



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

**Τομέας II – Ανάλυσης, Σχεδιασμού και
Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων**

Διπλωματική εργασία

Του

Πατρίδα Γεώργιου

**Ανάπτυξη μοντέλων μειωμένης τάξης στην
υπολογιστική ανάλυση διεργασιών πολλαπλών
χωρικών κλιμάκων – Εφαρμογή σε διεργασίες
Χημικής Απόθεσης από Ατμό**

Επιβλέπων καθηγητής

Μπουντουβής Ανδρέας

Αθήνα

Σεπτέμβριος 2018

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, ο κύκλος των προπτυχιακών μου σπουδών στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. «κλείνει», ύστερα από πέντε έτη. Έτσι λοιπόν, παρουσιάζεται η ανάγκη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε ορισμένους ανθρώπους για τη συμβολή τους στη συγκεκριμένη – κι όχι μόνο – προσπάθεια.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Ανδρέα Μπουντουβή, επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, τόσο για την εμπιστοσύνη του στο πρόσωπό μου, όσο και για την υπεύθυνη στάση και το ενδιαφέρον που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της δουλειάς του τελευταίου έτους. Τον παρακαλώ να συνεχίσει να δίνει ευκαιρίες στους φοιτητές του και να τους βοηθά να δημιουργούν στόχους. Η εκτίμηση προς το πρόσωπό του είναι τεράστια και μια επίσκεψη στο γραφείο του θα αποτελεί πάντοτε προτεραιότητα κατά τις επισκέψεις μου στη σχολή.

Ακολούθως, οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον – ακούραστο – υποψήφιο διδάκτορα Παύλο Γκίνη για τη συνεχή υποστήριξη και καθοδήγησή του. Οι γνώσεις και η εμπειρία του ως προς το αντικείμενο συνέβαλαν καθοριστικά στην επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας, ενώ η συνεργασία μεταξύ μας υπήρξε ιδιαίτερα πετυχημένη. Ακόμη και η σχεδόν καθημερινή επικοινωνία και ανταλλαγή ιδεών σχετικά με το αντικείμενο της εργασίας γινόταν με ευχαρίστηση – τουλάχιστον από πλευράς μου – γεγονός που οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στον σπουδαίο χαρακτήρα και την ταπεινότητα του Παύλου.

Στη συνέχεια, ευχαριστώ τη δρα. Ελένη Κορωνάκη για τη συμβολή της στην προσπάθεια, ξεχωρίζοντας το λιτό, αλλά ουσιαστικό τρόπο με τον οποίο παρενέβαινε στα θέματα της εργασίας. Τα σχόλια της υπήρξαν πάντοτε ενθαρρυντικά, ως προς την αξιολόγηση της προόδου της δουλειάς μου, ενώ οι παρατηρήσεις της ιδιαίτερα εύστοχες. Ταυτόχρονα, το ερευνητικό της έργο αξιοποιήθηκε σημαντικά στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

Επίσης, θα πρέπει να ευχαριστήσω το δρα. Ιωάννη Αβιζιώτη για τη διάθεση του σχετικού, με την εργασία, υλικού, που περιλαμβάνει μεταξύ άλλων τις πειραματικές μετρήσεις και αξιοποιήθηκε για την αξιολόγηση της παρούσας δουλειάς. Ταυτόχρονα, τον ευχαριστώ για την εξ αποστάσεως υποστήριξη που προσέφερε, σε ζητήματα όπου η βοήθειά του ήταν απαραίτητη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου, στη σχολή. Είναι σημαντικό να γνωρίζουν πως η εργασία αυτή διαμορφώθηκε λαμβάνοντας υπόψη όλες εκείνες τις υποδείξεις και παρατηρήσεις τους, που έγιναν κατά τα τελευταία πέντε έτη. Ίσως θα έπρεπε να είμαι λίγο περισσότερο ευγνώμων σε όσους έκριναν τη δουλειά μου με μεγαλύτερη αυστηρότητα, συντελώντας στη σταδιακή βελτίωση των αποτελεσμάτων μου. Ιδιαίτερα σημαντικός υπήρξε ο ρόλος των φίλων που βρέθηκαν δίπλα μου μπροστά στις προκλήσεις των τελευταίων ετών και ήταν πάντοτε πρόθυμοι να βοηθήσουν. Ολοκληρώνοντας, οφείλω να αναφερθώ στους γονείς μου, Κωνσταντίνο και Ελένη, οι οποίοι αποτελούν τα σημαντικότερα πρόσωπα στη ζωή μου. Ο ρόλος τους στη διαμόρφωση της προσωπικότητάς μου υπήρξε πρωταρχικός, ενώ μέχρι σήμερα στηρίζουν τις επιλογές και τις σπουδές μου, συνεχίζοντας πάντοτε να αποτελούν μια ευχάριστη παρέα.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη	1
Abstract.....	4
1 Εισαγωγή.....	6
1.1 Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ).....	6
1.2 Εφαρμογές διεργασίας ΧΑΑ	6
1.3 Αξιολόγηση διεργασίας ΧΑΑ.....	7
1.4 Αρχή λειτουργίας ΧΑΑ	8
1.5 Επίδραση θερμοκρασίας στη ΧΑΑ.....	10
1.6 Είδη διεργασιών ΧΑΑ.....	12
1.7 Πρόδρομη ένωση.....	15
1.8 Εφαρμογή της οργανομεταλλικής ΧΑΑ για το σχηματισμό υμενίων αλουμινίου	17
1.8.1 Πρόδρομες ενώσεις για απόθεση αλουμινίου.....	17
1.8.2 Η πρόδρομη ένωση DMEAA	17
2 Πειραματική διάταξη.....	20
3 Προσομοίωση της ΧΑΑ	22
3.1 Μακροσκοπικό μοντέλο ΧΑΑ.....	22
3.1.1 Εξισώσεις φαινομένων μεταφοράς.....	23
3.1.2 Βοηθητικές εξισώσεις	26
3.1.3 Συνοριακές συνθήκες.....	27
3.2 Κινητικές εξισώσεις χημικών αντιδράσεων.....	28
3.3 Διακριτοποίηση υπολογιστικού χωρίου – Μέθοδος επίλυσης.....	30
3.3.1 Υπολογιστικό χωρίο	30
3.3.2 Διακριτοποίηση χώρου αντιδραστήρα.....	30
3.3.3 Επίλυση διακριτοποιημένου μοντέλου	34
3.3.4 Μέθοδος πεπερασμένων όγκων	35
3.3.5 Διακριτοποίηση στο χρόνο και επίλυση σε μεταβατική κατάσταση	37
3.4 Μοντελοποίηση και υπολογισμοί στη νανο-κλίμακα	39
3.4.1 Το υπολογιστικό πλέγμα.....	39
3.4.2 Περιγραφή αλγορίθμου kMC	40
3.4.3 Ο συντελεστής προσκόλλησης, s_0 (sticking coefficient)	43

3.5	Μοντελοποίηση πολλαπλών κλιμάκων	44
4	Μείωση τάξης δυναμικών μοντέλων: Βέλτιστη ορθοκανονική βάση.....	45
4.1	Εισαγωγή.....	45
4.2	Βασική αρχή μείωσης τάξης δυναμικών μοντέλων.....	45
4.3	Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA)	47
4.3.1	Κατασκευή POD βάσης	48
4.3.2	Μέθοδος των Στιγμιότυπων	50
4.3.3	Επιλογή διάστασης βάσης	52
4.3.4	Κανονικοποίηση δεδομένων	53
4.3.5	Σφάλματα μεθόδου	55
5	Μείωση τάξης μοντέλου: Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (ΤΝΔ)	56
5.1	Εισαγωγή.....	56
5.2	Τεχνητός νευρώνας.....	56
5.2.1	Αρχή λειτουργίας – Μαθηματική μοντελοποίηση	57
5.2.2	Συνάρτηση ενεργοποίησης.....	59
5.3	Αρχιτεκτονική ΤΝΔ	60
5.3.1	Βασική δομή.....	60
5.3.2	Κύριες αρχιτεκτονικές.....	62
5.3.3	Δίκτυο πρόσθιας τροφοδότησης τριών επιπέδων	63
5.4	Εκπαίδευση ΤΝΔ	65
5.4.1	Γενικά στοιχεία	65
5.4.2	Αλγόριθμοι εκπαίδευσης: Οπισθοδιάδοση.....	66
5.5	Δυναμικά ΤΝΔ: Δίκτυο NARX	67
6	Συνθήκες προσομοίωσης διεργασίες – Κινητικό μοντέλο	69
6.1	Συνοριακές συνθήκες – Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα	69
6.2	Εφαρμοζόμενο κινητικό μοντέλο	70
6.2.1	Απλοποιημένο κινητικό μοντέλο	70
6.2.2	Σύνθετο κινητικό μοντέλο.....	72
7	Υπολογιστική διαδικασία.....	76
7.1	Συλλογή δεδομένων	77
7.2	Σχεδιασμός POD βάσης	78
7.2.1	Κατασκευή βάσης και σχολιασμός αποτελεσμάτων	79

7.2.2	Συμπεράσματα διερεύνησης.....	90
7.3	Εκπαίδευση ΤΝΔ – Ολοκληρωμένο ΜΜΤ.....	91
7.3.1	Διαδικασία εκπαίδευσης ΤΝΔ	92
7.3.2	Έλεγχος ακρίβειας ολοκληρωμένου ΜΜΤ	96
7.4	Υπολογισμοί στη νανο-κλίμακα.....	99
8	Συμπεράσματα.....	102
9	Προτάσεις για μελλοντική εργασία	103
	Βιβλιογραφία	104
	Παράρτημα	107
	Υπολογισμός ρυθμού απόθεσης ΑΙ για σύνθετο μοντέλο χημείας.....	107

Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αναπτύσσεται Μοντέλο Μειωμένης Τάξης στη διεργασία Χημικής Απόθεσης από Ατμό, αλουμινίου, με σκοπό τη σύνδεση της κλίμακας του αντιδραστήρα (μακρο-κλίμακα) με τα φαινόμενα της νανο-κλίμακας (ανάπτυξη υμενίων).

Η Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ) αποτελεί χημική διεργασία κατά την οποία σχηματίζονται λεπτά στερεά υμένια σε θερμαινόμενα υποστρώματα από μίγμα ατμών. Οι διεργασίες ΧΑΑ περιέχουν πολλαπλές χωρικές κλίμακες για τις οποίες έχουν αναπτυχθεί αντίστοιχα υπολογιστικά μοντέλα. Τα μοντέλα περιλαμβάνουν μη γραμμικές διαφορικές εξισώσεις, οι οποίες διακριτοποιούνται στο χώρο και επιλύονται με κώδικες Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής (Computational Fluid Dynamics – CFD). Η διαδικασία επίλυσης που χρησιμοποιείται περιλαμβάνει διακριτοποίηση των εξισώσεων μέσω της Μεθόδου Πεπερασμένων Όγκων και επίλυση με χρήση του κώδικα CFD που περιλαμβάνεται στο υπολογιστικό πακέτο ANSYS/FLUENT 13.

Ένα Μοντέλο Μειωμένης Τάξης – MMT μπορεί να αναπτυχθεί με καταγραφή της κατανομής των τιμών ορισμένων, μόνο, μεταβλητών του προβλήματος στο υπολογιστικό χωρίο και όχι του συνολικού αριθμού αυτών. Οι μεταβλητές που ενδιαφέρουν σε αυτή την περίπτωση είναι: η ταχύτητα, η θερμοκρασία, η πίεση και το κλάσμα μάζας της πρόδρομης ένωσης (DMEAA) στον αντιδραστήρα. Για το σκοπό αυτό το πρόβλημα επιλύεται με τον κώδικα CFD σε μόνιμη κατάσταση, για δι-διάστατο υπολογιστικό χωρίο (2D) και καταγράφονται οι τιμές των συγκεκριμένων μεταβλητών στο χώρο. Στη συνέχεια, ασκώντας επιβολές, δηλαδή μεταβάλλοντας την παροχή του μίγματος στην είσοδο του αντιδραστήρα και με επίλυση στο FLUENT σε μεταβατική κατάσταση προκύπτουν τα «Στιγμιότυπα», δηλαδή καταστάσεις του συστήματος για κάθε χρονική στιγμή. Για την κατασκευή του MMT προσδιορίζεται η βέλτιστη ορθοκανονική βάση, μέσω της Μεθόδου των Στιγμιότυπων που φέρει τη χωρική εξάρτηση της λύσης, ενώ εκπαιδεύονται Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (ΤΝΔ), για τον προσδιορισμό της δυναμικής του συστήματος. Η διαδικασία αυτή και τα αποτελέσματα που προκύπτουν αφορούν τη διεργασία που περιλαμβάνει απλοποιημένο κινητικό μοντέλο, ως προς τις χημικές αντιδράσεις, αποτελούμενο από μία ογκομετρική και μια επιφανειακή αντίδραση. Προκειμένου να ληφθούν τα Στιγμιότυπα, για τον καθορισμό της ορθοκανονικής βάσης και την εκπαίδευση των ΤΝΔ γράφονται κώδικες σε περιβάλλον Matlab.

Τα αποτελέσματα του MMT και ειδικότερα οι τιμές κλάσματος μάζας της πρόδρομης ένωσης που αντιδρά προς το σχηματισμό του στερεού αλουμινίου, κατά μήκος του υποστρώματος, εισάγονται στο στοχαστικό μοντέλο κινητικής Monte Carlo (kinetic Monte Carlo – kMC) για την πρόβλεψη των μορφολογικών χαρακτηριστικών και συγκεκριμένα της

επιφανειακής τραχύτητας του σχηματιζόμενου υμενίου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η σύνδεση μεταξύ των δύο κλιμάκων. Το στοχαστικό μοντέλο kMC υπολογίζει πιθανότητες διεξαγωγής φαινομένων, όπως προσρόφηση ατόμων στην επιφάνεια, διάχυση και εκρόφηση από αυτή. Κατά αντιστοιχία με το μέγεθος κάθε πιθανότητας υπολογίζεται η αντίστοιχη τιμή που αφορά το ρυθμό διεξαγωγής κάθε φαινομένου. Οι υπολογισμοί ολοκληρώνονται όταν η τιμή της ρίζας του μέσου τετραγώνου της τραχύτητας σταθεροποιείται συναρτήσει του χρόνου. Τα αποτελέσματα από το μοντέλο kMC συγκρίνονται με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τραχύτητας.

Οι δύο παράμετροι που ελήφθησαν υπόψη για τον προσδιορισμό του αριθμού των ιδιοδιανυσμάτων είναι το πληροφοριακό περιεχόμενο από τα Στιγμιότυπα που ήταν δυνατόν να μεταφερθούν στη βάση, καθώς και το σφάλμα μεταξύ των υπολογισμών των λύσεων χρησιμοποιώντας τη βάση και τις λύσεις από τον κώδικα CFD του προβλήματος. Η διαδικασία της διερεύνησης ολοκληρώθηκε με αποτέλεσμα να απαιτούνται δύο ιδιοδιανύσματα για την κατασκευή της βάσης. Το μέσο σφάλμα, συγκρίνοντας λύσεις MMT και CFD, ήταν μικρότερο από $3.3 \cdot 10^{-3} \%$.

Το επόμενο στάδιο της έρευνας αφορούσε τον αριθμό των νευρώνων που απαιτούνται για την εκπαίδευση του TND και τη δημιουργία του πλήρους MMT. Οι δύο παράγοντες που ελήφθησαν υπόψη, ήταν η πολυπλοκότητα του δικτύου και το μέγεθος του σφάλματος μεταξύ των λύσεων του MMT και από τον κώδικα CFD. Η επιλογή τριών νευρώνων συνδυάζει χαμηλή πολυπλοκότητα και μέσο σφάλμα, μεταξύ των δύο λύσεων, που είναι μικρότερο από $6.3 \cdot 10^{-3} \%$.

Τέλος, όσον αφορά τους υπολογισμούς στη νανο-κλίμακα, τα αποτελέσματα από το MMT χρησιμοποιήθηκαν στον αλγόριθμο kMC. Οι πειραματικές μετρήσεις ως προς την τραχύτητα του υμενίου προσεγγίστηκαν ικανοποιητικά.

Δευτερευόντως, με χρήση του FLUENT, υπολογίστηκε ο ρυθμός απόθεσης AI για απλουστευμένα και πιο σύνθετα μοντέλα χημείας. Η μελέτη επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα προηγούμενων εργασιών.

Συμπερασματικά, η εργασία αυτή επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη ενός MMT με σκοπό την πρόβλεψη της τραχύτητας του λεπτού υμενίου που αποτέθηκε με τη XAA. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με το MMT, είναι δυνατόν να υπολογισθούν οι τιμές του κλάσματος μάζας του DMEAA κατά μήκος του υποστρώματος με πολύ μικρό, συγκριτικά με τους υπολογισμούς CFD, υπολογιστικό κόστος. Στη συνέχεια, οι τιμές αυτές χρησιμοποιούνται ως τιμές εισόδου του μοντέλου της νανο-κλίμακας για τον υπολογισμό, με ικανοποιητική ποσοτική ακρίβεια, της τραχύτητας του υμενίου.

Λέξεις κλειδιά: Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ), μακρο-κλίμακα, νανο-κλίμακα, Υπολογιστική Ρευστοδυναμική, Μοντέλο Μειωμένης Τάξης (ΜΜΤ), Διμεθυλ-αιθυλ-αμίδιο του υδριδίου του αλουμινίου (DMEAA), Μέθοδος των Στιγμιότυπων, Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (ΤΝΔ), αλγόριθμος κινητικής Monte Carlo, τραχύτητα υμενίου

Development of reduced-order models for the computational analysis of multiscale processes - Application in Chemical Vapor Deposition

Abstract

In this thesis a Reduced Order Model is developed for the Chemical Vapor Deposition of Aluminum thin films, in order to achieve “linking” between reactor’s scale (macro-scale) and nano-scale phenomena (at the scale of the film).

Chemical Vapor Deposition (CVD) is a chemical process that utilizes a vapor mixture to produce thin solid films on the surface of a heated substrate. CVD processes include multiple scales, so that different models have been developed to study each scale. Those models include non-linear differential equations, which are discretized and solved using Computational Fluid Dynamics (CFD) codes. The solution amounts to discretizing the differential equations with the Finite Volume Method and solving the resulting algebraic (in case of steady state) or differential-algebraic (in case of transient state) equations with the CFD code of ANSYS/FLUENT 13.

A Reduced Order Model (ROM) can be developed by recording just the values of selected dependent variables, much less in number compared to the entire set of variables computed at the nodes of the computational mesh. Variables of interest are: velocity, pressure, temperature and mass fraction of the precursor (DMEAA) in the reactor. In order to do so, the problem is being solved using the CFD code to reach steady state, for a 2-D computational domain and the values of the variables are recorded. Then, we impose step changes of precursor’s mass flow rate and solve with FLUENT at transient state. Thus, solution «Snapshots» are calculated at different time steps. In order to develop a ROM an orthonormal basis is built, using the Method of Snapshots (MoS), that carries the spatial dependence of the solution, while Artificial Neural Networks (ANN) are trained to determine system’s dynamics. A simplified model of reactions is used, consisting of one volumetric and one surface reaction. We develop codes in Matlab in order to get Snapshots, determine an orthonormal basis and train the ANNs.

Results from ROM and more specifically the values of mass fraction of the precursor that reacts for the production of aluminum along the wafer, are used as input values for the stochastic kinetic Monte Carlo (kMC) model, to obtain information about the morphological characteristics of the thin film and specifically film roughness. Thus, linking of the two scales (macro- and nano-scale) is achieved. Stochastic kMC model calculates the probability of an event to take place like adsorption, migration and desorption of an atom to, along or from the

heated surface, respectively. The probability of each event is proportional to the rate of the corresponding event. The calculations are terminated when the Root Mean Square (RMS) roughness of the film is being stabilized versus time. Results from the kMC model are compared to experimental measurements of RMS roughness.

The two parameters taken into account in order to determine the number of eigenvectors in the orthonormal basis are the total information content from Snapshots, transferred to the basis, as well as the error between computed solutions using the basis versus using the CFD code. It came out that two eigenvectors are needed to construct the basis. The average error, comparing solutions between ROM and CFD was less than $3.3 \cdot 10^{-3} \%$.

Next stage of the investigation was about the number of neurons needed to train ANN and create a ROM. The two parameters taken into account were complexity of the network and size of error between the solution produced by the ROM and the CFD. Choosing three neurons combines low complexity and an average error, between solutions, that is less than $6.3 \cdot 10^{-3} \%$.

Finally, regarding the nano-scale calculations, results from the ROM were used in the kMC algorithm. Experimental measurements of film roughness were approached satisfactorily.

In addition, the deposition rate of Al was calculated using FLUENT for simplified and complex chemistry models. The study reproduced the results of previous works.

In conclusion, this work focused on developing a ROM to obtain theoretical predictions of the growth of roughness on the surface of an Al thin film deposited by CVD. Results showed that using the ROM enables calculation of the mass fraction of the DMEAA along the wafer, while computational cost is low, compared with CFD calculations. Then, the calculated values are used as an input to the nano-scale model for getting satisfactory quantitative predictions of the surface roughness of the film.

Λέξεις κλειδιά: *Chemical Vapor Deposition (CVD), macro-scale, nano-scale, Computational Fluid Dynamics (CFD), Reduced Order Model (ROM), dimethylethylamine alane (DMEAA), Method of Snapshots (MoS), Artificial Neural Networks (ANN), kinetic Monte Carlo (kMC) algorithm, film roughness*

1 Εισαγωγή

1.1 Χημική Απόθεση από Ατμό (ΧΑΑ)

Η Χημική Απόθεση από Ατμό – ΧΑΑ (Chemical Vapor Deposition - CVD) αποτελεί μέρος ενός ευρύτερου συνόλου διεργασιών, όπου ένα στερεό υλικό αποτίθεται από μίγμα ατμών μέσω χημικής αντίδρασης, που λαμβάνει χώρα στην περιοχή της επιφάνειας ενός θερμαινόμενου υποστρώματος. Με την τεχνική αυτή μπορούν να σχηματιστούν, τελικά, λεπτά στερεά υμένα (films), που ανάλογα με το χημικό στοιχείο το οποίο αποτίθεται χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών [6].

1.2 Εφαρμογές διεργασίας ΧΑΑ

Η ΧΑΑ χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή υλικών των οποίων οι ιδιότητες ποικίλουν σημαντικά. Ορισμένα παραδείγματα και τομείς όπου βρίσκει εφαρμογή η διεργασία παρουσιάζονται στη συνέχεια [6]:

- Στον τομέα της **μικροηλεκτρονικής** η ΧΑΑ εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα για τη σύνθεση επιταξιακών υμενίων και την παραγωγή φιλμ που συμπεριφέρονται ως διηλεκτρικά υλικά, όπως και αγωγούς, στρώματα παθητικοποίησης, φραγμούς διάχυσης, φραγμούς οξείδωσης.
- **Λέιζερ ημιαγωγών** GaAs/(Ga, Al)As και InP/(In, Ga)As. Τα υλικά αυτά βρίσκουν επίσης εφαρμογή στις συσκευές που λειτουργούν με μικροκύματα και της ηλιακές κυψέλες.
- **Οπτικές ίνες** που αξιοποιούνται στον τομέα των τηλεπικοινωνιών. Συγκεκριμένα, οι αρχικά τηγμένοι σωλήνες πυριτίου φέρουν εσωτερική επίστρωση πυριτίου, γερμανίου ή βορίου με σκοπό την επίτευξη του επιθυμητού δείκτη διάθλασης. Μετά την απόθεση οι σωλήνες υφίστανται μορφοποίηση και τελικά σχηματίζονται οι ίνες.
- **Νανωσωλήνες άνθρακα** για εφαρμογή σε προηγμένες συσκευές που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές της ηλεκτρονικής, βιολογικών συστημάτων και χημείας – ιδιαίτερα σε ανιχνευτές.
- **Επιστρώσεις ανθεκτικές στη φθορά** (TiC, TiN και Al₂O₃) με ευρεία χρήση σε πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών (θραυστήρες, ακροφύσια, εκτεθειμένους τροχούς).
- **Επιστρώσεις για περιορισμό τριβών** χρησιμοποιούνται π.χ. σε επαφές που σημειώνεται κύλιση ή ολίσθηση.
- **Επιστρώσεις ανθεκτικές στην ηλεκτροχημική διάβρωση** (Ta, Nb, Cr).

- **Επιστρώσεις ανθεκτικές στη φυσική διάβρωση** (TiC, Cr₇C₃, B₄C).
- **Επιστρώσεις ανθεκτικές στη θερμότητα** (Al₂O₃, SiC, Si₃N₄).
- **Υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας** για χρήση στην ιατρική και εφαρμογές στη φυσική που απαιτούν υψηλή ενέργεια (π.χ. BSCCO και YBCO).
- **Διακοσμητικές επιστρώσεις**, όπως για παράδειγμα το TiN που προσφέρει χρυσό εξωτερικό χρώμα σε ρολόγια.
- **Αγώγιμες επικαλύψεις** για συνδέσεις σε δίκτυα, συσκευές προβολής, αυτοματοποιημένα παράθυρα.

1.3 Αξιολόγηση διεργασίας ΧΑΑ

Η ΧΑΑ χρησιμοποιείται ευρέως καθώς εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα. Μερικά από τα αυτά σημειώνονται παρακάτω [10]:

- ✓ Τα σχηματιζόμενα υμένια εμφανίζουν μεγάλη ομοιομορφία. Αυτό σημαίνει πως μπορούν να σχηματιστούν φιλμ σε τμήματα με πολύπλοκη γεωμετρία δίχως να παραμένουν κενά.
- ✓ Η καθαρότητα των υμενίων είναι υψηλή, δηλαδή απουσιάζουν προσμίξεις και ανεπιθύμητες ουσίες οι οποίες μπορούν να υποβαθμίσουν την ποιότητά τους.
- ✓ Ο ρυθμός απόθεσης που σημειώνεται στη ΧΑΑ είναι υψηλός, συγκριτικά με άλλες μεθόδους όπως η Φυσική Απόθεση από Ατμό.
- ✓ Γενικά, οι διεργασίες ΧΑΑ δεν απαιτούν υψηλό κενό, καθιστώντας τη διεργασία σχετικά εύκολη ως προς τη λειτουργία και τον απαιτούμενο εξοπλισμό

Ως προς τα σημεία όπου η ΧΑΑ μειονεκτεί, αυτά αφορούν κυρίως ζητήματα που άπτονται της φύσης και της συμπεριφοράς της πρόδρομης ένωσης. Ενδεικτικά αναφέρεται πως οι καταλληλότερες ενώσεις για ΧΑΑ είναι εκείνες που είναι πτητικές σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό περιορίζει σημαντικά το πεδίο εφαρμογών της διεργασίας. Ταυτόχρονα πολλές από τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται σήμερα εμφανίζουν υψηλό κόστος, ειδικά οι οργανομεταλλικές πρόδρομες ενώσεις, ενώ άλλες είναι τοξικές, διαβρωτικές ή μπορεί να προκαλέσουν έκρηξη. Τέλος, περιορισμοί προκύπτουν ως προς την επιλογή του υποστρώματος, καθώς λόγω του γεγονότος πως η απόθεση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να αναπτυχθούν σημαντικές τάσεις μεταξύ υλικών με διαφορετικούς συντελεστές θερμικής διαστολής [10].

1.4 Αρχή λειτουργίας ΧΑΑ

Ένα τυπικό σύστημα ΧΑΑ μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τρία βασικά τμήματα [6]:

- i. Το σύστημα διανομής αντιδρώντος μίγματος αερίου και εισαγωγής του στον αντιδραστήρα
- ii. Τον κεντρικό αντιδραστήρα
- iii. Τον μηχανισμό θέρμανσης
- iv. Το σύστημα εξαγωγής αερίων – που συνήθως περιλαμβάνει ρυθμιστή πίεσης, αντλία κενού και πληντυρίδα ή σύστημα ανακύκλωσης αντιδρώντων αερίων

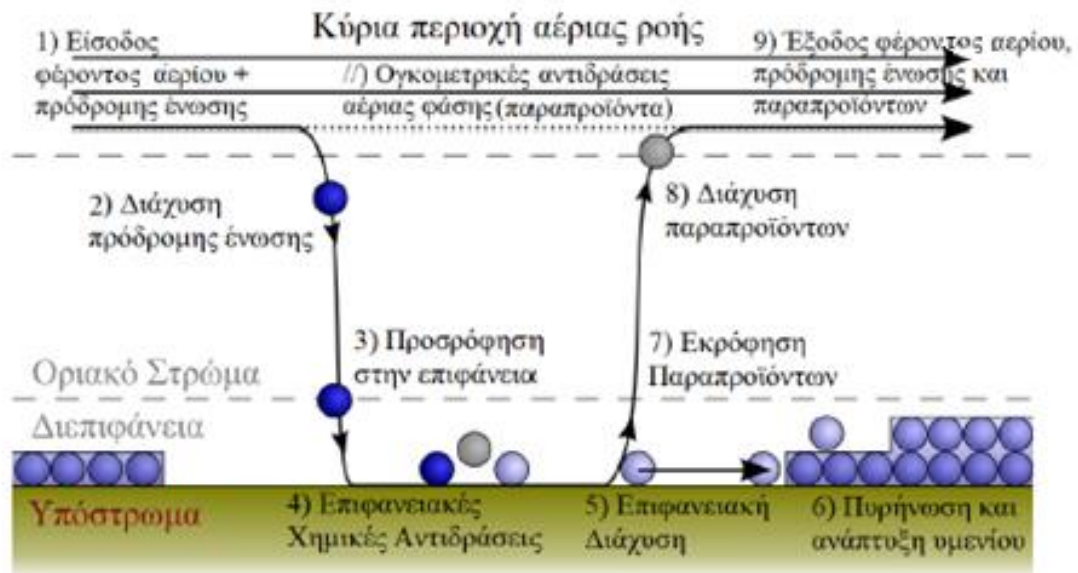
Πιο αναλυτικά, τα στάδια – φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ΧΑΑ είναι τα εξής [29]:

1. Το φέρον αέριο και η πρόδρομη ένωση εισέρχονται στον αντιδραστήρα. Το φέρον αέριο είναι αδρανής ουσία και χρησιμοποιείται για τη μεταφορά της πρόδρομης ένωσης στην είσοδο, διά μέσου και εκτός του αντιδραστήρα, μέσω του φαινομένου της συναγωγής.
2. Η πρόδρομη ένωση που περιέχεται στο φέρον αέριο διαχέεται μέσω του οριακού στρώματος από την κύρια περιοχή ροής στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ως προς τη μελετώμενη μεταφορά μάζας, αυτή επιτυγχάνεται λόγω διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ των δύο άκρων του οριακού στρώματος. Σημειώνεται πως εντός του οριακού στρώματος – όπως και στην κύρια περιοχή ροής αερίου – ενδέχεται να λαμβάνουν χώρα ομογενείς αντιδράσεις οδηγώντας σε ανεπιθύμητα παραπροϊόντα.
3. Τα μόρια της πρόδρομης ένωσης που φθάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος προσροφώνται σε αυτή.
4. Στην επιφάνεια του υποστρώματος πραγματοποιούνται ετερογενείς αντιδράσεις. Η απαραίτητη ενέργεια για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων προέρχεται από τη θερμότητα που απελευθερώνει το θερμαινόμενο υπόστρωμα. Τα μόρια της πρόδρομης ένωσης διασπώνται, οπότε απελευθερώνονται άτομα τα οποία πρόκειται να αποτεθούν στο υπόστρωμα.
5. Η συσσωμάτωση των ατόμων, επιτυγχάνεται χάρη στη δυνατότητα διάχυσης των ατόμων κατά μήκος της επιφάνειας του υποστρώματος.
6. Το επόμενο βήμα, μετά τη συσσωμάτωση των ατόμων, αποτελεί η πυρήνωση αυτών και η ανάπτυξη των πυρήνων οδηγώντας στη δημιουργία του υμενίου. Τα άτομα τείνουν να καταλαμβάνουν θέσεις έτσι ώστε ο σχηματισμός του υμενίου να γίνεται ανά στρώματα, εξασφαλίζοντας έτσι πως τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι σχετικά ομοιόμορφα. Αν θεωρηθεί πως μεταξύ υποστρώματος και υμενίου διαμορφώνεται μια

«ζώνη διάχυσης», τότε σε αυτή τη ζώνη είναι πιθανό να σχηματιστούν ενδιάμεσα προϊόντα διάφορων φάσεων.

