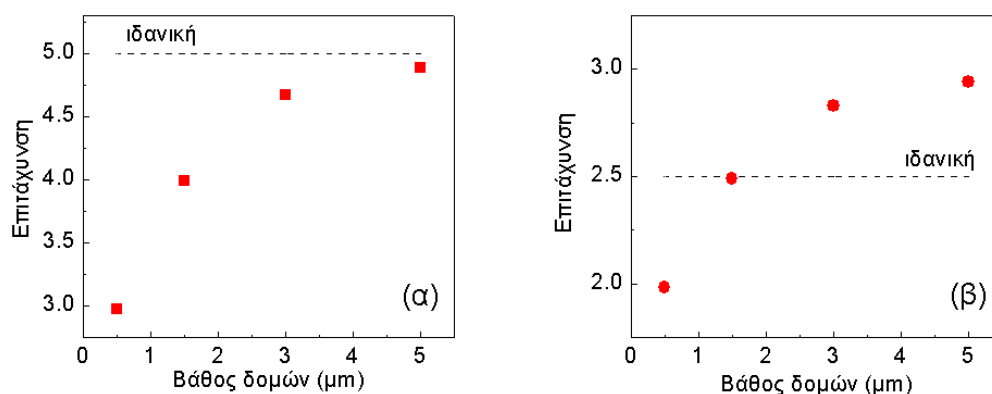
4.5.2 Παράλληλη Απόδοση

Για την μέτρηση της παράλληλης απόδοσης (*scalability*) του κώδικα όταν ο υπολογιστικός φόρτος στη μικρο- κλίμακα αυξάνεται χρησιμοποιήθηκε η περίπτωση του Si. Η μικρο- κλίμακα αποτελείται από αυλάκια με σταθερή πυκνότητα 16 αυλάκια ανά 32 μm. Το πλάτος των αυλακιών είναι σταθερό και ίσο με 1 μm. Το βάθος τους μεταβάλλεται και συγκεκριμένα μελετώνται τέσσερις περιπτώσεις: 0.5, 1.5, 3 και 5 μm. Κρατώντας την αρχική διακριτοποίηση της μικρο-κλίμακας σταθερή και ίση με 0.025 μm (βλ. Κεφ. 3/Εν. 3.5.2), αύξηση του βάθους των αυλακιών οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους του προβλήματος. Έτσι για ένα αυλάκι βάθους 0.5 μm οι βαθμοί ελευθερίας του προβλήματος είναι 100, για 1.5 μm 120, για 3 μm 200 και για 5 μm 280. Με την πάροδο του χρόνου τα αυλάκια γεμίζουν με αποτέλεσμα ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας να μεταβάλλεται ανάλογα με το εξελισσόμενο προφίλ του υμενίου. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν 30 χρονικά βήματα, διάρκεια στην οποία ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας είναι σταθερός, καθώς το προφίλ του υμενίου δεν έχει προλάβει να αναπτυχθεί και να δημιουργηθούν νέοι κόμβοι που οδηγούν στην αύξηση των βαθμών ελευθερίας.

Στο Σχ. 4.14 φαίνεται η μέγιστη (σε 25 επεξεργαστές) παράλληλη επιτάχυνση συναρτήσει του βάθους των δομών. Στο Σχ. 4.14(α) η επιτάχυνση υπολογίζεται με βάση τον χρόνο εκτέλεσης σε 5 επεξεργαστές. Όπως γίνεται αντιληπτό από τα αποτελέσματα η απόδοση του παράλληλου κώδικα αυξάνει με αύξηση του

υπολογιστικού φόρτου, δηλαδή με αύξηση του βάθους των δομών, στη μικρο-κλίμακα και πλησιάζει την ιδανική επιτάχυνση. Αυτό οφείλεται στο ότι ο χρόνος που χρειάζεται για να πραγματοποιήσει ο κώδικας τις εντολές I/O και ο υπολογιστικός χρόνος του Fluent – οι κύριοι παράγοντες για την απόκλιση από την ιδανική επιτάχυνση - γίνονται ασήμαντοι σε σχέση με τον χρόνο που δαπανούν οι επεξεργαστές για να επιλύσουν το πραγματικό πρόβλημα της μικρο-κλίμακας.

Στο Σχ. 4.14(β) η μέγιστη παράλληλη επιτάχυνση υπολογίζεται με βάση τον χρόνο εκτέλεσης σε 10 επεξεργαστές. Σε αυτή την περίπτωση η επιτάχυνση που υπολογίζεται είναι υπερ-γραμμική (*supelinear*). Εφόσον οι υπολογισμοί στους 10 επεξεργαστές πραγματοποιούνται με ανισοκατανομή του φόρτου, ο υπολογιστικός χρόνος αυξάνει εξαιτίας του επιπλέον φόρτου που έχουν αναλάβει κάποιοι από τους επεξεργαστές και η σύγκριση με τον χρόνο στους 25 επεξεργαστές – περίπτωση με ισοκατανομή του φόρτου – μπορεί να οδηγήσει στην παραπλανητική υπερ-γραμμική επιτάχυνση του Σχ. 4.14(β).



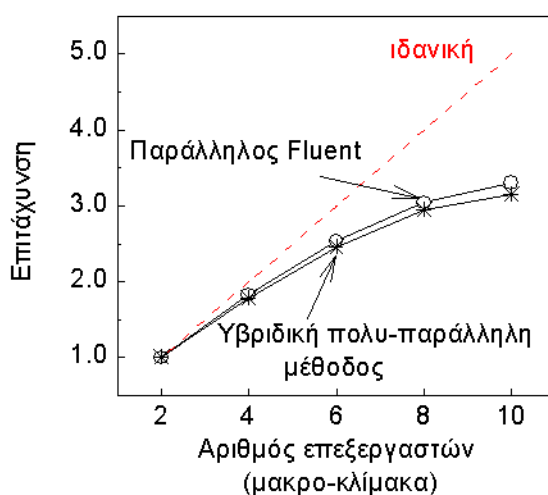
Σχήμα 4.14 Επιτάχυνση συναρτήσει του αριθμού των επεξεργαστών. Τα τετράγωνα αντιστοιχούν στην παράλληλη επιτάχυνση με ισοκατανομή του υπολογιστικού φόρτου και οι κύκλοι με ανισοκατανομή του φόρτου. Ο συνολικός υπολογιστικός χρόνος αντιστοιχεί σε 30 χρονικά βήματα. Ο υπολογισμός της παράλληλης επιτάχυνσης έγινε με βάση τον υπολογιστικό χρόνο σε 5 επεξεργαστές.

4.5.3 Επιτάχυνση χρησιμοποιώντας την υβριδική πολυ- παράλληλη μέθοδο

Αρχικά εξετάζεται η απόδοση του παράλληλου επιλύτη του Fluent μελετώντας την επιτάχυνση που αποδίδει. Για τις ανάγκες των υπολογισμών, αντί του αξονοσυμμετρικού προβλήματος που επιλύθηκε στις προηγούμενες περιπτώσεις, οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται σε όλο τον αντιδραστήρα (βλ. Σχ. 4.11). Από

φυσικής άποψης αυτό δεν είναι αναγκαίο αλλά προσφέρει ένα αρκετά μεγάλο υπολογιστικό πρόβλημα για να μπορέσει αποδοτικά να το διαχειριστεί ο παράλληλος επιλύτης του Fluent. Το υπολογιστικό χωρίο ολόκληρου του αντιδραστήρα διακριτοποιήθηκε σε 1,263,166 κελιά που οδηγούν σε 10,105,328 βαθμούς ελευθερίας. Ο αριθμός των συνοριακών κελιών στην επιφάνεια του δισκίου είναι 60. Η επιτάχυνση που επιτεύχθηκε με τον παράλληλο Fluent για αριθμό επεξεργαστών 2, 4, 6, 8, και 10 φαίνεται στο Σχ. 4.15. Η επιτάχυνση υπολογίζεται με βάση τον χρόνο σε 2 επεξεργαστές και είναι ικανοποιητική μέχρι τους 6 επεξεργαστές. Για μεγαλύτερο αριθμό επεξεργαστών η επικοινωνία μεταξύ των επεξεργαστών γίνεται σημαντική (Cheimarios 2008) σε σύγκριση με τον χρόνο που απαιτείται από τους επεξεργαστές για να λύσουν το πρόβλημα που τους έχει αποδοθεί. Οπότε, η επιτάχυνση αποκλίνει από την ιδανική συμπεριφορά.

Οι προηγούμενοι υπολογισμοί επαναλαμβάνονται προσθέτοντας μικροτοπογραφία στην επιφάνεια του δισκίου που αποτελείται από αυλάκια πλάτους 1 μm και βάθους 1.5 μm . Για το πρόβλημα της μικρο-κλίμακας σε κάθε εκτέλεση του κώδικα χρησιμοποιούνται 30 επεξεργαστές. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται για το πρώτο χρονικό βήμα, $t = 0 \text{ s}$, και συγκεκριμένα για την πρώτη επανάληψη της επαναληπτική διαδικασίας, καθώς αυτό αποτελεί το πιο χρονοβόρο για τον Fluent αφού η αρχική εκτίμηση για την εκκίνηση των υπολογισμών του Fluent είναι μακριά



Σχήμα 4.15 Επιτάχυνση συναρτήσεως του αριθμού των επεξεργαστών που χρησιμοποιήθηκαν για το πρόβλημα της μακρο-κλίμακας. Ο αριθμός των επεξεργαστών που χρησιμοποιείται στη μικρο-κλίμακα είναι σταθερός και ίσος με 30. Η επιτάχυνση υπολογίζεται με βάση τον υπολογιστικό χρόνο σε 2 επεξεργαστές της μακρο-κλίμακας.

από την λύση. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι στα υπόλοιπα βήματα της επαναληπτικής διαδικασίας, η αρχική εκτίμηση για τη λύση προέρχεται από το προηγούμενο βήμα και οδηγεί σε γρήγορη επίλυση του προβλήματος της μακρο-κλίμακας.

Από τα αποτελέσματα του Σχ. 4.15 γίνεται κατανοητό ότι η παράλληλη μεθοδολογία αξιοποιεί πλήρως τις παράλληλες δυνατότητες του Fluent και προσφέρει ένα εύρωστο περιβάλλον για υπολογισμού μεγάλης κλίμακας τόσο στη μικρο- όσο και στη μακρο-κλίμακα. Η μικρή απόκλιση των αποτελεσμάτων με την υβριδική πολυ-παράλληλη μέθοδο από τον παράλληλο επιλύτη του Fluent ωφείλεται στον διαφορετικό χρόνο “εκτέλεσης” του κάθε κώδικα.

5. Συστημική ανάλυση διεργασιών ΧΑΑ

Περίληψη

Για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων που διέπουν προβλήματα φαινομένων μεταφοράς η χρησιμοποίηση κλειστών εμπορικών κωδίκων, όπως ο Fluent, έχει γίνει κοινή πρακτική. Παρόλα αυτά, οι κώδικες αυτοί αδυνατούν να πραγματοποιήσουν συστηματική αναζήτηση και εύρεση πολλαπλών λύσεων, οι οποίες προκύπτουν από το μη γραμμικό χαρακτήρα των εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς. Οι λύσεις αυτές είναι σημαντικές, καθώς μπορεί να κρύβουν πληροφορία για τη συμπεριφορά του συστήματος συναρτήσει των λειτουργικών του παραμέτρων. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκε υπολογιστικό πλαίσιο βασισμένο στη αναδρομική μέθοδο προβολής (Recursive Projection Method ή RPM), με σκοπό να εξαναγκάσει τον Fluent να συγκλίνει και σε ευσταθείς και σε ασταθείς κλάδους λύσεων και έτσι με αποδοτικό τρόπο να μπορεί να κατασκευάσει τον συνολικό χώρο λύσεων ενός συστήματος. Η RPM υλοποιήθηκε σε περιβάλλον Matlab (Matlab 2012) και χρησιμοποιήθηκε σαν υπολογιστικό κέλυφος γύρω από τον Fluent. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο Fluent δεν μπορεί – χωρίς την βοήθεια της RPM – να συγκλίνει σε ασταθείς κλάδους. Το υπολογιστικό αυτό πλαίσιο εφαρμόστηκε στη μελέτη διεργασίας χημικής απόθεσης από ατμό του πυριτίου (Si).

5.1 Η μέθοδος αναδρομικής προβολής

(Recursive Projection Method ή RPM)

Παρουσιάζεται η μέθοδος αναδρομικής προβολής ή RPM. Η RPM αρχικά προτάθηκε για την σταθεροποίηση μεθόδων σταθερού σημείου (*fixed point iterative procedures*) της μορφής,

$$\mathbf{U}^{k+1} = \mathbf{F}(\mathbf{U}^k, \lambda_p), \mathbf{U}^k, \mathbf{U}^{k+1} \in \mathbf{R}^N \quad (5.1)$$

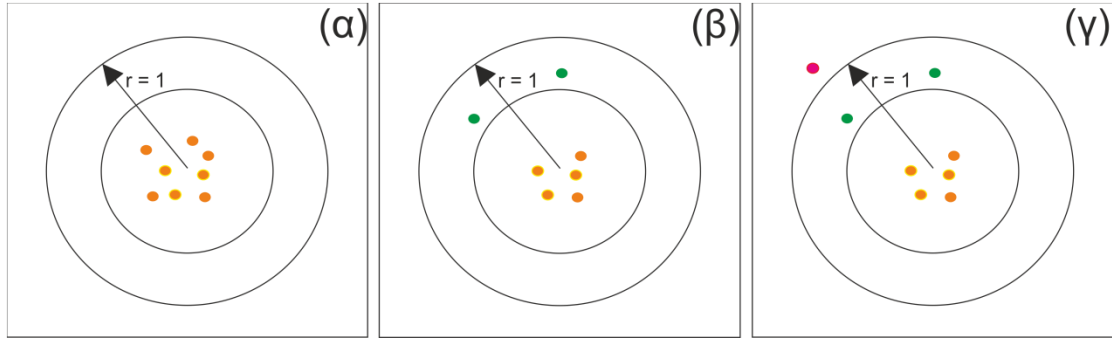
όπου \mathbf{F} είναι εν γένει τελεστής που εφαρμόζει στο \mathbf{U}^k το οποίο είναι διάνυσμα με τις τιμές των διακριτοποιημένων αγνώστων στην k επανάληψη και λ_p είναι παράμετρος του φυσικού συστήματος. Η βασική ιδέα είναι η χρησιμοποίηση της RPM σαν υπολογιστικό κέλυφος γύρω από τον Fluent, το οποίο στην παρούσα εργασία, θεωρείται ως μέθοδος σταθερού σημείου της μορφής (5.1).

Έστω ένας αναλλοίωτος υπόχωρος \mathbf{P} , ο οποίος αντιστοιχεί στις, συνήθως λίγες, ιδιοδιευθύνσεις στις οποίες η (5.1) συγκλίνει ή αποκλίνει με αργό ρυθμό. Έστω \mathbf{Q} το ορθογώνιο συμπλήρωμά του. Με P και Q συμβολίζονται επίσης οι ορθογώνιες προβολές του \mathbf{R}^N στον \mathbf{P} και \mathbf{Q} αντίστοιχα. Η λύση \mathbf{U} αναλύεται στον \mathbf{p} και \mathbf{q} έτσι ώστε $\mathbf{U} = \mathbf{p} + \mathbf{q}$, όπου \mathbf{p} και \mathbf{q} είναι οι προβολές του $\mathbf{F}(\mathbf{U})$ στον P και Q αντίστοιχα,

$$\mathbf{p} = \mathbf{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv P\mathbf{F}(\mathbf{p} + \mathbf{q}) \quad (5.2)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{g}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv Q\mathbf{F}(\mathbf{p} + \mathbf{q})$$

η RPM σταθεροποιεί μεθόδους σταθερού σημείου όπως αυτές της Εξ. (5.2) αφού πρώτα υπολογίσει μία προσέγγιση του \mathbf{P} και συνεπώς του \mathbf{Q} . Έπειτα, η προβολή του \mathbf{p} υπολογίζεται πραγματοποιώντας ένα βήμα με τη μέθοδο Newton στον P . Το \mathbf{q} υπολογίζεται από την προβολή του $\mathbf{F}(\mathbf{U})$ στο Q . Οπότε, οι επαναλήψεις σταθερού σημείου (ή επαναλήψεις Picard) εφαρμόζονται στο άθροισμα $\mathbf{U} = \mathbf{p} + \mathbf{q}$. Η μέθοδος σταθερού σημείου, Εξ. (5.1) είναι ευσταθής όταν όλες οι ιδιοτιμές του πίνακα $\mathbf{F}_U(\mathbf{U}) \equiv \partial \mathbf{F} / \partial \mathbf{U}$, βρίσκονται μέσα στα όρια του μοναδιαίου κύκλου (βλ. Σχ. 5.1). Η μέθοδος σταθεροποίησης παίρνει την μορφή του Αλγόριθμου 1,



Σχήμα 5.1 Τυπικά φάσματα Ιακωβιανής επανάληψης, F_U , που (α) συγκλίνει (β) συγκλίνει αλλά καθυστερεί (γ) αποκλίνει.

Αλγόριθμος 1.

(i) $\mathbf{p}^0 = P\mathbf{U}^0$, $\mathbf{q}^0 = Q\mathbf{U}^0$

(ii) Do until convergence:

$$\mathbf{p}^{k+1} = \mathbf{p}^k + [\mathbf{I} - \mathbf{P}\mathbf{F}_U(\mathbf{U}^k)\mathbf{P}]^{-1} [\mathbf{P}\mathbf{F}_U(\mathbf{U}^k) - \mathbf{p}^k]$$

$$\mathbf{q}^{k+1} = Q\mathbf{F}(\mathbf{U}^k)$$

(iii) $\mathbf{U}^{k_{\text{final}}} = \mathbf{p}^{k_{\text{final}}} + \mathbf{q}^{k_{\text{final}}}$

Στην πράξη, μετά από ένα προκαθορισμένο αριθμό εξωτερικών επαναλήψεων του Fluent και εφόσον η σύγκλιση είναι αργή επεμβαίνει η RPM. Μετά από k_{max} επαναλήψεις, η RPM χρησιμοποιεί τις τελευταίες $n + 1$ επαναλήψεις για να υπολογίσει, χρησιμοποιώντας την τροποποιημένη μέθοδο Gram–Schmidt (Golub & Van Loan 1989), μία ορθοκανονική βάση του υπόχωρου, ο οποίος δημιουργείται από την ακολουθία των n διανυσμάτων,

$$\{\Delta\mathbf{q}^i\} = \{(\mathbf{q}^{k_{\text{max}}} - \mathbf{q}^{k_{\text{max}}-1}), (\mathbf{q}^{k_{\text{max}}-1} - \mathbf{q}^{k_{\text{max}}-2}), \dots, (\mathbf{q}^{k_{\text{max}}-n+1} - \mathbf{q}^{k_{\text{max}}-n})\}, i = k_{\text{max}} - n + 1, \dots, k_{\text{max}} \quad (5.3)$$

όπου n είναι παράμετρος που ορίζεται από τον χρήστη και συνήθως είναι $n = 2$.

Έχει δειχθεί σε προηγούμενες εργασίες (Burrage & Erhel 1998, Shroff & Keller 1993) ότι τα παραπάνω διανύσματα βρίσκονται στον κυρίαρχο ιδιόχωρο του πίνακα $Q\mathbf{F}_U Q$, ο οποίος είναι ο ιδιοχώρος του \mathbf{F}_U που αντιστοιχεί στις υπόλοιπες κυρίαρχες ιδιοτιμές, δηλαδή ιδιοτιμές που δεν ανήκουν ακόμη στον υποχώρο \mathbf{P} . Έστω l_Z ο αριθμός των ιδιοδιανυσμάτων κοντά στα όρια του μοναδιαίου κύκλου και

η διάσταση του \mathbf{P} . Εάν $\mathbf{Z} \in \mathbf{R}^{N \times l_z}$ είναι ορθοκανονική βάση του αναλλοίωτου υπόχωρου \mathbf{P} , τότε με την παραπάνω μέθοδο ενημερώνεται με νέα διανύσματα.

Για $n = 2$, σχηματίζονται οι διαφορές των διανυσμάτων, $\{\mathbf{q}^{k_{\max}}, \mathbf{q}^{k_{\max}-1}\}$ από τις τρεις τελευταίες επαναλήψεις του \mathbf{q} . Η τροποποιημένη μέθοδος Gram–Schmidt χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της παραγοντοποίησης QR,

$$\mathbf{D} \equiv \{\Delta \mathbf{q}^{k_{\max}}, \Delta \mathbf{q}^{k_{\max}-1}\} = \hat{\mathbf{D}}\mathbf{T} \quad (5.4)$$

με $\mathbf{T} \in \mathbf{R}^{n \times n}$ να είναι άνω τριγωνικός και $\hat{\mathbf{D}} \in \mathbf{R}^{N \times n}$ ορθογώνιος πίνακας. Εάν $T_{11} \gg T_{22}$ το νέο διάνυσμα προστίθεται στη βάση \mathbf{Z} . Διαφορετικά είναι πιθανόν ένα ζευγάρι συζυγών μιγαδικών ιδιοτιμών να προσεγγίζουν τα όρια του μοναδιαίου κύκλου και τότε δύο νέα διανύσματα προστίθενται στη \mathbf{Z} . Η αποτελεσματικότητα της RPM έγκειται στην υπόθεση ότι η πλειονότητα των ιδιοτιμών του \mathbf{F}_U είναι συγκεντρωμένη σε μία περιοχή μακριά από τα όρια του μοναδιαίου κύκλου και μόνο ένα μικρό μέρος τους (όχι παραπάνω από 10 στην χειρότερη περίπτωση) αυξάνουν στο μέγεθος και προσεγγίζουν τα όρια του. Χρησιμοποιείται το κριτήριο $T_{11} > 10^3 T_{22}$ ως ένδειξη του σχετικού μεγέθους των δύο ιδιοτιμών. Ο παράγοντας 10^3 εξαρτάται από το φάσμα του \mathbf{F}_U , αλλά η τιμή αυτή είναι αποτελεσματική για πληθώρα προβλημάτων (Koropaki et al. 2003). Εάν αυτός ο παράγοντας αυξηθεί, θα οδηγήσει λανθασμένα στην αύξηση της βάσης \mathbf{Z} και έτσι στην αύξηση του υπολογιστικού κόστους.

Κατά τη διάρκεια των υπολογισμών, η βάση \mathbf{Z} μπορεί να υπερεκτιμηθεί, είτε λόγω της ίδιας της διεργασίας, είτε λόγω κάποιων ιδιοτιμών του \mathbf{F}_U που μειώνονται στο μέγεθος (Shroff & Keller 1993). Για το λόγο αυτό ένα επιπλέον βήμα προστίθεται προκειμένου να μειώνεται η βάση \mathbf{Z} όταν είναι απαραίτητο. Έστω ο πίνακας

$$\mathbf{H} = \mathbf{Z}^T \mathbf{F}_U \mathbf{Z} \in \mathbf{R}^{l_z \times l_z} \quad (5.5)$$

να είναι η προβολή του \mathbf{F}_U στον αναλλοίωτο υπόχωρο. Ορίζουμε τον δίσκο K_δ ακτίνας $\delta < 1$. Υποθέτοντας ότι m_δ ιδιοτιμές του \mathbf{H} βρίσκονται εκτός του K_δ και ότι \mathbf{V}_δ είναι η βάση του αντίστοιχου ιδιοδιανύσματος, τότε η ορθοκανονική βάση \mathbf{ZV}_δ είναι η επιθυμητή αντικαταστάτρια του αναλλοίωτου υπόχωρου \mathbf{Z} . Το βήμα μείωσης της \mathbf{Z} πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια βηματισμού σε παράμετρο και μετά το πέρας των υπολογισμών για ένα συγκεκριμένο βήμα. Εάν και προσθέτει επιπλέον υπολογιστικό κόστος, η παραπάνω διαδικασία γίνεται ιδιαίτερη σημαντική όταν ο

βηματισμός πραγματοποιείται στον ευσταθή κλάδο, ο οποίος ακολουθείται από ένα ασταθή και έπειτα ξανά από ένα ευσταθή. Χωρίς τη διαδικασία μείωσης της βάσης, η βάση θα περιέχει παραπάνω από την αναγκαία πληροφορία και μπορεί ακόμη και να οδηγήσει την επαναληπτική διαδικασία στο να αποκλίνει.

Ο αλγόριθμος 1 ξαναγράφεται χρησιμοποιώντας τις σχέσεις $P=ZZ^T$, $Q = I - ZZ^T$, $Z^T Z = I_{l_z}$, $Z \in \mathbf{R}^{N \times l_z}$. Για να είναι η μέθοδος Newton [βλ. Αλγόριθμο 1(ii)] χαμηλού υπολογιστικού κόστους, πρέπει να εφαρμοστεί σε ένα μικρής διάστασης υπόχωρο, που σημαίνει ότι το l_z πρέπει να είναι μικρό.

Συνοψίζοντας, η RPM κατασκευάζει και ενημερώνει μετά από ένα αριθμό εξωτερικών επαναλήψεων k_{\max} μία βάση Z , του «επικίνδυνου» υπόχωρου P . Η τελική διάσταση, l_z , αυτής της βάσης καθορίζεται από τον αριθμό των ιδιοδιανυσμάτων που προστίθενται κάθε φορά που η βάση ενημερώνεται. Η ποιότητα της βάσης, δηλαδή πόσο καλή είναι η προσέγγιση του επικίνδυνου υπόχωρου F_U , εξαρτάται από τον αριθμό των ιδιοδιανυσμάτων, n , που χρησιμοποιείται για να εξαχθούν τα ιδιοδιανύσματα. Μεγάλο n έχει ως αποτέλεσμα καλύτερη βάση αλλά επιπλέον υπολογιστικό κόστος. Στην παρούσα εργασία, $n = 2$, ανάλογα με τις τιμές των T_{11} , T_{22} . Ο αλγόριθμος της RPM ως υπολογιστικό κέλυφος γύρω από τον Fluent παρουσιάζεται στη συνέχεια,

Αλγόριθμος 2.

