



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Υπολογιστική Ανάλυση της Χημικής Απόθεσης από Ατμό Υμενίων Οξειδίου του Κασσιτέρου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ
Γιαννικόπουλου Ιωάννη

Επιβλέπων καθηγητής
Ανδρέας Γ. Μπουντουβής

Αθήνα

2018

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ανδρέα Μπουντουβή, και αποτέλεσε το επιστέγασμα της πορείας μου ως προπτυχιακός φοιτητής στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Κατ' αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον Καθηγητή Ανδρέα Μπουντουβή για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας καθώς και για την υποστήριξη που μου παρείχε αυτός και η ερευνητική του ομάδα καθ' όλη τη διάρκεια ενασχόλησής μου με το θέμα. Η συμβολή του ήταν πολύτιμη, όχι μόνο στα στενά πλαίσια της ενασχόλησής μου με τη διπλωματική εργασία, αλλά γενικότερα για την πορεία μου ως φοιτητής.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Δρ. Γιάννη Αβιζιώτη, του οποίου η καθοδήγηση και βοήθεια ήταν απαραίτητα για την εκπόνηση της εργασίας. Από την πρώτη στιγμή ανάληψης του θέματος με ώθησε στην βαθύτερη κατανόηση του φυσικού προβλήματος και είχε καταλυτική επίδραση για τη μεταφορά του σε υπολογιστικό περιβάλλον.

Δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ στους υποψήφιους διδάκτορες Παύλο Γκίνη και Γιώργο Γάκη, οι οποίοι διέθεσαν σημαντικό προσωπικό χρόνο έτσι ώστε να ολοκληρωθεί αυτή η διπλωματική εργασία. Η συμβολή τους ήταν καθοριστικής σημασίας στην εξοκείωσή μου με το υπολογιστικό πρόγραμμα καθώς και στην προσπάθεια αντιμετώπισης των προβλημάτων που προέκυπταν.

Οι ευχαριστίες μου στα παραπάνω πρόσωπα δεν περιορίζονται στην ακαδημαϊκή υποστήριξη που μου παρείχαν αλλά επεκτείνονται και σε προσωπικό επίπεδο, αφού με το τέλος της διπλωματικής μου εργασίας, βρίσκω τον εαυτό μου σοφότερο και πιο συνειδητοποιημένο.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή Αντώνη Καραντώνη ο οποίος, παρότι δεν είχε άμεση συμβολή στην εκπόνηση της διπλωματικής, υπήρξε υποστηρικτικός σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Σημαντικό κομμάτι στην ολοκλήρωση των σπουδών μου οφείλεται στους φίλους μου, εντός και εκτός ΕΜΠ. Ο καθένας ξεχωριστά συνέβαλε με τον τρόπο του και τους ευχαριστώ όλους για την αλληλεπίδραση που είχαμε και με ώθησε να βελτιωθώ και να επιτύχω τους στόχους μου.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου, τον αδερφό μου αλλά και την ευρύτερη οικογένειά μου, γιατί ήταν πάντα δίπλα μου, ανεξαρτήτως συνθηκών και γνωρίζω ότι θα συνεχίσουν να είναι.

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες	2
Κατάλογος σχημάτων	5
Κατάλογος πινάκων	7
Κατάλογος εικόνων.....	8
Κατάλογος διαγραμμάτων.....	9
Περίληψη	10
Abstract.....	12
1. Εισαγωγή.....	14
1.1. Υπολογιστική Ρευστοδυναμική-Computational Fluid Dynamics (CFD)	14
1.2. Λεπτά υμένα	15
1.3. Φυσική Απόθεση από Ατμό (ΦΑΑ)-Physical Vapor Deposition (PVD).....	16
1.4. Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ)-Chemical Vapor Deposition (CVD)	16
1.5. Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της ΧΑΑ	17
1.6. Αρχή λειτουργίας ΧΑΑ.....	18
1.7. Εξοπλισμός για τη ΧΑΑ.....	19
1.8. Οξειδία μετάλλων	22
1.9. Οξείδιο του κασσιτέρου (SnO_2)	23
1.10. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας	24
2. Προσομοίωση της διεργασίας ΧΑΑ	25
2.1. Μαθηματική μοντελοποίηση διεργασίας ΧΑΑ.....	25
2.1.1. Μαθηματικό μοντέλο	25
2.1.2. Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων (Finite Volume Method)	33
2.2. Αντιδράσεις παραγωγής SnO_2	38
2.2.1. Αντιδράσεις με πρόδρομη ουσία το διχλωριούχο κασσίτερο (SnCl_2) ..	38
2.2.2. Αντιδράσεις με πρόδρομη ουσία τον τετραχλωριούχο κασσίτερο (SnCl_4)	39
2.2.3. Αντιδράσεις με πρόδρομη ουσία τον τετρα-μέθυλο κασσίτερο ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$)	40
3. Υπολογιστικό μέρος.....	41
3.1. Εισαγωγή.....	41
3.2. Προσομοίωση διεργασίας απόθεσης οξειδίου του κασσιτέρου σε οριζόντιο αντιδραστήρα.....	41
3.2.1. Χημικός αντιδραστήρας.....	41
3.2.2. Γεωμετρία υπολογιστικού μοντέλου.....	44
3.2.3. Υπολογιστικό πλέγμα.....	45

3.2.4.	Σύστημα παροχής αερίων	46
3.2.5.	Ροές εισόδου στον αντιδραστήρα.....	48
3.2.6.	Χημική αντίδραση.....	51
3.2.7.	Ιδιότητες συστατικών και μίγματος	51
3.2.8.	Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα προς μελέτη.....	52
3.3.	Προσομοίωση διεργασίας απόθεσης του οξειδίου του κασσιτέρου σε κατακόρυφο αντιδραστήρα	52
3.3.1.	Χημικός αντιδραστήρας.....	52
3.3.2.	Υπολογιστικό πλέγμα.....	53
3.3.3.	Σύστημα παροχής αερίων	53
3.3.4.	Ροές εισόδου στον αντιδραστήρα.....	54
3.3.5.	Χημικές αντιδράσεις και ιδιότητες μίγματος	55
3.3.6.	Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα προς μελέτη.....	55
3.4.	Διενέργεια υπολογισμών	56
4.	Αποτελέσματα	57
4.1.	Οριζόντιος αντιδραστήρας: Πειραματικές ροές.....	57
4.1.1.	Είδος ροής.....	57
4.1.2.	Θερμοκρασιακή κατανομή	58
4.1.3.	Κατανομή ταχύτητας	59
4.1.4.	Κατανομή μοριακών κλασμάτων αερίων.....	60
4.1.5.	Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂	65
4.2.	Οριζόντιος αντιδραστήρας: case study.....	71
4.2.1.	Είδος ροής.....	71
4.2.2.	Θερμοκρασιακή κατανομή	71
4.2.3.	Κατανομή ταχύτητας	72
4.2.4.	Κατανομή μοριακών κλασμάτων αερίων.....	73
4.2.5.	Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂	78
4.3.	Κατακόρυφος αντιδραστήρας	83
4.3.1.	Θερμοκρασιακή κατανομή	83
4.3.2.	Κατανομή ταχυτήτων ροής.....	84
4.3.3.	Ροϊκές γραμμές	85
4.3.4.	Κατανομή Μοριακών κλασμάτων αερίων.....	86
4.3.5.	Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂	91
5.	Συμπεράσματα-Προτάσεις.....	94
	Βιβλιογραφία	96

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1: Παράδειγμα εφαρμογής υπολογιστικής ρευστοδυναμικής: απεικόνιση ροϊκών γραμμών στο εσωτερικό αντλίας.	14
Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας χημικής απόθεσης από ατμό.	19
Σχήμα 3: Απεικόνιση λειτουργίας πηγής ατμών (bubbler) (Πελωριάδη, 2018).	20
Σχήμα 4: Παραδείγματα αντιδραστήρων θερμών και ψυχρών τοιχωμάτων.	21
Σχήμα 5: Σχηματική απεικόνιση διάφορων τύπων αντιδραστήρων χημικής απόθεσης από ατμό: (α) Αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό θερμών τοιχωμάτων μειωμένης πίεσης, (β) αντιδραστήρας ατμοσφαιρικής πίεσης, (γ) αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό υποβοηθούμενη από πλάσμα, (δ) αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό θερμών τοιχωμάτων υποβοηθούμενη από πλάσμα.	22
Σχήμα 6: Απεικόνιση κρυσταλλικής δομής οξειδίου του κασσιτέρου.	23
Σχήμα 7: Αναπαράσταση διακριτοποιημένης γεωμετρίας.	34
Σχήμα 8: Απεικόνιση δομημένου υπολογιστικού πλέγματος (Moukalled et al., 2016).	34
Σχήμα 9: Απεικόνιση μη δομημένου υπολογιστικού πλέγματος (Moukalled et al., 2016).	35
Σχήμα 10: Υπολογιστικό κελί τριών διαστάσεων.	36
Σχήμα 11: Λεπτομερώς σχεδιασμένη γεωμετρία αντιδραστήρα.	44
Σχήμα 12: Απλοποιημένος σχεδιασμός αντιδραστήρα.	44
Σχήμα 13: Παραγόμενο υπολογιστικό πλέγμα οριζόντιου αντιδραστήρα.	45
Σχήμα 14: Παραγόμενο υπολογιστικό πλέγμα στο φορέα και στα υποστρώματα. ...	45
Σχήμα 15: Εισαγωγή αερίων στον αντιδραστήρα.	48
Σχήμα 16: Διαστάσεις, γεωμετρικά χαρακτηριστικά και υπολογιστικό πλέγμα κατακόρυφου αντιδραστήρα (Aviziotis, 2016).	53
Σχήμα 17: Αριθμός Reynolds σε απόσταση 3cm από την είσοδο του αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 663K.	57
Σχήμα 18: Κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K (επιφάνεια παράλληλη στη ροή των αερίων στον αντιδραστήρα).	58
Σχήμα 19: Κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K (επιφάνεια σε απόσταση 20cm από την είσοδο του αντιδραστήρα).	59
Σχήμα 20: Κατανομή ταχύτητας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	60
Σχήμα 21: Κατανομή μοριακού κλάσματος SnCl ₄ στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	61
Σχήμα 22: Κατανομή μοριακού κλάσματος H ₂ O στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 723K.	62
Σχήμα 23: Κατανομή μοριακού κλάσματος N ₂ στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	63
Σχήμα 24: Κατανομή μοριακού κλάσματος O ₂ στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	64
Σχήμα 25: Κατανομή μοριακού κλάσματος HCl στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	65
Σχήμα 26: Απεικόνιση σημείων συλλογής δεδομένων για μελέτη μορφής και ρυθμού απόθεσης υμενίου.	66

Σχήμα 27: Κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K (επιφάνεια σε απόσταση 20cm από την είσοδο του αντιδραστήρα).....	71
Σχήμα 28: Κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K (επιφάνεια σε απόσταση 20cm από την είσοδο του αντιδραστήρα).....	72
Σχήμα 29: Κατανομή ταχύτητας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	73
Σχήμα 30: Κατανομή μοριακού κλάσματος SnCl_4 στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	74
Σχήμα 31: Κατανομή μοριακού κλάσματος H_2O στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	75
Σχήμα 32: Κατανομή μοριακού κλάσματος N_2 στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	76
Σχήμα 33: Κατανομή μοριακού κλάσματος O_2 στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	77
Σχήμα 34: Κατανομή μοριακού κλάσματος HCl στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.	78
Σχήμα 35: Κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.....	83
Σχήμα 36: Κατανομή ταχυτήτων στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.....	84
Σχήμα 37: Ροϊκές γραμμές στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.....	85
Σχήμα 38: Μοριακό κλάσμα SnCl_4 στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.	86
Σχήμα 39: Μοριακό κλάσμα H_2O στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.....	87
Σχήμα 40: Μοριακό κλάσμα N_2 για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.	88
Σχήμα 41: Μοριακό κλάσμα O_2 στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.....	89
Σχήμα 42: Μοριακό κλάσμα HCl στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.....	90

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Ιδιότητες οξειδίου του κασιτέρου (Batzill et al., 2005).	24
Πίνακας 2: Διαστάσεις αντιδραστήρα.	43
Πίνακας 3: Παροχές αερίων στον αντιδραστήρα.	47
Πίνακας 4: Πίνακας ιδιοτήτων συστατικών.	51
Πίνακας 5: Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα (πίεση λειτουργίας, θερμοκρασίες).	52
Πίνακας 6: Παροχές αερίων στον αντιδραστήρα.	54
Πίνακας 7: Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα (πίεση λειτουργίας, θερμοκρασίες).	55
Πίνακας 8: Τιμές αριθμού Reynolds για τις θερμοκρασίες του υποστρώματος.	58

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Οριζόντιος αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό.....	41
Εικόνα 2: Λεπτομέρειες στην είσοδο του χημικού αντιδραστήρα.	42
Εικόνα 3: Βάση από γραφίτη και λάμπες για θέρμανση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.....	43

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 603K.....	66
Διάγραμμα 2 Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 603K.....	67
Διάγραμμα 3: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 663K.....	68
Διάγραμμα 4: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 663K.....	68
Διάγραμμα 5: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 723K.....	69
Διάγραμμα 6: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 723K.....	69
Διάγραμμα 7: Υπολογισμένος ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας του φορέα για τις πειραματικές ροές και πειραματικά δεδομένα (Πελωριάδη, 2018).....	70
Διάγραμμα 8: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 603K.....	79
Διάγραμμα 9: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 603K.....	79
Διάγραμμα 10: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 663K.....	80
Διάγραμμα 11: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 663K.....	80
Διάγραμμα 12: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 723K.....	81
Διάγραμμα 13: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 723K.....	81
Διάγραμμα 14: Υπολογισμένος ενδεικτικός ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ του φορέα για τις πειραματικές και τις ροές του case study καθώς και τα πειραματικά δεδομένα (Πελωριάδη, 2018) συναρτήσει της θερμοκρασίας.	82
Διάγραμμα 15: Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για θερμοκρασία φορέα στους 543K.....	91
Διάγραμμα 16: Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.....	91
Διάγραμμα 17: Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για θερμοκρασία φορέα στους 663K.....	92
Διάγραμμα 18: Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO ₂ συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για θερμοκρασία φορέα στους 723K.....	92

Περίληψη

Η Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος απόθεσης λεπτών υμενίων για βιομηχανικούς, εμπορικούς και ερευνητικούς σκοπούς. Οι διεργασίες αυτές μπορούν να πραγματοποιηθούν σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας (πίεση, θερμοκρασία τοιχωμάτων αντιδραστήρα, θερμοκρασία υποστρωμάτων, παροχή), οι οποίες και έχουν επίδραση στο πάχος και τη μορφολογία των παραγόμενων υμενίων. Τα υμένια χρησιμοποιούνται σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς, με κύριες εφαρμογές στην μικρο-ηλεκτρονική, σε ενεργειακές εφαρμογές και σε επικαλύψεις επιφανειών. Οι ιδιότητες των υμενίων εξαρτώνται άμεσα από την εφαρμογή που προορίζονται, ωστόσο η ομοιομορφία είναι ένα χαρακτηριστικό που είναι επιθυμητό στις περισσότερες εφαρμογές.

Για τη μελέτη της ΧΑΑ είναι απαραίτητη η γνώση των φαινομένων μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα, των μηχανισμών των χημικών αντιδράσεων στο υπόστρωμα αλλά και να γίνουν κατανοητές οι επιπτώσεις του είδους της ροής και των συνθηκών λειτουργίας στην απόθεση των υμενίων. Με τη χρήση υπολογιστών, έχει γίνει δυνατή η προσομοίωση των διεργασιών αυτών με στόχο την πρόβλεψη του πάχους και της μορφής των παραγόμενων υμενίων. Η διαδικασία αυτή αποτελεί ένα εργαλείο που αποσκοπεί στη μείωση των πειραματικών μετρήσεων που είναι χρονοβόρες και, σε πολλές περιπτώσεις, κοστίζουν ακριβά. Η προσομοίωση των διεργασιών αυτών μπορούν να πραγματοποιηθούν με κώδικες υπολογιστικής ρευστοδυναμικής που είναι εμπορικά διαθέσιμοι.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υπολογιστική μελέτη της απόθεσης υμενίων οξειδίου του κασσιτέρου με τον εμπορικό κώδικα ρευστοδυναμικής ANSYS Fluent. Η μελέτη αυτή πραγματοποιείται σε δύο διαφορετικούς αντιδραστήρες ψυχρών τοιχωμάτων: έναν οριζόντιο ατμοσφαιρικής πίεσης και έναν κατακόρυφο. Η διπλωματική έχει ως στόχο την πρόβλεψη, κυρίως, της μορφής των παραγόμενων υμενίων και τη μεταβολή που παρουσιάζεται στη μορφή και στο ρυθμό απόθεσης σε διάφορες θερμοκρασίας του φορέα των υποστρωμάτων. Επιπλέον, μελετάται το είδος της ροής, η κατανομή των αερίων και η κατανομή της θερμοκρασίας στους αντιδραστήρες.

Αρχικά, πραγματοποιείται μια βιβλιογραφική μελέτη σχετικά με τη ΧΑΑ και την αποτιθέμενη ένωση. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στις εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της διεργασίας και αποτελούν το υπολογιστικό της μοντέλο. Παράλληλα, γίνεται βιβλιογραφική επισκόπηση των χημικών αντιδράσεων προς παραγωγή οξειδίου του κασσιτέρου. Το επόμενο βήμα είναι η ανάλυση του φυσικού προβλήματος και η εισαγωγή του σε υπολογιστικό περιβάλλον. Ακολουθούν τα αποτελέσματα της υπολογιστικής ανάλυσης τα οποία περιλαμβάνουν, εκτός από τη μορφή και έναν ενδεικτικό ρυθμό απόθεσης υμενίου του οξειδίου του κασσιτέρου, χαρακτηριστικά της ροής, θερμοκρασιακές κατανομές

στους αντιδραστήρες και κατανομή των μοριακών κλασμάτων στην περιοχή γύρω από τα υποστρώματα.

Τέλος, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν, καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Τα αποτελέσματα της υπολογιστικής μελέτης διαφοροποιούνται για τους δύο αντιδραστήρες. Στον οριζόντιο αντιδραστήρα, η αύξηση της θερμοκρασίας του φορέα των υποστρωμάτων οδηγεί σε σημαντική αύξηση του ρυθμού απόθεσης, αλλά όχι σε σημαντική μεταβολή της μορφής των παραγόμενων υμενίων. Αντίθετα, στον κατακόρυφο αντιδραστήρα, με την αύξηση της θερμοκρασίας του φορέα, δεν προκαλείται σημαντική μεταβολή στο ρυθμό απόθεσης και η μορφή των αποτιθέμενων υμενίων είναι πανομοιότυπη.

Λέξεις κλειδιά: Υπολογιστική ρευστοδυναμική, ANSYS Fluent, Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ), λεπτά υμένια, Οξείδιο του Κασσιτέρου (SnO_2), ρυθμός απόθεσης υμενίου

Abstract

“Computational Analysis of Tin Oxide Film Chemical Vapor Deposition”

Diploma thesis, by Giannikopoulos Ioannis

Chemical Vapor Deposition (CVD) is a widely used method of thin film deposition for industrial, commercial and research purposes. CVD processes can be carried out under various operating conditions (pressure, reactor wall temperatures, substrate temperatures, flow rate), which affect the thickness and morphology of the produced films. The films are used in several technological fields, with applications in micro-electronics, energy applications and surface coatings. The properties of the films depend on the targeted application, however, uniformity is a feature desired in most applications.

In order to study CVD it is necessary to have knowledge on the transport phenomena present in the reactor and the mechanisms of the chemical reactions on the substrates. Furthermore, it is important to understand the effects of the flow and the operating conditions on the deposition of the films. With the use of computers, it has become possible to simulate these processes in order to predict the thickness and shape of the produced films. These simulations are used as a tool designed to reduce experimental work that are time-consuming and, in many cases expensive. Such simulations can be performed in commercially available Computational Fluid Dynamics (CFD) software.

In this thesis, the deposition of tin oxide films was studied with the use of ANSYS Fluent CFD software. This study is carried out in two different cold-wall reactors: a horizontal atmospheric reactor and a vertical one. The goal of the thesis is to predict the shape of the produced films and the change of the shape and deposition rate at different heating temperatures of the substrates. Furthermore, the type of flow, the distribution of gases and the temperature profiles resulting from the heat transport from the heated substrates are studied.

Initially, a literature survey on CVD and the deposited compound is conducted. Next, the mathematical equations used to describe the process, which constitute its mathematical model, are described. Furthermore, a bibliographic overview of the chemical reactions capable of producing tin oxide is presented. The next step is the analysis of the actual problem and its computational implementation. After that, the results of the computational analysis, which include the shape and an indicative film deposition rate as well as flow characteristics, temperature profiles in the reactors and distribution of molecular fractions in the vicinity of the substrate holder, are presented. Finally, conclusions are drawn and proposals for future research are made.

The results of the computational study are differentiated between the two reactors. In the horizontal reactor, an increase in the substrate holder temperature results in a significant increase in deposition rate, but not an important change in the shape of the produced films. In contrast, in the vertical reactor, with an increase in the substrate holder temperature no significant change in deposition rate is induced and the shape of the deposited films is identical.

Keywords: Computational Fluid Dynamics (CFD), ANSYS Fluent, Chemical Vapor Deposition (CVD), thin films, Tin Oxide (SnO₂), film deposition rate

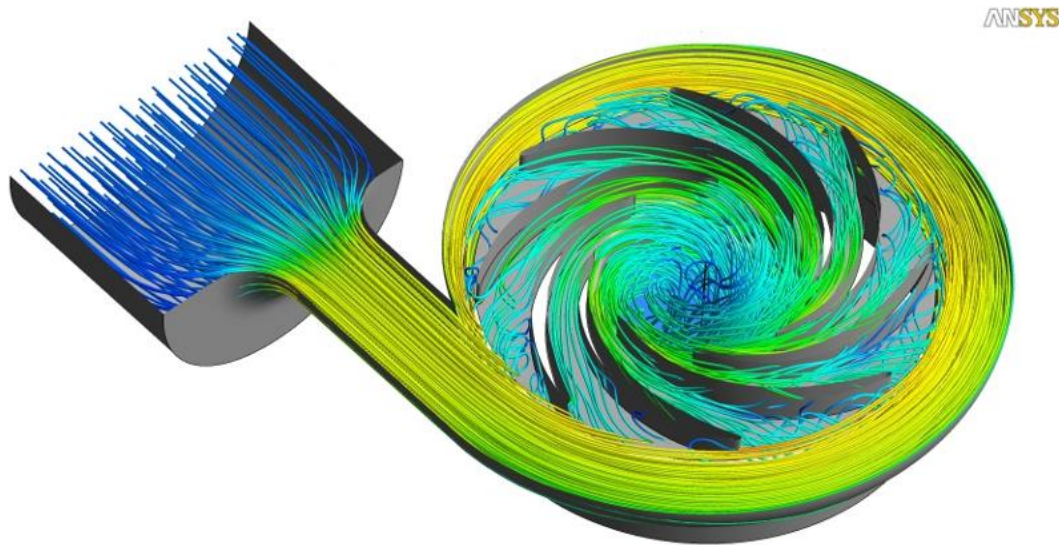
1. Εισαγωγή

1.1. Υπολογιστική Ρευστοδυναμική-Computational Fluid Dynamics (CFD)

Η υπολογιστική ρευστοδυναμική είναι ένας κλάδος της ρευστοδυναμικής που παρέχει ένα οικονομικά αποδοτικό μέσο προσομοίωσης πραγματικών ροών μέσω της αριθμητικής επίλυσης των διεπουσών εξισώσεων. Οι πειραματικές μέθοδοι παίζουν σημαντικό ρόλο στην επικύρωση και την εξερεύνηση των ορίων των διάφορων προσεγγίσεων των διεπουσών εξισώσεων. Οι κύριες εξισώσεις της ροής, όπως η εξίσωση Navier-Stokes και οι παραλλαγές της, είναι εξαιρετικά πολύπλοκες και δεν μπορούν να επιλυθούν αναλυτικά για τις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές.

Για τη χρήση των υπολογιστικών τεχνικών οι μερικές διαφορικές εξισώσεις μετατρέπονται σε συστήματα αλγεβρικών εξισώσεων που επιλύονται με τη χρήση υπολογιστών.

Ο κλάδος αυτός της ρευστοδυναμικής συμπληρώνει την πειραματική ρευστοδυναμική με την παροχή εναλλακτικών, δυνητικά φθηνότερων, μέσων συστημάτων ροής ρευστών. Επιπλέον, επιτρέπει τη μελέτη σε συνθήκες που δεν είναι δυνατές ή εξαιρετικά δύσκολες (βλ. Σχήμα 1) να επιτευχθούν πειραματικά ή δεν επιδέχονται αναλυτικών λύσεων (Sayma, 2009).



Σχήμα 1: Παράδειγμα εφαρμογής υπολογιστικής ρευστοδυναμικής: απεικόνιση ροϊκών γραμμών στο εσωτερικό αντλίας (ANSYS Website, 2018).

1.2. Λεπτά υμένια

Λεπτά υμένια είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση και την αύξηση της λειτουργικότητας μιας επιφάνειας ή ενός υποστρώματος. Χρησιμοποιούνται για την προστασία των επιφανειών από τη φθορά, για αύξηση της αντοχής σε διάβρωση και σε χημικές δράσεις, καθώς την παρεμπόδιση της διείσδυσης ενός αερίου. Σε πολλές περιπτώσεις, τα υμένια αυτά δεν επηρεάζουν τις βασικές ιδιότητες του κυρίως (bulk) υλικού. Μπορούν, ωστόσο, να μεταβάλλουν δραστικά οπτικές και θερμικές ιδιότητες, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά και να παρέχουν έναν ενισχυμένο βαθμό προστασίας της επιφάνειας. Τα λεπτά υμένια έχουν σαφή πλεονεκτήματα έναντι των κυρίως υλικών. Επειδή οι περισσότερες διεργασίες που χρησιμοποιούνται για απόθεση λεπτών υμενίων δεν είναι διεργασίες ισορροπίας, η σύνθεση των υμενίων αυτών δεν περιορίζονται από τα μεταλλουργικά διαγράμματα φάσης. Η σύνθεση της κρυσταλλικής φάσης μπορεί επίσης να διαφοροποιείται, σε κάποιο βαθμό, από τις συνθήκες απόθεσης. Πρακτικά, όλες οι ιδιότητες ενός λεπτού υμενίου εξαρτώνται και μπορούν να τροποποιηθούν από τη διεργασία απόθεσης. Μικροδομή, μορφολογία επιφάνειας, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ανήκουν στην κατηγορία αυτή. Ένα υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρκετές διαφορετικές εφαρμογές και τεχνολογίες και οι βέλτιστες ιδιότητες για κάθε εφαρμογή εξαρτώνται από τη διεργασία απόθεσης.

Η προετοιμασία του υποστρώματος παίζει σημαντικό ρόλο και η μορφολογία της επιφάνειας και η δομή του υποστρώματος μπορεί να επεξεργασθεί με διάθλαση, επεξεργασία πλάσματος, χημική εγχάραξη και θερμική επεξεργασία. Η τελική επιφάνεια επηρεάζει τις ιδιότητες, τη δομή, τη συνάφεια και την επιφανειακή υφή των λεπτών υμενίων.

Τα 3 βασικά βήματα για το σχηματισμό μιας επικάλυψης είναι τα εξής:

1. Σύνθεση ή σχηματισμός της ουσίας προς απόθεση
2. Μεταφορά από την πηγή στο υπόστρωμα
3. Εναπόθεση στο υπόστρωμα και ακολούθως ανάπτυξη υμενίου

Τα βήματα αυτά μπορούν να διαχωριστούν το ένα από το άλλο ή να γίνει υπέρθεση αυτών ανάλογα με τη διεργασία υπό εξέταση (Martin, 2009).

Η δημιουργία λεπτών υμενίων είναι μια διεργασία με πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία αλλά εμφανίζει και μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Μία από τις αποτελεσματικότερες και ευρύτερα διαδεδομένες μεθόδους είναι η απόθεση από ατμό. Οι διεργασίες απόθεσης από ατμό διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο που γίνεται η απόθεση. Όταν αυτή γίνεται χωρίς χημική αντίδραση πραγματοποιείται Φυσική Απόθεση από Ατμό (ΦΑΑ), ενώ όταν η απόθεση συμπεριλαμβάνει χημική αντίδραση πραγματοποιείται Χημική Απόθεση από Ατμό.

1.3. Φυσική Απόθεση από Ατμό (ΦΑΑ)-Physical Vapor Deposition (PVD)

Οι διεργασίες ΦΑΑ ενσωματώνουν ένα μεγάλο εύρος τεχνολογιών αέριας φάσης και είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή οποιασδήποτε διεργασίας από μια ποικιλία μεθόδων για την απόθεση λεπτών υμενίων μέσω της συμπύκνωσης μιας αεριοποιημένης μορφής του στερεού υλικού σε διάφορες επιφάνειες. Κατά τη ΦΑΑ το υλικό εκβάλλεται φυσικά σε μορφή ατόμου ή μορίου και ακολουθεί συμπύκνωση και δημιουργία πυρήνων (nucleation) στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το υλικό στην αέρια φάση μπορεί να αποτελείται από ιόντα ή πλάσμα.

Οι διεργασίες ΦΑΑ περιλαμβάνουν:

- Θερμική εξάτμιση (thermal evaporation)
- Εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation)
- Θρυμματισμός (sputtering)
- Απόθεση καθοδικού τόξου (cathodic arc deposition)
- Επιμετάλλωση με ιόντα (ion plating)
- Απόθεση με παλμικό laser (pulsed laser deposition) (Martin, 2009)

1.4. Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ)-Chemical Vapor Deposition (CVD)

Η ΧΑΑ είναι μια διεργασία σύνθεσης κατά την οποία τα χημικά συστατικά, που ονομάζονται πρόδρομες ουσίες, αντιδρούν σε αέρια φάση κοντά ή στην επιφάνεια ενός θερμαινόμενου υποστρώματος προς σχηματισμό ενός στερεού υμενίου. Η ΧΑΑ απαιτεί γνώση διαφορετικών επιστημονικών κλάδων όπως θερμοδυναμική, φυσική πλάσματος, δυναμική ρευστών και χημεία.

Η επιλογή της πρόδρομης ουσίας είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό στάδιο στο σχεδιασμό, αφού τα χαρακτηριστικά και οι απαιτούμενες ιδιότητες των λεπτών υμενίων που σχηματίζονται στο υπόστρωμα είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με τα χαρακτηριστικά της πρόδρομης ουσίας.

Η επιλογή μιας πρόδρομης ουσίας εξαρτάται από την εκάστοτε διεργασία αλλά είναι απαραίτητο να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις:

- Υψηλή καθαρότητα.
- Επαρκής χημική σταθερότητα για την αποφυγή αποσύνθεσης κατά την αποθήκευση.
- Αυξημένη τάση ατμών σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (θερμοκρασίες δωματίου για υγρές πρόδρομες ουσίες, όχι πάνω από 100 °C για στερεές πρόδρομες ενώσεις) για την πλήρη και εύκολη μεταφορά των ατμών της στο θάλαμο του αντιδραστήρα.

- Επαρκώς υψηλή θερμοκρασία αποσύνθεσης για την αποφυγή όσο το δυνατόν την πρόωρη αντίδραση κατά τη μεταφορά από το δοχείο αποθήκευσης στον όγκο του αντιδραστήρα, αλλά αρκετά χαμηλή έτσι ώστε να είναι δυνατό να αντιδράσει πάνω από το θερμαινόμενο υπόστρωμα.
- Καθαρή αποσύνθεση με πτητικά παραπροϊόντα, αποφεύγοντας τη μόλυνση των προϊόντων με άλλα άτομα όπως οξυγόνο, άνθρακα, φθόριο ή άζωτο.
- Έλλειψη κινδύνων από τη χρήση τους, όπως τοξικότητα, αυτανάφλεξη ή εκρηκτικότητα.
- Προσιτό κόστος και διαθεσιμότητα στην αγορά (Aviziotis, 2016)

Η ΧΑΑ είναι μια ευέλικτη διεργασία κατάλληλη για την παραγωγή επικαλύψεων, πουδρών (powders), ινών αλλά και στοιχεία ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (monolithic components).

Με τη μεταβολή των πειραματικών συνθηκών, όπως η θερμοκρασία του υποστρώματος, το υλικό του υποστρώματος και τη σύνθεση του μίγματος αερίου προς αντίδραση, τη συνολική παροχή αλλά και άλλους παράγοντες, είναι δυνατό να παραχθούν υλικά με μεγάλο εύρος φυσικών, μορφολογικών και χημικών ιδιοτήτων.

Σε πολλές περιπτώσεις, η ΧΑΑ ανταγωνίζεται τη ΦΑΑ, αλλά χρησιμοποιούνται και συνδυαστικά (Pierson, 1999).

1.5. Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της ΧΑΑ

Η ΧΑΑ έχει σημαντικά πλεονεκτήματα που την καθιστούν ως την επιλεγόμενη μέθοδο σε πολλές περιπτώσεις. Αυτά συνοψίζονται ως εξής:

- Δεν περιορίζονται σε επιφανειακή απόθεση, που είναι ένα γενικό χαρακτηριστικό των διεργασιών ΦΑΑ. Αντίθετα, η ΧΑΑ μπορεί να σχηματίσει ικανοποιητικές επικαλύψεις οπών, απότομων εσοχών και άλλων δύσκολων τρισδιάστατων διαμορφώσεων με σχετική ευκολία.
- Έχει υψηλό ρυθμό απόθεσης και υμένα με μεγάλο πάχος μπορούν να δημιουργηθούν εύκολα (σε ορισμένες περιπτώσεις έως και εκατοστά σε πάχος). Επιπλέον, η διεργασία είναι ανταγωνιστική και, σε ορισμένες περιπτώσεις, πιο οικονομική από τις διεργασίες ΦΑΑ.
- Ο εξοπλισμός για τις διεργασίες ΧΑΑ δεν απαιτεί, συνήθως, υπερυψηλό κενό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές παραλλαγές διεργασιών απόθεσης. Η προσαρμοστικότητα του είναι τέτοια που επιτρέπει τη χρήση του ίδιου εξοπλισμού για αρκετά διαφορετικά υλικά.

Ωστόσο, η μέθοδος της ΧΑΑ δεν είναι πανάκεια. Όπως όλες οι μέθοδοι που δημιουργούν επικαλύψεις, έχει και αυτή ορισμένα μειονεκτήματα:

- Σε θερμοκρασίες όπου η μέθοδος ενίοτε χρησιμοποιείται, δηλαδή πάνω από τους 600 °C, πολλά υποστρώματα δεν είναι θερμικά σταθερά.

- Οι πρόδρομες ενώσεις έχουν υψηλή τάση ατμών και σε πολλές περιπτώσεις καθίστανται επικίνδυνες και συχνά τοξικές.
- Τα παραπροϊόντα των αντιδράσεων αυτών είναι συχνά τοξικά και διαβρωτικά και πρέπει να εξουδετερωθούν, κάτι το οποίο μπορεί να είναι ιδιαίτερα δαπανηρό.

Ορισμένα από τα μειονεκτήματα της μεθόδου έχουν εξαλειφθεί με την ανάπτυξη νέων μεθόδων, όπως την ανάπτυξη της μεθόδου ΧΑΑ σε περιβάλλον πλάσματος ή οργανομεταλλικών ΧΑΑ που αντισταθμίζουν εν μέρει το ζήτημα της θερμοκρασίας (Pierson, 1999).

1.6. Αρχή λειτουργίας ΧΑΑ

Ένα αδρανές αέριο, που ονομάζεται φέρον αέριο (μπορεί να είναι και περισσότερα από ένα), εισέρχεται στον αντιδραστήρα μαζί με την πρόδρομη ουσία και επιπλέον αντιδραστήρια. Η πρόδρομη ουσία βρίσκεται συνήθως σε μικρές ποσότητες. Η χρήση των αδρανών αερίων είναι απαραίτητη για την μεταφορά των συστατικών σε ολόκληρο τον όγκο του αντιδραστήρα. Πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα, οι πρόδρομες ουσίες μπορεί να βρίσκονται σε υγρή ή στερεή φάση και, επομένως, εξατμίζονται για να βρεθούν σε αέρια φάση.

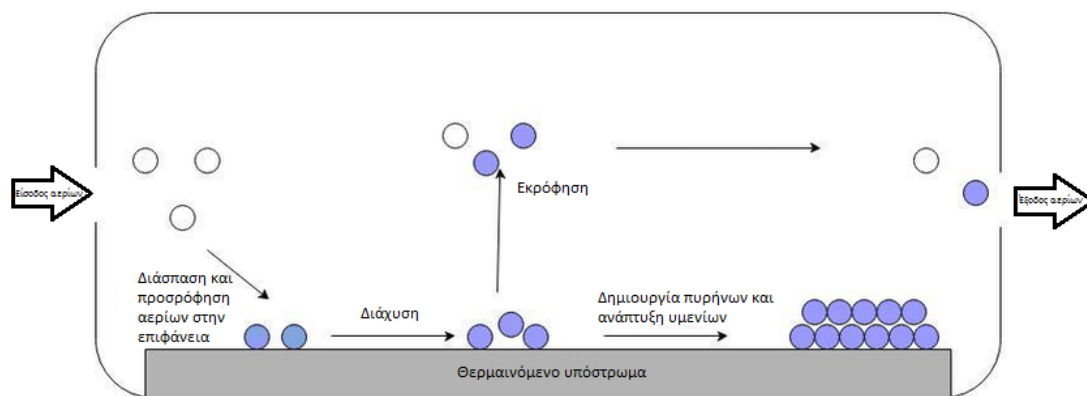
Μετά την είσοδο των αερίων, γίνεται η μεταφορά, λόγω διάχυσης, της πρόδρομης ουσίας και των υπόλοιπων αντιδραστηρίων προς το υπόστρωμα όπου γίνεται η σύνθεση των υμενίων. Στις διεργασίες ΧΑΑ, το υπόστρωμα πάνω στο οποίο δημιουργούνται οι επικαλύψεις τοποθετείται σε περιοχή του αντιδραστήρα όπου παρέχεται ενέργεια (θερμότητα, ακτινοβολία ή ηλεκτρική).