7. Με την έναρξη των ετερογενών αντιδράσεων και τη διάσπαση των μορίων και παράλληλα με τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα στο υπόστρωμα πραγματοποιείται και η εκρόφιση των παραπροϊόντων των αντιδράσεων. Ταυτόχρονα με τα παραπροϊόντα του σταδίου 5, εκροφώνται και ενδιάμεσα προϊόντα που μπορεί να εντοπισθούν στη «ζώνη διάχυσης» που περιγράφηκε στο προηγούμενο στάδιο. Σημειώνεται πως πολύ πτητικά ενδιάμεσα ενδέχεται να εκροφηθούν και στη συνέχεια να επαναρροφηθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος.
8. Τα παραπροϊόντα και ενδιάμεσα προϊόντα που δεν επαναρροφήθηκαν διαχέονται μέσω του οριακού στρώματος αερίου/υμενίου προς την κύρια περιοχή ροής αερίου.

Τα φαινόμενα που περιγράφονται αναλυτικά στα στάδια 1 – 8 συνοψίζονται και απεικονίζονται σχηματικά στην Εικόνα 1.



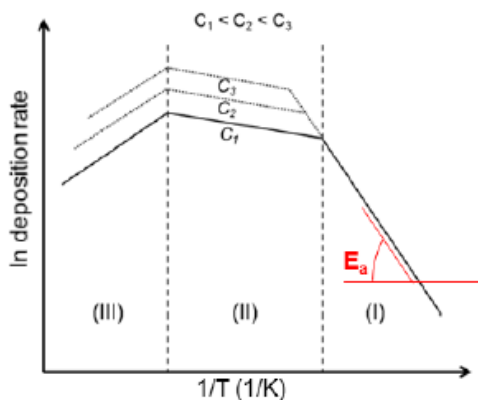
Εικόνα 1. Φαινόμενα μιας τυπικής διεργασίας ΧΑΑ

Τελικά, το φέρον αέριο και η πρόδρομη ένωση που δε συμμετείχε στις εξωγενείς αντιδράσεις προς σχηματισμό υμενίου, καθώς και τα παραπροϊόντα και ενδιάμεσα προϊόντα που οδηγήθηκαν στην κύρια περιοχή ροής (στάδιο 8), εξέρχονται από τον αντιδραστήρα.

1.5 Επίδραση θερμοκρασίας στη ΧΑΑ

Η μελέτη της κινητικής της διεργασίας και της επίδρασης των συνθηκών λειτουργίας είναι ιδιαίτερα σημαντική, όχι μόνο για τη θεωρητική κατανόηση της ΧΑΑ, αλλά και για την πρακτική πρόβλεψη και έλεγχο των ιδιοτήτων των παραγόμενων υμενίων. Έχοντας υπόψη αυτή την πληροφορία είναι δυνατός ο αποτελεσματικός σχεδιασμός και η αποδοτική λειτουργία της διεργασίας. Μία από τις κρίσιμότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την κινητική της ΧΑΑ είναι η θερμοκρασία και πολλές αναλύσεις αφορούν την εξάρτηση του ρυθμού απόθεσης και της ομοιομορφίας των υμενίων από τη θερμοκρασία του υποστρώματος. Η επίδραση αυτή αποτυπώνεται στο διάγραμμα Arrhenius, όπου σχεδιάζεται η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρυθμού απόθεσης από το αντίστροφο της θερμοκρασίας.

Η κινητική μελέτη της ΧΑΑ συνήθως πραγματοποιείται με βάση τη θεωρία του βραδύτερου σταδίου. Σύμφωνα με αυτή ο ρυθμός μιας πολύπλοκης δράσης καθορίζεται από το πιο βραδύ στάδιό της, το ελέγχον στάδιο. Από τα στάδια της ΧΑΑ που αναλύθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, αυτά που ελέγχουν συνήθως τη συνολική διεργασία είναι είτε οι χημικές αντιδράσεις, είτε τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Σε ένα διάγραμμα Arrhenius διακρίνονται τρεις περιοχές, σε αντιστοιχία με τους ελέγχοντες μηχανισμούς στο εκάστοτε θερμοκρασιακό εύρος. Οι τρεις περιοχές παρουσιάζονται στο Σχήμα 1 και αναλύονται στη συνέχεια.



Σχήμα 1. Διάγραμμα Arrhenius για διεργασία ΧΑΑ: μεταβολή του λογαρίθμου του ρυθμού απόθεσης ως συνάρτηση της τιμής αντίστροφης θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα φαίνεται πως προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , μέσω της κλίσης της καμπύλης στο διάστημα I.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες (διάστημα I) ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται από την κινητική των επιφανειακών αντιδράσεων (ελέγχων μηχανισμός οι αντιδράσεις). Στο τμήμα αυτό, η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης που είναι διαθέσιμη προς σχηματισμό του υμενίου βρίσκεται σε περίσσεια σε σύγκριση με την ποσότητα που απαιτείται για το δεδομένο ρυθμό απόθεσης. Η αντίδραση απόθεσης διεξάγεται αργά και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη

θερμοκρασία της επιφάνειας (όσο υψηλότερη η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερος ο ρυθμός της αντίδρασης και παράλληλα ο ρυθμός απόθεσης). Στη γενική μορφή ενός διαγράμματος Arrhenius, η καμπύλη στο συγκεκριμένο διάστημα είναι γραμμική, με κλίση ανάλογη της ενέργειας ενεργοποίησής της, έστω E_a . Το ενεργειακό μέγεθος αυτό, εκφράζει το ποσό ενέργειας που απαιτείται για την υπέρβαση του ορίου για τη μετάβαση από την σταθερή κατάσταση των αντιδρώντων σε αυτή των προϊόντων (σε όρους ΧΑΑ αναφέρεται στη μετάβαση από την κατάσταση των πρόδρομων ενώσεων και άλλων αντιδρώντων αερίων σε αυτή του στερεού υμενίου και άλλων παραπροϊόντων) [31],[29].

Αύξηση της θερμοκρασίας πέρα από ένα όριο οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού απόθεσης σε τέτοιο βαθμό, ώστε η διεργασία πλέον να ελέγχεται από τα φαινόμενα μεταφοράς (διάστημα II). Στην περίπτωση αυτή, οι μηχανισμοί που ελέγχουν τη συνολική διεργασία απόθεσης είναι ο ρυθμός διάχυσης των αντιδρώντων διαμέσου του οριακού στρώματος μεταφοράς μάζας, αλλά και ο ρυθμός διάχυσης των αερίων παραπροϊόντων εκτός του στρώματος. Στο διάστημα που ελέγχεται από τη διάχυση, αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό απόθεσης. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία έχει επίδραση στη διάχυση των συστατικών και η συγκέντρωση των αντιδρώντων είναι υψηλή κοντά στο υπόστρωμα. Αν λοιπόν αυξηθεί η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης στο μίγμα εισόδου, τότε για το συγκεκριμένο διάστημα θα σημειωθούν μεγαλύτεροι ρυθμοί απόθεσης [29].

Σε ακόμη υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας (διάστημα III) παρατηρείται σημαντική μείωση στο ρυθμό απόθεσης. Στις συνθήκες αυτές, λαμβάνουν χώρα ποικίλα ανταγωνιστικά φαινόμενα περιορίζοντας την επιφανειακή αντίδραση. Συγκεκριμένα, η υψηλή θερμοκρασία οδηγεί στην ενεργοποίηση των ομογενών αντιδράσεων αέριας φάσης, που εμφανίζουν υψηλούς ρυθμούς, οπότε η πρόδρομη ένωση αποσυντίθεται ή σημειώνεται πυρήνωση σωματιδίων αερίου φάσης πριν τη διάχυση των αντιδρώντων στην περιοχή της επιφάνειας. Συνέπεια των παράπλευρων φαινομένων είναι η μείωση της διαθεσιμότητας μορίων της πρόδρομης ένωσης για τη διεξαγωγή των επιφανειακών αντιδράσεων, οδηγώντας έτσι σε μειωμένους ρυθμούς απόθεσης. Επιπλέον, τα υπό διαμόρφωση υμένια μπορεί να επιμολυνθούν με ξένα άτομα. Η προσφερόμενη θερμότητα σε αυτές τις συνθήκες είναι αρκετά υψηλή και ίσως προκαλέσει λανθασμένη αποσύνθεση των αρχικών συστατικών του μορίου και μεταγενέστερα ενσωμάτωση των δεσμών ή μερών τους σε υμένια αναστέλλοντας τη συνολική διαδικασία απόθεσης [31].

Τέλος, τα μόρια της πρόδρομης ένωσης ή άλλων αντιδρώντων που προσροφώνται στην επιφάνεια και είναι υπεύθυνα για την απόθεση μπορεί να εκροφηθούν με υψηλούς ρυθμούς, υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα μειωμένους ρυθμούς απόθεσης και μειωμένο πάχος υμενίου.

1.6 Είδη διεργασιών ΧΑΑ

Όπως παρουσιάστηκε στην εισαγωγή η ΧΑΑ εντάσσεται σε μια ευρύτερη κατηγορία διεργασιών. Ωστόσο, η ίδια εμφανίζεται σε διάφορες παραλλαγές, οπότε έχουν διαμορφωθεί ορισμένα είδη ΧΑΑ που ταξινομούνται σε κατηγορίες, ως προς συγκεκριμένα χαρακτηριστικά (λειτουργικά ή μη) της διεργασίας. Παρακάτω, παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικές κατηγορίες διεργασιών ΧΑΑ που συναντώνται στη βιβλιογραφία.

Διάκριση διεργασιών ΧΑΑ με βάση την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα

ΧΑΑ ατμοσφαιρικής πίεσης (APCVD): Πρόκειται για διεργασία ΧΑΑ όπου η πίεση στον αντιδραστήρα είναι ίση με την ατμοσφαιρική. Η συγκεκριμένη κατηγορία συγκεντρώνει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα με μικρό κόστος. Ωστόσο, η ομοιομορφία και η καθαρότητα του παραγόμενου υμενίου είναι υποβαθμισμένες σε σχέση με τις LPCVD και UHVCVD [11].

ΧΑΑ χαμηλής πίεσης (LPCVD): Πρόκειται για διεργασία ΧΑΑ όπου η πίεση είναι υποατμοσφαιρική (συνήθως 0 – 100 Pa). Η χαμηλή πίεση επιλέγεται προκειμένου να περιοριστούν πιθανές ανεπιθύμητες αντιδράσεις στην αέρια φάση. Παράλληλα, επιτυγχάνεται υψηλότερη ομοιομορφία στο παραγόμενο υμένιο. Μεταξύ των μειονεκτημάτων της μεθόδου είναι ο μικρότερος ρυθμός απόθεσης και η ανάγκη για υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με την APCVD [6],[26].

ΧΑΑ υψηλού κενού (UHVCVD): Στην περίπτωση αυτή η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι κατά κανόνα μικρότερη από 10^{-6} Pa.

Διάκριση διεργασιών ΧΑΑ με βάση τη φυσική κατάσταση της πρόδρομης ένωσης που εισάγεται στον αντιδραστήρα

ΧΑΑ υποβοηθούμενη από αερόλυμα (AACVD): Στην περίπτωση αυτή γίνεται ψεκασμός της πρόδρομης ένωσης, που εισέρχεται σε υγρή κατάσταση, ως λεπτά σταγονίδια αερολύματος. Τα σταγονίδια οδηγούνται σε μια θερμή ζώνη όπου λαμβάνουν χώρα εξάτμιση, αποσύνθεση, ακολουθούμενα από αντιδράσεις ΧΑΑ, οδηγώντας τελικά στο σχηματισμό και απόθεση ενός στερεού σταθερού προϊόντος. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί και για πρόδρομες ενώσεις χαμηλής πτητικότητας. Γενικά η AACVD εμφανίζει μεγαλύτερη ευελιξία, δυνατότητα χρήσης περισσότερο οικονομικών και φιλικών προς το περιβάλλον πρόδρομων ενώσεων, ενώ σημειώνονται υψηλότεροι ρυθμοί απόθεσης και κατά κανόνα μικρότερο συνολικό κόστος σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο ΧΑΑ [17].

ΧΑΑ άμεσης έγχυσης υγρού (DLICVD): Η πρόδρομη ένωση βρίσκεται σε υγρή μορφή (υγρό ή στερεό διαλυμένο σε κατάλληλο διαλύτη). Τα υγρά διαλύματα εγχέονται σε θάλαμο εξάτμισης και ακόλουθα οι ατμοί της πρόδρομης ένωσης μεταφέρονται στο υπόστρωμα. Όπως γίνεται σαφές η μέθοδος είναι κατάλληλη για πρόδρομες ενώσεις σε υγρή και στερεά μορφή. Οι ρυθμοί ανάπτυξης υμενίου που σημειώνονται είναι αυξημένοι [6].

Διάκριση διεργασιών ΧΑΑ με βάση το μηχανισμό πρόσδοσης ενέργειας

ΧΑΑ υποβοηθούμενη από πλάσμα μικροκυμάτων (MPCVD): Το υπόστρωμα εκτίθεται σε πτητικές πρόδρομες ενώσεις, παρουσία πλάσματος που προκαλείται από μικροκύματα, που αντιδρούν ή αποσυντίθενται στην επιφάνεια για το σχηματισμό του υμενίου. Η παρουσία του πλάσματος ενισχύει το ρυθμό των αντιδράσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση, η δυνατότητα συνεχούς απόθεσης ενώσεων για ώρες ή/και ημέρες, καθώς και η χρήση της μεθόδου σε μεγαλύτερη κλίμακα για το σχηματισμό μεγαλύτερων υμενίων [16].

ΧΑΑ ενισχυμένη πλάσμα (PECVD): Χρησιμοποιείται πλάσμα που δε βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία για την έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού, μέσω ενός συνδυασμού εκπομπής ακτινοβολίας (συνήθως υπεριώδους), σχηματισμού ριζών και ιονισμού. Η χρήση πλάσματος αυξάνει το ρυθμό των χημικών αντιδράσεων στα υποστρώματα, επιτρέποντας την απόθεση των ατόμων σε μικρότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, ο υψηλός ρυθμός οδηγεί σε δομικές ανωμαλίες και κακή διασύνδεση μεταξύ των μερών. Η δυνατότητα λειτουργίας σε μικρότερες τιμές θερμοκρασίας δίνει τη δυνατότητα απόθεσης οργανικών ενώσεων [6],[12].

ΧΑΑ ενισχυμένη από απομακρυσμένο πλάσμα (RPECVD): Η αρχή λειτουργίας είναι παρόμοια με την PECVD, ωστόσο στη συγκεκριμένη μέθοδο τα δισκία υποστρώματος δε βρίσκονται στην περιοχή εκκένωσης πλάσματος. Η επιλογή αυτή επιτρέπει τη διεξαγωγή της διεργασίας σε επίπεδα θερμοκρασίας δωματίου.

Τροποποιημένες μέθοδοι κλασικής ΧΑΑ

Οργανομεταλλική ΧΑΑ (MOCVD): Όπως προκύπτει κι από την ονομασία, στη συγκεκριμένη μέθοδο χρησιμοποιούνται οργανομεταλλικές ενώσεις σε μία ή περισσότερες πρόδρομες ενώσεις. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την παραγωγή μόνο ή πολυ-κρυσταλλικών υμενίων. Βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε ημιαγωγούς, αλλά γενικότερα το φάσμα εφαρμογών είναι ευρύ.

ΧΑΑ ατομικού στρώματος (ALCVD ή ALD): Στη συγκεκριμένη μέθοδο ο σχηματισμός του υμενίου επιτυγχάνεται με διαδοχικές αποθέσεις στρωμάτων διαφορετικών συστατικών, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυ-στρωματικών υμενίων. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου έναντι της συμβατικής ΧΑΑ είναι η μεγάλη ακρίβεια ως προς την ανάπτυξη του υμενίου (ομοιομορφία, πάχος), καθώς και η λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ το βασικό μειονέκτημα είναι πως αποτελεί μια «αργή» μέθοδο [24],[6].

ΧΑΑ θερμού σύρματος (HWCVD): Ένα θερμό νήμα (αντίσταση) χρησιμοποιείται για τη χημική αποσύνθεση των αερίων. Η επιτυχία της μεθόδου αποτελεί και αρχή της, καθώς θεωρείται πως το θερμαινόμενο νήμα (συνήθως βολφραμίου ή τανταλίου) συμβάλει αποτελεσματικά στη διάσπαση του αερίου σε ατομικές ρίζες, αν διατηρείται σε μια θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1500 °C. Ταυτόχρονα, η θερμοκρασία του υποστρώματος μπορεί να επιλέγεται χαμηλή, έτσι ώστε να επιτυγχάνονται καλύτεροι ρυθμοί απορρόφησης και επιφανειακών αντιδράσεων [20],[12].

Υβριδική φυσικό-χημική απόθεση από ατμό (HPCVD): Η μέθοδος συνδυάζει χημική αποσύνθεση του πρόδρομου αερίου και εξάτμιση (φυσική διεργασία) στερεών που περιέχουν τα υπόλοιπα συστατικά του υπό σύνθεση υμενίου. Η μέθοδος εφαρμόζεται ευρέως για το σχηματισμό λεπτού υμενίου διβορίουχου μαγνησίου (MgB_2) [25].

ΧΑΑ ταχείας θέρμανσης (RTCVD): Η συγκεκριμένη μέθοδος εστιάζει στη θέρμανση του υποστρώματος των δισκίων κι όχι του κύριου όγκου του αντιδραστήρα. Με αυτό τον τρόπο περιορίζονται αντιδράσεις της αέριας φάσης και ενισχύονται τα φαινόμενα που οδηγούν στο σχηματισμό υμενίου στην επιφάνεια του υποστρώματος [14].

ΧΑΑ καύσης (CCVD): Πρόκειται για μια μέθοδο που λαμβάνει χώρα σε ανοιχτό αντιδραστήρα (ατμοσφαιρικές συνθήκες) παρουσία φλόγας. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα ελέγχου που προσφέρει στην ανάπτυξη και τη μορφολογία των δομών που σχηματίζονται, μέσω του ελέγχου των παραμέτρων αντίδρασης. Χρησιμοποιείται ευρέως για σύνθεση μεγάλης κλίμακας νανοδομών άνθρακα [5].

Φωτονικά εκκινούμενη ΧΑΑ (PICVD): Η μέθοδος χρησιμοποιεί φως (υπεριώδης ακτινοβολία) για την έναρξη των αντιδράσεων πολυμερισμού μέσω του σχηματισμού ριζών. Βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η μεγάλη ενεργειακή απόδοση, η δυνατότητα λειτουργίας του αντιδραστήρα σε φυσιολογικές συνθήκες, καθώς και η ομοιομορφία και αρτιότητα ως προς τη δομή των σχηματιζόμενων πολυμερών. Ωστόσο, δεδομένου πως η διάσπαση των ενώσεων οφείλεται σε ακτινοβολία UV το μίγμα απαιτείται να είναι φωτοευαίσθητο, περιορίζοντας έτσι το πεδίο εφαρμογών της μεθόδου [12].

Διάκριση διεργασιών ΧΑΑ ως προς το μηχανισμό θέρμανσης

Στις διεργασίες ΧΑΑ συνηθίζεται να γίνεται μια γενικότερη διάκριση αναφορικά με το είδος του αντιδραστήρα, ως προς την τοποθέτηση και λειτουργία του μηχανισμού θέρμανσης. Έτσι διακρίνονται δύο βασικά είδη [6]:

- Ο αντιδραστήρας με *θερμαινόμενα τοιχώματα*, όπου ο κατά κανόνα κυλινδρικός αντιδραστήρας – ή μέρος αυτού- καλύπτεται εξωτερικά από θερμαντικό σώμα κυλινδρικής γεωμετρίας. Αποτέλεσμα αυτής της μορφής είναι τα υποστρώματα και τα τοιχώματα του αντιδραστήρα να έχουν σχεδόν την ίδια θερμοκρασία και κατά συνέπεια παράλληλα με το σχηματισμό υμενίων στα υποστρώματα να παρατηρείται σχηματισμός του και στα τοιχώματα του αντιδραστήρα.
- Ο αντιδραστήρας με *ψυχόμενα τοιχώματα*, όπου τα τοιχώματα του αντιδραστήρα δε θερμαίνονται, παρά μόνο τα υποστρώματα. Κατά συνέπεια, υμένια σχηματίζονται στα υποστρώματα.

Τα βασικά πλεονεκτήματα στη δεύτερη περίπτωση έναντι της πρώτης είναι δύο: αφενός εξαλείφεται ο κίνδυνος κατάρρευσης μερών των υμενίων που σχηματίζονται στα τοιχώματα και μπορούν να καταλήξουν στις επιφάνειες των υποστρωμάτων προκαλώντας ανομοιομορφίες και ρηγματώσεις. Αφετέρου, το περιεχόμενο των υμενίων που σχηματίζονται στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, μπορεί να αντιδράσει με το αέριο μίγμα επιμολύνοντάς το [6].

1.7 Πρόδρομη ένωση

Συνήθως η πρόδρομη ένωση επιλέγεται έτσι ώστε να περιέχει στο μόριό της άτομα τα οποία πρόκειται να αποτεθούν. Ο σχηματισμός της πρόδρομης ένωσης μπορεί να προκύψει από την ανάμιξη καθαρών, επιμέρους στοιχείων που τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα με την κατάλληλη αναλογία ή την ανάμιξη διαφορετικών ενώσεων που μπορεί να φέρουν τα ενδιαφερόμενα άτομα (οργανικές ή ανόργανες δραστικές αλυσίδες).

Γενικότερα, ως προς την επιλογή της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης για τη διεργασία, μπορούν να εξεταστούν συγκεκριμένες παράμετροι [31]:

- **Θερμοκρασία διάσπασης**

Η παράμετρος αυτή σχετίζεται περισσότερο με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του υποστρώματος και συνδέεται άμεσα με την απαιτούμενη ενέργεια για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων αυτών και τη διάσπαση των μορίων. Μεγάλες τιμές θερμοκρασίας διάσπασης αυξάνουν σημαντικά τις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας (θέρμανση), ενώ πολύ μικρές τιμές οδηγούν σε ενεργοποίηση των αντιδράσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες και την παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων, κυρίως στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα. Επομένως, επιθυμητές τιμές θερμοκρασίας διάσπασης είναι εκείνες που να βρίσκονται μεταξύ των ακραίων τιμών.

- **Πτητικότητα**

Ουσιαστικά αποτελεί μέτρο της δυνατότητας μεταφοράς της πρόδρομης ένωσης εντός, διαμέσου (κύριος όγκος και υπόστρωμα) και εκτός του αντιδραστήρα. Προτιμώνται ενώσεις με υψηλή πτητικότητα, έτσι ώστε να απαιτείται ελάχιστη προσφορά θερμότητας για την ατμοποίησή τους.

- **Καθαρότητα**

Η καθαρότητα της πρόδρομης ένωσης αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την καθαρότητα του τελικού – παραγόμενου υμενίου. Υψηλές τιμές καθαρότητας είναι επιθυμητές.

- **Αποσύνθεση**

Κατά τη διάσπαση των μορίων της πρόδρομης ένωσης απαιτείται τα παραπροϊόντα να είναι πτητικά, έτσι ώστε να απομακρύνονται από την επιφάνεια όπου σχηματίζεται το υμένιο – και να μην «καθιζάνουν» – προς αποφυγή ανεπιθύμητων προσμίξεων στο φιλμ.

- **Ασφάλεια**

Η ασφάλεια της διεργασίας αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό ζήτημα, ιδιαίτερα όταν η παραγωγή γίνεται σε μεγάλη κλίμακα. Επομένως, οι ενώσεις πρέπει να εμφανίζουν χαμηλά επίπεδα τοξικότητας, εκρηκτικότητας και διαβρωτικότητας.

- **Περιβαλλοντικό αποτύπωμα**

Καθώς κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων εντός του αντιδραστήρα προκύπτουν παραπροϊόντα τα οποία εξέρχονται από αυτόν, θα πρέπει το μίγμα εξόδου να πληροί τις προδιαγραφές που ορίζονται από τη νομοθεσία ως προς τη σύσταση των καυσαερίων/αποβλήτων.

- **Κόστος**

Όπως είναι αναμενόμενο προτιμώνται ενώσεις με χαμηλό κόστος αγοράς και αποθήκευσης.

1.8 Εφαρμογή της οργανομεταλλικής ΧΑΑ για το σχηματισμό υμενίων αλουμινίου

1.8.1 Πρόδρομες ενώσεις για απόθεση αλουμινίου

Τα υμένια από αλουμίνιο (Al) συγκεντρώνουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς εμφανίζουν επιθυμητές ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και αντίσταση στην ηλεκτρομετανάστευση. Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά καθιστούν τα υμένια αλουμινίου ιδανικά συστατικά ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, καθώς επίσης και για την επιμετάλλωση ηλεκτρικών συσκευών. Αρκετά διαδεδομένη είναι η απόθεση αλουμινίου σε υποστρώματα πυριτίου, χαλαζία, χάλυβα και GaAs [31].

Όπως προαναφέρθηκε, στη ΧΑΑ, για την απόθεση του στοιχείου στην επιφάνεια του υποστρώματος απαιτείται η τροφοδοσία μιας πρόδρομης ένωσης. Στην περίπτωση της απόθεσης αλουμινίου, απαιτείται μια πρόδρομη ένωση που θα φέρει το στοιχείο Al στο μόριό της, η οποία μάλιστα θα είναι οργανομεταλλική. Από τα δεδομένα της βιβλιογραφίας, οι ενώσεις που έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής είναι οι εξής [31]:

- Τρι-μέθυλ αλουμίνιο (TMA)
- Τρι-ισοβουτύλιο του αλουμινίου (TIBA)
- Διμεθυλ-υδρίδιο του αλουμινίου (DMAH)
- Τριμεθυλ-αμίνη του υδριδίου του αλουμινίου ((TMAA)
- Τριαιθυλ-αμίνη του υδριδίου του αλουμινίου (TEAA)
- Διμεθυλ-αιθυλ-αμίδιο του υδριδίου του αλουμινίου (DMEAA)

1.8.2 Η πρόδρομη ένωση DMEAA

Η πρόδρομη ένωση DMEAA θεωρείται από πολλούς ερευνητές ως καταλληλότερη για το σχηματισμό υμενίων Al μέσω ΧΑΑ, καθώς εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως ικανοποιητικές τιμές πτητικότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και απουσία προσμίξεων C και O στα παραγόμενα υμένια. Ειδικότερα, ως προς τις προσμίξεις σημειώνεται πως υποβάθμιση της ποιότητας του υμενίου μπορεί να οφείλεται στην παρουσία άνθρακα, ενώ μείωση της αγωγιμότητάς του στην παρουσία O. Το πλεονέκτημα του DMEAA οφείλεται στη δομή του μορίου του, όπου το οργανικό μέρος του συνδέεται με ασθενή δοτικό δεσμό με το ανόργανο τμήμα (υδρίδιο του Al). Τα δύο τμήματα διασπώνται στην αέρια φάση με αποτέλεσμα η πιθανότητα επιμόλυνσης του υμενίου με άνθρακα να ελαχιστοποιείται. Παράλληλα, το άτομο του οξυγόνου απουσιάζει από το μόριο του DMEAA, οπότε αν το μίγμα

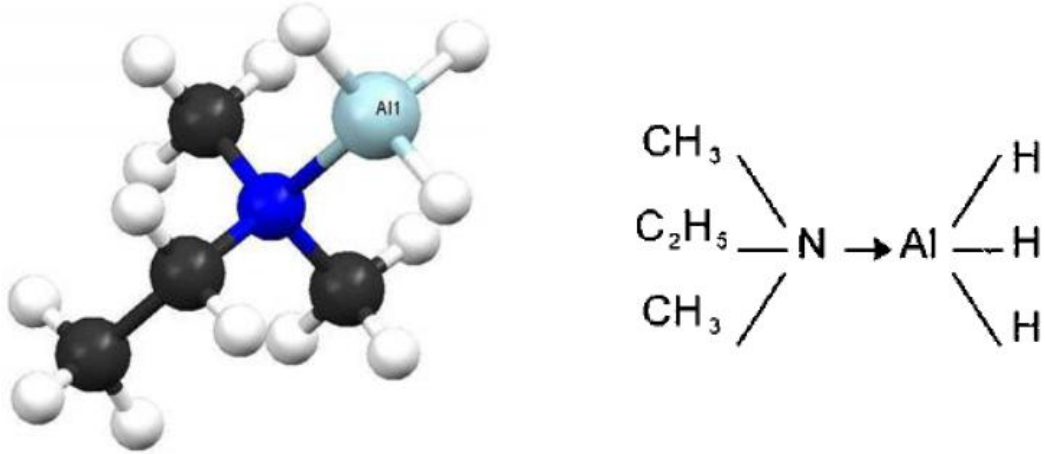
τροφοδοσίας αποτελείται από την πρόδρομη ένωση και ένα αδρανές φέρον αέριο (π.χ. N₂) δεν είναι πιθανή η επιμόλυνση του υμενίου από O [31].

Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες από τις ιδιότητες του μορίου DMEAA [3]:

Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά DMEAA

Ταυτότητα	Όνομασία	Διμεθυλ-αιθυλ-αμίδιο του υδριδίου του αλουμινίου			
	Αριθμός CAS	124330 – 23 – 0			
	Εμφάνιση	Διαυγές υγρό			
Χημικά χαρακτηριστικά	Σύντομος συντακτικός τύπος	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)N · AlH ₃ =C ₄ H ₁₄ NAl			
	Μοριακή δομή	Σύνδεση τριτοταγούς αμίνης			
	Σύσταση	C	H	N	Al
		46.58 %	13.68 %	13.58 %	26.16 %
	Μοριακό βάρος	103.14 g mol ⁻¹			
	Χημική σταθερότητα	Διάσπαση σε κανονικές συνθήκες P, T			
Προϊόντα διάσπασης	Διμεθυλ-αιθυλ-αμίνη (DMEA), υδρίδιο του αλουμινίου (AlH ₃), στερεό αλουμίνιο (Al), μοριακό υδρογόνο (H ₂)				
Φυσικές ιδιότητες	Πυκνότητα	0.78 g cm ⁻³			
	T _m	5 °C			
	T _b	-			
	Διαλυτότητα	Βίαιη αντίδραση παρουσία αέρα και νερού			
Ασφάλεια	Τοξικότητα	Εξαιρετικά καταστροφικό για τον ιστό των βλεννωδών μεμβρανών και την ανώτερη αναπνευστική οδό, τα μάτια και το δέρμα			
	Ευφλεκτότητα	Αυτανάφλεξη ύστερα από επαφή με αέρα Έκρηξη ύστερα από επαφή με νερό			

Όπως προκύπτει από την ονομασία της ένωσης, το DMEAA αποτελείται από ένα αλουμινοϋδρίδιο (AlH₃) και μια αμινομάδα, όπου το άζωτο (N) συνδέεται με δύο μεθύλια (CH₃) και ένα αιθύλιο (C₂H₅). Τα δύο «μέρη» συνδέονται μεταξύ τους μέσω ασθενή δωτικού δεσμού N – Al. Ο ασθενής δεσμός N – Al στο μόριο της πρόδρομης ένωσης οδηγούν σε εύκολη αποσύνθεσή της, μειώνοντας αισθητά τη θερμοκρασία απόθεσης Al [31].

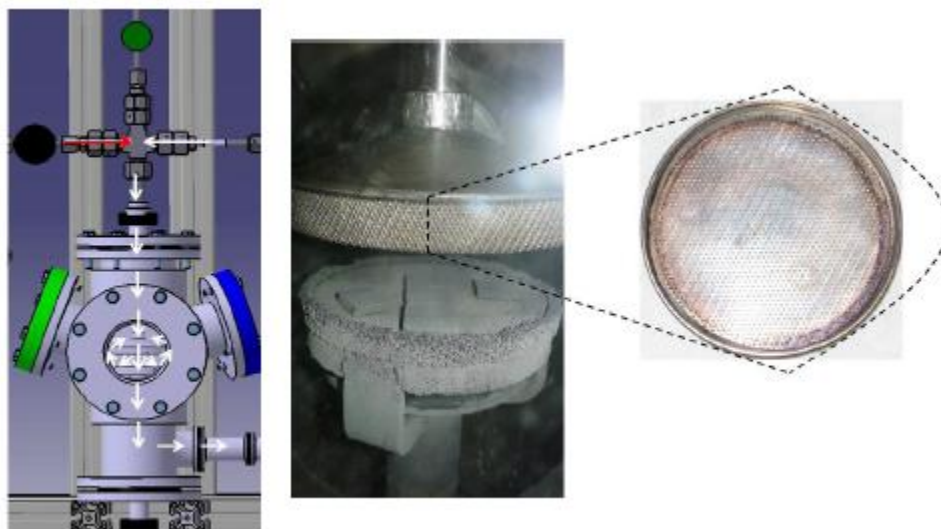


Εικόνα 2. Αριστερά: Τρι-διάστατη απεικόνιση μορίου DMEAA (N με μπλε, Al με γαλάζιο, C με μαύρο, H με λευκό χρώμα), Δεξιά: Απεικόνιση ομάδων στο μόριο DMEAA όπου επισημαίνεται ο δεσμός N – Al

Λόγω της μη απευθείας σύνδεσης μεταξύ Al και C, το DMEAA παράγει υμένια Al χωρίς C, ενώ ο ασθενής δεσμός μεταξύ του υδριδίου και της αμινομάδας συνδέεται με τη δυνατότητα εύκολης απομάκρυνσης των δύο μερών ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες – περίπου 100 °C – καθιστώντας το μόριο DMEAA πρακτικά ανενεργό. Τέλος, πρόδρομη ένωση είναι θερμικά ασταθής σε συνθήκες άνω του σημείου τήξης, με αποτέλεσμα να υποβαθμίζεται χημικά όταν αποθηκεύεται για μεγάλες περιόδους, ακόμη και σε συνθήκες κάτω του σημείου τήξης της [31].

2 Πειραματική διάταξη

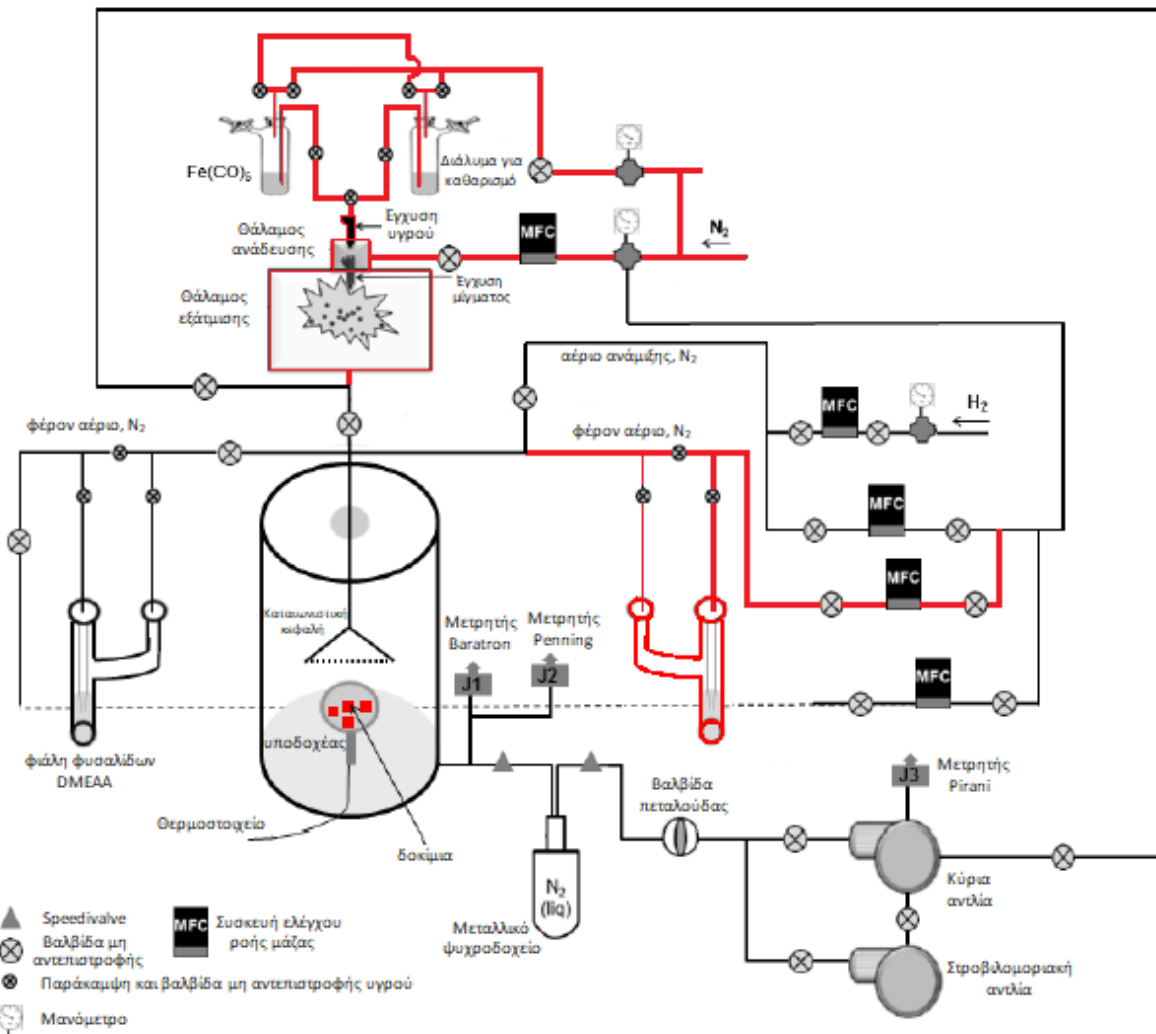
Ο αντιδραστήρας που μελετάται στην παρούσα εργασία είναι κάθετος, κυλινδρικός, όπου λαμβάνει χώρα ΟΜ-ΧΑΑ (Οργανομεταλλική Χημική Απόθεση από Ατμό) και είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο ατσάλι. Ο αντιδραστήρας βρίσκεται σε εργαστήριο του CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingenierie des Materiaux) στο INP Toulouse στη Γαλλία. Τα πειράματα έχουν διεξαχθεί εκεί από την αντίστοιχη ερευνητική ομάδα [3].



Εικόνα 3. Αριστερά: Τρι-διάστατη απεικόνιση θαλάμου αντιδραστήρα, όπου τα βέλη δείχνουν τη ροή του αερίου μίγματος, Δεξιά: Απεικόνιση καταϊωνιστικής κεφαλής στο εσωτερικό του θαλάμου

Τα δισκία που χρησιμοποιούνται είναι κατασκευασμένα από πυρίτιο, τα οποία τοποθετούνται σε επιφάνεια στήριξης, όπου θερμαίνονται. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί ως ψυχρών τοιχωμάτων, ενώ η θέρμανση των μερών του ελέγχεται με ρυθμιστές PID. Η ροή των αερίων ελέγχεται με ρυθμιστές ροής μάζας τύπου MKS. Για την τροφοδότηση του αντιδρώντος μίγματος στον αντιδραστήρα χρησιμοποιείται σύστημα εξάτμισης-έγχυσης, όπου το φέρον αέριο (N_2) εισάγεται με πίεση, μέσω ενός εσωτερικού σωλήνα του συστήματος που είναι βυθισμένος στην πρόδρομη ένωση (DMEAA). Τελικά, η πρόδρομη ένωση εισέρχεται στο φέρον αέριο και όταν το μίγμα είναι κορεσμένο, τότε τελικά εισάγεται στον κύριο θάλαμο του αντιδραστήρα. Η έγχυση εξασφαλίζεται από δύο αντλίες σε σειρά – μία στροβιλομοριακή και μια κύρια αντλία κενού. Μετά την είσοδο του μίγματος στο θάλαμο το αέριο οδηγείται μέσω ενός σωλήνα σε μια καταϊωνιστική κεφαλή. Μέσω της διάτρητης κεφαλής το μίγμα ψεκάζεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια του υποστρώματος, το οποίο βρίσκεται σε απόσταση τέτοια από την κεφαλή ώστε να μην υπάρχει θερμοκρασιακή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο μερών. Τα

παραπροϊόντα της διεργασίας μαζί με το φέρον αέριο απομακρύνονται τελικά από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα. Η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα ρυθμίζεται με ένα σύστημα MKS, αποτελούμενο από ένα μετρητή Baratron συνδεδεμένο με βαλβίδα πεταλούδας ανάντη της κύριας αντλίας, συμπεριλαμβανομένου ενός ρυθμιστή πίεσης [3].



Εικόνα 4. Λεπτομερές διάγραμμα ροής για την OM-XAA υμενίων AI (τα μέρη που έχουν σημειωθεί με κόκκινο χρώμα δε χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη διαδικασία, αλλά για την OM-XAA υμενίων AI – Fe)

3 Προσομοίωση της ΧΑΑ

3.1 Μακροσκοπικό μοντέλο ΧΑΑ

Ένα τυπικό μακροσκοπικό μοντέλο ΧΑΑ αποτελείται από ένα πλήθος μερικών διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς και μια σειρά εξισώσεων που αφορούν τις χημικές αντιδράσεις. Η προσεγγιστική επίλυση των εξισώσεων αυτών πραγματοποιείται αριθμητικά με χρήση εμπορικών – ή και όχι – λογισμικών, με ενσωματωμένους κώδικες Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής (Computational Fluid Dynamics – CFD), αξιοποιώντας μεθόδους διακριτοποίησης των ΜΔΕ στο χώρο, αλλά και στο χρόνο, σε περίπτωση υπολογισμών σε μεταβατική κατάσταση, μετατρέποντας έτσι ένα σύστημα των ΜΔΕ σε σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων, το οποίο λύνεται αριθμητικά μέσω επαναληπτικών μεθόδων. Τέλος, για την επίλυση των ΜΔΕ είναι απαραίτητη η «τροφοδοσία» του μοντέλου με τη γεωμετρία του αντιδραστήρα, καθώς επίσης και με τις συνοριακές συνθήκες του εκάστοτε προβλήματος. Επίσης, σε περίπτωση υπολογισμών σε μεταβατική κατάσταση είναι αναγκαία η «τροφοδοσία» των αρχικών συνθηκών, ενώ αυτονόητο είναι ότι το μοντέλο προαπαιτεί γνώση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων όλων των συστατικών που συμμετέχουν στη διεργασία [30].

Η εφαρμογή του μακροσκοπικού μοντέλου προϋποθέτει ότι το ρευστό εντός του αντιδραστήρα είναι συνεχές μέσο, κάτι που διαπιστώνεται από τον αδιάστατο αριθμό Knudsen, που ορίζεται ως:

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (3.1)$$

όπου λ το μήκος της ελεύθερης διαδρομής των μορίων και L το χαρακτηριστικό μήκος του προβλήματος. Το μέγεθος Kn απαιτείται να είναι πολύ μικρότερο της μονάδας κάτι που επιβεβαιώνεται από τις τυπικές τιμές της πειραματικής διαδικασίας (3), ενώ η ροή από τα ίδια δεδομένα θεωρείται στρωτή, αφού μια τυπική τιμή ως προς τον αδιάστατο αριθμό Reynolds είναι $Re = 203$.

3.1.1 Εξισώσεις φαινομένων μεταφοράς

Η γενική εξίσωση μεταφοράς που μπορεί να διατυπωθεί για οποιοδήποτε μέγεθος θ , είναι η ακόλουθη:

$$\frac{\partial(\rho\theta)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\theta) = \nabla \cdot \Gamma_\theta \nabla \theta + S_\theta \quad (3.2)$$

όπου ρ η πυκνότητα του ρευστού, t ο χρόνος, \mathbf{u} ταχύτητα του ρευστού, Γ_θ ο συντελεστής διάχυσης και S_θ ο όρος της πηγής. Ανάλογα με την επιλογή του μεγέθους θ προκύπτει μια διαφορετική διαμόρφωση της εξίσωσης (αν $\theta \rightarrow u$ προκύπτει η εξίσωση ορμής, αν $\theta \rightarrow T$ προκύπτει η εξίσωση ενέργειας, αν $\theta \rightarrow 1$ προκύπτει η εξίσωση συνέχειας ή μάζας και αν το μέγεθος θ αντικατασταθεί από το κλάσμα μάζας ενός συστατικού προκύπτουν οι εξισώσεις των χημικών συστατικών) [1].

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εκφράσεις που αντιστοιχούν στις εξισώσεις συνέχειας και ορμής και θα επιλυθούν, για τον υπολογισμό της κατανομής ταχύτητας και πίεσης στο πεδίο ροής.

Η **εξίσωση συνέχειας** (εξίσωση διατήρησης μάζας) είναι η ακόλουθη:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad (3.3)$$

ενώ η **εξίσωση διατήρησης της ορμής**

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho\mathbf{g} \quad (3.4)$$

όπου p η πίεση στο πεδίο ροής, \mathbf{g} η επιτάχυνση της βαρύτητας και $\boldsymbol{\tau}$ ο δυαδικός ιξώδους τάσης που ορίζεται ως

$$\boldsymbol{\tau} = \mu \left[(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T) - \frac{2}{3}(\nabla\mathbf{u}) \cdot \mathbf{I} \right] \quad (3.5)$$

όπου μ το δυναμικό ιξώδες του ρευστού και \mathbf{I} ο μοναδιαίος τανυστής.

Σημειώνεται πως η (3.5) ισχύει μονάχα όταν το ρευστό είναι νευτωνικό.

Από τη γενική μορφή (3.2) προκύπτει επίσης η **εξίσωση διατήρησης της ενέργειας** στην παρακάτω μορφή:

$$C_p \frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + C_p \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{j}_i \cdot \frac{\nabla H_i}{M_i} \right) - \sum_{i=1}^{N_g} H_i r_i^g \quad (3.6)$$

όπου C_p η ειδική θερμοχωρητικότητα του ρευστού υπό σταθερή πίεση, T η θερμοκρασία του ρευστού, λ η θερμική αγωγιμότητα του ρευστού, \mathbf{j}_i ο ρυθμός διάχυσης του συστατικού i , H_i η ενθαλπία σχηματισμού του συστατικού i , M_i το μοριακό βάρος του συστατικού i , N το πλήθος συστατικών του μίγματος, r_i^g ο καθαρός ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του συστατικού i (υπολογίζεται από τη σχέση (3.17)) και N_g το πλήθος των συστατικών σε αέρια φάση που συμμετέχουν στις ογκομετρικές αντιδράσεις [1].

Οι **εξισώσεις διατήρησης των χημικών συστατικών** προκύπτουν βάσει της (3.2) στην ακόλουθη μορφή:

$$\frac{\partial(\rho \omega_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \omega_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \sum_{k=1}^{N_g} r_k^g \quad (3.7)$$

όπου ω_i το κλάσμα μάζας του συστατικού i [1].

Σε διεργασίες ΧΑΑ, ο ρυθμός διάχυσης κάθε συστατικού, \mathbf{j}_i , υπολογίζεται από το μοντέλο πλήρους πολυσυστατικής διάχυσης. Σε πολυσυστατικά μίγματα δεν είναι εφικτή η παραγωγή σχέσεων για τον κάθε ρυθμό διάχυσης που να περιλαμβάνουν τη βαθμίδα συγκέντρωσης μόνο ενός συστατικού, όπως απαιτείται από το νόμο του Fick. Επομένως, για τον υπολογισμό του ρυθμού διάχυσης χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις Stephan – Maxwell, οι οποίες για ιδανικά αέρια λαμβάνουν την ακόλουθη μορφή [2]:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{f_i f_j}{D_{ji}} \left(\frac{\mathbf{j}_j}{\rho_j} - \frac{\mathbf{j}_i}{\rho_i} \right) = \nabla f_i - \frac{\nabla T}{T} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{f_i f_j}{D_{ji}} \left(\frac{D_{T,j}}{\rho_j} - \frac{D_{T,i}}{\rho_i} \right) \quad (3.8)$$

όπου f_i , f_j τα μοριακά κλάσματα των συστατικών i και j , D_{ji} ο συντελεστής διάχυσης του συστατικού i στο συστατικό j και $D_{T,i}$, $D_{T,j}$ οι συντελεστές διάχυσης των συστατικών i και j .

Ο υπολογισμός του ρυθμού διάχυσης, \mathbf{j}_i , γίνεται τελικά από την έκφραση του νόμου του Fick που περιγράφεται από τη σχέση:

$$\mathbf{j}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \rho D_{ij} \nabla \omega_j - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (3.9)$$

Στην παραπάνω εξίσωση έχει ληφθεί υπόψη η επίδραση Soret και έχει ισχύ μόνο όταν η σύσταση του μίγματος παραμένει σταθερή ή όταν ο συντελεστής D_{ij} δεν εξαρτάται από τη σύσταση. Ο υπολογισμός του τελευταίου γίνεται μέσω της εξίσωσης Charman – Enskog:

$$D_{ij} = 0.00188 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right]^{0.5}}{P_{\text{abs}} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (3.10)$$

όπου P_{abs} η απόλυτη πίεση, σ_{ij} η ενεργή διάμετρος των συγκρούσεων και Ω_D το ολοκλήρωμα σύγκρουσης, που εκφράζει το μέτρο της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του συστήματος και είναι συνάρτηση της ποσότητας T_D^* με

$$T_D^* = \frac{T}{\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{ij}} \quad (3.11)$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann και ο όρος $\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{ij}$ που ονομάζεται ενεργειακή παράμετρος, υπολογίζεται από το γεωμετρικό μέσο των ενεργειακών παραμέτρων των συστατικών ως εξής:

$$\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{ij} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_i \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_j} \quad (3.12)$$

Η ενεργή διάμετρος των συγκρούσεων, σ_{ij} , υπολογίζεται από τον αριθμητικό μέσο των ατομικών σ ως εξής:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.13)$$

Τέλος, αναφορικά με τις σχέσεις (3.8) και (3.9) οι συντελεστές θερμική διάχυσης, D_T , κάθε συστατικού υπολογίζονται μέσω της παρακάτω εμπειρικής σχέσης, η οποία, ουσιαστικά, ποσοτικοποιεί το φαινόμενο Soret [2]:

$$D_{T,i} = -2.59 \cdot 10^{-7} T^{0.659} \left(\frac{M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^N M_i^{0.511} f_i} - \omega_i \right) \left(\frac{\sum_{i=1}^N M_i^{0.511} f_i}{\sum_{i=1}^N M_i^{0.489} f_i} \right) \quad (3.14)$$

3.1.2 Βοηθητικές εξισώσεις

Παράλληλα με τις τρεις βασικές εξισώσεις που παρουσιάστηκαν μέχρι τώρα (διατήρησης μάζας, ορμής και χημικών συστατικών) στην επίλυση χρησιμοποιείται και η **εξίσωση ιδανικών αερίων** που έχει ισχύ αν γίνει η παραδοχή πως το ρευστό είναι ιδανικό αέριο. Η μορφή της είναι [1]:

$$p_i = c_i RT \quad (3.15)$$

Όπου p_i η μερική πίεση του συστατικού i , c_i η συγκέντρωση του συστατικού i και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Σημειώνεται πως τα δεδομένα των εξισώσεων που αφορούν φυσικοχημικές ιδιότητες συστατικών λαμβάνονται από βιβλιοθήκες δεδομένων που υπάρχουν στο εμπορικό πακέτο ANSYS FLUENT που χρησιμοποιείται για την προσομείωση.

3.1.3 Συνοριακές συνθήκες

Οι διαφορικές εξισώσεις που πρόκειται να επιλυθούν συνοδεύονται από συνοριακές συνθήκες. Κατά κανόνα, οι συνοριακές συνθήκες στα προβλήματα ΧΑΑ ανήκουν στους εξής τύπους [3]:

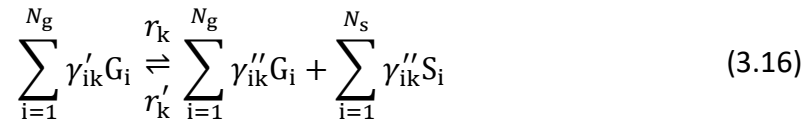
- i. **Τύπου Dirichlet:** οι τιμές των άγνωστων μεταβλητών είναι καθορισμένες.
- ii. **Τύπου Neumann:** οι τιμές των παραγώγων των άγνωστων μεταβλητών είναι καθορισμένες.
- iii. **Τύπου Robin:** είναι γραμμικός συνδυασμός των τιμών των αγνώστων μεταβλητών και των παραγώγων τους.

Η επίλυση, λοιπόν, των διαφορικών εξισώσεων σε συνδυασμό με τις συνοριακές συνθήκες παρέχει τη CFD λύση του προβλήματος που αντιστοιχεί σε μια μόνιμη κατάσταση (steady state). Σε μια μόνιμη κατάσταση οι όροι των εξισώσεων που περιλαμβάνουν χρονική μεταβολή ενός μεγέθους, έστω θ , $\frac{\partial \theta}{\partial t}$, παραλείπονται. Στην περίπτωση που το πρόβλημα επιλύεται σε μεταβλητή κατάσταση απαιτείται η ύπαρξη αρχικών συνθηκών (για $t = 0$) οι οποίες αντιστοιχούν στη CFD λύση του προβλήματος στη μόνιμη κατάσταση. Η λύση που αντιστοιχεί σε μια μόνιμη κατάσταση είναι η κατανομή των άγνωστων μεταβλητών στο χώρο. Ανάλογα με το μελετώμενο πρόβλημα επιλέγεται η κατάλληλη διάσταση για τη μελέτη και επίλυσή του έτσι ώστε να προκύπτει η μεγαλύτερη ακρίβεια ως προς τη λύση, εξοικονομώντας παράλληλα υπολογιστικό κόστος κατά τους υπολογισμούς και μνήμη κατά την αποθήκευση των αποτελεσμάτων. Η επίλυση τρι-διάστατων προβλημάτων συνήθως προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια στη λύση, ωστόσο συνδυάζεται με μεγάλο υπολογιστικό κόστος, ενώ η επίλυση δι-διάστατων προβλημάτων απαιτεί λιγότερο χρόνο, ωστόσο η ακρίβεια της λύσης είναι μικρότερη σε σχέση με τα προβλήματα τριών διαστάσεων. Σημαντική βελτίωση ως προς τα παραγόμενα αποτελέσματα μπορεί να προσφέρει η επίλυση δι-διάστατων προβλημάτων με αξονική συμμετρία (axial symmetry 2D) σε περιπτώσεις όπου κάτι τέτοιο επιτρέπεται από το πρόβλημα (π.χ. αντιδραστήρας όπου εμφανίζεται αξονική συμμετρία) [29].

3.2 Κινητικές εξισώσεις χημικών αντιδράσεων

Εκτός από τα φαινόμενα μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα και περιγράφονται από τις εξισώσεις (3.3) – (3.7) περιλαμβάνονται και χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν τόσο στην αέρια φάση, στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα, όσο και στην επιφάνεια του υποστρώματος. Σημειώνεται πως επιφανειακές αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα σε οποιοδήποτε τοίχωμα του αντιδραστήρα εφόσον αυτό βρίσκεται σε τέτοια θερμοκρασία ώστε να προσδώσει την απαραίτητη ενέργεια για την αντίδραση.

Οι χημικές αντιδράσεις, ανεξαρτήτως είδους (ογκομετρικές ή επιφανειακές), περιγράφονται από την παρακάτω γενική χημική εξίσωση [1]:



όπου γ'_{ik} ο στοιχειομετρικός συντελεστής του αντιδρώντος i στην αντίδραση k , G_i το στοιχείο i που βρίσκεται σε αέρια φάση, r_k και r'_k οι συνολικοί ρυθμοί των δύο αντίθετων κατευθύνσεων της αντίδρασης k , γ''_{ik} ο στοιχειομετρικός συντελεστής του προϊόντος i στην αντίδραση k , S_i το στοιχείο i που βρίσκεται σε στερεά φάση. Η ισχύς της σχέσης (3.16) δεν περιορίζεται σε αμφίδρομες αντιδράσεις, αλλά και μονόδρομες αντιδράσεις, όπου $r'_k = 0$ [1].

Ο ρυθμός για μια στοιχειώδη αντίδραση στην αέρια φάση, r_k^g , υπολογίζεται από μια έκφραση τύπου Arrhenius, που έχει την ακόλουθη γενική μορφή:

$$r_k^g = k_{0,k} T^b \exp\left(-\frac{E_{a,k}}{RT}\right) f(C_1, \dots, C_{N_g}) \quad (3.17)$$

όπου $k_{0,k}$ είναι ο προ-εκθετικός όρος της αντίδρασης k , b ο εκθέτης της θερμοκρασίας της αντίδρασης, $E_{a,k}$ η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης k , f η συνάρτηση που εκφράζει την εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις των συστατικών (C_1, \dots, C_{N_g}) .

Δεδομένου πως πρόκειται για ογκομετρικές αντιδράσεις οι μονάδες του ρυθμού που υπολογίζεται από τη σχέση (3.17) είναι $\left(\frac{\text{Μάζα}}{\text{Όγκος Χρόνος}}\right)$.

Ο καθαρός μοριακός ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του χημικού συστατικού i στην αέρια φάση, r_i^g , δίνεται από τη σχέση [1]:

$$r_i^g = \sum_{k=1}^{k_g} (\gamma_{ik}'' - \gamma_{ik}') \cdot r_k^g, \quad i = 1, \dots, N_g \quad (3.18)$$

όπου k_g το πλήθος των ογκομετρικών αντιδράσεων στην αέρια φάση.

Ο ρυθμός για μια στοιχειώδη αντίδραση στην επιφάνεια του υποστρώματος, r_k^s , υπολογίζεται από μια έκφραση τύπου Arrhenius, που έχει την ακόλουθη γενική μορφή [1]:

$$r_k^s = k_{0,k} T^b \exp\left(-\frac{E_{a,k}}{RT}\right) g(C_1, \dots, C_{N_s}) \quad (3.19)$$

όπου g η συνάρτηση που εκφράζει την εξάρτηση του ρυθμού της αντιδράσης από τις συγκεντρώσεις των συστατικών (C_1, \dots, C_{N_g}) και τα υπόλοιπα μεγέθη είναι όμοια με αυτά της σχέσης (3.17).

Αντίστοιχα, προκύπτει ο καθαρός μοριακός ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του χημικού συστατικού i στην επιφάνεια του υποστρώματος, r_i^s , ως

$$r_i^s = \sum_{k=1}^{k_s} (\gamma_{ik}'' - \gamma_{ik}') \cdot r_k^s, \quad i = 1, \dots, N_s \quad (3.20)$$

όπου k_s το πλήθος των επιφανειακών αντιδράσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος [1].