(i) initialization, define U^0 ; $Z = \mathbf{0}$; $H = \mathbf{0}$; define tol; define k_{\max} ; $k = 0$; $v = 0$; $l = 0$

(ii) Fluent: evaluate $F \leftarrow F(U^0)$

while ($\|U - F\|_2 > tol$)

(iii) $z \leftarrow Z^T U$; $\zeta \leftarrow Z^T F$; $q \leftarrow U - Zz$

(iv) $z \leftarrow z + (I_{l_z} - H)^{-1}(\zeta - z)$; $q \leftarrow F - Z\zeta$

(v) $U \leftarrow Zz + q$

(vi) Fluent: $F \leftarrow F(U^k)$

(vii) $k \leftarrow k + 1$; $v \leftarrow v + 1$

if ($v = k_{\max}$) **then**

(viii) increase l_z ; update basis Z ; compute $H \leftarrow Z^T [F_U Z]$

(ix) $v \leftarrow 0$

endif

endwhile

όπου ν είναι μετρητής, ο οποίος μηδενίζεται κάθε φορά που η βάση \mathbf{Z} ενημερώνεται και δεν πρέπει να συγχέεται με τον μετρητή των εξωτερικών επαναλήψεων, k . Σε αυτή τη μεθοδολογία, η επανάληψη $\mathbf{F}(\mathbf{U})$ είναι το αποτέλεσμα ενός προκαθορισμένου και σταθερού αριθμού επαναλήψεων, ή εσωτερικών επαναλήψεων, με \mathbf{U} να είναι η αρχική εκτίμηση για τη λύση.

Η παραπάνω επαναληπτική διεργασία αποτυγχάνει να συγκλίνει όταν ο πίνακας $(\mathbf{I}_{1Z}-\mathbf{H})$ γίνει ιδιάζων, δηλαδή όταν η απόλυτη τιμή μίας πραγματικής ιδιοτιμής ή ένα ζευγάρι μιγαδικών περάσει τα όρια του μοναδιαίου κύκλου. Αυτό συμβαίνει σε κρίσιμα σημεία, όπως σημεία στροφής και σημεία που οδηγούν σε διακλαδώσεις. Για την αντιμετώπιση τέτοιων εμποδίων και για να μπορέσει ο κώδικας να κατασκευάσει ολόκληρο τον χώρο λύσεων, χρησιμοποιείται η μέθοδος βηματισμού μήκους τόξου που περιγράφεται στη συνέχεια.

5.1.1 Βηματισμός μήκος τόξου χρησιμοποιώντας τον υπόχωρο της RPM

Βηματισμός πάνω σε κλάδους λύσεων, πέρα από σημεία στροφής (*turning points*), επιτυγχάνεται με τη μέθοδο βηματισμού μήκους τόξου, η οποία χρησιμοποιεί το μήκος τόξου ως παράμετρο της λύσης. Με τη νέα αυτή παράμετρο, το σημείο στροφής δεν υπάρχει, καθώς το μήκος τόξου αυξάνει μονότονα κατά μήκος του κλάδου. Η εφαρμογή της μεθόδου βηματισμού τόξου περιγράφηκε αρχικά από τον Keller (Keller 1977) και από τότε πολλές παραλλαγές έχουν παρουσιαστεί (Bolstad and Keller 1986, Allgower & Georg 2003).

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, η μέθοδος βηματισμού τόξου εφαρμόζεται μαζί με την RPM, έχοντας ως προτέρημα τον μικρή διάστασης υπόχωρο που κατασκευάζει και διατηρεί η RPM κατά τη διάρκεια της επαναληπτικής διαδικασίας. Αυτή η προσέγγιση, αρχικά παρουσιάστηκε από τους Jarausch & Mackens (1984) και έπειτα από τους Shroff & Keller (1993). Στην εργασία των τελευταίων, αποδεικνύεται ότι είναι επαρκές να εφαρμοστεί η μέθοδος βηματισμού μόνο στον υπόχωρο \mathbf{P} .

Εισάγοντας τη νέα παράμετρο s , το αρχικό συζευγμένο επαναληπτικό σύστημα (ii) του Αλγόριθμου 1 επεκτείνεται με την προσθήκη μίας ακόμη εξίσωσης,

$$\mathbf{N}(\mathbf{p}, \lambda_p, s) \equiv \dot{\mathbf{p}}^T (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) + \dot{\lambda}_p (\lambda_p - \lambda_{p0}) - (s - s_0) = 0 \quad (5.6)$$

Το \mathbf{N} εξαρτάται μόνο από το \mathbf{p} εφόσον ο πίνακας $(\mathbf{I}_Z - \mathbf{H})$, ο οποίος γίνεται ιδιάζων, είναι η προβολή του $(\mathbf{I} - \mathbf{F}_U)$ στον μικρής διάστασης υπόχωρο \mathbf{P} . Εδώ \mathbf{p}_0 , λ_{p0} είναι τιμές του \mathbf{p} και του λ_p για μία δεδομένη τιμή της παραμέτρου s_0 . $\dot{\mathbf{p}}$ και $\dot{\lambda}_p$ είναι εφαπτόμενες κατά μήκος του κλάδου λύσεων και πρακτικά υπολογίζονται από τις προσεγγίσεις,

$$\dot{\mathbf{p}} \approx \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)}{(s - s_0)} \quad \dot{\lambda}_p \approx \frac{(\lambda_p - \lambda_{p0})}{(s - s_0)} \quad (5.7)$$

Δοσμένων αρχικών εκτιμήσεων για τις ποσότητες \mathbf{u} και λ_p στο s , το επαναληπτικό σύστημα που προκύπτει είναι,

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

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

Ο αλγόριθμος της μεθόδου βηματισμού τόξου με την RPM/Fluent γράφεται,

Αλγόριθμος 3.

Initialization: $\mathbf{Z} = \mathbf{0}$; define tol; define k_{\max} ; ds; $\mathbf{U}^{-2}(\lambda_p^{-2})$; $\mathbf{U}^{-1}(\lambda_p^{-1})$;

while ($\lambda_p < \lambda_{p\max}$)

(i) define (secant method) \mathbf{U}^0 ; λ_p^0 ; s^0 ;

(ii) Fluent: evaluate $\mathbf{F} \leftarrow \mathbf{F}(\mathbf{U}^0)$

$k = 0$; $v = 0$; $l = 0$

while ($\|\mathbf{U} - \mathbf{F}\|_2 > tol$)

(iii) $\mathbf{z} \leftarrow \mathbf{Z}^T \mathbf{U}$; $\zeta \leftarrow \mathbf{Z}^T \mathbf{F}$; $\mathbf{q} \leftarrow \mathbf{U} - \mathbf{Z}\mathbf{z}$; $\mathbf{pder} \leftarrow \mathbf{Z}^T (\mathbf{U}^0 - \mathbf{U}^{-1})$; $\text{lambdader} \leftarrow (\lambda_p^0 - \lambda_p^{-1})$;

$\mathbf{z}_{\lambda_p} \leftarrow \mathbf{Z}^T \mathbf{F}_{\lambda_p}$; $\mathbf{q} \leftarrow \mathbf{F} - \mathbf{Z}\zeta$; $\mathbf{N} \leftarrow \mathbf{pder} (\mathbf{z} - \mathbf{Z}^T \mathbf{U}^0) + \text{lambdader} (\lambda_p - \lambda_p^0) - ds^2$

$$(iv) \begin{pmatrix} \delta \mathbf{z} \\ \delta \lambda_p \end{pmatrix} \leftarrow \begin{bmatrix} \mathbf{I}_1 - \mathbf{H} & -\mathbf{z}_{\lambda} \\ \mathbf{pder} & \text{lambdader} \end{bmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \zeta - \mathbf{z} \\ -\mathbf{N} \end{pmatrix}$$

(v) $\mathbf{q} \leftarrow \mathbf{U} - \mathbf{Z}\zeta + (\mathbf{F}_{\lambda_p} - \mathbf{Z} \mathbf{z}_{\lambda_p}) \delta \lambda$; $\mathbf{U} \leftarrow \mathbf{Z}\mathbf{z} + \mathbf{q}$; $\lambda_p \leftarrow \lambda_p + \delta \lambda_p$;

(vi) Fluent: $\mathbf{F} \leftarrow \mathbf{F}(\mathbf{U}^k)$

```

(vii)  $k \leftarrow k + 1; v \leftarrow v + 1$ 
if ( $v = k_{\max}$ ) then
(viii) increase  $l_Z$  ; update basis  $\mathbf{Z}$ ; compute  $\mathbf{H} \leftarrow \mathbf{Z}^T [\mathbf{F}_U \mathbf{Z}]$ 
(ix)  $v \leftarrow 0$ 
endif
endwhile
endif

```

5.1.2 Τεχνικά στοιχεία εφαρμογής της μεθόδου

Αν και κατά τη διάρκεια της RPM προσεγγίζεται μία βάση για τον επικίνδυνο υπόχωρο της \mathbf{F}_U , ο ίδιος ο πίνακας δεν είναι αναγκαίος. Μόνο το γινόμενο πίνακα με διάνυσμα, $\mathbf{F}_U \mathbf{Z}$ είναι αναγκαίο, το οποίο μπορεί να υπολογισθεί με προσεγγιστική διαφόριση ως,

$$\{\mathbf{F}_U \mathbf{Z}_i\}_j \approx \frac{\mathbf{F}_j(\mathbf{U} + \varepsilon_j \mathbf{Z}_{i,j}) - \mathbf{F}_j(\mathbf{U}_j)}{\varepsilon_j}, \quad i = 1, 2, \dots, l_Z, j = 1, 2, \dots, N \quad (5.8)$$

Η παράμετρος ε εξαρτάται από το πρόβλημα και στην παρούσα εργασία από την προσέγγιση της λύσης, δηλαδή $\varepsilon = 10^{-7} + 10^{-2} \mathbf{U}$. Η διαδικασία αυτή απαιτεί l_Z επιπλέον κλήσεις του Fluent για κάθε γινόμενο πίνακα-διάνυσμα. Ο μικρής διάστασης Ιακωβιανός πίνακας $\mathbf{H} = \mathbf{Z}^T \mathbf{F}_U \mathbf{Z}$, $\in \mathbf{R}^{l_Z \times l_Z}$ είναι η προβολή του συνολικού Ιακωβιανού \mathbf{F}_U στον υπόχωρο που περιέχει τις επικίνδυνες ιδιοτιμές, δηλαδή τις ιδιοτιμές που πλησιάζουν το μοναδιαίο κύκλο. Οι ιδιοτιμές του \mathbf{H} αντιστοιχούν στις κρίσιμες ιδιοτιμές του \mathbf{F}_U και από τα ιδιοδιανύσματα, $\mathbf{y}_i \in \mathbf{R}^{l_Z \times 1}$, $i = 1, 2, \dots, l_Z$, του \mathbf{H} , τα ιδιοδιανύσματα, $\mathbf{w}_i \in \mathbf{R}^{N \times 1}$, του \mathbf{F}_U μπορούν να ανακατασκευαστούν,

$$\mathbf{w}_i \approx \mathbf{Z} \mathbf{y}_i, \quad i = 1, 2, \dots, l_Z \quad (5.9)$$

Οπότε, τα ιδιοδιανύσματα του \mathbf{F}_U που αντιστοιχούν στις κυρίαρχες ιδιοτιμές εξάγονται ως “παραπροϊόν” της RPM χωρίς επιπλέον υπολογιστικό κόστος. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο αφού ο Fluent δεν προσφέρει κανενός είδους τέτοια πληροφορία.

Η παράγωγος του \mathbf{F} ως προς την παράμετρο λ_p , \mathbf{F}_{λ_p} , η οποία χρειάζεται κατά τη διάρκεια των υπολογισμών με τη μέθοδο βηματισμού τόξου και παρουσιάστηκε στον Αλγόριθμο 3, επίσης υπολογίζεται με προσεγγιστική διαφόριση,

$$\mathbf{F}_{\lambda_p} \approx \frac{\mathbf{F}(\mathbf{U}, \lambda_p + \varepsilon_{\lambda_p}) - \mathbf{F}(\mathbf{U}, \lambda_p)}{\varepsilon_{\lambda_p}} \quad (5.10)$$

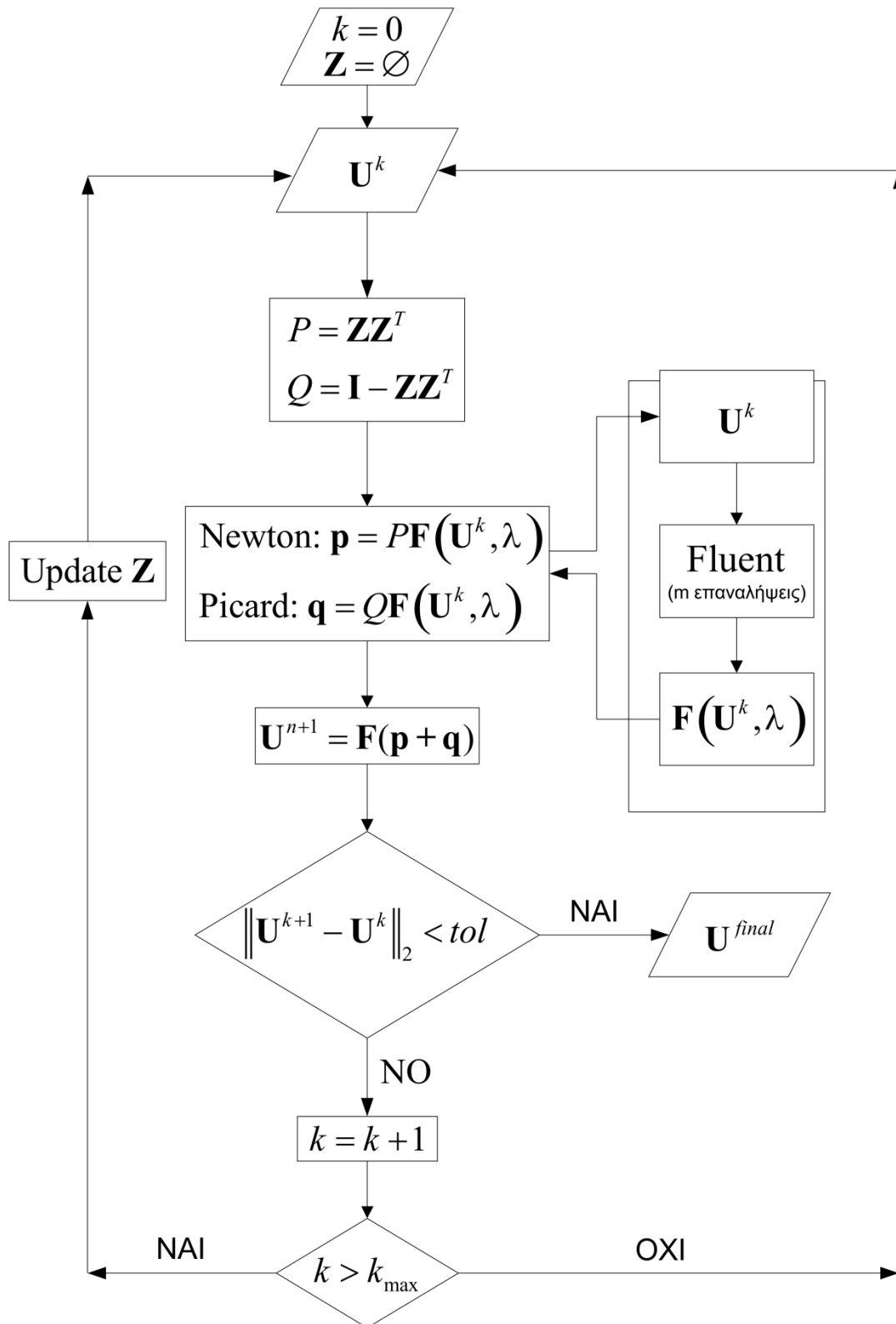
Η παράμετρος ε_{λ_p} εξαρτάται από το μέγεθος του βήματος ds και στην παρούσα υλοποίηση είναι $ds/10$. Πρακτικά, υλοποιείται η μέθοδος ψευδο-βηματισμού μήκους τόξου (*pseudo arc-length*), που σημαίνει ότι η \mathbf{F}_{λ_p} , υπολογίζεται σε κάθε k_{\max} εξωτερικές επαναλήψεις, δηλαδή μόνο όταν η βάση ενημερώνεται. Για μεγαλύτερη ακρίβεια μπορεί να υπολογισθεί και σε κάθε εξωτερική επανάληψη αλλά θα αύξανε το υπολογιστικό κόστος.

5.1.3 Σύζευξη της RPM με τον Fluent

Η RPM υλοποιήθηκε σε Matlab (Matlab, 2012) και χρησιμοποιείται σαν υπολογιστικό κέλυφος γύρω από τον Fluent (Cheimarios et al. 2011a). Η επικοινωνία της RPM και του Fluent επιτυγχάνεται μέσω συναρτήσεων οριζόμενων από τον χρήστη (*User Defined Function* ή *UDFs*). Η UDFs είναι γραμμένες σε γλώσσα C και χρησιμοποιούνται για την ανταλλαγή της λύσης \mathbf{U} μεταξύ της RPM και του Fluent. Μία UDF χρησιμοποιείται για την επιβολή της συνοριακής συνθήκης στην είσοδο του αντιδραστήρα μέσω της μακρο- εντολής `DEFINE_PROFILE`. Η χρησιμοποίηση των UDF καθιστά το υπολογιστικό πλαίσιο εύχρηστο καθώς ο χρήστης παρέχει μόνο την αρχική εκτίμηση για τη λύση \mathbf{U} . Έπειτα, δεν χρειάζεται να επέμβει καθόλου. Η παρουσίαση της μεθοδολογίας παρουσιάζεται σαν διάγραμμα ροής στο Σχ. 5.2.

5.2 Εφαρμογή της μεθόδου

Τρεις περιπτώσεις μελετώνται: α) Στην περίπτωση A, η μελέτη επικεντρώνεται στα φαινόμενα μεταφοράς εντός του αντιδραστήρα, οπότε η μεταφορά χημικών συστατικών και πρότυπα χημείας δεν λαμβάνονται υπόψη. Μόνο τα φαινόμενα μεταφοράς που αφορούν το πρόδρομο υλικό, σε αυτή την περίπτωση το άζωτο (N_2) μελετώνται. Β) Η μέθοδος επεκτείνεται με την εφαρμογή προτύπων για την απόθεση πυριτίου (Si). Χρησιμοποιείται ένα απλοποιημένο πρότυπο για την απόθεση Si από σιλάνιο (SiH_4), σιλυλένιο (SiH_2) και υδρογόνο (H_2) το οποίο διαθέτει



Σχήμα 5.2 Διάγραμμα ροής της RPM ως υπολογιστικό κέλυφος γύρω από τον Fluent.

στη βάση δεδομένων του ο υπολογιστικός κώδικας Fluent. Γ) Η μέθοδος προσανατολίζεται στην εφαρμογή, που είναι η διεργασία απόθεσης Si με το πρότυπο των δέκα αντιδράσεων που περιγράφεται στο Κεφ. 3 (Εν. 3.4.4). Σε όλες τις περιπτώσεις η ανάλυση περιορίζεται σε αραιά μίγματα και μίγματα αερίων με παρόμοιες μοριακές μάζες (van Santen et al. 2001, Cheimarios et al. 2011a).

Περίπτωση Α

Στην περίπτωση Α μόνο οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας, ορμής και ενέργειας επιλύονται (βλ. Κεφ. 2/Εν. 2.1.1). Ο δεύτερος όρος στο δεξί μέλος της εξίσωσης της ενέργειας παραλείπεται εφόσον μόνο αέριο N₂ εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Ο τρίτος όρος επίσης παραλείπεται εφόσον δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις. Για τη συνοριακή συνθήκη στην είσοδο, επιβάλλεται σταθερή μαζική παροχή που κυμαίνεται από 1.233 10⁻⁵ kg/s – 6.1710⁻⁵ kg/s. Η μαζική παροχή υπολογίζεται στα πλαίσια της μεθόδου βηματισμού μήκους τόξου/RPM και επιβάλλεται στον Fluent μέσω UDF. Επίσης, σταθερή θερμοκρασία 298 K εφαρμόζεται στην είσοδο του αντιδραστήρα. Η συνθήκη μη ολίσθησης επιβάλλεται σε όλα τα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία σε όλα τα τοιχώματα του αντιδραστήρα είναι 300 K με εξαίρεση την επιφάνεια του δισκίου που είναι 700 K. Στην έξοδο χρησιμοποιείται η τυπική συνθήκη εξόδου (*outflow*) (Fluent Documentation 2009). Η πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 1300 Pa. Οι παραπάνω συνθήκες αντιστοιχούν σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας (van Santen et al., 2001) αντιδραστήρα ΧΑΑ.

Οι ιδιότητες του N₂ υπολογίζονται για την πυκνότητα μέσω της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων και για το ιξώδες και την θερμική αγωγιμότητα μέσω της κινητικής θεωρίας των ιδανικών αερίων (βλ. Κεφ 2/Εν. 2.1.1). Οι παράμετροι Lennard- Jones που χρησιμοποιήθηκαν για το N₂ είναι 3.621 Å και 97.53 K. Για την εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία χρησιμοποιήθηκε πολυωνυμική συνάρτηση από τη βάση δεδομένων του Fluent.

Περίπτωση Β

Για την περίπτωση Β, επιλύονται οι Εξ. (2.1) – (2.4) (βλ. Κεφ 2/Εν. 2.1.1). Το φέρον αέριο είναι N₂ και πρόδρομο υλικό SiH₄. Θεωρούμε ότι πραγματοποιούνται οι τρεις απλοποιημένες αντιδράσεις (G1), (S1) και (S2) (βλ. Κεφ. 3/Εν. 3.5.2) στον αντιδραστήρα. Οι κινητικές για όλες τις αντιδράσεις (ομογενείς και επιφανειακές) υπακούουν στον τροποποιημένο νόμο Arrhenius,

$$r = kT^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right] \quad (5.11)$$

Οι παράμετροι των εξισώσεων Arrhenius για την κάθε αντίδραση συγκεντρώνονται στον Πίνακα 5.1. Το ανωτέρω χημικό σύστημα εισήχθη στους υπολογισμούς απευθείας από τη βάση δεδομένων του Fluent. Το απλοποιημένο αυτό πρότυπο προτάθηκε από τους προγραμματιστές του Fluent στα αρχικά στάδια της εξέλιξης του εν λόγω κώδικα και αποτελεί απλοποιημένο πρότυπο των 32 αντιδράσεων των Coltrin et al. (1984).

Πίνακας 5.1 Τιμές για τους προ-εκθετικούς παράγοντες, τον συντελεστή b και την ενέργεια ενεργοποίησης για το απλοποιημένο πρότυπο των τριών αντιδράσεων απόθεσης Si [βλ. Εξ. (5.11)].

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

Οι συνοριακές συνθήκες για τις εξισώσεις που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς είναι όπως στην περίπτωση A. Για την εξίσωση διατήρησης των χημικών συστατικών η τιμή του μοριακού κλάσματος μάζας του SiH₄ στην είσοδο είναι 10⁻³, η υπόλοιπη ποσότητα είναι N₂. Εξαιτίας της μικρής ποσότητας SiH₄ στην είσοδο και με όλα τα υπόλοιπα είδη να εμφανίζονται σαν ίχνη μέσα στον αντιδραστήρα το μίγμα θεωρείται αραιό (van Santen et al. 2001). Η ροή όλων των χημικών συστατικών είναι μηδέν στα τοιχώματα του αντιδραστήρα με εξαίρεση την επιφάνεια του δισκίου στη οποία πραγματοποιούνται οι επιφανειακές αντιδράσεις και η απόθεση του υμενίου.

Οι εξισώσεις Stefan – Maxwell (Deen 1998) χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του ρυθμού διάχυσης. Οι θερμικοί συντελεστές διάχυσης υπολογίζονται εξ' ορισμού από την εμπειρική σχέση (βλ. Κεφ. 2/Εν. 2.1.1) στον υπολογιστικό κώδικα Fluent που αναγκάζει τα βαρύτερα μόρια να διαχυθούν με πιο αργό ρυθμό στην επιφάνεια σε σχέση με τα ελαφρύτερα (φαινόμενο Soret). Για τους συντελεστές διάχυσης, το ιξώδες και τη θερμική αγωγιμότητα, χρησιμοποιούνται οι σχέσεις Chapman-Enskog formulas (Fluent Documentation 2009). Οι παράμετροι Lennard-Jones που χρησιμοποιούνται φαίνονται στον Πίνακα 3. 3 (βλ. Κεφ. 3/Εν. 3.4.4).

Σχετικά με τις ιδιότητες του μίγματος, χρησιμοποιούνται μέσοι όροι με βάση τη σύσταση του μίγματος για το ιξώδες και την θερμική αγωγιμότητα. Αν και η παρούσα ανάλυση βασίζεται σε αραιά μίγματα και οι υπολογισμοί του μίγματος μπορούν να απλοποιηθούν, οι υπολογισμοί των θερμοχημικών και συντελεστών μεταφοράς, όπως περιγράφηκαν μπορούν να εφαρμοστούν εν γένει, σε οποιοδήποτε πολύ-συστατικό μίγμα (van Santen et al. 2001).

Περίπτωση Γ

Η περίπτωση Γ προσανατολίζεται στο φυσικο/χημικό πρόβλημα και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται το σύστημα των δέκα αντιδράσεων για την απόθεση του Si που παρουσιάζεται στο Κεφ. 3 (Εν. 3.4.4). Οι συνοριακές συνθήκες και οι ιδιότητες των μεμονωμένων χημικών συστατικών και του μίγματος είναι όπως στην περίπτωση Β.

Σε όλες τις περιπτώσεις Α έως Γ, ο αντιδραστήρας ΧΑΑ είναι ο ίδιος, όπως αυτός περιγράφεται στο Κεφ. 3 (Εν. 3.4.1) Διακριτοποιείται σε 15,066 κελιά με τον κώδικα γένεσης πλέγματος Gambit (Gambit 2006). Για την ανεξαρτησία του πλέγματος από τη λύση επιπλέον τρεξίματα πραγματοποιήθηκαν σε πλέγματα μέχρι 35,000. Το σφάλμα μεταξύ του πλέγματος που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς και το πλέγμα των 35,000, υπολογίστηκε ως ο μέσος όρος της θερμοκρασίας κατά την αξονική διεύθυνση σε απόσταση 0.05 m από την επιφάνεια του δισκίου και είναι μικρότερο από 2%.

Οι εξισώσεις που διέπουν το φυσικο/χημικό πρόβλημα διακριτοποιήθηκαν και επιλύθηκαν σε κυλινδρικές συντεταγμένες. Για τη επίλυση τους χρησιμοποιήθηκε ο επιλύτης του Fluent που βασίζεται στη διόρθωση της πίεσης (*pressure-based*) μαζί με “συζευγμένο” επιλύτη (*coupled algorithm*) (Fluent Documentation 2010).