Κατά τη μεταφορά των αερίων, πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις από τις οποίες προκύπτουν προϊόντα, μερικά από τα οποία θα αντιδράσουν εκ νέου για το σχηματισμό των υμενίων. Μόλις το σύνολο των ουσιών προς αντίδραση πλησιάσουν αρκετά το υπόστρωμα, μερικά από αυτά ροφώνται στην επιφάνεια. Τα ροφημένα στην επιφάνεια αντιδρώντα έχουν την δυνατότητα επιφανειακής διάχυσης. Η ιδιότητα αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι με αυτόν τον τρόπο τα αντιδρώντα μετακινούνται με τέτοιο τρόπο ώστε να καταλαμβάνουν σχεδόν ολόκληρη την επιφάνεια του υποστρώματος και, επομένως, προκύπτουν υμένια ομοιόμορφου πάχους.

Όταν όλα τα αντιδραστήρια βρεθούν στην κατάλληλη θέση και σε κατάλληλη θερμοκρασία, δημιουργούνται οι πρώτοι πυρήνες και στη συνέχεια ο σχηματισμός των υμενίων. Παράλληλα, είναι δυνατή η παραγωγή αερίων παραπροϊόντων τα οποία εκροφώνται και απομακρύνονται από την επιφάνεια. Τα παραπροϊόντα αυτά μαζί με το φέρον αέριο και τυχόν αντιδρώντα που δεν συμμετείχαν στη διαδικασία, απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα.

Η διαδικασία αυτή περιγράφεται συνοπτικά και σχηματικά παρακάτω (βλ. Σχήμα 2):

- Είσοδος των αερίων αντιδρώντων στον αντιδραστήρα και διάχυση των συστατικών προς την περιοχή απόθεσης.
- Χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση που οδηγούν στη δημιουργία νέων αντιδρώντων ειδών και παραπροϊόντων.
- Μεταφορά των αντιδρώντων συστατικών στην επιφάνεια των υποστρωμάτων.
- Προσρόφηση των συστατικών αυτών στην επιφάνεια των υποστρωμάτων.
- Επιφανειακή διάχυση των προσροφημένων ειδών πάνω από την επιφάνεια, προς το κέντρο ανάπτυξης.
- Επιφανειακές αντιδράσεις (δημιουργία πυρήνων και ανάπτυξη υμενίου).
- Εκρόφηση των παραπροϊόντων.
- Μεταφορά με διάχυση των παραπροϊόντων μακριά από την επιφάνεια.
- Έξοδος των παραπροϊόντων από τον αντιδραστήρα (Aviziotis, 2016, Pierson, 1999, Γκίνης, 2016).



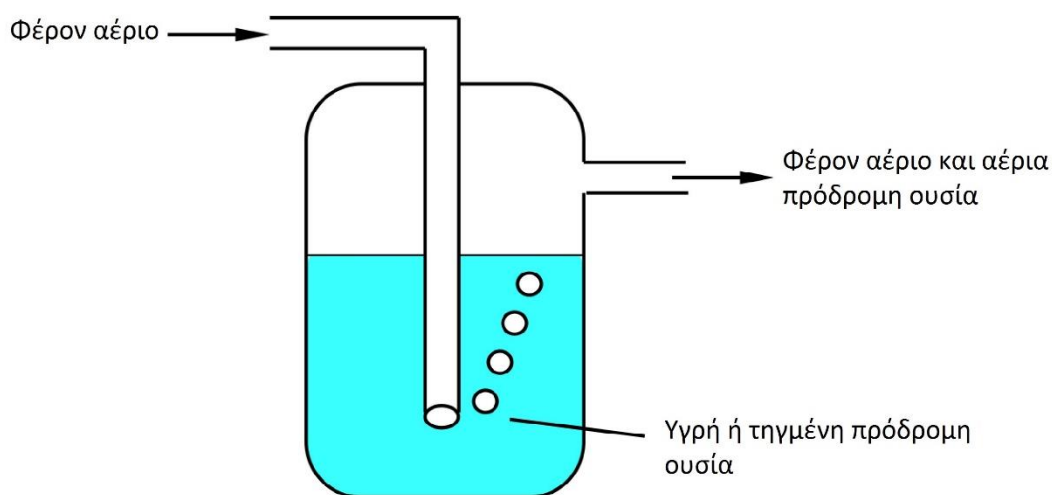
Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας χημικής απόθεσης από ατμό.

1.7. Εξοπλισμός για τη ΧΑΑ

Ένα μεγάλο εύρος αντιδραστήρων και αρκετά διαφορετικά συστήματα μεταφοράς πρόδρομων ουσιών έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες περιοχές έρευνας στη ΧΑΑ. Ανεξάρτητα από τις παραλλαγές των τεχνικών που χρησιμοποιούνται, όλοι οι αντιδραστήρες ΧΑΑ έχουν τα εξής κοινά χαρακτηριστικά:

- Πηγές πρόδρομων ουσιών.
- Σύστημα ελέγχου αερίων για τον έλεγχο της εισόδου των πρόδρομων και άλλων ουσιών (αντιδραστήρια, φέρον αέρια) στον αντιδραστήρα.
- Ένα χώρο αντίδρασης με μία βάση η οποία μπορεί να φιλοξενήσει το υπόστρωμα, το οποίο θερμαίνεται με την παροχή θερμότητας, ακτινοβολίας ή ηλεκτρικού ρεύματος.
- Ένα σύστημα άντλησης, το οποίο μπορεί να περιλαμβάνει μια αντλία κενού για διεργασίες χαμηλής πίεσης, για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων, καθώς και μια εγκατάσταση διαχείρισης των παραπροϊόντων αυτών.

Οι πτητικές πρόδρομες ουσίες περιέχονται σε ξεχωριστά δοχεία, τις πηγές ατμών (bubblers), συνήθως κατασκευασμένα από ανοξείδωτο ατσάλι, αλλά και από κρύσταλλο χαλαζία (quartz) ή pyrex. Ένα τέτοιο δοχείο έχει μια είσοδο, μια έξοδο με βαλβίδα διαφράγματος καθώς και ένα σωλήνα που διέρχεται από την είσοδο. Η μεταφορά της πρόδρομης ουσίας ελέγχεται με το πέρασμα ενός φέροντος αερίου μέσα από το bubbler (βλ. Σχήμα 3). Το φέρον αέριο συμπαρασύρει τους ατμούς που δημιουργούνται, λόγω της υψηλής τάσης ατμών, και εξέρχονται από το bubbler (Jones et al., 2009).



Σχήμα 3: Απεικόνιση λειτουργίας πηγής ατμών (bubbler) (Πελωριάδη, 2018).

Οι αντιδραστήρες ΧΑΑ διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

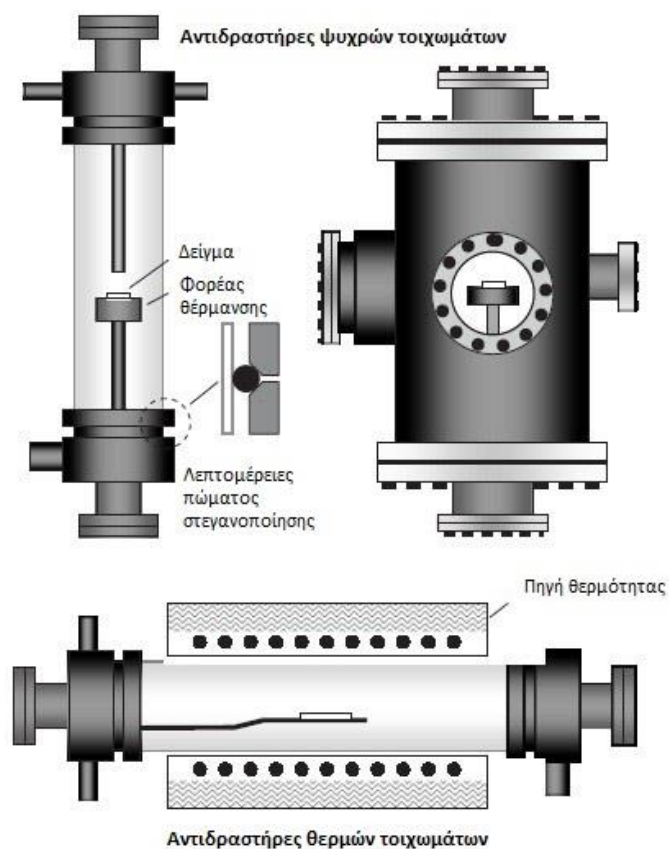
- Αντιδραστήρες κλειστού/ανοιχτού τύπου

Στους αντιδραστήρες κλειστού τύπου γίνεται η εισαγωγή της συνολικής μάζας των χημικών και στη συνέχεια ο αντιδραστήρας σφραγίζεται. Αντίθετα, στους αντιδραστήρες ανοιχτού τύπου τα αέρια έχουν μια συνεχή ροή στον αντιδραστήρα.

- Αντιδραστήρες θερμών/ψυχρών τοιχωμάτων

Ένας αντιδραστήρας θερμών τοιχωμάτων έχει τα χαρακτηριστικά ενός κλιβάνου. Έχει το πλεονέκτημα της ομοιόμορφης θερμοκρασίας σε ολόκληρο τον όγκο του, καθώς και τον πλήρη έλεγχο της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται. Ένα μειονέκτημα του όμως είναι το γεγονός πως η απόθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί οπουδήποτε και, επομένως, απαιτεί καθάρισμα ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Αντίθετα, σε έναν αντιδραστήρα ψυχρών τοιχωμάτων, το υπόστρωμα θερμαίνεται αυτόνομα ενώ ο υπόλοιπος αντιδραστήρας παραμένει ψυχρός ή, τουλάχιστον, ψυχρότερος. Οι περισσότερες αντιδράσεις ΧΑΑ είναι ενδόθερμες, δηλαδή απορροφούν θερμότητα, άρα η απόθεση πραγματοποιείται στις περιοχές με υψηλότερη θερμοκρασία, δηλαδή κοντά στο υπόστρωμα. Με αυτόν τον τρόπο, δεν παρατηρείται απόθεση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται παραδείγματα αντιδραστήρων θερμών και ψυχρών τοιχωμάτων:

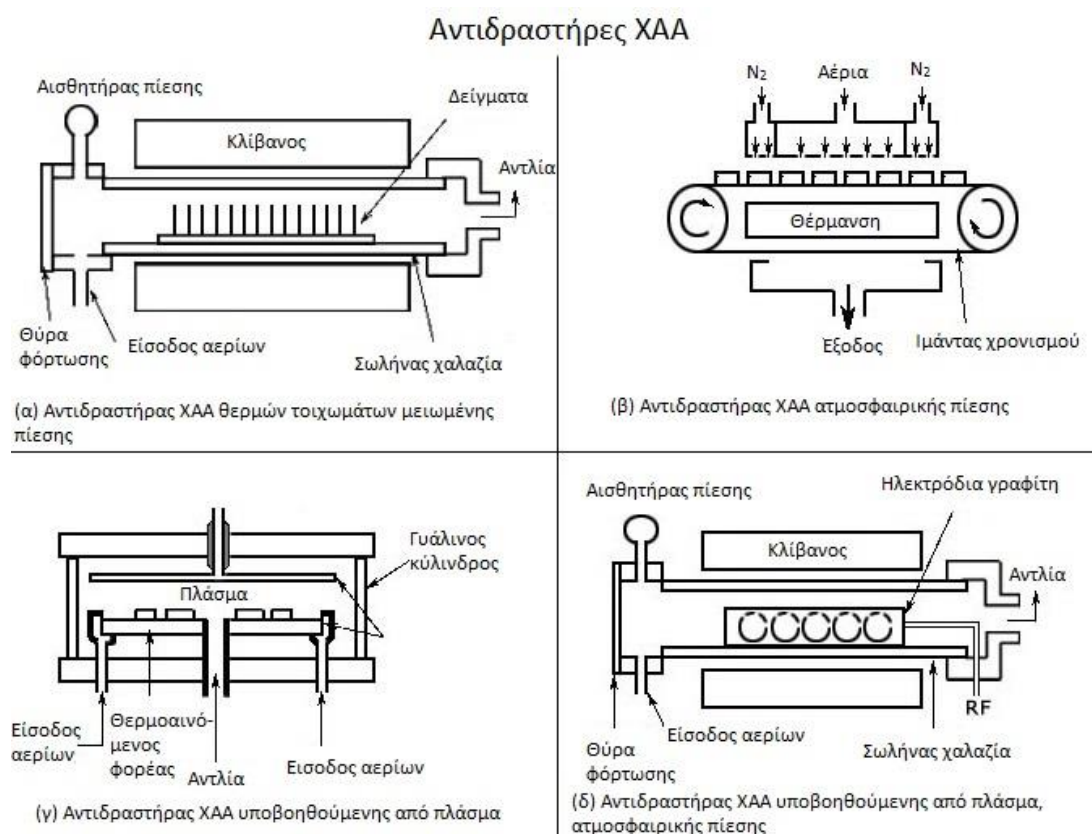


Σχήμα 4: Παραδείγματα αντιδραστήρων θερμών και ψυχρών τοιχωμάτων.

- Αντιδραστήρες υψηλής/χαμηλής πίεσης

Η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα επηρεάζει τη φύση της απόθεσης. Σε υψηλή πίεση (ατμοσφαιρική), το αργό στάδιο της απόθεσης και, επομένως, αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης είναι η διάχυση. Αντίθετα, σε χαμηλές πιέσεις το αργό στάδιο είναι η επιφανειακή αντίδραση. Πρακτικά, αυτό σημαίνει πως σε χαμηλή πίεση, οι αποθέσεις παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιομορφία, καλύτερη κάλυψη και αυξημένη ποιότητα. Ωστόσο, οι αντιδραστήρες ατμοσφαιρικής πίεσης είναι απλούστεροι και οικονομικότεροι και μπορούν να λειτουργήσουν ταχύτερα. Λόγω των βελτιώσεων στο σχεδιασμό τους και την ποιοτική αναβάθμιση των αποθέσεων, χρησιμοποιούνται πλέον συχνότερα, για την παραλαβή αποθέσεων οξειδίων (Pierson, 1999).

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται ορισμένα είδη αντιδραστήρων ΧΑΑ:



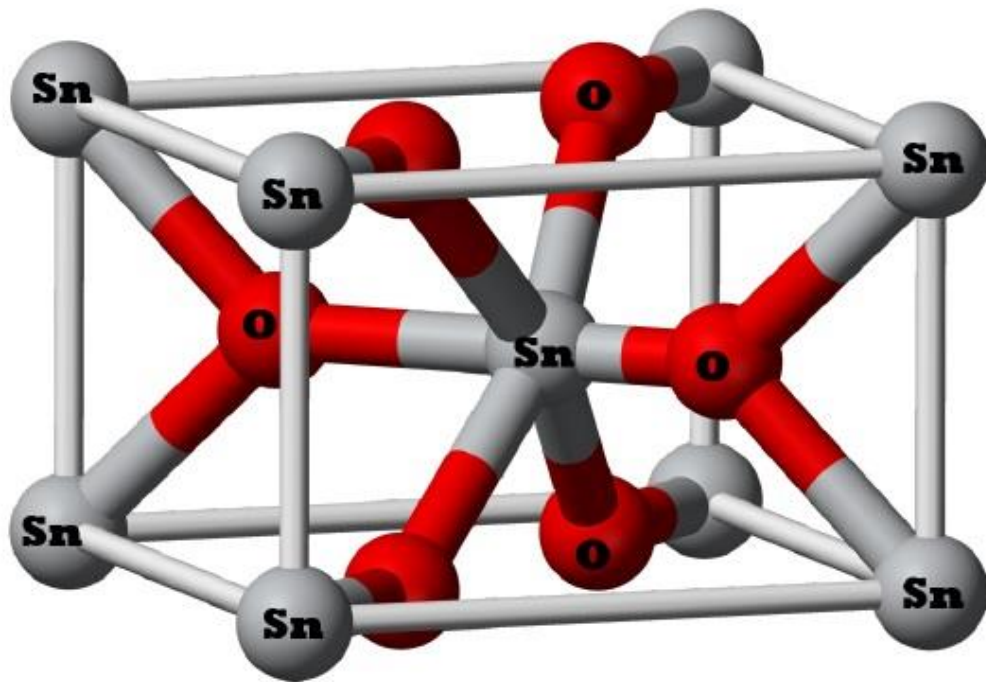
Σχήμα 5: Σχηματική απεικόνιση διάφορων τύπων αντιδραστήρων χημικής απόθεσης από ατμό: (α) Αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό θερμών τοιχωμάτων μειωμένης πίεσης, (β) αντιδραστήρας ατμοσφαιρικής πίεσης, (γ) αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό υποβοηθούμενη από πλάσμα, (δ) αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό θερμών τοιχωμάτων υποβοηθούμενη από πλάσμα.

1.8. Οξειδία μετάλλων

Το μεγάλο εύρος των ηλεκτρονικών και χημικών ιδιοτήτων που χαρακτηρίζουν τα οξειδία των μετάλλων, τα καθιστούν ενδιαφέροντα υλικά για βασική έρευνα αλλά και τεχνολογικές εφαρμογές. Τα οξειδία καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρικών ιδιοτήτων και μπορούν να χαρακτηριστούν από μονωτικά έως υπέρ-αγώγιμα υλικά. Σε χημικές εφαρμογές, τα οξειδία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν υποστήριξη υλικών για διεσπαρμένη μεταλλική κατάλυση, αλλά παρουσιάζουν και τα ίδια καταλυτική δράση. Επιπλέον, γίνεται συνεχώς εμφανέστερο το γεγονός ότι η «ενεργή» φάση του καταλύτη για ορισμένες καταλυτικές οξειδώσεις είναι η οξειδωμένη μορφή του μετάλλου και όχι το ίδιο το καθαρό μέταλλο. Ένας άλλος τομέας όπου τα οξειδία έχουν σημαντικό ρόλο είναι οι αισθητήρες αερίων. Πολλά οξειδία εμφανίζουν ευαισθησία προς τα οξειδωτικά και αναγωγικά αέρια. Υπάρχει μια στενή σχέση μεταξύ της ευαισθησίας αερίων από τα οξειδία και την επιφανειακή τους χημική δραστηριότητα.

1.9. Οξείδιο του κασσιτέρου (SnO_2)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, το οξείδιο προς απόθεση είναι το οξείδιο του κασσιτέρου. Το οξείδιο του κασσιτέρου ανήκει σε μια σημαντική κατηγορία οξειδίων που συνδυάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα με υψηλή οπτική διαπερατότητα στο ορατό φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Οι ιδιότητες αυτές είναι σημαντικές για ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών: ηλεκτροδιακά υλικά σε φωτοβολταϊκές κυψέλες, δίοδοι εκπομπής φωτός (LEDs), απεικονιστές και άλλες οπτικο-ηλεκτρονικές συσκευές όπου απαιτείται ηλεκτρική επαφή χωρίς παρεμπόδιση των ηλεκτρονίων να εισέλθουν ή να εξέλθουν την οπτικά ενεργή περιοχή. Μια ακόμα ιδιότητα του είναι ότι είναι ιδιαίτερα ανακλαστική όσον αφορά την υπέρυθη ακτινοβολία, σε αντίθεση με την υψηλή τους διαπερατότητα στο ορατό φάσμα. Η ιδιότητα αυτή το καθιστά το κυρίαρχο ως υλικό για τη διατήρηση ενέργειας. Για παράδειγμα, παράθυρα που έχουν επικάλυψη από το οξείδιο του κασσιτέρου επιτρέπουν τη μετάδοση του φωτός αλλά συγκρατούν τη θερμότητα στο εσωτερικό ή το εξωτερικό του κτιρίου, ανάλογα με τις τοπικές ανάγκες. Η κρυσταλλική δομή του SnO_2 απεικονίζεται στο Σχήμα 6.



Σχήμα 6: Απεικόνιση κρυσταλλικής δομής οξειδίου του κασσιτέρου.

Οι κύριες εφαρμογές του διοξειδίου του κασσιτέρου είναι οι εξής:

- Χρήση ως διαφανές αγώγιμο οξείδιο
- Οξειδωτικός καταλύτης
- Υλικό αισθητήρων αερίων (Batzill et al., 2005)

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως το οξείδιο του κασσιτέρου αναγράφεται ως SnO₂, ωστόσο, βάσει θερμοδυναμικής, η πραγματική του σύσταση μπορεί να είναι κάτι της μορφής SnO_{1.9999}. Η «έλλειψη» της στοιχειομετρίας είναι το χαρακτηριστικό που καθιστά το οξείδιο του κασσιτέρου κατάλληλο για τις παραπάνω εφαρμογές, αφού το στοιχειομετρικό SnO₂ είναι μονωτής.

Ορισμένες επιπλέον ιδιότητες του διοξειδίου του κασσιτέρου καταγράφονται στον Πίνακα 1:

Πίνακας 1: Ιδιότητες οξειδίου του κασσιτέρου (Batzill et al., 2005).

Όνομασία μεταλλεύματος	Κασσιτερίτης
Μοριακό βάρος (g/mol)	150.71
Σκληρότητα (κλίμακα Mohs)	6.5
Αφθονία του μετάλλου στο φλοιό της Γης (ppm)	40
Κρυσταλλικό σύστημα	Τετραγωνικό
Σταθερές πλέγματος (nm)	a=0.474, b=0.319
Πυκνότητα (g/cm ³)	6.99
Σημείο τήξης (°C)	>1900
Τάση ατμών του μετάλλου στους 500 °C (Torr)	$5 \cdot 10^{-9}$
Θερμότητα σχηματισμού (eV)	6
Εύρος ενεργειακού διακένου (eV)	3.6

1.10. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Η ΧΑΑ είναι μια διεργασία που έχει μελετηθεί εκτενώς σε πειραματικό επίπεδο. Τα τελευταία χρόνια, λόγω της συνεχούς βελτίωσης των δυνατοτήτων των ηλεκτρονικών υπολογιστών, έχουν αναπτυχθεί υπολογιστικά προγράμματα με στόχο την προσομοίωση των διεργασιών αυτών. Μάλιστα, οι υπολογιστικές προσομοιώσεις καθίστανται πλέον απαραίτητες έτσι ώστε να μειωθεί ο αριθμός των πειραματικών μετρήσεων, οι οποίες είναι συνήθως χρονοβόρες και κοστίζουν ακριβά. Οι προσομοιώσεις αυτές πραγματοποιούνται με τη χρήση εμπορικών λογισμικών ρευστοδυναμικής.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, γίνεται χρήση ενός τέτοιου εμπορικού κώδικα, του ANSYS Fluent 17.0 (ANSYS Fluent Documentation, 2016) (στο εξής θα αναφέρεται ως Fluent) με στόχο την υπολογιστική μελέτη της απόθεσης υμενίου του οξειδίου του κασσιτέρου σε δύο διαφορετικά είδη αντιδραστήρων: έναν οριζόντιο και έναν κατακόρυφο. Βασική επιδίωξη είναι η ικανότητα πρόβλεψης της μορφής των αποτιθέμενων υμενίων και η μεταβολή στη μορφή και το ρυθμό απόθεσης τους με την αύξηση της θερμοκρασίας του φορέα των υποστρωμάτων. Η μελέτη στον οριζόντιο αντιδραστήρα πραγματοποιείται με δύο διαφορετικές μαζικές ροές για 3 θερμοκρασίες του φορέα των υποστρωμάτων, ενώ για τον κατακόρυφο αντιδραστήρα επιλέγεται μια ροή για 4 θερμοκρασίες του φορέα.

2. Προσομοίωση της διεργασίας ΧΑΑ

2.1. Μαθηματική μοντελοποίηση διεργασίας ΧΑΑ

Ένα μαθηματικό μοντέλο προσομοίωσης ΧΑΑ αποτελείται από ένα σύνολο μερικών διαφορικών εξισώσεων με κατάλληλες συνοριακές συνθήκες που περιγράφουν τη ροή των αερίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, τη μεταφορά ενέργειας και χημικών ειδών, καθώς και τις χημικές αντιδράσεις στον αντιδραστήρα. Σε αυτές τις εξισώσεις αρκετές ιδιότητες του αέριου μίγματος εξαρτώνται από τη θερμοκρασία του, την πίεση στον αντιδραστήρα και τη σύστασή. Παράλληλα, είναι απαραίτητο να περιγραφούν οι χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση καθώς και στην επιφάνεια του υποστρώματος. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η γνώση του χημικού μηχανισμού και της κινητικής των αντιδράσεων (Kleijn et al., 1993).

Η μοντελοποίηση αντιδραστήρων ΧΑΑ είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την περαιτέρω κατανόηση των χημικών και φυσικών φαινομένων που συμμετέχουν στην πραγματική διεργασία απόθεσης. Ο βασικός στόχος της μοντελοποίησης ενός αντιδραστήρα ΧΑΑ είναι η σύνδεση μεγεθών που εξαρτώνται από την εξέλιξη της ροής στον αντιδραστήρα (ρυθμός απόθεσης υμενίου, ομοιομορφία αποτιθέμενου υμενίου κλπ) με τις συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση και ροές αερίων) και τη γεωμετρία του αντιδραστήρα. Επιπλέον, καθίσταται δυνατή η υπολογιστική διερεύνηση της κατανομής της σύστασης των αερίων στον αντιδραστήρα. Μια τέτοια διαδικασία παρουσιάζει ιδιαίτερα σημαντικές δυσκολίες για να πραγματοποιηθεί πειραματικά. Τέλος, προκύπτουν και περαιτέρω οφέλη από μια τέτοια μοντελοποίηση, όπως βελτιστοποίηση της διεργασίας, προσέγγιση παραμέτρων χημικής κινητικής αλλά και βελτιωμένος σχεδιασμός αντιδραστήρων (Park, 2002).

2.1.1. Μαθηματικό μοντέλο

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται από το Fluent και περιγράφουν τη ροή μάζας, θερμότητας, χημικών ειδών καθώς και όλα τα φυσικά και χημικά φαινόμενα που εξελίσσονται κατά τη διεργασία παρουσιάζονται παρακάτω. Επισημαίνεται ότι οι εξισώσεις αυτές περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς σε ένα συνεχές μέσο.

2.1.1.1. Γενική εξίσωση μεταφοράς

Για οποιοδήποτε μέγεθος ϕ , όπως ορμή, ενέργεια, μάζα, η εξίσωση γράφεται ως εξής:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u}\phi) = \vec{\nabla} \cdot (\Gamma_{\phi} \cdot \vec{\nabla}(\phi)) + S_{\phi} \quad (2.1)$$

Όπου, ρ : η πυκνότητα

ϕ : το μεταφερόμενο μέγεθος

\vec{u} : το διάνυσμα της ταχύτητας

Γ_{ϕ} : ο συντελεστής διάχυσης

S_ϕ : ο όρος πηγής

Οι όροι της εξίσωσης (1) εκφράζουν τα εξής:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} = \text{Ρυθμός αύξησης του } \phi$$

$\vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u}\phi) = \text{Καθαρός ρυθμός εκροής του } \phi \text{ λόγω συναγωγής}$

$\vec{\nabla} \cdot (\Gamma \cdot \vec{\nabla}(\phi)) = \text{Ρυθμός αύξησης του } \phi \text{ λόγω διάχυσης}$

$S_\phi = \text{Ρυθμός αύξησης του } \phi \text{ λόγω πηγών}$

Με αντικατάσταση του ϕ της εξίσωσης (2.1) από τις κατάλληλες μεταβλητές, είναι δυνατό να προκύψουν ορισμένες από τις παρακάτω σχέσεις (Versteeg et al., 2007).

2.1.1.2. Εξίσωση συνέχειας

Η εξίσωση συνέχειας είναι η μαθηματική διατύπωση της διατήρησης της μάζας και είναι η εξής:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u}) = 0 \quad (2.2)$$

Η παραπάνω σχέση προκύπτει με την υπόθεση πως η πυκνότητα του ρευστού είναι συνεχής συνάρτηση.

Για ασυμπίεστη ροή ισχύει:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.3)$$

(Versteeg et al., 2007)

2.1.1.3. Εξίσωση διατήρησης της ορμής

Η διατήρηση της ορμής σε ένα αδρανειακό πλαίσιο αναφοράς για ένα νευτωνικό ρευστό περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u}) + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u}\vec{u}) = -\vec{\nabla}P + \vec{\nabla} \cdot (\bar{\tau}) + \rho\vec{g} + \vec{F} \quad (2.4)$$

Όπου, P : η πίεση

\vec{g} : η επιτάχυνση της βαρύτητας (9.81 m/s²)

\vec{F} : εξωτερικές δυνάμεις σώματος (φυγόκεντρος, coriolis, ηλεκτρομαγνητικές)

$\bar{\tau}$: δυαδικός ιξώδους τάσης

Ο δυαδικός ιξώδους τάσης για νευτωνικό ρευστό έχει τη μορφή:

$$\bar{\tau} = \mu \left[(\vec{\nabla} \cdot \vec{u} + \vec{\nabla} \cdot \vec{u}^T) - \frac{2}{3} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \cdot \vec{I} \right] \quad (2.5)$$

Όπου, μ : το δυναμικό ιξώδες

\vec{I} : ο μοναδιαίος δυαδικός τανυστής

(ANSYS Fluent 12.0, 2009)

2.1.1.4. Εξίσωση διατήρησης ενέργειας

$$C_p \frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + C_p \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u} T) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) - \sum_{i=1}^N \left(\vec{j}_i \cdot \frac{\nabla H_i}{M_i} \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{N_{gas}} (H_i R_k^g) \quad (2.6)$$

Όπου, C_p : η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση

T : η θερμοκρασία

λ : η θερμική αγωγιμότητα

N : το πλήθος των συστατικών του μίγματος

\vec{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_{gas} : ο αριθμός των συστατικών στην αέρια φάση

R_k^g : ο καθαρός ρυθμός της αντίδρασης k αντίδρασης στην αέρια φάση

(Xenidou et al., 2004)

2.1.1.5. Καταστατική εξίσωση τέλειων αερίων

Χρησιμοποιείται η παραδοχή των τέλειων αερίων στη διεργασία μας και με την παραδοχή της θερμοδυναμικής ισορροπίας μπορεί να γίνει χρήση της καταστατικής εξίσωσης των τέλειων αερίων:

$$p_i = c_i \cdot R \cdot T \quad (2.7)$$

Όπου, p_i : η μερική πίεση του χημικού συστατικού i

c_i : η συγκέντρωση του χημικού συστατικού i στην αέρια φάση

R : η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων (8.314 J/ (mol K))

2.1.1.6. Εξίσωση μεταφοράς και διατήρησης χημικών ειδών

Παράλληλα με τη διατήρηση της συνολικής μάζας στον αντιδραστήρα, είναι απαραίτητη η διατήρηση της μάζας του κάθε χημικού είδους. Η διατήρηση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial(\rho \omega_i)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u} \omega_i) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i + M_i \sum_{k=1}^{N_{gas}} R_k^g \quad (2.8)$$

Όπου, ω_i : το κλάσμα μάζας του συστατικού i

(Xenidou et al., 2004)

Η εξίσωση (2.8) επιλύεται για N-1 συστατικά, αφού το άθροισμα των κλασμάτων μάζας των συστατικών του μίγματος είναι ίσο με τη μονάδα δηλαδή:

$$\sum_{i=1}^N \omega_i = 1 \quad (2.9)$$

Στις διεργασίες ΧΑΑ ο ρυθμός διάχυσης, \vec{j}_i , υπολογίζεται από το μοντέλο πολυσυστατικής διάχυσης αφού το ρεύμα εισόδου στον αντιδραστήρα αποτελείται από περισσότερα από ένα συστατικά. Για πολυσυστατικά μίγματα χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις Stephan-Maxwell, οι οποίες για ιδανικά αέρια έχουν τη μορφή:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{f_i f_j}{D_{ij,m}} \left(\frac{\vec{j}_j}{\rho_j} - \frac{\vec{j}_i}{\rho_i} \right) = \vec{\nabla} f_i - \frac{\vec{\nabla} T}{T} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{f_i f_j}{D_{ij,m}} \left(\frac{D_{T,j}}{\rho_j} - \frac{D_{T,i}}{\rho_i} \right) \quad (2.10)$$

Όπου, f_i, f_j : το μοριακό κλάσμα των χημικών ειδών i,j

$D_{ij,m}$: ο συντελεστής διάχυσης του συστατικού i στο συστατικό j

$D_{T,j}$: ο συντελεστής θερμικής διάχυσης του χημικού είδους j

$D_{T,i}$: ο συντελεστής θερμικής διάχυσης του χημικού είδους i

ρ_j : η πυκνότητα του συστατικού j

ρ_i : η πυκνότητα του συστατικού i

Ο ρυθμός διάχυσης \vec{j}_i για το χημικό είδος i, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\vec{j}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \rho D_{i,m} \vec{\nabla} \omega_i - D_{T,i} \cdot \frac{\vec{\nabla} T}{T} \quad (2.11)$$

Όπου, $D_{i,m}$: ο συντελεστής διάχυσης του χημικού συστατικού i

Η εξίσωση (2.11) είναι μια εναλλακτική έκφραση του νόμου του Fick η οποία συμπεριλαμβάνει την επίδραση του φαινομένου Soret: Τα ελαφρύτερα μόρια διαχέονται ταχύτερα ενώ τα βαρύτερα λιγότερο γρήγορα προς τις θερμαινόμενες επιφάνειες.

Ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης, του ιξώδους και της θερμικής αγωγιμότητας πραγματοποιείται μέσω των σχέσεων των Chapman-Enskog (Bird et al., 2002), που είναι προσεγγίσεις της κινητικής θεωρίας των αερίων.

Ο συντελεστής διάχυσης του συστατικού i στο συστατικό j, $D_{ij,m}$, δίνεται από τη σχέση:

$$D_{ij,m} = \frac{0.0018583 \cdot T^{3/2}}{P \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega} \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Όπου, M_i : το μοριακό βάρος του συστατικού i

M_j : το μοριακό βάρος του συστατικού j

σ_{ij} : η ενεργή διάμετρος συγκρούσεων του μίγματος συστατικών ij (σε Å)

Ω : το ολοκλήρωμα συγκρούσεων

Το ιξώδες του συστατικού i , μ_i , δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_i = \frac{2.6693 \cdot 10^{-5} \cdot (M_i \cdot T)^{1/2}}{\sigma_i^2 \cdot \Omega} \quad (2.13)$$

Όπου, σ_i : η ενεργή διάμετρος συγκρούσεων του συστατικού i

Η θερμική αγωγιμότητα του συστατικού i , k_i , δίνεται από τη σχέση:

$$k_i = \frac{1.9891 \cdot 10^{-4} \cdot (M_i \cdot T)^{1/2}}{\sigma_i^2 \cdot \Omega} \quad (2.14)$$

Η ενεργή διάμετρος συγκρούσεων του μίγματος των συστατικών ij , σ_{ij} , είναι ο αριθμητικός μέσος των ενεργών διαμέτρων συγκρούσεων των δύο ειδών:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.15)$$

Το αδιάστατο ολοκλήρωμα συγκρούσεων Ω εξαρτάται από την ολοκλήρωση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ειδών. Η αλληλεπίδραση αυτή περιγράφεται συχνά από το δυναμικό Lennard-Jones. Είναι συνάρτηση της ποσότητας T_D^* :

$$T_D^* = \frac{T}{\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{ij}} \quad (2.16)$$

Όπου, $\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{ij}$: η ενεργειακή παράμετρος του μίγματος

k_B : η σταθερά του Boltzmann με τιμή $1.3806 \cdot 10^{-23} \frac{\text{m}^2\text{kg}}{\text{s}^2\text{K}}$

Η ενεργειακή παράμετρος του μίγματος υπολογίζεται από το γεωμετρικό μέσο:

$$\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{ij} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_i \left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_j} \quad (2.17)$$

Ο συντελεστής θερμικής διάχυσης του χημικού είδους i , $D_{T,i}$, υπολογίζεται από την παρακάτω εμπειρική σχέση που συμπεριλαμβάνει την επίδραση Soret:

$$D_{T,i} = -2.59 \cdot 10^{-7} \cdot T^{0.659} \cdot \left[\frac{M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^N M_i^{0.511} f_i} - \omega_i \right] \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^N M_i^{0.489} f_i} \right] \quad (2.18)$$

Όπου, f_i : το μοριακό κλάσμα του χημικού είδους i

ω_i : το κλάσμα μάζας του συστατικού i

(Aviziotis, 2016, ANSYS Fluent 12.0, 2009)

2.1.1.7. Τύρβη

Η μαθηματική περιγραφή της τυρβώδους ροής αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι της έρευνας στον κλάδο της υπολογιστικής ρευστοδυναμικής, αφού ένα μεγάλο μέρος των ροών βιομηχανικού αλλά και ερευνητικού ενδιαφέροντος είναι τυρβώδεις.

Το μέγεθος που προσδιορίζει το είδος της ροής, δηλαδή στρωτή ή τυρβώδης, είναι ο αριθμός Reynolds (Re), και δίνεται από τη σχέση:

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu} \quad (2.19)$$

Όπου, u : το μέτρο της ταχύτητας του ρευστού

d : η διάμετρος της διατομής που κινείται το ρευστό

Για τιμές του αριθμού Reynolds κάτω από μια κρίσιμη τιμή, Re_{crit} , η ροή είναι στρωτή ενώ πάνω από αυτή θεωρείται τυρβώδης. Η τιμή της Re_{crit} δεν είναι προκαθορισμένη, αλλά διαφοροποιείται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του πεδίου ροής. Παρατηρείται και μια περιοχή ενδιάμεσης κατάστασης, μεταξύ στρωτής και τυρβώδους ροής, της οποίας το εύρος (στον αριθμό Reynolds) δεν είναι ορισμένο, αλλά εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της ροής.