Οι συγκεντρώσεις των χημικών συστατικών στο υπόστρωμα υπολογίζονται, θεωρώντας πως κατά τη διάρκεια μιας επιφανειακής αντίδρασης η ροή μάζας κάθε χημικού συστατικού από την αέρια φάση προς την επιφάνεια του υποστρώματος ισούται με το ρυθμό παραγωγής ή κατανάλωσής του λόγω των χημικών αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχει, από τη σχέση [1]:

$$\rho_s D_i \mathbf{n} \cdot \nabla \omega_{i,s} = M_i r_i^s \quad (3.21)$$

όπου ρ_s η πυκνότητα του ρευστού στο υπόστρωμα, D_i ο συντελεστής διάχυσης του συστατικού i , $\omega_{i,s}$ το κλάσμα μάζας του συστατικού i στην επιφάνεια του υποστρώματος, \mathbf{n} το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στο επίπεδο του υποστρώματος [1].

3.3 Διακριτοποίηση υπολογιστικού χωρίου – Μέθοδος επίλυσης

Όπως αναφέρθηκε, οι παραπάνω ΜΔΕ μαζί με τις υπόλοιπες βοηθητικές εξισώσεις, το σύνολο των οποίων σε συνδυασμό με τις συνοριακές και αρχικές συνθήκες συνθέτουν το μακροσκοπικό μοντέλο της ΧΑΑ, επιλύονται αριθμητικά με χρήση εμπορικών – και μη – λογισμικών που έχουν ενσωματωμένους κώδικες CFD και αξιοποιούν μεθόδους διακριτοποίησης των ΜΔΕ στο χώρο, αλλά και στο χρόνο, μετατρέποντας έτσι το σύστημα των ΜΔΕ σε σύστημα αλγεβρικών ή αλγεβρο-διαφορικών εξισώσεων, το οποίο λύνεται αριθμητικά μέσω επαναληπτικών μεθόδων. Η παραπάνω γενική τεχνική επίλυσης οδηγεί στην προσεγγιστική επίλυση των εξισώσεων. Ωστόσο, με χρήση των κατάλληλων, για το εκάστοτε πρόβλημα, μεθόδων τα σφάλματα στις τιμές των μεταβλητών που προκύπτουν από την προσομοίωση της διεργασίας μπορεί να λάβουν πολύ μικρές τιμές, δίνοντας έτσι μια αρκετά ρεαλιστική απεικόνιση του αντιδραστήρα και επιτρέποντας, ουσιαστικά, με αρκετή αξιοπιστία, την αξιοποίηση όλων εκείνων των εφαρμογών που αναφέρθηκαν [3],[30].

3.3.1 Υπολογιστικό χωρίο

Η γεωμετρία του αντιδραστήρα που περιγράφεται στο κεφάλαιο 2 καθορίζει το υπολογιστικό χωρίο, που σχεδιάζεται στο εμπορικό λογισμικό Gambit. Κατά το σχεδιασμό χρησιμοποιούνται οι πραγματικές διαστάσεις του αντιδραστήρα, ενώ η διάσταση του χωρίου είναι 2D και μάλιστα με αξονική συμμετρία. Μια τέτοια επιλογή είναι δυνατή λόγω της συμμετρίας που παρουσιάζει ο αντιδραστήρας, μειώνοντας παράλληλα τις υπολογιστικές απαιτήσεις. Οι τρύπες της καταγωνιστικής κεφαλής αναπαριστώνται από μικρά κενά στη δι-διάστατη γεωμετρία στη θέση αυτή. Πρόκειται λοιπόν για μικρές δακτυλιοειδείς τρύπες οι οποίες αναπαριστώνται ως εγκάρσιες τομές κυκλικών δίσκων πάχους ίσου με το πραγματικό στις δύο διαστάσεις [3].

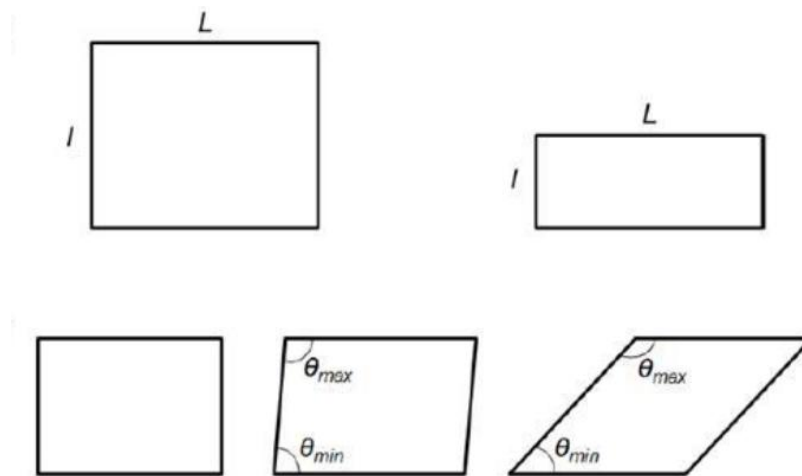
3.3.2 Διακριτοποίηση χώρου αντιδραστήρα

Εφόσον η γεωμετρία του αντιδραστήρα έχει καθοριστεί, το υπολογιστικό χωρίο πρέπει να διακριτοποιηθεί σε στοιχειώδη κελιά, το σύνολο των οποίων σχηματίζουν το *υπολογιστικό πλέγμα*. Κάθε κελί αντιπροσωπεύει έναν *πεπερασμένο όγκο ελέγχου* – η έννοια του οποίου καλύπτει και τις περιπτώσεις γεωμετρίας σε δύο διαστάσεις – όπου οι τιμές κάθε μεταβλητής θεωρούνται σταθερές ως προς οποιαδήποτε χωρική διάσταση. Κάθε κελί οριοθετείται από τις

πλευρές/έδρες του, οι οποίες καθορίζονται κατά τη δημιουργία του πλέγματος. Το σύνολο των ΜΔΕ επιλύεται ξεχωριστά για κάθε μεμονωμένο κελί και στη συνέχεια οι τιμές που προκύπτουν παρεμβάλλονται στον υπόλοιπο χώρο, με αποτέλεσμα τη μετατροπή της διακριτής λύσης σε μία λύση για ολόκληρο το υπολογιστικό χωρίο [3].

Η δημιουργία του πλέγματος είναι ένα πολύ κρίσιμο βήμα της υπολογιστικής διαδικασίας, καθώς από αυτό επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό τόσο η ακρίβεια των προσομοιώσεων, όσο και οι υπολογιστικές απαιτήσεις. Οι δύο σημαντικότερες πτυχές του πλέγματος είναι (α) η πυκνότητα και (β) η ποιότητά του [3].

Όσον αφορά την ποιότητα του πλέγματος τα δύο κριτήρια που λαμβάνονται συχνότερα υπόψη είναι (i) η αναλογία διαστάσεων, η οποία ορίζεται ως ο λόγος της μεγαλύτερης προς τη μικρότερη πλευρά κάθε κελιού και (ii) η παραμόρφωση, η οποία εκφράζεται από το λόγο της μεγαλύτερης προς τη μικρότερη γωνία κάθε κελιού. Κελιά με ενδεικτικές τιμές των δύο παραπάνω δεικτών παρουσιάζονται στην Εικόνα 5 [29].



Εικόνα 5. Επάνω: Ορθογώνια 2-D κελιά με μικρή (αριστερά) και μεγάλη (δεξιά) αναλογία διαστάσεων
Κάτω: Παραλληλόγραμμα 2-D κελιά με μηδενική (αριστερά), μικρή (μέση) και μεγάλη (δεξιά) παραμόρφωση

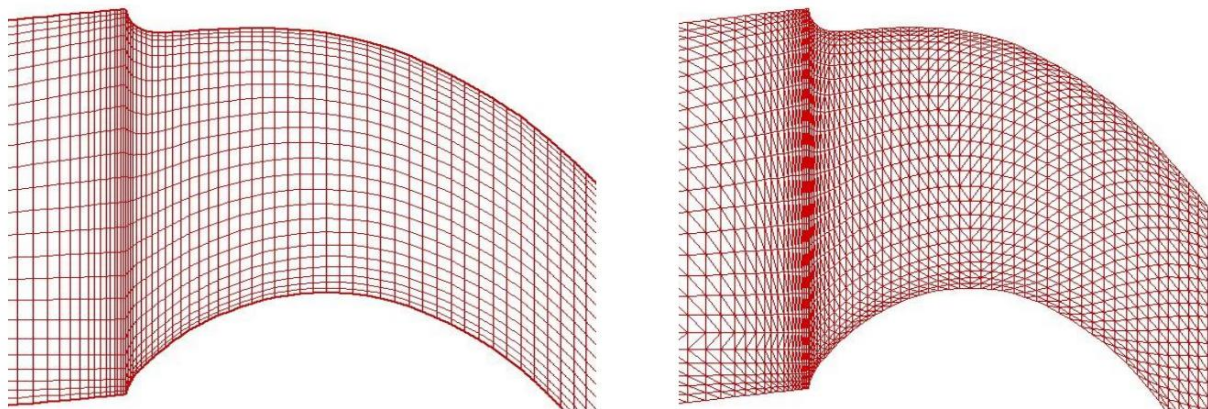
Όσο πιο πυκνό είναι το υπολογιστικό πλέγμα, τόσο ελαττώνεται το σφάλμα της υπολογισθείσας λύσης, αλλά ταυτόχρονα αυξάνονται πολύ οι απαιτήσεις σε υπολογιστικό χρόνο και μνήμη. Η αραιώση του πλέγματος οδηγεί σε αντίθετη επίδραση. Στην πράξη, ακολουθείται μια διαδικασία όπου αρχικά γίνονται ορισμένοι υπολογισμοί με αρκετά αραιό πλέγμα και ακόλουθα το πλέγμα «πυκνώνει». Τα αποτελέσματα κάθε προηγούμενης διαδικασίας υπολογισμού συγκρίνονται με τα νέα του πυκνότερου πλέγματος.

Όταν διαπιστωθεί πως περαιτέρω πύκνωση του πλέγματος έχει αμελητέα επίδραση στη λύση, τότε η διαδικασία σταματά. Η παραπάνω διαδικασία αποκαλείται *επαλήθευση ανεξαρτησίας πλέγματος*, διότι μετά το πέρας της η λύση θεωρείται πλέον ανεξάρτητη της πυκνότητας του πλέγματος [3].

Τα πλέγματα ως προς το σχήμα των κελιών τους ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες [3]:

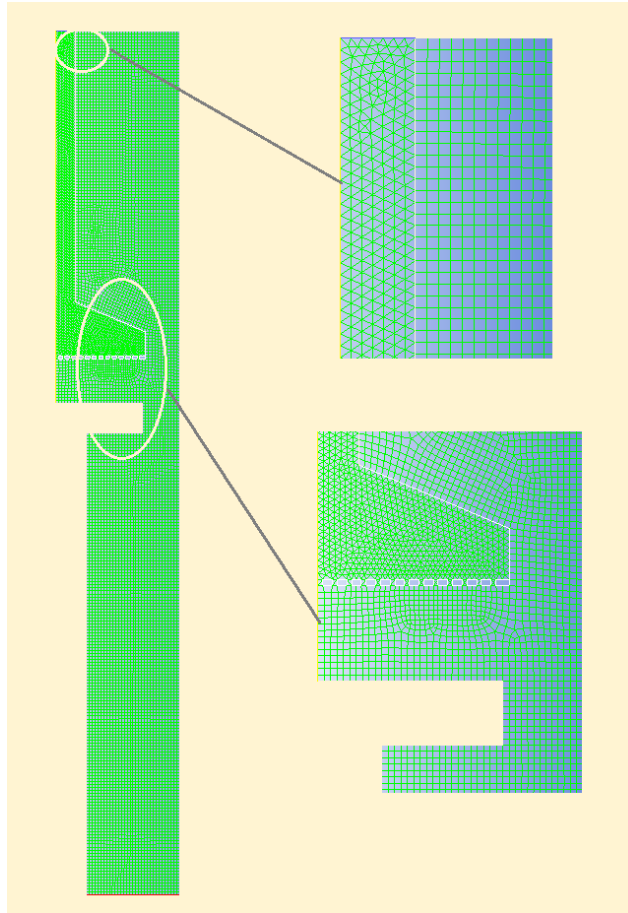
- **Δομημένα πλέγματα:** Αποτελούνται από τετράπλευρα (δι-διάστατα πλέγματα) ή εξαέδρα (τρι-διάστατα) πλέγματα, τα οποία σχηματίζουν πλέγμα ομοιόμορφου μοτίβου.
- **Μη – δομημένα πλέγματα:** Αποτελούνται από τρίγωνα (δι-διάστατα πλέγματα) ή πυραμίδες (τρι-διάστατα πλέγματα), τα οποία δεν ακολουθούν κάποιο μοτίβο, αλλά αντιθέτως βρίσκονται ανομοιόμορφα κατανεμημένα στο χώρο.

Τα δομημένα πλέγματα στην πλειονότητα των περιπτώσεων πλεονεκτούν έναντι των μη δομημένων, αφού όχι μόνο παρουσιάζουν μειωμένες υπολογιστικές απαιτήσεις, αλλά επίσης επιτρέπουν τον καλύτερο έλεγχο της πυκνότητας και της διεύθεσης των κελιών. Ωστόσο, τα μη δομημένα πλέγματα προτιμούνται σε περιπτώσεις όπου η γεωμετρία είναι πολύπλοκη, καθώς προσφέρουν υψηλότερη ευελιξία τόσο στη διεύθεση, όσο και στην πυκνότητα του πλέγματος, επιτρέποντας τοπικές πυκνώσεις ή αραιώσεις του. Δύο ενδεικτικές χωρικές διακριτοποιήσεις – μία από κάθε κατηγορία – παρουσιάζονται στην Εικόνα 6 [29]



Εικόνα 6. Χωρική διακριτοποίηση με δομημένο (αριστερά) και μη-δομημένο (δεξιά) πλέγμα

Η γεωμετρία που εφαρμόζεται στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας περιλαμβάνει συνδυασμό των δύο κατηγοριών. Συγκεκριμένα το πλέγμα είναι δομημένο στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα και μη δομημένο στην περιοχή μεταξύ εισόδου και καταλωνιστικής κεφαλής [3].



Εικόνα 7. Απεικόνιση υβριδικού πλέγματος που χρησιμοποιείται κατά τη διακριτοποίηση του χώρου αντιδραστήρα.

Η επιλογή πυκνότερου πλέγματος στην περιοχή μεταξύ εισόδου και καταιωνιστικής κεφαλής γίνεται για την αντιμετώπιση αναμενόμενων απότομων αλλαγών (βαθμίδων) στην υπολογιζόμενη λύση [3].

3.3.3 Επίλυση διακριτοποιημένου μοντέλου

Μετά τη διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου, ακολουθεί η επίλυση των εξισώσεων του μακροσκοπικού μοντέλου. Συνήθως, η μέθοδος που εφαρμόζεται είναι μία από τις τρεις που αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω:

- **Μέθοδος πεπερασμένων διαφορών – ΜΠΔ (Finite Difference Method):** Βασίζεται στην αντικατάσταση των μερικών διαφορικών εξισώσεων από αναπτύγματα Taylor σε κάθε σημείο της διακριτοποίησης. Όσοι περισσότεροι όροι παραλειφθούν από τις σειρές Taylor, τόσο μειώνεται η ακρίβεια, αλλά και το υπολογιστικό κόστος. Εφαρμόζεται εύκολα σε απλές γεωμετρίες, καθώς δε συνοδεύεται από ιδιαίτερα πολύπλοκα μαθηματικά, ωστόσο η εφαρμογή της μεθόδου δυσκολεύει σε περιπτώσεις πολύπλοκων γεωμετριών [29].
- **Μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων – ΜΠΣ (Finite Element Method):** Στη μέθοδο αυτή, οι άγνωστοι προσεγγίζονται με *συναρτήσεις βάσης*, οι οποίες έχουν περιορισμένη αλληλοεπικάλυψη στο χωρίο και είναι πολυώνυμα χαμηλού βαθμού. Σε συνδυασμό με τη μέθοδο σταθμισμένων υπολοίπων Galerkin, οι ΜΔΕ μετατρέπονται σε ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων. Η μέθοδος εμφανίζει μεγάλη ευελιξία ως προς τις παραμέτρους επίλυσης, επιτρέποντας την επίτευξη πολύ υψηλής ακρίβειας. Επίσης, συχνά παρουσιάζει υψηλές υπολογιστικές απαιτήσεις, αν και αυτό σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται και από το μελετώμενο πρόβλημα [27], [29].
- **Μέθοδος πεπερασμένων όγκων – ΜΠΟ (Finite Volume Method):** Οι ΜΔΕ ολοκληρώνονται αναλυτικά για κάθε κελί ξεχωριστά. Για την αναλυτική ολοκλήρωση χρησιμοποιείται η παραδοχή ότι όλες οι μεταβλητές δε μεταβάλλονται εντός του όγκου ελέγχου. Έτσι, οι ΜΔΕ μετασχηματίζονται σε αλγεβρικές εξισώσεις, οι οποίες ονομάζονται *εξισώσεις πεπερασμένων όγκων* και το σύστημά τους μπορεί να επιλυθεί με οποιαδήποτε γνωστή αριθμητική – ή και αναλυτική – μέθοδο επίλυσης συστημάτων. Λόγω παρεμβολής των τιμών κάθε μεταβλητής από το κέντρο των κελιών στα μέσα των πλευρών τους, οι υπολογισμοί στο ένα κελί επηρεάζουν άμεσα τους υπολογισμούς στα γειτονικά κελιά, ενώ ταυτόχρονα επηρεάζονται από αυτούς, των γειτονικών κελιών. Η προσέγγιση αυτή συνάδει σε μεγάλο βαθμό με μοντέλα που αποτελούνται κυρίως από εξισώσεις διατήρησης, όπως το μακροσκοπικό μοντέλο μιας διεργασίας ΧΑΑ [29].

3.3.4 Μέθοδος πεπερασμένων όγκων

Σύμφωνα με τη ΜΠΟ, κάθε ΜΔΕ ολοκληρώνεται για κάθε στοιχειώδη όγκου ελέγχου ξεχωριστά. Έτσι, αν η μέθοδος εφαρμοστεί για τη γενική της εξίσωσης διατήρησης, η (3.2) θα γραφτεί ως [22],[1]:

$$\int_V \frac{\partial(\rho\theta)}{\partial t} dV + \int_V \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\theta) dV = \int_V \nabla \cdot \Gamma_\theta \nabla \theta dV + \int_V S_\theta dV \quad (3.22)$$

όπου V ο όγκος του κελιού.

Αν στην (3.22) εφαρμοστεί το θεώρημα απόκλισης τότε αυτή θα γραφτεί ως

$$\int_V \frac{\partial(\rho\theta)}{\partial t} dV + \int_A \mathbf{n} \cdot (\rho\mathbf{u}\theta) dA = \int_A A \cdot \Gamma_\theta \nabla \theta dA + \int_V S_\theta dV \quad (3.23)$$

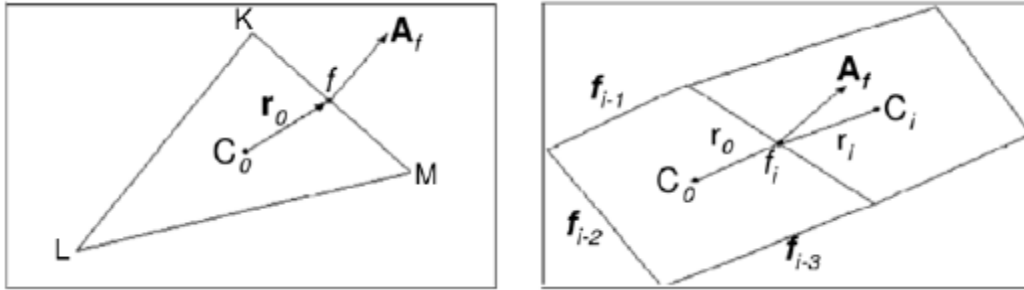
όπου A η επιφάνεια του κελιού (όγκου ελέγχου) και \mathbf{n} το μοναδιαίο κάθετο στην επιφάνεια A διάνυσμα με φορά προς τα γειτονικά κελιά.

Για ένα διακριτό κελί η παραπάνω εξίσωση προσεγγίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\frac{\partial(\rho\theta)}{\partial t} V + \sum_i^{N_f} \rho_{f_i} \theta_{f_i} \mathbf{u}_{f_i} \mathbf{A}_{f_i} = \sum_i^{N_f} \Gamma_\theta \nabla \theta_{f_i} \mathbf{A}_{f_i} + S_\theta V \quad (3.24)$$

όπου N_f το πλήθος των πλευρών του κελιού, f_i το μέσο κάθε πλευράς i και \mathbf{A}_{f_i} το κάθετο στην πλευρά i διάνυσμα.

Αν με C_0 συμβολιστεί το σημείο που αντιστοιχεί στο κέντρο του κελιού, τότε η άγνωστη μεταβλητή που υπολογίζεται στο σημείο αυτό, θ_{C_0} , πρέπει να εισαχθεί στην εξίσωση (3.24). Αυτό πραγματοποιείται μέσω της ανάπτυξης εξισώσεων παρεμβολής όλων των θ_{f_i} στο θ_{C_0} οι οποίες αντικαθίστανται στην (3.24) με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας – εν γένει – μη γραμμικής εξίσωσης. Η παρεμβολή μπορεί να είναι πρώτης, δεύτερης τάξης, εκθετικός νόμος ή να προσδιορίζεται από ακόμη πιο πολύπλοκες τεχνικές. Επιπλέον, κρίνεται σημαντικό να τονιστεί πως οι υπολογισμοί ενός κελιού δεν επηρεάζουν τους υπολογισμούς των γειτονικών του μόνο μέσω των τιμών των μεταβλητών στις κοινές τους πλευρές, αλλά και μέσω της ίδιας της τιμής στο κέντρο τους. Πιο συγκεκριμένα, μια από τις εξισώσεις παρεμβολής εκφράζει τη σχέση που συνδέει τις τιμές του θ στα κέντρα δύο γειτονικών κελιών. Η σχέση αυτή μπορεί να λάβει από τη μορφή ενός απλού μέσου όρου, έως και μια αρκετά πολύπλοκη μορφή [29],[1].



Εικόνα 8. Αριστερά: Τυπικό τριγωνικό κελί, Δεξιά: Δύο γειτονικά τετράπλευρα, όπου εφαρμόζεται η ΜΠΟ

Γραμμικοποιώντας την – εν γένει – μη γραμμική εξίσωση που προκύπτει με αντικατάσταση των εξισώσεων παρεμβολής στην (3.24), λαμβάνεται μια εξίσωση της γενικής μορφής [1]:

$$a_{C_0} \theta_{C_0} = \sum_{nb} a_{nb} \theta_{nb} + b \quad (3.25)$$

όπου ο δείκτης nb αναφέρεται στα γειτονικά κελιά, ενώ a_{C_0} και a_{nb} οι συντελεστές γραμμικοποίησης του θ_{C_0} και θ_{nb} , αντίστοιχα. Σε κάθε κελί αντιστοιχεί και μια τέτοια εξίσωση. Συνεπώς, το σύνολο των εξισώσεων κάθε κελιού του πλέγματος σχηματίζει το σύστημα αλγεβρικών, πλέον, εξισώσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω, οι οποίες ονομάζονται *εξισώσεις πεπερασμένων όγκων*. Το σύστημα αυτό μπορεί να επιλυθεί με οποιαδήποτε μέθοδο επίλυσης συστημάτων, χρησιμοποιώντας αριθμητικές επαναληπτικές μεθόδους με το αντίστοιχο λογισμικό. Η ακριβής μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί, εξαρτάται από τον επιλύτη που θα επιλεγεί από το χρήστη του κώδικα, με το FLUENT να προσφέρει δύο διαφορετικές επιλογές. Επίσης, από τον επιλεγμένο επιλύτη εξαρτάται και η μέθοδος γραμμικοποίησης που εφαρμόζεται σε προαναφερθέν βήμα της υπολογιστικής διαδικασίας [22],[1].

Ο αλγόριθμος που μόλις περιγράφηκε είναι εκ κατασκευής επαναληπτικός. Συνεπώς, η σύγκλιση του σε μια λύση αποδεκτής ακρίβειας βασίζεται στη μείωση συγκεκριμένων «δεικτών σφάλματος» κάτω από κάποια προκαθορισμένα όρια. Αυτοί οι δείκτες σφάλματος ονομάζονται υπόλοιπα, συμβολίζονται ως R_θ και ορίζονται από την παρακάτω εξίσωση [3]:

$$R_\theta = \frac{\sum_{C_0} |\sum_{neigh} a_{neigh} \theta_{neigh} + b - a_{C_0} \theta_{C_0}|}{\sum_{C_0} a_{C_0} \theta_{C_0}} \quad (3.26)$$

Τα αποδεκτά όρια είναι συνήθως περίπου 10^{-3} , αλλά ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να τα μεταβάλει, με την αντίστοιχη επίδραση σε ακρίβεια λύσης και υπολογιστικές απαιτήσεις [1].

3.3.5 Διακριτοποίηση στο χρόνο και επίλυση σε μεταβατική κατάσταση

Σε περίπτωση όπου η προσομοίωση της διεργασίας πραγματοποιηθεί σε μεταβατική κατάσταση, στην παραπάνω υπολογιστική διαδικασία προστίθενται επιπλέον βήματα. Πιο συγκεκριμένα, εκτός από τη χωρική διακριτοποίηση απαιτείται και χρονική, αφού ο χρόνος είναι μια ακόμη ανεξάρτητη μεταβλητή από την οποία εξαρτάται η λύση.

Αφού διακριτοποιηθεί ο χώρος και υπολογισθούν εξισώσεις πεπερασμένων όγκων, ακολουθεί η διακριτοποίηση του χρόνου, η οποία περιλαμβάνει την ολοκλήρωση κάθε όρου των εξισώσεων αυτών κατά ένα χρονικό βήμα Δt [1].

Πιο αναλυτικά, μια γενική εξίσωση που εκφράζει τη χρονική εξέλιξη του μεγέθους θ είναι η εξής:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = F(\theta) \quad (3.27)$$

Όπου η συνάρτηση F η συνάρτηση που περιλαμβάνει οποιαδήποτε χωρική διακριτοποίηση του θ . Η διακριτοποίηση μπορεί να ακολουθήσει διάφορες τεχνικές. Το FLUENT μπορεί να πραγματοποιήσει διακριτοποίηση πρώτης τάξης, η οποία εκφράζεται από την εξίσωση [1]:

$$\frac{\theta^{n+1} - \theta^n}{\Delta t} = F(\theta) \quad (3.28)$$

ή διακριτοποίηση δεύτερης τάξης, η οποία με τη σειρά της εκφράζεται από την εξίσωση:

$$\frac{3\theta^{n+1} - 4\theta^n + \theta^{n-1}}{2\Delta t} = F(\theta) \quad (3.29)$$

όπου οι δείκτες $n + 1$, n και $n - 1$ αναφέρονται στο επόμενο ($t + \Delta t$), στο παρόν (t) και στο προηγούμενο ($t - \Delta t$) χρονικό βήμα, αντίστοιχα [1].

Σε ότι αφορά το χρονικό βήμα, το FLUENT διαθέτει δύο επιλογές στο χρήστη [1]:

1. **Έμμεση χρονική ολοκλήρωση:** Σε αυτή τη μέθοδο η $F(\theta)$ υπολογίζεται στο επόμενο χρονικό βήμα, άρα για διακριτοποίηση πρώτης τάξης η τελική εξίσωση, η οποία προκύπτει μετά από λίγες πράξεις, λαμβάνει τη μορφή:

$$\theta^{n+1} = \theta^n + \Delta t F(\theta^{n+1}) \quad (3.30)$$

Η εξίσωση (3.30) λύνεται επαναληπτικά, όπως και στην περίπτωση μόνιμης κατάστασης, για κάθε χρονικό βήμα, πριν η προσομοίωση μεταβεί στο επόμενο. Η μέθοδος ονομάζεται «έμμεση» καθώς η τιμή θ^{n+1} σε ένα ορισμένο κελί συσχετίζεται με τα θ^{n+1} των γειτονικών του κελιού μέσω του όρου $F(\theta^{n+1})$ [1].

2. **Άμεση χρονική ολοκλήρωση:** Εδώ η $F(\theta)$ υπολογίζεται στο παρόν χρονικό βήμα, άρα για διακριτοποίηση πρώτης τάξης η τελική εξίσωση, η οποία προκύπτει μετά από λίγες πράξεις στην (3.28), λαμβάνει τη μορφή [1]:

$$\theta^{n+1} = \theta^n + \Delta t F(\theta^n) \quad (3.31)$$

Η εξίσωση (3.31) λύνεται επαναληπτικά όπως και στην περίπτωση μόνιμης κατάστασης, για κάθε χρονικό βήμα, πριν η προσομοίωση μεταβεί στο επόμενο. Η μέθοδος ονομάζεται «άμεση» λόγω του γεγονότος ότι το θ^{n+1} ορίζεται από όρους που αναφέρεται αποκλειστικά στην παρούσα λύση [1].

Στην πλειονότητα των περιπτώσεων εφαρμόζεται η πρώτη μέθοδος, καθώς παρουσιάζει αξιοσημείωτη ευστάθεια ως προς τις χρονικές μεταβολές. Αντιθέτως, η άμεση μέθοδος απαιτεί την ικανοποίηση κάποιων προϋποθέσεων για να παρουσιάσει ικανοποιητική χρονική ευστάθεια και κατά συνέπεια χρησιμοποιείται μόνο για πολύ συγκεκριμένες εφαρμογές [1].

Τέλος, σημειώνεται ότι το μέγεθος του χρονικού βήματος επιλέγεται από το χρήστη, ενώ μπορεί ακόμη και να μεταβάλλεται με το πέρασ του χρόνου. Επίσης, υπάρχει δυνατότητα επιλογής του πλήθους των επαναλήψεων εντός κάθε χρονικού βήματος, αλλά και των χρονικών βημάτων αυτών καθ' αυτών, ελέγχοντας έτσι το κατά πόσο θα έχει συγκλίνει η επανάληψη [2].