5.2.1 Χαρακτηριστικοί αδιάστατοι αριθμοί

Για τη μελέτη και ανάλυση των φαινομένων μεταφοράς καθώς και την αλληλεπίδραση των φαινομένων μεταφοράς/χημείας σε διεργασίες ΧΑΑ, χρησιμοποιούνται μία σειρά από χαρακτηριστικούς αδιάστατους αριθμούς (Deen 1998). Αυτοί οι χαρακτηριστικοί αριθμοί εμφανίζονται συχνά σαν συντελεστές στην αδιάστατη μορφή των Εξ. (2.1) – (2.4) (βλ. Κεφ.2/Εν. 2.1.1). Εφόσον ο Fluent λύνει τις εξισώσεις μη αδιαστατοποιημένες, αυτοί οι αριθμοί υπολογίζονται *post priori*.

Οι αδιάστατοι αριθμοί που χρησιμοποιούνται στην παρούσα ανάλυση είναι ο αριθμός Reynolds (Re) και ο επιφανειακός αριθμός Nusselt (Nu_s) και ορίζονται ως (Deen 1998),

$$Re = \frac{\rho_{ref} VL}{\mu_{ref}} \quad (5.12)$$

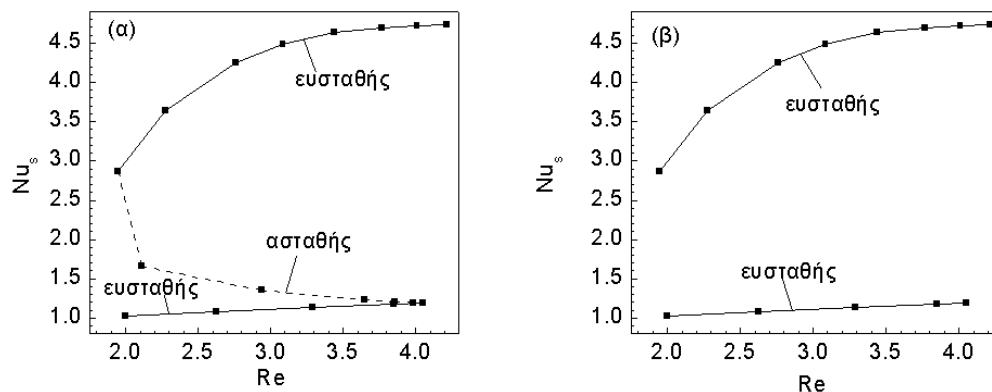
$$Nu_s = \frac{h L}{\lambda} \quad (5.13)$$

όπου ρ_{ref} είναι η πυκνότητα και μ_{ref} το ιξώδες του N_2 , για $T_{ref} = (T_{wafer} + T_{inlet})/2$. L είναι η ακτίνα του κατακόρυφου σωλήνα εισόδου των αερίων προς το δισκίο και V η μέση ταχύτητα του αερίου μίγματος κατά την αξονική κατεύθυνση (van Santen et al. 2001). Στην Εξ. 5.13, h είναι ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας και λ η θερμική αγωγιμότητα και υπολογίζονται στην επιφάνεια του δισκίου.

5.3 Αποτελέσματα

5.3.1 Περίπτωση Α

Αρχικά παρουσιάζονται αποτελέσματα χωρίς την RPM – μόνο υπολογισμοί με τον Fluent – προκειμένου να γίνει αντιληπτή η συνεισφορά της RPM στους υπολογισμούς μόνιμης κατάστασης.



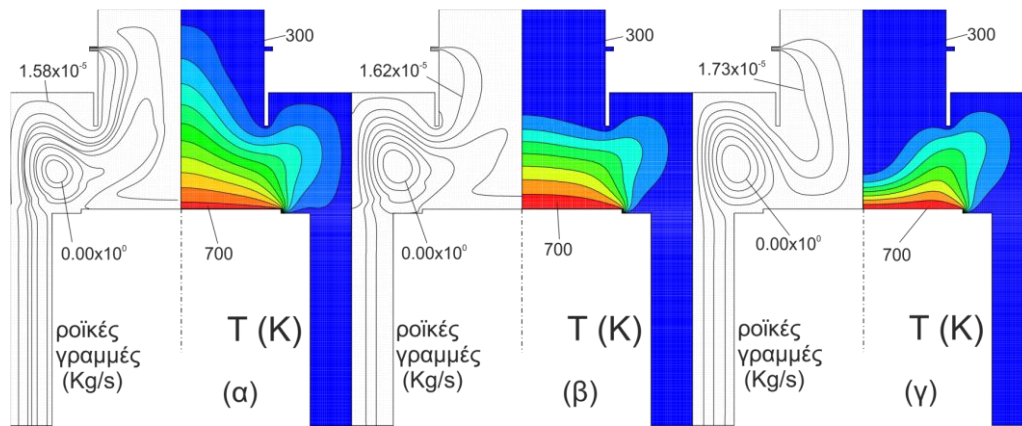
Σχήμα 5.3 Ο χώρος λύσεων. (α) Ο αριθμός Nu_s στο κέντρο του δισκίου συναρτήσει του Re. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στον ασταθή κλάδο και έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο βηματισμού μήκους τόξου/RPM – Fluent. (β) Οι κλάδοι των ευσταθών λύσεων όπως έχουν υπολογισθεί από τον Fluent.

Στην περίπτωση A, ο χώρος λύσεων περιέχει πολλαπλές μόνιμες καταστάσεις σε μία περιοχή παραμέτρων και συγκεκριμένα για Re από 1.77 έως 4.15 (van Santen et al. 2001). Σε αυτή την περιοχή υπάρχουν τόσο ευσταθείς όσο και ασταθείς λύσεις όπως φαίνεται στο Σχ. 5.3, στο οποίο φαίνεται ο επιφανειακός αριθμός Nu_s στο κέντρο του δισκίου συναρτήσει του Re .

Ο άνω ευσταθής κλάδος περιέχει τις λύσεις στις οποίες κυρίαρχος μηχανισμός είναι η εξαναγκασμένη συναγωγή, ενώ ο κάτω ευσταθής κλάδος τις λύσεις που κυριαρχεί η ελεύθερη (φυσική) συναγωγή. Είναι αυτή η “διαμάχη” μεταξύ των διαφορετικών μηχανισμών που προκαλεί την ύπαρξη των πολλαπλών λύσεων και επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα της διεργασίας, δηλαδή τα χαρακτηριστικά του υμενίου. Στο Σχ. 5.4 παρουσιάζονται το ροϊκό πεδίο και η κατανομή της θερμοκρασίας μέσα στον αντιδραστήρα σε διαφορετικούς κλάδους λύσεων. Όπως εύκολα γίνεται αντιληπτό, οι λύσεις διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με το ποιος μηχανισμός επικρατεί.

Όταν ο χρήστης ορίζει το πρόβλημα στον Fluent, χωρίς να γνωρίζει τον χώρο λύσεων, είθισται να αρχίζει τους υπολογισμούς από μία σταθερή τιμή. Εάν βρεθεί μέσα στην περιοχή της παραμέτρου που συνυπάρχουν πολλαπλές λύσεις, ο Fluent μπορεί τυχαία να συγκλίνει σε οποιαδήποτε από τις ευσταθείς λύσεις. Στην παρούσα ανάλυση, ένας αριθμός πανομοιότυπων υπολογισμών, στην ίδια αρχιτεκτονική υπολογιστή και στις ίδιες συνθήκες (π.χ. υπολογιστικό φορτίο) πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αυτή η συμπεριφορά.

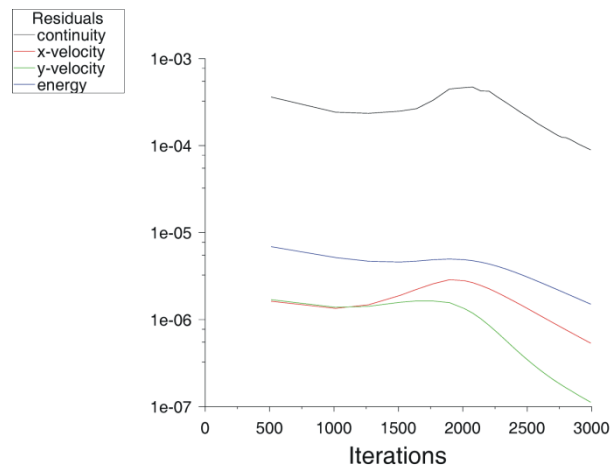
Όταν η λύση σε μία συγκεκριμένη παράμετρο χρησιμοποιείται ως αρχική υπόθεση για την λύση για κάποια άλλη τιμή της παραμέτρου, λ.χ. στα πλαίσια πρώτης τάξης βηματισμού, τότε ο Fluent συγκλίνει στον κλάδο στον οποίο ανήκει η αρχική αυτή υπόθεση. Χρησιμοποιώντας ως αρχική υπόθεση μία λύση για τιμή παραμέτρου κοντά στον $Re = 4.15$, όπου υπάρχει σημείο στροφής, κατά τη διάρκεια της επαναληπτικής διεργασίας προς τη λύση για παράμετρο μεγαλύτερη του 4.15 κάτι ενδιαφέρον συμβαίνει: Ο Fluent αρχικά δείχνει να αποκλίνει και έπειτα, μετά από κάποιο αριθμό επαναλήψεων, συγκλίνει στον άνω ευσταθή κλάδο, όπως φαίνεται και στο Σχ. 5.5, όπου φαίνονται τα υπόλοιπα (*residuals*) για κάθε μία άγνωστη ποσότητα. Όταν ο Fluent συγκλίνει σε μία λύση στον άνω κλάδο, αυτή η λύση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αρχική εκτίμηση για να αποκαλυφθεί όλος ο άνω κλάδος, μέχρι το δεύτερο σημείο καμπής για $Re = 1.77$. Στο άνω σημείο στροφής, ο κώδικας συγκλίνει



Σχήμα 5.4 Ροϊκές γραμμές και κατανομή της θερμοκρασίας στον (α) κάτω ευσταθή κλάδο (φυσική συναγωγή), (β) ασταθή κλάδο και (γ) άνω ευσταθή κλάδο (εξαναγκασμένη συναγωγή). $Re = 3.64$.

ξανά, μετά από αρκετές επαναλήψεις, στο κάτω ευσταθή κλάδο. Αυτή η συμπεριφορά δεν είναι αναμενόμενη καθώς ένας κώδικας Newton – Rapshson, όπως αυτός περιγράφεται από τους van Santen et al. (2001), έχει συμπεριφορά εντελώς διαφορετική, δηλαδή θα απέκλινε μετά από κάποιο σημείο καμψής.

Για τον χρήστη του Fluent αυτός ο τύπος πρώτης τάξης βηματισμού σε παράμετρο είναι ο μοναδικός συστηματικός τρόπος για να καθορίσει εξ' ολοκλήρου τους



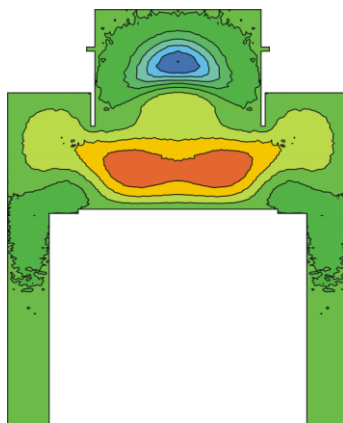
Σχήμα 5.5 Τα υπόλοιπα (residuals) των εξισώσεων της συνέχειας, της ορμής και της ενέργειας για $Re = 4.4$. Η αρχική υπόθεση για τη λύση είναι η λύση στον κάτω ευσταθεί κλάδο για $Re = 4.15$.

ευσταθείς (μόνο) κλάδους που φαίνονται στο Σχ. 5.3(β). Πρακτικά, συνθήκες λειτουργίας που έχουν πολλαπλές λύσεις είναι ανεπιθύμητες γιατί τα χαρακτηριστικά

του τελικού αποτελέσματος, του υμενίου, δεν είναι εγγυημένα. Όπως και να έχει, οι σύγχρονοι κώδικες, όπως ο Fluent, δεν διαθέτουν τα κατάλληλα εργαλεία προκειμένου να αναγνωρίσουν και να παράσχουν πληροφορίες για πολλαπλές λύσεις και ιδιάζοντα σημεία.

Η RPM χρησιμοποιείται σαν εξωτερική διεργασία γύρω από τον Fluent. Η επικοινωνία των δύο κωδίκων επιτυγχάνεται με την ανταλλαγή του διανύσματος της λύσης U ως αρχική εκτίμηση για τη λύση και ως τελικό αποτέλεσμα του Fluent. Η σύγκλιση ελέγχεται από την εξωτερική διεργασία, την RPM, με την Ευκλείδεια νόρμα της διαφοράς μεταξύ δύο διαδοχικών προσεγγιστικών λύσεων, $F(U)$. Κριτήριο σύγκλισης της επαναληπτικής διαδικασίας έχει ορισθεί το 10^{-8} .

Στην παρούσα μεθοδολογία, ο χρήστης πρέπει να ορίσει τον αριθμό, m , των επαναλήψεων που θα πραγματοποιήσει ο Fluent ή διαφορετικά τον αριθμό των εσωτερικών επαναλήψεων που θα πρέπει να πραγματοποιήσει όταν καλείται από τον κώδικα της RPM. Δεν υπάρχει κανόνας για την επιλογή της παραμέτρου m . Εξαρτάται από τον κλάδο που πρέπει να συγκλίνει. Για παράδειγμα, στον ασταθή κλάδο, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός m καθώς ο Fluent έχει την τάση να αποκλίνει από τον συγκεκριμένο κλάδο. Στον ευσταθή κλάδο, είναι πιθανόν να επιτευχθεί σύγκλιση για πολλές τιμές του m . Έχοντας μια βάση που προσεγγίζει



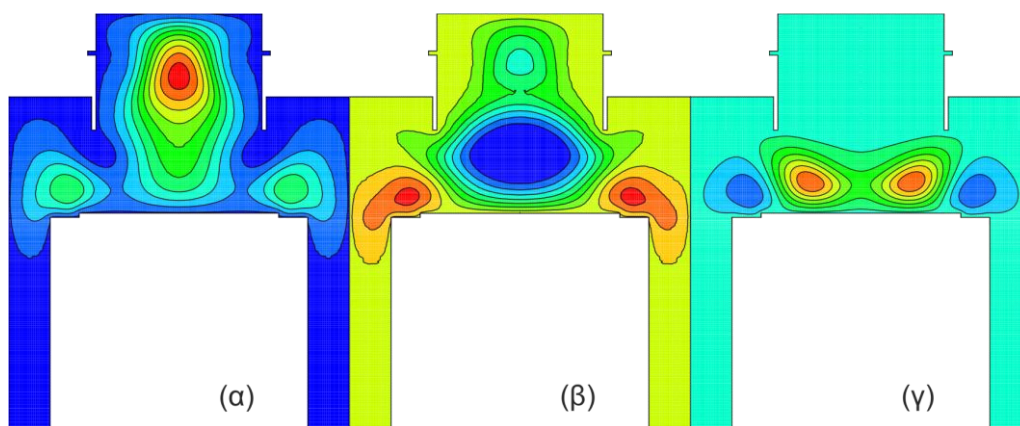
Σχήμα 5.6 Ιδιοδιάνυσμα στον κάτω ευσταθή κλάδο. $Re = 3.64$, $m = 40$ και $k_{max}=15$.

ικανοποιητικά το φάσμα του F_U προσφέρει το όφελος της εξαγωγής των ιδιοδιανυσμάτων του διακριτικοποιημένου φυσικού προβλήματος.

Για τους ευσταθείς κλάδους μπορεί να επιλέγει $m = 400$ και η επαναληπτική διαδικασία να συγκλίνει. Ο αριθμός αυτός όμως είναι πολύ μεγάλος για τον ασταθή κλάδο, διότι ο Fluent αποκλίνει μέσα στις 400 αυτές εσωτερικές επαναλήψεις.

Επιπλέον, ακόμη και στον ευσταθή κλάδο, τα ιδιοδιανύσματα εμφανίζουν θόρυβο, Σχ. 5.6. Από την άλλη μεριά, όταν ο αριθμός των εσωτερικών επαναλήψεων μειώνεται στο 40, $m = 40$, επιτυγχάνεται σύγκλιση τόσο στους ευσταθείς όσο και στον ασταθή κλάδο και τα ιδιοδιανύσματα, όπως αυτά που φαίνονται στο Σχ. 5.7, για $Re = 3.64$ είναι «καθαρά». Σε αυτή την περίπτωση τα ιδιοδιανύσματα που αντιστοιχούν στις μεγαλύτερες ιδιοτιμές, Σχ 5.7, συμφωνούν με τις λύσεις στους διαφορετικούς κλάδους. Η ικανότητα εξαγωγής καλής ανάλυσης ιδιοδιανυσμάτων είναι σημαντική, ιδιαίτερα σε προβλήματα που παρουσιάζουν σημεία διακλαδώσεων (*bifurcation points*). Σε τέτοια προβλήματα, τα ιδιοδιανύσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να επιτευχθεί σύγκλιση σε κλάδους λύσεων μετά από διακλάδωση (*bifurcating solution branches*).

Μία επιπλέον παράμετρος που είναι σημαντική για την RPM είναι ο μέγιστος αριθμός των εξωτερικών επαναλήψεων, k_{max} , που πραγματοποιεί η RPM πριν κατασκευάσει νέα βάση. Το k_{max} συνδέεται με το m και συγκεκριμένα, όταν το m



Σχήμα 5.7 Ιδιοδιανύσματα του F_U , εξαγόμενα από τον μικρής διάστασης Ιακωβιανό πίνακα H . Ιδιοδιάνυσμα που αντιστοιχεί (α) στον κάτω κλάδο (φυσική συναγωγή), (β) στον ασταθή και (γ) στον άνω κλάδο (εξαναγκασμένη συναγωγή). $Re = 3.64$.

είναι μεγάλο, ο αριθμός των εξωτερικών επαναλήψεων είναι μικρός και αντίστροφα. Για παράδειγμα, για $m = 400$, ο αριθμός των εξωτερικών επαναλήψεων, είναι $k_{max}=15$ ενώ για $m = 40$, $k_{max} = 60$. Στην πρώτη περίπτωση, ο συνολικός αριθμός των επαναλήψεων που πραγματοποιείται για κάθε ανανέωση της βάσης είναι 6000 ενώ για τη δεύτερη είναι 2400, που είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου, διότι σε κάθε νέα παράμετρο, για την οποία αναζητάται η λύση, η RPM χρησιμοποιεί την ήδη κατασκευασμένη βάση από το προηγούμενο

βήμα. Αν η βάση έχει προσεγγιστεί ικανοποιητικά, τότε η σύγκλιση θα επιτευχθεί για $k < k_{max}$ αριθμό επαναλήψεων, όπως συμβαίνει συνήθως σε προβλήματα μακριά από ιδιάζοντα σημεία. Κοντά σε σημεία στροφής, η βάση χρειάζεται να ανακατασκευαστεί, συνήθως μία φορά, δηλαδή ένα ή δύο διανύσματα βάσης συμπληρώνουν την ήδη υπάρχουσα βάση, οπότε η σύγκλιση είναι γρηγορότερη όταν ο Fluent πραγματοποιεί λιγότερες επαναλήψεις πριν την ανακατασκευή της βάσης. Οπότε, πραγματοποιώντας λίγες εσωτερικές επαναλήψεις, εδώ 40-50 και περισσότερες εξωτερικές επαναλήψεις, π.χ. 50 – 60, όχι μόνο βοηθά στο να κατασκευαστεί καλύτερη βάση αλλά και συνεισφέρει στην επιτάχυνση της διαδικασίας στα πλαίσια του βηματισμού μήκους τόξου.

Η παράμετρος, λ_p , είναι ο ρυθμός μαζικής παροχής στην είσοδο του αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα του Σχ. 5.3 παρουσιάζονται με τον Re να υπολογίζεται στον κατακόρυφο σωλήνα εισόδου για λόγους σύγκρισης με τα αποτελέσματα των van Santen et al. (2001). Ξεκινώντας από τον κάτω κλάδο, για $Re = 2$, η μέθοδος RPM/Fluent συγκλίνει έχοντας χτίσει μία βάση αποτελούμενη από 5 διανύσματα. Μόλις επιτευχθεί σύγκλιση η μέθοδος βηματισμού μήκους τόξου/RPM συνεχίζει με βήμα $ds=0.1 \cdot 10^{-5}$, χρησιμοποιώντας τη λύση από το προηγούμενο βήμα για να υπολογίζει μία αρχική υπόθεση για τη λύση. Ο βηματισμός συνεχίζεται χωρίς αύξηση της βάσης έως την τιμή $Re = 3.7$. Μετά το σημείο στροφής, η βάση αυξάνεται κατά δύο διανύσματα και τελικά συγκλίνει στη λύση πολύ κοντά στο σημείο στροφής. Μετά το σημείο στροφής ο βηματισμός προχωρά χωρίς πρόβλημα και χωρίς μείωση του βήματος στον ασταθή κλάδο. Σε κάθε νέο βήμα του ασταθούς κλάδου, το μέγεθος της βάσης πρέπει να αυξηθεί. Το Fluent δεν αποκλίνει καθώς ο αριθμός των εσωτερικών επαναλήψεων είναι μικρός, $m = 40$.

Στον ασταθή κλάδο, η μείωση της βάσης είναι σημαντική προκειμένου να αποβληθεί αχρεία πληροφορία και να παραμείνει στο ελάχιστο το υπολογιστικό κόστος. Ανεξάρτητα από το υπολογιστικό κόστος όμως, η διατήρηση καλής βάσης είναι αναγκαία προκειμένου να συνεχιστεί η σύγκλιση και μετά το δεύτερο σημείο καμπής και στον άνω ευσταθή κλάδο. Κανόνας επιλογής για το ποιο τμήμα της βάσης θα διατηρηθεί δεν υπάρχει. Η γενική ιδέα είναι να χρησιμοποιηθεί ένα άνω όριο K_δ , κάτω από το οποίο τα στοιχεία της βάσης που αντιστοιχούν στις ιδιοτιμές του \mathbf{H} , θα απαλειφθούν. Το όριο αυτό εξαρτάται από το πρόβλημα και συγκεκριμένα από το πόσο γρήγορα οι ιδιοτιμές του \mathbf{F}_U προσεγγίζουν το μοναδιαίο κύκλο. Στον ασταθή κλάδο, για παράδειγμα, αρκετές ιδιοτιμές γίνονται γρήγορα μονάδα, οπότε

χρησιμοποιώντας $K_\delta = 0.8$, απαλείφει από τη βάση σημαντική πληροφορία που μπορεί να οδηγήσει σε απόκλιση της επαναληπτικής διαδικασίας. Σε γενικές γραμμές όμως, το όριο αυτό μπορεί να είναι αυστηρότερο στους ευσταθείς κλάδους και χαλαρότερο στους ασταθείς, προκειμένου να επιτραπεί η κατασκευή μεγαλύτερης βάσης.

5.3.2 Περίπτωση Β

Στην περίπτωση αυτή, το πρόβλημα που αντιμετωπίστηκε στην περίπτωση Α επεκτείνεται προκειμένου να ληφθεί υπόψη και χημικό σύστημα για την απόθεση Si από SiH_4 . Αξίζει να σημειωθεί ότι η διασύνδεση του Fluent με την RPM καθώς και η επιλογή των παραμέτρων της RPM διατηρούνται αμετάβλητες όπως στην περίπτωση Α.

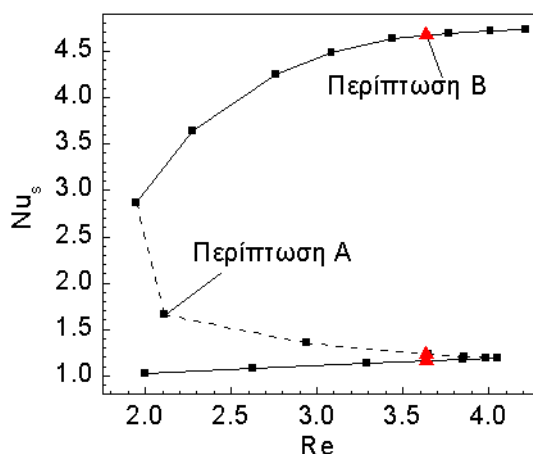
Η RPM εφαρμόζεται μόνο στη λύση για τις ροϊκές μεταβλητές, δηλαδή τις συνιστώσες της ταχύτητας, την πίεση και τη θερμοκρασία, ενώ ο υπολογιστικός κώδικας Fluent επιλύει το επεκταμένο πρόβλημα, δηλαδή και για τα γραμμομοριακά κλάσματα των χημικών συστατικών. Οι υπολογισμοί ξεκινούν με την αρχική υπόθεση για τη λύση για όλες τις μεταβλητές, δηλαδή και τα γραμμομοριακά κλάσματα μέσα στον αντιδραστήρα. Έπειτα από ένα προκαθορισμένο αριθμό επαναλήψεων, η προσέγγιση της λύσης που αφορά στην ταχύτητα, πίεση και θερμοκρασία μεταφέρεται στον κώδικα της RPM και υπολογίζεται η επόμενη προσέγγιση της λύσης μόνο για τις ροϊκές μεταβλητές (βλ. Σχ. 5.2). Η προσεγγιστική αυτή λύση επιστρέφεται στον Fluent για να συνεχίσει τους υπολογισμούς για όλες τις μεταβλητές.

Η επαναληπτική διαδικασία συνεχίζεται μέχρι τα υπόλοιπα όλων των μεταβλητών, συμπεριλαμβανομένων και των γραμμομοριακών κλασμάτων, να είναι μικρότερα από μία προκαθορισμένη τιμή. Τα υπόλοιπα υπολογίζονται εξωτερικά από τον Fluent, σε κάθε επανάληψη για τις ροϊκές μεταβλητές και τα γραμμομοριακά κλάσματα. Εδώ υπολογίζονται μέσω της σχετικής Ευκλείδειας νόρμας ως,

$$\left\| \frac{\mathbf{S}^{k+1} - \mathbf{S}^k}{\mathbf{S}^k} \right\|_2 < tol \quad (5.13)$$

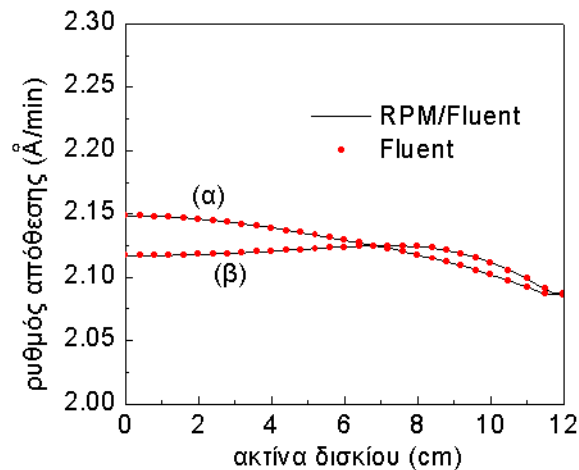
όπου στην περίπτωση της ορμής, της μάζας και της ενέργειας το \mathbf{S} αποτελείται από την προσέγγιση της ταχύτητας, της πίεσης και της θερμοκρασίας ($\mathbf{S} \equiv \mathbf{U}$, βλ. Σχ. 5.2) ενώ τα k και $k+1$ αντιστοιχούν σε δύο διαδοχικές επαναλήψεις. Για την εξίσωση διατήρησης των χημικών συστατικών, το \mathbf{S} , είναι η προσέγγιση της λύσης για τα γραμμομοριακά κλάσματα του κάθε συστατικού. Η ανοχή, tol , είναι 10^{-8} .

