

Πειραματική και θεωρητική μελέτη της χημικής απόθεσης από ατμό χαλκού και αλουμινίου από αμιδικές πρόδρομες ενώσεις

Ιωάννης Γ. Αβιζιώτης

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ: Προσομοιώσεις πολλαπλών χωρικών κλιμάκων διεργασιών χημικής και φυσικής απόθεσης από ατμό.

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Ανδρέας Γ. Μπουντουβής, Καθηγητής Σχολής ΧΜ ΕΜΠ (επιβλέπων)

Ευαγγελία Παυλάτου, Αναπλ. Καθηγήτρια Σχολής ΧΜ ΕΜΠ

Dr. Constantin Vahlas, Research Director CIRIMAT/ ENSIACET, Toulouse, Γαλλία

Ημερομηνία Εναρξης: 23 Μαΐου 2012

ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διδακτορική διατριβή στοχεύει στην ανάπτυξη υπολογιστικών μεθόδων για την αποτελεσματική προσομοίωση των διεργασιών που πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρες χημικής και φυσικής απόθεσης από ατμό, με τη χρήση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων (*multiscale modeling*). Η έρευνα προσανατολίζεται στη διασύνδεση της φυσικής των διαφόρων κλιμάκων που υπεισέρχονται στις διεργασίες χημικής απόθεσης από ατμό, από τη μακρο-κλίμακα, τάξης δεκάδων cm, μέχρι τις μικρο- και νανο- κλίμακες, τάξης δεκάδων ή εκατοντάδων μm ή nm, αντίστοιχα. Στην πρώτη, η φυσική αποτυπώνεται σε πρότυπα του συνεχούς μέσου, δηλαδή, τυπικά, σε διαφορικές εξισώσεις με μερικές παραγώγους που επιλύονται με εμπορικό λογισμικό υπολογιστικής ρευστοδυναμικής. Στις δεύτερες, η υπόθεση του συνεχούς μέσου καταρρέει, και απαιτούνται “ασυνεχή” πρότυπα, όπως μοριακής δυναμικής ή στοχαστικά, συνήθως τύπου Monte Carlo ή μοντέλα αδρομερών υπολογισμών για την ελάττωση του υπολογιστικού κόστους.

Η ανάλυση συνοδεύεται από πειραματική διερεύνηση, σε συνεργασία με την ομάδα του Dr. C. Vahlas στο CIRIMAT/ENSIACET στην Toulouse.

Η πρόσφατη και τρέχουσα έρευνα αφορά σε απόθεση χαλκού. Πειράματα έγιναν στην Toulouse, σε αντιδραστήρα χημικής απόθεσης από ατμό για την απόθεση χαλκού (Cu) από ακεταμιδικό χαλκό ($[\text{Cu}(\text{amd})]_2$) και υδρογόνο (H_2) και έγιναν υπολογισμοί με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα. Σκοπός της μελέτης ήταν η

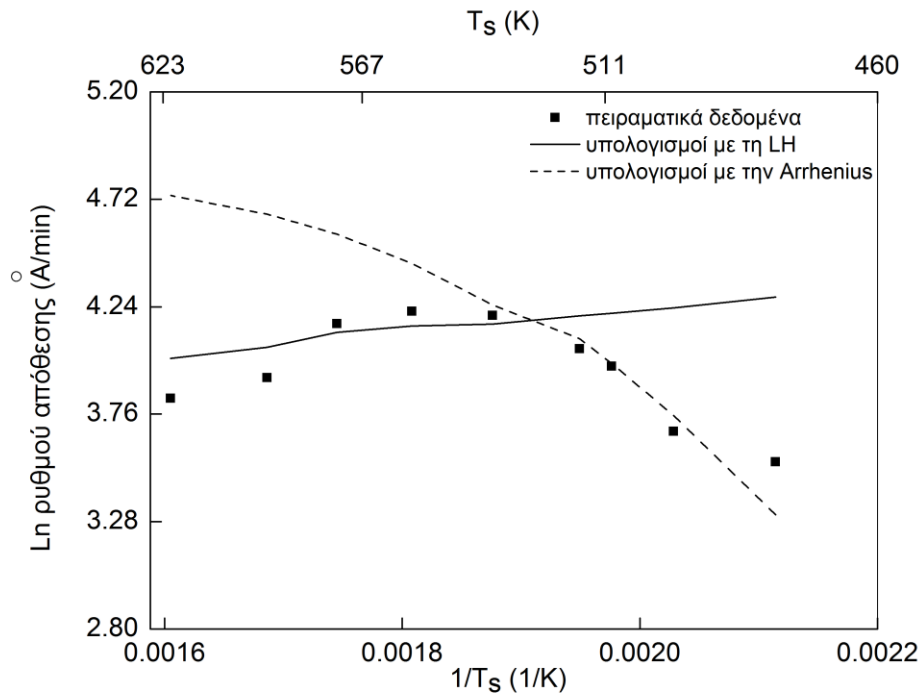
εξεύρεση ενός μοντέλου κινητικής για την απόθεση χαλκού. Για την προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων στην περιοχή όπου ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση, εφαρμόστηκε μια διαφορετική κινητική από την συνήθη Arrhenius, συγκεκριμένα η Langmuir-Hinshelwood (LH), κατάλληλα προσαρμοσμένη στις πειραματικές μετρήσεις.