Στη συγκεκριμένη εργασία, για τη μοντελοποίηση της τύρβης χρησιμοποιείται το μοντέλο Standard k-ε. Το μοντέλο αυτό είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο και πιστοποιημένο μοντέλο τύρβης. Είναι ημι-εμπειρικό και χρησιμοποιεί δύο νέες εξισώσεις μεταφοράς για τη μοντελοποίηση της τύρβης. Επιπλέον εισάγει δύο νέα μεγέθη: την τυρβώδη κινητική ενέργεια, k , και το ρυθμό σκέδασης της τυρβώδους κινητικής ενέργειας ανά μονάδα μάζας, ϵ , από τα οποία πήρε και το όνομά του το μοντέλο. Οι εξισώσεις μεταφοράς των μεγεθών αυτών είναι οι εξής:

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho k \vec{u}) = \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{\mu_t}{\sigma_k} \vec{\nabla} k \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial(\rho \epsilon)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \epsilon \vec{u}) = \vec{\nabla} \cdot \left[\left(\frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \vec{\nabla} \epsilon \right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \quad (2.21)$$

Όπου, k : η τυρβώδης κινητική ενέργεια

μ_t : το ιξώδες τύρβης του ρευστού

σ_k : ο αριθμός Prandtl τύρβης για το k

σ_ϵ : ο αριθμός Prandtl τύρβης για το ϵ

G_k : η παραγωγή τυρβώδους κινητικής ενέργειας λόγω της βαθμίδας των μέσω ταχυτήτων

G_b : η παραγωγή τυρβώδους κινητικής ενέργειας λόγω άνωσης

ϵ : ο ρυθμός σκέδασης της τυρβώδους κινητικής ενέργειας ανά μονάδα μάζας

Y_M : η συνεισφορά της διακυμαινόμενης διαστολής στη συμπιεστή τύρβη προς το ρυθμό σκέδασης

S_k : μεταβολή k λόγω πηγών

$C_{1\varepsilon}, C_{2\varepsilon}, C_{3\varepsilon}$: σταθερές

S_ε : μεταβολή ε λόγω πηγών

Ο υπολογισμός του ιξώδους τύρβης του ρευστού, μ_t , γίνεται με συνδυασμό των k και ε , με την εξής σχέση:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (2.22)$$

Όπου, C_μ : μια σταθερά

Οι προκαθορισμένες τιμές των σταθερών $C_{1\varepsilon}, C_{2\varepsilon}, C_\mu, \sigma_k, \sigma_\varepsilon$ που δίνονται από το Fluent είναι οι εξής:

$$C_{1\varepsilon} = 1.44$$

$$C_{2\varepsilon} = 1.92$$

$$C_\mu = 0.09$$

$$\sigma_\mu = 1.0$$

$$\sigma_\varepsilon = 1.3$$

Οι τιμές αυτές έχουν προκύψει πειραματικά από μετρήσεις τυρβωδών ροών αέρα και νερού. Σε περίπτωση γνώσης των μεγεθών αυτών για μια συγκεκριμένη διεργασία, οι τιμές αυτές μπορούν να αντικατασταθούν. Στη συγκεκριμένη περίπτωση όμως, δεν υπάρχουν τέτοια δεδομένα.

(ANSYS Fluent 12.0, 2009)

2.1.1.8. Χημικές αντιδράσεις

Ένας από τους βασικούς στόχους στην προσομοίωση διεργασιών ΧΑΑ είναι η παρακολούθηση της ομοιομορφίας του πάχους και της σύστασης των υμενίων που παράγονται στα υποστρώματα. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζονται από τις συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα (θερμοκρασία, πίεση), τις ροές και τη σύσταση των αντιδραστηρίων αλλά και από τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται. Η καθαρή παραγωγή χημικού είδους i , για κινητική Arrhenius, δίνεται από την εξής σχέση:

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} R_k^g \quad (2.23)$$

Όπου, R_i : ο ρυθμός παραγωγής χημικού είδους i

$M_{w,i}$: το μοριακό βάρος του χημικού είδους i

N_R : ο αριθμός των αντιδράσεων

Οι αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν στην αέρια φάση ή και σε τοιχώματα (επιφανειακές αντιδράσεις).

Η γενική εξίσωση περιγραφής μιας χημικής εξίσωσης έχει την εξής μορφή:

$$\sum_{i=1}^N v'_{i,r} G_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_{\text{gas}}} v''_{i,r} G_i + \sum_{i=1}^{N_{\text{surface}}} v''_{i,r} S_i \quad (2.24)$$

Όπου, $v'_{i,r}$: ο στοιχειομετρικός συντελεστής του αντιδρώντος i στην αντίδραση r

G_i : το χημικό είδος i στην αέρια φάση

$v''_{i,r}$: ο στοιχειομετρικός συντελεστής του προϊόντος i στην αντίδραση r

N_{surface} : ο αριθμός των στερεών συστατικών i

S_i : το στερεό χημικό είδος i

Ο ρυθμός μιας στοιχειώδους αντίδρασης δίνεται από τη σχέση τύπου Arrhenius:

$$R_k = A \cdot T^b \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) f(C_1, C_2, \dots, C_N) \quad (2.25)$$

Όπου, R_k : ο ρυθμός μιας στοιχειώδους αντίδρασης

A : ο προεκθετικός παράγοντας της αντίδρασης

b : ο θερμοκρασιακός εκθέτης

E_A : η ενέργεια ενεργοποίησης

C_i : η μοριακή συγκέντρωση του χημικού είδους i

$f(C_1, C_2, \dots, C_N)$: συνάρτηση που εξαρτάται από τις μοριακές συγκεντρώσεις των ειδών

Επομένως, ο ρυθμός κατανάλωσης/παραγωγής ενός χημικού συστατικού i στην αέρια φάση δίνεται από τη σχέση:

$$R_k^{\text{gas}} = \sum_{r=1}^{N_{R,\text{gas}}} (v''_{i,r} - v'_{i,r}) R_k \quad (2.26)$$

Όπου, R_k^{gas} : ο ρυθμός κατανάλωσης/παραγωγής ενός χημικού συστατικού i στην αέρια φάση

$N_{R,\text{gas}}$: ο αριθμός των αντιδράσεων στην αέρια φάση

R_k : ο ρυθμός μιας στοιχειώδους αντίδρασης στην αέρια φάση

Οι αντιδράσεις που θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα για την παραγωγή του υμενίου δεν είναι ογκομετρικές, αλλά επιφανειακές.

Για τις επιφανειακές αντιδράσεις θεωρείται ότι η μαζική ροή κάθε χημικού είδους ισούται με το ρυθμό παραγωγής ή κατανάλωσής του. Η εξάρτηση αυτή δίνεται από τη μαθηματική σχέση:

$$\rho_{\text{surface}} D_i \cdot \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \omega_{i,\text{surface}} = M_i \sum_{k=1}^{N_{R,\text{surface}}} R_k^{\text{surface}} \quad (2.27)$$

Όπου, ρ_{surface} : η πυκνότητα στο υπόστρωμα

D_i : ο συντελεστής διάχυσης του χημικού συστατικού i

\vec{n} : το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στο επίπεδο του υποστρώματος

$\omega_{i,\text{surface}}$: το κλάσμα μάζας του χημικού συστατικού i στο υπόστρωμα

$N_{R,\text{surface}}$: το πλήθος των επιφανειακών αντιδράσεων

R_k^{surface} : ο ρυθμός κατανάλωσης/παραγωγής ενός χημικού συστατικού i στο υπόστρωμα

Επομένως, ο ρυθμός κατανάλωσης/παραγωγής ενός χημικού συστατικού i στο υπόστρωμα δίνεται από τη σχέση:

$$R_k^{\text{surface}} = \sum_{r=1}^{N_{R,\text{surface}}} (v''_{i,r} - v'_{i,r}) R_s \quad (2.28)$$

Όπου, R_k^{surface} : ο ρυθμός κατανάλωσης/παραγωγής ενός χημικού συστατικού i στο υπόστρωμα

$N_{R,\text{surface}}$: το πλήθος των επιφανειακών αντιδράσεων

R_s : ο ρυθμός μιας στοιχειώδους αντίδρασης στο υπόστρωμα, που δίνεται κατά Arrhenius με μια αντίστοιχη σχέση με τη σχέση (2.25).

(Aviziotis, 2016, Xenidou et al., 2004, Γκίνης, 2016)

2.1.2. Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων (Finite Volume Method)

Τα πεδία ροής που μελετώνται στα προβλήματα ΧΑΑ εκφράζονται από μη γραμμικές διαφορικές εξισώσεις. Η αναλυτική επίλυσή τους καθίσταται, στις περισσότερες περιπτώσεις, αδύνατη. Επομένως, είναι απαραίτητη η χρήση αριθμητικών μεθόδων για την επίλυση των εξισώσεων αυτών. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται από το Fluent, αλλά και από άλλους CFD κώδικες, είναι η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων.

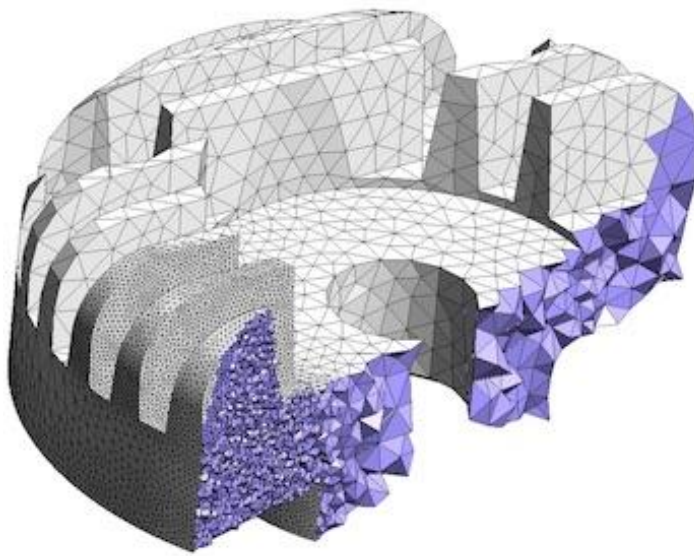
Η βασική ιδέα της μεθοδολογίας αυτής είναι η μετατροπή των μερικών διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα μιας διεργασίας σε διαφορικούς όγκους, σε αλγεβρικές εξισώσεις που επιλύονται σε πεπερασμένο αριθμό όγκων. Η μετατροπή αυτή πρέπει να εκφράζει επαρκώς ικανοποιητικά τις μερικές διαφορικές

εξισώσεις έτσι ώστε τα αποτελέσματα που συλλέγονται να είναι προσεγγιστικά όσο το δυνατόν κοντύτερα στην πραγματική λύση.

Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων ακολουθεί τα εξής βήματα:

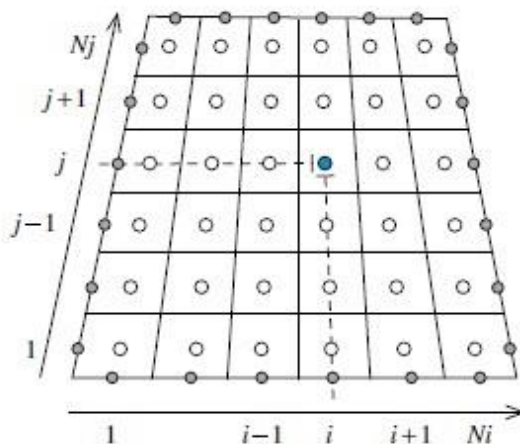
1. Διακριτοποίηση χωρίου

Βασικό χαρακτηριστικό της αριθμητικής λύσης των μερικών διαφορικών εξισώσεων είναι η εύρεση της τιμής μιας εξαρτημένης μεταβλητής τιμής ϕ σε συγκεκριμένα σημεία, από τα οποία μπορεί να κατασκευαστεί η κατανομή της στο χώρο. Τα σημεία αυτά ονομάζονται κόμβοι ή στοιχεία του πλέγματος και προκύπτουν από τη διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου σε μη αλληλεπικαλυπτόμενους όγκους (βλ. Σχήμα 7).



Σχήμα 7: Αναπαράσταση διακριτοποιημένης γεωμετρίας.

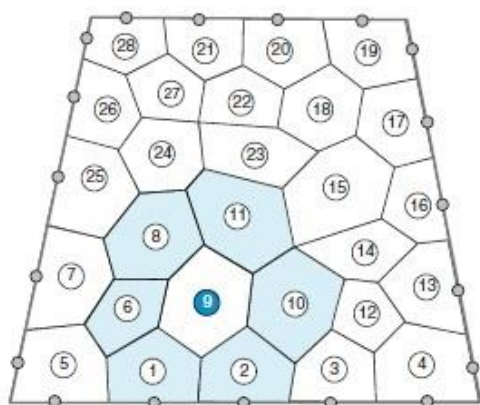
Για την περιγραφή της διακριτοποίησης του χώρου, θα χρησιμοποιηθεί ένα πλέγμα 2 διαστάσεων, χωρίς αυτό να μειώνει τη γενικότητα της μεθόδου. Θεωρώντας ορθογώνια γεωμετρία, παρουσιάζεται στο Σχήμα 8, ένα δομημένο πλέγμα:



Σχήμα 8: Απεικόνιση δομημένου υπολογιστικού πλέγματος (Moukalled et al., 2016).

Σε αυτό το πλέγμα, όλα τα εσωτερικά κελιά είναι συνδεδεμένα με τον ίδιο αριθμό γειτονικών κελιών. Στα κέντρα των όγκων ελέγχου αποθηκεύονται όλα τα βαθμωτά μεγέθη του προβλήματος. Ωστόσο, δεν είναι πρακτικό να γίνεται η αποθήκευση των διανυσματικών μεγεθών στα ίδια σημεία με τα βαθμωτά μεγέθη. Αυτό προκύπτει από το γεγονός πως ο ορισμός των ταχυτήτων στους κόμβους θα μεταβάλλει την επίδραση της πίεσης και, επομένως, αυτή δεν θα αντιπροσωπευόταν κατάλληλα στις διακριτοποιημένες εξισώσεις ορμής. Το πεδίο πίεσης που θα προέκυπτε θα έδινε την ίδια μηδενική πηγή ορμής με ομοιόμορφο πεδίο πίεσης. Για αυτόν το λόγο, χρησιμοποιούνται μετατοπισμένα πλέγματα, των οποίων τα κέντρα βρίσκονται στις έδρες των κελιών. Σε αυτές τις έδρες γίνεται η αποθήκευση των συνιστωσών της ταχύτητας.

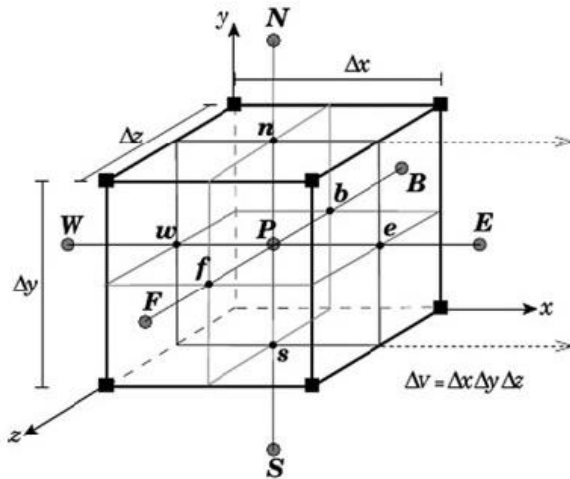
Στην περίπτωση που η γεωμετρία του προβλήματος είναι λίγο περίπλοκη, το πλέγμα που δημιουργείται μπορεί να μην έχει τη μορφή του παραπάνω δομημένου πλέγματος, αλλά να είναι μη δομημένο (βλ. Σχήμα 9):



Σχήμα 9: Απεικόνιση μη δομημένου υπολογιστικού πλέγματος (Moukalled et al., 2016).

Σε ένα μη δομημένο πλέγμα, οι όγκοι ελέγχου μπορεί να έχουν διάφορα σχήματα για την καλύτερη κάλυψη του χώρου και υπάρχει και δυνατότητα πύκνωσης τοπικά, σε σημεία που απαιτείται αυξημένη ακρίβεια στους υπολογισμούς. Παράλληλα, η παραγωγή ενός μη δομημένου πλέγματος είναι ταχύτερη απ' ό,τι ενός δομημένου. Ωστόσο, τα πλέγματα αυτά έχουν και αρνητικά χαρακτηριστικά, όπως ορισμένες αποκλίσεις που προκύπτουν λόγω μη ορθογωνικότητας του πλέγματος. Ακόμα και αυτές οι αποκλίσεις, όμως, διορθώνονται με διάφορες μεθόδους που χρησιμοποιούνται κατά τη διακριτοποίηση των εξισώσεων.

Για την διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου, χρησιμοποιείται ένα τρισδιάστατο πλέγμα, του οποίου ο όγκος ελέγχου, που ονομάζεται και κελί (cell) απεικονίζεται στο Σχήμα 10:



Σχήμα 10: Υπολογιστικό κελί τριών διαστάσεων.

Το κελί που περιέχει το γενικό κόμβο P έχει έξι γειτονικούς κόμβους: W, E, N, S, F, B. Τα αντίστοιχα w, e, n, s, f, b συμβολίζουν τις αντίστοιχες έδρες του κελιού.

2. Διακριτοποίηση διαφορικών εξισώσεων

Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει την ολοκλήρωση των μερικών διαφορικών εξισώσεων για το σύνολο του όγκου ελέγχου. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται διακριτοποιημένες εξισώσεις για το κομβικό σημείο P. Επιπλέον, οι αρχικές και συνοριακές συνθήκες μετατρέπονται σε αλγεβρικές εκφράσεις στους κόμβους του πεδίου ροής.

Ολοκληρώνοντας για τον όγκο ελέγχου τη σχέση (2.1):

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u}\varphi) = \vec{\nabla} \cdot (\Gamma \cdot \vec{\nabla}(\varphi)) + S_\varphi$$

που είναι η γενική εξίσωση μεταφοράς για το μέγεθος φ , προκύπτει η σχέση:

$$\begin{aligned} \frac{(\rho\varphi)_P - (\rho\varphi)_P^0}{\Delta t} \cdot \Delta V + A_e \cdot \left(\rho u \varphi - \Gamma_\varphi \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_e + A_n \cdot \left(\rho v \varphi - \Gamma_\varphi \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_n \\ + A_f \cdot \left(\rho w \varphi - \Gamma_\varphi \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_f - A_w \cdot \left(\rho u \varphi - \Gamma_\varphi \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_w \\ - A_s \cdot \left(\rho v \varphi - \Gamma_\varphi \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_s - A_b \cdot \left(\rho w \varphi - \Gamma_\varphi \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_b = S_\varphi \cdot \Delta V \end{aligned}$$

Όπου, P: ο κεντρικός κόμβος του όγκου ελέγχου

Δt : το χρονικό βήμα υπολογισμού

ΔV : ο όγκος του κελιού

A_i : η επιφάνεια της έδρας i του κελιού, i=e, n, f, w, s, b

u: η ταχύτητα στην κατεύθυνση x του καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων

v : η ταχύτητα στην κατεύθυνση y του καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων

w : η ταχύτητα στην κατεύθυνση z του καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων

Η διακριτοποιημένη μορφή της εξίσωσης έχει την τελική μορφή:

$$\begin{aligned} \frac{(\rho\varphi)_P - (\rho\varphi)_P^0}{\Delta t} \cdot \Delta V + (A_e \rho_e u_e \varphi_e - A_e \Gamma_{\varphi,e} \cdot \frac{\varphi_E - \varphi_P}{\delta x_{PE}}) + (A_n \rho_n u_n \varphi_n - A_n \Gamma_{\varphi,n} \\ \cdot \frac{\varphi_N - \varphi_P}{\delta x_{PN}}) + (A_f \rho_f u_f \varphi_f - A_f \Gamma_{\varphi,f} \cdot \frac{\varphi_F - \varphi_P}{\delta x_{PF}}) - (A_w \rho_w u_w \varphi_w \\ - A_w \Gamma_{\varphi,w} \cdot \frac{\varphi_P - \varphi_W}{\delta x_{PW}}) - (A_s \rho_s u_s \varphi_s - A_s \Gamma_{\varphi,s} \cdot \frac{\varphi_P - \varphi_S}{\delta x_{PS}}) \\ - (A_b \rho_b u_b \varphi_b - A_b \Gamma_{\varphi,b} \cdot \frac{\varphi_P - \varphi_B}{\delta x_{PB}}) = S_\varphi \cdot \Delta V \end{aligned}$$

Όπου, ρ_i : η πυκνότητα στην έδρα i του κελιού, $i=e, n, f, w, s, b$

φ_i : το μεταφερόμενο μέγεθος στην έδρα i του κελιού

φ_j : το μεταφερόμενο μέγεθος στον κόμβο j , $j= E, N, F, W, S, B$

$\Gamma_{\varphi,i}$: ο συντελεστής διάχυσης στην έδρα i του κελιού

$\delta x_{j,j'}$: η απόσταση μεταξύ δύο κόμβων, όπου j, j' διαφορετικοί κόμβοι

3. Επίλυση εξισώσεων

Το τελευταίο βήμα της μεθόδου είναι η επίλυση των εξισώσεων που είναι διατυπωμένες για όλα τα κομβικά σημεία του πλέγματος, καθώς και τις αλγεβρικές σχέσεις των αρχικών και οριακών συνθηκών. Το σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων που προκύπτει επιλύεται με διάφορες αριθμητικές μεθόδους.

Για την εξαγωγή της διακριτοποιημένης εξίσωσης είναι απαραίτητο να υπολογιστούν οι βαθμίδες των μεγεθών στις έδρες των όγκων ελέγχου. Ο υπολογισμός των βαθμίδων αυτών γίνεται με τα σχήματα διακριτοποίησης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε το σχήμα των κεντρικών διαφορών. Ωστόσο, το σχήμα αυτό «αποτυγχάνει» για περιπτώσεις που περιλαμβάνει συναγωγή και διάχυση, αφού δεν είναι ικανό να προσδιορίσει την κατεύθυνση της ροής. Στην πραγματικότητα, για έναν “απείρωσ” μεγάλο αριθμό υπολογιστικών κελιών, δεν θα εμφανιζόταν διαφορά μεταξύ της αριθμητικής και της πραγματικής λύσης. Από τη στιγμή, όμως, που ο αριθμός των κελιών είναι πεπερασμένος, είναι απαραίτητη η ύπαρξη κριτηρίων που επιβεβαιώνουν ότι τα αριθμητικά αποτελέσματα είναι επαρκώς ρεαλιστικά. Τα κριτήρια αυτά είναι:

- Η συντηρητικότητα (conservativeness) της μεθόδου.

Οι διακριτοποιημένες εξισώσεις προς επίλυση περιέχουν την μεταφορά μιας ιδιότητας ϕ μέσω των εδρών του όγκου ελέγχου. Εφόσον η ιδιότητα ϕ διατηρείται, είναι απαραίτητο η ποσότητα της ϕ που εξέρχεται από έναν όγκο ελέγχου μέσω μιας

έδρας να είναι ίση με την ποσότητα ϕ που εισέρχεται στον γειτονικό όγκο ελέγχου μέσω της ίδιας έδρας.

- Το φραγμένο (boundedness) της μεθόδου

Εάν ο διακριτοποιημένος χώρος δεν περιέχει πηγές, τότε οι τιμές μιας ιδιότητας ϕ βρίσκονται μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής που ορίζεται από τις οριακές συνθήκες. Επιπλέον, μια αύξηση της ϕ σε έναν κόμβο θα πρέπει να συνεπάγεται και αύξηση της ϕ σε γειτονικούς κόμβους.

- Η μεταφορικότητα (transportiveness) της μεθόδου

Η τιμή της μεταφερόμενης μεταβλητής ϕ σε οποιοδήποτε σημείο μπορεί να θεωρηθεί ως το άθροισμα της συνεισφοράς από τη διάχυση και τη συναγωγή. Η διάχυση τείνει να εξαπλώνει τη ϕ προς όλες τις κατευθύνσεις. Αντίθετα, η συναγωγή έχει κατεύθυνση. Σε περίπτωση που το μέτρο της ταχύτητας είναι μεγάλο, η επίδραση της διάχυσης στη μεταφορά μπορεί να είναι αμελητέο. Σε κάθε περίπτωση, η μέθοδος διακριτοποίησης θα πρέπει να υπολογίζει τις τιμές της ϕ με κριτήριο την κατευθυντικότητα της επιρροής και την κατεύθυνση της ροής.

Χαρακτηριστικά σχήματα διακριτοποίησης που χρησιμοποιούνται σε πολλούς κώδικες υπολογιστικής ρευστοδυναμικής είναι:

- Πρώτης τάξης ανάντη
- Δεύτερης τάξης ανάντη
- Power law
- QUICK (Quadratic Upstream Interpolation for Convective Kinematics)
- MUSCL (Monotonic Upwind Scheme for Conservation Laws)

(Versteeg et al., 2007, Γκίνης, 2016, Μπεργελές, 2012)

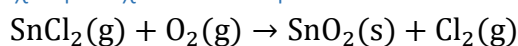
2.2. Αντιδράσεις παραγωγής SnO_2

Η παραγωγή του διοξειδίου του κασσιτέρου μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόδρομες ουσίες και διαφορετικούς μηχανισμούς. Ανάλογα με την επιλογή της πρόδρομης ουσίας και των συνθηκών λειτουργίας, η μορφολογία και οι ιδιότητες των υμενίων του διοξειδίου του κασσιτέρου είναι διαφορετικές. Ορισμένες από τις αντιδράσεις για την παραγωγή του διοξειδίου του κασσιτέρου παρουσιάζονται στη συνέχεια:

2.2.1. Αντιδράσεις με πρόδρομη ουσία το διχλωριούχο κασσίτερο (SnCl_2)

Ο διχλωριούχος κασσίτερος δεν είναι μια συνηθισμένη πρόδρομος ουσία για την παραγωγή υμενίων διοξειδίου του κασσιτέρου, κυρίως λόγω της μειωμένης πτητικότητάς του.

2.2.1.1. Οξείδωση διχλωριούχου κασσιτέρου

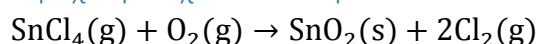


Μια τέτοια αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρα με θερμοκρασία άνω των 500°C, με σχετικά χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης (van Mol, 2003).

2.2.2. Αντιδράσεις με πρόδρομη ουσία τον τετραχλωριούχο κασσίτερο (SnCl₄)

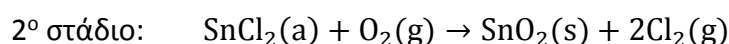
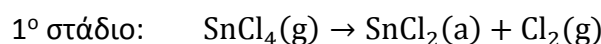
Ο τετραχλωριούχος κασσίτερος, αντίθετα, χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή υμενίων διοξειδίου του κασσιτέρου. Το σημείο βρασμού του βρίσκεται στους 114°C, επομένως βρίσκεται σε υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου. Η υψηλή του τάση ατμών, η μη τοξικότητά και ευφλεκτότητά του καθώς και το χαμηλό του κόστος, το καθιστούν ιδιαίτερα βολικό για χρήση για έρευνα αλλά και για τη βιομηχανία.

2.2.2.1. Οξείδωση τετραχλωριούχου κασσίτερου



Με (g) συμβολίζονται τα συστατικά σε αέρια φάση και με (s) τα συστατικά σε στερεή φάση.

Η ετερογενής αντίδραση αυτή αντιπροσωπεύει την ολική δράση, η οποία περιέχει περαιτέρω στάδια. Τα στάδια αυτά είναι τα εξής:



Με (α) συμβολίζονται τα προσροφημένα συστατικά.

Το πρώτο στάδιο της δράσης περιλαμβάνει τη μεταφορά της πρόδρομης ουσίας όπου και πραγματοποιείται προσρόφηση. Στη συνέχεια, η προσροφημένη ουσία αντιδρά με το οξυγόνο και παράγεται το υμένιο διοξειδίου του κασσιτέρου.

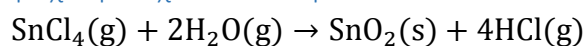
Ένας τέτοιος μηχανισμός, δηλαδή αντίδραση ενός προσροφημένου συστατικού με ενός συστατικού στην αέρια φάση ονομάζεται μηχανισμός Eley-Rideal.

Οι κινητικές εξαρτήσεις της αντίδρασης αυτής (van Mol, 2003) είναι οι εξής:

$$R \propto (P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} (P_{\text{SnCl}_4})^{0.26 \pm 0.01}, \text{ σε χαμηλές } P_{\text{O}_2}$$

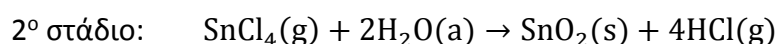
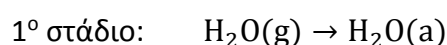
$$R \propto (P_{\text{SnCl}_4})^{0.26 \pm 0.01}, \text{ σε υψηλές } P_{\text{O}_2}$$

2.2.2.2. Υδρόλυση τετραχλωριούχου κασσίτερου



Η αντίδραση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, ακόμα και στους 250°C.

Έχει υποτεθεί πως ακολουθεί, όπως και η οξείδωση, ένα μηχανισμό 2 σταδίων:



Στο πρώτο στάδιο προσροφάται το νερό στην επιφάνεια και στο δεύτερο στάδιο το προσροφημένο νερό αντιδρά με την πρόδρομη ουσία. Όπως και με την οξείδωση, ακολουθεί μηχανισμό Eley-Rideal.

Οι εξαρτήσεις κινητικής της αντίδρασης αυτής (van Mol, 2003) είναι οι εξής:

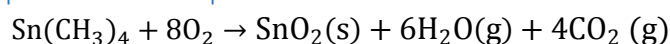
$$R \propto (P_{\text{H}_2\text{O}})(P_{\text{SnCl}_4}), \text{ σε χαμηλές } P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$R \propto (P_{\text{SnCl}_4}), \text{ σε υψηλές } P_{\text{H}_2\text{O}}$$

(Xenidou et al., 2004)

2.2.3. Αντιδράσεις με πρόδρομη ουσία τον τετρα-μέθυλο κασσίτερο ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$)

Οξείδωση τετρα-μέθυλο κασσίτερου



Για την αντίδραση αυτή έχουν διατυπωθεί τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί, οι οποίοι είναι αρκετά πολύπλοκοι.

Μέσω πειραματικών μετρήσεων, προέκυψαν οι εξής εξαρτήσεις κινητικής:

$$R \propto (P_{\text{O}_2})^{1/2}(P_{\text{TMT}}), \text{ σε χαμηλές } P_{\text{O}_2}$$

$$R \propto (P_{\text{TMT}}), \text{ σε υψηλές } P_{\text{O}_2}$$

(van Mol, 2003)

3. Υπολογιστικό μέρος

3.1. Εισαγωγή

Η προσομοίωση της χημικής απόθεσης από ατμό του οξειδίου του κασσιτέρου πραγματοποιήθηκε, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στο Fluent. Η μελέτη της διεργασίας αυτής πραγματοποιείται σε δύο αντιδραστήρες: έναν οριζόντιο ατμοσφαιρικής πίεσης και έναν κατακόρυφο.

3.2. Προσομοίωση διεργασίας απόθεσης οξειδίου του κασσιτέρου σε οριζόντιο αντιδραστήρα

3.2.1. Χημικός αντιδραστήρας

Ο χημικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται για την απόθεση των υμενίων έχει σχεδιαστεί από τον Δρ. Δημήτριο Δαβάζογλου, Δ/ντή Ερευνών στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Πρόκειται για έναν οριζόντιο, ατμοσφαιρικό αντιδραστήρα ψυχρών τοιχωμάτων, του οποίου τα τοιχώματα είναι κατασκευασμένα από χαλαζία (quartz) και σφραγίζεται από δύο καπάκια κατασκευασμένα από αλουμίνιο (βλ. Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Οριζόντιος αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό.

Στην παραπάνω απεικόνιση, το καπάκι εισόδου βρίσκεται στην αριστερή πλευρά, ενώ το καπάκι εξόδου στη δεξιά πλευρά. Στο καπάκι εισόδου βρίσκονται 3 οπές εισόδου. Η μία βρίσκεται κεντρικά και οι άλλες δύο ψηλότερα και ισαπέχουν από την

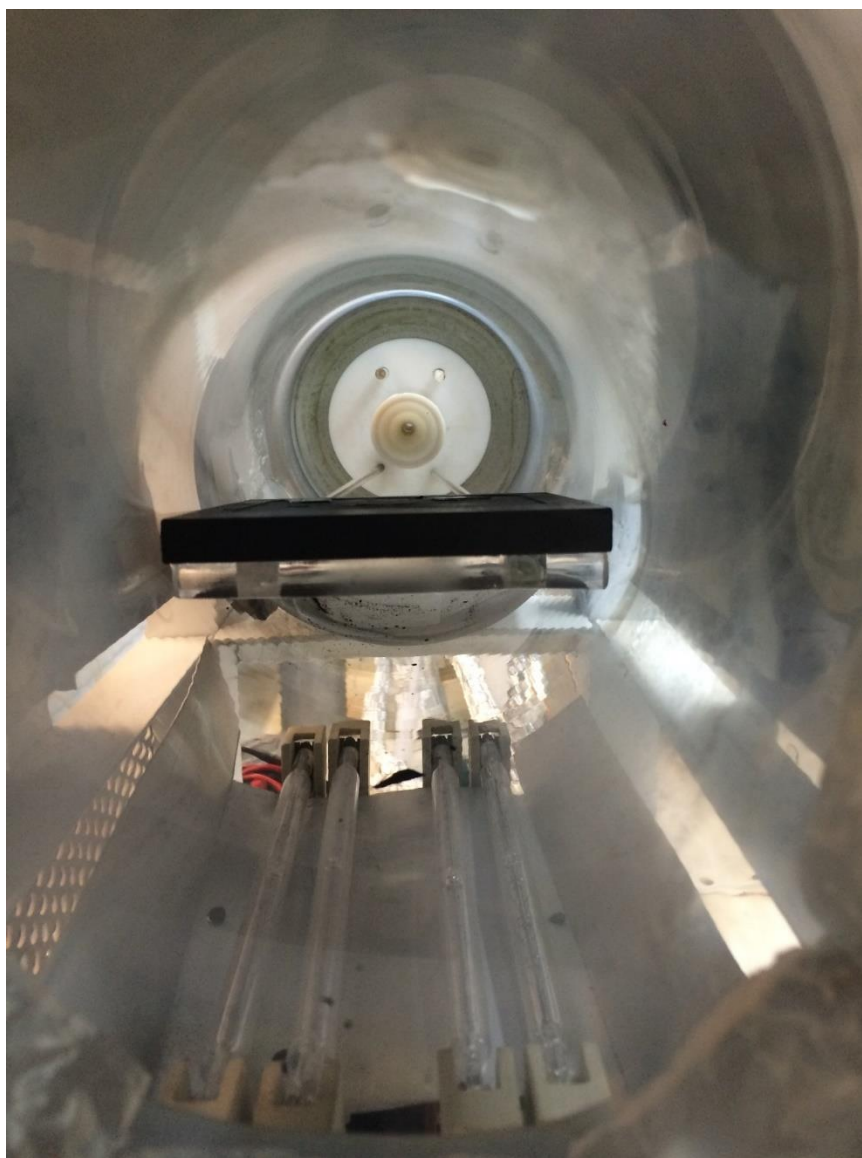
κεντρική οπή. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, η κεντρική οπή καταλήγει σε έναν καταϊωνιστήρα, ενώ οι άλλες δύο οπές σε σωληνάκια (βλ. Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Λεπτομέρειες στην είσοδο του χημικού αντιδραστήρα.

Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι τοποθετημένη μια βάση από γραφίτη, πάνω στην οποία τοποθετούνται τα υποστρώματα από γυαλί, πυρίτιο ή οξειδωμένο πυρίτιο (βλ. Εικόνα 3).

Η θέρμανση της βάσης και των υποστρωμάτων γίνεται με τη χρήση τεσσάρων λυχνιών βολφραμίου ισχύος 1000W, που είναι τοποθετημένες κάτω από τη βάση γραφίτη. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών από 315-605°C (Πελωριάδη, 2018).



Εικόνα 3: Βάση από γραφίτη και λάμπες για θέρμανση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

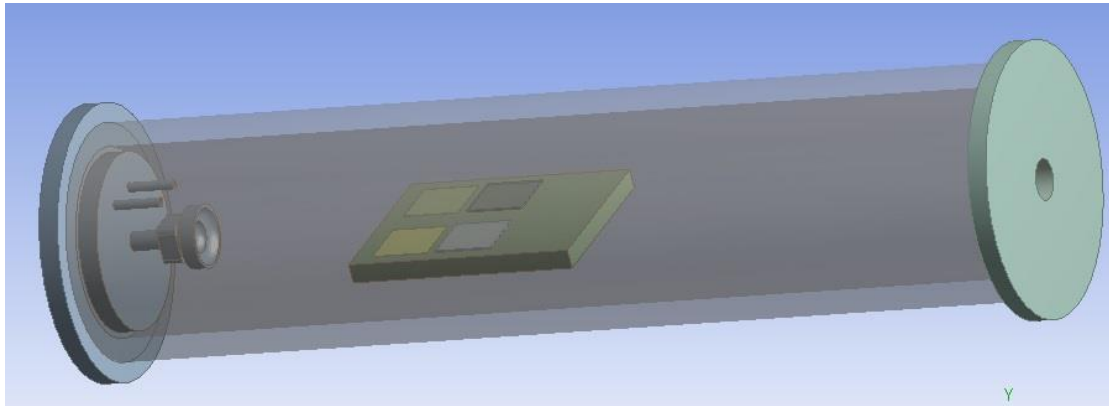
Αναλυτικότερα, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα καταγράφονται στον Πίνακα 2:

Πίνακας 2: Διαστάσεις αντιδραστήρα.

Γεωμετρικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρα	
Μήκος αντιδραστήρα (cm)	50.0
Εσωτερική διάμετρος αντιδραστήρα (cm)	9.6
Εξωτερική διάμετρος αντιδραστήρα (cm)	12.0
Διάμετρος κεντρικής οπής εισόδου (cm)	0.5
Διάμετρος μη κεντρικών οπών (cm)	0.4
Διάμετρος οπής εξόδου (cm)	2.1
Διαστάσεις βάσης γραφίτη (cm)	12.0 x 9.0 x 1.0

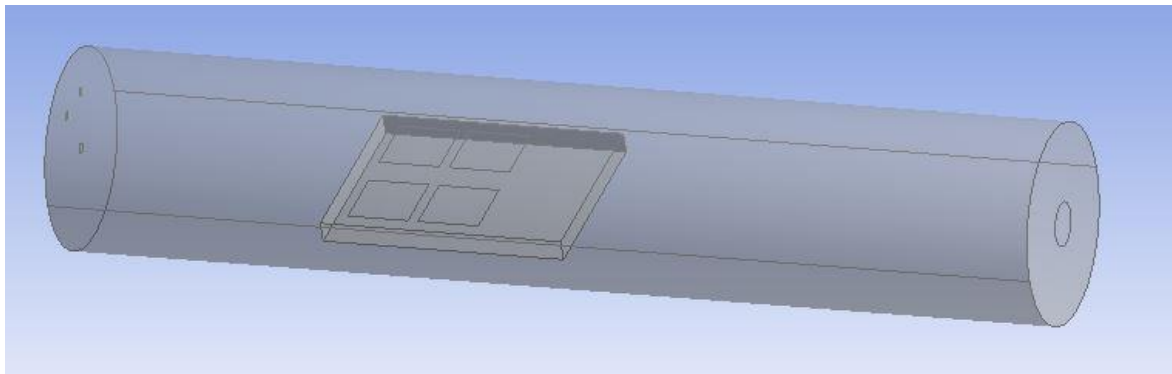
3.2.2. Γεωμετρία υπολογιστικού μοντέλου

Η γεωμετρία του αντιδραστήρα δεν παρουσιάζει μεγάλες ιδιαιτερότητες στο μεγαλύτερο μέρος του. Εξαίρεση αποτελούν τα σωληνάκια και το σωληνάκι τύπου καταλωνιστήρα στην κεντρική οπή εισόδου. Είναι δυνατή η αναλυτική σχεδίαση του αντιδραστήρα έτσι ώστε να αντιπροσωπεύει, οπτικά, όσο το δυνατόν καλύτερα τον πραγματικό αντιδραστήρα (βλ. Σχήμα 11).



Σχήμα 11: Λεπτομερώς σχεδιασμένη γεωμετρία αντιδραστήρα.

Μια τέτοια απεικόνιση, ωστόσο, αυξάνει την πολυπλοκότητα του υπολογιστικού πλέγματος που προκύπτει. Για το λόγο αυτό, επιλέγεται η σχεδίαση μιας απλοποιημένης γεωμετρίας, η οποίας όμως διατηρεί αναλλοίωτα σημαντικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, όπως τις θέσεις και τις διαμέτρους των οπών εισόδου και εξόδου καθώς και την απόσταση των υποστρωμάτων και της βάσης από την είσοδο και την έξοδο (βλ. Σχήμα 12).

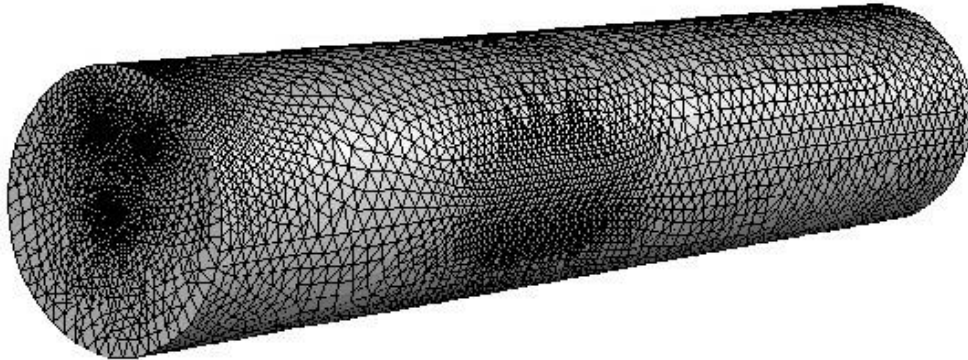


Σχήμα 12: Απλοποιημένος σχεδιασμός αντιδραστήρα.

Η σχεδίαση της γεωμετρίας πραγματοποιήθηκε στο πρόγραμμα ANSYS DesignModeler (ANSYS DesignModeler Documentation, 2016).

3.2.3. Υπολογιστικό πλέγμα

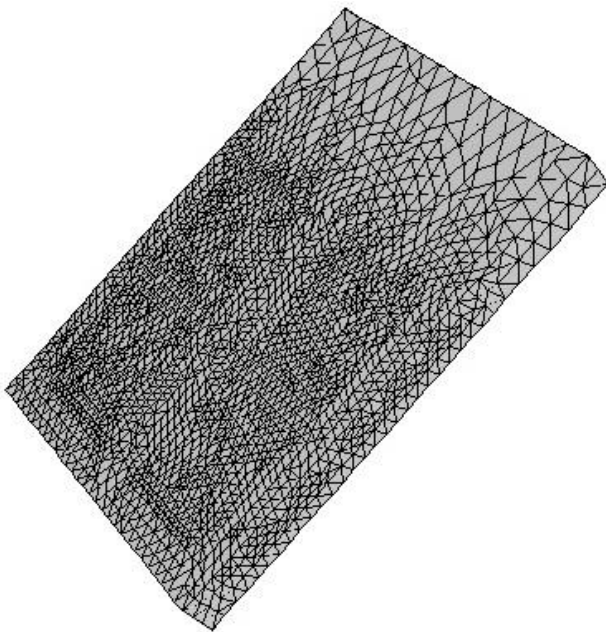
Για την επίλυση των διακριτοποιημένων εξισώσεων είναι απαραίτητη η διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου για τη δημιουργία υπολογιστικού πλέγματος, όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 2. Το αποτέλεσμα της διακριτοποίησης ήταν ένα πλέγμα με 264942 υπολογιστικά κελιά και 49427 υπολογιστικούς κόμβους, το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 13:



Σχήμα 13: Παραγόμενο υπολογιστικό πλέγμα οριζόντιου αντιδραστήρα.

Το πλέγμα αυτό είναι μη ομοιόμορφο, έτσι ώστε να πυκνώνει σε συγκεκριμένες περιοχές ενδιαφέροντος (π.χ. υποστρώματα) και μη δομημένο.

Στο Σχήμα 14 απεικονίζεται και το υπολογιστικό πλέγμα του φορέα και των υποστρωμάτων, που βρίσκεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα:



Σχήμα 14: Παραγόμενο υπολογιστικό πλέγμα στο φορέα και στα υποστρώματα.

3.2.4. Σύστημα παροχής αερίων

Ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση και είναι ανοιχτού τύπου, δηλαδή η παροχή των αερίων γίνεται με συνεχή τρόπο κατά τη διεργασία. Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός συστήματος ελέγχου της ροής. Ο έλεγχος αυτός αφορά την ποσότητα αλλά και τη σταθερότητά της ροής στον αντιδραστήρα.

Τα αέρια που εισέρχονται στον αντιδραστήρα είναι άζωτο (N_2), οξυγόνο (O_2), υδρατμοί (H_2O) και τετραχλωριούχος κασσίτερος ($SnCl_4$). Η παροχή των αερίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα γίνεται ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου. Το άζωτο και το οξυγόνο βρίσκονται σε αέρια φάση, επομένως διοχετεύονται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα μέσω φιαλών υψηλής πίεσης. Αντίθετα, ο τετραχλωριούχος κασσίτερος και το νερό, με σημεία ζέσης $141^\circ C$ (NCBI, 2018) και $100^\circ C$ αντίστοιχα, βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου. Επομένως, η εισαγωγή τους στον αντιδραστήρα πρέπει να γίνει με διαφορετικό τρόπο. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται δύο πηγές ατμών (bubbler). Για την εισαγωγή του τετραχλωριούχου κασσίτερου χρησιμοποιείται άζωτο ως φέρον αέριο, ενώ για το νερό χρησιμοποιείται οξυγόνο.

Οι ποσότητες των αερίων που βρίσκονται στις φιάλες, δηλαδή αζώτου και οξυγόνου, και εισέρχονται στον αντιδραστήρα ή στην πηγή ατμών ελέγχονται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα. Ωστόσο, η ποσότητα των αερίων που εξέρχονται από τις πηγές ατμών δεν μπορούν να ελεγχθούν με μεγάλη ακρίβεια. Η μέγιστη μαζική ροή της πρόδρομης ουσίας που εξέρχεται από την πηγή ατμών δίνεται από τη σχέση (Hersee et al., 1990):

$$F_{prec} = F_{carrier} \cdot \frac{P_{sat,prec}}{P_{reactor} - P_{sat,prec}} \quad (3.1)$$

Όπου, F_{prec} : ο ρυθμός ροής της πρόδρομης ουσίας

$F_{carrier}$: ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου

P_{sat} : η τάση ατμών της πρόδρομης ουσίας

$P_{reactor}$: η πίεση στον αντιδραστήρα

Η μελέτη που πραγματοποιείται εξετάζει την απόθεση στον αντιδραστήρα για ροές που έχουν εξεταστεί πειραματικά (Πελωριάδη, 2018) αλλά και μια υποθετική περίπτωση μικρότερων μαζικών ροών.

Οι ποσότητες των αερίων που εισέρχονται στον αντιδραστήρα καταγράφονται στον Πίνακα 3:

Πίνακας 3: Παροχές αερίων στον αντιδραστήρα.

Παροχές αερίων στον αντιδραστήρα		
	Συνθήκες διεξαγωγής πειράματος	Εξέταση περίπτωσης (case study)
Ροή N ₂ προς εσωτερικό αντιδραστήρα (sccm)	900	90
Ροή N ₂ προς bubbler SnCl ₄ (sccm)	420	42
Ροή O ₂ προς bubbler H ₂ O (sccm)	900	90
Ροή SnCl ₄ προς εσωτερικό αντιδραστήρα (sccm)	10.189	1.0189
Ροή H ₂ O προς εσωτερικό αντιδραστήρα (sccm)	21.181	2.1181

Το SnCl₄ και το H₂O που εισέρχονται στον αντιδραστήρα προέρχονται από το bubbler και επομένως υπολογίστηκαν μέσω της σχέσης (3.1) με βάση τα εξής δεδομένα:

Ροή SnCl₄

$$F_{\text{carrier}} = 420 \text{ sccm}$$

$$P_{\text{sat,prec}}(20^{\circ}\text{C}) = 18 \text{ Torr}$$

$$P_{\text{reactor}} = 760 \text{ Torr}$$

Και

$$F_{\text{carrier}} = 42 \text{ sccm}$$

$$P_{\text{sat,prec}}(20^{\circ}\text{C}) = 18 \text{ Torr}$$

$$P_{\text{reactor}} = 760 \text{ Torr}$$

Ροή H₂O

$$F_{\text{carrier}} = 900 \text{ sccm}$$

$$P_{\text{sat,prec}}(20^{\circ}\text{C}) = 17.47 \text{ Torr}$$

$$P_{\text{reactor}} = 760 \text{ Torr}$$

Και

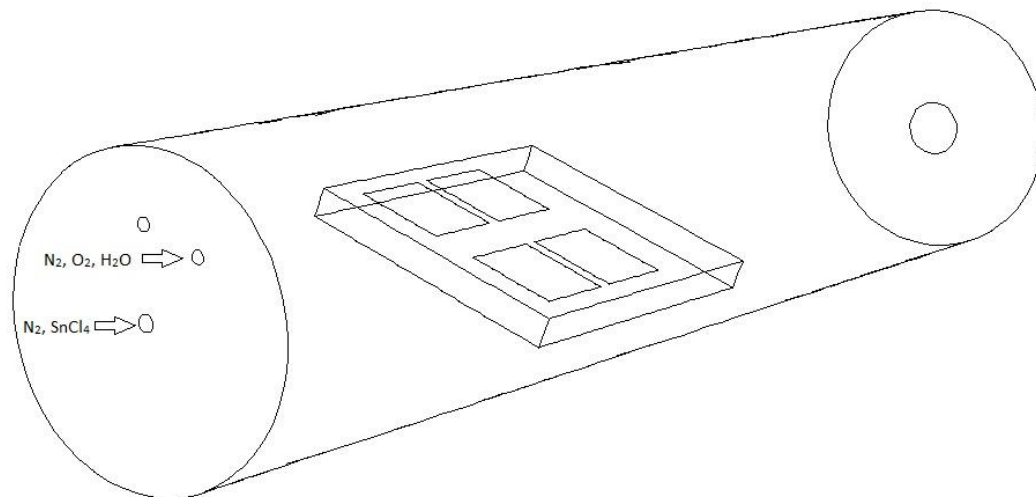
$$F_{\text{carrier}} = 90 \text{ sccm}$$

$$P_{\text{sat,prec}}(20^{\circ}\text{C}) = 17.47 \text{ Torr}$$

$$P_{\text{reactor}} = 760 \text{ Torr}$$

(Dean, 1999)

Σημειώνεται ότι η είσοδος των SnCl_4 και του N_2 προς τον αντιδραστήρα γίνεται από την κεντρική οπή εισόδου, ενώ των H_2O , του O_2 και του N_2 προς το εσωτερικό του αντιδραστήρα γίνεται μέσω μίας από τις οπές που δεν βρίσκονται κεντρικά στο καπάκι εισόδου. Οι οπές εισόδου παρουσιάζονται στο Σχήμα 15:



Σχήμα 15: Εισαγωγή αερίων στον αντιδραστήρα.

3.2.5. Ροές εισόδου στον αντιδραστήρα

Οι παροχές των αερίων στα πειράματα καταγράφηκαν παραπάνω σε sccm (standard cubic centimeters). Τα sccm είναι μια μονάδα μέτρησης ροής: κυβικά εκατοστά/λεπτό σε standard conditions ($T=298\text{K}$, $P=1\text{ atm}$). Στο Fluent, ωστόσο, δεν μπορεί να εισαχθεί μαζική ροή εισόδου σε sccm, αλλά αυτή θα πρέπει να μετατραπεί σε kg/s. Το πρώτο βήμα για τη μετατροπή των sccm σε kg/s είναι η εύρεση της πυκνότητας του κάθε συστατικού σε standard conditions. Ο υπολογισμός της πυκνότητας κάθε συστατικού γίνεται με βάση το νόμο των τέλειων αερίων:

$$\rho_i = \frac{P_{\text{std}} \cdot M_{r_i}}{R \cdot T_{\text{std}}} \quad (3.2)$$

Όπου, ρ_i : η πυκνότητα του συστατικού i (g/L)

P_{std} : η πίεση σε standard conditions=1 atm

M_{r_i} : το μοριακό βάρος του συστατικού i (g/mol)

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων=0.082 (L atm)/(K mol)

T_{std} : η θερμοκρασία σε standard conditions=298K

Μετά από υπολογισμούς, προκύπτουν οι εξής πυκνότητες:

$$\rho_{\text{SnCl}_4} = 10.661 \text{ g/L}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.7372 \text{ g/L}$$

$$\rho_{\text{N}_2} = 1.1459 \text{ g/L}$$

$$\rho_{O_2} = 1.3095 \text{ g/L}$$

Η ροή που εισάγεται στον αντιδραστήρα προκύπτει μέσω της σχέσης:

$$\dot{m}_i = \text{Παροχή αερίου } i \text{ σε sccm} \cdot \rho_i \quad (3.3)$$

Είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των κλασμάτων μάζας για τα συστατικά του ρεύματος εισόδου. Ο υπολογισμός γίνεται από την εξής σχέση:

$$y_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{\text{tot}_{j_inlet}}} \quad (3.4)$$

Όπου, y_i : το κλάσμα μάζας του συστατικού i

\dot{m}_i : η μαζική ροή του συστατικού i

$\dot{m}_{\text{tot}_{j_inlet}}$: η συνολική μαζική ροή της οπής εισόδου j , όπου j =precursor ή reactant, ανάλογα με το συστατικό που υπολογίζεται

Το κλάσμα μάζας του N_2 υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (3.5)$$

Όπου, n : ο συνολικός αριθμός συστατικών του μίγματος

Οι υπολογισμοί διαφοροποιούνται για την περίπτωση της προσομοίωσης του πειράματος και της μελέτης περίπτωσης. Οι μαζικές ροές έχουν μειωθεί κατά μία τάξη μεγέθους επομένως αναμένεται τα κλάσματα βάρους να παραμείνουν σταθερά.

Πειραματικές ροές

Μετά από υπολογισμούς και τις κατάλληλες μετατροπές, προκύπτουν οι εξής ροές:

$$\dot{m}_{\text{SnCl}_4} = 1.8104 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6024 \cdot 10^{-7} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{N}_2\text{precursor_inlet}} = 8.0217 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{N}_2\text{reactant_inlet}} = 1.7188 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{O}_2} = 1.9643 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Η συνολική μάζα που εισέρχεται μέσω της κεντρικής οπής και της δεύτερης εισόδου υπολογίζεται:

$$\dot{m}_{\text{tot}_{\text{precursor_inlet}}} = \dot{m}_{\text{SnCl}_4} + \dot{m}_{\text{N}_2\text{precursor_inlet}} = 9.8321 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{tot}_{\text{reactant_inlet}}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{\text{N}_2\text{reactant_inlet}} + \dot{m}_{\text{O}_2} = 3.7091 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Το κλάσμα μάζας που προκύπτει για την κεντρική οπή εισόδου:

$$y_{\text{SnCl}_4} = 0.1841$$

Τα κλάσματα μάζας που προκύπτουν για τη δεύτερη οπή εισόδου:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.00702$$

$$y_{\text{O}_2} = 0.5296$$

Μελέτη περίπτωσης

Μετά από υπολογισμούς και τις κατάλληλες μετατροπές, προκύπτουν οι εξής ροές:

$$\dot{m}_{\text{SnCl}_4} = 1.8104 \cdot 10^{-7} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6024 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{N}_2\text{precursor_inlet}} = 8.0217 \cdot 10^{-7} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{N}_2\text{reactant_inlet}} = 1.7188 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{O}_2} = 1.9643 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Η συνολική μάζα που εισέρχεται μέσω της κεντρικής οπής και της δεύτερης οπής εισόδου υπολογίζεται:

$$\dot{m}_{\text{tot}_{\text{precursor_inlet}}} = \dot{m}_{\text{SnCl}_4} + \dot{m}_{\text{N}_2\text{precursor_inlet}} = 9.8321 \cdot 10^{-7} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{tot}_{\text{reactant_inlet}}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{\text{N}_2\text{reactant_inlet}} + \dot{m}_{\text{O}_2} = 3.7091 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Το κλάσμα μάζας που προκύπτει για την κεντρική οπή εισόδου:

$$y_{\text{SnCl}_4} = 0.1841$$

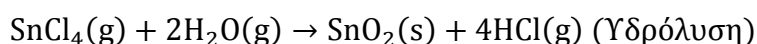
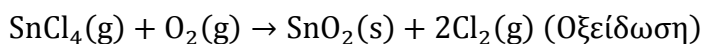
Τα κλάσματα μάζας που προκύπτουν για τη δεύτερη οπή εισόδου:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.00702$$

$$y_{\text{O}_2} = 0.5296$$

3.2.6. Χημική αντίδραση

Η πρόδρομη ουσία που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι ο τετραχλωριούχος κασσίτερος (SnCl_4). Επομένως, οι αντιδράσεις σχηματισμού του οξειδίου του κασσιτέρου που μπορούν να πραγματοποιηθούν είναι είτε η οξείδωση του τετραχλωριούχου κασσιτέρου είτε η υδρόλυση του τετραχλωριούχου κασσιτέρου:



Σημειώνεται πως και οι δύο αυτές αντιδράσεις είναι επιφανειακές. Στον αντιδραστήρα τροφοδοτείται και το οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση αλλά και το νερό που απαιτείται για την υδρόλυση του τετραχλωριούχου κασσιτέρου. Ωστόσο, η υδρόλυση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί ακόμα και σε θερμοκρασίες των 250°C , κάτι που δεν μπορεί να συμβεί με την οξείδωση. Επομένως, θεωρείται ότι στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται μόνο η αντίδραση υδρόλυσης. (van Mol, 2003)

Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης αυτής είναι 79.3 kJ/mol (Park et al., 2014).

3.2.7. Ιδιότητες συστατικών και μίγματος

Το Fluent δίνει τη δυνατότητα να ορίζονται οι ιδιότητες (πυκνότητα, ειδική θερμοχωρητικότητα, θερμική αγωγιμότητα, ιξώδες) των συστατικών με συγκεκριμένες τιμές, με τη χρήση γραμμικών ή πολυωνυμικών εξισώσεων, με τη χρήση μοντέλου κινητικής θεωρίας των αερίων, ακόμα και μοντέλα που μπορεί να εισάγει μέσω πηγαίου κώδικα ο χρήστης.

Η πυκνότητα του μίγματος υπολογίζεται μέσω του νόμου των τέλειων αερίων. Οι υπόλοιπες ιδιότητες των συστατικών υπολογίζονται με βάση τις σχέσεις των Chapman-Enskog, που αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο 2 (Bird et al., 2002). Για αυτόν τον υπολογισμό απαιτούνται και οι τιμές των παραμέτρων Lennard-Jones. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών καθώς και οι τιμές των ιδιοτήτων που εισάγονται από το χρήστη καταγράφονται στον Πίνακα 4:

Πίνακας 4: Πίνακας ιδιοτήτων συστατικών.

Συστατικό	Μοριακό βάρος (g/mol)	Χαρακτηριστικό μήκος Lennard-Jones σ (Å)	Ενεργειακή παράμετρος Lennard-Jones ϵ/k (K)
O_2	31.9988	3.458	107.4
N_2	28.0134	3.621	97.53
SnCl_4	260.51	5.350	347.17
H_2O	18.01534	2.605	572.4
HCl	36.46097	3.339	344.7
SnO_2	150.71	0	0

Οι τιμές των παραμέτρων για τα O₂, N₂, H₂O, HCl υπάρχουν στη βάση δεδομένων του Fluent, ενώ για το SnCl₄, έγινε βιβλιογραφική αναζήτηση (Giles et al., 1992).

3.2.8. Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα προς μελέτη

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τον οριζόντιο αντιδραστήρα εξετάζει τη μεταβολή στο ρυθμό απόθεσης αλλά και στη μορφή των υμενίων SnO₂ για 3 διαφορετικές θερμοκρασίες του φορέα των υποστρωμάτων για τις ροές που περιεγράφηκαν παραπάνω. Στον Πίνακα 5 καταγράφονται οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος:

Πίνακας 5: Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα (πίεση λειτουργίας, θερμοκρασίες).

Συνθήκες λειτουργία αντιδραστήρα			
	A	B	Γ
Πίεση λειτουργίας (Torr)	760	760	760
Θερμοκρασία τοιχωμάτων (K)	300	300	300
Θερμοκρασία υποστρώματος (K)	543	603	663

Σημειώνεται πως η επίδραση της βαρύτητας αγνοείται και δεν ενσωματώνεται στο υπολογιστικό μοντέλο.

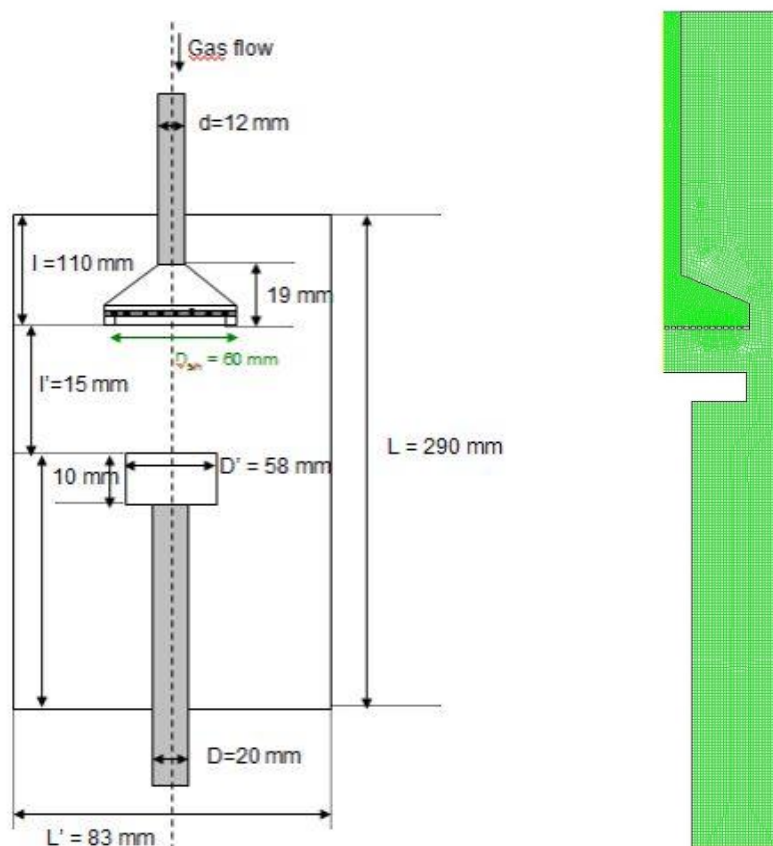
3.3. Προσομοίωση διεργασίας απόθεσης του οξειδίου του κασσιτέρου σε κατακόρυφο αντιδραστήρα

Η προσομοίωση της απόθεσης του οξειδίου του κασσιτέρου έχει σαν στόχο την πρόβλεψη των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υμενίων που θα προέκυπταν κατά την πειραματική διαδικασία. Με χρήση υπολογιστικών μοντέλων, είναι δυνατό να μειωθεί ο αριθμός των απαραίτητων πειραμάτων για την επιτυχή απόθεση του οξειδίου του κασσιτέρου. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται το μοντέλο ενός αντιδραστήρα XAA που βρίσκεται στο εργαστήριο CIRIMAT του Πανεπιστημίου INP της Toulouse.

3.3.1. Χημικός αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας αυτός είναι ένας κατακόρυφος, κυλινδρικός, ψυχρών τοιχωμάτων αντιδραστήρας XAA, του οποίου τα τοιχώματα είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα 316L (σύσταση: Fe 60-65%, Cr 17-20%, Ni 12-14% και μικρά ποσοστά N, Mn, Mo, P, Si και S). Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα υπάρχει ένα στρογγυλός φορέας για τα υποστρώματα καθώς και ένα “showerhead” για την βελτίωση της ομοιογένειας των αέριων συστατικών που εισέρχονται στον αντιδραστήρα.

Αναλυτικά οι διαστάσεις του αντιδραστήρα και το υπολογιστικό πλέγμα δίνονται στο Σχήμα 16:



Σχήμα 16: Διαστάσεις, γεωμετρικά χαρακτηριστικά και υπολογιστικό πλέγμα κατακόρυφου αντιδραστήρα (Aviziotis, 2016).

3.3.2. Υπολογιστικό πλέγμα

Η γεωμετρία του αντιδραστήρα αυτού έχει άξονα συμμετρίας και, επομένως, είναι δυνατό να σχεδιαστεί σε 2 διαστάσεις και να επιλυθεί με μοντέλο συμμετρίας για δύο διαστάσεις. Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση της διεργασίας παρουσιάστηκε στο Σχήμα 16.

Το υπολογιστικό πλέγμα αυτό έχει 11794 υπολογιστικά κελιά και 11071 υπολογιστικούς κόμβους.

3.3.3. Σύστημα παροχής αερίων

Η πίεση λειτουργίας που επιλέγεται για τη λειτουργία του αντιδραστήρα αυτού είναι 20 Torr. Το σύστημα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα είναι παρόμοιο με αυτό του οριζόντιου, καθώς η είσοδος της πρόδρομης ουσίας και του νερού γίνεται με την παροχή αζώτου και οξυγόνου, αντίστοιχα, μέσα από τα bubbler. Επομένως, ο υπολογισμός των ροών γίνεται μέσω της σχέσης (3.1). Στον Πίνακα 6 καταγράφονται οι παροχές στον αντιδραστήρα:

Πίνακας 6: Παροχές αερίων στον αντιδραστήρα.

Παροχές αερίων στον αντιδραστήρα	
Ροή N ₂ προς εσωτερικό αντιδραστήρα (sccm)	305
Ροή N ₂ προς bubbler SnCl ₄ (sccm)	0.222
Ροή O ₂ προς bubbler H ₂ O (sccm)	0.476
Ροή SnCl ₄ προς εσωτερικό αντιδραστήρα (sccm)	2
Ροή H ₂ O προς εσωτερικό αντιδραστήρα (sccm)	3.294

Το SnCl₄ και το H₂O που εισέρχονται στον αντιδραστήρα προέρχονται από το bubbler και επομένως υπολογίστηκαν μέσω της σχέσης (3.1) με βάση τα εξής δεδομένα:

Ροή SnCl₄

$$F_{\text{carrier}} = 0.222 \text{ sccm}$$

$$P_{\text{sat,prec}}(20^\circ\text{C}) = 18 \text{ Torr}$$

$$P_{\text{reactor}} = 20 \text{ Torr}$$

Ροή H₂O

$$F_{\text{carrier}} = 0.476 \text{ sccm}$$

$$P_{\text{sat,prec}}(20^\circ\text{C}) = 17.47 \text{ Torr}$$

$$P_{\text{reactor}} = 20 \text{ Torr}$$

3.3.4. Ροές εισόδου στον αντιδραστήρα

Ο υπολογισμός των ροών που εισάγονται στον αντιδραστήρα γίνεται όπως και στον οριζόντιο αντιδραστήρα. Ο υπολογισμός της πυκνότητας των συστατικών γίνεται με τη σχέση (3.2), ο υπολογισμός της μαζικής ροής με τη σχέση (3.3) και ο υπολογισμός του μοριακού κλάσματος με τη σχέση (3.3). Η πυκνότητα των συστατικών είναι ίδια, αφού ο υπολογισμός γίνεται για standard conditions και δεν υπάρχει μεταβολή:

$$\rho_{\text{SnCl}_4} = 10.661 \text{ g/L}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.7372 \text{ g/L}$$

$$\rho_{\text{N}_2} = 1.1459 \text{ g/L}$$

$$\rho_{\text{O}_2} = 1.3095 \text{ g/L}$$

Μετά από τις κατάλληλες πράξεις προκύπτουν οι εξής μαζικές ροές των συστατικών:

$$\dot{m}_{\text{SnCl}_4} = 3.554 \cdot 10^{-7} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 4.044 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{N}_2} = 5.829 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{O}_2} = 1.039 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Προκύπτει ότι η μαζική ροή στην είσοδο του αντιδραστήρα είναι:

$$\dot{m}_{\text{in}} = 6.235 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$$

Τα κλάσματα μάζας των συστατικών είναι:

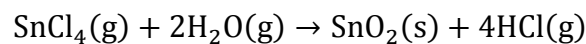
$$y_{\text{SnCl}_4} = 0.057$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.00649$$

$$y_{\text{O}_2} = 0.00167$$

3.3.5. Χημικές αντιδράσεις και ιδιότητες μίγματος

Όπως και στον οριζόντιο αντιδραστήρα, η χημική αντίδραση που θεωρείται ότι πραγματοποιείται στον αντιδραστήρα είναι η υδρόλυση του SnCl_4 :



Επίσης, δεν παρουσιάζεται καμία διαφορά στον ορισμό των ιδιοτήτων των συστατικών, επομένως εισάγονται οι τιμές που καταγράφηκαν στον Πίνακα 4.

3.3.6. Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα προς μελέτη

Η μελέτη που πραγματοποιείται για τον κατακόρυφο αντιδραστήρα εξετάζει τη μεταβολή στην απόθεση των υμενίων που παρατηρείται κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Στον Πίνακα 7 καταγράφονται οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα:

Πίνακας 7: Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα (πίεση λειτουργίας, θερμοκρασίες).

Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα				
	A	B	Γ	Δ
Πίεση λειτουργίας (Torr)	20	20	20	20
Θερμοκρασία τοιχωμάτων (K)	293	293	293	293
Θερμοκρασία υποστρώματος (K)	543	603	663	723

3.4. Διενέργεια υπολογισμών

Λόγω του αριθμού των υπολογιστικών κελιών του υπολογιστικού πλέγματος του οριζόντιου αντιδραστήρα, οι υπολογισμοί δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθούν σε έναν προσωπικό υπολογιστή. Για τη διενέργεια των υπολογισμών αυτών, λοιπόν, ήταν απαραίτητη η χρήση υπολογιστικής μονάδας για παράλληλη επεξεργασία (parallel processing). Σε αντίθεση με τη σειριακή επεξεργασία (serial processing), γίνεται ταυτόχρονη χρήση πολλαπλών υπολογιστικών πόρων για την επίλυση ενός προβλήματος. Το πρόβλημα διαχωρίζεται σε «κομμάτια» τα οποία και επιλύονται ταυτόχρονα σε διαφορετικούς επεξεργαστές.

Οι υπολογισμοί του οριζόντιου αντιδραστήρα διενεργήθηκαν στην υπολογιστική συστοιχία “PolyIaos”, του Υπολογιστικού Κέντρου της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Η συστοιχία αυτή έχει δύο επεξεργαστές Intel® Xeon® Processor E5-2630 v3 (Intel Xeon Processor E5-2630, 2014).

Κάθε τέτοιος επεξεργαστής έχει 8 πυρήνες χρονισμένους στα 2.4 GHz με μνήμη cache 20Mb. Οι 8 πυρήνες αυτοί έχουν από 2 υπολογιστικά «νήματα» (threads), τα οποία και χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς. Η συστοιχία, λοιπόν, έχει συνολικά 32 threads. Για τους υπολογισμούς της συγκεκριμένης διπλωματικής χρησιμοποιήθηκαν 4 threads για παράλληλη επεξεργασία. Ο απαιτούμενος χρόνος υπολογισμού για την επίλυση των δύο περιπτώσεων ροών διαφέρει. Για την επίλυση του προβλήματος με τις πειραματικές ροές, απαιτούνται περίπου 40 λεπτά υπολογιστικού χρόνου για κάθε θερμοκρασία του φορέα, ενώ για την επίλυση των ροών της μελέτης περίπτωσης, ο απαιτούμενος υπολογιστικός χρόνος είναι περίπου 20 λεπτά.

Ο αριθμός των υπολογιστικών κελιών του υπολογιστικού πλέγματος του κατακόρυφου αντιδραστήρα μπορεί να επιλυθεί σε προσωπικό υπολογιστή. Οι υπολογισμοί έγιναν σε προσωπικό υπολογιστή με επεξεργαστή Intel® Core™ i7-4510U Processor χρονισμένο στα 2 GHz με μνήμη cache 4Mb και μνήμη RAM 4Gb (Intel Core i7 4510U, 2014). Ο υπολογιστικός χρόνος που απαιτείται για την επίλυση του συστήματος για μια θερμοκρασία του φορέα είναι περίπου 1 λεπτό.

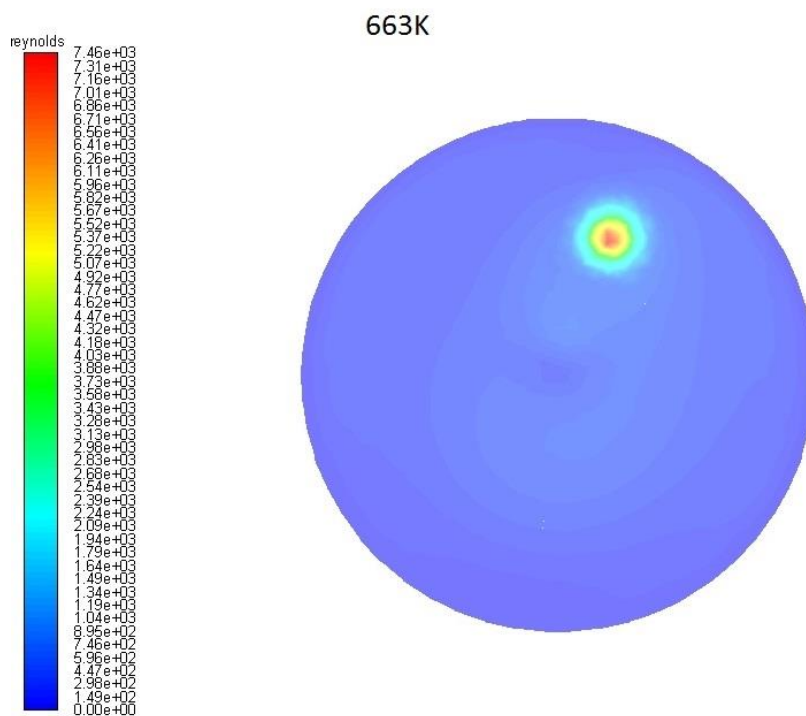
4. Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τη διενέργεια των υπολογισμών στους δύο αντιδραστήρες. Αρχικά, καταγράφονται τα αποτελέσματα του οριζόντιου αντιδραστήρα για τις πειραματικές ροές, στη συνέχεια, τα αποτελέσματα για τις ροές του case study και, τέλος, γίνεται η καταγραφή των αποτελεσμάτων του κατακόρυφου αντιδραστήρα.