Το αέριο μίγμα στην περίπτωση B είναι αραιό, οπότε ο χώρος λύσεων της περίπτωσης A δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη του χημικού προτύπου και την ύπαρξη των χημικών συστατικών στον αντιδραστήρα, Σχ. 5.8. Αυτό επιβεβαιώνει και την υπόθεση των van Santen et al. (2001), ότι δηλαδή σε αραιά αέρια μίγματα όπου τα συστατικά έχουν παρόμοιο μοριακό βάρος είναι λογικό η ανάλυση να αφορά μόνο το φέρον αέριο που είναι σε περίσσεια.



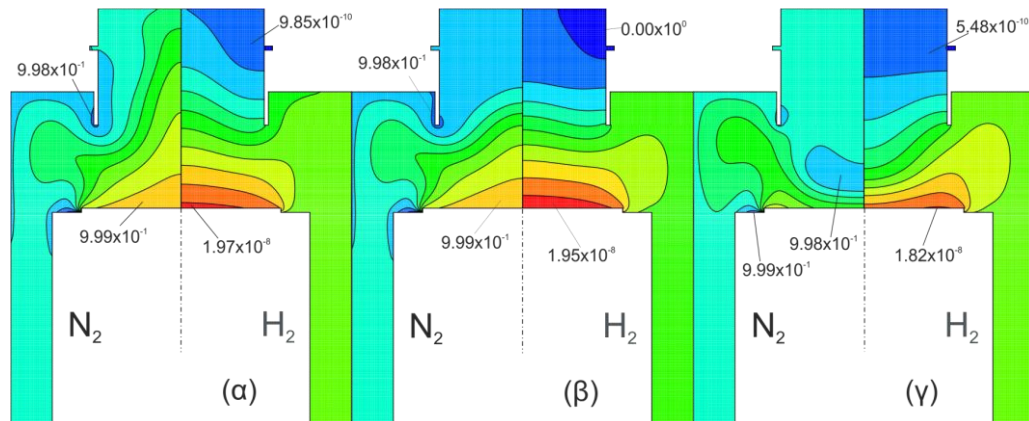
Σχήμα 5.8 Ο χώρος λύσεων για την περίπτωση A (τετράγωνα) σε σύγκριση με χαρακτηριστικά αποτελέσματα για την επαυξημένη περίπτωση, περίπτωση B. $Re = 3.63$.

Εφόσον ο Fluent επιλύει το επεκταμένο πρόβλημα, έχουμε πρόσβαση στη λύση για την εξίσωση των χημικών συστατικών, άρα και στο ρυθμό απόθεσης. Υπολογισμοί έγιναν μόνο με τον Fluent καθώς και με την RPM/Fluent για τον υπολογισμό του ρυθμού απόθεσης. Τα αποτελέσματα κρίθηκαν αναγκαία προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι η RPM/Fluent προβλέπει σωστά τον ρυθμό απόθεσης για το Si. Τα αποτελέσματα της RPM/Fluent και του Fluent, για το επεκταμένο πρόβλημα, φαίνονται στο Σχ. 5.9, για φυσική και εξαναγκασμένη συναγωγή και είναι σε απόλυτη συμφωνία.



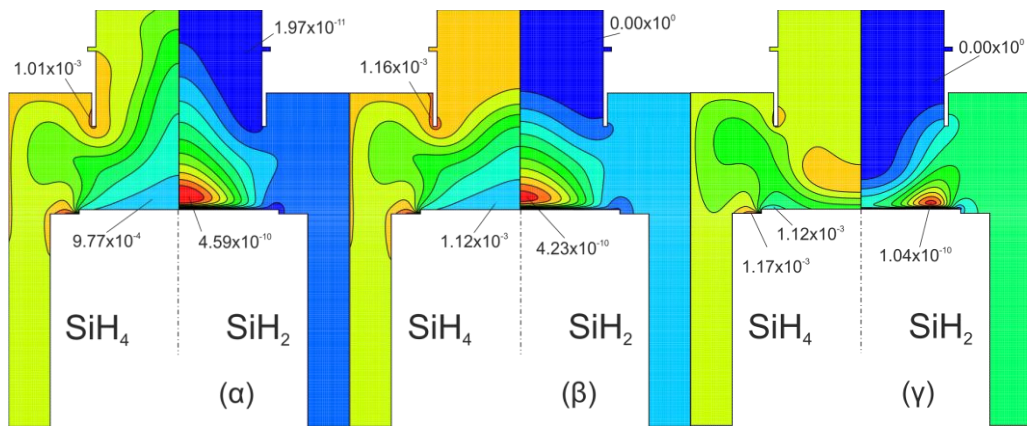
Σχήμα 5.9 Ρυθμοί απόθεσης κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου που αντιστοιχούν σε ευσταθείς κλάδους υπολογισμένοι μόνο με τον Fluent και με την RPM/Fluent. (α) Λύση που αντιστοιχεί στον κάτω κλάδο (φυσική συναγωγή) και (β) άνω κλάδος (εξαναγκασμένη συναγωγή). Η σύγκριση στον ασταθή κλάδο λύσεων δεν μπορεί να γίνει αφού ο Fluent δεν μπορεί να συγκλίνει σε ασταθείς λύσεις χωρίς την βοήθεια της RPM. $Re = 3.63$.

Τα αποτελέσματα για την κατανομή των γραμμομοριακών κλασμάτων των χημικών συστατικών μέσα στον αντιδραστήρα φαίνεται στα Σχ. 5.10 και 5.11 και για τους τρεις κλάδους λύσεων για $Re = 3.63$. Οι τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος μάζας για το N_2 είναι πολύ ψηλή, σε σύγκριση με οποιοδήποτε άλλο είδος μέσα στον



Σχήμα 5.10 Κατανομή των γραμμομοριακών κλασμάτων του N_2 και του H_2 μέσα στον αντιδραστήρα στον (α) κάτω ευσταθή κλάδο (φυσική συναγωγή), (β) τον ασταθή κλάδο και (γ) τον άνω ευσταθή κλάδο (εξαναγκασμένη συναγωγή). Σημειώνονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές. $Re = 3.63$.

αντιδραστήρα. Ιδιαίτερα για τα SiH_2 and H_2 , εμφανίζονται σαν ίχνη μέσα στον αντιδραστήρα αφού οι μέγιστες τιμές τους είναι της τάξης του 10^{-10} . Οι ρυθμοί ανάπτυξη του υμενίου που αντιστοιχούν σε διαφορετικούς κλάδους λύσεων για $Re = 3.63$ φαίνονται στο Σχ. 5.12.

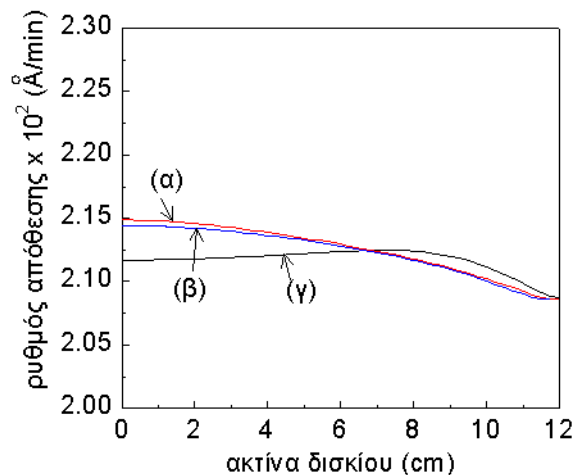


Σχήμα 5.11 Κατανομή των γραμμομοριακών κλασμάτων του SiH₄ και του SiH₂ μέσα στον αντιδραστήρα στον (α) κάτω ευσταθή κλάδο (φυσική συναγωγή), (β) τον ασταθή κλάδο και (γ) τον άνω ευσταθή κλάδο (εξαναγκασμένη συναγωγή). Σημειώνονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές. Re = 3.63.

Η ανομοιομορφία του υμενίου κατά μήκος του δισκίου ορίζεται ως,

$$\text{ανομοιομορφία } A = \frac{DR_{\max} - DR_{\min}}{DR_{\max}} \% \quad (5.14)$$

όπου DR_{\max} and DR_{\min} είναι οι τιμές του μέγιστου και ελάχιστου ρυθμού απόθεσης. Στον κλάδο που αντιστοιχεί στην φυσική συναγωγή η ανομοιομορφία του υμενίου υπολογίζεται 2.6% και στην εξαναγκασμένη συναγωγή 1.7% (βλ. Σχ.5.12).



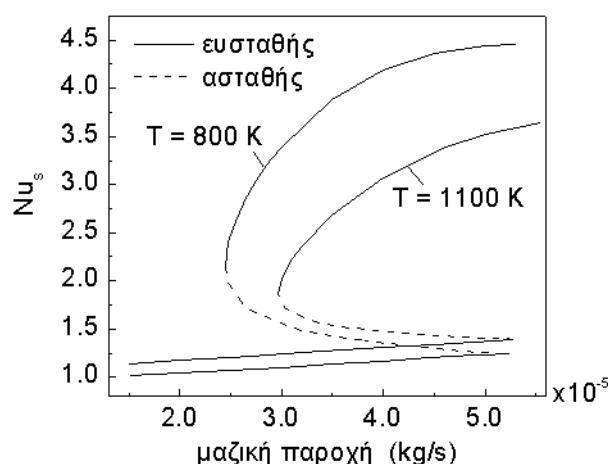
Σχήμα 5.12 Ρυθμοί απόθεσης του υμενίου κατά μήκος του δισκίου για (α) τον κάτω ευσταθή κλάδο (φυσική συναγωγή), (β) τον ασταθή κλάδο και (γ) τον άνω ευσταθή κλάδο (εξαναγκασμένη συναγωγή). Re = 3.63.

Για αυτά τα χαρακτηριστικά αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος RMP/Fluent. Η εφαρμογή της RPM στο επαυξημένο πρόβλημα, προσφέρει πληθώρα πληροφοριών για το φυσικό σύστημα, χωρίς να αυξάνει την προγραμματιστική και υπολογιστική προσπάθεια. Οι παράμετροι της RPM, που πολύ συχνά ο χρήστης πρέπει να ακολουθήσει μία χρονοβόρα διαδικασία για να τους προσδιορίσει, παραμένουν αμετάβλητοι και οι υπολογισμοί με την RPM έχουν το ίδιο υπολογιστικό κόστος, όπως στην περίπτωση Α που δεν υπάρχει χημικό πρότυπο, αφού η RPM εφαρμόζεται μόνο στις ροϊκές μεταβλητές.

5.3.3 Περίπτωση Γ

Η μελέτη στην περίπτωση Γ εστιάζει στην εφαρμογή της μεθόδου σε διεργασία ΧΑΑ του Si (Cheimarios et al. 2012a). Για το λόγο αυτό, αντί του απλοποιημένου μοντέλου των τριων αντιδράσεων της περίπτωσης Β, χρησιμοποιείται το πρότυπο των δέκα αντιδράσεων που προτάθηκε από τον Kleijn (1991) και παρουσιάζεται στο Κεφ. 3 (Εν. 3.4.4).

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο βηματισμού μήκος τόξου RPM μαζί με τον Fluent, κατασκευάζεται ο χώρος λύσεων για διαφορετικές παροχές εισόδου, Q_{in} και διαφορετικές θερμοκρασίες δισκίου, T_w . Τα αποτελέσματα του Σχ. 5.13 δείχνουν τον επιφανειακό αριθμό Nu , Nu_s , συναρτήσει το Q_{in} για δύο διαφορετικές T_w . Για κάθε T_w , ο χώρος των λύσεων αποτελείται από έναν κλάδο που αντιστοιχεί στη φυσική συναγωγή (κάτω συμπαγής γραμμή στην καμπύλη σχήματος S), για χαμηλές τιμές του Nu_s , ακολουθούμενος από έναν ασταθή κλάδο μετά από σημείο στροφής και

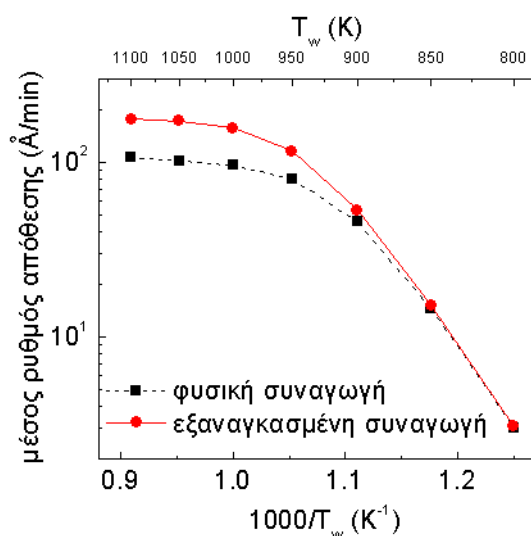


Σχήμα 5.13. Χώρος λύσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες.

τέλος οδηγούμενος στον άνω ευσταθή κλάδο της εξαναγκασμένης συναγωγής αφού περάσει από ένα δεύτερο σημείο στροφής.

Το χημικό πρότυπο των δέκα αντιδράσεων που χρησιμοποιείται είναι έγκυρο στην θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ των 800 K και των 1100 K και σε κάθε ενδιάμεση θερμοκρασία. Μία καμπύλη σχήματος S μπορεί να υπολογισθεί, όμοια με αυτές του Σχ. 5.13, σε κάθε ενδιάμεση θερμοκρασία. Οπότε, για κάθε T_w , υπάρχει μία περιοχή Q_{in} για την οποία δύο ευσταθείς μόνιμες καταστάσεις συνυπάρχουν, με κάθε μία να διέπεται από διαφορετικό μηχανισμό συναγωγής: Φυσική και εξαναγκασμένη συναγωγή. Για κάθε λύση που αντιστοιχεί στους δύο διαφορετικούς κλάδους και $Q_{in} = 4.0 \times 10^{-5}$ kg/s κατασκευάζεται το διάγραμμα Arrhenius (βλ. Κεφ. 3/Εν. 3.5.3) (Σχ. 5.14). Ο μέσος ρυθμός απόθεσης ορίζεται ως το ολοκλήρωμα του ρυθμού απόθεσης διαιρεμένο με την επιφάνεια του δισκίου.

Στην περιοχή που την απόθεση ελέγχει η χημική αντίδραση (*reaction limited regime*), τα διαγράμματα Arrhenius είναι σχεδόν όμοια, αλλά καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, στην περιοχή



Σχήμα 5.14 Διαγράμματα Arrhenius για φυσική και εξαναγκασμένη συναγωγή. $Q_{in} = 4.0 \times 10^{-5}$ kg/s.

των φαινομένων μεταφοράς (*transport limited regime*), η καμπύλη που αντιστοιχεί στην εξαναγκασμένη συναγωγή δείχνει υψηλότερους μέσους ρυθμούς απόθεσης σε σχέση με τη φυσική. Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι το διάγραμμα Arrhenius, κατασκευάζεται για ακριβώς ίδιες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στα πειράματα καθώς και στους υπολογισμούς, και οι δύο λύσεις είναι εφικτές και το σύστημα μπορεί να καταλήξει σε κάθε μία από τις δύο αυτές μόνιμες καταστάσεις με

την ίδια πιθανότητα. Παρόλα αυτά, οι λύσεις αυτές διαφέρουν κατά πολύ, όχι μόνο στο ροϊκό πεδίο μέσα στον αντιδραστήρα αλλά και στο τελικό προϊόν, το υμένιο.

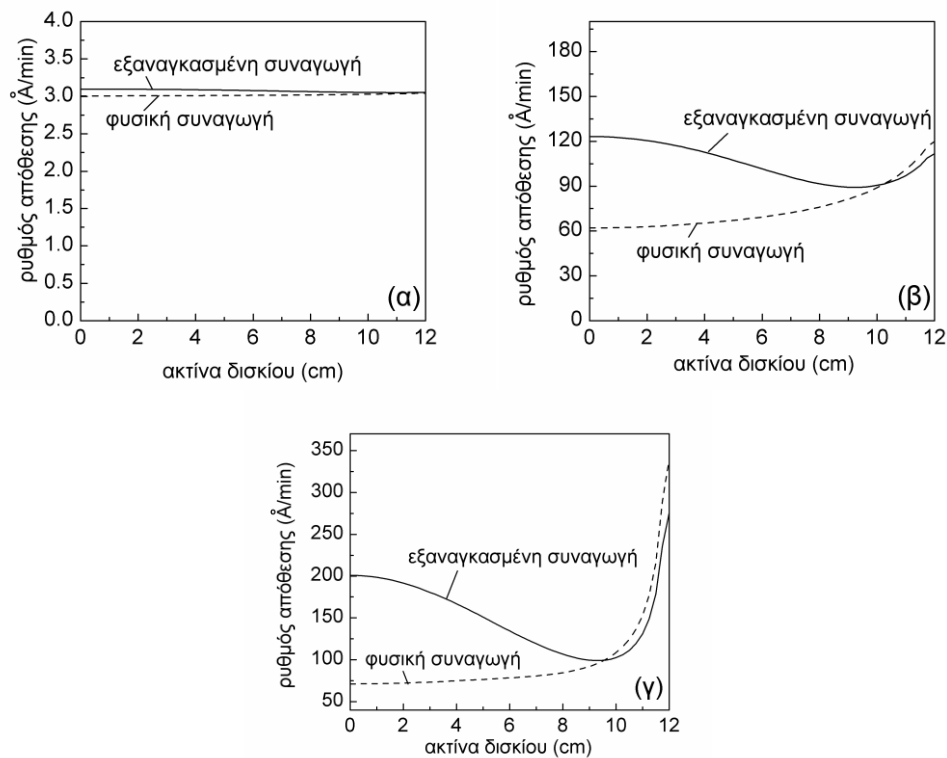
Στην περιοχή αντίδρασης (χαμηλές T_w), ο ρυθμός απόθεσης είναι σχεδόν ο ίδιος - ανεξάρτητα από τον κυρίαρχο μηχανισμό μέσα στον αντιδραστήρα – εφόσον ο ρυθμός ελέγχεται από την αντίδραση. Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, η διάχυση των χημικών συστατικών προς το δισκίο γίνεται πιο σημαντική και ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται από τα φαινόμενα μεταφοράς. Η διαφορά μεταξύ των διαγραμμάτων Arrhenius, αυξάνει αυξανόμενης της T_w καθώς και η διαφορά του ρυθμού απόθεσης των αποτιθέμενων υμενίων [βλ. Σχ. 5.15] αυξάνει.

Εστιάζοντας στη μορφολογία του αποτιθέμενου υμενίου κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου, Σχ. 5.15, περαιτέρω διαφορές διαπιστώνονται. Στο Σχ. 5.15 παρουσιάζονται οι ρυθμοί απόθεσης που αντιστοιχούν στην εξαναγκασμένη και φυσική συναγωγή για $T_w = 800$ K, $T_w = 950$ K και $T_w = 1100$ K. Οι τρεις αυτές χαρακτηριστικές θερμοκρασίες επιλέγονται διότι αντιστοιχούν στην περιοχή αντίδρασης, μετάβασης και φαινομένων μεταφοράς, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα Arrhenius (βλ. Σχ. 5.14). Για $T_w = 800$ K, ο ρυθμός απόθεσης τόσο για την εξαναγκασμένη όσο και τη φυσική συναγωγή έχουν παραπλήσιες τιμές. Η μέγιστη διαφορά τους είναι μόλις 2.8%. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται και περνάμε στην περιοχή μετάβασης η μέγιστη διαφορά των ρυθμών απόθεσης αυξάνει στο 48.6% [βλ. Σχ. 5.15(β)] και για $T_w = 1100$ K, στην περιοχή των φαινομένων μεταφοράς, η διαφορά αγγίζει το 65% [βλ. Σχ. 5.15(γ)]. Σε όλες τις περιπτώσεις, η μέγιστη διαφορά παρατηρείται στο κέντρο του δισκίου.

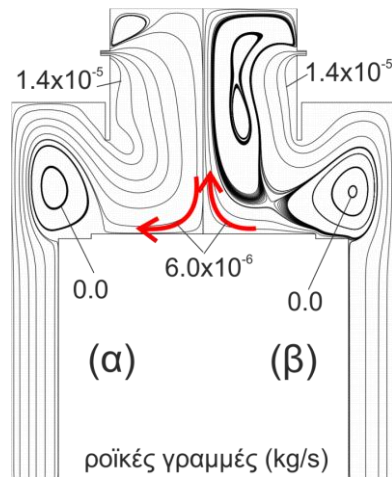
Για την κατανόηση της επίδρασης στο ρυθμό απόθεσης από τις διαφορετικές ροϊκές μορφές μέσα στον αντιδραστήρα, κατασκευάζονται οι ροϊκές γραμμές (βλ. Σχ. 5.16) για την εξαναγκασμένη και φυσική συναγωγή για $T_w = 1100$ K, στην οποία οι ρυθμοί απόθεσης έχουν τη μέγιστη διαφορά τους. Στην εξαναγκασμένη συναγωγή, το αέριο μίγμα οδηγείται κατακόρυφα προς το δισκίο σχεδόν παράλληλα στον άξονα συμμετρίας και φτάνει στο δισκίο σχεδόν κάθετα στο κέντρο του, Σχ. 5.16β. Όπως θα φανεί και στη συνέχεια, η ροϊκή αυτή μορφή της εξαναγκασμένης συναγωγής οδηγεί περισσότερο αντιδρώντα στην επιφάνεια του δισκίου, σε σχέση με τη φυσική, και σε υψηλότερους ρυθμούς απόθεσης εξαιτίας υψηλότερων τιμών των μοριακών κλασμάτων των χημικών συστατικών στην επιφάνεια του δισκίου. Αντίθετα, στη φυσική συναγωγή, ένα ρεύμα σπρώχνει το αέριο μίγμα από το δισκίο με διεύθυνση παράλληλη στον άξονα συμμετρίας και το οδηγεί στον κύριο όγκο τους αντιδραστήρα

με αποτέλεσμα μικρότερες τιμές για τα μοριακά κλάσματα των αντιδρώντων στην επιφάνεια του δισκίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ίδιες ροϊκές μορφές παρατηρούνται για όλες τις περιπτώσεις T_w .

Ερευνώντας περαιτέρω τη διαφορά στους ρυθμούς απόθεσης κατασκευάζονται τα διαγράμματα των μοριακών κλασμάτων κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου. Αρχικά, εστιάζουμε στο γραμμοριακό κλάσμα του SiH_4 , f_{SiH_4} , εφόσον αυτό είναι που συμβάλλει περισσότερο – εξαιτίας της υψηλής τιμής του (βλ. Σχ. 5.17 και 5.18) - στον ρυθμό απόθεσης. Υπενθυμίζουμε ότι ο ρυθμός αντίδρασης του SiH_4 είναι το γινόμενο του S_{SiH_4} και της ροής του F_{SiH_4} . Στο σχήμα 5.16(α), φαίνεται η μεταβολή του S_{SiH_4} κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου. Είναι ξεκάθαρο ότι οι τιμές του S_{SiH_4} και στις δύο κυρίαρχες ροϊκές μορφές είναι πολύ κοντά. Η μέγιστη διαφορά τους είναι μόλις 5.6%. Από την άλλη μεριά, το F_{SiH_4} εξαρτάται από την κατανομή του f_{SiH_4} (βλ. Κεφ. 3/Εν. 3.4.4) κατά μήκος του δισκίου. Το F_{SiH_4} διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την ροϊκή μορφή που επικρατεί μέσα στον αντιδραστήρα, βλ. Σχ. 5.17(β), με τη διαφορά να πλησιάζει το 70%. Αυτό δείχνει ότι η υψηλή διαφορά



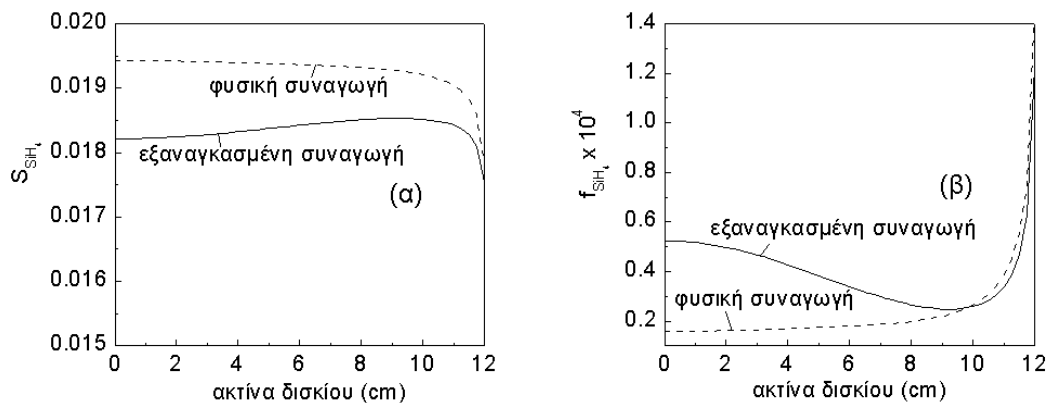
Σχήμα 5.15 Ρυθμοί απόθεσης για φυσική και εξαναγκασμένη συναγωγή για (α) $T_w = 800 \text{ K}$, (β) $T_w = 950 \text{ K}$ και (γ) $T_w = 1100 \text{ K}$. $Q_{in} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$.