3.4 Μοντελοποίηση και υπολογισμοί στη νανο-κλίμακα

Το μοντέλο της νανο-κλίμακας είναι στοχαστικό και βασίζεται στον αλγόριθμο κινητικής Monte Carlo (kinetic Monte Carlo – kMC). Η μέθοδος *Monte Carlo (MC)* χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της ισορροπίας, καθώς και τη χρονική εξέλιξη συστημάτων με περιστρεφόμενο πλέγμα, όπου σημειώνεται αλληλεπίδραση γειτονικών ατόμων/μορίων. Επιπλέον, μέθοδοι τύπου Monte Carlo μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη κινητικών φαινομένων (kMC) και φαινομένων που δε βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, όπου η μελέτη των φάσεων πρέπει να γίνει παράλληλα με μια διαδικασία Markov με διακριτό χώρο καταστάσεων (αλυσίδα Markov). Σε μια θερμοδυναμική προσέγγιση MC γίνεται δοκιμή τυχαίων διαμορφώσεων του συστήματος με σκοπό την ελαχιστοποίηση της ενέργειας, ενώ ο αλγόριθμος kMC καταγράφει τη χρονική μεταβολή του συστήματος επιλέγοντας στοχαστικά μεταξύ των διαθέσιμων επιλογών ως προς τη μετάβαση από μια κατάσταση σε άλλη, που είναι διαθέσιμες για το σύστημα. Τα δύο βασικά χαρακτηριστικά ενός αλγορίθμου kMC είναι η αναγνώριση των επιφανειακών «γεγονότων» που είναι δυνατόν να σημειωθούν και ο προσδιορισμός των ρυθμών με τους οποίους το καθένα λαμβάνει χώρα. Για το μελετώμενο σύστημα τα γεγονότα που μπορεί να λάβουν χώρα είναι: προσρόφηση, εκρόφηση και διάχυση στην επιφάνεια του υποστρώματος [3].

3.4.1 Το υπολογιστικό πλέγμα

Η περιγραφή των επιφανειακών μηχανισμών κατά την OM-XAA σε μια αρχικά επίπεδη επιφάνεια πραγματοποιείται με ένα ψευδο-τρι-διάστατο στοχαστικό μοντέλο kMC σε ένα ορθογώνιο υπολογιστικό πλέγμα, εφαρμόζοντας την προσέγγιση solid-on-solid. Το Al σχηματίζει κρυσταλικές δομές τύπου *fcc* με κρυσταλλογραφικό επίπεδο (111), ωστόσο για τη διευκόλυνση των υπολογισμών χρησιμοποιείται η παραδοχή πως το μοντέλο είναι χονδρόκοκκο, οπότε θεωρείται πως το πλέγμα που σχηματίζεται είναι απλό κυβικό. Για το μοντέλο kMC οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιφανειακών ατόμων αφορούν μονάχα τα πλέον γειτονικά άτομα, ο αριθμός των οποίων για το απλό κυβικό πλέγμα είναι 5 – 12. Η πιθανότητα για ένα προσροφημένο άτομο να συμμετάσχει σε ένα νανοσκοπικό γεγονός εξαρτάται αποκλειστικά από το γειτονικό άτομο του κάτω στρώματος και τα 4 γειτονικά άτομα του ίδιου στρώματος που περιβάλλουν το επιλεγμένο άτομο. Η χρήση μιας τέτοια προσέγγισης έχει φανεί στη βιβλιογραφία πως οδηγεί σε μειωμένο αριθμό αλληλεπιδράσεων μεταξύ επιφανειακών ατόμων, άρα σε μικρότερο υπολογιστικό κόστος, δίχως όμως να υποβαθμίζεται η ακρίβεια [3].

3.4.2 Περιγραφή αλγορίθμου kMC

Τα γεγονότα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια που προσομοιώνονται με χρήση του αλγορίθμου kMC, στη διαδικασία μοντελοποίησης αντιμετωπίζονται ως διεργασίες τύπου Markov υπολογίζοντας πιθανότητες μετάβασης στη μονάδα του χρόνου. Ο ρυθμός προσρόφησης, άρα η πιθανότητα ενός ατόμου να προσκολληθεί στην επιφάνεια κατά τη σύγκρουση, έστω R_{ads} , μπορεί να υπολογιστεί βάση της κινητικής θεωρίας των ιδανικών αερίων, όπου ισχύει ότι [3]:

$$R_{\text{ads}} = \frac{s_0 P_p}{C_{\text{tot}} \sqrt{2\pi M k_B T_s}} \quad (3.32)$$

όπου s_0 ο συντελεστής προσκόλλησης, P_p η μερική πίεση, C_{tot} η συγκέντρωση των ελεύθερων περιοχών της επιφάνειας, όπου φαινόμενα προσρόφησης μπορούν να λάβουν χώρα και T_s η επιφανειακή θερμοκρασία. Η μερική πίεση υπολογίζεται βάσει του κλάσματος μάζας του εκάστοτε στοιχείου και δεδομένη πίεση στον αντιδραστήρα. Η επιφανειακή πυκνότητα των περιοχών προσρόφησης λαμβάνεται ίση με 10^{19} sites m^{-2} . Μια σημαντική παραδοχή που γίνεται κατά τους υπολογισμούς είναι πως τα άτομα που φθάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος μετατρέπονται πλήρως σε άτομα στερεάς φάσης που θα σχηματίσουν το υμένιο [3].

Η πιθανότητα εκρόφησης, έστω R_{des} , εξαρτάται από την τοπική ενέργεια ενεργοποίησης και τις αλληλεπιδράσεις των γειτονικών ατόμων / πλησιέστερες αλληλεπιδράσεις. Υπολογίζεται μέσω της σχέσης [18],[3]:

$$R_{\text{des}}(n) = v_0 \exp\left(-\frac{nE}{k_B T_s}\right) \quad (3.33)$$

Όπου E η ενέργεια ενός απλού δεσμού, v_0 ο παράγοντας συχνότητας και $n = 1, 2, \dots, 5$ το πλήθος των πλησιέστερων γειτονικών μορίων.

Η μετακίνηση των μορίων στην επιφάνεια (ή διάχυση) μοντελοποιείται ως εκρόφηση συνοδευόμενη από επαναπροσρόφηση και η μεταβατική, αυτή, πιθανότητα υπολογίζεται ως εξής [18],[3]:

$$R_{\text{mig}}(n) = v_0 v_1 \exp\left(-\frac{nE}{k_B T_s}\right) \quad (3.34)$$

όπου v_1 ο παράγοντας που σχετίζεται με την ενεργειακή διαφορά, την οποία ένα επιφανειακό άτομο πρέπει να υπερβεί προκειμένου να μετακινηθεί από μια θέση του πλέγματος στη γειτονική στο όριο μηδενικής συγκέντρωσης προσρόφησης και προσδιορίζεται από τη σχέση [18]:

$$v_1 = \exp\left(\frac{E - E_{\text{mig}}}{k_B T_s}\right) \quad (3.35)$$

όπου E_{mig} η ενέργεια μετακίνησης των επιφανειακών ατόμων. Δεδομένου πως η αρχική επίπεδη επιφάνεια καλύπτεται ταχύτατα από τα άτομα που σχηματίζουν το στερεό υμένιο, η ενέργεια μετανάστευσης που απαιτείται για τη διάχυση Al σε Al λαμβάνεται υπόψη. Η ενέργεια αυτή απαιτείται για διάχυση τόσο στο επίπεδο της επιφάνειας, όσο και πέρα από τα άκρα αυτού, όπου το φράγμα Schwoebel – Elrich (ES) λαμβάνεται ίσο με 0 [3].

Το χρονικό βήμα που χρησιμοποιείται δίνεται από τη σχέση [18]:

$$\Delta t = -\frac{\ln \xi}{R_{\text{tot}}} \quad (3.36)$$

όπου ξ ένας τυχαίος αριθμός στο διάστημα (0, 1) και R_{tot} η συνολική πιθανότητα μετάβασης στη μονάδα του χρόνου που εκφράζεται ως [18],[3]:

$$R_{\text{tot}} = R_{\text{ads}} N_T + v_0 [1 + v_1] \sum_{n=1}^5 N_n \exp\left(-\frac{nE}{k_B T_s}\right) \quad (3.37)$$

όπου N_T ο συνολικός αριθμός ενεργών ατόμων στην επιφάνεια του πλέγματος που προσομοιώνεται και N_n ο αριθμός ατόμων με πλήθος n πλησιέστερων γειτόνων [3].

Σημειώνεται πως μεταξύ των τιμών που αφορούν τους ρυθμούς (προσρόφησης, εκρόφησης, μετανάστευσης) η προσαρμογή του συντελεστή προσκόλλησης, s_0 , στα πειραματικά δεδομένα έχει γίνει μόνο ως προς το ρυθμό προσρόφησης [3]. Οι τιμές των παραμέτρων στις εξισώσεις (3.32) - (3.35) λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία ([9]).

Η επιφάνεια που μελετάται αρχικά θεωρείται επίπεδη, ενώ η κατάστασή της ανανεώνεται ύστερα από κάθε γεγονός, δηλαδή όποτε λαμβάνει χώρα προσρόφηση, εκρόφηση ή μετανάστευση. Για τους σκοπούς της προσομοίωσης χρησιμοποιούνται

περιοδικές συννοριακές συνθήκες, δηλαδή κάθε άτομο που μετακινείται εκτός ορίου του χώρου, αντικαθίσταται από ένα νέο άτομο που εισέρχεται στο χώρο από την αντίθετη πλευρά. Δεδομένου πως η πιθανότητα προσρόφησης είναι ανεξάρτητη των θέσεων στο χωρίο, τα επιφανειακά άτομα ομαδοποιούνται ανάλογα με τον αριθμό των πλησιέστερων γειτόνων τους. Η συνολική πιθανότητα για μια συγκεκριμένη ομάδα υπολογίζεται από τη σχέση (3.37). Οι πιθανότητες μετάβασης υπολογίζονται εκ των προτέρων και κάθε δοκιμή του kMC οδηγεί σε πραγματοποίηση του γεγονότος. Στη συνέχεια, ο χρόνος αυξάνεται με ένα συνεχή τρόπο λαμβάνοντας υπόψη τη διάρκεια κάθε γεγονότος [3].

Ο αλγόριθμος ξεκινά επιλέγοντας έναν τυχαίο αριθμό. Ανάλογα με το μέγεθός του επιλέγονται, ένα νανοσκοπικό γεγονός (προσρόφηση, εκρόφηση, μετανάστευση) και μια ομάδα. Στη συνέχεια, επιλέγεται τυχαία μια θέση από την ομάδα και εκεί λαμβάνει χώρα το επιφανειακό γεγονός. Ύστερα από κάθε γεγονός, οι ομάδες ανανεώνονται και οι πιθανότητες μετάβασης επαναυπολογίζονται [3].

Δεδομένου πως η κάθε ανανέωση των ομάδων συνοδεύεται από υψηλό υπολογιστικό κόστος, επιλέγεται να λαμβάνει χώρα τοπικά, για τους πλησιέστερους γείτονες του ατόμου, αποφεύγοντας την «παρακολούθηση» ολόκληρης της διαδικασίας. Η τοπική ενημέρωση με τα αποτελέσματα του αλγορίθμου οδηγεί σε σημαντική εξοικονόμηση του υπολογιστικού χρόνου, αφού είναι πρακτικά ανεξάρτητη του μεγέθους του πλέγματος [3].

Ο ρυθμός απόθεσης, έστω DR , υπολογίζεται ως η διαφορά μεταξύ των ρυθμών προσρόφησης και εκρόφησης [18]

$$DR = R_{ads} - R_{des} \quad (3.38)$$

Για τον ακριβή υπολογισμό των δύο τιμών ρυθμού και τη μείωση του «θορύβου», εφαρμόζεται η μέθοδος υπολογισμού γεγονότων. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο, στην περίπτωση, για παράδειγμα, που γίνεται υπολογισμός του ρυθμού προσρόφησης, τα γεγονότα που οδηγούν στην προσρόφηση των ατόμων στην επιφάνεια καταμετρώνται και ο αριθμός τους διαιρείται με τη χρονική διάρκεια στην οποία λαμβάνουν χώρα τα αντίστοιχα φαινόμενα. Έπειτα, η επιφανειακή τραχύτητα προσδιορίζεται ως η ρίζα του μέσου τετραγώνου (RMS) της τραχύτητας χρησιμοποιώντας την ακόλουθη σχέση [3]:

$$RMS = \frac{\sqrt{\sum_{i,j=1}^{N_{lat}} [h_{i+1,j} - h_{i,j}]^2 + [h_{i-1,j} - h_{i,j}]^2 + [h_{i,j+1} - h_{i,j}]^2 + [h_{i,j-1} - h_{i,j}]^2}}{N_x N_y} \quad (3.39)$$

όπου $N_{lat} = N_x N_y$ το μέγεθος του πλέγματος και $h_{i,j}$ το πάχος του υμενίου σε κάθε θέση (i, j) του πλέγματος. Το μέγεθος πλέγματος που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο μοντέλο kMC αποτελείται από $N_x = 120$ και $N_y = 160$ κελιά και είναι επαρκώς μεγάλο, καθώς τα αποτελέσματα δε μεταβάλλονται για πυκνότερα πλέγματα [18],[3].

3.4.3 Ο συντελεστής προσκόλλησης, s_0 (sticking coefficient)

Ο αλγόριθμος kMC που χρησιμοποιείται σε αυτή την περίπτωση δεν περιλαμβάνει άμεσα χημικές αντιδράσεις. Η πληροφορία που αφορά τις αντιδράσεις εμπεριέχεται στον παράγοντα προσκόλλησης, μέσω μιας διαδικασίας προσαρμογής που συσχετίζει την τιμή του συντελεστή με τη θερμοκρασία υποστρώματος T_s . Με αυτό τον τρόπο, τα στάδια που λαμβάνουν χώρα στη χημική αντίδραση «εκφράζονται» μέσω του συντελεστή προσκόλλησης [3]. Ως μέγεθος, εξαρτάται από τον τοπικό ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης, έστω r_s , και την τοπική ροή ενός χημικού είδους i , έστω $\Gamma_i(\mathbf{x})$ σύμφωνα με τη σχέση [7]:

$$s_0 = \frac{\gamma_i r_s N_A}{\Gamma_i(\mathbf{x})}$$

όπου γ_i ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού i και N_A ο αριθμός Avogadro.

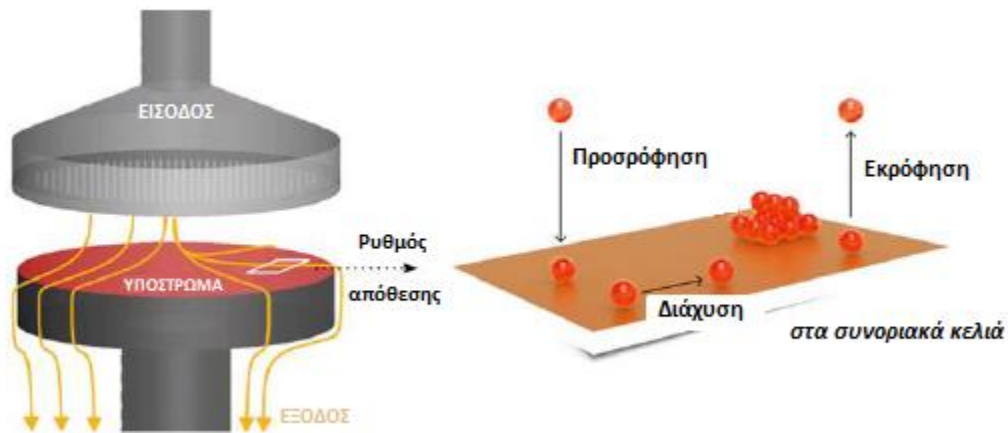
Η διαδικασία προσαρμογής του συντελεστή γίνεται ως προς το ρυθμό απόθεσης Al που έχει υπολογιστεί πειραματικά για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας και συγκεκριμένα σημεία του υποστρώματος, σε ορισμένες θέσεις, συγκρίνοντας τις τιμές που λαμβάνονται με τις αντίστοιχες που προκύπτουν από τους υπολογισμούς μέσω του μοντέλου kMC. Η αξιολόγηση του βαθμού προσαρμογής γίνεται μέσω της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων [3].

Συμπερασματικά, ο συντελεστής προσκόλλησης αντιμετωπίζεται καθαρά ως ένας «τεχνικός όρος» με σκοπό την αποτελεσματική αναπαραγωγή των πειραματικών αποτελεσμάτων, μέσω της διαδικασίας σύνδεσης των δύο κλιμάκων που επιχειρείται στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

3.5 Μοντελοποίηση πολλαπλών κλιμάκων

Στις ενότητες 3.1 και 3.4 παρουσιάστηκε η διαδικασία μοντελοποίησης για τη μακρο-κλίμακα και τη νανο-κλίμακα αντίστοιχα. Στην ενότητα αυτή θα παρουσιαστεί η μεθοδολογία μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η σύνδεση των δύο κλιμάκων. Βασική παραδοχή της σύνδεσης αποτελεί η διατήρηση του ρυθμού απόθεσης σταθερού, δηλαδή πως είναι ανεξάρτητος από την κλίμακα όπου γίνεται προσομοίωση [3].

Η μεθοδολογία παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 9. Αρχικά, το υπολογιστικό πρόβλημα επιλύεται στο επίπεδο της μακρο-κλίμακας, όπως έχει ήδη περιγραφεί, οπότε υπολογίζονται οι τιμές των κλασμάτων μάζας στα κελιά που βρίσκονται στην επιφάνεια του υποστρώματος (για μόνιμη κατάσταση). Οι τιμές εισάγονται στο μοντέλο kMC για τον υπολογισμό της πιθανότητας προσρόφησης των ατόμων στην επιφάνεια. Η ολοκλήρωση των υπολογισμών στη νανο-κλίμακα ολοκληρώνεται όταν η τραχύτητα του υποστρώματος, σε όρους RMS (3.39), δε μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου [3].



Εικόνα 9. Σχηματική απεικόνιση του βασικού σκελετού για το μοντέλο πολλαπλών κλιμάκων

4 Μείωση τάξης δυναμικών μοντέλων: Βέλτιστη ορθοκανονική βάση

4.1 Εισαγωγή

Δεδομένου πως οι υπολογιστικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως για τη μελέτη των συστημάτων, οι απαιτήσεις ως προς την ακρίβεια, με παράλληλη μείωση της διάρκειας που απαιτούνται για τους υπολογισμούς αυξάνονται συνεχώς. Η προσοχή μάλιστα εστιάζεται στην μείωση των υπολογιστικών απαιτήσεων, καθώς η πολυπλοκότητα των προβλημάτων αυξάνεται. Για το σκοπό αυτό, απαιτείται η μείωση της πληροφορίας που απαιτείται για την επίλυση, συμπεριλαμβάνοντας στη διαδικασία αυτή μονάχα μέρος της και όχι το σύνολο που αντιστοιχεί στο εκάστοτε πρόβλημα [29].

Στις περιπτώσεις όπου τα χρησιμοποιούμενα μοντέλα επίλυσης εμφανίζουν υψηλή πολυπλοκότητα, δηλαδή μεγάλο αριθμό εξισώσεων και μεταβλητών, απαιτείται η ανάπτυξη αλγορίθμων Μείωσης Τάξης Μοντέλου – MTM. Στόχος της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι η ανάπτυξη ενός Μοντέλου Μειωμένης Τάξης – MMT (Reduced Order Model – ROM), του οποίου η επίλυση θα είναι λιγότερο υπολογιστικά δαπανηρή σε σχέση με την επίλυση του αρχικού μοντέλου προβλήματος, ενώ ταυτόχρονα θα διατηρείται η αρχική συμπεριφορά εισόδου – εξόδου [29],[19].

4.2 Βασική αρχή μείωσης τάξης δυναμικών μοντέλων

Στην υπολογιστική μηχανική, ένα μεγάλο ποσοστό των μελετώμενων μοντέλων αποτελούνται από ένα σύστημα μερικών ή/και συνήθων διαφορικών εξισώσεων και τις αντίστοιχες συνοριακές τους συνθήκες. Εξάιρεση δεν αποτελούν και τα μακροσκοπικά μοντέλα ρευστοδυναμικής, η μείωση τάξης των οποίων αποτελεί βασικό στόχο της παρούσας εργασίας. Σε τέτοιες περιπτώσεις, όπου το μοντέλο αποτελείται αποκλειστικά από ΜΔΕ με ανεξάρτητες μεταβλητές τη θέση και το χρόνο, μετά από χωρική διακριτοποίηση προκύπτει το εξής γενικό σύστημα διαφορικών εξισώσεων στο χρόνο [19]:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u) \quad (4.1)$$

$$y = g(x, u) \quad (4.2)$$

όπου x το διάνυσμα κατάστασης του συστήματος, u η είσοδος του συστήματος και y η έξοδος του συστήματος.

Η πολυπλοκότητα του συγκεκριμένου συστήματος έγκειται στο πλήθος των μεταβλητών κατάστασης, δηλαδή στη διάσταση N του διανύσματος x . Συνεπώς, ο στόχος είναι η κατασκευή είναι η κατασκευή ενός MMT, μέσω της μείωσης της διάστασης του παραπάνω διανύσματος, διατηρώντας ταυτόχρονα τη σχέση μεταξύ εισόδου και εξόδου του συστήματος. Το νέο δυναμικό σύστημα αποκτά τη μορφή [28]:

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \hat{f}(\hat{x}, u) \quad (4.3)$$

$$y = \hat{g}(\hat{x}, u) \quad (4.4)$$

όπου \hat{x} μια προσέγγιση του διανύσματος x , διάστασης πολύ μικρότερης από N . Επίσης, \hat{f} και \hat{g} οι προσεγγίσεις των συναρτήσεων f και g . Κατά τη μείωση τάξης όπως παρατηρείται στο ζεύγος εξισώσεων (4.3) - (4.4) οι τιμές των διανυσμάτων/μεταβλητών εισόδου u και εξόδου y παρέμειναν ίδιες. Για την επίτευξη μιας ικανοποιητικής προσέγγισης του αρχικού συστήματος είναι σημαντικό να ικανοποιούνται τα εξής κριτήρια [19]:

- Μικρό σφάλμα προσέγγισης
- Διατήρηση βασικών ιδιοτήτων του αρχικού συστήματος
- Υπολογιστικά αποδοτική διαδικασία μείωσης τάξης μοντέλου

Για τα παραπάνω έχει αναπτυχθεί ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών μεθόδων και τεχνικών, η συντριπτική πλειονότητα των οποίων βασίζεται στην έννοια της προβολής, δηλαδή στην προβολή της CFD λύσης του λεπτομερούς μοντέλου για τη δημιουργία μιας βάσης [19].

Τέλος, σημειώνεται ότι στην παρούσα εργασία η είσοδος του γενικού συστήματος, u , είναι η μαζική παροχή του DMEAA στον αντιδραστήρα, έστω \dot{m}_{DMEAA} , ενώ η έξοδος θα είναι η κατάσταση του αντιδραστήρα, που μπορεί να περιγραφεί από το διάνυσμα κατάστασης που περιέχει τις τιμές των μεταβλητών, που έχει επιλεγεί να καταγράφονται, σε κάθε κελί του υπολογιστικού χωρίου. Έτσι το ζεύγος εξισώσεων (4.1) - (4.2) έχει την ακόλουθη μορφή [28]:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, \dot{m}_{\text{DMEAA}}) \quad (4.5)$$

$$y = x \quad (4.6)$$

4.3 Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA)

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας παρουσιάζεται μία από τις πλέον εξελιγμένες μεθόδους που είναι ικανές να απλοποιήσουν μοντέλα μη-γραμμικών μερικών διαφορικών εξισώσεων (ΜΔΕ) με την ονομασία *Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών* ή *Principal Component Analysis (PCA)*. Η συγκεκριμένη μέθοδος συναντάται στη βιβλιογραφία επίσης με τις ονομασίες *Ορθή Ορθογώνια Αποσύνθεση (Proper Orthogonal Decomposition – POD)* ή *Αποσύνθεση Karhunen – Loève*. Βασίζεται δε στην κύρια ιδέα ότι η χρονική απόκριση ενός συστήματος σε μια συγκεκριμένη είσοδο εμπεριέχει τη συμπεριφορά και τις βασικές ιδιότητες του εν λόγω συστήματος. Έτσι λοιπόν, μπορεί κανείς να μελετήσει τα αποτελέσματα εξόδου σε ένα σύστημα με μεταβαλλόμενη είσοδο και με κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία αυτών να εξάγει πληροφορίες που θα αξιοποιηθούν για την κατασκευή ενός μοντέλου μειωμένης τάξης [19],[15].

Βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν α) το γεγονός ότι βασίζεται αποκλειστικά σε επεξεργασία δεδομένων κι όχι εξισώσεων και β) αν και το μοντέλο εφαρμόζεται σε μη γραμμικά συστήματα για τη δημιουργία του απαιτούνται απλές πράξεις μεταξύ πινάκων. Είναι λοιπόν σαφές πως δεν απαιτείται γνώση των ιδιοτήτων του μελετώμενου συστήματος, παρά μόνο δεδομένων εισόδου και εξόδου. Ταυτόχρονα, όμως, η βάση που κατασκευάζεται μπορεί να προβλέψει συμπεριφορές μόνο εντός της περιοχής τιμών όπου λήφθηκαν τα δεδομένα [19].

Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι οι μεταβλητές κατάστασης x μπορούν να προσεγγιστούν από τις αντίστοιχες προσεγγίσεις \hat{x} , εκφρασμένες ως το γινόμενο συναρτήσεων βάσης που διατηρούν τη χωρική εξάρτηση της κατάστασης, αλλά είναι χρονικά αμετάβλητες και συντελεστών που αντίστοιχα διατηρούν τη χρονική εξάρτηση, αλλά όχι τη χωρική, δηλαδή [29]

$$\hat{x}(r, t) = \sum_{i=1}^d a_i(t) \varphi_i(r) \quad (4.7)$$

όπου $\hat{x}(r, t)$ μια μεταβλητή κατάστασης – προσέγγιση – του διανύσματος στη θέση r τη χρονική στιγμή t , $a_i(t)$ οι συντελεστές και $\varphi_i(r)$ οι συναρτήσεις βάσης. Αν ληφθεί υπόψη η χωρική διακριτοποίηση και οι μεταβλητές κατάστασης μετατραπούν στο διάνυσμα κατάστασης, τότε η παραπάνω εξίσωση μετασχηματίζεται στην

$$\hat{x}(t) = \sum_{i=1}^d a_i(t) \varphi_i \quad (4.8)$$

όπου $\boldsymbol{\varphi}_i$ τα διανύσματα βάσης τα οποία εμπεριέχουν τη χωρική εξάρτηση του μοντέλου.

Η POD, αν και βασίζεται στις δύο παραπάνω εξισώσεις, είναι ικανή να προσδιορίσει μόνο τη βέλτιστη βάση του μειωμένου μοντέλου. Η βέλτιστη βάση υπολογίζεται με προβολή των διανυσμάτων που περιέχουν τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του ROM, από το συνολικό χώρο V διάστασης N στον υποχώρο ψ διάστασης d , με $d \ll V$. Επισημαίνεται πως προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα προσέγγισης πρέπει η προβολή και επακόλουθα η βάση να είναι ορθοκανονικές, υπό την έννοια των ελαχίστων τετραγώνων. Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην επιτυχία της διαδικασίας παίζει η επιλογή των δεδομένων που πρόκειται να προβληθούν, αν και αυτή πολύ συχνά βασίζεται σε στρατηγικές διερεύνησης κι όχι σε κάποιον επιστημονικά εμπεριστατωμένο αλγόριθμο. Μια σημαντική παραλλαγή της γενικότερης μεθόδου POD, η οποία σχετίζεται με τον τρόπο οργάνωσης των προβαλλόμενων δεδομένων είναι η Μέθοδος των Στιγμιότυπων (Method of Snapshots – MoS), όπου το σύνολο των δεδομένων είναι διακριτοποιημένο στο χρόνο και αποτελείται από ξεχωριστές καταστάσεις του συστήματος για κάθε χρονική στιγμή, οι οποίες ονομάζονται *Στιγμιότυπα*, σε αντίθεση με την ύπαρξη συνεχόμενης χρονικής τροχιάς όπως στη γενική μέθοδο POD [19].

4.3.1 Κατασκευή POD βάσης

Έστω ότι τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της βάσης οργανώνονται σε πίνακα $\mathbf{Y} = [\mathbf{y}_1(t) \ \mathbf{y}_2(t) \ \dots \ \mathbf{y}_m(t)]$, ο οποίος ανήκει στο διανυσματικό χώρο $V = \mathbb{R}^{N \times m}$ και αποτελείται από τις επιμέρους m τροχιές $\mathbf{y}_i(t) \in \mathbb{R}^{N \times m}$ με $i = 1, \dots, m$ και $t \in [0, T]$. Οι τροχιές αυτές αποτελούν την απόκριση (έξοδος) του συστήματος σε επιβολές (είσοδος) που εφαρμόζονται [28]:

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η ανάλυση κύριων συνιστωσών στον πίνακα \mathbf{Y} , με σκοπό την εύρεση ενός d -διάστατου υποχώρου $V_d \subset V$ εντός του οποίου θα βρίσκεται η προσέγγιση του παραπάνω πίνακα. Συνεπώς, αναζητείται η ορθογώνια προβολή $\Pi_d: V \rightarrow V_d$ σταθερής διάστασης d , για την οποία ελαχιστοποιείται η συνολική διαφορά τετραγώνων [28]:

$$\|\mathbf{Y} - \Pi_d \mathbf{Y}\|^2 = \sum_{i=1}^m \int_0^T \|\mathbf{y}_i(t) - \Pi_d \mathbf{y}_i(t)\|^2 dt \quad (4.9)$$

Η λύση του προβλήματος αυτού επιτυγχάνεται μέσω της εισαγωγής ενός πίνακα, έστω \mathbf{K} με $\mathbf{K} \in \mathbb{R}^{N \times N}$, που ονομάζεται *πίνακας συσχέτισης* και ορίζεται ως [28]:

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^m \int_0^T \mathbf{y}_i(t) \mathbf{y}_i(t)^T dt \quad (4.10)$$

όπου $\mathbf{y}_i(t)^T$ ο ανάστροφος του $\mathbf{y}_i(t)$. Εξ ορισμού ο πίνακας \mathbf{K} είναι συμμετρικός, θετικά ημι-ορισμένος πίνακας με πραγματικές, μη αρνητικές, διατεταγμένες κατά αύξουσα σειρά ιδιοτιμές, $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_N \geq 0$, στις οποίες αντιστοιχούν ιδιοδιανύσματα, έστω \mathbf{u}_j , τα οποία ορίζονται από την εξής σχέση [15]:

$$\mathbf{K} \mathbf{u}_j = \lambda_j \mathbf{u}_j, \quad j = 1, \dots, N \quad (4.11)$$

Λόγω της δομής του πίνακα συσχέτισης, τα ιδιοδιανύσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή της ορθοκανονικής βάσης της POD. Έτσι, προκύπτει ο βέλτιστος υποχώρος διάστασης d , ικανός να εκπροσωπήσει ικανοποιητικά το συνολικό πίνακα \mathbf{Y} , που αντιστοιχεί στον $V_d = \text{span}\{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_d\}$, όπου ως span συμβολίζεται το γραμμικό περίβλημα (ή θήκη) των πρώτων d ιδιοδιανυσμάτων (κύρια POD διανύσματα) [19].