4.1. Οριζόντιος αντιδραστήρας: Πειραματικές ροές

4.1.1. Είδος ροής

Κατά τη μελέτη του οριζόντιου αντιδραστήρα με τις πειραματικές μαζικές ροές, παρουσιάστηκε αδυναμία επίλυσης από το Fluent για στρωτή ροή. Η αδυναμία αυτή οδήγησε στην ανάγκη ελέγχου του αριθμού Reynolds, για την εξακρίβωση του είδους της ροής στο εσωτερικό του αντιδραστήρα: στρωτή ή τυρβώδης. Πράγματι, ο υπολογισμός του αριθμού Reynolds έδειξε πως η ροή είναι τυρβώδης, αφού ο στον αντιδραστήρα ξεπεράστηκε η τιμή $Re_c=2300$. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 17 απεικονίζονται οι τιμές του αριθμού Reynolds 3cm από την είσοδο για θερμοκρασία φορέα στους 663K:



Σχήμα 17: Αριθμός Reynolds σε απόσταση 3cm από την είσοδο του αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 663K.

Οι τιμές που εμφανίζονται στο σχήμα αυτό, αποτελούν χαρακτηριστικές τιμές για όλες τις θερμοκρασίες του φορέα. Για τον υπολογισμό του αριθμού Reynolds

χρησιμοποιήθηκε η τιμή των 0.096 m για τη διάμετρο του αντιδραστήρα, ενώ τα άλλα μεγέθη (πυκνότητα, ιξώδες, ταχύτητα) υπολογίζονται από το Fluent.

Στον Πίνακα 8 καταγράφονται οι τιμές του αριθμού Reynolds για τις 3 τιμές θερμοκρασίας του φορέα των υποστρωμάτων:

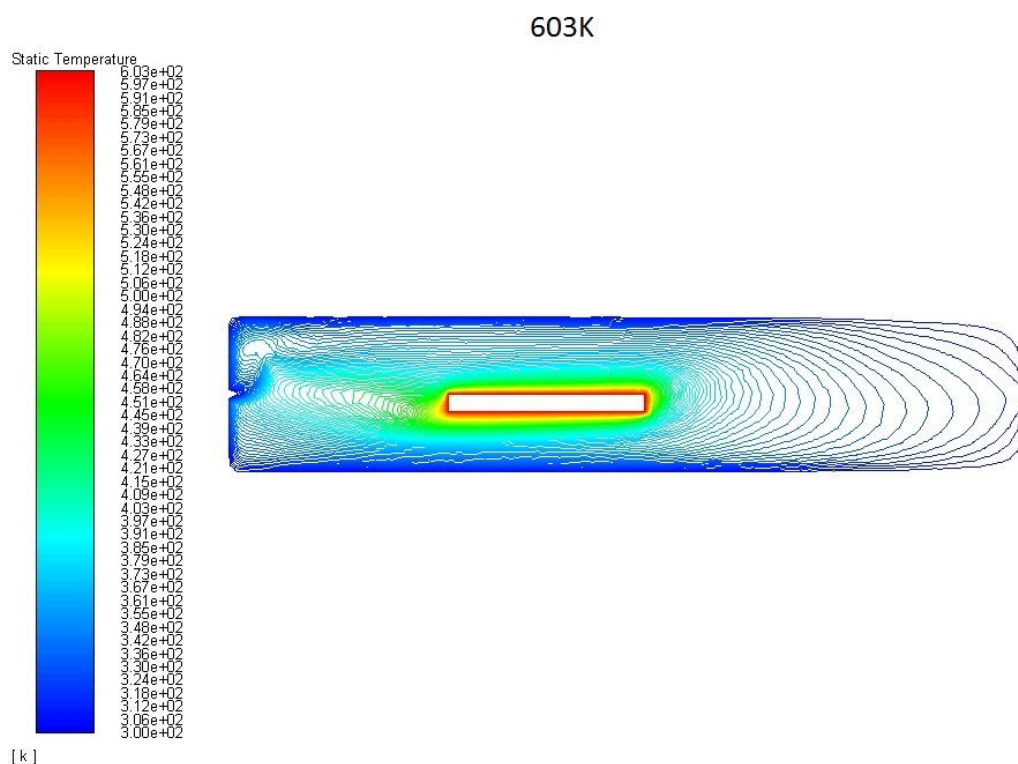
Πίνακας 8: Τιμές αριθμού Reynolds για τις θερμοκρασίες του φορέα.

Θερμοκρασία φορέα υποστρωμάτων (K)	Τιμή αριθμού Reynolds
603	7450
663	7460
723	7340

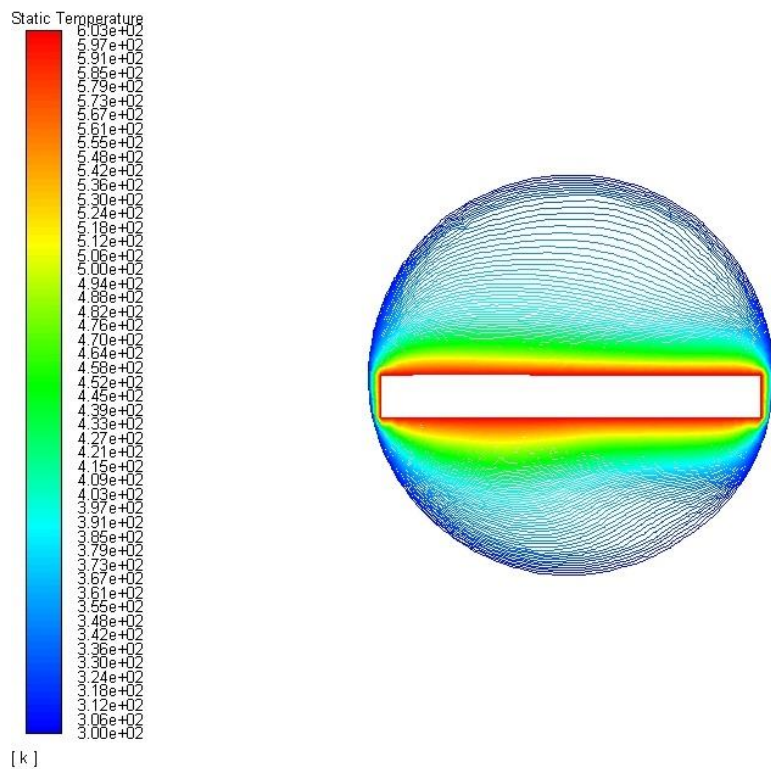
Παρατηρείται πως οι τιμές του αριθμού Reynolds είναι της τάξης των 7000 και, επομένως, θεωρείται πως η ροή στον αντιδραστήρα είναι τυρβώδης. Λόγω αυτού, χρησιμοποιείται το μοντέλο τύρβης k-ε, που περιεγράφηκε παραπάνω.

4.1.2. Θερμοκρασιακή κατανομή

Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K παρουσιάζονται ενδεικτικά στα Σχήματα 18 και 19:



Σχήμα 18: Κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K (επιφάνεια παράλληλη στη ροή των αερίων στον αντιδραστήρα).

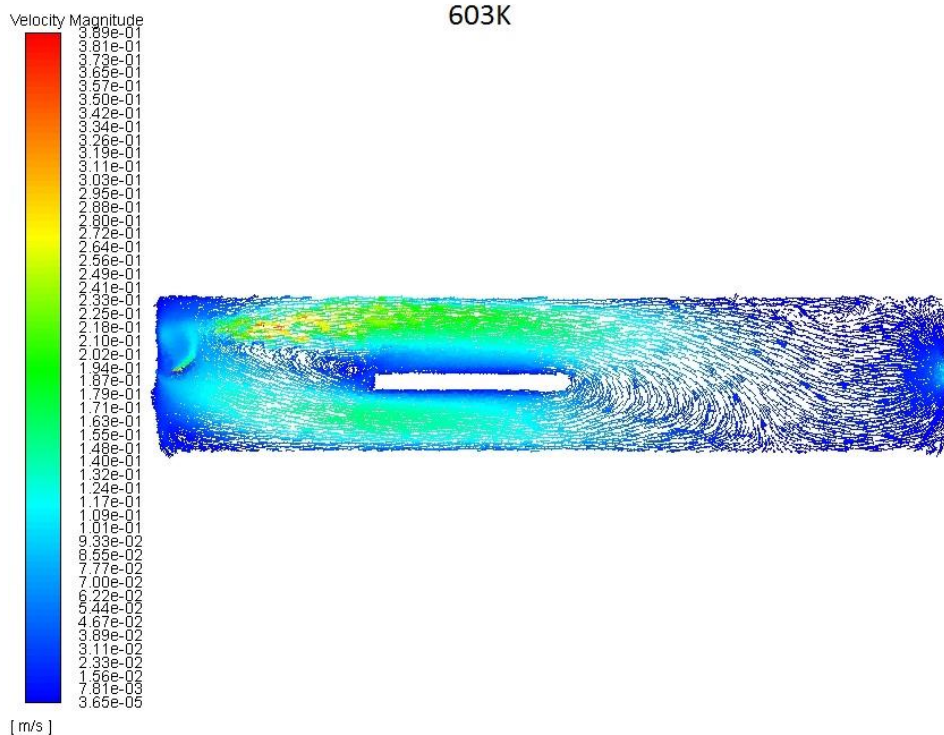


Σχήμα 19: Κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K (επιφάνεια σε απόσταση 20cm από την είσοδο του αντιδραστήρα).

Η θερμοκρασιακή κατανομή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι πανομοιότυπο για όλες τις θερμοκρασίες του φορέα των υποστρωμάτων και, επομένως, γίνεται παράθεση της κατανομής της θερμοκρασίας για μία μόνο περίπτωση.

4.1.3. Κατανομή ταχύτητας

Η κατανομή της ταχύτητας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για θερμοκρασία του φορέα στους 603K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 20:



Σχήμα 20: Κατανομή ταχύτητας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

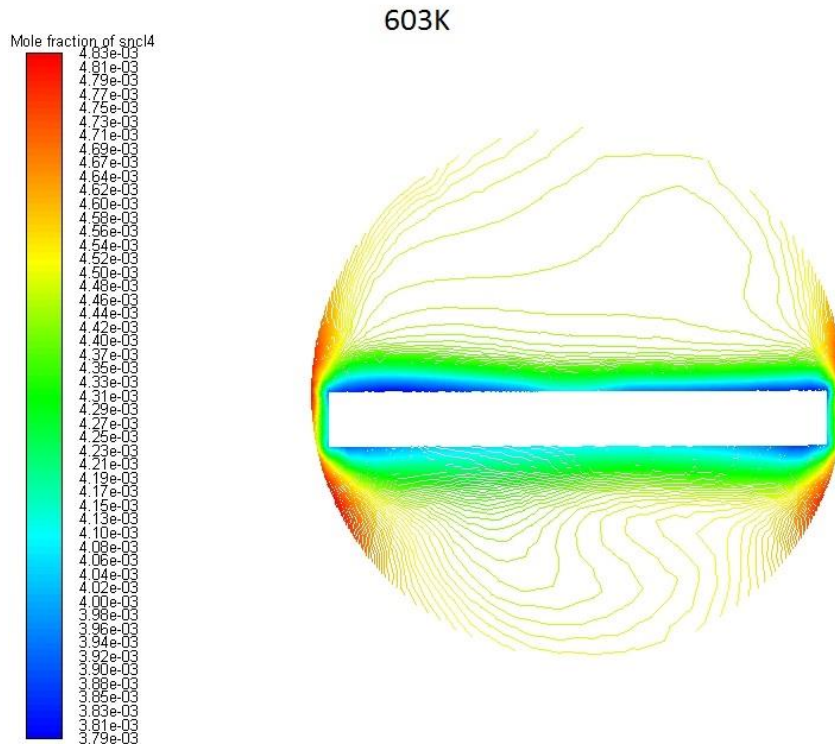
Τα βέλη των διανυσμάτων της ταχύτητας απεικονίζουν την κατεύθυνση και το χρώμα τους το μέτρο της ταχύτητας. Παρατηρείται πως η ροή πάνω από το υπόστρωμα έχει μεγαλύτερη ταχύτητα από την ταχύτητα στον υπόλοιπο αντιδραστήρα. Στην περιοχή κάτω από το υπόστρωμα παρατηρείται, επίσης, μια ροή με κατεύθυνση προς την είσοδο με υψηλή ταχύτητα. Η κατεύθυνση αυτή της ροής οφείλεται σε φαινόμενα ανακυκλοφορίας που εμφανίζονται στον αντιδραστήρα. Για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες του φορέα, η κατανομή της ταχύτητας δεν παρουσιάζουν διαφορές.

4.1.4. Κατανομή μοριακών κλασμάτων αερίων

Τα μοριακά κλάσματα των αερίων στον αντιδραστήρα απεικονίζονται στην περιοχή των υποστρωμάτων, έτσι ώστε να είναι σαφής η κατανάλωση των αντιδρώντων και η παραγωγή του αέριου προϊόντος.

4.1.4.1. Τετραχλωριούχος κασσίτερος

Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του τετραχλωριούχου κασσίτερου στην περιοχή γύρω από το φορέα, πάνω από τα υποστρώματα, για θερμοκρασία του φορέα των υποστρωμάτων στους 603K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 21:

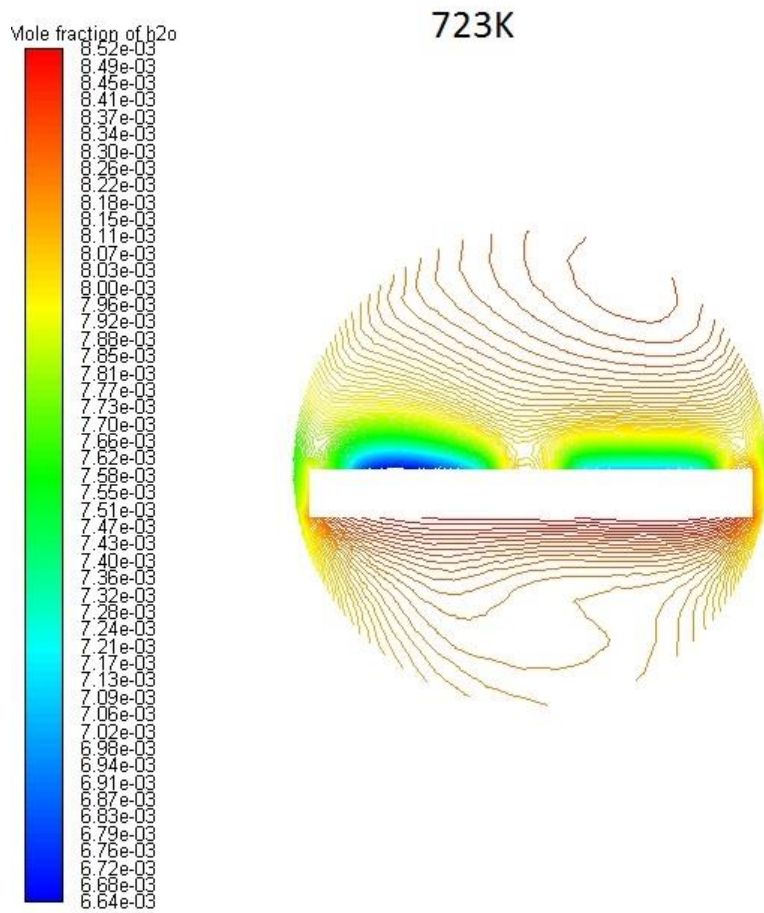


Σχήμα 21: Κατανομή μοριακού κλάσματος SnCl_4 στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

Παρατηρείται πως το ελάχιστο μοριακό κλάσμα εμφανίζεται στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πλήρως αναμενόμενο, αφού στην περιοχή αυτή καταναλώνεται ο τετραχλωριούχος κασσίτερος για την παραγωγή του υμενίου του οξειδίου του κασσιτέρου. Σε γενικές γραμμές, η κατανομή του μοριακού κλάσματος στο χώρο δεν μεταβάλλεται στις 3 θερμοκρασίες του φορέα, επομένως το παραπάνω σχήμα είναι ενδεικτικό της κατανομής του τετραχλωριούχου κασσιτέρου στο χώρο. Παρουσιάζονται μόνο μικρές, ποσοτικές μεταβολές με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην περιοχή γύρω από το υπόστρωμα εμφανίζεται μεγαλύτερη συσσώρευση τετραχλωριούχου κασσιτέρου με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι τιμές του μοριακού κλάσματος είναι μικρότερες με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης και, επομένως, μεγαλύτερη κατανάλωση αντιδρώντος.

4.1.4.2. Νερό

Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του νερού γύρω από το φορέα, πάνω από τα υποστρώματα, για θερμοκρασία του φορέα των υποστρωμάτων στους 723K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 22:

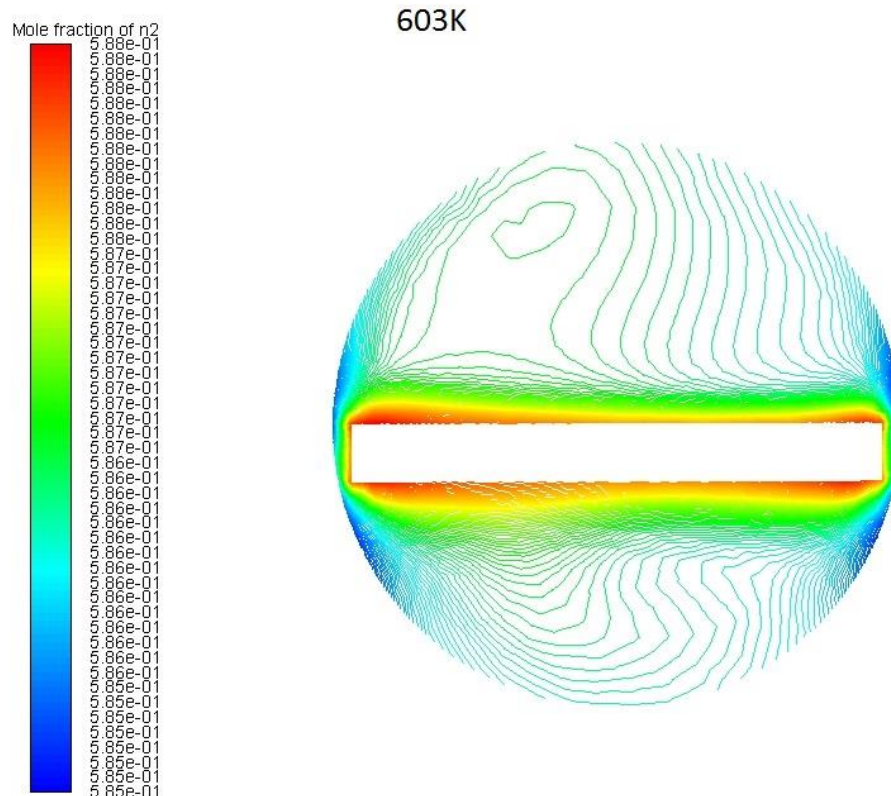


Σχήμα 22: Κατανομή μοριακού κλάσματος H_2O στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 723K.

Όπως συνέβη και το με τον τετραχλωριούχο κασσίτερο, το άλλο αντιδρόν, το μοριακό κλάσμα παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή του στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα. Όπως και παραπάνω, η κατανομή του νερού είναι αντιπροσωπευτική για όλες τις θερμοκρασίες του φορέα. Η μόνη ποσοτική διαφορά που εμφανίζεται είναι η μείωση των τιμών του μοριακού κλάσματος με την αύξηση της θερμοκρασίας.

4.1.4.3. Άζωτο

Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του αζώτου γύρω από το φορέα, πάνω από τα υποστρώματα, για θερμοκρασία του φορέα των υποστρωμάτων στους 603K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 23:

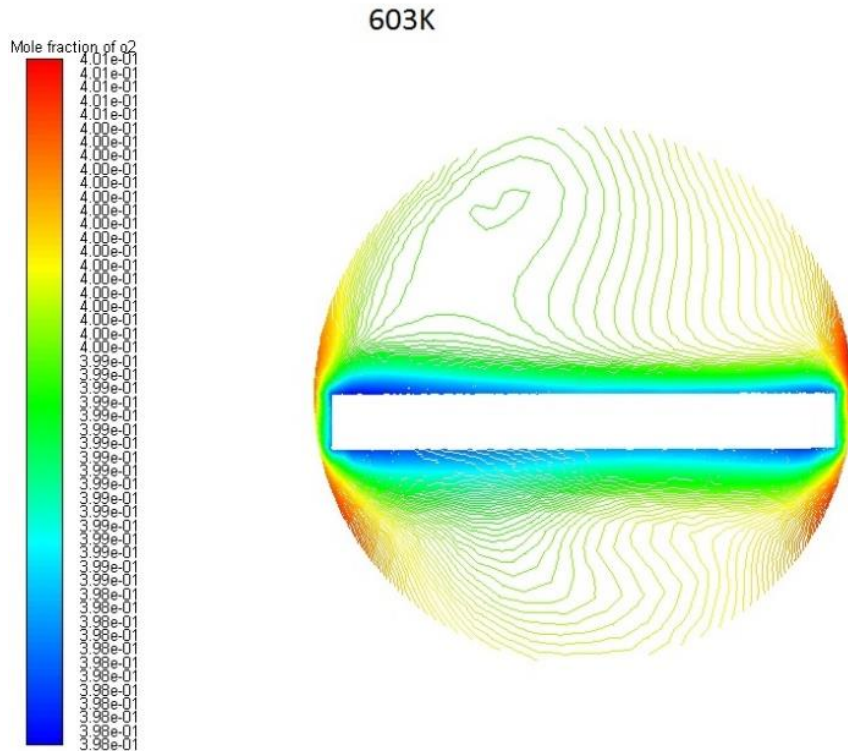


Σχήμα 23: Κατανομή μοριακού κλάσματος N_2 στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

Σε αντίθεση με τα προηγούμενα αέρια συστατικά, το άζωτο δεν αντιδρά. Παρατηρείται αυξημένη συσσώρευση στην περιοχή του φορέα που, ωστόσο, αυτή δεν μεταφράζεται σε ιδιαίτερα αυξημένη τιμή του κλάσματος συγκριτικά με την περιοχή λίγο μακρύτερα από το φορέα. Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του αζώτου είναι πανομοιότυπη για όλες τις θερμοκρασίες του φορέα.

4.1.4.4. Οξυγόνο

Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του οξυγόνου γύρω από το φορέα, πάνω από τα υποστρώματα, για θερμοκρασία του φορέα των υποστρωμάτων στους 603K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 24:

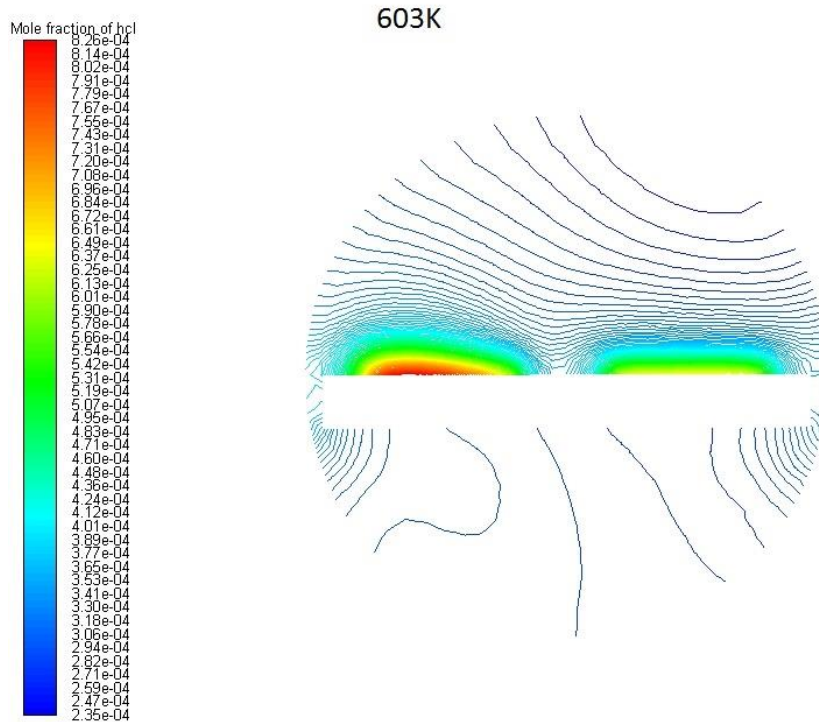


Σχήμα 24: Κατανομή μοριακού κλάσματος O_2 στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

Αντίστοιχη περίπτωση με το μη αντιδρόν άζωτο, αφού και το οξυγόνο δεν συμμετέχει στην αντίδραση. Οι τιμές των μοριακών κλασμάτων παραμένουν σχεδόν σταθερές, χωρίς να παρουσιάζονται σημαντικές μεταβολές. Ωστόσο, παρατηρείται μικρότερη συσσώρευση στην περιοχή του φορέα, σε αντίθεση με το άζωτο. Για όλες τις θερμοκρασίες του φορέα, η κατανομή του οξυγόνου δεν μεταβάλλεται.

4.1.4.5. Υδροχλώριο

Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του υδροχλωρίου γύρω από το φορέα, πάνω από τα υποστρώματα, για θερμοκρασία του φορέα των υποστρωμάτων στους 603K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 25:

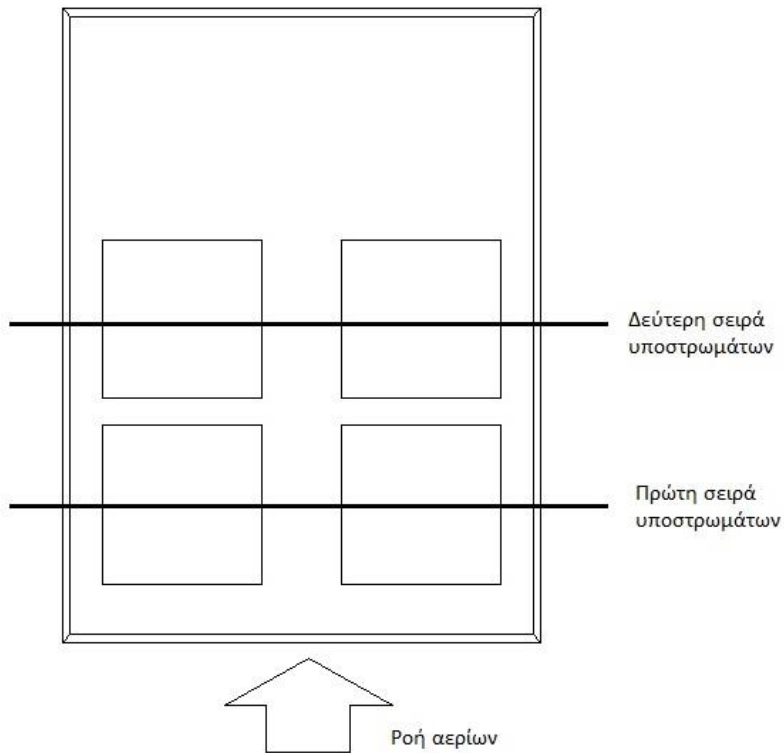


Σχήμα 25: Κατανομή μοριακού κλάσματος HCl στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα αέρια συστατικά, το υδροχλώριο δεν εισέρχεται στον αντιδραστήρα αλλά παράγεται στα υποστρώματα. Αυτό είναι εμφανές από την αυξημένη συσσώρευσή του στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα. Η κατανομή του στο χώρο δεν παρουσιάζει διαφορές με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά παρατηρείται αυξημένη τιμή στις υψηλότερες θερμοκρασίες, δείγμα του αυξημένου ρυθμού αντίδρασης και, επομένως, της αυξημένης παραγωγής υμενίου.

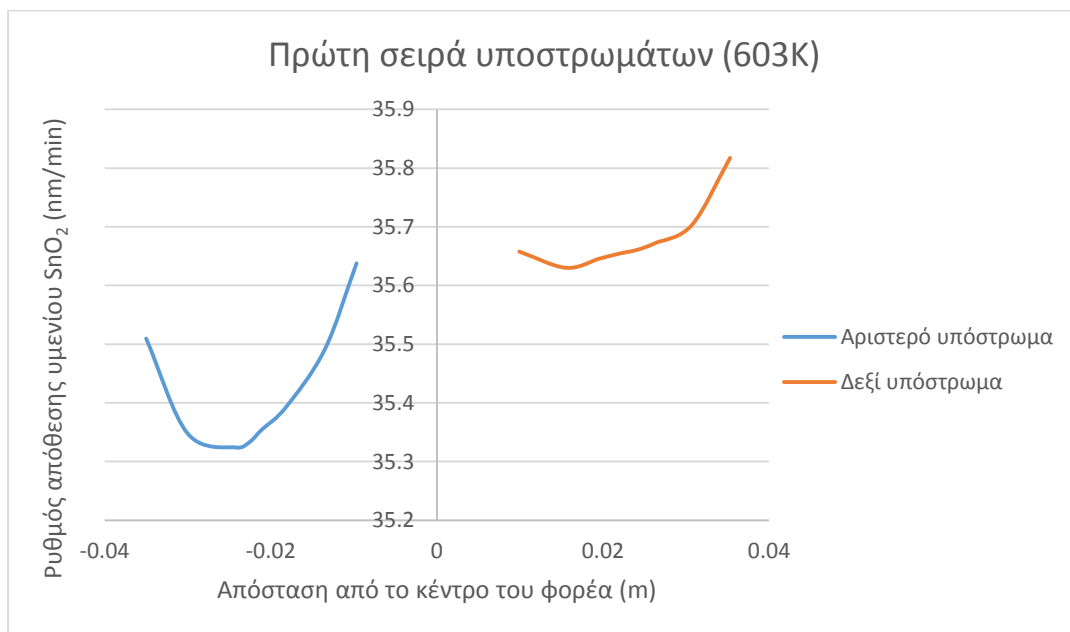
4.1.5. Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂

Η απόθεση πραγματοποιείται σε 4 υποστρώματα που βρίσκονται πάνω σε έναν φορέα που βρίσκεται τοποθετημένος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ο ρυθμός απόθεσης του υμενίου υπολογίζεται με βάση τη μέση τιμή της απόθεσης στο σύνολο των υποστρωμάτων. Ωστόσο, η μορφή και ο ρυθμός παραγωγής του υμενίου εξαρτώνται από τη σχετική θέση των υποστρωμάτων καθώς και από το σημείο που μας ενδιαφέρει στο ίδιο το υπόστρωμα. Χαρακτηριστικά, μελετάται η μορφή και ο ρυθμός απόθεσης κατά μήκος, στο κέντρο των υποστρωμάτων, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 26:

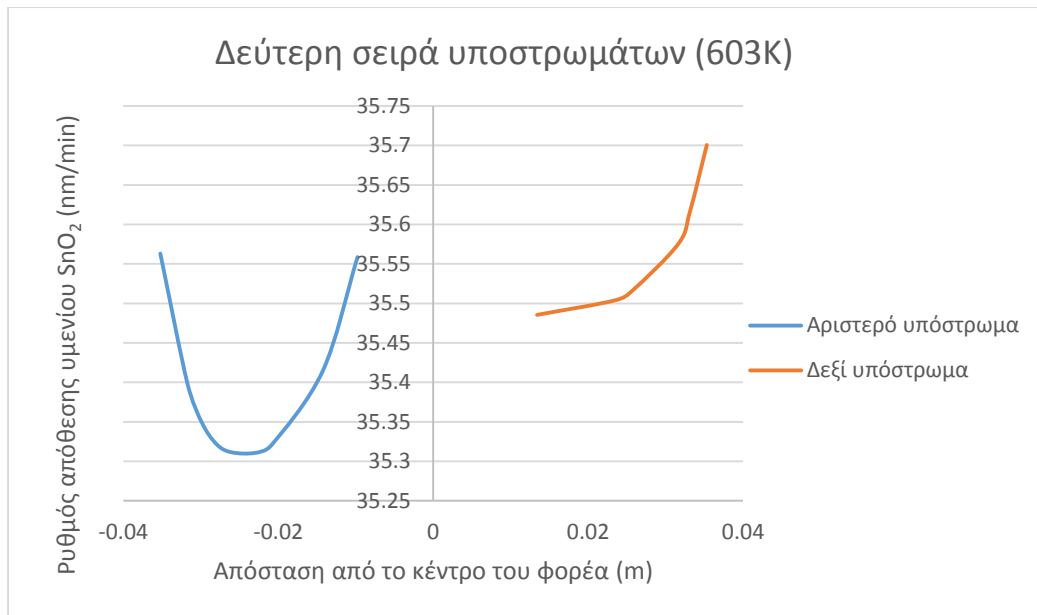


Σχήμα 26: Απεικόνιση σημείων συλλογής δεδομένων για μελέτη μορφής και ρυθμού απόθεσης υμενίου SnO₂.

Αρχικά, η μορφή και ο ρυθμός απόθεσης των υμενίων στους 603K παρατίθενται στα Διαγράμματα 1 και 2:



Διάγραμμα 1: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 603K.



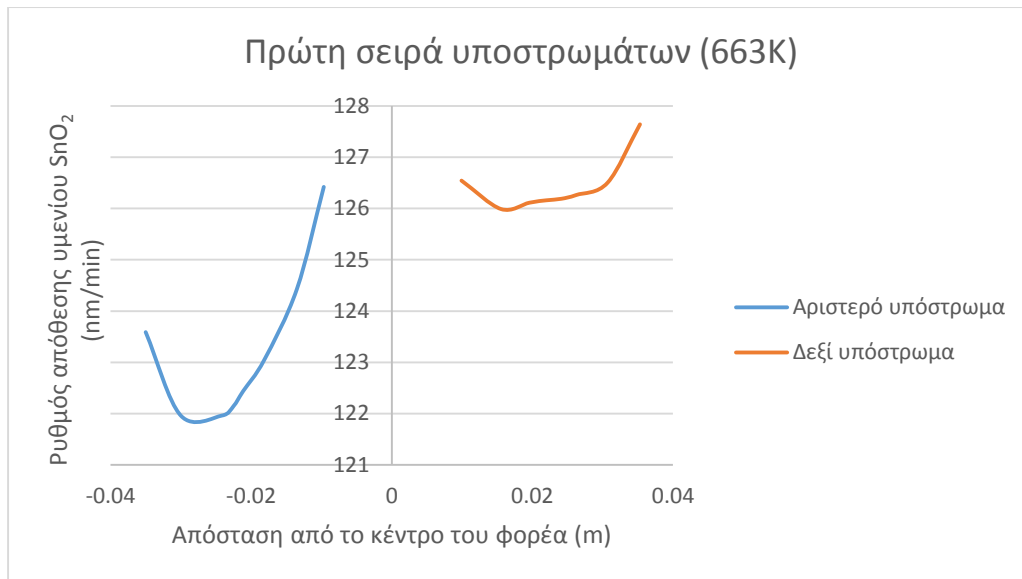
Διάγραμμα 2 Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

Τα υποστρώματα της πρώτης σειράς εμφανίζουν ελαφρώς αυξημένο ρυθμό απόθεσης. Όσον αφορά τη μορφή των υποστρωμάτων, παρατηρούνται διαφορές μεταξύ των τεσσάρων υποστρωμάτων. Το υμένιο που αποτίθεται στο αριστερό υπόστρωμα της δεύτερης σειράς είναι πιο συμμετρικό από αυτό που αποτίθεται στη πρώτη σειρά, το οποίο παρουσιάζει διαφορά στην ποσότητα που αποτίθεται στα άκρα του. Επιπλέον, παρατηρείται και διαφορά στη μορφή των υμενίων που αποτίθενται στα δεξιά υποστρώματα μεταξύ τους. Τέλος, τα υποστρώματα που είναι τοποθετημένα δεξιά εμφανίζουν υψηλότερο ρυθμό απόθεσης από αυτά που είναι τοποθετημένα αριστερά. Σημειώνεται πως στα άκρα των υποστρωμάτων εμφανίζεται, στις περισσότερες περιπτώσεις, αυξημένη παραγωγή υμενίου.

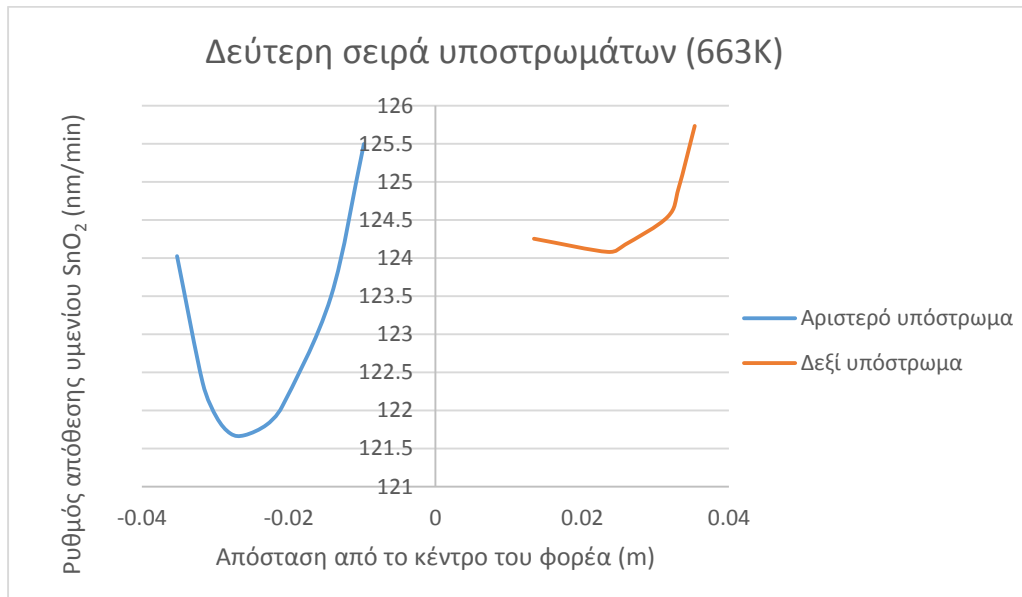
Όσον αφορά το μέσο ρυθμό απόθεσης, αυτός υπολογίζεται:

$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης}_{603\text{K}} = 35.6 \text{ nm/min}$$

Στη συνέχεια, η μορφή και ο ρυθμός απόθεσης των υμενίων στους 663K παρατίθενται στα Διαγράμματα 3 και 4:



Διάγραμμα 3: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO_2 στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 663K.