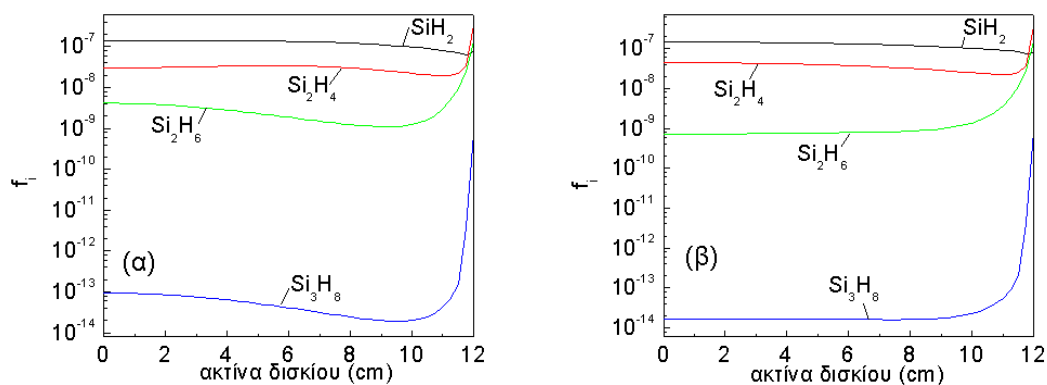
Σχήμα 5.16 Ροϊκές γραμμές που αντιστοιχούν στην (α) εξαναγκασμένη συναγωγή και (β) φυσική συναγωγή. $T_w = 1100$ K, $Q_{in} = 4.0 \times 10^{-5}$ kg/s

που παρατηρείται στους ρυθμούς απόθεσης για $T_w = 1100$ K οφείλεται στην υψηλή τιμή των μοριακών κλασμάτων των χημικών συστατικών όταν η εξαναγκασμένη συναγωγή είναι η κυρίαρχη ροϊκή μορφή.

Η κατανομή των μοριακών κλασμάτων των υπολοίπων χημικών συστατικών και στα δύο είδη κυρίαρχων ροϊκών μορφών φαίνονται στο Σχ. 5.18. Σημειώνεται η λογαριθμική κλίμακα. Εξαιτίας της μικρής τους τιμής, η επίδρασή τους στον ρυθμό απόθεσης είναι δευτερεύουσας σημασίας. Ειδικά για το Si_2H_6 , ο υπολογιζόμενος $S_{Si_2H_6}$ είναι περίπου ο ίδιος και για τις δύο περιπτώσεις κυρίαρχης ροής και ο ρυθμός απόθεσης για όλα τα είδη εξαρτάται από την κατανομή των μοριακών κλασμάτων.



Σχήμα 5.17 (α) Συντελεστής προσκόλλησης του SiH_4 (β) κατανομή του μοριακού κλάσματος του SiH_4 κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου για φυσική και εξαναγκασμένη συναγωγή. $T_w = 1100$ K, $Q_{in} = 4.0 \times 10^{-5}$ kg/s.



Σχήμα 5.18 Κατανομή των μοριακών κλασμάτων κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου για (α) εξαναγκασμένη και (β) φυσικά συναγωγή. $T_w = 1100$ K, $Q_{in} = 4.0 \times 10^{-5}$ kg/s.

Η μεταβολή του ρυθμού απόθεσης κατά μήκος του δισκίου για κάθε διαφορετική ροϊκή μορφή, καθρεφτίζεται στην ανομοιομορφία του υμενίου όπως αυτή ορίζεται από την Εξ. 5.14. Οι υπολογιζόμενες τιμές για την ανομοιομορφία των υμενίων που αντιστοιχούν στην εξαναγκασμένη και φυσική συναγωγή φαίνονται στον Πίνακα 5.2. Σε κάθε περίπτωση κυρίαρχου μηχανισμού, η ανομοιομορφία αυξάνει με τη θερμοκρασία. Από τη σύγκριση, γίνεται κατανοητό ότι προτιμάτε η λειτουργία του αντιδραστήρα σε συνθήκες εξαναγκασμένης συναγωγής αφού παρατηρείται και μικρότερη ανομοιομορφία αλλά και υψηλότερη ρυθμοί απόθεσης.

Πίνακας 5.2 Τιμές της ανομοιομορφίας του υμενίου
[ανομοιομορφία τύπου A –όπως ορίζεται από την Εξ. 5.14]

T [K]	800	950	1100
Εξαναγκασμένη συναγωγή	0.09 %	27.5 %	64 %
Φυσική συναγωγή	1.2 %	48.3 %	79 %

Στον παραπάνω ορισμό της ανομοιομορφία (βλ. Εξ. 5.14) προστίθεται ένα ακόμη μέτρο της, βασισμένο στην παρατήρηση των ρυθμών απόθεσης του Σχ. 5.15. Στη φυσική συναγωγή, το αποτιθέμενο υμένιο είναι ομοιόμορφο κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου εκτός από την άκρη του δισκίου. Στην εξαναγκασμένη συναγωγή, αν εξαιρεθεί η άκρη του δισκίου, η ομοιομορφία φαίνεται πιο μικρή σε σύγκριση με τη φυσική συναγωγή. Ο νέος ορισμός (Cheimarios et al. 2012a) για την ανομοιομορφία ποσοτικοποιεί τη μέγιστη επιφάνεια του δισκίου, οριζόμενη ως η

απόσταση από το κέντρο του δισκίου, στην οποία η ανομοιομορφία είναι μικρότερη από ένα ποσοστό. Εδώ το ποσοστό αυτό είναι 10%. Οι τιμές της ανομοιομορφίας σύμφωνα με τον νέο ορισμό φαίνονται στον Πίνακα 5.3 για τις ίδιες θερμοκρασίες όπως στον Πίνακα 5.1 για εξαναγκασμένη και φυσική συναγωγή. Σε αυτή την περίπτωση η ανομοιομορφία ορίζεται ως (Cheimarios et al. 2012a),

$$\text{ανομοιομορφία B \%} = \frac{DR_0 - DR_k}{DR_0} \cdot 100 \quad (5.15)$$

όπου DR_0 είναι η τιμή του ρυθμού απόθεσης στο κέντρο και DR_k είναι ο ρυθμός απόθεσης στον k μέτωπο του συνοριακού κελιού που έχει διακριτοποιηθεί το δισκίο, στο οποίο η ανομοιομορφία, όπως αυτή ορίζεται από την Εξ. 5.15, είναι μικρότερη από 10%.

Πίνακας 5.3 Νέος ορισμός ανομοιομορφίας: Μέγιστη απόσταση από το κέντρο του δισκίου με ανομοιομορφία [ανομοιομορφία B – όπως ορίζεται από την Εξ. 5.15] μικρότερη του 10%.

T [K]	800	950	1100
Εξαναγκασμένη συναγωγή	12 cm	4.8 cm	3.2 cm
Φυσική συναγωγή	12 cm	5.4 cm	5.6 cm

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 2 δείχνουν ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνει είναι προτιμότερο κάποιος να εργάζεται στον κλάδο της ελεύθερης συναγωγής, διότι σε αυτή την περίπτωση, μεγαλύτερο μέρος του δισκίου είναι καλυμμένο με υμένιο με ανομοιομορφία μικρότερη από 10%. Αυτό είναι το αντίθετο συμπέρασμα από αυτό που προκύπτει με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 1.

6. Συμπεράσματα – Προοπτικές

Περίληψη

Παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής. Παρατίθενται εργασίες σε εξέλιξη και σχέδια για μελλοντικές εργασίες.

6.1 Συμπεράσματα

6.1.1 Σύζευξη και σύνδεση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων σε διεργασίες ΧΑΑ

Αναπτύσσονται δύο υπολογιστικά πλαίσια για την σύζευξη και σύνδεση των φυσικών/χημικών φαινομένων στις πολλαπλές χωρικές κλίμακες διεργασιών ΧΑΑ. Συγκεκριμένα αναπτύσσεται ένα πρότυπο για την περιγραφή των φυσικών/χημικών φαινομένων στη μακρο-κλίμακα αντιδραστήρα ΧΑΑ (τάξης cm), ένα πρότυπο για τη μελέτη της εξέλιξης του προφίλ του υμενίου σε προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία (τάξης μm) στην επιφάνεια του δισκίου και ένα πρότυπο για την πρόβλεψη της νανομορφολογίας (τάξης nm) του αναπτυσσόμενου υμενίου.

Εστιάζοντας στην σύζευξη της μακρο-κλίμακας του αντιδραστήρα με την προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία στην επιφάνεια του δισκίου, η σύζευξη επιτυγχάνεται μέσω διόρθωσης της συνοριακής συνθήκης για την κατανάλωση των χημικών συστατικών στην επιφάνεια του δισκίου. Η διόρθωση πραγματοποιείται μέσω του συντελεστή ενεργού κατανάλωσης, ϵ , ο οποίος κατά τη διάρκεια των υπολογισμών, υπολογίζεται μέσω επαναληπτικής διαδικασίας. Υπολογιστική πληροφορία ανταλλάσσεται μεταξύ των κωδίκων του καθενός από τα πρότυπα καθόλη τη διάρκεια των υπολογισμών.

Το υπολογιστικό πλαίσιο σύζευξης εφαρμόζεται σε διεργασία ΧΑΑ W και Si με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία αυλακιών στην επιφάνεια του δισκίου. Υπολογισμοί πραγματοποιούνται υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα προκειμένου να διερευνηθεί ο τρόπος πλήρωσης των αυλακιών. Η ανάλυση δείχνει ότι για υψηλές τιμές του συντελεστή προσκόλλησης η απόθεση μέσα στα αυλάκια είναι ανισότροπη και προκαλεί τη δημιουργία κενού κατά την πλήρωση τους. Επιπλέον, η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας αυξάνει την ενεργό επιφάνεια για απόθεση αυξάνοντας την κατανάλωση των αντιδρώντων αλλά προκαλώντας μείωση του ρυθμού απόθεσης. Η μείωση οφείλεται στο φαινόμενο εξάντλησης (*loading phenomenon*), το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην περιοχή που τον έλεγχο της απόθεσης του υμενίου έχουν τα φαινόμενα διάχυσης. Εξαιτίας του φαινομένου εξάντλησης επηρεάζεται το διάγραμμα Arrhenius της διεργασίας στη μεταβατική περιοχή και στην περιοχή της διάχυσης τα οποία μετακινούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος, η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο επηρεάζει την

αέρια φάση του αντιδραστήρα, μεταβάλλοντας την κατανομή των κλασμάτων μάζας μέχρι και την είσοδο του αντιδραστήρα.

Εστιάζοντας στη σύνδεση της μακρο-κλίμακας του αντιδραστήρα με την νανο-κλίμακα του αναπτυσσόμενου υμενίου τα πρότυπα που συνδέονται είναι διαφορετικής φύσης: ντετερμινιστικό πρότυπο στη μακρο- και στοχαστικό πρότυπο στη νανο-κλίμακα. Η σύνδεση επιτυγχάνεται θεωρώντας ότι ο ρυθμός απόθεσης είναι ο ίδιος σε όποια κλίμακα και να υπολογιστεί. Η επικοινωνία των κωδίκων είναι μονόδρομη. Ο ρυθμός απόθεσης που υπολογίζεται από τον κώδικα της μακρο-κλίμακας τροφοδοτείται στον κώδικα για την πρόβλεψη της νανο-μορφολογίας του αναπτυσσόμενου υμενίου.

Η μεθοδολογία σύνδεσης εφαρμόζεται σε διεργασία ΧΑΑ Si λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη των διμερών. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου μπορεί να παρατηρηθεί διαφορετικός προσανατολισμός των διμερών εξαιτίας του διαφορετικού ρυθμού απόθεσης.

6.1.2 Επιτάχυνση υπολογισμών πολλαπλών χωρικών κλιμάκων

Αναπτύσσεται μία υβριδική πολυ-παράλληλη μέθοδος για την επιτάχυνση των υπολογισμών σε πολλαπλές χωρικές κλίμακες και εφαρμόζεται σε διεργασία ΧΑΑ με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία. Η μέθοδος συνδυάζει διαφορετικού είδους παράλληλες τεχνικές σε κάθε κλίμακα: Στη μακρο-κλίμακα χρησιμοποιούνται μέθοδοι διαμοιρασμού του χωρίου ενώ οι υπολογισμοί στη μικρο-κλίμακα πραγματοποιούνται με τη μέθοδο αφέντη-εργάτη. Διαφορετικό πλήθος επεξεργαστών χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση των υπολογισμών σε κάθε κλίμακα.

Αρχικά, και πραγματοποιώντας παράλληλους υπολογισμούς μόνο με τη μέθοδο αφέντη-εργάτη, η επιτάχυνση είναι ικανοποιητική ακόμη και στις περιπτώσεις με ανισοκατανομή του υπολογιστικού φόρτου. Ανισοκατανομή φόρτου εμφανίζεται όταν ο αριθμός των επεξεργαστών δεν είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του αριθμού των συνοριακών κελιών που έχει διακριτοποιηθεί το δισκίο, με αποτέλεσμα κάποιοι από τους επεξεργαστές να αναλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο υπολογισμών σε σχέση με τους υπόλοιπους. Η απόδοση του κώδικα μετράται μέσω της επιτάχυνσης που επιτυγχάνεται για διαφορετικά βάθη αυλακιών στη μικρο-κλίμακα. Για περιπτώσεις με ισοκατανομή του φόρτου και καθώς ο υπολογιστικός φόρτος, δηλαδή το βάθος των αυλακιών, αυξάνει, η επιτάχυνση αυξάνει και πλησιάζει την ιδανική τιμή. Σε περιπτώσεις που η επιτάχυνση υπολογίζεται με ανισοκατανομή του φόρτου, η

ανάλυση μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένη (π.χ. υπερ-γραμμική) τιμή για την επιτάχυνση.

Σχετικά με τους υπολογισμούς στη μακρο-κλίμακα, διαφορετικού τύπου παράλληλες μεθοδολογίες μπορούν να εφαρμοστούν για την αποδοτική επιτάχυνση των υπολογισμών. Συγκεκριμένα, η υβριδική πολυ-παράλληλη μέθοδος αξιοποιεί πλήρως τις δυνατότητες του παράλληλου επιλύτη του Fluent - που χρησιμοποιεί μεθόδους διαμοιρασμού του χωρίου - ο οποίος μαζί με τη μέθοδο αφέντη-εργάτη δημιουργούν ένα παράλληλο εργαλείο που ανοίγει το δρόμο για πιο περίπλοκους, ρεαλιστικούς σε πολλαπλές κλίμακες υπολογισμούς.

6.1.3 Συστημική ανάλυση διεργασιών ΧΑΑ

Η αναδρομική μέθοδος προβολή (*Recursive Projection Method* ή *RPM*) εφαρμόζεται με επιτυχία σε έναν κλειστού τύπου κώδικα και συγκεκριμένα στον υπολογιστικό κώδικα Fluent. Η RPM υλοποιείται σαν υπολογιστικό κέλυφος γύρω από τον Fluent και τον “εξαναγκάζει” να βρει με συστηματικό τρόπο τους κλάδους λύσεων ακόμη και μετά από σημεία στροφής, όπου συναντώνται ευσταθεία και ασταθείς κλάδοι λύσεων μόνιμης κατάστασης. Η προτεινόμενη μεθοδολογία εφαρμόζεται στην ανάλυση των φαινομένων μεταφοράς σε κατακόρυφο, κρύων τοιχωμάτων αντιδραστήρα χημικής απόθεσης από ατμό. Τρεις περιπτώσεις εξετάζονται: Η περίπτωση Α στην οποία μόνο τα φαινόμενα μεταφοράς που αφορούν τον φέρον αέριο λαμβάνονται υπόψη, η περίπτωση Β, που είναι επέκταση της περίπτωσης Α με την προσθήκη απλοποιημένου χημικού προτύπου για την απόθεση Si και η περίπτωση Γ που εστιάζει στην εφαρμογή και χρησιμοποιείται λεπτομερές πρότυπο δέκα αντιδράσεων για την απόθεση Si. Σε όλες τις περιπτώσεις το μίγμα θεωρείται αραιό και τα χημικά συστατικά που υπάρχουν στον αντιδραστήρα είναι παραπλήσιου μοριακού βάρους.

Στη περίπτωση Α, η μέθοδος RPM/Fluent χρησιμοποιείται με επιτυχία για να βρει έναν ολόκληρο κλάδο λύσεων ο οποίος αποτελείται από έναν ευσταθή κλάδο, στον οποίο κυριαρχεί η φυσική συναγωγή, ακολουθούμενος, μετά από ένα πρώτο σημείο στροφής, από έναν ασταθή κλάδο ο οποίος οδηγεί, έπειτα από ένα δεύτερο σημείο στροφής, σε ένα ευσταθή κλάδο λύσεων στον οποίο ο κυρίαρχος μηχανισμός συναγωγής είναι η εξαναγκασμένη συναγωγή. Ένα χρήσιμο παραπροϊόν της μεθοδολογίας είναι η εξαγωγή των ιδιομορφών του διακριτοποιημένου προβλήματος, οι οποίες δεν είναι διαθέσιμες από τον Fluent. Τα προκύπτοντα ιδιοδιανύσματα

προέρχονται από την επίλυση ενός μικρής διάστασης προβλήματος ιδιοτιμών που συνδέεται με τον Ιακωβιανό πίνακα της μεθόδου. Αυτά τα ιδιοδιανύσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί με την RPM για την εναλλαγή κλάδου λύσεων όταν υπάρχουν διακλαδώσεις.

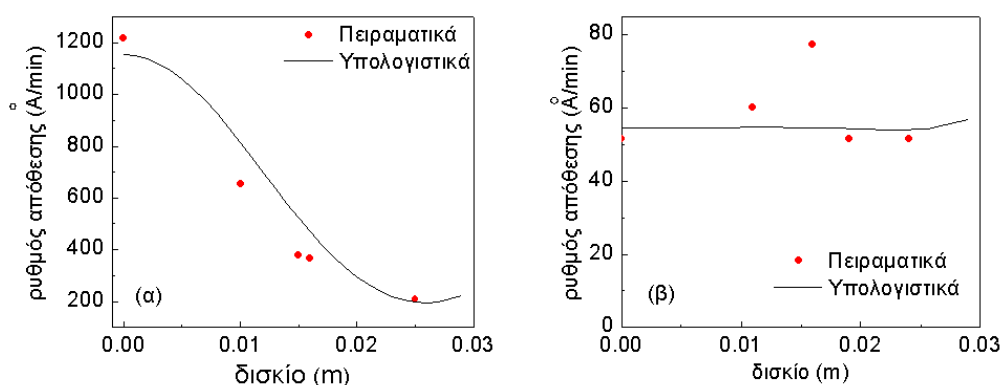
Στην περίπτωση Β, ο χώρος λύσεων που κατασκευάστηκε στην περίπτωση Α δεν αλλάζει με την προσθήκη απλοποιημένου χημικού προτύπου για την απόθεση Si. Παρουσιάζεται η κατανομή των γραμμομοριακών κλασμάτων μάζας μέσα στον αντιδραστήρα για όλα τα χημικά συστατικά. Χαρακτηριστικοί ρυθμοί απόθεσης παρουσιάζονται σε κάθε κλάδο λύσεων κατά μήκος το δισκίου και υπολογίζεται η ανομοιομορφία τους. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι σημαντική η γνώση της πολλαπλότητας λύσεων για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας καθώς το τελικό προϊόν, το υμένιο, διαφέρει ανάλογα με τον κυρίαρχο μηχανισμό συναγωγής.

Τέλος, στην περίπτωση Γ, εξετάζεται η επιρροή του μη γραμμικού χαρακτήρα των εξισώσεων μεταφοράς στον ρυθμό ανάπτυξης του υμενίου. Η ανάλυση εστιάζεται στην εφαρμογή και για το λόγο αυτό ένα λεπτομερές πρότυπο για την απόθεση Si χρησιμοποιείται. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι για τιμές παραμέτρων στις οποίες συνυπάρχουν πολλαπλά ροϊκά πεδία, υπάρχει σημαντική διαφορά στους ρυθμούς απόθεσης. Δύο διαφορετικά διαγράμματα Arrhenius υπολογίζονται για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα που αντιστοιχούν στη φυσική και στην εξαναγκασμένη συναγωγή. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός συναγωγής είναι η εξαναγκασμένη συναγωγή, ο ρυθμός απόθεσης είναι κατά πολύ μεγαλύτερος στην περιοχή του διαγράμματος Arrhenius που ο ελέγχον μηχανισμός της απόθεσης είναι τα φαινόμενα μεταφοράς. Επιπλέον, βρίσκουμε ότι σε υψηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός απόθεσης στο κέντρο του δισκίου παρουσιάζει σημαντική αύξηση στην εξαναγκασμένη συναγωγή σε σχέση με τη φυσική. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην υψηλή τιμή των μοριακών κλασμάτων του πρόδρομου υλικού που φτάνει στο κέντρο του δισκίου. Επιπλέον, ορίζεται ένα νέος τρόπος μέτρησης της ανομοιομορφίας του υμενίου που λαμβάνει υπόψη του την επιφάνεια απόθεσης του υμενίου.

6.2 Εργασίες σε εξέλιξη και μελλοντικά σχέδια

6.2.1 Συμβατικές διεργασίες ΧΑΑ

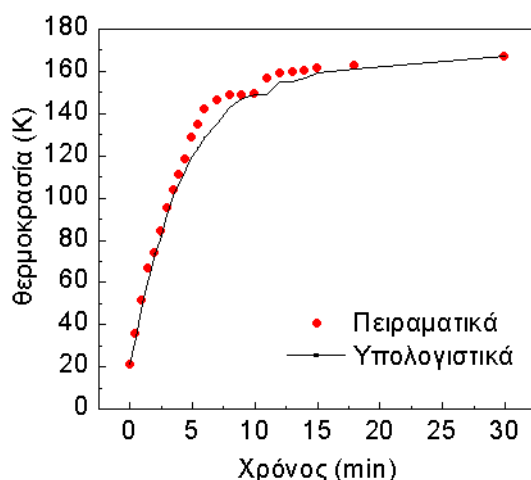
Συμβατικές θεωρούμε τις διεργασίες ΧΑΑ που οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται σε μία κλίμακα. Στα πλαίσια της συνεργασίας μας με την πειραματική ομάδα του Dr. C. Vahlas στο Πολυτεχνείο της Τουλούζης πραγματοποιούνται υπολογισμοί για να προταθούν κινητικές εκφράσεις για την απόθεση αλουμινίου (Al) και χαλκού (Cu) από νέα πρόδρομα υλικά. Συγκεκριμένα, πραγματοποιούνται 2D και 3D υπολογισμοί προκειμένου να προταθούν κινητικές εκφράσεις για την απόθεση Al από DMAA (*dimethyl-ethyl-amine-alane*) και Cu από Cu(AMD) (*N,N'-diisopropil-acetamidinate*). Απώτερος στόχος είναι η συν-απόθεση (*co-deposition*) των ανωτέρω υλικών. Πρώτα αποτελέσματα της σύγκρισης πειραματικών μετρήσεων και υπολογισμών φαίνονται στο Σχ. 6.1.



Σχήμα 6.1 (α) Σύγκριση πειραματικών μετρήσεων και υπολογισμών για απόθεση Al. (β) Σύγκριση πειραματικών μετρήσεων και υπολογισμών για απόθεση Cu.

Επιπλέον, υπολογισμοί πραγματοποιούνται στα πλαίσια της συνεργασίας μας με τον Dr. Vahlas και τις αεροδιαστημικές εταιρίες Cobham (Cobham 2012) και Mecano I&D (Mecano I&D 2012). Σκοπός είναι η μελέτη των φαινομένων μεταφοράς εντός κυματοδηγού, με έμφαση στη μεταφορά θερμότητας, κατά τη διεργασία ΧΑΑ μεταλλικού υλικού στα τοιχώματα του κυματοδηγού. Σύγκριση των αποτελεσμάτων από τους υπολογισμούς με τις πειραματικές μετρήσεις για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας σε ένα σημείο στο εσωτερικό του κυματοδηγού φαίνονται στο Σχ. 6.2. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται με τον υπολογιστικό

κώδικα Comsol (Comsol 2012), που υλοποιεί τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων.



Σχήμα 6.2 Σύγκριση πειραματικών μετρήσεων και προκαταρκτικών υπολογισμών για την θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου σε ένα σημείο στο εσωτερικό των τοιχωμάτων κυματοδηγού.

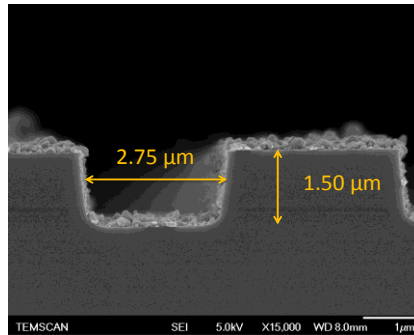
6.2.2 Προσομοίωση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων σε διεργασίες ΧΑΑ

6.2.2.1 Υβριδική σύζευξη νανο-επί-μικρο-εντός-μακρο-κλιμάκων

Η συνέχεια της έρευνας προσανατολίζεται στη σύζευξη τριών χωρικών κλιμάκων (μακρο-, μικρο- και νανο-) σε αντιδραστήρες ΧΑΑ μέσω της ανάπτυξης υπολογιστικού πλαισίου για τη σύζευξη προτύπων που περιγράφουν τα φαινόμενα σε κάθε κλίμακα.