Από τη διαδικασία που περιγράφηκε προκύπτει πως το ελάχιστο σφάλμα ισούται με:

$$\min \|\mathbf{Y} - \Pi_d \mathbf{Y}\| = \sum_{j=N-d+1}^N \lambda_j \quad (4.12)$$

δηλαδή το σφάλμα της προσέγγισης ισούται με το άθροισμα των ιδιοτιμών που δεν ελήφθησαν υπόψη κατά τη δημιουργία του υποχώρου και της βάσης. Επιπλέον, ισχύει ότι η βέλτιστη προσέγγιση $\Pi_d: V \rightarrow V_d$ δίνεται από τη σχέση [28]:

$$\Pi_d = \sum_{j=1}^d \mathbf{u}_j \mathbf{u}_j^T \quad (4.13)$$

Έτσι, αν κάθε διάνυσμα $\mathbf{y}_i(t)$ του πίνακα \mathbf{Y} γραφτεί στη μορφή [28]:

$$\mathbf{y}_i(t) = \sum_{j=1}^N \mathbf{y}_{ij}(t) \mathbf{u}_j \quad (4.14)$$

όπου

$$\mathbf{y}_{ij}(t) = \mathbf{y}_i(t)^T \mathbf{u}_j \quad (4.15)$$

τότε η προβολή Π_d πάνω στα διανύσματα $\mathbf{y}_i(t)$ θα ισούται με:

$$\Pi_d \mathbf{y}_i(t) = \sum_{j=1}^d \mathbf{u}_j \mathbf{u}_j^T \sum_{j=1}^N \mathbf{y}_{ij}(t) \mathbf{u}_j \quad (4.16)$$

που απλοποιείται στην ακόλουθη μορφή, η οποία αποτελεί την τελική μορφή του μοντέλου μειωμένης τάξης $\hat{\mathbf{y}}_i(t)$:

$$\hat{\mathbf{y}}_i(t) = \Pi_d \mathbf{y}_i(t) = \sum_{j=1}^d \mathbf{y}_{ij}(t) \mathbf{u}_j \quad (4.17)$$

4.3.2 Μέθοδος των Στιγμιότυπων

Στη μέθοδο αυτή οι τροχιές $\mathbf{y}_i(t)$ έχουν διακριτοποιηθεί στο χρόνο, οπότε ο πίνακας \mathbf{Y} αποτελείται από μεμονωμένα Στιγμιότυπα του συστήματος αντί για συνεχείς τροχιές, όπως στη γενική POD. Σημειώνεται πως ο όρος Στιγμιότυπο αναφέρεται στο διάνυσμα κατάστασης $\mathbf{x}(t_j) \in \mathbb{R}^N$ του συστήματος η χρονική στιγμή t_j . Συνεπώς, κάθε τροχιά είναι διακριτοποιημένη ως $\mathbf{Y}_i(t) = [\mathbf{x}(t_0) \mathbf{x}(t_1) \dots \mathbf{x}(t_{m_i-1})] \in \mathbb{R}^{N \times m_i}$, όπου m_i το πλήθος των χρονικών βημάτων της διακριτοποίησης και επακόλουθα το πλήθος των Στιγμιότυπων της τροχιάς $\mathbf{Y}_i(t)$. Αντιστοίχως, ο συνολικός πίνακας των δεδομένων παίρνει τη μορφή $\mathbf{Y}(t) = [\mathbf{Y}_1(t) \mathbf{Y}_2(t) \dots \mathbf{Y}_{N_{\text{traj}}}(t)] \in \mathbb{R}^{N \times m}$, όπου N_{traj} το πλήθος των τροχιών και m ο αριθμός όλων των Στιγμιότυπων του πίνακα, ο οποίος υπολογίζεται από την εξίσωση [29],[19],[15]:

$$m = \sum_{i=1}^{N_{\text{traj}}} m_i \quad (4.18)$$

Κάθε στήλη του πίνακα \mathbf{Y} αποτελεί μια τροχιά του συστήματος.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο πίνακας συσχέτισης γράφεται ως [15]:

$$\mathbf{K} = \mathbf{Y}\mathbf{Y}^T \in \mathbb{R}^{N \times N} \quad (4.19)$$

Στη συγκεκριμένη μέθοδο αντί για τον πίνακα \mathbf{K} χρησιμοποιείται ο πίνακας συσχέτισης \mathbf{K}' που ορίζεται ως [15]:

$$\mathbf{K}' = \mathbf{Y}^T \mathbf{Y} \in \mathbb{R}^{m \times m} \quad (4.20)$$

του οποίου οι ιδιοτιμές – όχι όμως και τα ιδιοδιανύσματα – ταυτίζονται με του \mathbf{K} . Η διάσταση του πίνακα \mathbf{K}' είναι $m \times m$, όπου κατά κανόνα $m \ll N$, οπότε ο χειρισμός του νέου πίνακα που ορίστηκε είναι πολύ ευκολότερος απ' ό,τι του \mathbf{K} . Αν τα ιδιοδιανύσματα του πίνακα \mathbf{K}' συμβολιστούν με \mathbf{v}_j , τότε η μετάβαση από τα \mathbf{v}_j στα \mathbf{u}_j γίνεται μέσω της παρακάτω σχέσης [29],[19]

$$\mathbf{u}_j = \frac{1}{\sqrt{\lambda_j}} \mathbf{Y} \mathbf{v}_j, \quad j = 1, \dots, m \quad (4.21)$$

Συνεπώς κατά αντιστοιχία μπορούν να γραφούν οι εξισώσεις της προσέγγισης κάθε Στιγμιότυπου και του αντίστοιχου συντελεστή ως εξής [29]:

$$\hat{\mathbf{x}}_i = \sum_{j=1}^d a_{ij} \mathbf{u}_j \quad (4.22)$$

με

$$a_{ij} = \mathbf{x}_i^T \mathbf{u}_j \quad (4.23)$$

Ο πίνακας που περιέχει τα d πρώτα ιδιοδιανύσματα, δηλαδή τα κύρια *POD* διανύσματα αποτελεί την ορθοκανονική *POD* βάση, έστω \mathbf{Z} , που μπορεί να γραφεί ως [29]:

$$\mathbf{Z} = [\mathbf{u}_1 \ \mathbf{u}_2 \ \dots \ \mathbf{u}_d] \in \mathbb{R}^{N \times d} \quad (4.24)$$

Επίσης, ορίζεται το διάνυσμα που περιέχει όλους τους συντελεστές του i Στιγμιότυπου [15]:

$$\boldsymbol{\alpha}_i = [a_{i1} \ a_{i2} \ \dots \ a_{id}] \in \mathbb{R}^d \quad (4.25)$$

οπότε πλέον οι σχέσεις (4.22) και (4.23) γράφονται σε μορφή πινάκων ως [28]:

$$\hat{\mathbf{x}}_i = \mathbf{Z} \boldsymbol{\alpha}_i \quad (4.26)$$

$$\alpha_i = Z^T x_i \quad (4.27)$$

Τέλος οι δύο τελευταίες εξισώσεις γενικεύονται για ολόκληρες επιβολές ή και για ολόκληρο τον πίνακα δεδομένων Y , όπου στην τελευταία περίπτωση παίρνουν τη μορφή [28]:

$$\hat{Y} = ZA \quad (4.28)$$

$$A = Z^T Y \quad (4.29)$$

όπου A ο συνολικός πίνακας των διανυσμάτων α_i

$$A = [\alpha_1 \ \alpha_2 \ \dots \ \alpha_m] \in \mathbb{R}^{d \times m} \quad (4.30)$$

4.3.3 Επιλογή διάστασης βάσης

Η επιλογή της διάστασης της βάσης, d , γίνεται με γνώμονα τους δύο παρακάτω στόχους [29], [19]:

- Η προσέγγιση πρέπει να είναι όσο το δυνατόν καλύτερη, δηλαδή το σφάλμα (ή αντίστοιχα η διαφορά τετραγώνων) να ελαχιστοποιείται.
- Η διάσταση να είναι όσο το δυνατό μικρότερη, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή μείωση των υπολογιστικών απαιτήσεων επίλυσης του μοντέλου.

Εύκολα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως οι δύο στόχοι που περιγράφηκαν παραπάνω είναι αντικρουόμενοι. Επομένως, ένα επιθυμητό αποτέλεσμα προκύπτει όταν επιτυγχάνεται μέρος του κάθε στόχου, ώστε τελικά να ικανοποιούνται τα επίπεδα ακρίβειας που έχουν τεθεί στο υπό μελέτη πρόβλημα. Σε επίπεδο υπολογισμών η επιλογή βασίζεται στις διατεταγμένες, κατά αύξουσα σειρά, ιδιοτιμές του πίνακα K (αντίστοιχα K'). Αξίζει να επισημανθεί πως οι ιδιοτιμές του πίνακα συσχέτισης ενός δυναμικού συστήματος αντιπροσωπεύουν χαρακτηριστικά του συστήματος αυτού, έτσι ώστε ιδιοτιμές με μεγάλες τιμές να αντιστοιχούν σε κύριες ιδιότητές του, ενώ ιδιοτιμές με μικρότερες τιμές εκφράζουν ορισμένες αποκλίσεις και ιδιαιτερότητες της δυναμικής συμπεριφοράς [29],[19].

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τη γενική μέθοδο POD, το ελάχιστο σφάλμα διαφοράς τετραγώνων ισούται με το άθροισμα των ιδιοτιμών που δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά την κατασκευή της βάσης. Συνεπώς, το άθροισμα των ιδιοτιμών που χρησιμοποιούνται φέρει την ποσότητα της πληροφορίας που διατηρείται στην POD βάση από το λεπτομερές μοντέλο. Έτσι, μπορεί να οριστεί το σχετικό πληροφοριακό περιεχόμενο της βάσης, $I(d)$, ως εξής [15]:

$$I(d) = \frac{\sum_{i=1}^d \lambda_j}{\sum_{i=1}^N \lambda_j} \quad (4.31)$$

όπου ο αριθμητής εκφράζει την πληροφορία που διατηρείται στη βάση, ενώ ο παρονομαστής το σύνολο της πληροφορίας του συνολικού πίνακα Y . Οι τιμές του $I(d)$ όπως προκύπτει κι από τη σχέση όπου ορίστηκε είναι θετικές και μικρότερες της μονάδας. Επιθυμητός στόχος επιλογής αποτελεί προφανώς η τιμή του σχετικού πληροφοριακού περιεχομένου να τείνει στη μονάδα, ωστόσο πρακτικά μια τιμή της τάξης του 0.95 συνήθως είναι εκείνη που τίθεται ως ικανοποιητική. Σημειώνεται πως κατά τον υπολογισμό του $I(d)$ η τιμή του αρχικά αυξάνεται απότομα καθώς οι πρώτες ιδιοτιμές έχουν μεγάλες τιμές, ενώ στη συνέχεια και καθώς προστίθενται ιδιοτιμές με μικρότερες τιμές, υφίσταται μικρότερη αύξηση [29].

4.3.4 Κανονικοποίηση δεδομένων

Σε περιπτώσεις όπου η κατάσταση του συστήματος αποτελείται από σύνολα διαφορετικών μεταξύ τους μεταβλητών, οι τιμές των οποίων ίσως διαφέρουν κατά μερικές τάξεις μεγέθους, την εφαρμογή της POD μεθόδου συνηθίζεται να προηγείται η *κανονικοποίηση* του πίνακα Y , έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ομοιομορφία εντός του πίνακα. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται και στην παρούσα εργασία, καθώς η κατάσταση του αντιδραστήρα αποτελείται από πεδία ταχυτήτων, πίεσης, θερμοκρασίας και κλασμάτων μάζας χημικών συστατικών οι τιμές των οποίων μπορεί να διαφέρουν ακόμη και 9 τάξεις μεγέθους [29].

Η μαθηματική διαδικασία που ακολουθείται κατά την κανονικοποίηση είναι η εξής [29]:

1. Υπολογισμός της μέσης τιμής κάθε γραμμής του Y , δηλαδή της μέσης τιμής της εκάστοτε μεταβλητής, στην εκάστοτε θέση, για όλα τα Στιγμιότυπα:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m (Y)_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.32)$$

2. Υπολογισμός της τυπικής απόκλισης κάθε γραμμής του πίνακα:

$$s_i = \left\{ \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m [(Y)_{ij} - \bar{x}_i]^2 \right\}^{0.5}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.33)$$

3. Αντικατάσταση στοιχείων του πίνακα αφαιρώντας τη μέση τιμή της γραμμής στην οποία ανήκει, από το στοιχείο, και διαιρώντας το προϊόν της αφαίρεσης με την αντίστοιχη τυπική απόκλιση. Ως μαθηματική σχέση, η παραπάνω διαδικασία περιγράφεται κάτωθι:

$$(Y_N)_{ij} = \begin{cases} \frac{(Y)_{ij} - \bar{x}_i}{s_i}, & s_i \neq 0 \\ 0, & s_i = 0 \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (4.34)$$

Όπου $(Y_N)_{ij}$ τα κανονικοποιημένα στοιχεία του πίνακα Y και Y_N ο πίνακας που φέρει τα κανονικοποιημένα στοιχεία.

Συνεπώς, ο προσδιορισμός της βάσης, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως, πραγματοποιείται ως προς τον πίνακα Y_N και όχι ως προς τον Y . Επομένως, το τελευταίο στάδιο για τη διαμόρφωση της βάσης είναι η «αποκανονικοποίησή» της έτσι ώστε να αντιστοιχεί στις καταστάσεις και τροχιές του πραγματικού συστήματος. Αυτό επιτυγχάνεται ακολουθώντας την αντίστροφη διαδικασία απ' αυτή που περιγράφηκε για την κανονικοποίηση.

4.3.5 Σφάλματα μεθόδου

Η αξιολόγηση της μεθόδου πραγματοποιείται με προσδιορισμό του σχετικού σφάλματος κάθε Στιγμιότυπου κατά τη δυναμική προσομοίωση του μοντέλου μειωμένης τάξης που προκύπτει από τη βάση που έχει προσδιοριστεί. Υπενθυμίζεται ότι αν και η POD είναι ικανή να προσδιορίζει μόνο τη βάση και όχι συντελεστές για άγνωστες καταστάσεις/τροχιές, υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού των συντελεστών για γνωστή τροχιά. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει ο υπολογισμός των σφαλμάτων που συνοδεύουν την προσδιορισμένη βάση.

Όταν ο αντιδραστήρας βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση ($t \rightarrow \infty$), τότε το σχετικό σφάλμα της προσέγγισης υπολογίζεται ως [28]:

$$\mathbf{Error}(x(t)) = \frac{\|\hat{x}(t) - x(t)\|}{\|x(t)\|} \quad (4.35)$$

Σε περίπτωση υπολογισμού δυναμικής απόκρισης, δηλαδή ολόκληρης τροχιάς, τότε παρακολουθείται η χρονική εξέλιξη του σχετικού σφάλματος συναρτήσει του χρόνου. Η τιμή σφάλματος υπολογίζεται από τη σχέση (4.35), ωστόσο οι τιμές $x(t)$ και $\hat{x}(t)$ αντιστοιχούν σε Στιγμιότυπα και τις προσεγγίσεις τους αντίστοιχα. Συνηθίζεται να υπολογίζονται ακόμη το μέσο τετραγωνικό και το μέγιστο σχετικό σφάλμα, από τις σχέσεις:

$$AVG Error = \left\{ \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \mathbf{Error}[x(t_j)] \right\}^{0.5}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.36)$$

$$MAX Error = \max\{\mathbf{Error}[x(t_j)]\}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.37)$$

αντίστοιχα, με σκοπό την ολοκληρωμένη στατιστική μελέτη της ακρίβειας της μεθόδου.

5 Μείωση τάξης μοντέλου: Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (ΤΝΔ)

5.1 Εισαγωγή

Στην ενότητα 4.3 παρουσιάστηκε η διαδικασία κατασκευής βάσης, της οποίας τα διανύσματα θα χρησιμοποιηθούν για την προσέγγιση των διανυσμάτων κατάστασης του δυναμικού συστήματος. Υπενθυμίζεται πως τα διανύσματα βάσης φέρουν τη χωρική εξάρτηση οπότε για τον υπολογισμό της προσέγγισης της μεταβλητής κατάστασης, σύμφωνα με την εξίσωση (4.7), απαιτείται να υπολογιστούν οι σταθερές που θα φέρουν την πληροφορία σχετικά με τη χρονική εξάρτηση.

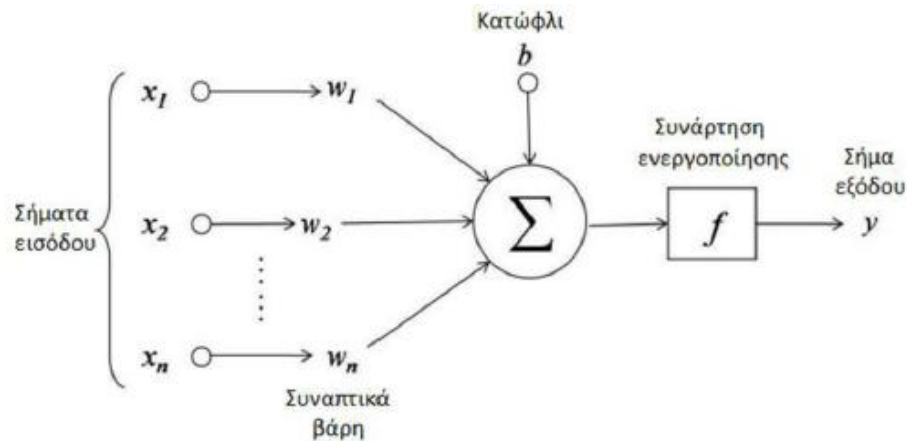
Οι συντελεστές αυτοί μπορούν να υπολογισθούν μέσω προβολής Galerkin των βασικών εξισώσεων του λεπτομερούς μοντέλου στην POD βάση που κατασκευάζεται. Ωστόσο, για την εφαρμογή της μεθόδου Galerkin απαιτείται η γνώση των εξισώσεων αυτών, γεγονός που δυσχεραίνει την όλη διαδικασία σε περιπτώσεις όπου αυτές είναι πολύπλοκες ή ακόμη και άγνωστες. Μια εναλλακτική προσέγγιση για τον προσδιορισμό των σταθερών αποτελεί η μέθοδος των ΤΝΔ, όπου απαιτείται αποκλειστικά η γνώση δεδομένων εισόδου – εξόδου. Η συγκεκριμένη μέθοδος ανήκει στον επιστημονικό τομέα της *Μηχανικής Μάθησης* όπου βασική αρχή αποτελεί η εκπαίδευση των συστημάτων μέσω της τροφοδότησης με διαθέσιμα δεδομένα [19].

5.2 Τεχνητός νευρώνας

Το πρότυπο του τεχνητού νευρώνα αποτελεί μια εξιδανίκευση των βιολογικών νευρώνων, που διαθέτουν οι ανώτερες μορφές ζωής. Το εξειδικευμένο αυτό κύτταρο που είναι υπεύθυνο για την επεξεργασία και τη μεταφορά της πληροφορίας, αποτελεί μέρος ενός ολόκληρου δικτύου που είναι υπεύθυνο, μεταξύ άλλων, για την ανάπτυξη ικανοτήτων, μεταφέροντας και επεξεργάζοντας πληροφορίες και ερεθίσματα από το εξωτερικό περιβάλλον. Κατά αντιστοιχία, ο τεχνητός νευρώνας τροφοδοτείται με δεδομένα και ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία αυτών μπορεί να αναπαράγει την πληροφορία που φέρουν και να προβλέψει νέες καταστάσεις [29].

5.2.1 Αρχή λειτουργίας – Μαθηματική μοντελοποίηση

Κρίσιμο ρόλο στην αποτελεσματικότητα και αποδοτική λειτουργία ενός ANN παίζουν τόσο οι μεμονωμένες μονάδες, όσο και η δομή οργάνωσής τους. Αρχικά, γίνεται αναφορά στις πρώτες, δηλαδή στους τεχνητούς νευρώνες ενός ANN, όπου στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται σχηματικά η αρχή λειτουργίας τους [29],[13].



Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση τεχνητού νευρώνα

Εντός ενός τεχνητού νευρώνα μπορούν να διακριθούν τα εξής στάδια [29],[13]:

- Οι μεταβλητές εισόδου, έστω x_i , που κατ' αντιστοιχία με το εισερχόμενο σήμα των βιολογικών νευρώνων, εισέρχονται στο νευρώνα.
- Κάθε μεταβλητή εισόδου πολλαπλασιάζεται με τον αντίστοιχο συντελεστή, ο οποίος ονομάζεται *συναπτικό βάρος* της μεταβλητής, έστω w_i .
- Οι τιμές που προκύπτουν εισάγονται σε ένα τελεστή αθροίσματος, συμπεριλαμβανομένου ενός επιπλέον σταθερού όρου, που αποκαλείται *μέτρο αμεροληψίας*, έστω b , του νευρώνα. Το μέτρο αμεροληψίας αντιστοιχεί σε αυτό που ονομάζεται *κατώφλι* στο πρότυπο του βιολογικού νευρώνα και καθορίζει αν θα ενεργοποιηθεί ή όχι ο νευρώνας. Η παραπάνω πράξη μπορεί να γραφεί σε μαθηματική μορφή ως:

$$net = \sum_{i=1}^n w_i x_i + b \quad (5.1)$$

όπου net το αποτέλεσμα του τελεστή.

- Η μεταβλητή *net* εισάγεται στη *συνάρτηση ενεργοποίησης*, η οποία είναι επίσης γνωστή με την ονομασία *συνάρτηση μεταφοράς*. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η *μεταβλητή εξόδου* του νευρώνα.

Σύμφωνα με τους συμβολισμούς που υιοθετήθηκαν παραπάνω, η διαδικασία που περιγράφηκε στα τέσσερα βήματα μπορεί να συνοψιστεί σε μια γενική μαθηματική σχέση [15]:

$$y = f\left(\sum_{i=1}^n w_i x_i + b\right) \quad (5.2)$$

Η σχέση (5.2) αποτελεί το γενικό μαθηματικό μοντέλο ενός τεχνητού νευρώνα.

Οι ποσότητες που αντιστοιχούν στις μεταβλητές εισόδου και τα συναπτικά βάρη των μεταβλητών, μπορούν να εκφραστούν σε μορφή διανυσμάτων, ως εξής [28]:

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

και

$$\mathbf{w} = \begin{bmatrix} w_0 \\ w_1 \\ \vdots \\ w_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b \\ w_1 \\ \vdots \\ w_n \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

όπου πλέον \mathbf{x} και \mathbf{w} είναι τα διανύσματα εισόδου και συναπτικών βαρών, αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη τους νέους όρους η εξίσωση (5.2) μετασχηματίζεται στη διανυσματική μορφή [28]:

$$y(t) = f(\mathbf{w}^T \mathbf{x}) \quad (5.5)$$

Οι σημαντικότερες παράμετροι ενός νευρώνα είναι τα συναπτικά βάρη, καθώς αυτά καθορίζουν το μέγεθος της βαρύτητας που δίνεται σε κάθε μεταβλητή εισόδου. Οι τιμές του διανύσματος \mathbf{w} περιέχουν την πληροφορία του δικτύου, όπως αυτή έχει προκύψει από την εκπαίδευσή του [13].

5.2.2 Συνάρτηση ενεργοποίησης

Η συνάρτηση ενεργοποίησης είναι μια γενικά μη γραμμική συνάρτηση, μέσω της οποίας παράγεται η μεταβλητή εξόδου, λαμβάνοντας το άθροισμα των σταθμισμένων μεταβλητών εισόδου. Ουσιαστικά μέσω της συνάρτησης αυτής το άθροισμα, *net* που ορίστηκε νωρίτερα μετατρέπεται στη σωστή μεταβλητή εξόδου $y(t)$. Συγκεκριμένα, όταν το σήμα είναι μεγαλύτερο από το κατώφλι ο νευρώνας ενεργοποιείται, ενώ στην αντίθετη περίπτωση παραμένει αδρανής. Η διαδικασία αυτή μπορεί να μοντελοποιηθεί με επιτυχία από τη *βηματική συνάρτηση* [29]:

$$f(u) = \begin{cases} 0, & u < 0 \\ 1, & u \geq 0 \end{cases} \quad (5.6)$$

όπου u το σήμα που εισέρχεται στο νευρώνα.

Λαμβάνοντας υπόψη πως το σήμα u στην περίπτωση των ANN αντιστοιχεί στη μεταβλητή *net*, τότε μπορεί να σημειωθεί πως ένας τεχνητός νευρώνας ενεργοποιείται όταν το άθροισμα των σταθμισμένων μεταβλητών εισόδου είναι μεγαλύτερο του μέτρου αμεροληψίας.

Η βηματική συνάρτηση δε χρησιμοποιείται συχνά στα ANN, κυρίως λόγω του περιορισμού πως οι τιμές εξόδου μπορούν να λάβουν μονάχα τις τιμές 0 και 1. Νευρώνες που λειτουργούν βάση της βηματικής συνάρτησης καλούνται *αντίληπτρα* και χρησιμεύουν αποκλειστικά στη γραμμική ταξινόμηση δεδομένων. Προκειμένου να γίνουν εργασίες πολυπλοκότερες της γραμμικής ταξινόμησης δημιουργήθηκε η ανάγκη χρήσης διαφορετικών συναρτήσεων μεταφοράς. Μία άλλη συνάρτηση, που πλεονεκτεί σημαντικά έναντι της βηματικής, είναι η *γραμμική* [29]

$$f(u) = u \quad (5.7)$$

Όπως γίνεται σαφές η παραπάνω συνάρτηση μπορεί να δώσει μεταβλητές εξόδου με οποιαδήποτε τιμή. Ωστόσο, λόγω της γραμμικής εξάρτησης η τιμή αυτή θα πρέπει να συνδέεται γραμμικά με τη μεταβλητή εισόδου. Οι νευρώνες που χρησιμοποιούν τη συγκεκριμένη μορφή ονομάζονται *γραμμικά φίλτρα* [29].

Τέλος, παρουσιάζονται οι σιγμοειδείς συναρτήσεις ενεργοποίησης, οι οποίες αποτελούν τη συνηθέστερη κατηγορία που επιλέγεται σε ANN. Πρόκειται για μη γραμμικές, παραγωγίσιμες συναρτήσεις, οι οποίες, θεωρητικά τουλάχιστον, μπορούν να προσεγγίσουν οποιαδήποτε σχέση ανεξαρτήτως της πολυπλοκότητας αυτής.

Συνήθως χρησιμοποιούνται η λογαριθμική – σιγμοειδής συνάρτηση [29]

$$f(u) = \frac{1}{1 + e^{-u}} \quad (5.8)$$

και εφαπτομενική – σιγμοειδής συνάρτηση [28]

$$f(u) = \tanh(u) = \frac{e^u - e^{-u}}{e^u + e^{-u}} \quad (5.9)$$

Σημειώνεται πως στην περίπτωση της εφαπτομενικής – σιγμοειδούς συνάρτησης, στην πράξη πολλές φορές χρησιμοποιείται μια διαφοροποιημένη συνάρτηση που φέρει τη μορφή [29]:

$$f(u) = \frac{2}{1 + e^{-2u}} - 1 \quad (5.10)$$

Η συγκεκριμένη συνάρτηση προτιμάται διότι είναι ικανή να παράξει σχεδόν ίδια αποτελέσματα με την εφαπτομενική – σιγμοειδή, για δεδομένη είσοδο, ενώ ταυτόχρονα διευκολύνει σημαντικά την προσομοίωση των ANN. Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας επιλέγεται το λογισμικό Matlab για την εκπαίδευση των ANN, που χρησιμοποιεί για το σκοπό αυτό την τελευταία συνάρτηση που περιγράφηκε [29].

5.3 Αρχιτεκτονική ΤΝΔ

5.3.1 Βασική δομή

Οι τεχνητοί νευρώνες οργανώνονται παράλληλα σε πολλές διατάξεις, κάθε μία από της οποίες αποτελεί ένα επίπεδο του δικτύου. Η παράλληλη διαμόρφωση επιτρέπει την ταυτόχρονη επεξεργασία των ίδιων δεδομένων από πολλούς διαφορετικούς νευρώνες, οι οποίοι εξάγουν διαφορετικό αποτέλεσμα. Ένα ANN αποτελείται από πολλά επίπεδα, συνδεδεμένα σε σειρά μεταξύ τους, ενώ η διασύνδεση πραγματοποιείται μέσω των συναπτικών βαρών που αναλύθηκαν παραπάνω. Η διάταξη αυτή συνεπάγεται ότι το διάνυσμα εξόδου κάθε επιπέδου αποτελεί είσοδο του επόμενου [29],[13].