Διάγραμμα 4: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO_2 στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 663K.

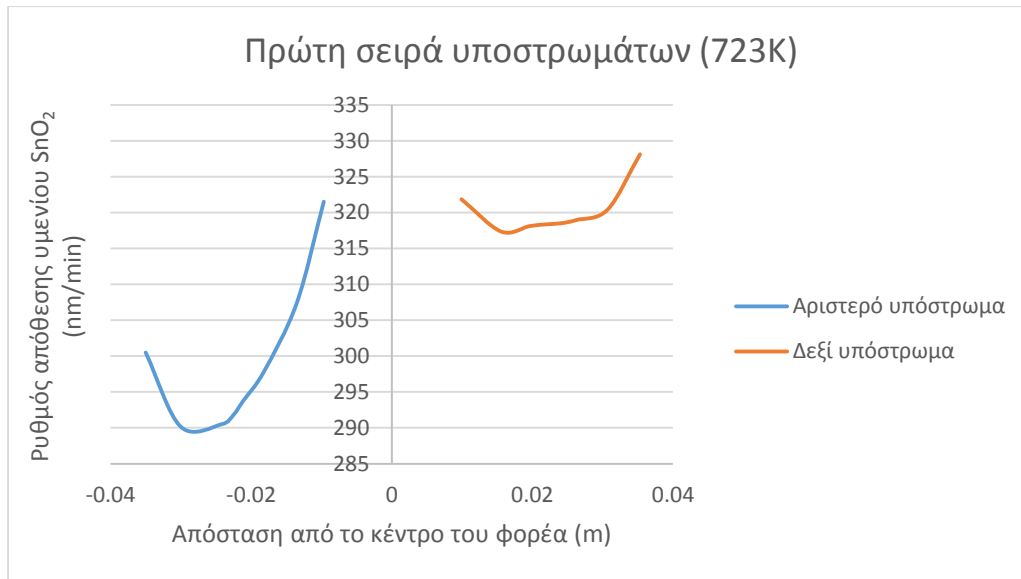
Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, τα υμένια στα υποστρώματα της πρώτης σειράς αποτίθενται με ελαφρώς αυξημένους ρυθμούς. Όσον αφορά στη μορφή των υμενίων, αυτά που βρίσκονται στα υποστρώματα που είναι τοποθετημένα αριστερά δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Αντίθετα, στα υποστρώματα που είναι τοποθετημένα δεξιά εμφανίζουν μεγαλύτερες διαφορές. Το υμένιο της μπροστινής σειράς υποστρωμάτων διαφέρει από αυτό της πίσω σειράς αλλά και τα δύο αυτά διαφέρουν με τα υπόλοιπα. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, σε όλα τα υποστρώματα παρουσιάζεται αυξημένη παραγωγή υμενίου στα άκρα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι παρατηρείται σημαντική αύξηση του ρυθμού συγκριτικά με την προηγούμενη θερμοκρασία.

Πράγματι, υπολογίζοντας το μέσο ρυθμό απόθεσης, αυτός προκύπτει:

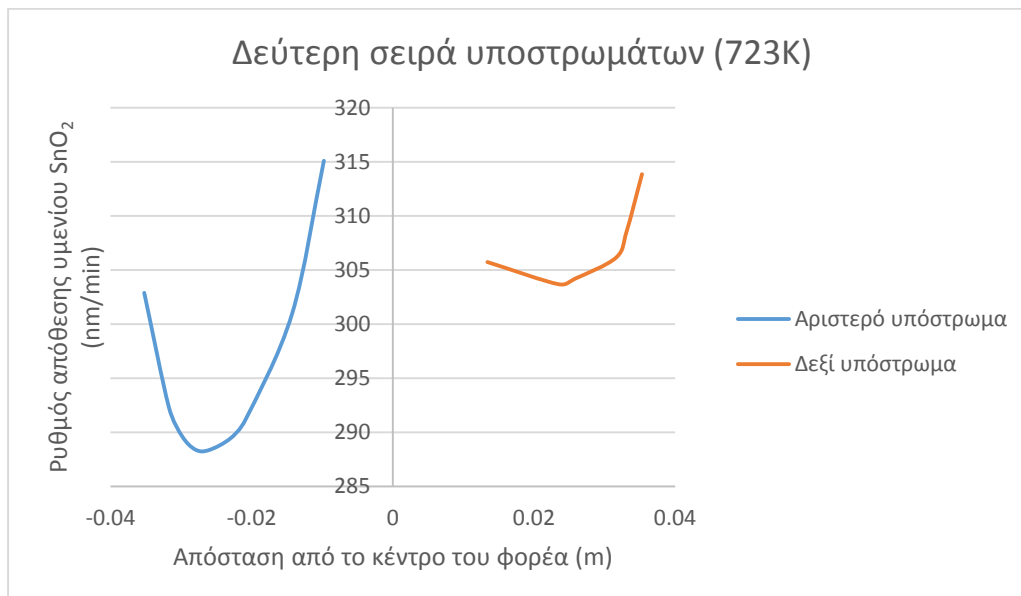
$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης}_{663\text{K}} = 125 \text{ nm/min}$$

Ο ρυθμός απόθεσης στη θερμοκρασία αυτή είναι πάνω από 3 φορές μεγαλύτερος, πράγμα που καθιστά την αντίδραση απόθεσης σημαντικά πιο αποδοτική σε αυτή τη θερμοκρασία.

Τέλος, η μορφή και ο ρυθμός απόθεσης των υμενίων στους 723K παρατίθενται στα Διαγράμματα 5 και 6:



Διάγραμμα 5: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 723K.



Διάγραμμα 6: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 723K.

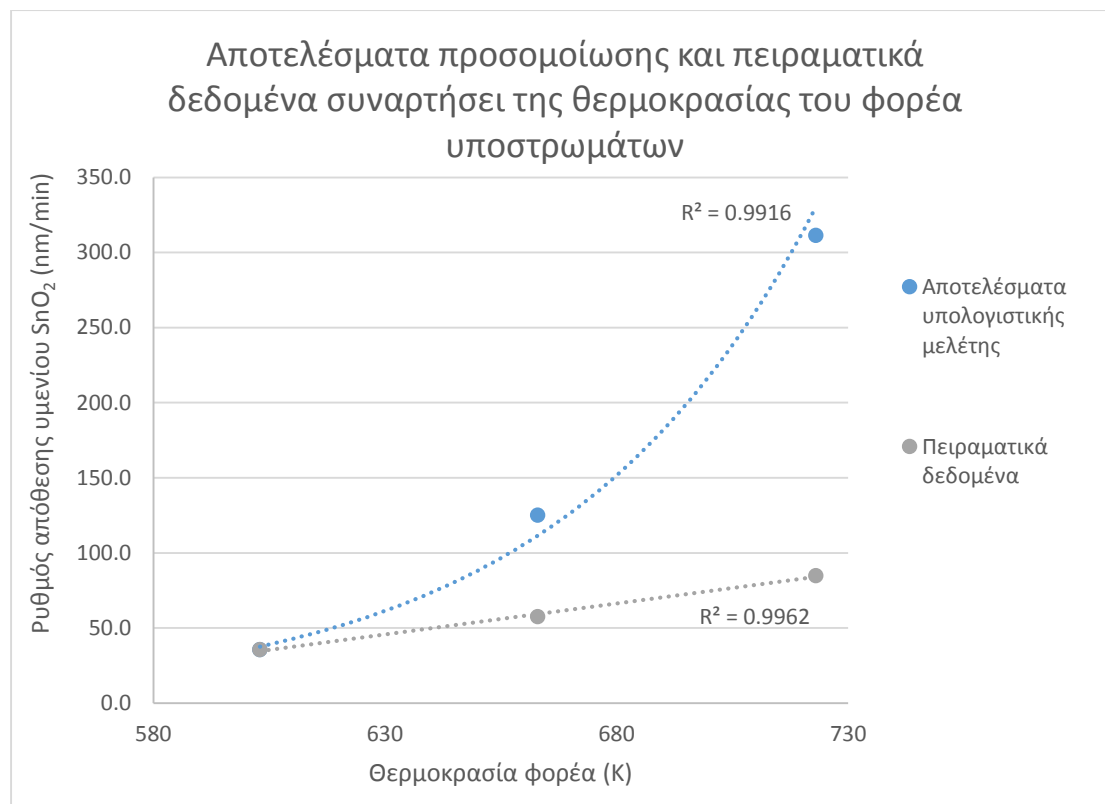
Στη θερμοκρασία των 723K, τα αποτιθέμενα υμένια έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτά στους 663K ως προς τη μορφολογία και τις διαφορές στο ρυθμό απόθεσης

μεταξύ πρώτης και δεύτερης σειράς. Ωστόσο, εμφανίζεται ιδιαίτερα σημαντική αύξηση στο ρυθμό απόθεσης συνολικά.

Πράγματι, υπολογίζοντας το μέσο ρυθμό απόθεσης, προκύπτει:

$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης}_{723\text{K}} = 311 \text{ nm/min}$$

Στο Διάγραμμα 7 απεικονίζονται οι τιμές του μέσου ρυθμού απόθεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας που προέκυψαν από τους υπολογισμούς καθώς και οι πειραματικοί ρυθμοί απόθεσης (Πελωριάδη, 2018):



Διάγραμμα 7: Υπολογισμένος ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας του φορέα για τις πειραματικές ροές και πειραματικά δεδομένα (Πελωριάδη, 2018).

Παρατηρείται σημαντική διαφορά στα αποτελέσματα της υπολογιστικής μελέτης και στα πειραματικά δεδομένα. Στην τιμή των 603K, ο υπολογιζόμενος ρυθμός απόθεσης ταυτίζεται με τον πειραματικό, αλλά με αύξηση της θερμοκρασίας προβλέπονται ρυθμοί απόθεσης σημαντικά μεγαλύτεροι από τους πειραματικούς. Επιπλέον, ενώ μεταξύ των πειραματικών δεδομένων εμφανίζεται γραμμικά ισχυρή εξάρτηση, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης δείχνουν να μεταβάλλονται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας του φορέα.

Η απόκλιση αυτή μπορεί να οφείλεται σε αρκετούς παράγοντες. Το γεγονός ότι αναπτύσσεται τυρβώδης ροή μπορεί να είναι ένας από αυτούς τα αποτελέσματα μπορεί να εξαρτώνται από το μοντέλο που επιλέχθηκε για τη μοντελοποίησή της. Επιπλέον, θα πρέπει να μελετηθεί το χημικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε, αφού ίσως δεν ανταποκρίνεται ικανοποιητικά στη διεργασία της απόθεσης στον αντιδραστήρα.

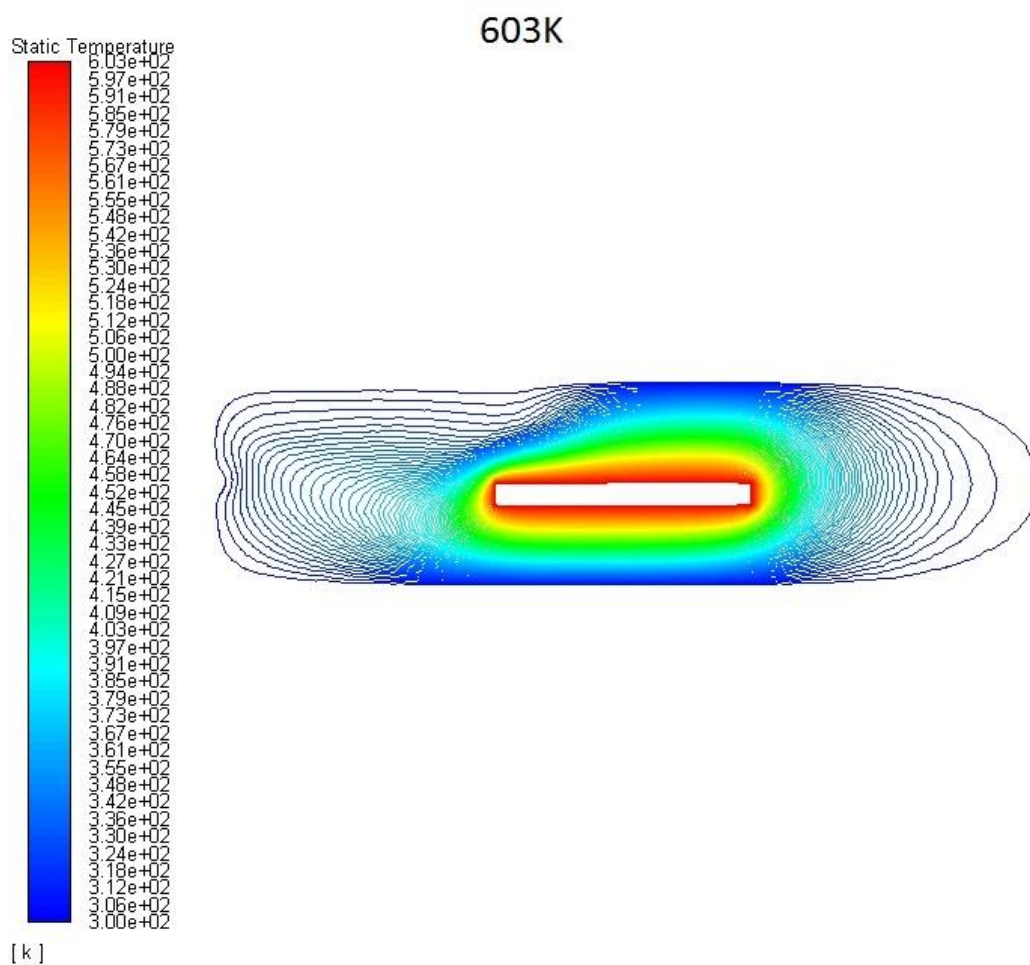
4.2. Οριζόντιος αντιδραστήρας: case study

4.2.1. Είδος ροής

Λόγω της ύπαρξης τύρβης στην προηγούμενη περίπτωση ροών, εξετάζεται και σε αυτή την περίπτωση το είδος της ροής με τον υπολογισμό του αριθμού Reynolds. Η μέγιστη τιμή του αριθμού Reynolds στον αντιδραστήρα είναι 1500, μικρότερο από το Re_c . Επομένως, θεωρείται πως η ροή είναι στρωτή.

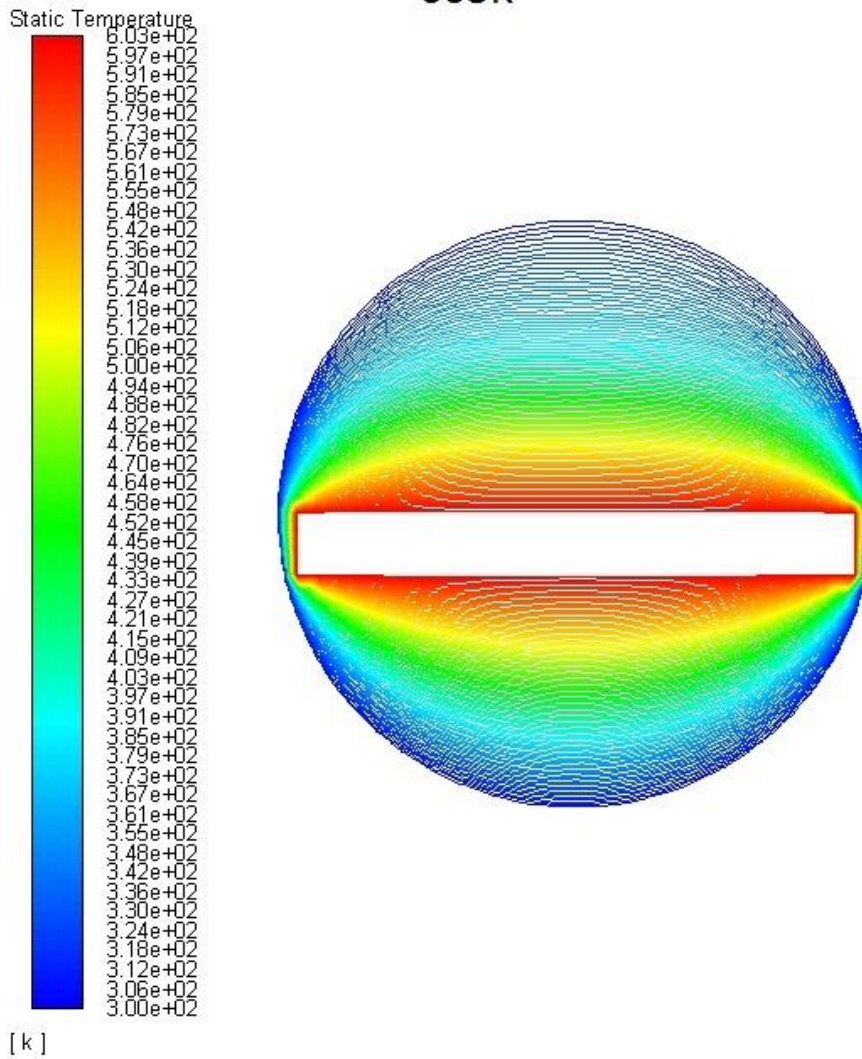
4.2.2. Θερμοκρασιακή κατανομή

Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K παρουσιάζονται ενδεικτικά στα Σχήματα 27 και 28:



Σχήμα 27: Κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K (επιφάνεια σε απόσταση 20cm από την είσοδο του αντιδραστήρα).

603K



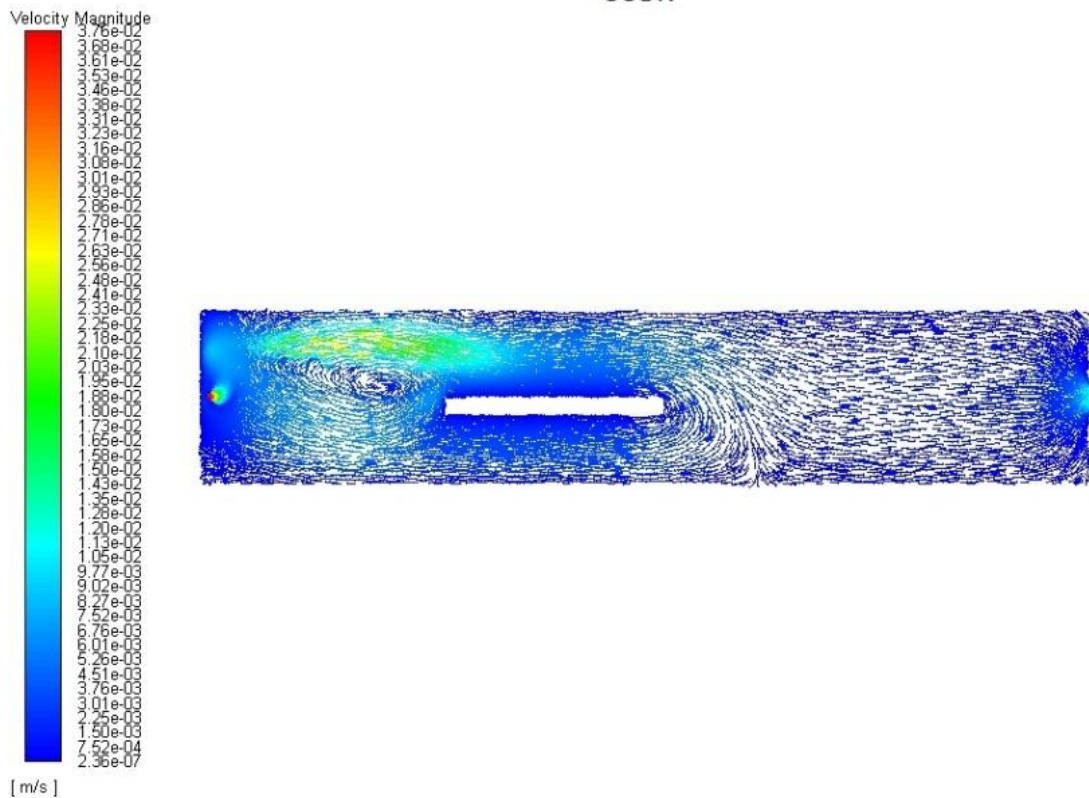
Σχήμα 28: Κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K (επιφάνεια σε απόσταση 20cm από την είσοδο του αντιδραστήρα).

Η κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα είναι πανομοιότυπη για τις διαφορετικές θερμοκρασίες του φορέα, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση με τις μεγαλύτερες ροές. Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή, η κατανομή της θερμοκρασίας παρουσιάζει διαφορές σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση αφού εμφανίζεται σταδιακή μεταβολή της θερμοκρασίας με την απομάκρυνση από το υπόστρωμα. Η διαφοροποίηση αυτή είναι αναμενόμενη, αφού στη στρωτή ροή δεν προκαλείται ανάμειξη των στρωμάτων του ρευστού, η οποία δημιουργεί αύξηση των φαινομένων μεταφοράς θερμότητας.

4.2.3. Κατανομή ταχύτητας

Η κατανομή της ταχύτητας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για θερμοκρασία του φορέα στους 603K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 29:

603K



Σχήμα 29: Κατανομή ταχύτητας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

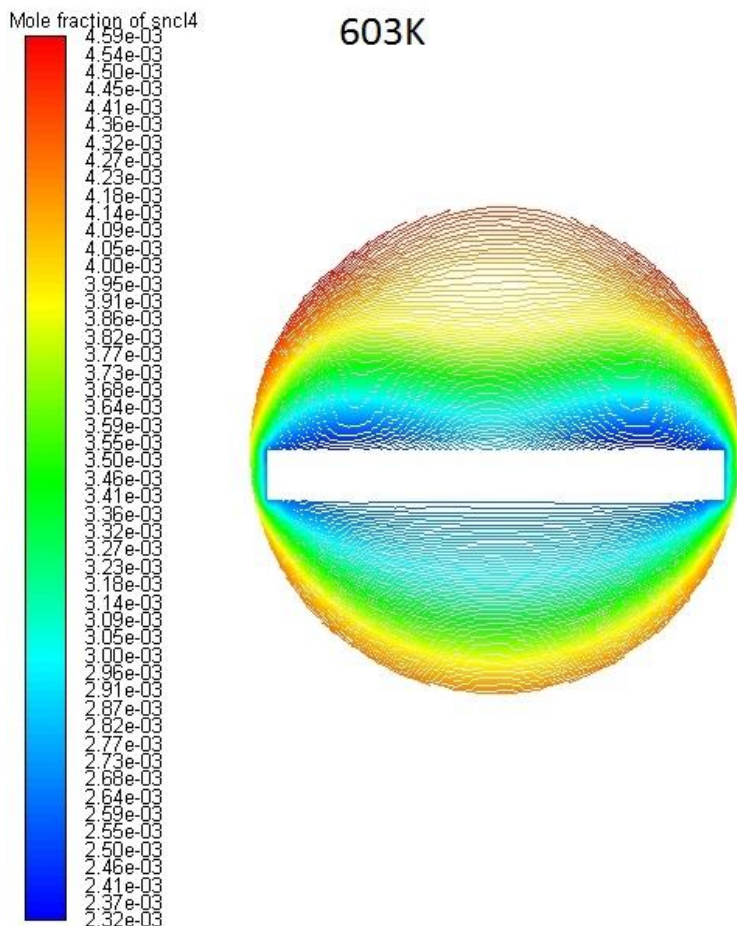
Τα βέλη των διανυσμάτων υποδεικνύουν την διεύθυνση της ταχύτητας, ενώ το χρώμα το μέτρο της. Στο μεγαλύτερο μέρος του αντιδραστήρα η ταχύτητα είναι μικρή, με εξαίρεση ένα κομμάτι του αντιδραστήρα κοντά στην είσοδο. Επιπλέον, παρατηρούνται ορισμένες ανακυκλοφορίες στον αντιδραστήρα. Εμφανή παραδείγματα είναι μια ανακυκλοφορία κοντά στην είσοδο, πριν το υπόστρωμα και μία μετά το υπόστρωμα, στο κατώτερο μέρος του αντιδραστήρα. Για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες του φορέα, η κατανομή της ταχύτητας δεν παρουσιάζουν διαφορές.

4.2.4. Κατανομή μοριακών κλασμάτων αερίων

Τα μοριακά κλάσματα των αερίων στον αντιδραστήρα απεικονίζονται στην περιοχή των υποστρωμάτων, έτσι ώστε να είναι σαφής η κατανάλωση των αντιδρώντων και η παραγωγή του αέριου προϊόντος.

4.2.4.1. Τετραχλωριούχος κασσίτερος

Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του τετραχλωριούχου κασσίτερου στην περιοχή γύρω από το φορέα, πάνω από τα υποστρώματα, για θερμοκρασία του φορέα των υποστρωμάτων στους 603K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 30:

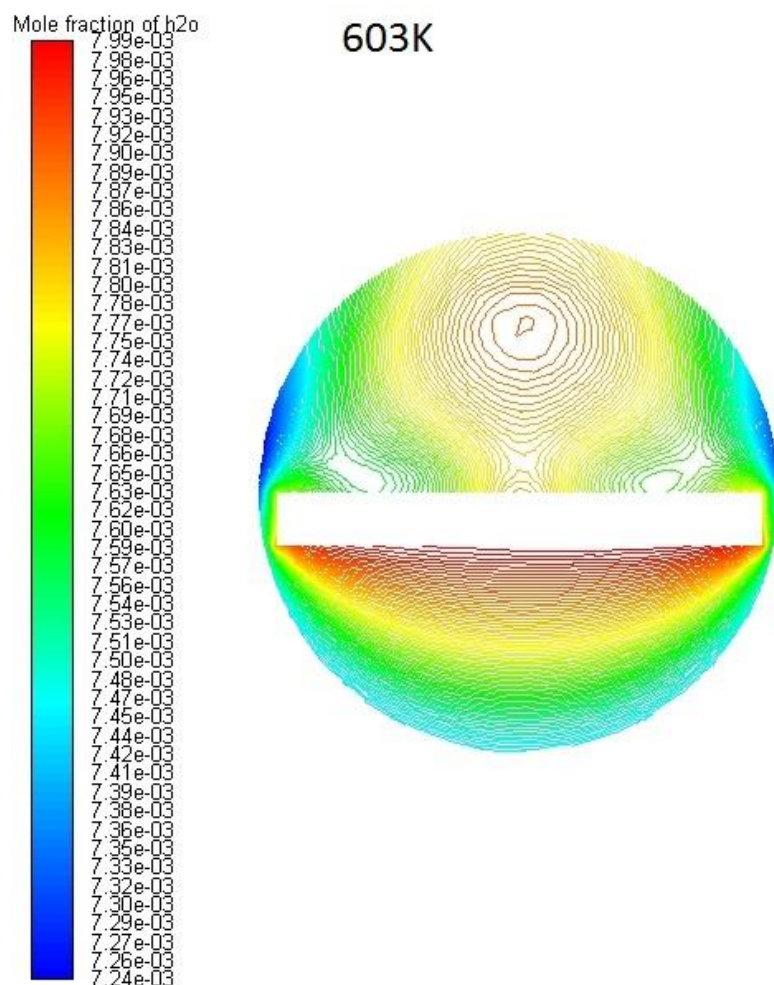


Σχήμα 30: Κατανομή μοριακού κλάσματος SnCl_4 στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

Η κατανομή δεν εμφανίζει διαφορές στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες του φορέα. Σε αντίθεση με την περίπτωση που εμφανίστηκε τυρβώδης ροή, η κατανομή μεταβάλλεται πιο σταδιακά με την απομάκρυνση από το φορέα. Όπως είναι αναμενόμενο, αφού ο τετραχλωριούχος κασσίτερος είναι αντιδρόν, το μοριακό κλάσμα εμφανίζει την ελάχιστη τιμή του στην περιοχή των υποστρωμάτων, αφού καταναλώνεται για την παραγωγή του υμενίου. Τέλος, με την αύξηση της θερμοκρασίας το μοριακό κλάσμα στον αντιδραστήρα είναι μικρότερο, δείγμα του αυξημένου ρυθμού αντίδρασης και, επομένως, της αύξησης της παραγωγής του υμενίου.

4.2.4.2. Νερό

Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του νερού στην περιοχή γύρω από το φορέα, πάνω από τα υποστρώματα, για θερμοκρασία του φορέα των υποστρωμάτων στους 603K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 31:

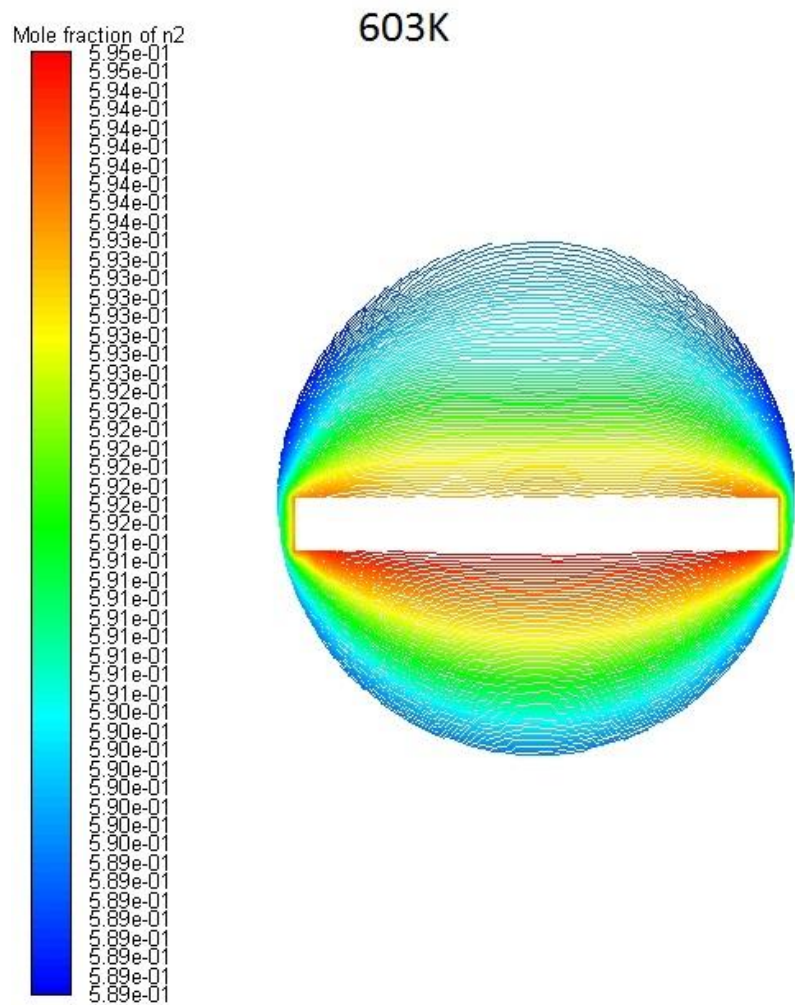


Σχήμα 31: Κατανομή μοριακού κλάσματος H_2O στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

Η κατανομή του μοριακού κλάσματος στο χώρο δεν εμφανίζει διαφοροποιήσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας. Παρατηρείται μια συσσώρευση στην περιοχή κάτω από το φορέα των υποστρωμάτων καθώς και ελάχιστο μοριακό κλάσμα νερού στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση κατανάλωσής του. Συγκριτικά με την τυρβώδη ροή, η κατανομή παρουσιάζει μεγαλύτερη συμμετρία, αφού δεν πραγματοποιούνται οι αναμίξεις των στρωμάτων στη στρωτή ροή. Τέλος, παρατηρείται ότι οι τιμές των μοριακών κλασμάτων είναι μικρότερες με την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω του αυξημένου ρυθμού αντίδρασης.

4.2.4.3. Άζωτο

Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του αζώτου στην περιοχή γύρω από το φορέα, πάνω από τα υποστρώματα, για θερμοκρασία του φορέα των υποστρωμάτων στους 603K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 32:

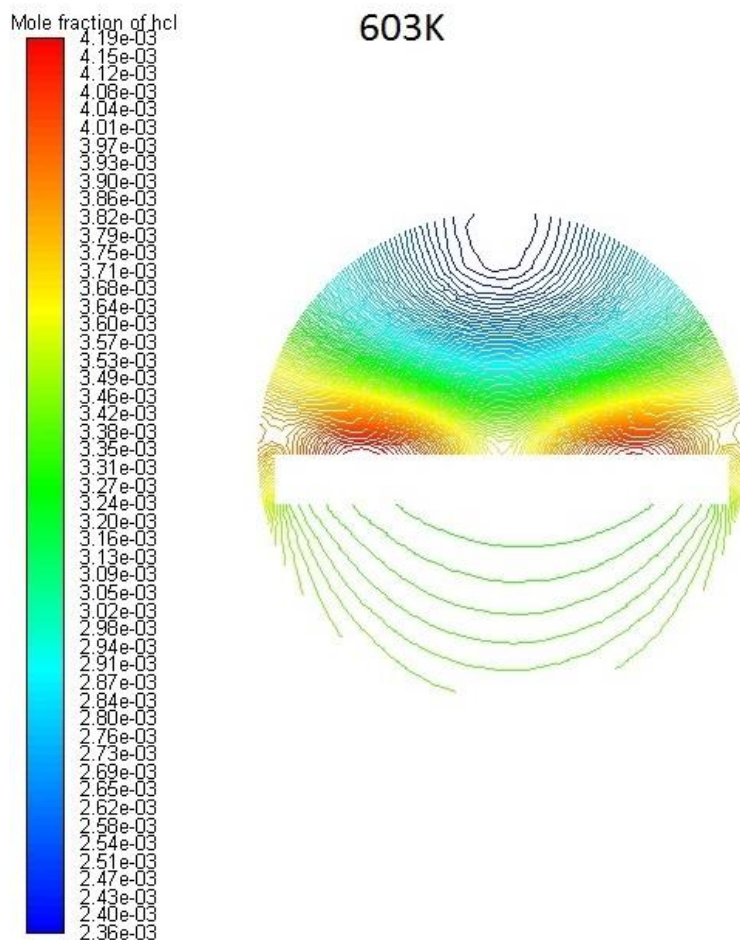


Σχήμα 32: Κατανομή μοριακού κλάσματος N_2 στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

Η κατανομή στο χώρο του μοριακού κλάσματος δεν διαφοροποιείται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το άζωτο δεν συμμετέχει στην αντίδραση και γι' αυτό δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των περιοχών με μεγάλη συσσώρευση και περιοχών με μικρή συσσώρευση. Η στρωτή ροή στον αντιδραστήρα οδηγεί στην εμφάνιση της συμμετρικής κατανομής, σε αντίθεση με την κατανομή της τυρβώδους ροής.

4.2.4.4. Οξυγόνο

Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του οξυγόνου στην περιοχή γύρω από το φορέα, πάνω από τα υποστρώματα, για θερμοκρασία του φορέα των υποστρωμάτων στους 603K παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 33:



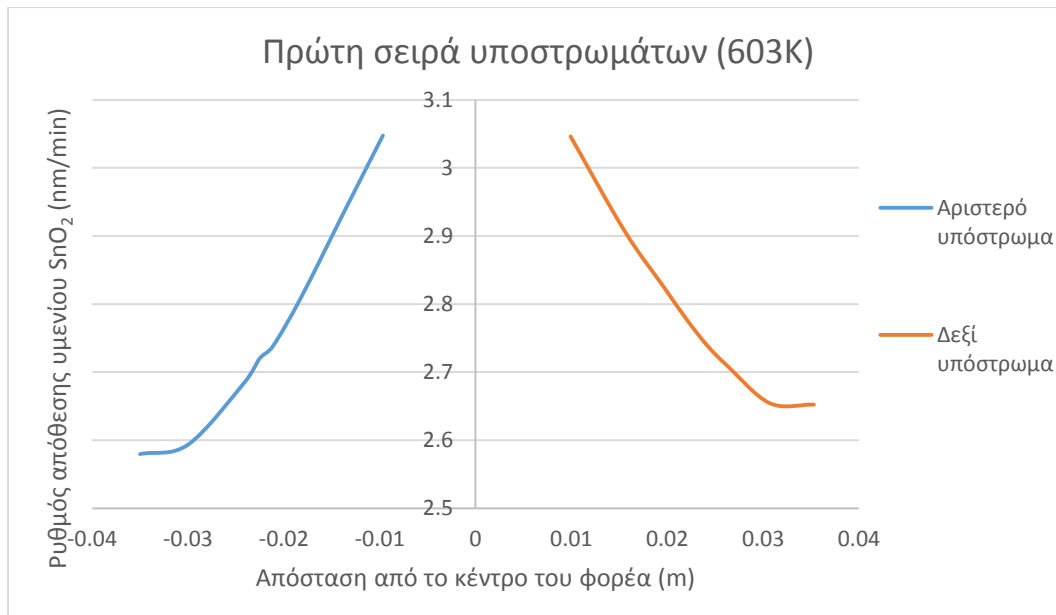
Σχήμα 34: Κατανομή μοριακού κλάσματος HCl στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

Το υδροχλώριο είναι αέριο προϊόν της αντίδρασης και είναι αναμενόμενο να εμφανίζεται μεγαλύτερη συσσώρευση στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η τιμή του μοριακού κλάσματος, λόγω αύξησης του ρυθμού απόθεσης, ωστόσο δεν εμφανίζονται διαφορές στην κατανομή του στο χώρο του αντιδραστήρα.