Το κίνητρο για το έργο συμπυκνώνεται στο Σχ. 6.3 όπου φαίνεται εικόνα από μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης υμενίου Αλουμινίου έπειτα από ΧΑΑ Al μέσα σε αυλάκια. Το κίνητρο αφορά στην τραχύτητα του υμενίου που αναπτύσσεται τοπικά στις επιφάνειες απόθεσης του Al: *Ποια είναι η αιτία της και πως μπορούμε να την ελέγχουμε;*

Η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα, όπως η πίεση λειτουργίας ή η παροχή εισόδου, στην αναπτυσσόμενη τραχύτητα στο εσωτερικό των δομών μπορεί να προβλεφθεί μέσω κατάλληλου υπολογιστικού πλαισίου πολλαπλών χωρικών κλιμάκων. Το πλαίσιο πρέπει να περιέχει πρότυπα περιγραφής κάθε κλίμακας καθώς και αλγόριθμους σύζευξής τους. Ειδικότερα, απαιτείται α) πρότυπο αέριας φάσης αντιδραστήρα (μακρο-κλίμακα), που υπολογίζει το πεδίο ταχύτητας,

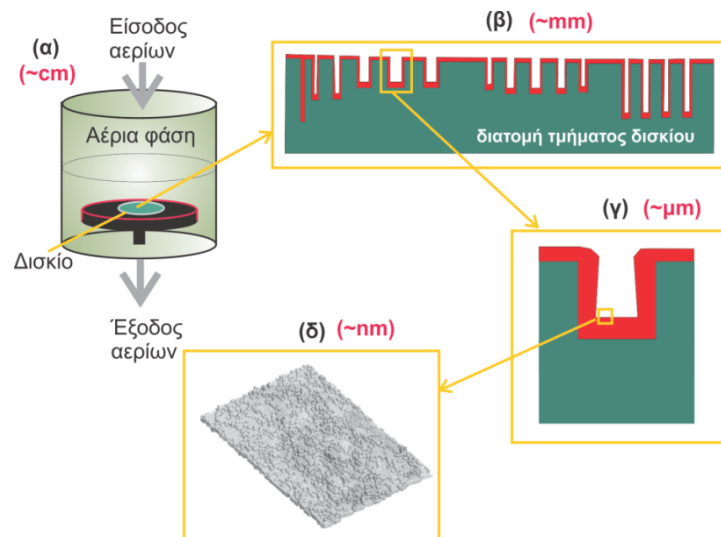


Σχήμα 6.3 Τραχύτητα σε αποτιθέμενα υμένια στο εσωτερικό μικρο-δομών. Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης υμενίου Al σε αυλάκια έπειτα από διεργασία ΧΑΑ (αδημοσίευτα αποτελέσματα από την ομάδα του Dr. C. Vahlas, INP Toulouse).

την πίεση και τις συγκεντρώσεις των συστατικών στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα, β) πρότυπο στην κλίμακα των δομών (μικρο-κλίμακα), που υπολογίζει τις τοπικές ροές των συστατικών εντός των δομών και υλοποιεί την εξέλιξη της τοπογραφίας (επιφάνειας ή μετώπου απόθεσης), και γ) πρότυπο επιφανειακών διεργασιών (νανο-κλίμακα) που υπολογίζει τον τοπικό ρυθμό απόθεσης και περιγράφει την ανάπτυξη τραχύτητας στο εσωτερικό των δομών. Όσον αφορά τους αλγόριθμους σύζευξης, χρειάζεται να αναπτυχθεί πρωτόκολλο για τη “συνομιλία” του προτύπου στην κλίμακα των δομών τόσο με το πρότυπο στην αέρια φάση όσο με το πρότυπο επιφανειακών διεργασιών.

Το πρότυπο αέριας φάσης είναι ένα συνεχές πρότυπο που διατυπώνεται με διαφορετικές εξισώσεις μερικών παραγώγων. Στο επίπεδο των δομών με διαστάσεις μερικών μm έως και μερικών εκατοντάδων nm και στις συνθήκες χαμηλής πίεσης ο αριθμός Knudsen, Kn, (μέσα στις δομές) γίνεται πολύ μεγαλύτερος της μονάδας και η παραδοχή του συνεχούς μέσου δεν ισχύει. Έτσι στην κλίμακα των δομών το πρότυπο είναι βαλλιστικό και η μαθηματική διατύπωση είναι ένα σύστημα ολοκληρωτικών εξισώσεων. Στη νανο- επιφάνειας διακριτή: Το πρότυπο επιφανειακών διεργασιών είναι πρότυπο kinetic Monte Carlo (KMC). Έτσι, το υπολογιστικό πλαίσιο είναι υβριδικό τόσο στο επίπεδο των προτύπων (περιέχει πρότυπα σε χαμηλό και υψηλό Kn) όσο και στο επίπεδο της μαθηματικής διατύπωσης (περιέχει ντετερμινιστικό και στοχαστικό πρότυπο).

Ο στόχος είναι η διερεύνηση των μηχανισμών δημιουργίας τραχύτητας. Η αναγνώριση των αιτιών δημιουργίας τραχύτητας είναι το πρώτο βήμα για την ελαχιστοποίησή της πλησιάζοντας τις προδιαγραφές απόθεσης. Απαραίτητα “εργαλεία” στη μελέτη της τραχύτητας είναι τα μέτρα χαρακτηρισμού της. Θα



Σχήμα 6.4 (α) Αντιδραστήρας XAA (~ cm). (β) Συστοιχία από αυλάκια σε διατομή τμήματος του δισκίου όπου γίνεται η απόθεση (~mm). (γ) Μέτωπο (προφίλ) απόθεσης υμενίου σε αυλάκι (~μm). δ) Τραχύτητα σε επιφάνεια του υμενίου στο εσωτερικό του αυλακιού (~nm).

χρησιμοποιηθούν το πλάτος τραχύτητας, το μήκος συσχέτισης και ο εκθέτης τραχύτητας (Zhao et al. 2001). Όπως φαίνεται στο Σχ. 6.3, τραχύτητα αναπτύσσεται όχι μόνο στο εσωτερικό της δομής αλλά και στις επιφάνειες εκτός των δομών. Η τραχύτητα μπορεί να είναι διαφορετική στις επιφάνειες εντός σε σχέση με τις επιφάνειες εκτός των δομών. Επίσης, η τραχύτητα μπορεί να μεταβάλλεται τοπικά στο εσωτερικό της δομής. Για παράδειγμα, στο Σχ. 6.4 η τραχύτητα είναι μεγαλύτερη στη βάση της δομής από ότι στο πλάγιο τοίχωμα.

Η τοπική διαφοροποίηση της τραχύτητας στην κλίμακα των δομών καθιστά απαραίτητη τη “συνομιλία” της μικρο- με τη νανο-κλίμακα καθώς και τη σύζευξη των αντίστοιχων προτύπων. Διαφοροποίηση στην τραχύτητα μπορεί να έχουμε μεταξύ διαφορετικών συστοιχιών δομών [το σχηματικό μίας συστοιχίας φαίνεται στο Σχ. 6.4(β)] σε διαφορετικές περιοχές του δισκίου απόθεσης λόγω διαφοροποίησης των συγκεντρώσεων των συστατικών από περιοχή σε περιοχή. Αυτή η τοπική διαφοροποίηση της τραχύτητας στην κλίμακα του δισκίου καθιστά απαραίτητη τη συνομιλία όλων των κλιμάκων και τη σύζευξη των αντίστοιχων προτύπων.

Η διεργασία που θα μελετηθεί είναι η XAA μετάλλων: Al και Cu. Η XAA Al και Cu είναι αντικείμενο έρευνας της ομάδας του Dr. C. Vahlas (CIRIMAT/INP Toulouse) που θα συνεισφέρει με πειραματικά αποτελέσματα (βλ. Σχ. 6.3) για την αξιολόγηση των προτύπων και του υπολογιστικού πλαισίου. Η παράλληλη πειραματική προσπάθεια θα κατευθύνει και θα κατευθυνθεί από τους υπολογισμούς.

6.2.2.2 Από την ατομική στη μακρο-κλίμακα

Εξαιτίας, της ευρείας εφαρμογής τους, οι διεργασίες ΧΑΑ έχουν μελετηθεί σε πλήθος πειραματικών και υπολογιστικών εργασιών. Παρόλα αυτά, αν και σήμερα υπάρχουν υπολογιστικοί κώδικες και πειραματικές διεργασίες αφιερωμένες στη μελέτη διεργασιών ΧΑΑ εξακολουθεί να υπάρχει μία μεγάλη πρόκληση: *Πώς μπορεί να επιτευχθούν ταχείες παραγωγικές διεργασίες υμενίων χωρίς να θυσιάζεται η ποιότητα του προϊόντος;* Η απάντηση βρίσκεται στην κατάλληλη επιλογή του προδρόμου υλικού. Όμως, για την επιλογή του κατάλληλου προδρόμου η συμπεριφορά του πρέπει να είναι γνωστή και συγκεκριμένα: *Πώς αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του δισκίου, πώς η αλληλεπίδραση αυτή επηρεάζει τον μηχανισμό απόθεσης και τη μορφολογία του υμενίου και πώς συμπεριφέρεται στην αέρια φάση του αντιδραστήρα. Και αντίστροφα: Πώς οι λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα επηρεάζουν την απόθεση του υμενίου και πώς η μορφολογία του αναπτυσσόμενου υμενίου επηρεάζει την αλληλεπίδραση του προδρόμου με το δισκίο;* Τα παραπάνω φυσικά/χημικά φαινόμενα πραγματοποιούνται σε διαφορετικές χωρικές κλίμακες: Από την ατομική κλίμακα της επιφάνειας του δισκίου, στη νανο-μορφολογία του αναπτυσσόμενου υμενίου και τη μακρο-κλίμακα του αντιδραστήρα. Έτσι, για να μπορέσουμε να δώσουμε μία “σαφή” απάντηση στην πρόκληση, η προσομοίωση σε πολλαπλές χωρικές κλίμακες είναι αδιαμφισβήτητη για να μπορέσουμε να μελετήσουμε τα φυσικά/χημικά φαινόμενα σε όλες τις συνυπάρχουσες κλίμακες.

Η έρευνα προσανατολίζεται στην ανάπτυξη ενός υπολογιστικού προτύπου που θα «σαρώνει» όλες τις κλίμακες σε μία διεργασία ΧΑΑ. Στην ατομική κλίμακα το πρότυπο θα βασίζεται στην *Density Functional Theory* (DFT) για τον υπολογισμό των ενεργειών ενεργοποίησης των διεργασιών (ρόφηση, εκρόφηση, διάχυση) που θα τροφοδοτούν τον κώδικα της νανο-κλίμακας. Ο κώδικας της νανο-κλίμακας θα πραγματοποιεί υπολογισμούς kinetic Monte Carlo (KMC) και θα τροφοδοτεί στον κώδικα στη μακρο-κλίμακα - ο οποίος βασίζεται στο συνεχές πρότυπο που διατυπώνεται με διαφορικές εξισώσεις μερικών παραγώγων - τον ρυθμό απόθεσης. Αντίστροφα, ο κώδικας στη μακρο-κλίμακα θα τροφοδοτεί τον κώδικα της νανο- με τα μοριακά κλάσματα των χημικών συστατικών στο δισκίο ενώ ο κώδικας της νανο-κλίμακας θα παρέχει την κρυσταλλική δομή για την πραγματοποίηση των υπολογισμών με την DFT.

Απώτερος στόχος είναι η κατανόηση των μηχανισμών της σύζευξης των φαινομένων από την ατομική μέχρι τη μακρο-κλίμακα, η αποτελεσματική μελέτη διεργασιών ΧΑΑ από νέα, αγνώστων ιδιοτήτων, πρόδρομα υλικά και η πρόγνωση μηχανισμών απόθεσης. Σημαντική είναι η συνεισφορά πειραματικών μετρήσεων από την ομάδα του Dr. C. Vahlas, η οποία δραστηριοποιείται στη μελέτη νέων πρόδρομων υλικών για διεργασίες ΧΑΑ.

6.2.3 Επιτάχυνση υπολογισμών και παράλληλη επεξεργασία

Η έρευνα προσανατολίζεται στη αξιοποίηση της Andromeda, του υβριδικού υπολογιστή που διαθέτει η Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Σκοπός είναι η αξιοποίηση των υπολογιστικών δυνατοτήτων των GPUs που διαθέτει η Andromeda. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην πραγματοποίηση των υπολογισμών με τη μέθοδο KMC στις GPUs.

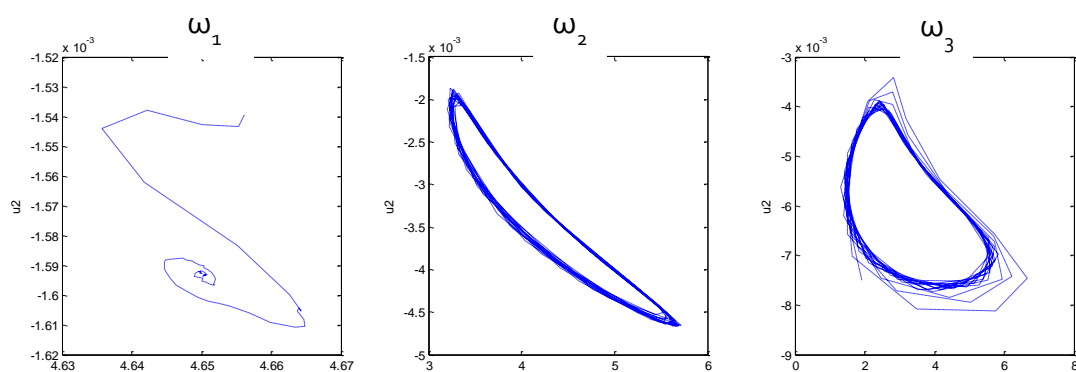
Κύριο μειονέκτημα στο πρότυπο KMC για την εφαρμογή του σε υπολογισμούς πολλαπλών κλιμάκων είναι το χρονικό βήμα της μεθόδου. Το χρονικό βήμα είναι μικρό ($\sim s$), σε σχέση με τις κλίμακες χρόνου της μακρο-κλίμακας ($\sim \text{min}$), όταν μελετώνται μεγάλες επιφάνειες, οι οποίες όμως είναι απαραίτητες για την εξάλειψη του στοχαστικού θορύβου. Για το αποτέλεσμα του Σχ. 3.3 και για 1.5 s πραγματικού χρόνου απόθεσης χρειάστηκαν ~ 2 h υπολογιστικού χρόνου σε ένα πλέγμα 60×60 . Για την επιτάχυνση των υπολογισμών και την αποτελεσματική προσομοίωση ρεαλιστικών χρόνων απόθεσης σε εύλογο υπολογιστικό χρόνο θα εφαρμοστεί η μέθοδος “ *τ -leap*” (Gillespie 2001, Vlachos 2008). Στην *τ -leap* επιλέγεται ένα χρονικό βήμα, τ , μεγαλύτερο αυτού του συμβατικού KMC, έτσι ώστε ο πληθυσμός του συστήματος κατά την πραγματοποίηση των πολλαπλών συμβάντων στο διάστημα τ να μεταβάλλεται ελαφρώς (Vlachos 2008). Για την προσομοίωση με μεγαλύτερα υπολογιστικά πλέγματα θα εφαρμοστεί το αδρομερές πρότυπο KMC (Chatterjee & Vlachos 2006), στο οποίο κάθε ενεργό σημείο του πλέγματος συνοδεύεται από ένα υποπλέγμα.

Η υλοποίηση των ανωτέρω θα πραγματοποιηθεί αποκλειστικά σε GPUs σύμφωνα με την εργασία των (Lifan et al. 2010). Συγκεκριμένα, αντί της πραγματοποίησης μίας διεργασίας σε κάθε κελί του πλέγματος σε κάθε χρονικό βήμα, όπως συμβαίνει σε συμβατικές KMC μεθόδους, η *τ -leap* επιτρέπει την πραγματοποίηση πολλαπλών και ταυτόχρονων διεργασιών σε πολλαπλά κελιά κατά το χρονικό διάστημα τ . Κάτω από αυτό το πρίσμα, η *τ -leap* μπορεί να

παραλληλοποιηθεί σύμφωνα με τη μέθοδο “αφέντη εργάτη” (*master-worker*). Ο αφέντης διανέμει τον χρόνο τ στους εργάτες οι οποίοι με της σειρά τους πραγματοποιούν μια σειρά υπολογισμών για τον υπολογισμό του νέου τους πληθυσμούς. Στέλνουν την πληροφορία πίσω στον αφέντη για να υπολογίσει τον νέο τ τον οποίο στέλνει στους εργάτες για να ανανεώσουν την αναγκαία πληροφορία για τους υπολογισμούς τους. Οι εργάτες υπολογίζουν έναν τοπικό τ και τον στέλνουν πίσω στον αφέντη για να ολοκληρωθεί ένα κύκλος διεργασιών με τον αφέντη να υπολογίζει το νέο τ της συνολικής διεργασίας. Η επικοινωνία μεταξύ του αφέντη και των εργατών είναι αρνητικός παράγοντας τόσο στην επιτάχυνση όσο και στην κλιμάκωση (*scalability*) του παράλληλου κώδικα σε συμβατικούς υπολογιστές μόνο με CPUs. Οι Lifan et al. (2010) έδειξαν ότι υλοποιώντας τη μέθοδο σε GPUs, με κάθε νήμα (*thread*) αποτελεσματικά να αναλαμβάνει τους υπολογισμούς σε ένα υποπλέγμα, επιταχύνει τον χρόνο εκτέλεσης του κώδικα αξιοποιώντας όχι μόνο τον μεγάλο αριθμό νημάτων που διαθέτουν οι GPUs αλλά και τα πολλαπλά είδη μνήμης τους (*global, shared, texture*).

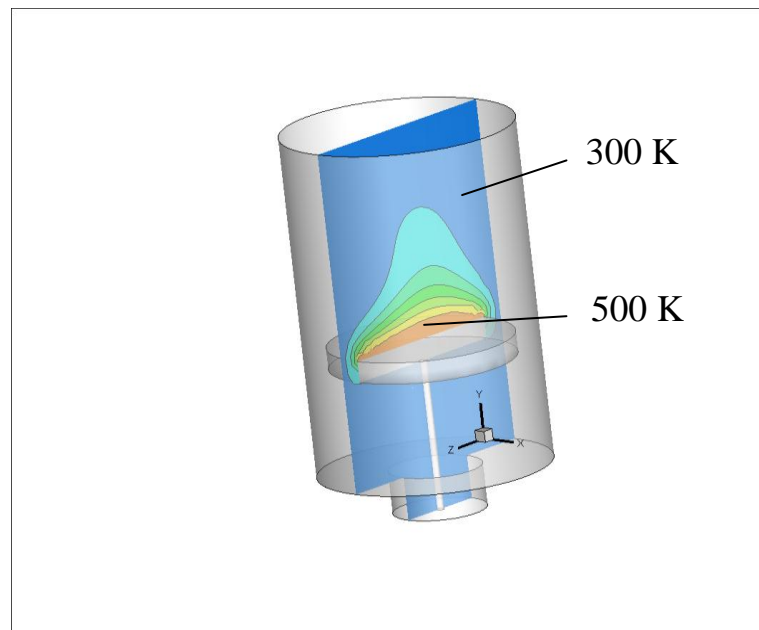
6.2.4 Συστημική ανάλυση

Στα πλαίσια πρόσφατης συνεργασίας με την OSRAM Opto Semiconductors GmbH (Osram 2012), η μέθοδος RPM/Fluent εφαρμόζεται σε πρόβλημα διεργασίας XAA με σκοπό τη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς με μεταβολή της γωνιακής ταχύτητας του δισκίου σε αντιδραστήρα XAA. Η μέθοδος εντοπίζει σημείο διακλάδωσης Hopf και βρίσκει μόνιμες και περιοδικές λύσεις. Πρώτα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ. 6.5.



Σχήμα 6.5 Διαγράμματα φάσεων για διαφορετικές γωνιακές ταχύτητες: ω_1 : Πριν το σημείο Hopf (μόνιμη κατάσταση), ω_2 και ω_3 : Μετά το σημείο Hopf (περιοδικές λύσεις).

Στην συνέχεια της έρευνάς με τη μέθοδο RPM/Fluent, μελετάται το «σπάσιμο» των συμμετρικών λύσεων σε έναν γεωμετρικά συμμετρικό αντιδραστήρα ΧΑΑ. Για την εύρεση των μη συμμετρικών λύσεων είναι απαραίτητοι 3D υπολογισμοί. Οι μη συμμετρικές λύσεις που υπολογίζονται (βλ. Σχ. 6.6) προέρχονται από τα φαινόμενα άνωσης που κυριαρχούν μέσα στον αντιδραστήρα. Σκοπός είναι η κατασκευή του διαγράμματος λύσεων.



Σχήμα 6.6 Μη συμμετρικές λύσεις. Φαίνονται οι ισοϋψείς της θερμοκρασίας με τη μέγιστη και ελάχιστη τιμή τους.

Παράρτημα Α

Περίληψη

Ορίζεται ο αριθμός Knudsen και υπολογίζεται στη μακρο- και μικρο-κλίμακα για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν στην εργασία.

A.1 Ορισμός του αριθμού Knudsen, Kn

Ο αριθμός Kn ορίζεται ως,

$$\text{Kn} = \frac{\lambda}{L} \quad (\text{A.1})$$

λ είναι το μήκος ελεύθερης διαδρομής των σωματιδίων και L χαρακτηριστική διάσταση του προβλήματος. Για ιδανικά αέρια το λ είναι (Bird 1994)

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (\text{A.2})$$

όπου d η διάμετρος των σωματιδίων και n η αριθμητική πυκνότητα που δίνεται από τη σχέση,

$$n = \frac{N_A}{M} \rho = \frac{R}{k_B M} \rho = \frac{P}{k_B T} \quad (\text{A.3})$$

ρ είναι η πυκνότητα, N_A ο αριθμός Avogadro, M το μοριακό βάρος, P η πίεση, T η θερμοκρασία και k_B η σταθερά του Boltzmann. Από την Εξ. (A.1) και (A.2) ο Kn για ιδανικά αέρια είναι,

$$\text{Kn} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 P L} \quad (\text{A.4})$$

Για τον υπολογισμό του Kn στη μακρο-κλίμακα επιλέγεται ο κατακόρυφος σωλήνας του αντιδραστήρα με διάμετρο $L = 0.2$ m (βλ. Σχ. 3.5) και για τη μικρο-κλίμακα $L = 1$ $\mu\text{m} = 10^{-6}$ m, το μήκος του στομίου της δομής. Οι τιμές του Kn για την περίπτωση ΧΑΑ W συγκεντρώνονται στον Πίνακα A.1 και για την περίπτωση ΧΑΑ Si στον Πίνακα A.2 και A.3. Για την περίπτωση του W χρησιμοποιήθηκε, $d_{\text{WF}_6} \approx 6$ \AA (η διάμετρος του WF₆, Saito et al. 2006) και για την περίπτωση του Si, $d_{\text{SiH}_4} \approx 3$ \AA (2 φορές το μήκος δεσμού του Si-H στο SiH₄, Doerkse et al. 1999).

Το μέγεθος του Kn ορίζει το πρότυπο που είναι αναγκαίο για να μελετηθεί ένα πεδίο ροής. Όταν ο Kn $\ll 1$ τότε το ρευστό μπορεί να θεωρηθεί συνεχές μέσο και η κίνησή του να περιγραφεί από τις εξισώσεις διατήρησης. Όταν Kn $\gg 1$ η υπόθεση του συνεχούς μέσου καταρρέει. Σε αυτή την περίπτωση οι συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι σπάνιες σε σύγκριση με την πρόσκρουση των σωματιδίων με τα τοιχώματα. Ροές τέτοιου είδους ονομάζονται άνευ συγκρούσεων (*collisionless*) ή

μοριακές (*free molecular*) και για την περιγραφή τους είναι αναγκαία μικροσκοπικά πρότυπα, όπως το βαλλιστικό.

Πίνακας A.1 Τιμές του Kn στη μακρο- και μικρο-κλίμακα για τις περιπτώσεις XAA WF₆.

P = 133 Pa.

	Θερμοκρασία δισκίου				
	473 K	573 K	673 K	773 K	850 K
Kn (μακρο-κλίμακα)	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$
Kn (μικρο-κλίμακα)	7.7	9.3	10.9	12.5	13.8

Πίνακας A.2 Τιμές του Kn στη μακρο- και μικρο-κλίμακα για τις περιπτώσεις XAA Si.

P = 133 Pa.

	Θερμοκρασία δισκίου			
	800 K	900 K	1000 K	1100 K
Kn (μακρο-κλίμακα)	10^{-3}	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
Kn (μικρο-κλίμακα)	207.8	233.7	259.7	285.7

Πίνακας A.3 Τιμές του Kn στη μακρο- και μικρο-κλίμακα για τις περιπτώσεις XAA Si.

P = 1033 Pa.

	Θερμοκρασία δισκίου			
	800 K	900 K	1000 K	1100 K
Kn (μακρο-κλίμακα)	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
Kn (μικρο-κλίμακα)	26.8	30.2	33.5	36.9

Παράρτημα Β

Περίληψη

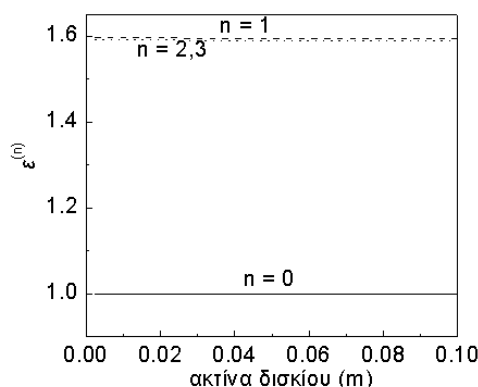
Εξετάζεται η σύγκλιση της επαναληπτικής διαδικασίας που παρουσιάστηκε στο Κεφ. 3 και αφορά στη διόρθωση του συντελεστή ενεργού κατανάλωσης, ϵ , για την σύζευξη της μακρο-κλίμακας αντιδραστήρα ΧΑΑ με προσχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία στην επιφάνεια του δισκίου.

B.1 Ευρωστία της επαναληπτικής μεθόδου

Η ανάλυση επικεντρώνεται στην περίπτωση απόθεσης W από WF_6 και για τις δύο παροχές στην είσοδο, βλ. Κεφ. 3/Εν. 3.4.3. Η περίπτωση όπου 1 sccm WF_6 εισάγεται στον αντιδραστήρα καλείται “περίπτωση A” και η περίπτωση όπου 100 sccm εισάγονται στον αντιδραστήρα “περίπτωση B”. Και στις δύο περιπτώσεις η έκφραση της κινητικής δίνεται από την Εξ. (3.15). Η προσχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία αποτελείται από αυλάκια με αρχικό πλάτος 1 μm και αρχικό βάθος 1.5 μm . Η πυκνότητα των δομών στην επιφάνεια του δισκίου είναι 4 αυλάκια ανά 32 μm .

Εξετάζεται η ευρωστία του επαναληπτικού σχήματος που χρησιμοποιείται για την σύζευξη της μακρο-κλίμακας αντιδραστήρα XAA με τη μικρο-κλίμακα προσχηματισμένης τοπογραφίας στο δισκίο. Η ανάλυση πραγματοποιείται για διαφορετικές αρχικές εκτιμήσεις του συντελεστή ενεργού δραστηρότητας, ε , και για διαφορετικές εκφράσεις κινητικής.