Παράλληλα διεξάγονται πειράματα στον ίδιο αντιδραστήρα χημικής απόθεσης από ατμό, για την παραγωγή υμενίων αλουμινίου από την αμιδική ένωση διμεθυλαιθυλ-αμιδικό αλάνιο (DMEAA). Σκοπός και σε αυτή την περίπτωση είναι να γίνει μοντελοποίηση σε μακροσκοπικό επίπεδο χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα καθώς και παραμέτρους του μοντέλου απόθεσης που έχουν αναπτυχθεί σε προηγούμενες εργασίες.

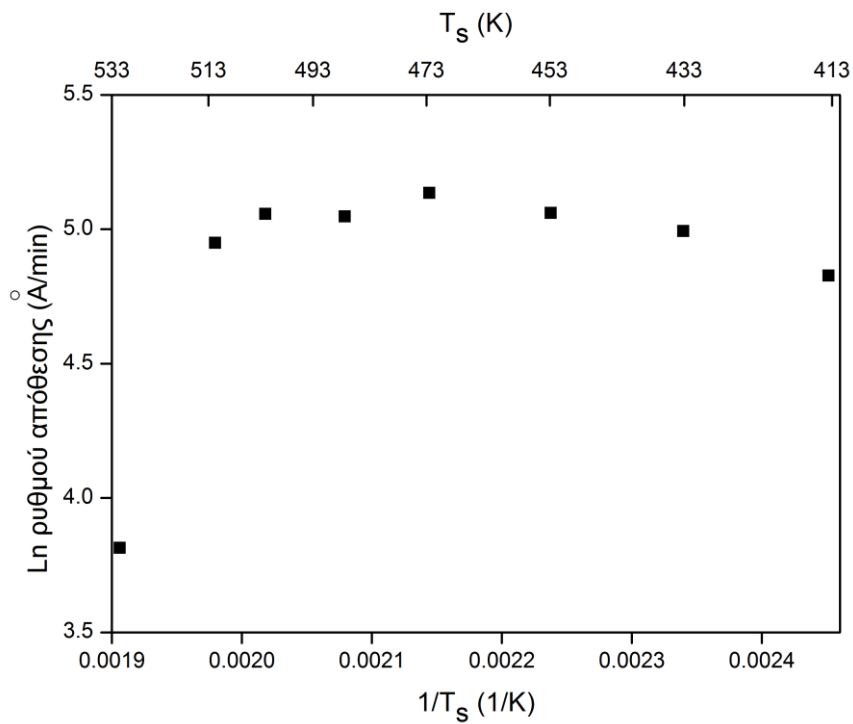
Οι μακροσκοπικές εξισώσεις της ορμής, της μάζας, της ενέργειας και των χημικών συστατικών επιλύονται και για τις δύο περιπτώσεις μέσω του υπολογιστικού κώδικα Fluent και υπολογίζονται οι κατανομές συγκέντρωσης, ταχύτητας, πίεσης και θερμοκρασίας, καθώς επίσης και ο ρυθμός απόθεσης, ο οποίος συγκρίνεται με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα για τον προσδιορισμό του ζητούμενου μοντέλου κινητικής της διεργασίας.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius της απόθεσης χαλκού (Σχ. 1), που εκφράζει το ρυθμό απόθεσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία απόθεσης (T_s , θερμοκρασία υποστρώματος απόθεσης). Στο διάγραμμα παρατηρούνται διακριτές περιοχές: στην 1^η, ο ρυθμός απόθεσης αυξάνεται με τη θερμοκρασία και ελέγχων μηχανισμός είναι η αντίδραση (reaction limited regime). Στη 2^η περιοχή, όπου ελέγχων μηχανισμός είναι η διάχυση, ο ρυθμός απόθεσης παραμένει περίπου σταθερός με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τελικά, στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών συμβαίνουν ανταγωνιστικά φαινόμενα που οδηγούν σε μείωση του ρυθμού απόθεσης. Στο σχήμα παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις, που συγκρίνονται με το υπολογιστικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για την προσομοίωση της διεργασίας.