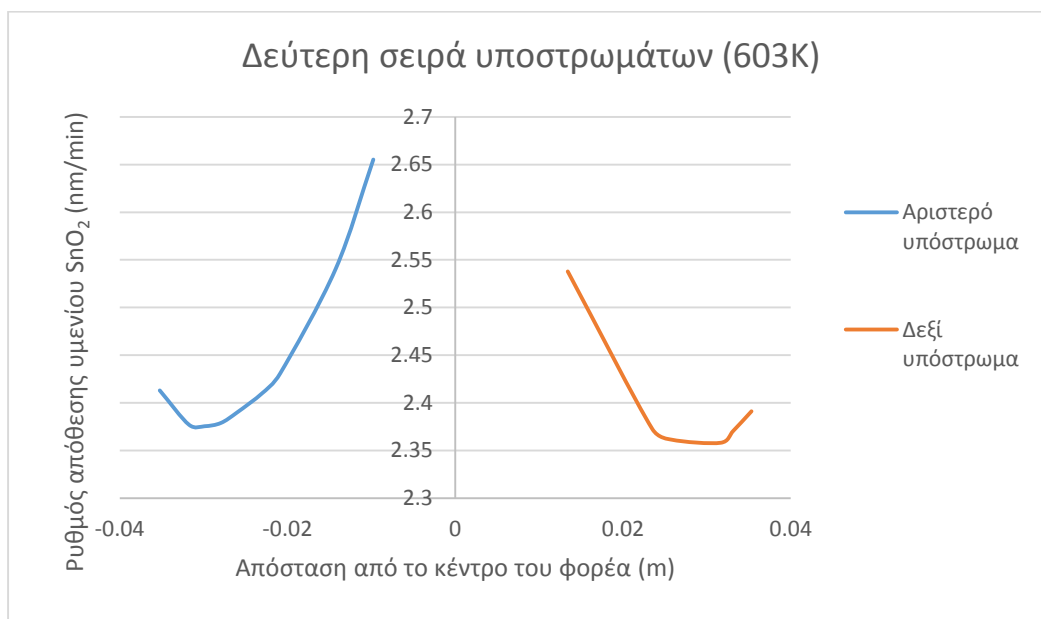
4.2.5. Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂

Η απόθεση πραγματοποιείται σε 4 υποστρώματα όπως και στην περίπτωση της προηγούμενης ροής. Ο ρυθμός απόθεσης του υμενίου υπολογίζεται με βάση τη μέση τιμή της απόθεσης στο σύνολο των υποστρωμάτων. Ωστόσο, η μορφή και ο ρυθμός παραγωγής του εξαρτώνται από τη σχετική θέση των υποστρωμάτων καθώς και από το σημείο που μας ενδιαφέρει στο ίδιο το υπόστρωμα. Χαρακτηριστικά, μελετάται η μορφή και ο ρυθμός απόθεσης κατά μήκος, στο κέντρο των υποστρωμάτων, όπως παρουσιάστηκε στο Σχήμα 26.

Αρχικά, η μορφή και ο ρυθμός απόθεσης υμενίων στη θερμοκρασία των 603K παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 8 και 9:



Διάγραμμα 8: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 603K.



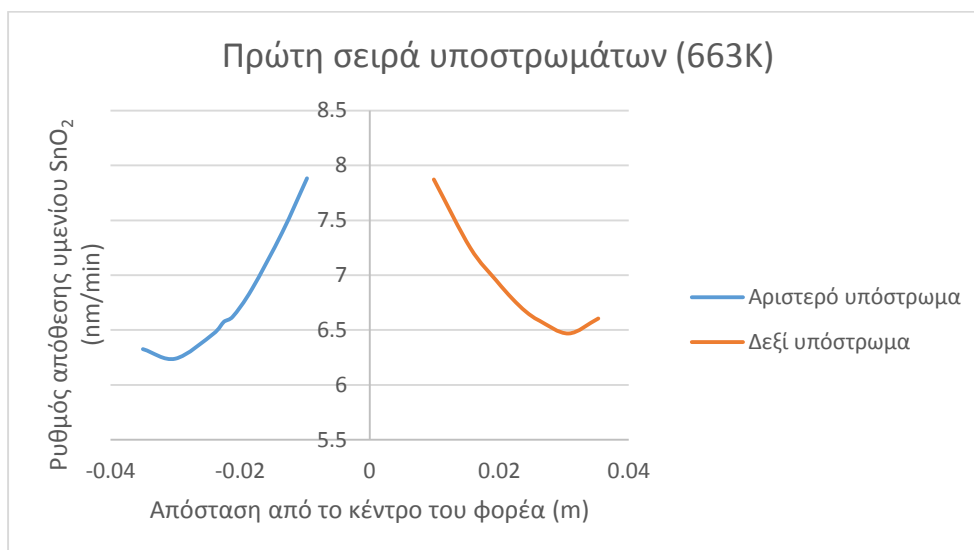
Διάγραμμα 9: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 603K.

Το αποτιθέμενο υμένιο στην πρώτη σειρά υποστρωμάτων έχει παρόμοια μορφή και ίσο ρυθμό απόθεσης, ανεξαρτήτως θέσης υποστρώματος. Στη δεύτερη σειρά υποστρωμάτων παρουσιάζεται μειωμένος ρυθμός παραγωγής και, πιο συγκεκριμένα, στο υπόστρωμα που είναι τοποθετημένο δεξιά, παρουσιάζεται και σημαντική διαφορά στο μορφή του αποτιθέμενου υμενίου.

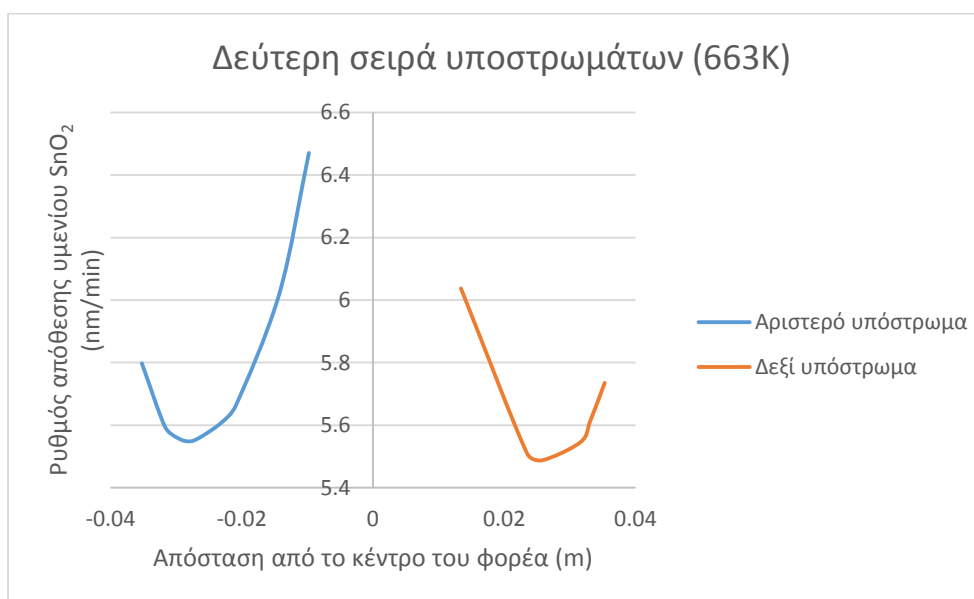
Όσον αφορά το μέσο ρυθμό απόθεσης, αυτός υπολογίζεται:

$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης}_{603\text{K}} = 2.56 \text{ nm/min}$$

Στη συνέχεια, η μορφή και ο ρυθμός απόθεσης υμενίων στη θερμοκρασία των 663K παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 10 και 11:



Διάγραμμα 10: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO_2 στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 663K.



Διάγραμμα 11: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO_2 στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 663K.

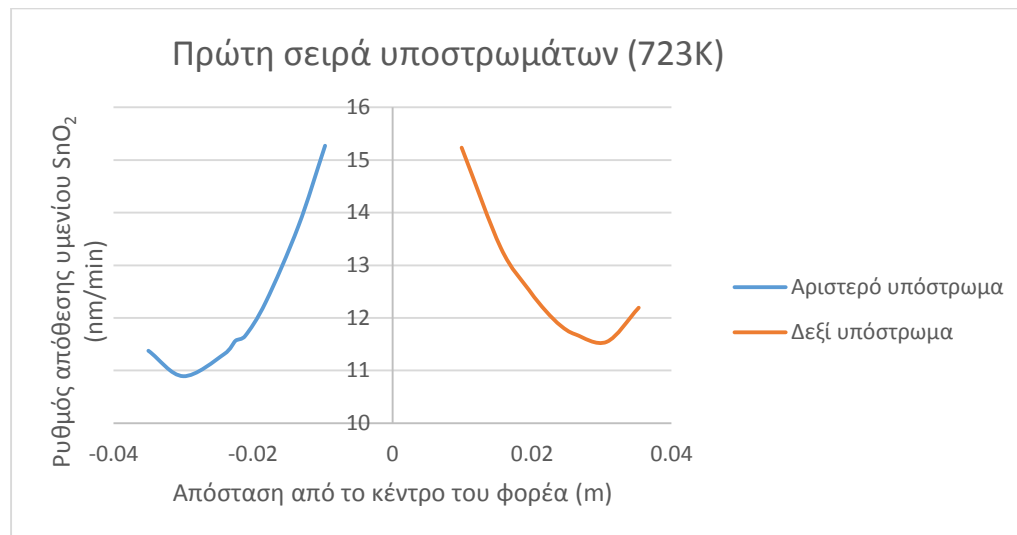
Η μορφή των αποτιθέμενων υμενίων είναι παρόμοια με τη μορφή των υμενίων στη θερμοκρασία των 603K. Όπως και στη χαμηλότερη θερμοκρασία, η δεύτερη σειρά υποστρωμάτων εμφανίζει χαμηλότερο ρυθμό απόθεσης από την πρώτη σειρά. Ωστόσο, ο συνολικός ρυθμός απόθεσης για το σύνολο των υποστρωμάτων παρουσιάζει σημαντική αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Πράγματι, υπολογίζοντας το μέσο ρυθμό απόθεσης, αυτός υπολογίζεται:

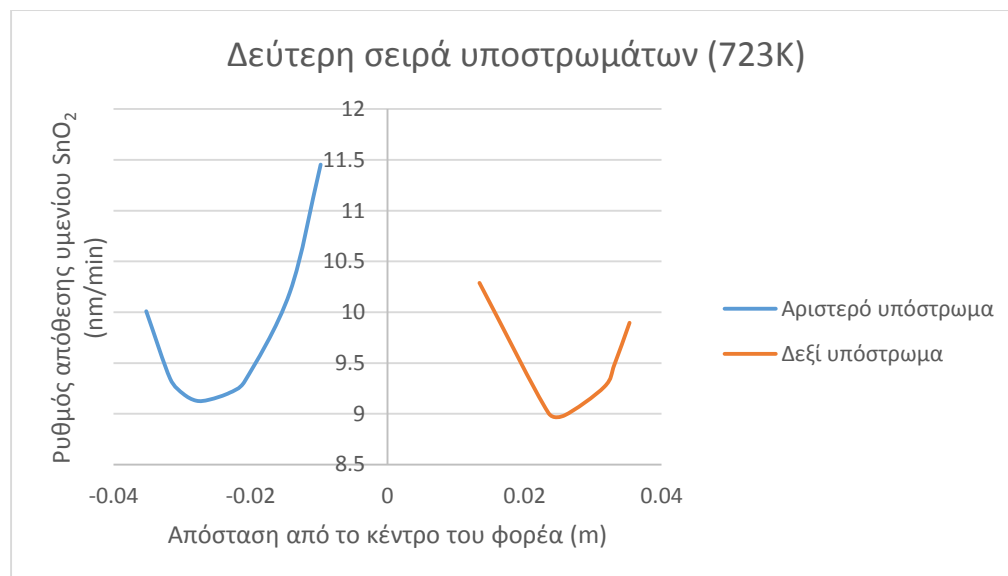
$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης}_{663\text{K}} = 6.56 \text{ nm/min}$$

Η τιμή ρυθμού είναι πάνω από 2 φορές μεγαλύτερη, συγκριτικά με το ρυθμό απόθεσης στη θερμοκρασία των 603K.

Τέλος, η μορφή και ο ρυθμός απόθεσης υμενίων στη θερμοκρασία των 723K παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 12 και 13:



Διάγραμμα 12: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ στα υποστρώματα της πρώτης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 723K.



Διάγραμμα 13: Μορφή και ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ στα υποστρώματα της δεύτερης σειράς για θερμοκρασία φορέα στους 723K.

Η μορφή του αποτιθέμενου υμενίου στην πρώτη σειρά παραμένει παρόμοια, ανεξαρτήτως της θέσης του υποστρώματος, όπως συμβαίνει και για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες. Ωστόσο, στη δεύτερη σειρά υποστρωμάτων παρουσιάζονται διαφορές. Όπως και στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, το υπόστρωμα που είναι τοποθετημένο στη δεξιά πλευρά, εμφανίζει χαμηλότερο ρυθμό απόθεσης, ωστόσο στη θερμοκρασία αυτή, η αυξημένη απόθεση στα άκρα του υποστρώματος παρουσιάζει μεγαλύτερη συμμετρία. Ακόμα και το υπόστρωμα τοποθετημένο στα

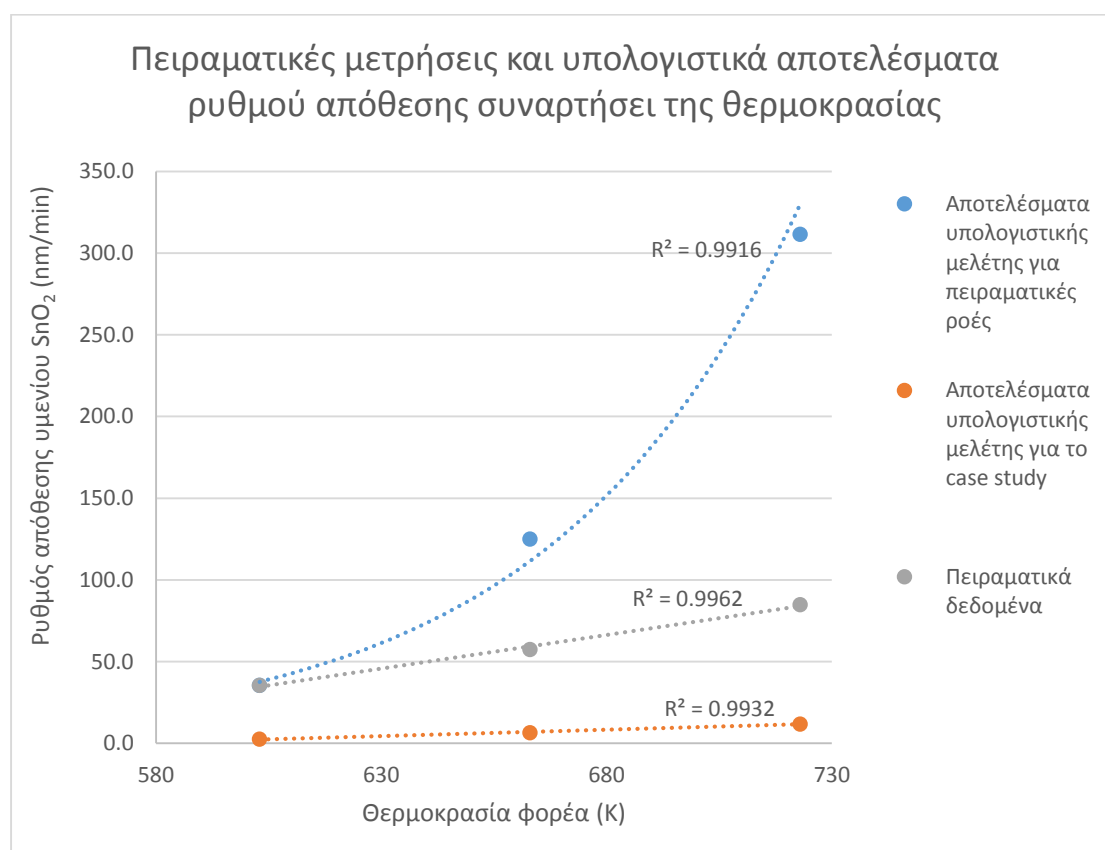
αριστερά εμφανίζει αντίστοιχη συμπεριφορά, δηλαδή μικρότερη διαφορά μεταξύ αριστερού και δεξιού άκρου. Συνολικά, παρατηρείται αυξημένος ρυθμός απόθεσης. Πράγματι, υπολογίζοντας το μέσο ρυθμό απόθεσης, αυτός υπολογίζεται:

$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης}_{723\text{K}} = 11.9 \text{ nm/min}$$

Η τιμή ρυθμού είναι πάνω από 50% μεγαλύτερη, συγκριτικά με το ρυθμό απόθεσης στη θερμοκρασία των 663K και σχεδόν 5 φορές μεγαλύτερη από το ρυθμό απόθεσης στη θερμοκρασία των 603K.

Σημειώνεται πως οι αριθμητικές τιμές που καταγράφονται είναι ενδεικτικές και έχουν ως σκοπό την απεικόνιση της μεταβολής του ρυθμού με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για την πρόβλεψη αριθμητικών τιμών είναι απαραίτητη η διεξαγωγή πειραμάτων στις συγκεκριμένες ροές.

Στο Διάγραμμα 14 εμφανίζεται ο ενδεικτικός μέσος ρυθμός απόθεσης του υμενίου του οξειδίου του κασσιτέρου συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς και τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τις πειραματικές ροές μαζί με τα πειραματικά δεδομένα (Πελωριάδη, 2018):



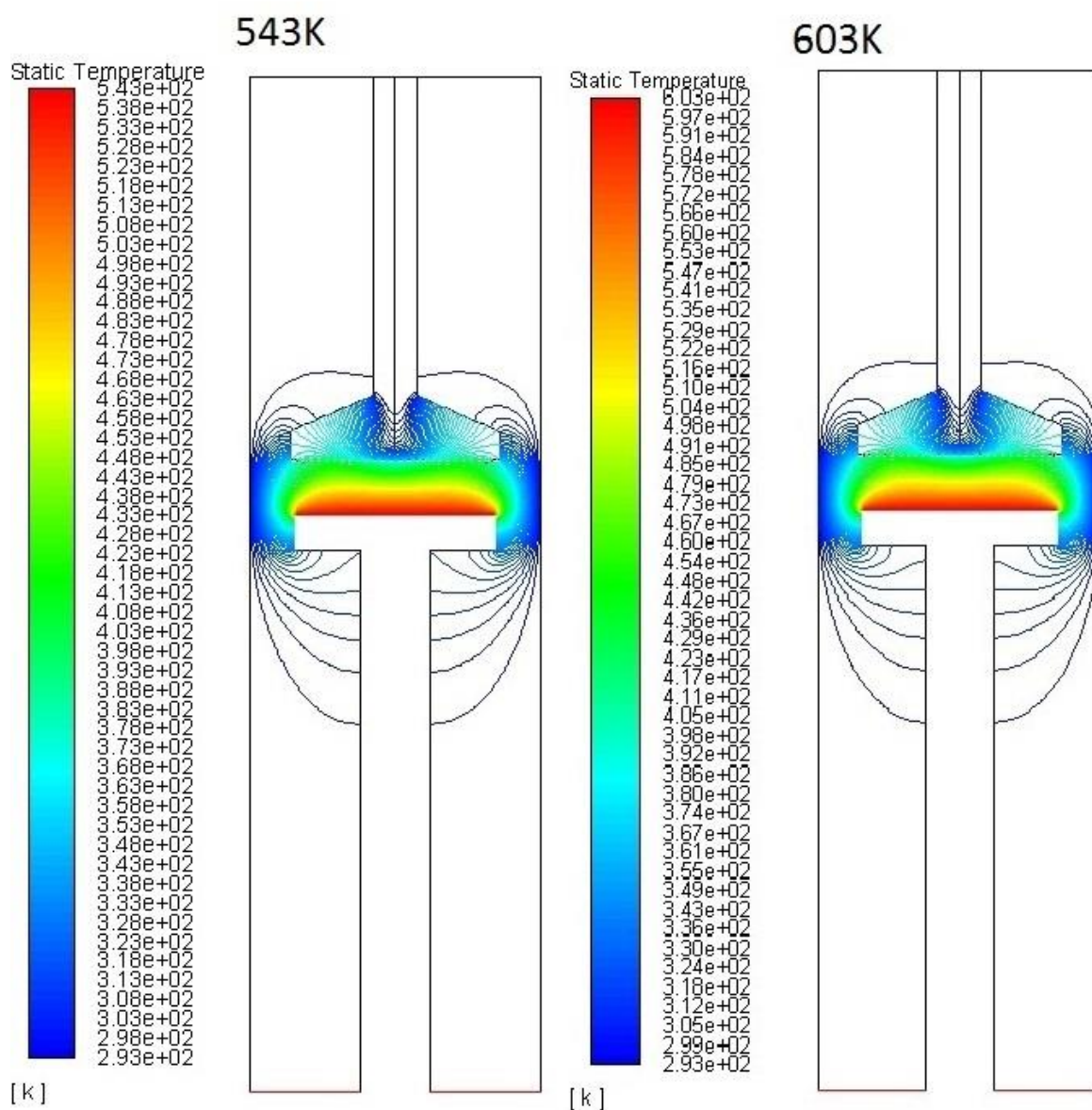
Διάγραμμα 14: Υπολογισμένος ενδεικτικός ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ του φορέα για τις πειραματικές και τις ροές του case study καθώς και τα πειραματικά δεδομένα (Πελωριάδη, 2018) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σε αυτήν την περίπτωση, που η ροή είναι στρωτή, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης εμφανίζουν έντονη γραμμικότητα, όπως και τα πειραματικά δεδομένα.

4.3. Κατακόρυφος αντιδραστήρας

4.3.1. Θερμοκρασιακή κατανομή

Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για ορισμένες τιμές της θερμοκρασίας του φορέα των υποστρωμάτων, παρουσιάζονται ενδεικτικά στο Σχήμα 35:

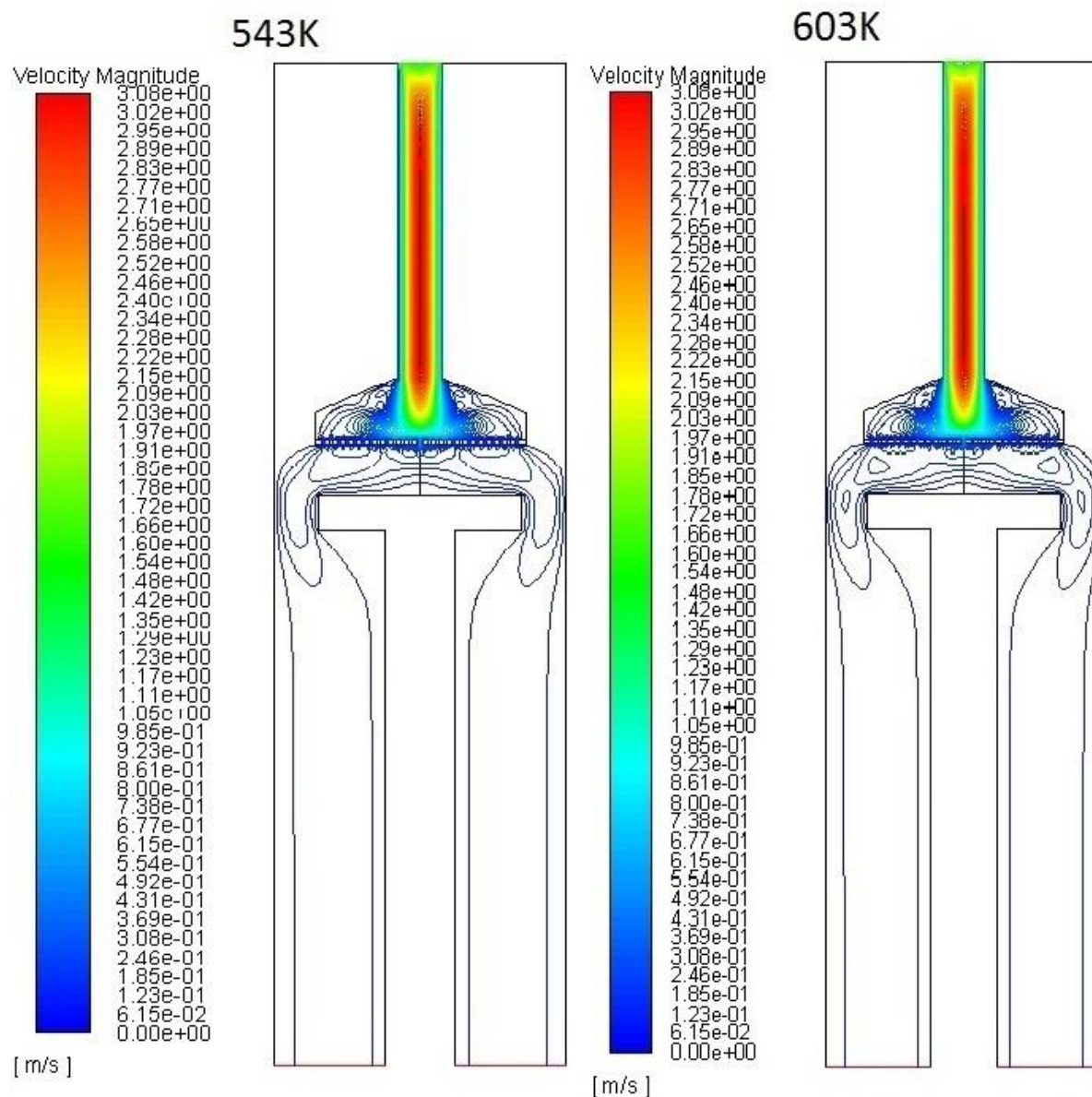


Σχήμα 35: Κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.

Η θερμοκρασιακή κατανομή είναι πανομοιότυπη και για τις άλλες 2 θερμοκρασίες του φορέα. Η μέγιστη θερμοκρασία εντοπίζεται στο φορέα και μειώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από αυτό.

4.3.2. Κατανομή ταχυτήτων ροής

Οι ταχύτητες που αναπτύσσει το μίγμα στον αντιδραστήρα για ορισμένες θερμοκρασίες του φορέα, παρουσιάζονται ενδεικτικά στο Σχήμα 36:

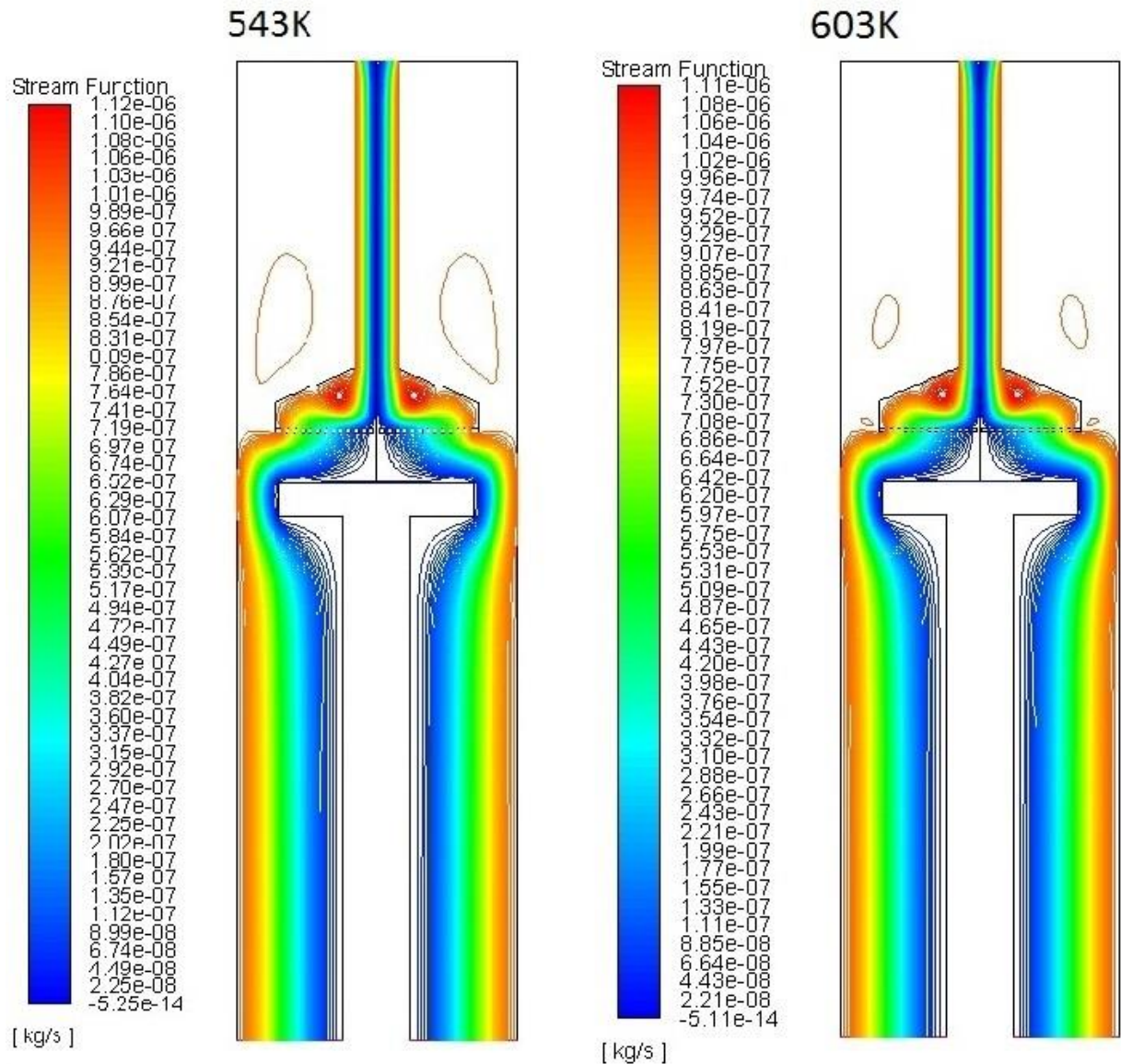


Σχήμα 36: Κατανομή ταχυτήτων στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.

Οι κατανομές της ταχύτητας που προκύπτουν είναι πανομοιότυπες και για τις άλλες δύο θερμοκρασίες του φορέα. Προφανώς, η μέγιστη ταχύτητα εμφανίζεται στο κέντρο της οπής εισόδου και μειώνεται κοντύτερα στα τοιχώματα, όπου η ταχύτητα είναι μηδενική (συνθήκη μη ολίσθησης). Παρατηρείται επίσης πως οι ταχύτητες μειώνονται δραστικά κατά τη διέλευση των αερίων μέσα από το showerhead. Η μείωση της ταχύτητας αυτή συμβάλλει στην ομοιογένεια του μίγματος που κατευθύνεται προς το φορέα των υποστρωμάτων.

4.3.3. Ροϊκές γραμμές

Οι ροϊκές γραμμές στον αντιδραστήρα παρουσιάζονται ενδεικτικά για δύο θερμοκρασίες του φορέα στο Σχήμα 37:



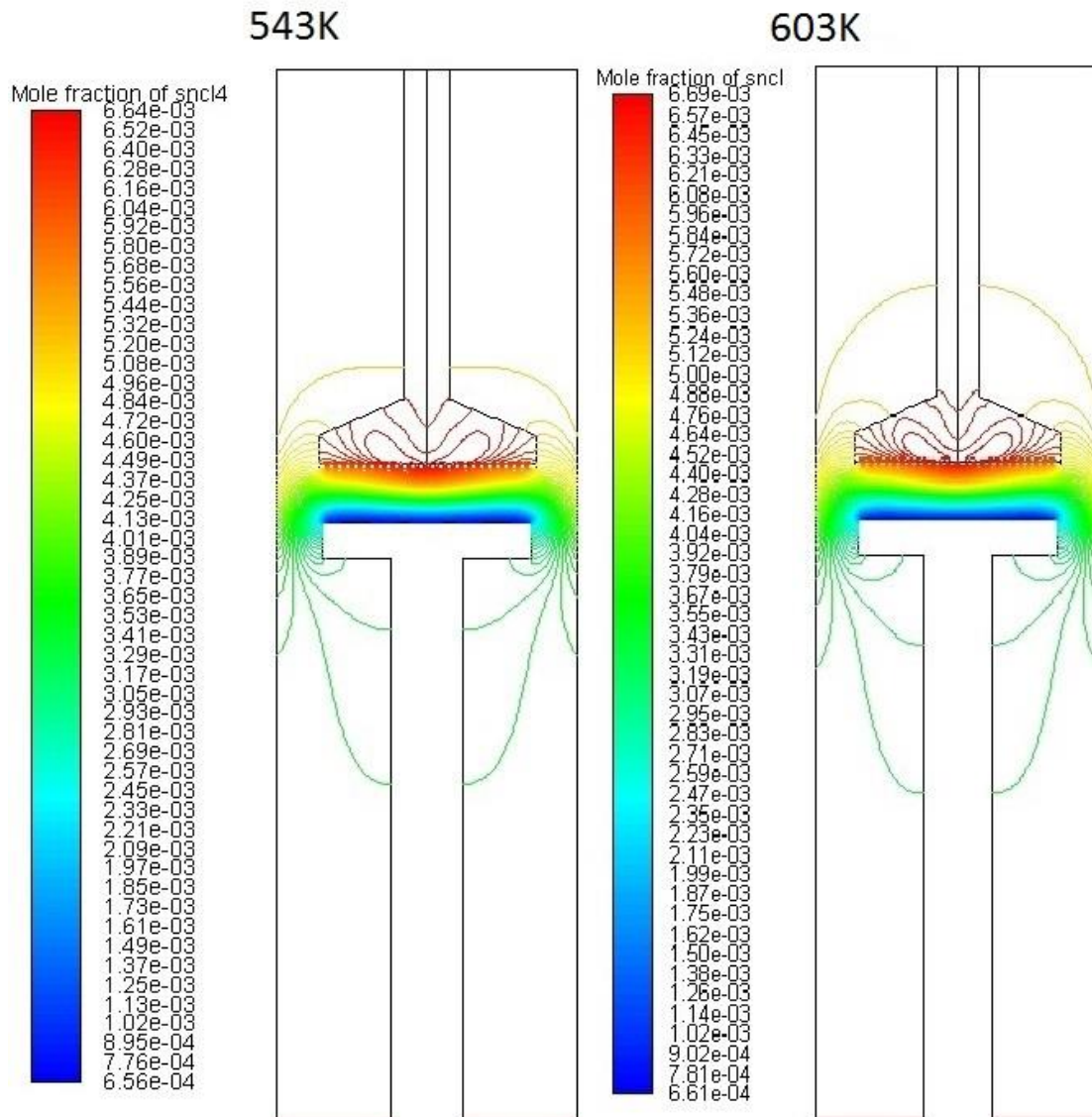
Σχήμα 37: Ροϊκές γραμμές στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.

Οι ροϊκές γραμμές είναι πανομοιότυπες και για τις 4 θερμοκρασίες στο φορέα των υποστρωμάτων. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος των αερίων κατευθύνονται από την είσοδο προς την έξοδο του αντιδραστήρα ακολουθώντας ροή προσκείμενη στα εξωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα.

4.3.4. Κατανομή Μοριακών κλασμάτων αερίων

4.3.4.1. Τετραχλωριούχος κασίτερος

Το μοριακό κλάσμα του τετραχλωριούχου κασίτερου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες του φορέα παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 38:

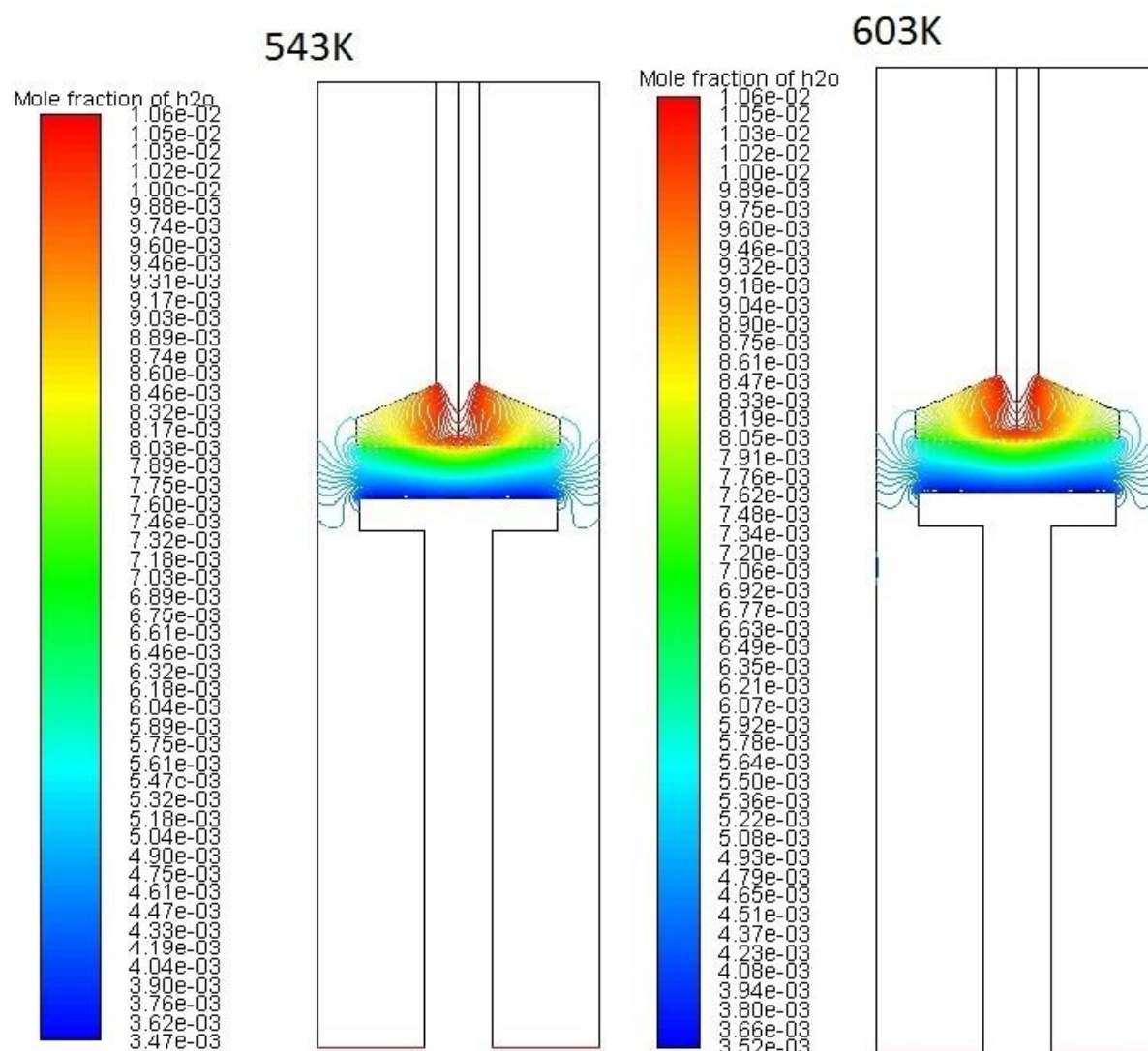


Σχήμα 38: Μοριακό κλάσμα SnCl_4 στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέας στους 543K και στους 603K.