Υπολογισμοί πραγματοποιούνται για διαφορετικές αρχικές εκτιμήσεις του ε , $\varepsilon^{(0)}$. Στο Σχ. B.1 παρουσιάζονται οι τιμές του $\varepsilon^{(n)}$ για αρχική εκτίμηση $\varepsilon^{(0)} = 1$ κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου και για $t = 0$ s. Υπενθυμίζεται η $\varepsilon^{(0)} = 1$ αποτελεί και την συνήθη αρχική εκτίμηση για τη λύση και αντιστοιχεί στην περίπτωση χωρίς μικρο-τοπογραφία. Εξαιτίας της μικρο-τοπογραφίας, η διαθέσιμη για απόθεση επιφάνεια αυξάνεται, και σε αυτή τη χρονική στιγμή, που τα αυλάκια είναι άδεια, η επίδραση της μικρο-τοπογραφίας στο ε είναι η πιο έντονη. Κατά τη διάρκεια των υπολογισμών το $\varepsilon^{(n)}$ είναι πάντα μεγαλύτερο από το $\varepsilon^{(0)}$. Από φυσικής άποψης αυτό καθρεφτίζει την αυξημένη κατανάλωση των χημικών συστατικών στην επιφάνεια του δισκίου εξαιτίας της ύπαρξης της μικρο-τοπογραφίας. Η σύγκλιση επιτυγχάνεται σε

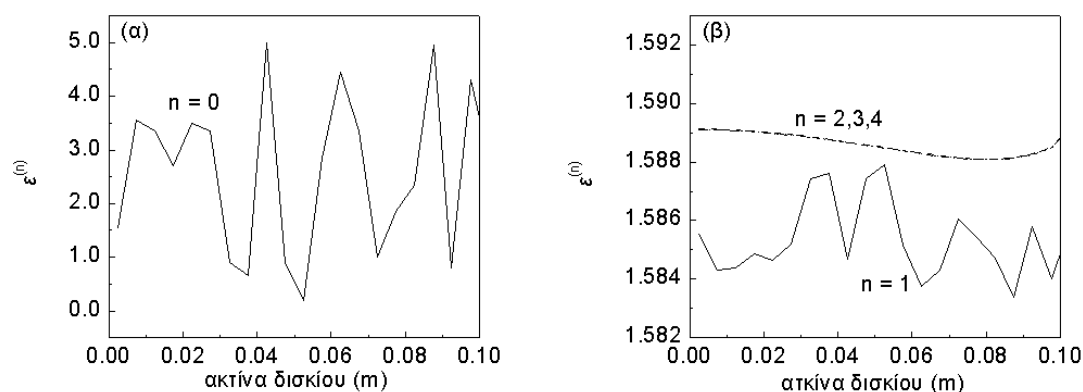


Σχήμα B.1 $\varepsilon^{(n)}$ κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου. Τα αποτελέσματα για $n = 2$ πρακτικά ταυτίζονται με τα αποτελέσματα για $n = 3$. Τα αποτελέσματα αφορούν την περίπτωση A και $t = 0$ s.

τρεις επαναλήψεις.

Για $t > 0$ s η αρχική εκτίμηση για τη λύση στο χρονικό βήμα $t_1 + \Delta t$ παρέχεται από το προηγούμενο χρονικό βήμα (t_1) και η σύγκλιση είναι ιδιαίτερα γρήγορη. Χαρακτηριστικό είναι ότι όταν αυλάκια γεμίσουν με υλικό, τότε η επαναληπτική διεργασία συγκλίνει σε μία επανάληψη, εφόσον η συνολική επιφάνεια τείνει σε αυτής της περίπτωσης χωρίς μικρο-τοπογραφία.

Επιπλέον υπολογισμοί πραγματοποιούνται έχοντας εισάγει “θόρυβο” στην αρχική υπόθεση για τη λύση (βλ. Σχ. Β.2). Η διαδικασία συγκλίνει σε 4 βήματα. Συμπληρωματικοί υπολογισμοί πραγματοποιούνται με το $\varepsilon^{(0)}$ να είναι “μακριά” από τη λύση, δηλαδή για τιμές τάξης 10^{-5} μέχρι και 200 κατά μήκος του δισκίου. Και σε αυτήν την περίπτωση η διαδικασία συγκλίνει σε λιγότερες από 5 επαναλήψεις.

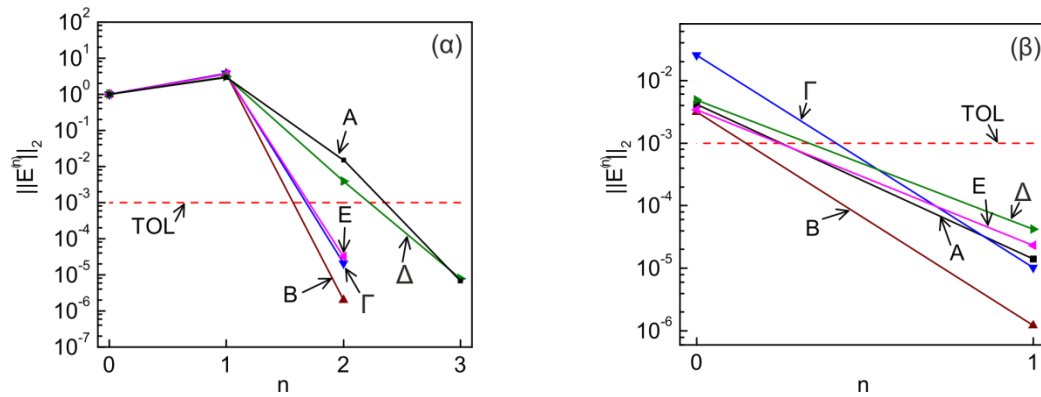


Σχήμα Β.2 (α) Αρχική εκτίμηση, $\varepsilon^{(0)}$, τυχαία επιλεγμένη μεταξύ των τιμών 0.1 και 5, κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου. (β) $\varepsilon^{(n)}$ κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου κατά τη διάρκεια των υπολογισμών μέχρι σύγκλιση. Τα αποτελέσματα για $n = 2, 3$ συνυπάρχουν με τα αποτελέσματα για $n = 4$. Τα αποτελέσματα αφορούν στην περίπτωση Α και $t = 0$ s.

Συνεχίζοντας τη διερεύνηση για τη σύγκλιση της επαναληπτικής διαδικασίας, επιλέγονται τυχαίες εκφράσεις για την έκφραση της κινητικής, της μορφής,

$$r^s = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P_{H_2}^x P_{WF_6}^y \quad (\text{B.1})$$

Η Εξ. (B.1) αποτελεί ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα των εκφράσεων κινητικής Arrhenius που συναντώνται στις διεργασίες ΧΑΑ. Υπολογιστικά πειράματα, περιπτώσεις Γ, Δ και Ε (βλ Πίνακα Β.1), πραγματοποιούνται για διαφορετικές τιμές των παραμέτρων x και y της Εξ. (B.1). Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στον



Σχήμα B.3 $\|E^{(n)}\|_2$ για τις περιπτώσεις A έως E για (α) το 1^ο χρονικό βήμα ($t = 0$ s) και (β) το 4^ο χρονικό βήμα.

Πίνακα B.1. Για όλα τα υπολογιστικά πειράματα, η διαδικασία συγκλίνει σε λιγότερες από 5 επαναλήψεις. Σε όλες τις περιπτώσεις ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων παρατηρείται για $t = 0$ s. Τέλος, υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, βάθος δομών και πυκνότητα δομών στο δισκίο. Σε όλες τις περιπτώσεις η επαναληπτική διαδικασία συνέκλινε σε λιγότερο από 7 επαναλήψεις.

Πίνακας B.1 Μέγιστος αριθμός επαναλήψεων, n , για τα υπολογιστικά πειράματα με την τροποποιημένη έκφραση κινητικής (βλ. Εξ. A.1). Οι παροχές των υπόλοιπων ειδών είναι όπως στις περιπτώσεις A και B.

Περίπτωση	Παροχή WF ₆ (sccm)	x	y	n
Γ	1	0.5	2	3
Δ	100	2	1	4
E	100	2	2	3

B.2 Τάξη της σύγκλισης

Στο Σχ. B.3 φαίνεται η σχετική Ευκλείδεια νόρμα, $\|E\|_2$, (βλ. Εξ. 3.11), συναρτήσει του n για το 1^ο και 4^ο χρονικό βήμα. Η διαδικασία συγκλίνει σε λιγότερο από 5 επαναλήψεις με την $\|E\|_2$ να είναι μικρότερη από $5.0 \cdot 10^{-5}$ σε όλες τις περιπτώσεις που μελετώνται. Η τάξη της σύγκλισης υπολογίζεται από την έκφραση,

$$p = \frac{\log(\|E^{(n)}\|_2)}{\log(\|E^{(n-1)}\|_2)} \quad (\text{B.2})$$

όπου το $\|E^{(n-1)}\|_2$ αντιστοιχεί στο βήμα ακριβώς πριν από τη σύγκλιση. Η p εξαρτάται από το πρόβλημα και η τιμή της κυμαίνεται από 2.12 έως 9.99, όπως φαίνεται και από

τα αποτελέσματα του Πίνακα Β.2. Επιπρόσθετοι υπολογισμοί για διαφορετικά χρονικά βήματα έδειξαν ότι η p είναι μεγαλύτερη από 1.9 σε όλες τις περιπτώσεις.

Πίνακας Β.2 Τιμές του p για τις περιπτώσεις Α έως Ε για $t = 0$ s.

Περίπτωση	Α	Β	Γ	Δ	Ε
p	2.83	9.99	9.97	2.12	9.74

Β.3 Συνέπεια του επαναληπτικού σχήματος

Το επαναληπτικό σχήμα ικανοποιεί τη συνθήκη συνέπειας.

Απόδειξη

Αναζητείται μία ρίζα της εξίσωσης,

$$h(\varepsilon) = r_{macro}^s(\varepsilon) - r_{micro}^s(\varepsilon) = 0$$

όπου $\varepsilon \in \mathbb{R}^+ - \{0\}$ και $h: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$. Στη σύγκλιση ισχύει $\varepsilon^{(n)} = \varepsilon^*$, οπότε από την Εξ. .10 του Κεφ. 3,

$$\varepsilon^* = \varepsilon^* \frac{r_{micro}^s(\varepsilon^*)}{r_{macro}^s(\varepsilon^*)} \Leftrightarrow 1 = \frac{r_{micro}^s(\varepsilon^*)}{r_{macro}^s(\varepsilon^*)} \Leftrightarrow r_{micro}^s(\varepsilon^*) - r_{macro}^s(\varepsilon^*) = 0 \Leftrightarrow h(\varepsilon^*) = 0$$

Β.4 Απόδειξη σύγκλισης για συγκεκριμένες περιπτώσεις

Η συνάρτηση F της επαναληπτικής διαδικασίας (βλ. Εξ. 3.10) είναι,

$$F(\varepsilon) = \varepsilon \frac{r_{eff,micro}^s(\varepsilon)}{r_{eff,macro}^s(\varepsilon)} \quad (\text{B.3})$$

Η συνάρτηση r_{macro}^s που περιγράφει τη χημική κινητική σε ένα συνοριακό κελί της μακρο-κλίμακας είναι,

$$r_{macro}^s = \varepsilon \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\bar{P}_1, \bar{P}_2, \dots, \bar{P}_N) = \varepsilon \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) g(\bar{\Gamma}_1, \bar{\Gamma}_2, \dots, \bar{\Gamma}_N) \quad (B.4)$$

όπου \bar{P}_i και $\bar{\Gamma}_i$ οι μερικές πιέσεις και οι ροές του χημικού συστατικού i σε ένα συνοριακό κελί του υπολογιστικού χωρίου της μακρο-κλίμακας, δηλαδή στην επιφάνεια \bar{A} (βλ. Σχ. 3.1). Η συνάρτηση g προέρχεται από τη συνάρτηση f σύμφωνα με την κινητική θεωρία των ιδανικών αερίων,

$$\bar{\Gamma}_i = \frac{u_i}{4k_B T} \bar{P}_i, \quad (B.5)$$

όπου u_i η θερμική ταχύτητα και k_B η σταθερά Boltzmann.

Η συνάρτηση r_{micro}^s , που εκφράζει τον μέσο ρυθμό απόθεσης στη συστοιχία των αυλακιών σε ένα συνοριακό κελί είναι,

$$r_{micro}^s = \frac{1}{A} \int_A k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) g[\Gamma_1(\mathbf{x}'), \Gamma_2(\mathbf{x}'), \dots, \Gamma_N(\mathbf{x}')] dA' \quad (B.6)$$

όπου A είναι η επιφάνεια των αυλακιών στο συνοριακό κελί. dA' είναι η επιφάνεια κατά μήκος του αναπτυσσόμενου προφίλ του υμενίου και \mathbf{x}' το διάνυσμα θέσης κατά μήκος του προφίλ αυτού.

Αντικαθιστώντας τις Εξ. (B.4) και (B.5) στην (B.3), η συνάρτηση F γίνεται

$$F = \frac{k_0}{\bar{A}} \frac{\int_A g[\Gamma_1(\mathbf{x}'), \Gamma_2(\mathbf{x}'), \dots, \Gamma_N(\mathbf{x}')] dA'}{g(\bar{\Gamma}_1, \bar{\Gamma}_2, \dots, \bar{\Gamma}_N)} \quad (B.7)$$

Η εξάρτηση των F , $\bar{\Gamma}_i$, and Γ_i από το ε στην Εξ. (B.7) δεν φαίνεται προκειμένου να αποφευχθεί η γραφή μακροσκελών εκφράσεων.

Εάν $\left|\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right| \leq 1$, τότε η μέθοδος σταθερού σημείου συγκλίνει. Η παράγωγος

$\left|\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right|$ υπολογίζεται σε τρεις περιπτώσεις: α) Πρώτης τάξης κινητική για την επιφανειακή αντίδραση, β) πολύ αργές επιφανειακές αντιδράσεις ή $S_i \rightarrow 0, \forall i$, και γ)

πολύ γρήγορες αντιδράσεις ή $S_i \rightarrow 1, \forall i$. S_i είναι ο συντελεστής προσκόλλησης του χημικού συστατικού i σε μία επιφάνεια, δηλαδή είναι το κλάσμα της προσπίπτουσας ροής που “κολλάει” στην επιφάνεια. Θα δείξουμε ότι η παράγωγος είναι 0 ή τείνει στο 0, δηλαδή ότι στις παραπάνω περιπτώσεις η σύγκλιση επιτυγχάνεται σε μία επανάληψη.

α) Πρώτης τάξης κινητική

Σε αυτή την περίπτωση

$$g[\Gamma_1(\mathbf{x}'), \Gamma_2(\mathbf{x}'), \dots, \Gamma_N(\mathbf{x}')] = \frac{4k_B T}{u_1} \Gamma_1(\mathbf{x}') \quad \text{και}$$

$$g(\bar{\Gamma}_1, \bar{\Gamma}_2, \dots, \bar{\Gamma}_N) = \frac{4k_B T}{u_1} \bar{\Gamma}_1$$

Η Εξ. (B.7) γίνεται

$$F = \frac{k_0}{A} \frac{\int_A \Gamma_1(\mathbf{x}') dA'}{\bar{\Gamma}_1} = \frac{k_0}{A} \int_A \hat{\Gamma}_1(\mathbf{x}') dA' \quad (\text{B.8})$$

και

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = \frac{k_0}{A} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\int_A \hat{\Gamma}_1(\mathbf{x}') dA' \right] = \frac{k_0}{A} \left[\int_A \frac{\partial \hat{\Gamma}_1(\mathbf{x}')}{\partial \varepsilon} dA' \right]. \quad (\text{B.9})$$

Η κανονικοποιημένη ροή $\hat{\Gamma}_1$ σε μία στοιχειώδη επιφάνεια στη θέση \mathbf{x} σε ένα αυλάκι υπολογίζεται από την ολοκληρωτική εξίσωση Fredholm δευτέρου είδους,

$$\hat{\Gamma}_1(\mathbf{x}) = \hat{\Gamma}_{direct,1}(\mathbf{x}) + \int_A (1 - S_1) Q_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \hat{\Gamma}_1(\mathbf{x}') dA' \quad (\text{B.10})$$

όπου $\hat{\Gamma}_{direct,1}(\mathbf{x})$ είναι η κανονικοποιημένη (ως προς τη $\bar{\Gamma}_1$) ροή, δηλαδή η ροή που φτάνει κατευθείαν από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα και εξαρτάται από τη γεωμετρία του αντιδραστήρα και τη διεύθυνση της ροής από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα. Το $Q_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ εξαρτάται από τη γεωμετρία του αυλακιού και τον

μηχανισμό επανεκπομπής του συστατικού i . Η Εξ. (B.10) ισχύει για όλες τις εκφράσεις κινητικής και όχι μόνο για πρώτης τάξης. Για πρώτης τάξης,

$$S_1 = \gamma_1 k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left(\frac{4k_B T}{u_1}\right) \quad (\text{B.11})$$

όπου γ_1 είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής του χημικού συστατικού 1.

Η Εξ. (B.10) γράφεται (Singh et al. 1992) για ισοτροπική κατανομή της προσπίπτουσας ροής και για μηχανισμό επανεκπομπής που βασίζεται στη διάχυση, δηλαδή στην περίπτωση μας,

$$\hat{\Gamma}_1(\mathbf{x}) = 1 - \int_A S_1 Q_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \hat{\Gamma}_1(\mathbf{x}') dA' \quad (\text{B.12})$$

Από την Εξ. (A.10)

$$\frac{\partial \hat{\Gamma}_1(\mathbf{x})}{\partial \varepsilon} = - \int_A Q_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [S_1 \hat{\Gamma}_1(\mathbf{x}')] dA'$$

ή καθώς το S_1 δεν εξαρτάται από το ε [βλ. Εξ. (B.11)],

$$\frac{\partial \hat{\Gamma}_1(\mathbf{x})}{\partial \varepsilon} = -S_1 \int_A Q_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \frac{\partial \hat{\Gamma}_1(\mathbf{x}')}{\partial \varepsilon} dA' \quad (\text{B.13})$$

οπότε

$$\frac{\partial \hat{\Gamma}_1(\mathbf{x})}{\partial \varepsilon} = 0 \text{ και } \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = 0 \text{ δηλαδή η επαναληπτική διαδικασία συγκλίνει.}$$

β) Πολύ αργές επιφανειακές αντιδράσεις, ή $S_i \rightarrow 0, \forall i$.

Από Εξ. (B.12),

$$\lim \Gamma_i(\mathbf{x}) = \bar{\Gamma}_i \text{ όταν } S_i \rightarrow 0, \quad (\text{B.14})$$

από Εξ. (B.7) και (B.14)

$$F = \frac{k_0}{A} \frac{\int_A g(\bar{\Gamma}_1, \bar{\Gamma}_2, \dots, \bar{\Gamma}_N) dA'}{g(\bar{\Gamma}_1, \bar{\Gamma}_2, \dots, \bar{\Gamma}_N)} = k_0 \frac{A}{A}. \text{ Άρα,}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(k_0 \frac{A}{A} \right) = 0$$

γ) Πολύ γρήγορες επιφανειακές αντιδράσεις, ή $S_i \rightarrow 1, \forall i$.

Εξετάζεται κινητική της μορφής

$$g(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_N) = \prod_{i=1}^N \frac{4k_B T}{u_i} \Gamma_i^{p_i} \quad (\text{B.15})$$

όπου p_i είναι η τάξη της αντίδρασης του χημικού συστατικού i . Από την Εξ. (B.10),

$$\lim \Gamma_i(\mathbf{x}) = \bar{\Gamma}_i \hat{\Gamma}_{direct,i}(\mathbf{x}), \text{ όταν } S_i \rightarrow 1 \quad (\text{B.16})$$

Όλα τα χημικά συστατικά που μετέχουν στην επιφανειακή αντίδραση ακολουθούν την ίδια κατανομή οπότε η Εξ. (B.15) γράφεται

$$\lim \Gamma_i(\mathbf{x}) = \bar{\Gamma}_i \hat{\Gamma}_{direct}(\mathbf{x}), \text{ όταν } S_i \rightarrow 1 \quad (\text{B.17})$$

Από τις Εξ. (B.7) και (B.17)

$$F = \frac{k_0}{A} \frac{\int_A [\hat{\Gamma}_{direct}(\mathbf{x}')]^{\sum_{m=1}^N p_m} g(\bar{\Gamma}_1, \bar{\Gamma}_2, \dots, \bar{\Gamma}_N) dA'}{g(\bar{\Gamma}_1, \bar{\Gamma}_2, \dots, \bar{\Gamma}_N)} \quad \text{ή}$$

$$F = \frac{k_0}{A} \int_A [\hat{\Gamma}_{direct}(\mathbf{x}')]^{\sum_{m=1}^N p_m} dA' \quad (\text{B.18})$$

Άρα,

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{k_0}{A} \int_A [\hat{\Gamma}_{direct}(\mathbf{x}')]^{\sum_{m=1}^N p_m} dA' \right) = \frac{k_0}{A} \int_A \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ [\hat{\Gamma}_{direct}(\mathbf{x}')]^{\sum_{m=1}^N p_m} \right\} dA' \quad (\text{B.19})$$

Καθώς το $\hat{\Gamma}_{direct}$ εξαρτάται μόνο από τη γεωμετρία και την κατεύθυνση της ροής των συστατικών, $\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ [\hat{\Gamma}_{direct}(\mathbf{x}')]^{\sum_{m=1}^N p_m} \right\} = 0$ και από την Εξ. (B.19) συνεπάγεται ότι

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = 0.$$

Βιβλιογραφία

- [Abraham-Shrauner 2001] Abraham-Shrauner, B. "Plasma etch profiles of passivated open-area trenches." *Journal of Vacuum Science & Technology B* **19**, 711 (2001)
- [Abraham-Shrauner & Chen 1996] Abraham-Shrauner, B. and W. J. Chen "Neutral shadowing in circular cylindrical trench holes." *Journal of Vacuum Science & Technology B* **14**, 3492 (1996)
- [Adalsteinsson & Sethian 1999] Adalsteinsson, D. and J. A. Sethian. "The fast construction of extension velocities in level set methods." *Journal of Computational Physics* **148**, 2 (1999)
- [Allgower & Georg 2003] Allgower E.L. and K. Georg. Introduction to numerical continuation methods. SIAM Classics in Applied Mathematics, 2003
- [Andromeda 2012] Andromeda, 2012: <http://febui.chemeng.ntua.gr/andromeda.htm>
- [Ansys 2012] Ansys v12.1, 2010: <http://www.ansys.com/>
- [Fluent Documentation 2009] Ansys/Fluent v12.1sp1. Documentation. ANSYS Inc., 2009
- [Athanaileas et al. 2010] Athanaileas, T. E., G. E. Athanasiadou, G. V. Tsoulos and D. I. Kaklamani. "Parallel radio-wave propagation modeling with image-based ray tracing techniques." *Parallel Computing* **36**, 679 (2010)
- [Atkins 1999] Atkins, P. W. Physical Chemistry, Oxford University Press, 1999
- [Barabasi & Stanley 1995] Barabasi, A. L. and H. E. Stanley. Fractal concepts in surface growth, Cambridge University Press, 1995
- [Barbato et al. 2007] Barbato, A., A. Fiorucci, M. Rondanini and C. Cavallotti "Multiscale investigation of the influence of surface morphology on thin film CVD." *Surface & Coatings Technology* **201**, 8884 (2007)
- [Battaile et al. 1998] Battaile, C. C., D. J. Srolovitz and J. E. Butler "Atomic-scale simulations of chemical vapor deposition on flat and vicinal diamond substrates." *Journal of Crystal Growth* **194**, 353 (1998)
- [Bernd 2004] Bernd, A. B. Markov Chain, Monte Carlo simulations and their statistical analysis, World Scientific Publishing, 2004
- [Bird 1994] Bird, G. A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows, Oxford University Press, 1994
- [Bird et al. 2002] Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot. Transport Phenomena, 2nd Edition. John Wiley and Sons, 2002

- [Bitzarakis et al. 1997] Bitzarakis, S., M. Papadrakakis and A. Kotsopoulos. "Parallel solution techniques in computational structural mechanics." *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **148**, 75 (1997)
- [Bloomfield & Cale 2004] Bloomfield, M. O. and T. S. Cale. "Formation and evolution of grain structures in thin films." *Microelectronic Engineering* **76**, 195 (2004)
- [Bloomfield et al. 2003] Bloomfield, M. O., D. F. Richards and T. S. Cale. "A computational framework for modelling grain-structure evolution in three dimensions." *Philosophical Magazine* **83**, 3549 (2003)
- [Bolstad and Keller 1986] Bolstad, J.H. and H.B. Keller "A multigrid continuation method for elliptic problems with folds." *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* **7**, 1081 (1986)
- [Braatz et al. 2006] Braatz, R. D., R. C. Alkire, E. Seebauer, E. Rusli, R. Gunawan, T. O. Drews, X. Li and Y. He. "Perspectives on the design and control of multiscale systems." *Journal of Process Control* **16**, 193 (2006)
- [Burrage & Erhel 1998] Burrage, K. and J. Erhel "On the performance of various adaptive preconditioned GMRES strategies." *Numerical linear algebra with applications* **5**, 101 (1998)
- [Cale et al. 2007] Cale, T. S., M. O. Bloomfield and M. K. Gobbert "Two deterministic approaches to topography evolution." *Surface & Coatings Technology* **201**, 8873 (2007)
- [Cale et al. 1991] Cale, T. S., T. H. Gandy and G. B. Raupp (1991) "A Fundamental Feature Scale-Model for Low-Pressure Deposition Processes." *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **9**, 524 (1991)
- [Cale & Mahadev 1996] Cale, T. S. and V. Mahadev. Feature scale transport and reaction during low pressure deposition processes. *Thin Films Vol. 22*. In: Modeling of film deposition for microelectronic applications. S. Rossnagel and A. Ulman. Eds., 1996
- [Cale et al. 1993] Cale, T. S., J. H. Park, T. H. Gandy, G. B. Raupp and M. K. Jain "Step coverage predictions using combined reactor scale and feature scale models for blanket Tungsten LPCVD." *Chemical Engineering Communications* **119**, 197 (1993)
- [Cavallotti et al. 2004] Cavallotti, C., A. Barbato and A. Veneroni "A combined three-dimensional kinetic Monte Carlo and quantum chemistry study of the CVD of Si on Si(100) surfaces." *Journal of Crystal Growth* **266**, 371, (2004)
- [Cavallotti et al. 2005a] Cavallotti, C., M. Di Stanislao, D. Moscatelli and A. Veneroni "Materials computation towards technological impact: The multiscale approach to thin films deposition." *Electrochimica Acta* **50**, 4566 (2005a)