Οι τρεις διαφορετικοί τύποι επιπέδων που συναντώνται σε κάθε ANN είναι οι εξής [29]:

- **Επίπεδο εισόδου:** Πρόκειται για το πρώτο επίπεδο κάθε ANN, όπου γίνεται η τροφοδότηση των μεταβλητών εισόδου στο δίκτυο. Στο επίπεδο αυτό δε γίνονται υπολογισμοί, ενώ κάθε μονάδα του επιπέδου ονομάζεται *κόμβος εισόδου* και αντιστοιχεί σε μια μεταβλητή εισόδου. Η διάσταση του επιπέδου αυτού, δηλαδή το πλήθος των κόμβων που περιέχει, είναι πάντα ίσο με τη διάσταση του διανύσματος εισόδου.
- **Κρυφά επίπεδα:** Είναι τα επίπεδα που είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους πλήρως μέσω των συναπτικών βαρών και η έξοδος του ενός αποτελεί είσοδο του επόμενου. Το πρώτο εκ των κρυφών επιπέδων δέχεται ως είσοδο τις μεταβλητές εισόδου. Στη συνέχεια και όπως περιγράφηκε, κάθε επόμενος νευρώνας θα λάβει το αντίστοιχο διάνυσμα στην είσοδο και με τη συνάρτηση ενεργοποίησης που φέρει θα πραγματοποιηθούν υπολογισμοί, οπότε θα προκύψει το «ενδιάμεσο» διάνυσμα – ή μεταβλητή – εξόδου. Σημειώνεται πως όλοι οι νευρώνες φέρουν την ίδια συνάρτηση ενεργοποίησης. Οι μεταβλητές εξόδου του τελευταίου κρυφού επιπέδου οδηγούνται στο τελευταίο επίπεδο του δικτύου. Το πλήθος, αλλά και η διάσταση των κρυφών επιπέδων αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους σχεδιασμού του δικτύου, καθώς επηρεάζουν άμεσα το «βάθος», την πολυπλοκότητα και την ευελιξία του δικτύου, άρα την αποτελεσματικότητα και αποδοτικότητά του. Στις συνήθεις εφαρμογές πρακτικά χρησιμοποιείται μόλις ένα κρυφό επίπεδο, ενώ αύξηση του αριθμού τους οδηγεί στα ονομαζόμενα *deep networks*, που δε μελετώνται στην παρούσα εργασία.
- **Επίπεδο εξόδου:** Αποτελεί το τελευταίο επίπεδο του δικτύου. Δέχεται ως μεταβλητές εισόδου τις μεταβλητές εξόδου του τελευταίου κρυφού επιπέδου, όπως σημειώθηκε παραπάνω, δηλαδή το αποτέλεσμα της συνολικής υπολογιστικής διαδικασίας. Οι νευρώνες στο επίπεδο εξόδου φέρουν όλοι την ίδια συνάρτηση ενεργοποίησης, η οποία ωστόσο συνήθως διαφέρει από εκείνη που φέρουν οι νευρώνες των κρυφών επιπέδων. Η διάσταση του επιπέδου εξόδου ταυτίζεται πάντα με τη διάσταση του διανύσματος εξόδου.

5.3.2 Κύριες αρχιτεκτονικές

Ανά τα χρόνια, έχει αναπτυχθεί ένα μεγάλο πλήθος διαφορετικών αρχιτεκτονικών ANN, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν με πολλά διαφορετικά κριτήρια. Ένα πρώτο κριτήριο που συχνά χρησιμοποιείται, αφορά τη γενική λογική εκπαίδευσης του δικτύου, με βάση την οποία τα ANN διακρίνονται στις εξής κατηγορίες: i) Επιβλεπόμενης μάθησης, ii) Μη-Επιβλεπόμενης μάθησης και iii) Υβριδικής Μάθησης. Στην πρώτη περίπτωση, το δίκτυο τροφοδοτείται με ζεύγη διανυσμάτων εισόδου – εξόδου και μέσω κάποιας μεθόδου βελτιστοποίησης τα συναπτικά βάρη ανανεώνονται επαναληπτικά έως ότου το δίκτυο να μπορεί να προσδιορίζει μόνο του τη σωστή έξοδο, έχοντας γνώση μόνο της εισόδου. Σε αυτή τη γενική κατηγορία ανήκουν, μεταξύ άλλων, τα δίκτυα πρόσθιας τροφοδότησης, τα δίκτυα ανατροφοδότησης και τα δίκτυα ακτινικής βάσης. Στην περίπτωση (ii), τα δίκτυα τροφοδοτούνται μόνο με διανύσματα εισόδου, των οποίων αναλύουν τη βασική δομή αναζητώντας μοτίβα, τα οποία εν τέλει κατηγοριοποιούν. Στην τρίτη περίπτωση γίνεται συνδυασμός και των δύο προηγούμενων λογικών [29],[13].

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας θα αναλυθούν αποκλειστικά δίκτυα επιβλεπόμενης μάθησης και για την ακρίβεια δίκτυα πρόσθιας τροφοδότησης και ανατροφοδότησης, τα οποία εκπαιδεύονται με βάση τη γενική μέθοδο της *Οπισθοδιάδοσης (Backpropagation)*.

Το πιο απλό δίκτυο οπισθοδιάδοσης είναι το δίκτυο πρόσθιας τροφοδότησης ή *Feed Forward Neural Network (FFNN)*, το οποίο αποτελείται από το επίπεδο εισόδου, ένα ή και περισσότερα κρυφά επίπεδα με σιγμοειδή συνάρτηση ενεργοποίησης και τέλος από το επίπεδο εξόδου, το οποίο έχει γραμμική συνάρτηση ενεργοποίησης. Τα δίκτυα αυτής της αρχιτεκτονικής δεν περιέχουν βρόγχους, οπότε η πληροφορία «ταξιδεύει» αποκλειστικά από την είσοδο προς την έξοδο. Το γεγονός αυτό καθιστά, κατά τη γενικότητα, στατικά δίκτυα, δηλαδή για δεδομένο διάνυσμα εισόδου παράγουν μονοσήμαντα συγκεκριμένο διάνυσμα εξόδου, το οποίο δεν εξαρτάται από προηγούμενες εισόδους, εξόδους ή καταστάσεις του δικτύου. Συνεπώς, τα δίκτυα αυτά θεωρούνται δίκτυα χωρίς μνήμη. Ωστόσο, αναφέρεται ότι είναι δυνατή ή έμμεση δυναμική λειτουργία FFNN δικτύων, το οποίο όμως σπάνια προτιμάται [29],[13].

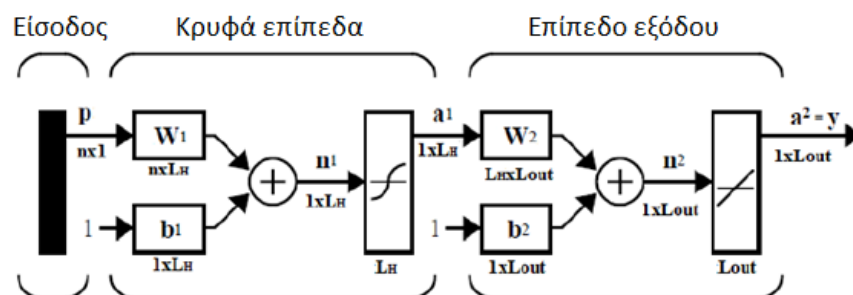
Η δεύτερη αρχιτεκτονική δικτύων οπισθοδιάδοσης είναι αυτή των αναδρομικών δικτύων ή δικτύων ανατροφοδότησης (*Feed Back Neural Networks – FBNN*). Τα δίκτυα αποτελούνται από επίπεδα ίδιας μορφής με τα FFNN, όμως η πληροφορία ταξιδεύει και προς τις δύο κατευθύνσεις λόγω της ύπαρξης βρόγχων ανατροφοδότησης εντός του δικτύου. Οι βρόγχοι αυτοί τροφοδοτούν την έξοδο ενός επιπέδου προς προηγούμενα επίπεδα, ενώ δεν υπάρχει περιορισμός σχετικά με το είδος των συνδεδεμένων επιπέδων. Δηλαδή, μπορεί να

σηματιστούν βρόγχοι μεταξύ επιπέδου εξόδου και κρυφών επιπέδων, επιπέδου εξόδου και επιπέδου εισόδου, κρυφού επιπέδου με προηγούμενα κρυφά επίπεδα και κρυφού επιπέδου με επίπεδο εισόδου. Αν και τα FBNN έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν στατικά, συνήθως αξιοποιούνται ως δυναμικά συστήματα. Σε κάθε χρονικό βήμα, μαζί με το νέο διάνυσμα εισόδου εισέρχονται και διανύσματα εξόδου ή ενδιάμεσα διανύσματα, τα οποία αλλοιώνουν τη μονοσήμαντη σχέση εισόδου – εξόδου που παρατηρείται στα FFNN και κατά συνέπεια η έξοδος δεν εξαρτάται μόνο από την εκάστοτε είσοδο, αλλά και από αυτά. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ότι, σε αντίθεση με τα FFNN, τα δίκτυα αυτά εμφανίζουν μνήμη. Βέβαια, κατά τη δυναμική λειτουργία FBNN συνήθως δεν τροφοδοτούνται ανεξάρτητα διανύσματα εισόδου, αλλά συγκεκριμένη χρονική ακολουθία αυτών, οπότε αντίστοιχα παράγεται μια ακολουθία διανυσμάτων εξόδου. Τέλος, επισημαίνεται ότι το «βάθος» της μνήμης αυτών των δυναμικών δικτύων ορίζεται ως καθυστέρηση της εξόδου και εισόδου, αντίστοιχα. Η πρώτη καθορίζει πόσα παρελθοντικά διανύσματα εξόδου θα λαμβάνονται υπόψη για τον υπολογισμό του παρόντος διανύσματος εξόδου, ενώ η δεύτερη αντίστοιχα για τον υπολογισμό του παρόντος διανύσματος εισόδου [29],[13].

5.3.3 Δίκτυο πρόσθιας τροφοδότησης τριών επιπέδων

Η συγκεκριμένη διαμόρφωση όπου συναντώνται τρία επίπεδα δικτύου (εισόδου, κρυφό, εξόδου) αποτελεί την πιο διαδεδομένη μορφή ANN, που συνδυάζει απλότητα και μεγάλη υπολογιστική ισχύ. Μάλιστα, έχει αποδειχθεί θεωρητικά, πως όσο πολύπλοκη και να είναι η σχέση μεταξύ εισόδου και εξόδου, ένα δίκτυο οπισθοδιάδοσης, πρόσθιας τροφοδότησης, τριών επιπέδων, είναι ικανό να την προσεγγίσει. Στην πράξη, βέβαια, σε ορισμένες περιπτώσεις η μικρή αποδοτικότητά του ίσως το καθιστά πρακτικά αδύνατο [29].

Ένα δίκτυο της αρχιτεκτονικής που περιγράφηκε παραπάνω απεικονίζεται σε διανυσματική μορφή στην Εικόνα 11. Το διάνυσμα εισόδου αποτελείται από n στοιχεία, το κρυφό επίπεδο από L_h νευρώνες με σιγμοειδή συνάρτηση ενεργοποίησης και το επίπεδο εξόδου από L_{out} νευρώνες με γραμμική συνάρτηση ενεργοποίησης [29].



Εικόνα 11. Τυπικό σύστημα πρόσθιας τροφοδότησης τριών επιπέδων

Η μαθηματική μοντελοποίηση του δικτύου που περιγράφηκε πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Για το πρώτο, που αντιστοιχεί στο κρυφό επίπεδο, η εξίσωση που περιγράφει τη λειτουργία ενός τυχαίου νευρώνα, έστω k , είναι η ακόλουθη:

$$a_k^1 = f_{\text{sigm}} \left(\sum_{i=1}^k w_{k,i}^1 p_i + b_k^1 \right), \quad k = 1, \dots, L_h \quad (5.11)$$

όπου a_k η μεταβλητή εξόδου του νευρώνα, f_{sigm} η σιγμοειδής συνάρτηση, $w_{k,i}$ το συναπτικό βάρος του νευρώνα για τη μεταβλητή εισόδου p_i και b_k το μέτρο αμεροληψίας του νευρώνα, ενώ ο δείκτης 1 αναφέρεται στο κρυφό επίπεδο.

Αντιστοίχως για τον ίδιο νευρώνα στο επίπεδο εξόδου θα ισχύει η εξής σχέση [28]:

$$y_k = a_k^2 = f_{\text{line}} \left(\sum_{i=1}^{L_h} w_{k,i}^2 a_i + b_k^2 \right), \quad k = 1, \dots, L_{\text{out}} \quad (5.12)$$

όπου f_{line} η γραμμική συνάρτηση.

Οι εξισώσεις (5.11) - (5.12) μπορούν να σχηματιστούν σε μορφές πινάκων κατά αντιστοιχία με τις διανυσματικές μορφές της εξίσωσης ενός νευρώνα. Αν οριστούν οι πίνακες συναπτικών βαρών για το κρυφό επίπεδο, έστω \mathbf{W}^1 , ως [28]

$$\mathbf{W}^1 = \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & \dots & b_{L_h} \\ w_{1,1} & w_{1,2} & \dots & w_{1,L_h} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ w_{n,1} & w_{n,2} & \dots & w_{n,L_h} \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

και των συναπτικών βαρών για το επίπεδο εξόδου, \mathbf{W}^2 , ως

$$\mathbf{W}^2 = \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & \dots & b_{L_{\text{out}}} \\ w_{1,1} & w_{1,2} & \dots & w_{1,L_{\text{out}}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ w_{L_h,1} & w_{L_h,2} & \dots & w_{L_h,L_{\text{out}}} \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

Αν οι όροι \mathbf{W}^1 και \mathbf{W}^2 που ορίστηκαν εισαχθούν στις εξισώσεις (5.11) - (5.12), τότε οι τελευταίες μετασχηματίζονται ως εξής [29]:

$$\mathbf{a}^1 = f_{\text{sigm}}[(\mathbf{W}^1)^T \mathbf{p}] \quad (5.15)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{a}^2 = f_{\text{line}}[(\mathbf{W}^2)^T \mathbf{a}^1] \quad (5.16)$$

ενώ ο συνδυασμός των δύο τελευταίων εξισώσεων οδηγεί στην εξίσωση που περιγράφει το συνολικό δίκτυο

$$\mathbf{y} = f_{\text{line}}\{(\mathbf{W}^2)^T f_{\text{sigm}}[(\mathbf{W}^1)^T \mathbf{p}]\} \quad (5.17)$$

5.4 Εκπαίδευση ΤΝΔ

5.4.1 Γενικά στοιχεία

Όπως έχει ήδη επισημανθεί η σημασία των συναπτικών βαρών σε ένα ΤΝΔ είναι μεγάλη, καθώς αποτελούν το σύνδεσμο μεταξύ των επιπέδων του, καθορίζοντας ολόκληρη τη λειτουργία τους. Οι αρχικές τιμές των συναπτικών βαρών είναι τυχαίες και κατά κανόνα ο καθορισμός της τελικής τιμής τους γίνεται μέσω επαναληπτικών μεθόδων βελτιστοποίησης. Όπως γίνεται σαφές, κατά την εκπαίδευση ενός ΤΝΔ μέσω της τακτικής *Επιβλεπόμενης Μάθησης*, δηλαδή την τροφοδοτήσή του με διανύσματα κατάστασης εισόδου – εξόδου, θα πρέπει να γίνει προσεκτική επιλογή τόσο ως προς την ποσότητα των δεδομένων, όσο και ως προς το είδος της πληροφορίας που περιέχουν. Συγκεκριμένα, η οποιαδήποτε επιλογή δεδομένων θα πρέπει να καλύπτει όλο το εύρος των μελετώμενων παραμέτρων και το πλήθος και το είδος των δεδομένων, ώστε να μην προκληθεί το φαινόμενο της *υπερπροσαρμογής* του δικτύου. Το φαινόμενο αυτό σημειώνεται όταν ένα ΤΝΔ μπορεί να είναι ικανό να αναπαράγει καταστάσεις εξόδου αν στην είσοδο τροφοδοτηθεί με δεδομένα εντός του εύρους όπου έχει γίνει η μελέτη, αλλά δεν είναι ικανό να πετύχει ικανοποιητικά αποτελέσματα εκτός του εύρους αυτού [13].

5.4.2 Αλγόριθμοι εκπαίδευσης: Οπισθοδιάδοση

Οι αλγόριθμοι οπισθοδιάδοσης είναι ιδιαίτερα διαδεδομένοι για την επιβλεπόμενη μάθηση ενός ΤΝΔ. Η ονομασία προέρχεται από το γεγονός πως στο επίπεδο εξόδου υπολογίζεται το σφάλμα ανάμεσα στην προσεγγιστική και την πραγματική κατάσταση και στη συνέχεια, βάσει αυτής της πληροφορίας, ενημερώνονται οι τιμές συναπτικών βαρών του δικτύου. Επομένως, η πληροφορία διαδίδεται «προς τα πίσω» και προς την ίδια κατεύθυνση λαμβάνει χώρα η διαδικασία [29].

Στο συγκεκριμένο αλγόριθμο επιχειρείται η ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης που ισούται με το άθροισμα των τετραγωνικών σφαλμάτων του δικτύου. Για το σκοπό αυτό επιχειρείται η μείωση της τιμής της παραγώγου για την αντικειμενική συνάρτηση. Μια μαθηματική μορφή που μπορεί να περιγράψει την επαναληπτική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στον αλγόριθμο είναι η ακόλουθη [21]:

$$\mathbf{W}_{k+1} = \mathbf{W}_k - a_k \cdot \mathbf{g}_k \quad (5.18)$$

όπου \mathbf{W}_{k+1} και \mathbf{W}_k οι πίνακες των συναπτικών βαρών του δικτύου στην $k + 1$ και k επανάληψη, αντίστοιχα, \mathbf{g}_k η παράγωγος της αντικειμενικής συνάρτησης στην k επανάληψη και a_k ο ρυθμός εκμάθησης στην k επανάληψη.

Το πλεονέκτημα του συγκεκριμένου αλγορίθμου είναι πως όταν εφαρμόζεται σε δίκτυα σιγμοειδών συναρτήσεων ενεργοποίησης μπορεί να οδηγήσει στην προσέγγιση οποιασδήποτε σχέσης εισόδου – εξόδου [29].

Οι αλγόριθμοι αυτοί διακρίνονται στους i) *Ευρετικούς αλγορίθμους*, ii) *Αλγορίθμους αριθμητικής βελτιστοποίησης*. Ο αλγόριθμος που θα παρουσιαστεί στη συνέχεια ανήκει στη δεύτερη κατηγορία και ειδικότερα σε αυτούς που βασίζονται στη *μέθοδο του Newton* [29].

Σύμφωνα με τη μέθοδο του Newton, τα συναπτικά βάρη μπορούν να υπολογιστούν με βάση την εξής σχέση για κάθε επανάληψη [21]:

$$\mathbf{W}_{k+1} = \mathbf{W}_k - \mathbf{H}_k^{-1} \cdot \mathbf{g}_k \quad (5.19)$$

όπου \mathbf{H}_k η Εσσιανή μήτρα.

Παρόλο που με χρήση της μορφής (5.19) επιταχύνεται σημαντικά η εκπαίδευση του ΤΝΔ η μέθοδος αυτή μειονεκτεί ως προς τον υπολογισμό της Εσσιανής μήτρας, ο οποίος είναι υπολογιστικά δαπανηρός και πολύπλοκος. Για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου μειονεκτήματος προτείνεται ένας τροποποιημένος αλγόριθμος που χρησιμοποιεί την Ιακωβιανή μήτρα αντί της Εσσιανής (*αλγόριθμος Levenberg – Marquardt*).

Για την αντικειμενική συνάρτηση που μελετάται ισχύουν προσεγγιστικές σχέσεις για την Εσσιανή μήτρα και την παράγωγο της αντικειμενικής συνάρτησης που περιγράφονται από τις ακόλουθες σχέσεις [21]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{J}^T \mathbf{J} \quad (5.20)$$

$$\mathbf{g} = \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (5.21)$$

Όπου \mathbf{e} το διάνυσμα των σφαλμάτων του δικτύου και \mathbf{J} η Ιακωβιανή μήτρα. Αξιοποιώντας τις σχέσεις (5.20) και (5.21) η (5.19) λαμβάνει τη μορφή:

$$\mathbf{W}_{k+1} = \mathbf{W}_k - (\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \mu \mathbf{I})^{-1} \cdot \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (5.22)$$

όπου ο συντελεστής μ αντιστοιχεί στο μέτρο της μείωσης της αντικειμενικής συνάρτησης και \mathbf{I} ο μοναδιαίος πίνακας.

5.5 Δυναμικά ΤΝΔ: Δίκτυο NARX

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα ΤΝΔ διακρίνονται σε στατικά και δυναμικά, με τα πρώτα να είναι κατά κύριο λόγο πρόσθια τροφοδότησης, ενώ τα δεύτερα κατά κανόνα να διαθέτουν τουλάχιστον μία ανατροφοδότηση. Τα δυναμικά δίκτυα είναι γενικά πιο ισχυρά από τα στατικά, καθώς είναι ικανά να προσεγγίζουν χρονικά μεταβαλλόμενα πρότυπα. Χάρη σε αυτή τη δυνατότητα, τα δυναμικά δίκτυα επιλέγονται για την πρόβλεψη τιμών εξόδου, για δεδομένη είσοδο, τη ρύθμιση και τη μαθηματική μοντελοποίηση μη γραμμικών δυναμικών συστημάτων [29],[23].

Όπως γίνεται σαφές η εκπαίδευση των δυναμικών συστημάτων είναι υπολογιστικά επίπονη, καθώς η πληροφορία διαδίδεται προς τα πίσω, ενώ παράλληλα κάθε μεταβλητή εξαρτάται από το χρόνο. Ταυτόχρονα, σε κάθε βήμα της εκπαίδευσης, εφόσον το διάνυσμα κατάστασης στην έξοδο ανατροφοδοτείται ως είσοδος στο δίκτυο, είναι σαφές πως

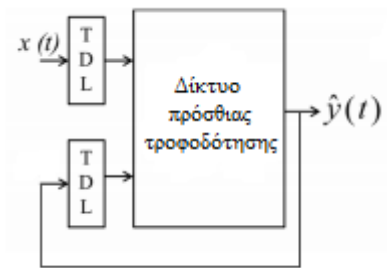
σημειώνεται εξάρτηση ορισμένων από τα δεδομένα εισόδου, από τους υπολογισμούς που λαμβάνουν χώρα στο δίκτυο και δη τα συναπτικά βάρη. Αντίστοιχα με την οπισθοδιάδοση μπορεί να οριστεί η *δυναμική οπισθοδιάδοση* όπου λαμβάνονται υπόψη οι παράγοντες που επηρεάζουν τη εκπαίδευση ενός δυναμικού δικτύου.

Ένα πολύ ισχυρό δυναμικό αναδρομικό δίκτυο είναι το NARX, το οποίο έχει πάρει το όνομά του από το ομώνυμο στατιστικό μοντέλο «Nonlinear autoregressive with external input» και περιγράφεται από την εξίσωση [15]:

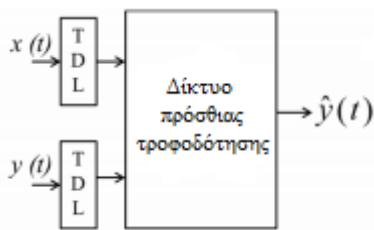
$$y(t_k) = f \left[x(t_{k-n_x}), \dots, x(t_{k-1}), x(t_k), y(t_{k-n_y}), \dots, y(t_{k-1}) \right] \quad (5.23)$$

όπου t_k η χρονική στιγμή που υπολογίζεται η έξοδος, f η – εν γένει – μη γραμμική συνάρτηση μέσω της οποίας προσδιορίζεται η έξοδος ενώ n_x και n_y οι καθυστερήσεις της εισόδου και της εξόδου, αντίστοιχα, που καθορίζουν τον αριθμό των προηγούμενων βημάτων στον καθορισμό της εξόδου τη δεδομένη χρονική στιγμή. Η φυσική ερμηνεία της (5.23) είναι πως η έξοδος του μοντέλου τη χρονική στιγμή t_k εξαρτάται από την είσοδο την ίδια χρονική στιγμή, καθώς και από τις εισόδους και τις εξόδους των προηγούμενων χρονικών στιγμών. Σε ένα δυναμικό, αναδρομικό δίκτυο NARX η συνάρτηση f προσδιορίζεται μέσω εκπαίδευσης ενός ΤΝΔ [29].

Στην Εικόνα 12 παρουσιάζεται μια τέτοια διαμόρφωση του δικτύου. Όπως φαίνεται περιέχει μόνο μια ανατροφοδότηση, η οποία ξεκινά από το επίπεδο εξόδου και καταλήγει στο επίπεδο εισόδου. Η συγκεκριμένη διαμόρφωση καθιστά ιδιαίτερα ισχυρό το παρόν δίκτυο, προσφέροντας επιπλέον υψηλή ταχύτητα σύγκλισης και αυξημένη δυνατότητα γενίκευσης. Η συγκεκριμένη αρχιτεκτονική διαμόρφωση ονομάζεται *παράλληλη* και σε αυτή η έξοδος του δικτύου που υπολογίζεται για το προηγούμενο χρονικό βήμα, τροφοδοτείται πίσω στο επίπεδο εισόδου κατά το παρόν χρονικό βήμα [29].



Εικόνα 12. Παράλληλη διαμόρφωση



Εικόνα 13. Σειριακή – παράλληλη διαμόρφωση

Μια εναλλακτική διαμόρφωση αποτελεί η *σειριακή – παράλληλη*, όπου το δίκτυο τροφοδοτείται με πραγματικά διανύσματα εξόδου, που δεν υπολογίζονται από το ΤΝΔ. Ουσιαστικά δεν υπάρχει ανατροφοδότηση, ενώ τα διανύσματα εξόδου που χρησιμοποιούνται αντιστοιχούν σε κάθε διάνυσμα εισόδου που τροφοδοτείται στο δίκτυο. Η συγκεκριμένη επιλογή, προϋποθέτει πως τα διανύσματα εξόδου είναι ήδη διαθέσιμα. Μια τέτοια διαμόρφωση παρουσιάζεται στην Εικόνα 13 [13].

6 Συνθήκες προσομοίωσης διεργασίες – Κινητικό μοντέλο

6.1 Συνοριακές συνθήκες – Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα

Οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι καθορισμένες από τις πειραματικές διεργασίες που έχουν λάβει χώρα μέχρι τώρα και αξιοποιούνται στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας. Οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα σε επίπεδο προσομοίωσης καθορίζονται στο εμπορικό λογισμικό FLUENT, βάσει των επιλογών και δυνατοτήτων που προσφέρονται σε αυτό [3].

Στην **είσοδο** του αντιδραστήρα επιλέγεται θερμοκρασία $T_{in} = 100$ °C, $P_{in} = 1333$ Pa (**10 Torr**) – που αντιστοιχεί στην πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα – ενώ ως προς την παροχή του αερίου μίγματος μελετώνται τιμές \dot{m}_{in} στο εύρος $6.403 \cdot 10^{-6} - 6.438 \cdot 10^{-6}$ kg/s. Αντίστοιχα οι τιμές ως προς το κλάσμα μάζας της πρόδρομης ένωσης DMEAA, w_{DMEAA} , επιλέγονται στο εύρος **0.16460 – 0.21827**, σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα. Οι τιμές που επιλέγονται ως προς τη ροή μάζας του αερίου στην είσοδο και του κλάσματος μάζας δεν είναι αυθαίρετες, αλλά έχουν υπολογισθεί για σταθερή ροή N₂ ίση με **330 sccm** και ροή DMEAA 1.5 – 2.0 sccm. Η επιλογή των τιμών ως προς τη ροή DMEAA προκύπτει λαμβάνοντας υπόψη πως η μέγιστη τιμή ροής υπολογίζεται από τη σχέση που έχουν προτείνει οι Hersee και Ballingal [3]:

$$Q_{DMEAA} = Q_{N_2,carrier} \frac{P_s(T_{DMEAA})}{P_{reactor} - P_s(T_{DMEAA})} \quad (6.1)$$

όπου Q_{DMEAA} η ροή της πρόδρομης ένωσης, $Q_{N_2,carrier}$ η ροή του φέροντος αερίου, $P_s(T_{DMEAA})$ η πίεση κορεσμού στη θερμοκρασία εξάτμισης της πρόδρομης ένωσης και $P_{reactor}$ η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα. Παράλληλα, για μικρότερες τιμές ροής DMEAA από αυτή που επιλέγεται ως ελάχιστη, η απόθεση του Al λαμβάνει χώρα με πολύ μικρό ρυθμό [3].

Για τα **εξωτερικά τοιχώματα** του αντιδραστήρα επιλέγεται μια σταθερή τιμή θερμοκρασίας ίση με $T_{wall} = 75$ °C, ενώ εφαρμόζεται η **συνθήκη της μη ολίσθησης**.

Για το **υπόστρωμα** του αντιδραστήρα επιλέγεται η θερμοκρασία να μεταβάλλεται, έτσι ώστε η μεταβλητή T_s να λαμβάνει τιμές στο εύρος **139 – 241** °C, ενώ εφαρμόζεται η **συνθήκη μη ολίσθησης**.

Τέλος, ως προς την **έξοδο** εφαρμόζεται η **συνθήκη εκροής**, ενώ ως προς τα **εσωτερικά τοιχώματα** της βάσης στήριξης του υποστρώματος επιλέγεται **μηδενική ροή θερμότητας**.

Σημειώνεται πως στις προσομοιώσεις που πραγματοποιούνται επιλέγονται διακριτές τιμές \dot{m}_{in} , w_{DMEAA} και T_s εντός των ευρών που παρουσιάστηκαν.

6.2 Εφαρμοζόμενο κινητικό μοντέλο

Στην παρούσα εργασία μελετώνται δύο διαφορετικά χημικά μοντέλα, τα οποία χρησιμοποιούνται και στις διεργασίες.

1. Το πρώτο περιλαμβάνει μόλις δύο χημικές αντιδράσεις, εκ των οποίων η πρώτη περιγράφει τη διάσπαση του DMEAA στην αέρια φάση (ογκομετρική), ενώ η δεύτερη την απόθεση του Al στο υπόστρωμα, απευθείας, μέσω της επιφανειακής αντίδρασης διάσπασης του DMEAA, μέσω μιας ισοδύναμης, συνολικής, χημικής αντίδρασης.
2. Το δεύτερο περιλαμβάνει συνολικά 12 χημικές αντιδράσεις (3 ογκομετρικές αντιδράσεις αέριας φάσης και 9 επιφανειακές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο υπόστρωμα). Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί είναι πολύπλοκοι και παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

Η επιλογή δύο διαφορετικών μοντέλων χημείας δικαιολογείται αν ληφθούν υπόψη τα εξής δεδομένα:

- Στη βιβλιογραφία που είναι διαθέσιμη ([3]) όπου γίνεται χρήση στοχαστικών μοντέλων για τη μελέτη της νανο-κλίμακας (απόθεση Al) χρησιμοποιείται το απλοποιημένο χημικό μοντέλο (2 αντιδράσεις), θεωρώντας πως το DMEAA διασπάται απευθείας σε Al κατά την απόθεση. Δηλαδή, η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης καθορίζει άμεσα το σχηματισμό του υμενίου.
- Σε μια πρόσφατη μελέτη ([31]) έχει προταθεί ένα περισσότερο πολύπλοκο χημικό μοντέλο (12 αντιδράσεις) για την περιγραφή της διεργασίας, μέσω του οποίου φαίνεται να περιγράφεται ικανοποιητικά η συμπεριφορά του συστήματος. Μια σύντομη παρουσίαση των αποτελεσμάτων για το συγκεκριμένο μοντέλο παρουσιάζονται στο Παράρτημα της εργασίας.