Μετά την διεξαγωγή μιας πρώτης σειράς πειραμάτων, το διάγραμμα Arrhenius της απόθεσης αλουμινίου έχει τη μορφή του Σχήματος 2.



Σχήμα 1: Διάγραμμα Arrhenius της χημικής απόθεσης χαλκού από ατμό: πειράματα και υπολογισμοί.



Σχήμα 2: Πειραματικό διάγραμμα Arrhenius της χημικής απόθεσης αλουμινίου από ατμό.

Παράλληλα με τα παραπάνω, γίνεται ανάπτυξη των μοντέλων πολλαπλών χωρικών κλιμάκων. Καταρχήν χρησιμοποιείται ένα γνωστό πρόβλημα της βιβλιογραφίας, αυτό της απόθεσης πυριτίου, για το οποίο η ερευνητική ομάδα μας έχει αναπτύξει τους κατάλληλους αλγορίθμους.

Για την ελάττωση του υπολογιστικού κόστους που απαιτούν οι παραπάνω υπολογισμοί και κυρίως αυτοί που εκτελούνται σε επίπεδο μικρο-κλίμακας, ενδείκνυνται οι αδρομερείς υπολογισμοί, οι οποίοι εντάσσονται στην «ελεύθερη εξισώσεων» μεθοδολογία. Η μεθοδολογία αυτή αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε σε ένα γνωστό πρόβλημα της βιβλιογραφίας, από άλλη επιστημονική περιοχή, αυτό της συμπεριφοράς κυτταρικών πληθυσμών που φέρουν συγκεκριμένο ρυθμιστικό γενετικό δίκτυο. Απώτερος και υλοποιήσιμος σκοπός είναι η χρησιμοποίησή του στην ανάλυση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων σε διεργασίες χημικής απόθεσης από ατμό.

Οι παραπάνω υπολογισμοί τόσο στη μακρο- όσο και στη μικρο- κλίμακα πραγματοποιήθηκαν σε δύο υπολογιστικές συστοιχίες παράλληλης επεξεργασίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, με αποτέλεσμα τη σημαντική επιτάχυνσή τους.

Τα αποτελέσματα της πρόσφατης έρευνας στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής περιλαμβάνονται στις ακόλουθες εργασίες:

Πρακτικά Συνεδρίων

1. **I.G. Aviziotis**, L. Aloui, C. Vahlas and A. G. Boudouvis, “Experimental and computational investigation of the chemical vapor deposition of copper from a novel precursor”. Presented in the 7th *Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries (EMCC-7)*, Corfu, Greece, 27 April-1 May 2012.
2. **I.G. Αβιζιώτης**, Μ.Ε. Καβουσανάκης, Α.Γ. Μπουντουβής, “Αδρομερείς Υπολογισμοί Ισοζυγίων Κυτταρικών Πληθυσμών”, Πρακτικά (CD-ROM) του 9^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (9^ο ΠΕΣΧΜ-2013), Αθήνα, 23-25 Μαΐου 2013.
3. **I.G. Aviziotis**, N. Cheimarios, C. Vahlas, A.G. Boudouvis, “Experimental and computational investigation of chemical vapor deposition of Cu from Cu amidinate”, Presented in the *EUROCVD 19 Conference*, Varna, Bulgaria, 1-6 September 2013.

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά με κριτές

1. **I.G. Aviziotis**, N. Cheimarios, C. Vahlas, A.G. Boudouvis, “Experimental and computational investigation of chemical vapor deposition of Cu from Cu amidinate”, *Surface and Coatings Technology* 230, 273-278 (2013).
2. **I. G. Aviziotis**, M. E. Kavousanakis, I. Bitsanis, A. G. Boudouvis, “Coarse-grained analysis of stochastically simulated cell populations with a positive feedback genetic network architecture”, *Journal of Mathematical Biology*, Submitted for publication (2013).

Η έρευνα της διατριβής υποστηρίζεται από τον *Ειδικό Λογαριασμό Έρευνας του ΕΜΠ* με τη χορήγηση υποτροφίας στον Υποψήφιο Διδάκτορα. Σημειώνεται ότι η διδακτορική διατριβή πρόσφατα ενεγράφη και υποστηρίζεται από το *Πανεπιστήμιο Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT)*. Με βάση τη σχετική συμφωνία που υπεγράφη μεταξύ ΕΜΠ και INPT, το διδακτορικό δίπλωμα πρόκειται να *συν-απονεμηθεί από τα δύο Πανεπιστήμια*.