- [Cavallotti et al. 2005b] Cavallotti, C., E. Pantano, A. Veneroni and M. Masi. "Multiscale simulation of silicon film growth." *Crystal Research and Technology* **40**, 958 (2005b)
- [Cecil et al. 2004] Cecil, T., J. Qian and S. Osher "Numerical methods for high dimensional Hamilton-Jacobi equations using radial basis functions." *Journal Of Computational Physics* **196**, 327 (2004)
- [Chaara & Cale 1992] Chaara, M. B. and T. S. Cale "Method to estimate local deposition conditions using film profiles in features." *Thin Solid Films* **220**, 19 (1992)
- [Chaix & Dollet (2001)] Chaix, G. and A. Dollet. Three dimensional Monte Carlo simulation of β -SiC deposition from the vapor phase. In: Fundamental gas-phase and surface chemistry of vapor-phase deposition II, M.T. Swihart, M.D. Allendorf, M. Meyyappan, Eds., Pennington, 2001
- [Chatterjee & Vlachos 2006] Chatterjee, A. and D. G. Vlachos. "Temporal acceleration of spatially distributed kinetic Monte Carlo simulations." *Journal of Computational Physics* **211**, 596 (2006)
- [Chatterjee & Vlachos 2007] Chatterjee, A. and D. G. Vlachos "An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods." *Journal of Computer-Aided Materials Design* **14**, 253 (2007)
- [Cheimarios et al. 2008] Cheimarios, N., A. N. Spyropoulos and A. G. Boudouvis. "Simulation of chemical vapor deposition processes on high-performance computational clusters." In *CD-ROM Proceedings of the 6th GRACM International Congress on Computational Mechanics*, Thessaloniki, Greece, 19-21 June 2008
- [Cheimarios et al. 2012a] Cheimarios, N., E. D. Koronaki and A. G. Boudouvis "Illuminating nonlinear dependence of film deposition rate in a CVD reactor on operating conditions." *Chemical Engineering Journal* **181–182**, 516 (2012)
- [Cheimarios et al. 2011a] Cheimarios, N., E. D. Koronaki and A. G. Boudouvis "Enabling commercial computational fluid dynamics codes to perform certain nonlinear analysis tasks." *Computers & Chemical Engineering* **35**, 2632 (2011)
- [Cheimarios et al. 2012b] Cheimarios, N., G. Kokkoris and A. G. Boudouvis "An efficient parallel iteration method for multiscale modeling of chemical vapor deposition processes." *Applied Numerical Mathematics*, in press (2012), doi:10.1016/j.apnum.2011.07.002
- [Cheimarios et al. 2010] Cheimarios, N., G. Kokkoris and A. G. Boudouvis "Multiscale modeling in chemical vapordeposition processes: Coupling reactor scale with feature scale computations. " *Chemical Engineering Science* **65**, 5018 (2010)

- [Cheimarios et al. 2011b] Cheimarios, N., S. Garnelis, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis "Linking the operating parameters of CVD reactors with filling conformality and surface nano-morphology." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **11**, 8132 (2011)
- [Choy 2003] Choy, K. L. "Chemical vapour deposition of coatings." *Progress in Materials Science* **48**, 57 (2003)
- [Cobham 2012] Cobham, 2012: <http://www.cobham.com/>
- [Coltrin et al. 1984] Coltrin, M. E., R. J. Kee and J. A. Miller "A mathematical-model of the coupled fluid-mechanics and chemical-kinetics in a chemical vapor-deposition reactor." *Journal of The Electrochemical Society* **131**, 425 (1984)
- [Comsol 2012] Comsol, 2012: <http://www.comsol.com/>
- [Coronell & Jensen 1994] Coronell, D. G. and K. F. Jensen. "Simulation of rarefied-gas transport and profile evolution in nonplanar substrate chemical-vapor-deposition." *Journal of the Electrochemical Society* **141**, 2545 (1994)
- [CUDA 2012] CUDA, Nvidia, 2012: http://www.nvidia.com/object/cuda_home_new.html
- [Deen 1998] Deen, W. M. Analysis of transport phenomena. Oxford University Press, 1998
- [Doerksena et al. 1999] Doerksena, R. J., A. J. Thakkara, T. Kogab, M. Hayashib "Geometries and multipole moments of AlH_4^- , SiH_4 , PH_3 , H_2S and HCl ." *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **488**, 217 (1999)
- [Dowd & Severance 1998] Dowd, K. and C. R. Severance. High Performance Computing. 2nd Edition, O' Reilly & Associates, Inc., 1998
- [Drews et al. 2005] Drews, T. O., S. Krishnan, J. C. Alameda, D. Gannon, R. D. Braatz and R. C. Alkire "Multiscale simulations of copper electrodeposition onto a resistive substrate." *IBM Journal of Research and Development* **49**, 49 (2005)
- [Drotar et al. 2000] Drotar, J. T., Y. P. Zhao, T. M. Lu and G. C. Wang. "Surface roughening in shadowing growth and etching in 2+1 dimensions." *Physical Review B* **62**, 2118 (2000)
- [Erhel et al. 1996] Erhel, J., K. Burrage and B. Pohl "Restarted GMRES preconditioned by deflation." *Journal of Computational and Applied Mathematics* **69**, 303 (1996)
- [Fotiadis 1990] Fotiadis, D. I. Two- and three- dimensional finite elements simulation of reacting flows in chemical vapor deposition of compound semiconductors, University of Minnesota, PhD Thesis, 1990

- [Fotiadis et al. 1990] Fotiadis, D.I., S. Kieda, K.F. Jensen "Transport phenomena in vertical reactors for metalorganic vapor phase epitaxy: I. Effects of heat transfer characteristics, reactor geometry, and operating pressure." *Journal of Crystal Growth* **102**, 441 (1990)
- [Frenkel & Smit 2002] Frenkel, D.I. and B. Smit. Understanding molecular simulation, Academic Press, 2002
- [Fu et al. 2008] Fu, K., Y. Fu, P. Han, Y. Zhang and R. Zhang "Kinetic Monte Carlo study of metal organic chemical vapor deposition growth dynamics of GaN thin film at microscopic level." *Journal of Applied Physics* **103**, 103524 (2008)
- [Gambit 2012] Gambit, Ansys Inc. 2006
- [Gear et al. 2002] Gear, C., I.G. Kevrekidis, C. Theodoropoulos "'Coarse' integration/bifurcation analysis via microscopic simulators: Micro- Galerkin methods." *Computers & Chemical Engineering* **26**, 941 (2002)
- [Gilks et al. 1996] Gilks, W. R., S. Richardson and D. J. Spiegelhalter. Markov Chain Monte Carlo in practice, Chapman & Hall, 1996
- [Gillespie 2001] Gillespie, D. T. "Approximate accelerated stochastic simulation of chemically reacting systems." *Journal of Chemical Physics* **115**, 1716 (2001)
- [Gilmer & Bennema 1972] Gilmer, G. H. and P. Bennema "Simulation of Crystal-Growth with Surface Diffusion." *Journal of Applied Physics* **43**, 1347 (1972)
- [Gobbert & Cale 2007] Gobbert, M. K. and T. S. Cale. "Modeling multiscale effects on transients during chemical vapour desposition." *Surface & Coatings Technology* **201**, 8830 (2007)
- [Gobbert et al. 1997] Gobbert, M. K., T. P. Merchant, L. J. Borucki and T. S. Cale. "A multiscale simulator for low pressure chemical vapor deposition." *Journal of The Electrochemical Society* **144**, 3945 (1997)
- [Golub & Van Loan 1989] Golub, G., C. Van Loan. Matrix Computations. The Johns Hopkins University Press, 1989
- [Grujicic & Lai 2000] Grujicic, M. and S. G. Lai "Multi-length scale modeling of CVD of diamond - Part I - A combined reactor-scale/atomic-scale analysis." *Journal of Materials Science* **35**, 5359 (2000)
- [Iaccarino 2001] Iaccarino, G. "Predictions of a Turbulent Separated Flow Using Commercial CFD Codes." *Journal of Fluids Engineering* **123**, 819 (2001)
- [Hamers et al. 1989] Hamers, R. J., U. K. Kohler, and J. E. Demuth, "Nucleation and growth of epiaxial Silicon on Si(001) and Si(111) surfaces by scanning tunneling microscopy." *Ultramicroscopy* **31**, 10 (1989)

- [Hasper et al. 1991] Hasper, A., J. Holleman, J. Middelhoek, C. R. Kleijn and C. J. Hoogendoorn "Modeling and optimization of the step coverage of Tungsten LPCVD in trenches and contact holes." *Journal of The Electrochemical Society* **138**, 1728 (1991)
- [Hitchman & Jensen 1993] Hitchman, M. L. and K. F. Jensen, Eds. Chemical Vapor Deposition -Principles and Applications, Academic Press, 1993
- [Hu & Yu 2010] Hu, G. and T. Yu "The multiscale simulation of metal organic chemical vapor deposition growth dynamics of GaInP thin film." *Science China Physics, Mechanics and Astronomy* **53**, 1481 (2010)
- [Jaouen et al. 2005] Jaouen, L., F. Roqueta, E. Scheid, H. Vergnes and B. Caussat. "Multiscale modelling of low-pressure CVD of Silicon based materials in deep submicronic trenches: a continuum feature scale model." *Fifteenth European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCV-15)*. Bochum, Germany, September 4 - 9, 2005
- [Jarausch & Mackens 1984] Jarausch, H. and W. Mackens. Numerical treatment of bifurcation problems by adaptive condensation. In: Numerical Methods for Bifurcation Problems. T. Küpper, H.D. Mittelmann, H. Weber, Eds., Basel: Birkhäuser, 1984
- [Jensen et al. 1987] Jensen K. F., D. I. Fotiadis, P. W. Lee, D. R. McKenna and H. K. Moffat "Gas phase chemistry and transport phenomena in MOCVD reactors." *Society of Photo-Optical Instrument Engineering* **796**, 178 (1987)
- [Jensen et al. 1998] Jensen, K. F., S. T. Rodgers and R. Venkataramani "Multiscale modeling of thin film growth." *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **3**, 562 (1998)
- [Kajikawa 2008] Kajikawa, Y. "Roughness evolution during chemical vapor deposition." *Materials Chemistry and Physics* **112**, 311 (2008)
- [Karniadakis & Kirby 2003] Karniadakis, G. E. and R. E Kirby II. Parallel Scientific Computing in C++ and MPI. Cambridge University Press, 2003
- [Keller 1997] Keller H.B. Numerical treatment of bifurcation problems by adaptive condensation. In: Applied Bifurcation Theory. P.H. Rabinowitz, Ed., Academic Press, 1977
- [Kinoshita et al. 2005] Kinoshita, S., S. Takagi, T. Kai, J. Shiozawa and K. Maki "Multiscale analysis of silicon low-pressure chemical vapor deposition." *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* **44**, 7855 (2005)
- [Kleijn 1991] Kleijn, C. R. "A mathematical-model of the hydrodynamics and gas-phase reactions in silicon LPCVD in a single-wafer reactor." *Journal of the Electrochemical Society* **138**, 2190 (1991)

- [Kleijn 2000] Kleijn, C.R. "Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition - a benchmark solution." *Thin Solid Films* **365**, 294 (2000)
- [Kleijn 2002] Kleijn, C.R. Numerical simulation of flow and chemistry in Chemical Vapor Deposition Processes. In: Chemical physics of thin film deposition processes for micro- and nanotechnologies. Y. Pauleau, Ed., Dordrecht: Kluwer, 2002
- [Kleijn et al. 1991] Kleijn, C. R., C. J. Hoogendoorn, A. Hasper, J. Holleman and J. Middelhoek "Transport phenomena in Tungsten LPCVD in a single-wafer reactor." *Journal of The Electrochemical Society* **138**, 509 (1991)
- [Kokkoris et al. 2006] Kokkoris, G., A. G. Boudouvis and E. Gogolides "Integrated framework for the flux calculation of neutral species inside trenches and holes during plasma etching." *Journal of Vacuum Science & Technology A* **24**, 2008 (2006)
- [Kokkoris et al. 2007] Kokkoris, G., V. Constantoudis, P. Angelikopoulos, G. Boulousis and E. Gogolides "Dual nanoscale roughness on plasma-etched Si surfaces: Role of etch inhibitors." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **76**, 193405 (2007)
- [Kokkoris et al. 2004] Kokkoris, G., A. Tserepi, A. G. Boudouvis and E. Gogolides "Simulation of SiO₂ and Si feature etching for microelectronics and microelectromechanical systems fabrication: A combined simulator coupling modules of surface etching, local flux calculation, and profile evolution." *Journal of Vacuum Science & Technology A* **22**, 1896 (2004)
- [Koronaki et al. 2003] Koronaki E. D., A. G. Boudouvis and I. G. Kevrekidis "Enabling stability analysis of tubular reactor models using PDE/PDAE integrators" *Computers & Chemical Engineering* **27**, 951 (2003)
- [MPSalsa 2012] MPSalsa, 2012: <http://www.cs.sandia.gov/CRF/MPSalsa/>
- [Lam & Vlachos 2001] Lam, R. and D. G. Vlachos "Multiscale model for epitaxial growth of films: Growth mode transition." *Physical Review B* **64**, 0354011 (2001)
- [Li et al. 2007] Li, X. H., T. O. Drews, E. Rusli, F. Xue, Y. He, R. Braatz and R. Alkire "Effect of additives on shape evolution during electrodeposition: I. Multiscale simulation with dynamically coupled kinetic Monte Carlo and moving-boundary finite-volume codes (vol 154, pg D230, 2007)." *Journal of the Electrochemical Society* **154**, S15 (2007)
- [Liao & Cale 1994] Liao, H. and T. S. Cale. "Low-Knudsen-number transport and deposition." *Journal of Vacuum Science & Technology A* **12**, 1020 (1994)

- [Lifan et al. 2010] Lifan, X., M. Taufer, S. Collins and D. G. Vlachos "Parallelization of tau-leap coarse-grained Monte Carlo simulations on GPUs.", *IEEE International Symposium on Parallel & Distributed Processing (IPDPS)* Atlanta, USA, 19-23 April 2010
- [Love 1999] Love, P. Bifurcations in Kolmogorov and Taylor-vortex flows. Caltech California. PhD Thesis, 1999
- [Lust 1994] Lust, K. Numerical bifurcation analysis of periodic solutions of partial differential equations. KU Leuven. PhD Thesis, 1994
- [Masi et al. 2000] Masi, M., V. Bertani, C. Cavallotti and S. Carra "Towards a multiscale approach to the growth of silicon films by chemical vapor deposition." *Materials Chemistry and Physics* **66**, 229 (2000).
- [Matlab 2012] Matlab, 2012: <http://www.mathworks.com/products/matlab/>
- [Mecano I&D 2012] Mecano I&D, 2012: <http://www.mecano-id.fr/?lang=en>
- [Merchant et al. 2000] Merchant, T. P., M. K. Gobbert, T. S. Cale and L. J. Borucki "Multiple scale integrated modeling of deposition processes." *Thin Solid Films* **365**, 368 (2000)
- [Moller et al. 2005] Moller, J, O. Runborg P. G. Kevrekidis, K. Lust and I. G. Kevrekidis Equation-free, effective computation for discrete systems: A time stepper based approach. *International Journal of Bifurcation and Chaos* **15**, 975 (2005)
- [MPI 2012] MPI, 2012: <http://www.mcs.anl.gov/research/projects/mpl/>
- [Murty & Okunbor 1999] Murty, R. and D. Okunbor "Efficient parallel algorithms for molecular dynamics simulations." *Parallel Computing* **25**, 217, (1999)
- [Nakano et al. 2001] Nakano, A., M. E. Bachlechner, R. K. Kalia, E. Lidorikis, P. Vashishta, G. Z. Voyiadjis, T. J. Campbell, S. Ogata and F. Shimojo "Multiscale simulation of nanosystems." *Computers in Science and Engeneering* **3**, 56 (2001)
- [Nvidia 2012] Nvidia, 2012: <http://www.nvidia.com/content/global/global.php>
- [Ohring 2002] Ohring, M. Material Science of Thin Films – Deposition & Structure. Academic Press, 2002
- [Osher & Fedkiw 2003] Osher, S. and R. P. Fedkiw. Level Set Methods and Dynamic Implicit Surfaces, Applied Mathematical Sciences, Volume 153. Springer, 2003
- [Osram 2012] Osram Opto Semiconductors GmbH, 2012: http://www.osramos.com/osram_os/EN/

- [Pashos et al. 2010] Pashos, G., E.D. Koronaki, A.N. Spyropoulos and A.G. Boudouvis "Accelerating an inexact Newton/GMRES scheme by subspace decomposition." *Applied Numerical Mathematics* **60**, 397(2010)
- [Pawlowski et al. 2001] Pawlowski, R. P., A. G. Salinger, L. A. Romero and J. N. Shadid "Computational design and analysis of MOVPE reactors." *Journal de Physique IV* **11**, 197 (2001)
- [Pegasus 2012] Pegasus, 2012: <http://febui.chemeng.ntua.gr/pegasus.htm>
- [Phietch 2012] Phietch, 2012: www.phietch.org
- [Phoenics 2012] Phoenics, 2012. <http://www.cham.co.uk/>
- [Plummer et al. 2000] Plummer, J., M. Deal and P. B. Griffin, Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice, and Modeling, Prentice Hall, 2000
- [Raimondeau & Vlachos 2000] Raimondeau, S. and D. G. Vlachos "Low-dimensional approximations of multiscale epitaxial growth models for microstructure control of materials." *Journal of Computational Physics* **160**, 564 (2000)
- [Rapaport 2004] Rapaport, C. D. The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge University Press, 2004
- [Raupp et al. 1990] Raupp, G.B., T.S. Cale, M.K. Jain, B. Rogers and D. Srinivas "Step coverage of tungsten silicide films deposited by low pressure dichlorosilane reduction of tungsten hexafluoride." *Thin Solid Films* **193-194**, 234 (1990).
- [Riakiotakis et al. 2011] Riakiotakis, I., F. M. Ciorba, T. Andronikos and G. Papakonstantinou "Distributed dynamic load balancing for pipelined computations on heterogeneous systems." *Parallel Computing* **37**, 1 (2011)
- [Rodgers & Jensen 1998] Rodgers, S. T. and K. F. Jensen "Multiscale modeling of chemical vapor deposition." *Journal of Applied Physics* **83**, 524 (1998)
- [Rost 2005] Rost, M. Continuum models for surface growth. Birkhauser Verlag, 2005
- [Saito et al. 2006] Saito, T., Y. Shimogaki, Y. Egashira, K. Sugawara, K. Takahiro, S. Nagata, S. Yamaguchi, H. Komiyama, "Kinetic study of chemical vapor deposition of WSi_x films from WF_6 and SiH_2Cl_2 : Determination of molecular size and reactivity of gas species", *Thin Solid Films* **513**, 36 (2006)
- [Salinger et al. 1999] Salinger, A. G., J. N. Shadid, S. A. Hutchinson, G. L. Hennigan, K. D. Devine and H. K. Moffat "Analysis of gallium arsenide deposition in a horizontal chemical vapor deposition reactor using massively parallel computations." *Journal of Crystal Growth* **203**, 516 (1999)

- [Satake & Graves 2003] Satake, K. and D. B. Graves "Silicon epitaxial growth on the Si(001)2x1 surface from silane using dynamic Monte Carlo simulations." *Journal of Chemical Physics* **118**, 6503 (2003)
- [Sell 2003] Sell, B., A. Sanger, G. Schulze-Icking, K. Pomplun and W. Krautschneider "Chemical vapor deposition of tungsten silicide (WSi_x) for high aspect ratio applications, *Thin Solid Films* **443**, 97 (2003).
- [Sematech 2007] Sematech "International technological roadmap for semiconductors - modeling and simulation." (2007)
- [Sethian 1999] Sethian, J. A. Level set methods and fast marching methods. Evolving interfaces in computational geometry, fluid mechanics, computer vision, and materials science, Cambridge University Press, 1999
- [Sethian & Adalsteinsson 1997] Sethian, J. A. and D. Adalsteinsson "An overview of level set methods for etching, deposition, and lithography development." *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* **10**, 167 (1997)
- [Shadid et al. 1997] Shadid, J., S. Hutchinson, G. Hennigan, H. Moffat, K. Devine and A. G. Salinger "Efficient parallel computation of unstructured finite element reacting flow solutions." *Parallel Computing* **23**, 1307 (1997)
- [Shroff & Keller 1993] Shroff, G.M. and H.B. Keller "Stabilization of unstable procedures: The recursive projection method. *SIAM Journal on Numerical Analysis* **30**, 1099 (1993)
- [Simon 1991] Simon, H. D. "Partitioning of unstructured problems for parallel processing." *Computing Systems in Engineering* **2**, 135 (1991)
- [Singh et al. 1992] Singh, V. K., E. S. G. Shaqfeh and J. P. McVittie "Simulation of profile evolution in Silicon reactive ion etching with reemission and surface-diffusion." *Journal of Vacuum Science and Technology B* **10**, 1091 (1992)
- [Smy et al. 2001] Smy, T., S. K. Dew and R. V. Joshi "Efficient modeling of thin film deposition for low sticking using a three-dimensional microstructural simulator." *Journal of Vacuum Science & Technology A* **19**, 251 (2001)
- [Srolovitz et al. 1997] Srolovitz, D. J., D. S. Dandy, J. E. Butler, C. C. Battaile and Paritosh "The integrated multiscale modeling of diamond chemical vapor deposition." *Journal of the Minerals Metals & Materials Society* **49**, 42 (1997)
- [Star-CD 2012] Star-CD, 2012: <http://www.cd-adapco.com/>
- [van Santen et al. 2001] van Santen, H., C. R. Kleijn and H. E. A. van den Akker "On multiple stability of mixed-convection flows in a chemical vapor deposition reactor." *International Journal of Heat And Mass Transfer* **44**, 659 (2001)

- [Versteeg & Malalasekera 2007] Versteeg, H. K. and W. Malalasekera. An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method. Pearson, 2007
- [Vlachos 1997] Vlachos, D. G. "Multiscale Integration Hybrid Algorithms for Homogeneous-Heterogeneous Reactors." *AICHE Journal* **43**, 3031 (1997)
- [Vlachos 2005] Vlachos, D. G. "A review of multiscale analysis: examples from systems biology, materials engineering, and other fluid -surface interacting systems." *Advances in Chemical Engineering* **1**, (2005)
- [Vlachos 2008] Vlachos, D. G. "Temporal coarse-graining of microscopic-lattice kinetic Monte Carlo simulations via tau leaping." *Physical Review E* **78**, 046713 (2008)
- [von Sosen 1994] von Sosen, H.I. Folds and bifurcations in the solutions of semi-explicit differential-algebraic equations. II. The recursive projection method applied to differential algebraic equations and incompressible fluid mechanics. Caltech, California. PhD Thesis, 1994
- [Voigt 2004] Voigt, A. Multiscale Modeling in Epitaxial Growth, Birkhauser Verlag, 2004
- [Vossen & Kern 1991] Vossen, J. L. and W. Kern, Eds. Thin Film Processes. Academic Press, 1991
- [Weile και Michielssen 1997] Weile, D. S. and E. Michielssen "Genetic algorithm optimization applied to electromagnetics: a review." *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **45**, 343 (1997)
- [Wilby et al. 1989] Wilby, M. R., S. Clarke, T. Kawamura, and D. D. Vvedensky "Anisotropic kinetics and bilayer epitaxial growth of Si(001)." *Physics Review B* **40**, 10617 (1989)
- [Wilkinson & Allen 2005] Wilkinson B. and M. Allen. Parallel Programming. Techniques and Applications Using Networked Workstations and Parallel Computers. 2nd Edition, Pearson, 2005
- [Xenidou et al. 2007] Xenidou, T. C., A. G. Boudouvis, N. C. Markatos, D. Samelior, F. Senocq, N. PrudHomme and C. Vahlas (2007). "An experimental and computational analysis of a MOCVD process for the growth of Al films using DMEAA." *Surface & Coatings Technology* **201**, 8868 (2007)
- [Xenidou et al. 2004] Xenidou, T. C., A. G. Boudouvis, D. M. Tsamakias and N. C. Markatos "An experimentally assisted computational analysis of tin oxide deposition in a cold-wall APCVD reactor." *Journal of The Electrochemical Society* **151**, C757 (2004)
- [Xenidou et al. 2010] Xenidou, T. C., N. Prud'homme, C. Vahlas, N. C. Markatos and A. G. Boudouvis "Reaction and Transport Interplay in Al MOCVD

Investigated Through Experiments and Computational Fluid Dynamic Analysis." *Journal of the Electrochemical Society* **157**, D633 (2010)

- [Zhao et al. 2001] Zhao, Y., G. C. Wang and T. M. Lu. Experimental methods in the physical sciences. Vol. 37. Characterization of amorphous and crystalline rough surface: Principles and applications, Academic Press, 2001
- [Zhao et al. 1999] Zhao, Y. P., J. T. Drotar, G. C. Wang and T. M. Lu "Roughening in plasma etch fronts of Si(100)." *Physical Review Letters* **82**, 4882 (1999)
- [Γαλλόπουλος 2007] Γαλλόπουλος, Ε., "Επιστημονικός υπολογισμός Ι", Τμήμα Μηχανικών Η/Υ και Πληροφορικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007
- [Σπυρόπουλος 2003] Σπυρόπουλος, Α. Ν. Υπολογισμοί μεγάλης κλίμακας με μεθόδους παράλληλης επεξεργασίας σε μη γραμμικά προβλήματα μαγνητο-ρευστομηχανικής", Ε.Μ.Π., Διαδακτορική Διατριβή, 2003
- [Κόκκορης 2005] Κόκκορης, Γ. Ολοκληρωμένη προσομοίωση εξέλιξης τοπογραφίας κατά την εγχάραξη μικρο- και νανο-δομών με πλάσμα. Ε.Μ.Π., Διαδακτορική Διατριβή, 2005
- [Κορωνάκη 2004] Κορωνάκη, Ε. Δ. Ανάπτυξη αποδοτικών μεθόδων παραμετρικού βηματισμού και ευστάθειας σε υπολογισμού μεγάλης κλίμακας. Ε.Μ.Π., Διαδακτορική Διατριβή, 2004
- [Παπαϊωάννου 1993] Παπαϊωάννου Α. Θ., «Μηχανική των ρευστών Ι», Εκδόσεις Αθανασόπουλος και Παπαδάμης, Αθήνα 1993.
- [Χειμαριός 2008] Χειμαριός, Ν. "Ανάλυση πρότυπων διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό με τον υπολογιστικό κώδικα Fluent σε συστοιχίες παράλληλης επεξεργασίας." Ε.Μ.Π., Μεταπτυχιακή Διατριβή, 2008