Παρατηρείται ότι το μοριακό κλάσμα του τετραχλωριούχου κασίτερου είναι ελάχιστο στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, αφού στα υποστρώματα πραγματοποιείται η αντίδραση και, επομένως, καταναλώνεται ο τετραχλωριούχος κασίτερος. Η κατανομή του τετραχλωριούχου κασίτερου στον αντιδραστήρα δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές με την αύξηση της θερμοκρασίας, εκτός από μια μικρή μεταβολή στην κατανομή του μοριακού κλάσματος στο ανώτερο μέρος του αντιδραστήρα (πάνω από το showerhead). Σε εκείνο το σημείο του αντιδραστήρα παρατηρείται συσσώρευση ποσότητας τετραχλωριούχου κασίτερου.

4.3.4.2. Νερό

Το μοριακό κλάσμα του νερού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες του φορέα παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 39:

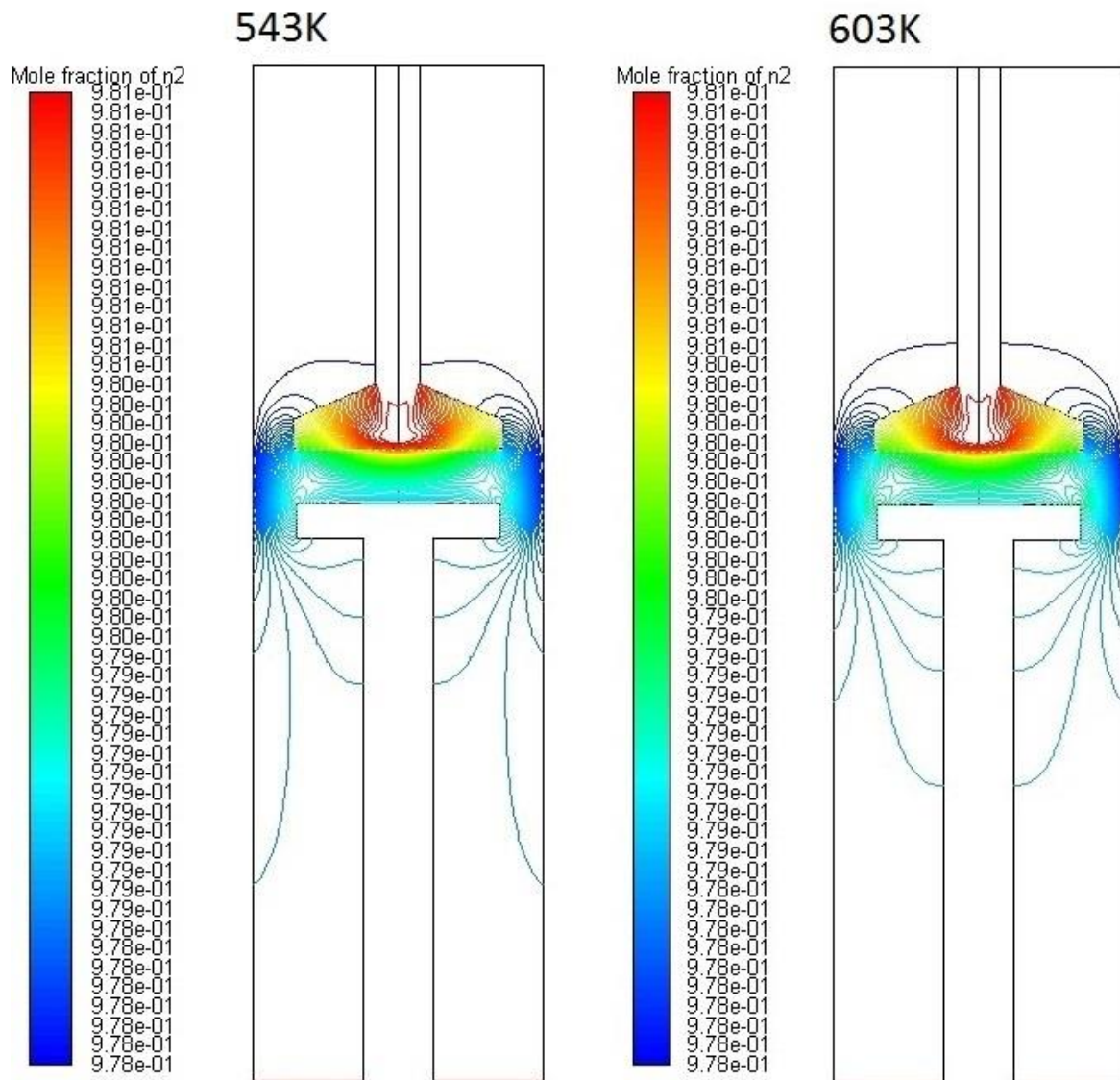


Σχήμα 39: Μοριακό κλάσμα H₂O στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.

Το μοριακό κλάσμα του νερού πάνω από το φορέα των υποστρωμάτων παίρνει την ελάχιστη τιμή του, όπως και στον τετραχλωριούχο κασίτερο, αφού αντιδρά για την παραγωγή του οξειδίου του κασίτερου. Ωστόσο, σε αντίθεση με το άλλο αντιδρόν, δεν παρατηρείται συσσώρευση στο ανώτερο τμήμα του αντιδραστήρα. Αντίθετα, σε εκείνο το σημείο, το μοριακό κλάσμα έχει χαμηλή τιμή. Η κατανομή του νερού στον αντιδραστήρα δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές με την αύξηση της θερμοκρασίας.

4.3.4.3. Άζωτο

Το μοριακό κλάσμα του αζώτου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για 2 θερμοκρασίες του φορέα παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 40:

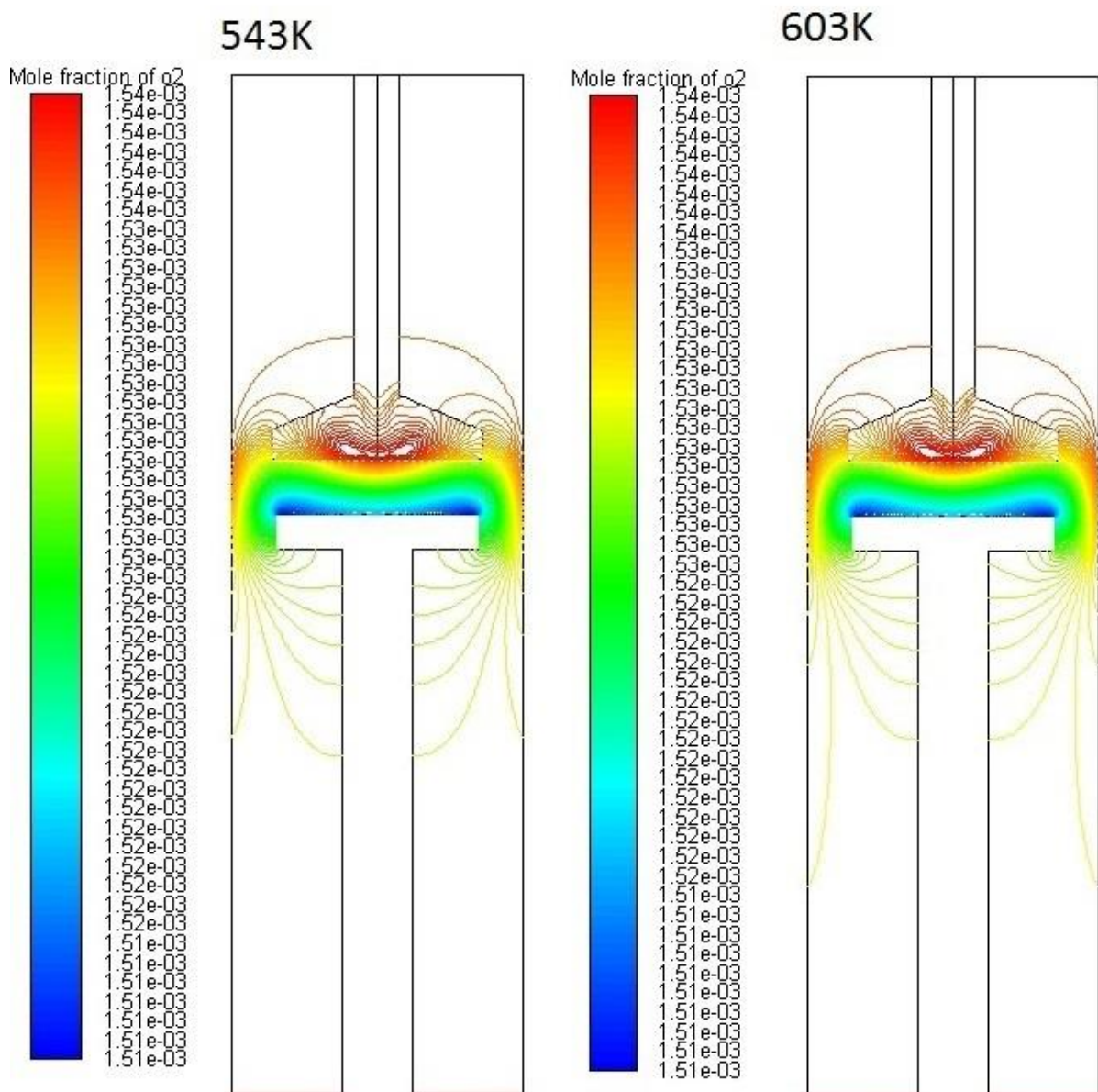


Σχήμα 40: Μοριακό κλάσμα N_2 για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.

Το μοριακό κλάσμα του αζώτου είναι πολύ υψηλό σε ολόκληρο τον όγκο του αντιδραστήρα, αφού εισέρχεται σε μεγάλη ποσότητα, όντας φέρον αέριο αλλά και αέριο που χρησιμοποιείται για τη ροή του τετραχλωριούχου κασσίτερου στον αντιδραστήρα. Στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα, το μοριακό κλάσμα είναι χαμηλότερο συγκριτικά με τον υπόλοιπο αντιδραστήρα. Η κατανομή του αζώτου στον αντιδραστήρα δεν παρουσιάζει διαφορές με την αύξηση της θερμοκρασίας.

4.3.4.4. Οξυγόνο

Το μοριακό κλάσμα του οξυγόνου στον αντιδραστήρα για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες του φορέα παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 41:

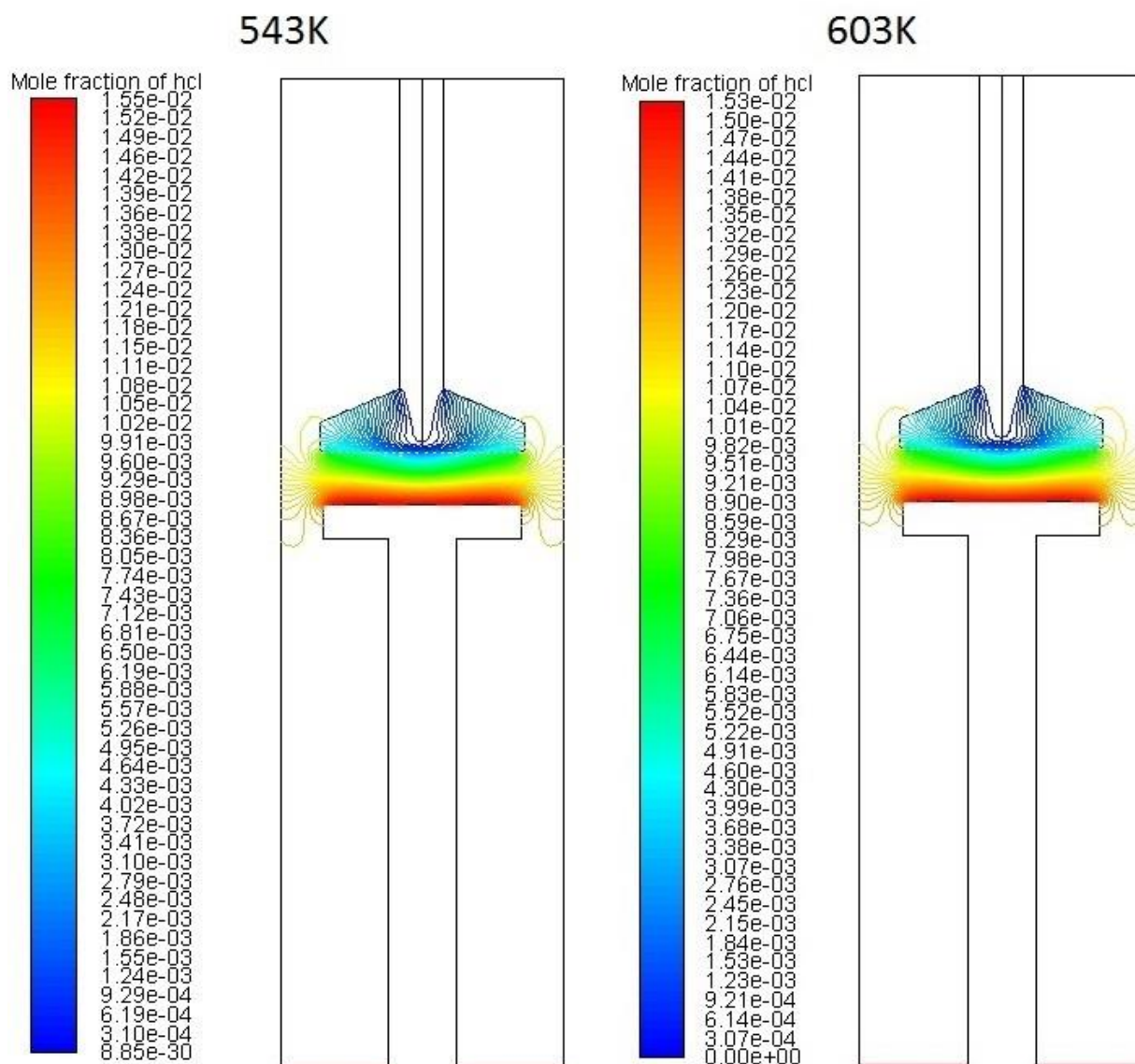


Σχήμα 41: Μοριακό κλάσμα O_2 στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.

Το οξυγόνο εισέρχεται στον αντιδραστήρα λόγω της χρήσης του ως αέριο που διέρχεται από το bubbler για την εισαγωγή του νερού στον αντιδραστήρα. Όπως και το άζωτο, δεν συμμετέχει στην αντίδραση και επομένως δεν παρουσιάζονται σημαντικές διακυμάνσεις στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα, το μοριακό κλάσμα του οξυγόνου έχει την ελάχιστη τιμή του. Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του οξυγόνου δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές με την αύξηση της θερμοκρασίας, εκτός από αμελητέες διαφοροποιήσεις στο ανώτερο αλλά και στο κατώτερο μέρος του αντιδραστήρα.

4.3.4.5. Υδροχλώριο

Το μοριακό κλάσμα του υδροχλωρίου για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες του φορέα παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 42:

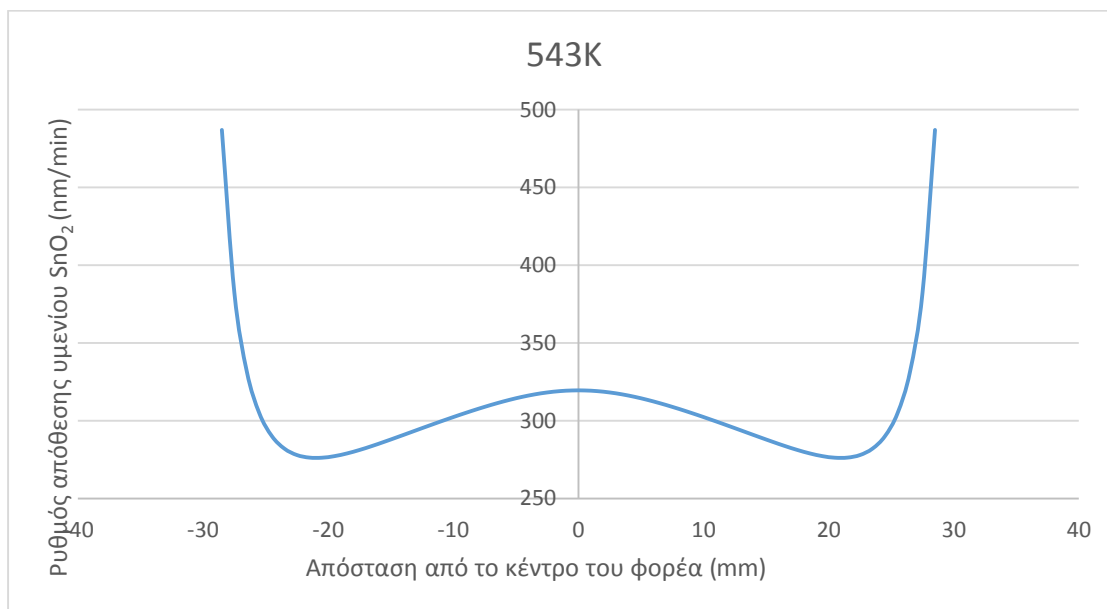


Σχήμα 42: Μοριακό κλάσμα HCl στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία φορέα στους 543K και στους 603K.

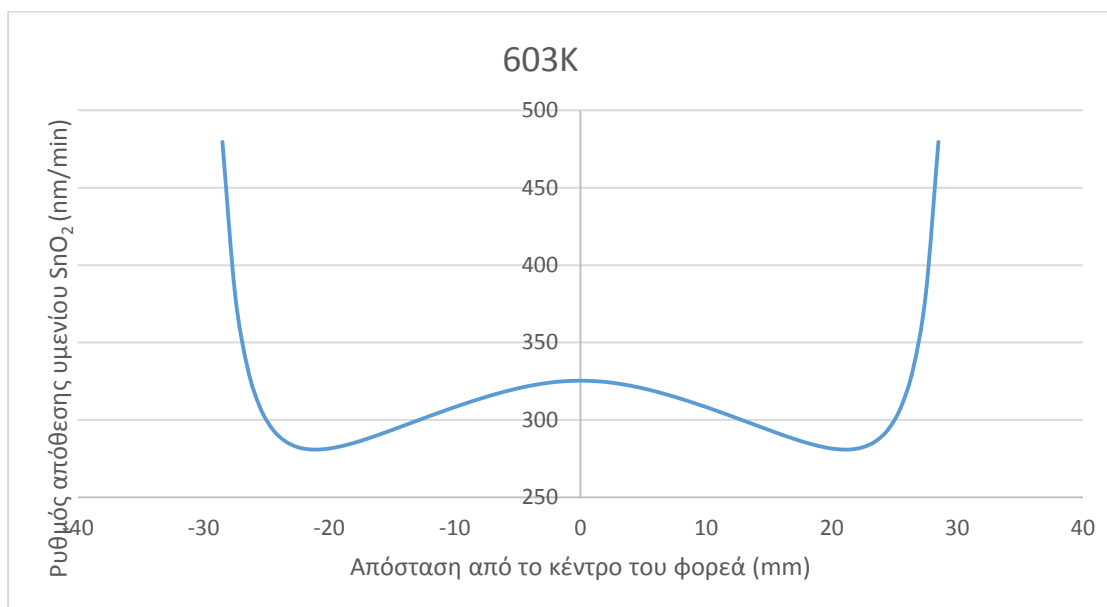
Το υδροχλώριο, όντας προϊόν, δεν εισέρχεται στον αντιδραστήρα, αλλά παράγεται λόγω της αντίδρασης που πραγματοποιείται στα υποστρώματα. Όπως είναι λογικό, στην περιοχή πάνω από τα υποστρώματα, το μοριακό κλάσμα είναι μέγιστο. Η κατανομή του μοριακού κλάσματος του υδροχλωρίου δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές με την αύξηση της θερμοκρασίας, εκτός από αμελητέες διαφοροποιήσεις στο ανώτερο αλλά και στο κατώτερο μέρος του αντιδραστήρα.

4.3.5. Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂

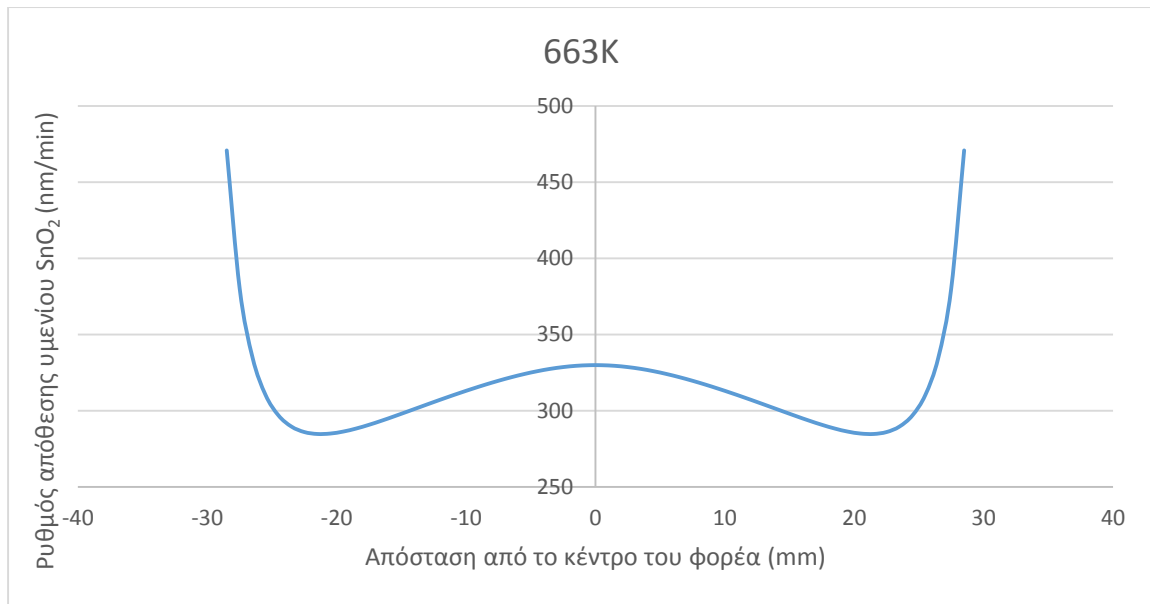
Η σημαντικότερη πληροφορία που αντλούμε από τη μελέτη του αντιδραστήρα είναι η πρόβλεψη του πάχους και της μορφής των αποτιθέμενων υμενίων οξειδίου του κασσιτέρου. Ο ρυθμός απόθεσης αλλά και το σχήμα των υμενίων που αναμένεται να παραχθούν παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 15, 16, 17 και 18:



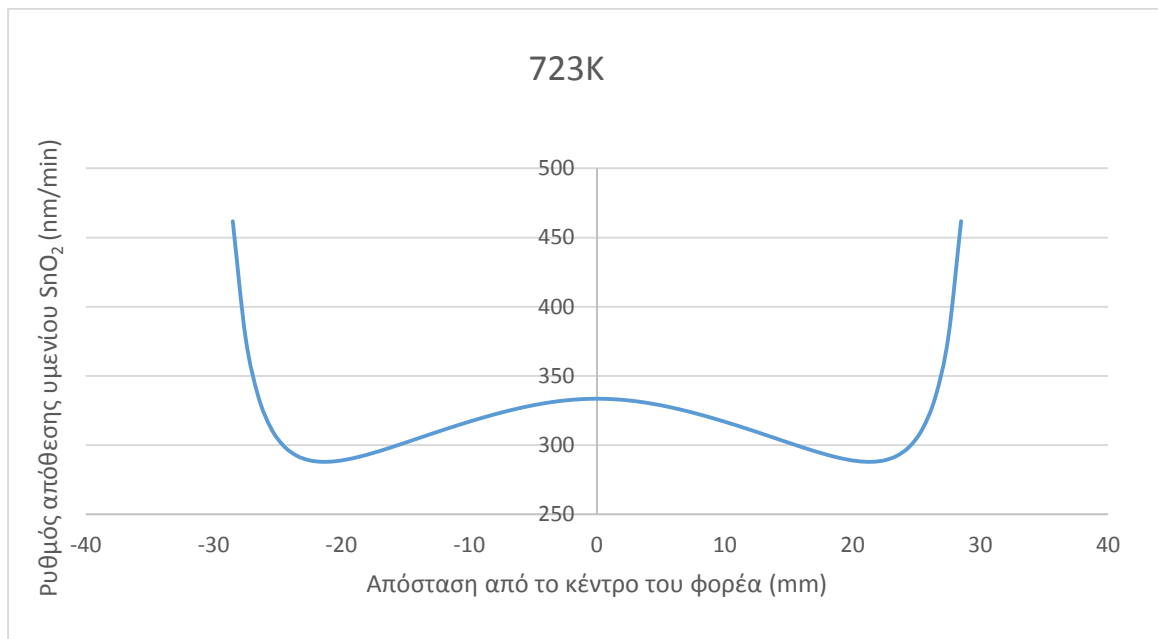
Διάγραμμα 15: Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για θερμοκρασία φορέα στους 543K.



Διάγραμμα 16: Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO₂ συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για θερμοκρασία φορέα στους 603K.



Διάγραμμα 17: Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO_2 συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για θερμοκρασία φορέα στους 663K.



Διάγραμμα 18: Ρυθμός απόθεσης υμενίου SnO_2 συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για θερμοκρασία φορέα στους 723K.

Η μορφή του υμενίου δεν παρουσιάζει διαφορές με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο αναλογιζόμενοι τις σχεδόν πανομοιότυπες κατανομές στη ροή και στα μοριακά κλάσματα των συστατικών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Και στις 4 θερμοκρασίες, εμφανίζεται αυξημένο πάχος στα άκρα του υποστρώματος συγκριτικά με το κέντρο του υποστρώματος. Μια τέτοια μορφή υμενίου είναι συνηθισμένη στον αντιδραστήρα αυτό, από πειραματικές μετρήσεις αλλά και προσομοιώσεις απόθεσης άλλων υλικών.

Επιπλέον, με την ανάγνωση των διαγραμμάτων, προκύπτει πως δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές στο ρυθμό απόθεσης με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Πράγματι, υπολογίζοντας το μέσο ρυθμό απόθεσης ανά λεπτό για κάθε θερμοκρασία, προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα:

$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης}_{543\text{K}} = 308 \text{ nm/min}$$

$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης}_{603\text{K}} = 312 \text{ nm/min}$$

$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης}_{663\text{K}} = 316 \text{ nm/min}$$

$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης}_{723\text{K}} = 319 \text{ nm/min}$$

Σημειώνεται ότι οι τιμές του ρυθμού απόθεσης που υπολογίζονται είναι ενδεικτικές και παρατίθενται με σκοπό να γίνει σύγκριση των τιμών συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας του φορέα των υποστρωμάτων. Ποσοτική επικύρωση των αποτελεσμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με την ύπαρξη πειραματικών μετρήσεων.

Οι διαφορές μεταξύ του ρυθμού απόθεσης με τη μεταβολή της θερμοκρασίας είναι πολύ μικρή. Από αυτό μπορούμε να βγει το συμπέρασμα πως η θερμοκρασία δεν είναι καθοριστικός παράγοντας στην απόθεση του υμενίου του οξειδίου του κασσιτέρου και, επομένως, η απόθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αρκεί να προσφέρεται αρκετή ενέργεια ικανή να ξεπεράσει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Για την αντίδραση της υδρόλυσης η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται είναι οι 250 °C, επομένως οι 543K (270 °C) είναι μια ικανοποιητική θερμοκρασία για την απόθεση στον κατακόρυφο αντιδραστήρα.

Ο χρόνος που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί ικανοποιητική απόθεση υμενίων οξειδίου του κασσιτέρου εξαρτάται από την εφαρμογή και το πάχος που απαιτείται. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως τα υποστρώματα μπορούν να τοποθετηθούν σε οποιοδήποτε σημείο του φορέα, ανάλογα με το ρυθμό ανάπτυξης που είναι επιθυμητός.

5. Συμπεράσματα-Προτάσεις

Η προκαταρκτική υπολογιστική μελέτη της απόθεσης υμενίων οξειδίου του κασσιτέρου μας οδήγησε σε έναν αριθμό συμπερασμάτων τα οποία μας επιτρέπουν να κατανοήσουμε ορισμένα χαρακτηριστικά της διεργασίας. Όσον αφορά τη ΧΑΑ στον οριζόντιο αντιδραστήρα ατμοσφαιρικής πίεσης, οι πειραματικές μαζικές ροές οδηγούν στην ανάπτυξη τύρβης. Η τυρβώδης ροή δημιουργεί δυσκολίες στον υπολογισμό του πεδίου ροής και, επομένως, δυσκολεύει την πρόβλεψη των χαρακτηριστικών του υμενίου (ρυθμός απόθεσης, μορφή). Ωστόσο, πραγματοποιείται μια πρόβλεψη για τη μεταβολή του ρυθμού απόθεσης και της μορφής του υμενίου με την αύξηση της θερμοκρασίας του φορέα, στην οποία παρατηρείται πως τα υποστρώματα που είναι τοποθετημένα στη δεξιά πλευρά του φορέα αναπτύσσουν υμένιο διαφορετικής μορφής από τα υπόλοιπα υποστρώματα. Αυτό συμβαίνει επειδή η τυρβώδης ροή αναπτύσσεται λόγω της μεγάλης ταχύτητας εισόδου των αερίων στον αντιδραστήρα από την οπή εισόδου που βρίσκεται σε μια νοητή ευθεία από τα υποστρώματα αυτά. Παράλληλα, τα υποστρώματα αυτά εμφανίζουν ελαφρώς αυξημένο ρυθμό απόθεσης του υμενίου. Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος οδηγεί σε σημαντική αύξηση του ρυθμού απόθεσης αλλά όχι σημαντικές μεταβολές στη μορφή των αποτιθέμενων υμενίων. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν ως προς το μέσο ρυθμό απόθεσης δεν επιβεβαιώνονται από τα πειραματικά δεδομένα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους, όπως το μοντέλο που χρησιμοποιείται για την τύρβη είτε το χημικό μοντέλο. Όσον αφορά άλλα χαρακτηριστικά της ροής, όπως την κατανομή της θερμοκρασίας και των μοριακών κλασμάτων των συστατικών στον αντιδραστήρα, παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας του φορέα.

Εκτός από τις πειραματικές ροές, στον οριζόντιο αντιδραστήρα έγινε μελέτη της απόθεσης για μικρότερες μαζικές ροές στην είσοδο. Η ύπαρξη στρωτής ροής σε αυτή την περίπτωση, οδηγεί σε ανάπτυξη υμενίων παρόμοιας μορφής σε όλα τα υποστρώματα, με εξαίρεση το υπόστρωμα της δεξιάς πλευράς στη δεύτερη σειρά, το οποίο παρουσιάζει χαμηλότερο ρυθμό απόθεσης συγκριτικά με αυτό που είναι τοποθετημένο στην αριστερή πλευρά. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, η αύξηση της θερμοκρασίας του φορέα οδηγεί σε σημαντική αύξηση του ρυθμού απόθεσης σε όλα τα υποστρώματα. Επιπλέον, η κατανομή της θερμοκρασίας και των αερίων μοριακών κλασμάτων στον αντιδραστήρα είναι πανομοιότυπα σε όλες τις θερμοκρασίες του φορέα. Σημειώνεται πως, και στις δύο περιπτώσεις, ο ρυθμός απόθεσης των υποστρωμάτων της πρώτης σειράς εμφανίζουν ελαφρώς υψηλότερο ρυθμό απόθεσης από τα αντίστοιχα της δεύτερης σειράς.

Η απόθεση του υμενίου του οξειδίου κασσιτέρου πραγματοποιήθηκε, όμως, και σε έναν κατακόρυφο αντιδραστήρα. Λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων, η μελέτη αυτή δεν έχει σκοπό να προσφέρει προβλέψεις ως προς την τιμή του ρυθμού απόθεσης, αλλά ποιοτικά αποτελέσματα. Όσον αφορά, λοιπόν, τα ποιοτικά αποτελέσματα της υπολογιστικής ανάλυσης, η αύξηση της θερμοκρασίας του φορέα

δεν είχε καμία επίδραση στη μορφή των αποτιθέμενων υμενίων και παρουσίασε μια ιδιαίτερα μικρή αύξηση στο ρυθμό απόθεσης του υμενίου. Επιπλέον, το πεδίο ροής, οι κατανομές της θερμοκρασίας και των αερίων στον αντιδραστήρα δεν εμφάνισαν σημαντικές διαφορές με τη μεταβολή της θερμοκρασίας του φορέα των υποστρωμάτων.

Υπό αυτό το πρίσμα, προτάσεις για μελλοντική έρευνα είναι οι εξής:

1. Υπολογιστική διερεύνηση των μηχανισμών και της κινητικής που διέπουν την απόθεση υμενίων οξειδίου του κασσιτέρου.
2. Πραγματοποίηση πειραματικών μετρήσεων στον οριζόντιο αντιδραστήρα για διαφορετικές ροές εισόδου με στόχο τον έλεγχο των υπολογιστικών αποτελεσμάτων.
3. Πραγματοποίηση πειραματικών μετρήσεων στον κατακόρυφο αντιδραστήρα για έλεγχο των υπολογιστικών αποτελεσμάτων.

Βιβλιογραφία

- ANSYS DesignModeler Documentation: www.ansys.com (2016).
- ANSYS Fluent 12.0 Theory Guide (2009).
- ANSYS Fluent 12.0 User's Guide (2009).
- ANSYS Fluent Documentation: www.ansys.com (2016).
- ANSYS Website: www.ansys.com (accessed 12/06/2018).
- I. G. Aviziotis, "Chemical vapor deposition of Al, Fe and of the Al₁₃Fe₄ approximant intermetallic phase: Experiments and multiscale simulations" PhD Thesis, NTUA & INP Toulouse, 2016.
- M. Batzill and U. Diebold, "The surface and material science of tin oxide", *Prog. Surf. Sci.* 79,47 (2005).
- R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena (Second Edition)", John Wiley & Sons, 2002.
- J. A. Dean "Lange's Handbook of Chemistry 15th Edition", McGraw-Hill, 1999.
- N. F. Giles, J. L. Oscarson, R. L. Rowley, W.K. Tolley and R. M. Izatt, "Thermodynamic properties of mixing for SnCl₄ dissolved in supercritical CO₂: a combined experimental and molecular dynamics study", *Fluid Phase Equilibria*, 73, 267 (1992).
- S. D. Hersee and J. M. Ballingall, "The operation of metalorganic bubblers at reduced pressure", *Journal of Vacuum Science & Technology A* 8, 800 (1990).
- Intel Core i7 4510U Intel Corporation
2014:https://ark.intel.com/products/81015/Intel-Core-i7-4510U-Processor-4M-Cache-up-to-3_10-GHz (accessed 12/06/2018).
- Intel Xeon Processor E5-2630, Intel Corporation 2014:
https://ark.intel.com/products/83356/Intel-Xeon-Processor-E5-2630-v3-20M-Cache-2_40-GHz (accessed 12/06/2018).
- A. C. Jones and M. L. Hitchman, "Chemical Vapor Deposition Precursors, Processes and Applications", The Royal Society of Chemistry, 2009.
- C. R. Kleijn and C. Werner, "Modeling of Chemical Vapor Deposition of Tungsten Films", Springer, 1993.
- P. M. Martin, "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (3rd Edition)", Elsevier, 2009.
- F. Moukalled, L. Mangani and M. Darwish, "The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with OpenFOAM and Matlab", Springer, 2016.

National Center for Biotechnology Information, Pubchem Compound Database 2018: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tin_tetrachloride (accessed 12 June 2018).

J-H Park, "Mathematical Modeling for Chemical Vapor Deposition in a Single-Wafer Reactor: Application to Low-Pressure Deposition of Tungsten", Korean J. Chem. Eng. 19, 391-399 (2002).

J-W Park, B-K Kim, H. J. Kim and S. Park, "Experimentation and simulation of tin oxide deposition on glass based on the SnCl₄ hydrolysis in an in-line atmospheric pressure chemical vapor deposition reactor", Thin Solid Films. 550, 114 (2014).

H. O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications 2nd edition", Noyes Publications, 1999.

A. Sayma, "Computational Fluid Dynamics", Abdunaser Sayma & Ventus Publishing ApS, 2009.

A. M. B. van Mol, "Chemical vapour deposition of tin oxide thin films", Thesis, Eindhoven University of Technology, 2003.

H. K. Versteeg and W. Malalasekera, "An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method 2nd Edition", Pearson, 2007.

T. C. Xenidou, A. G. Boudouvis, D. M. Tsamakis and N. C. Markatos, "An experimentally assisted computational analysis of tin oxide deposition in a cold-wall APCVD reactor", J. Electrochem. Soc. 151, C757 (2004).

Π. Γκίνης, "Μελέτη απόθεσης GaN σε αντιδραστήρα χημικής απόθεσης από ατμό με περιστρεφόμενο υπόστρωμα". Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., 2016.

Γ. Μπεργελές, "Υπολογιστική Ρευστομηχανική", Εκδόσεις Συμεών, 2012.

Κ. Πελωριάδη, "Μελέτη Χημικής Απόθεσης από Ατμό Υμενίων Διοξειδίου του Κασσιτέρου". Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., 2018.