6.2.1 Απλοποιημένο κινητικό μοντέλο

Όπως σημειώθηκε το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις, εκ των οποίων η μια είναι ογκομετρική και η δεύτερη επιφανειακή. Οι αντιδράσεις και τα μεγέθη για τον υπολογισμό τους ρυθμού καθεμίας από αυτές παρουσιάζονται στη συνέχεια.

6.2.1.1 Ογκομετρικές αντιδράσεις αέριας φάσης

Σε πειραματικές διαδικασίες όπου μελετάται η ΧΑΑ του ΑΙ από DMEAA, με χρήση της τεχνικής FTIR έχει αποδειχθεί πως από την ογκομετρική αντίδραση αέριας φάσης, το DMEAA διασπάται σε διμεθυλαιθυλαμίδιο (DMEA) και υδρίδιο του αλουμινίου (AlH₃). Ο ρυθμός της αντίδρασης αυτής υπολογίζεται μέσω της σχέσης Arrhenius [4]:

$$r_{\text{Gas}} = k_{0,\text{Gas}} \exp\left(-\frac{E_{a,\text{Gas}}}{RT_{\text{gas}}}\right) C_{\text{DMEAA,gas}} \quad (6.2)$$

όπου Gas ο συμβολισμός της αέριας αντίδρασης, $k_{0,\text{Gas}}$ η προ-εκθετική της σταθερά, $E_{a,\text{Gas}}$ η ενέργεια ενεργοποίησής της, T_{gas} η θερμοκρασία στην αέρια φάση, $C_{\text{DMEAA,gas}}$ η συγκέντρωση DMEAA στην αέρια φάση [4].

Η αντίδραση που περιγράφηκε, καθώς και οι τιμές κινητικής σταθεράς και ενέργειας ενεργοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 [4]:

Πίνακας 2. Ογκομετρική αντίδραση απλοποιημένου κινητικού μοντέλου και τιμή κινητικής παραμέτρου και ενέργειας ενεργοποίησης

A/A	Αντίδραση	k_0 (s ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Gas	DMEAA _(g) → DMEA _(g) + AlH _{3(g)}	7.39 10 ⁵	40.06

6.2.1.2 Επιφανειακές αντιδράσεις υποστρώματος

Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται μια συνολική αντίδραση η οποία θα περιγράφει τη διαδικασία απόθεσης του ΑΙ στο υπόστρωμα. Παρόλο που έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για τη συγκεκριμένη μετατροπή, όπως π.χ. διάσπαση του DMEAA σε AlH₃ και ακόλουθα το σχηματισμό του ΑΙ από την ενδιάμεση ένωση, εδώ γίνεται η παραδοχή πως τα διάφορα παραπροϊόντα δε δρουν ως αναστολείς του φαινομένου – δηλαδή δεν καταλαμβάνουν θέσεις του υποστρώματος παρεμποδίζοντας την απόθεση. Ο ρυθμός της αντίδρασης αυτής υπολογίζεται μέσω της σχέσης Arrhenius [4]:

$$r_{\text{Sur}} = k_{0,\text{Sur}} \exp\left(-\frac{E_{a,\text{Sur}}}{RT_{\text{sur}}}\right) C_{\text{DMEAA,sur}} \quad (6.3)$$

όπου Sur ο συμβολισμός της αέριας αντίδρασης, $k_{0,SUR}$ η προ-εκθετική της σταθερά, $E_{a,SUR}$ η ενέργεια ενεργοποίησής της, T_{SUR} η θερμοκρασία στην αέρια φάση, $C_{DMEAA,SUR}$ η συγκέντρωση DMEAA στην αέρια φάση [4].

Η αντίδραση που περιγράφηκε, καθώς και οι τιμές κινητικής σταθεράς και ενέργειας ενεργοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 [4]:

Πίνακας 3. Επιφανειακή αντίδραση απλοποιημένου κινητικού μοντέλου και τιμή κινητικής παραμέτρου και ενέργειας ενεργοποίησης

A/A	Αντίδραση	k_0 ($m s^{-1}$)	E_a ($kJ mol^{-1}$)
Sur	$DMEAA_{(g)} \rightarrow Al_{(s)} + DMEA_g + \frac{3}{2} H_{2(g)}$	$5.86 \cdot 10^5$	19.68

6.2.2 Σύνθετο κινητικό μοντέλο

Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει συνολικά 12 αντιδράσεις, εκ των οποίων 3 είναι ογκομετρικές και λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και 9 επιφανειακές, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο υπόστρωμα. Ο μηχανισμός που προτείνεται για κάθε κατηγορία αντιδράσεων παρουσιάζεται αναλυτικά, ενώ ορισμένες επιφανειακές αντιδράσεις είναι αμφίδρομες. Οι αντιδράσεις και τα μεγέθη για τον υπολογισμό τους ρυθμού καθεμίας από αυτές παρουσιάζονται στη συνέχεια.

6.2.2.1 Ογκομετρικές αντιδράσεις αέριας φάσης

Το μοντέλο περιλαμβάνει τρεις ογκομετρικές αντιδράσεις, εκ των οποίων μία είναι η διάσπαση του DMEAA σε DMEA και AlH_3 , ενώ οι άλλες δύο είναι αντιδράσεις ολιγομερισμού του AlH_3 , οι οποίες εισάγονται στο μοντέλο ως παράγοντες μείωσης του ρυθμού απόθεσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Το AlH_3 είναι ένα σημαντικό ενδιάμεσο των χημικών αντιδράσεων, καθώς όχι μόνο συντελεί σε ανάσχεση μέσω του πολυμερισμού του, αλλά είναι αυτό που διατηρεί το άτομο του Al μετά τη διάσπαση του DMEAA και συνακόλουθα θεωρείται ότι είναι το μόνο που προσροφάται στην επιφάνεια του υποστρώματος και αντιδρά επιφανειακά και όχι το ίδιο το DMEAA [31].

Όσον αφορά τις αντιδράσεις ολιγομερισμού, πρόκειται για μια αντίδραση διμερισμού και μια τριμερισμού. Αν και στη βιβλιογραφία έχει γίνει αναφορά και για αντιδράσεις πολυμερισμού μεγαλύτερου βαθμού, αυτές αγνοούνται στο πλαίσιο του μοντέλου, καθώς η εισαγωγή των συγκεκριμένων αντιδράσεων εξυπηρετεί την ύπαρξη ανταγωνιστικών φαινομένων και όχι τη διεξοδική μελέτη των μηχανισμών πολυμερισμού του AlH_3 [31].

Οι ρυθμοί των τριών αντιδράσεων υπολογίζονται από την εξής μορφή της (3.17) [31]:

$$r_{G_i} = k_{0,G_i} \exp\left(-\frac{E_{a,G_i}}{RT_g}\right) \prod_{j=1}^{N_g} C_j^n \quad (6.4)$$

όπου G_i ο συμβολισμός της i αέριας αντίδρασης, k_{0,G_i} η προ-εκθετική της σταθερά, E_{a,G_i} η ενέργεια ενεργοποίησής της, T_g η θερμοκρασία στην αέρια φάση, C_j η συγκέντρωση του j συστατικού, N_g το πλήθος των αέριων συστατικών και n η τάξη της αντίδρασης.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι τρεις αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένων της κινητικής σταθεράς και της ενέργειας ενεργοποίησης κάθε αντίδρασης [31]

Πίνακας 4. Ογκομετρικές αντιδράσεις σύνθετου κινητικού μοντέλου και τιμές κινητικών παραμέτρων και ενεργειών ενεργοποίησης

A/A	Αντίδραση	k_0	E_a (kJ mol ⁻¹)
G ₁	DMEAA _(g) → DMEA + AlH _{3(g)}	2.00 10 ⁷ s ⁻¹	40.06
G ₂	2AlH _{3(g)} → Al ₂ H _{6(g)}	2.55 10 ²⁰ m ³ kmol ⁻¹ s ⁻¹	118.00
G ₃	Al ₂ H _{6(g)} + AlH _{3(g)} → Al ₃ H _{9(g)}	7.75 10 ²⁰ m ³ kmol ⁻¹ s ⁻¹	90.70

Από τα δεδομένα του Πίνακα 4, προκύπτει πως η τιμή ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης G₁ είναι η μικρότερη μεταξύ των τριών, με αποτέλεσμα η αντίδραση αυτή να ενεργοποιείται σε μικρότερες θερμοκρασίες. Δηλαδή, η διάσπαση του DMEAA μπορεί να γίνει σε μικρότερες τιμές θερμοκρασίας σε σχέση με τις αντιδράσεις ολιγομερισμού [31].

6.2.2.2 Επιφανειακές αντιδράσεις υποστρώματος

Εκ των εννέα αντιδράσεων που προτείνονται για την απόθεση του αλουμινίου από το DMEAA, τέσσερις εξ αυτών αναφέρονται σε προσροφήσεις και εκροφήσεις, ενώ οι υπόλοιπες αφορούν τη διάσπαση του AlH₃ προς Al. Οι πρώτες είναι ετερογενείς όπου τα αντιδρώντα μπορεί να είναι αέρια και τα προϊόντα είναι προσροφημένα στη στερεά φάση ή και το αντίθετο. Συγκεκριμένα, το μοντέλο προβλέπει προσρόφηση του AlH₃ στο υπόστρωμα, καταλαμβάνοντας τρεις επιφανειακές θέσεις και την εκρόφηση μοριακού υδρογόνου, το οποίο σχηματίζεται από άτομα υδρογόνου, που παράγονται κατά τις αντιδράσεις διάσπασης του AlH₃. Οι υπόλοιπες δύο αντιδράσεις είναι αντίστροφες των προηγούμενων, παρεμποδίζοντας

την απόθεση του αλουμινίου. Η τελική απόθεση Al πραγματοποιείται από τη διάσπαση του προσροφημένου AlH_3 . Η διάσπαση ακολουθεί μηχανισμό διαδοχικών αφυδρογονώσεων, δηλαδή αντιδράσεων απομάκρυνσης ατομικού υδρογόνου από τα υδρίδια, εκ των οποίων οι δύο πρώτες είναι αντιστρεπτές, ενώ η τελευταία μη αντιστρεπτή. Συνεπώς, το σύνολο των παραπάνω αντιδράσεων αποτελείται από πέντε ξεχωριστές μονόδρομες αντιδράσεις. Οι δύο αντίστροφες αντιδράσεις που αναφέρθηκαν είναι αντιδράσεις υδρογόνωσης και θα μπορούσαν επίσης να θεωρηθούν ως ανταγωνιστικά φαινόμενα, καθώς πρακτικά αποτρέπουν το AlH_3 να «φτάσει» στην τελευταία μη αντιστρεπτή αντίδραση αφυδρογόνωσής του, από την οποία παράγεται το αποτιθέμενο αλουμίνιο [31].

Ο ρυθμός κάθε μίας από τις πέντε αντιδράσεις υπολογίζονται από την εξής μορφή της εξίσωσης (3.19) [31]:

$$r_{S_i} = k_{0,S_i} \exp\left(-\frac{E_{a,S_i}}{RT_s}\right) \prod_{j=1}^{N_s} C_j^n \quad (6.5)$$

όπου S_i ο συμβολισμός της i επιφανειακής αντίδρασης, k_{0,S_i} η προ-εκθετική σταθερά του ρυθμού, E_{a,S_i} η ενέργεια ενεργοποίησής της, T_s η θερμοκρασία στην επιφάνεια, C_j η συγκέντρωση του j συστατικού, N_s το πλήθος των προσροφημένων συστατικών και n η τάξη της αντίδρασης.

Αξίζει να σημειωθεί πως ο όρος της συγκέντρωσης στην εξίσωση (6.5) ταυτίζεται με την επιφανειακή συγκέντρωση του συστατικού, που υπολογίζεται από τη σχέση [31]:

$$C_j = \theta_j \cdot d \quad (6.6)$$

όπου θ η επιφανειακή κάλυψη για κάθε χημικό είδος j και d η πυκνότητα των ενεργών θέσεων του υποστρώματος. Η επιφανειακή κάλυψη ενός συστατικού j ορίζεται ως [31]:

$$\theta_j = \frac{N_j}{N_{\text{tot}}} \quad (6.7)$$

όπου N_j οι ενεργές θέσεις του υποστρώματος που είναι κατειλημμένες από το χημικό είδος j και N_{tot} το πλήθος των ενεργών θέσεων του υποστρώματος.

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι εννέα αντιδράσεις (κάθε αμφίδρομη αντίδραση παρουσιάζεται ως δύο ξεχωριστές αντιδράσεις) συμπεριλαμβανομένων της κινητικής σταθεράς και της ενέργειας ενεργοποίησης κάθε αντίδρασης [31]:

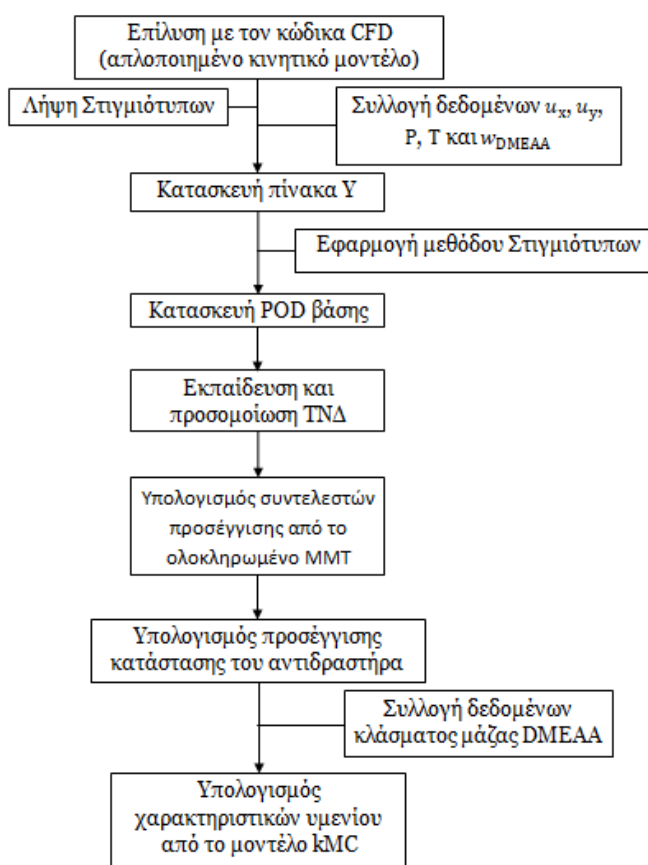
Πίνακας 5. Επιφανειακές αντιδράσεις σύνθετου κινητικού μοντέλου και τιμές κινητικών παραμέτρων και ενεργειών ενεργοποίησης

A/A	Αντίδραση	k_0	E_a (kJ mol ⁻¹)
S ₁	$AlH_3(g) + 3S \rightarrow AlH_3(ads)$	$4.42 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	19.68
S ₂	$AlH_3(ads) \rightarrow AlH_3(g) + 3S$	$2.38 \cdot 10^{18} \text{ m s}^{-1}$	86.84
S ₃	$AlH_3(ads) \rightarrow AlH_2(ads) + H(ads)$	$1.02 \cdot 10^{12} \text{ m s}^{-1}$	19.25
S ₄	$AlH_2(ads) + H(ads) \rightarrow AlH_3(ads)$	$5.11 \cdot 10^{12} \text{ m}^4 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	18.41
S ₅	$AlH_2(ads) \rightarrow AlH(ads) + H(ads)$	$4.98 \cdot 10^{12} \text{ m s}^{-1}$	37.43
S ₆	$AlH(ads) + H(ads) \rightarrow AlH_2(ads)$	$1.05 \cdot 10^{14} \text{ m}^4 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	8.37
S ₇	$AlH(ads) \rightarrow Al(s) + H(ads)$	$2.93 \cdot 10^{10} \text{ m s}^{-1}$	76.82
S ₈	$2H(ads) \rightarrow H_2(g) + 2S$	$5.50 \cdot 10^{16} \text{ m}^4 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	12.55
S ₉	$H_2(g) + 2S \rightarrow 2H(ads)$	$3.07 \cdot 10^{10} \text{ m s}^{-1}$	76.97

Από τις ενέργειες ενεργοποίησης διαπιστώνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για την προσρόφηση του AlH_3 είναι μικρότερη αυτής της εκρόφησής του. Το ίδιο ισχύει και για την εκρόφηση του υδρογόνου σε σχέση με την προσρόφησή του. Συνεπώς, η ενεργοποίηση των αντιδράσεων που ευνοούν την απόθεση του αλουμινίου είναι εφικτή σε χαμηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με τις αντιδράσεις που την παρεμποδίζουν. Συνεπώς, οι αντιδράσεις αυτές είναι ανταγωνιστικές της απόθεσης [31].

7 Υπολογιστική διαδικασία

Το συνολικό διάγραμμα ροής της υπολογιστικής διαδικασίας που ακολουθείται για το απλοποιημένο κινητικό μοντέλο παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 2. Όπως έχει ήδη περιγραφεί, αφού πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις για τη δεδομένη κινητική και ληφθούν οι καταστάσεις που αφορούν τις κατανομές των τιμών, για τις μεταβλητές που έχουν επιλεγεί, στον αντιδραστήρα. Οι μεταβλητές αυτές είναι: η συνιστώσα της ταχύτητας στον άξονα x , u_x και στον άξονα y , u_y , η πίεση, P , η θερμοκρασία, T και το κλάσμα μάζας της πρόδρομης ένωσης, w_{DMEAA} . Οι τιμές καταγράφονται τόσο για μόνιμη κατάσταση, όσο και για χρονικά μεταβαλλόμενες συνθήκες. Στη συνέχεια από τα δεδομένα αυτά κατασκευάζεται ο πίνακας Y που περιλαμβάνει τις τροχιές, δηλαδή αποτελούν την απόκριση (έξοδος) του συστήματος σε επιβολές (είσοδος) που εφαρμόζονται. Αφού γίνει κανονικοποίηση των δεδομένων κατασκευάζεται η βέλτιστη ορθοκανονική βάση μέσω της μεθόδου MoS. Τα δεδομένα των επιβολών τροφοδοτούνται παράλληλα με τη βάση που έχει επιλεγεί – με διερεύνηση ως προς τη διάσταση – για την εκπαίδευση και προσομοίωση των TNA. Το δίκτυο που έχει εκπαιδευτεί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των συντελεστών που φέρουν τη χρονική εξάρτηση, ενώ ήδη περιέχουν την πληροφορία ως προς τη χωρική εξάρτηση του συστήματος από τα δεδομένα της βάσης, οπότε μπορεί να υπολογιστεί η προσέγγιση της κατάστασης του αντιδραστήρα για μια επιθυμητή τιμή ροής DMEAA στην είσοδο. Από τα δεδομένα της προσέγγισης αντλείται η πληροφορία σχετικά με τις τιμές κλάσματος μάζας του DMEAA στα κελιά που βρίσκονται στο υπόστρωμα. Οι τιμές εισάγονται στο μοντέλο kMC για την προσομοίωση της νανο-κλίμακας και τον προσδιορισμό μορφολογικών χαρακτηριστικών του υμενίου.



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση υπολογιστικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε

7.1 Συλλογή δεδομένων

Τα αποτελέσματα που συλλέγονται αρχικά προέρχονται από το διάνυσμα κατάστασης που έχει προκύψει από την επίλυση του προβλήματος απλοποιημένης χημείας μέσω του λογισμικού FLUENT, για τη γεωμετρία που παρουσιάστηκε στην υποενότητα 3.3.2. Το υπολογιστικό πλέγμα αποτελείται από 11794 κελιά, επομένως για τις 5 μεταβλητές που επιλέγεται να καταγράφονται κάθε διάνυσμα κατάστασης που λαμβάνεται αποτελείται από 58970 μεταβλητές, ως CFD λύση για μόνιμη κατάσταση. Αντίστοιχα, για μεταβλητές συνθήκες όπου κάθε χρονική στιγμή καταγράφεται η κατάσταση του αντιδραστήρα 58970 μεταβλητές αντιστοιχούν σε μια χρονική στιγμή.

Οι μεταβλητές καταγράφονται αρχικά από το διάνυσμα κατάστασης του αντιδραστήρα σε μόνιμη κατάσταση από τον κώδικα CFD για διαφορετικές τιμές παροχής DMEAA στο εύρος 1.5 – 2.0 sccm, με βήμα 0.5 sccm. Επομένως, καταγράφονται 11 σετ με τιμές των 5 μεταβλητών. Σημειώνεται πως οι προσομοιώσεις γίνονται στο λογισμικό FLUENT για το μελετώμενο πρόβλημα εισάγοντας κάθε φορά την τιμή της ροής μάζας της πρόδρομης ένωσης στην είσοδο του αντιδραστήρα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για 8 διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας υποστρώματος.

Ακολούθως, τα 11 διανύσματα που αντιστοιχούν σε καταστάσεις του αντιδραστήρα θα τροφοδοτηθούν στην είσοδό ως αρχικές καταστάσεις για να ασκηθούν επιβολές και να γίνουν οι αντίστοιχοι υπολογισμοί για μεταβλητή κατάσταση. Κάθε κατάσταση που περιγράφει το σύστημα αντιστοιχεί σε χρονικό βήμα Δt και αποτελεί το Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα τη δεδομένη χρονική στιγμή. Από τη διαδικασία που έλαβε χώρα καταγράφηκαν Στιγμιότυπα για συγκεκριμένες επιβολές που αποτελούνταν από έως και 46 χρονικά βήματα ($\Delta t = 0.1 s$), δηλαδή περιείχαν έως και $58970 \times 46 = 2712620$ μεταβλητές. Η διαδικασία ελέγχεται από το προγραμματιστικό περιβάλλον Matlab και οι επιβολές ασκούνται μέσω αυτού. Προηγουμένως έχει τροφοδοτηθεί η αρχική κατάσταση του αντιδραστήρα που αντιστοιχεί στην χρονική στιγμή $t = 0$. Μέσω του Matlab δίνεται «εξωτερικά» η εντολή για την εκκίνηση επίλυσης για μεταβλητή κατάσταση στο FLUENT, επιλέγοντας 200 επαναλήψεις της διαδικασίας επίλυσης (ΜΠΟ). Για κάθε χρονικό βήμα, έστω k , ως αρχική συνθήκη λαμβάνεται η κατάσταση του προηγούμενου βήματος $x(t_{k-1})$. Το κριτήριο τερματισμού της διαδικασίας ελέγχεται μέσω του Matlab, με υπολογισμό της διαφοράς της νόρμας της διαφοράς δύο διαδοχικών Στιγμιότυπων, έστω $x(t_{k-1})$ και $x(t_k)$, διαιρεμένη με τη νόρμα του Στιγμιότυπου που αντιστοιχεί στη δεδομένη χρονική στιγμή, $x(t_k)$. Το υπολογιζόμενο μέγεθος απαιτείται να είναι μικρότερο ενός ορίου ανοχής, έστω tol , υποδηλώνοντας έτσι «χρονική» σύγκλιση στη νέα μόνιμη κατάσταση.

Η συνθήκη αυτή μπορεί να εκφραστεί από την παρακάτω σχέση:

$$\frac{\|x(t_{k-1}) - x(t_k)\|}{\|x(t_k)\|} \leq \text{tol}$$

όπου το όριο ανοχής επιλέγεται να είναι ίσο με 10^{-6} .

7.2 Σχεδιασμός POD βάσης

Για την κατασκευή της POD βάσης απαιτείται η κατασκευή του πίνακα Y που περιλαμβάνει τις τροχιές, του οποίου κάθε στοιχείο αποτελεί τη δυναμική απόκριση του συστήματος για διαφορετική επιβολή. Ενδεικτικά, η διάσταση του πίνακα μπορεί να αγγίξει τα 340 διανύσματα εκ των οποίων καθένα φέρει 58970 μεταβλητές, δηλαδή συνολικά περισσότερες από $2 \cdot 10^7$ μεταβλητές. Η διαδικασία κατασκευής βάσης πραγματοποιείται στο Matlab. Εφόσον ο πίνακας Y είναι διαθέσιμος, ακολουθεί η κανονικοποίηση των δεδομένων, όπως περιγράφεται στις εξισώσεις (4.32) – (4.34) και ο υπολογισμός του πίνακα συσχέτισης K' , όπως περιγράφεται στη σχέση (4.20). Το τελευταίο βήμα είναι ο υπολογισμός των ιδιοδιανυσμάτων του πίνακα συσχέτισης K , μέσω των οποίων σχηματίζεται η POD βάση, που συμβολίζεται με Z (εξίσωση (4.23)).

Η επιλογή της διάστασης της βάσης γίνεται με γνώμονα το πληροφοριακό περιεχόμενο και από τα σχετικά σφάλματα, που υπολογίζονται από τις εξισώσεις (4.31), (4.36) – (4.37). Οι προσεγγιστικές καταστάσεις υπολογίζονται από την εξίσωση (4.28), ενώ οι συντελεστές που απαιτούνται για τον υπολογισμό αυτό από την εξίσωση (4.29).

Η διερεύνηση ως προς τη βέλτιστη διάσταση της βάσης, δηλαδή τον αριθμό ιδιοδιανυσμάτων του πίνακα συσχέτισης που απαιτούνται, πραγματοποιείται λαμβάνοντας υπόψη το πληροφοριακό περιεχόμενο που διατηρεί η βάση, καθώς και τις τιμές σφάλματος που σημειώνονται μεταξύ προσεγγίσεων και λύσεων του προβλήματος στο FLUENT. Η διαδικασία διερεύνησης παρουσιάζεται παρακάτω και έχει πραγματοποιηθεί για 8 διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας υποστρώματος εκ των οποίων επιλέγεται να παρουσιαστούν αναλυτικά αποτελέσματα για τις τιμές $T_s = 139$ °C, $T_s = 185$ °C και $T_s = 241$ °C.

7.2.1 Κατασκευή βάσης και σχολιασμός αποτελεσμάτων

Για την κατασκευή της POD βάσης υπενθυμίζεται πως η μελέτη πραγματοποιείται στο εύρος 1.5 – 2.0 sccm ως προς τη ροή της πρόδρομης ένωσης που εισάγεται στον αντιδραστήρα. Όπως επίσης έχει σημειωθεί απαιτείται η λήψη των Στιγμιότυπων (Snapshots) που αντιστοιχούν σε μόνιμες καταστάσεις του αντιδραστήρα, ενώ οι τιμές που καταγράφονται αφορούν τις μεταβλητές: **ταχύτητα στις δύο συνιστώσες του χωρίου (x, y), θερμοκρασίας, πίεσης και κλάσματος μάζας DMEAA.**

Οι επιβολές που ασκούνται αφορούν τη ροή μάζας του αερίου στην είσοδο του αντιδραστήρα για δεδομένη τιμή θερμοκρασίας εισόδου. Έχουν διαφορετικό πλάτος, είναι αύξουσες και φθίνουσες και επιλέγονται έτσι ώστε να καλύπτουν όσο το δυνατόν καλύτερα το διάστημα 1.5 – 2.0 sccm. Με αυτή τη διαδικασία λαμβάνονται τα Στιγμιότυπα που θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια για την κατασκευή της βάσης.

Ειδικότερα, για διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος, χρησιμοποιούνται τα Στιγμιότυπα από τις 9 επιβολές του Πίνακα 6, που ασκήθηκαν στην είσοδο του αντιδραστήρα:

Πίνακας 6. Επιβολές για την κατασκευή της βάσης

Αρχική παροχή (sccm)	Τελική παροχή (sccm)
1.50	1.70
1.50	2.00
1.60	1.80
1.70	2.00
1.80	1.65
1.90	1.85
1.75	1.50
2.00	1.60
2.00	1.90

Σημειώνεται πως διαθέσιμα είναι επίσης τα Στιγμιότυπα από την επιβολή 1.80 – 1.90 sccm.

Στο πλαίσιο της διαδικασίας που ακολουθείται, η μελέτη της διάστασης της βάσης περιορίζεται στα 4 διανύσματα, ως μέγιστο αριθμό. Η επιλογή περισσότερων διανυσμάτων στην παρούσα φάση κρίνεται υπερβολική, ενώ παράλληλα καθορίζεται από τα αποτελέσματα ως προς το σχετικό πληροφοριακό περιεχόμενο της βάσης – θέτοντας ως συνθήκη η τελική βάση να περιλαμβάνει περίπου το 95 % της αρχικής πληροφορίας. Στη συνέχεια θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων από τη διαδικασία κατασκευής βάσης για 3 διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας υποστρώματος, για να εξεταστεί πιθανή επίδραση της συνοριακής αυτής

τιμής, επιλέγοντας μάλιστα τιμές T_s από διαφορετικές περιοχές του διαγράμματος Arrhenius, όπως αυτές περιγράφηκαν στην ενότητα 1.5.

Αρχικά, η θερμοκρασία του υποστρώματος του αντιδραστήρα επιλέγεται ίση με $T_s = 139$ °C. Αφού πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις και ληφθούν οι λύσεις από τον CFD κώδικα για τις δεδομένες συνθήκες ασκούνται οι επιβολές στην είσοδο. Τα Στιγμιότυπα χρησιμοποιούνται στην κατασκευή της βάσης. Αναφορικά με τη διάσταση της βάσης καταγράφονται οι τιμές σχετικού πληροφοριακού περιεχομένου στον Πίνακα 7, όπου d η διάσταση της βάσης ($d = 1, 2, 3, 4$):

Πίνακας 7. Σχετικό πληροφοριακό περιεχόμενο βάσεων για $T_s = 139$ °C

Βάση διάστασης d , Z_d	Σχετικό πληροφοριακό περιεχόμενο, $I(d)$
Z_1	0.71
Z_2	0.86
Z_3	0.92
Z_4	0.96

Από τα δεδομένα του πίνακα 7 προκύπτει το συμπέρασμα πως η βάση Z_1 για την κατασκευή της οποίας έχει χρησιμοποιηθεί μόλις 1 διάνυσμα διατηρεί πληροφοριακό περιεχόμενο περίπου 70% , ενώ για 2 διανύσματα μόλις το 15% της πληροφορίας του συνόλου των διανυσμάτων παραμένει εκτός βάσης. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται 4 διανύσματα το πληροφοριακό περιεχόμενο της βάσης είναι μεγαλύτερο του 95%. Αξίζει να επισημανθεί πως καθώς προστίθενται ολοένα περισσότερα διανύσματα κατά την κατασκευή της βάσης, η αύξηση του πληροφοριακού περιεχομένου ελαττώνεται.

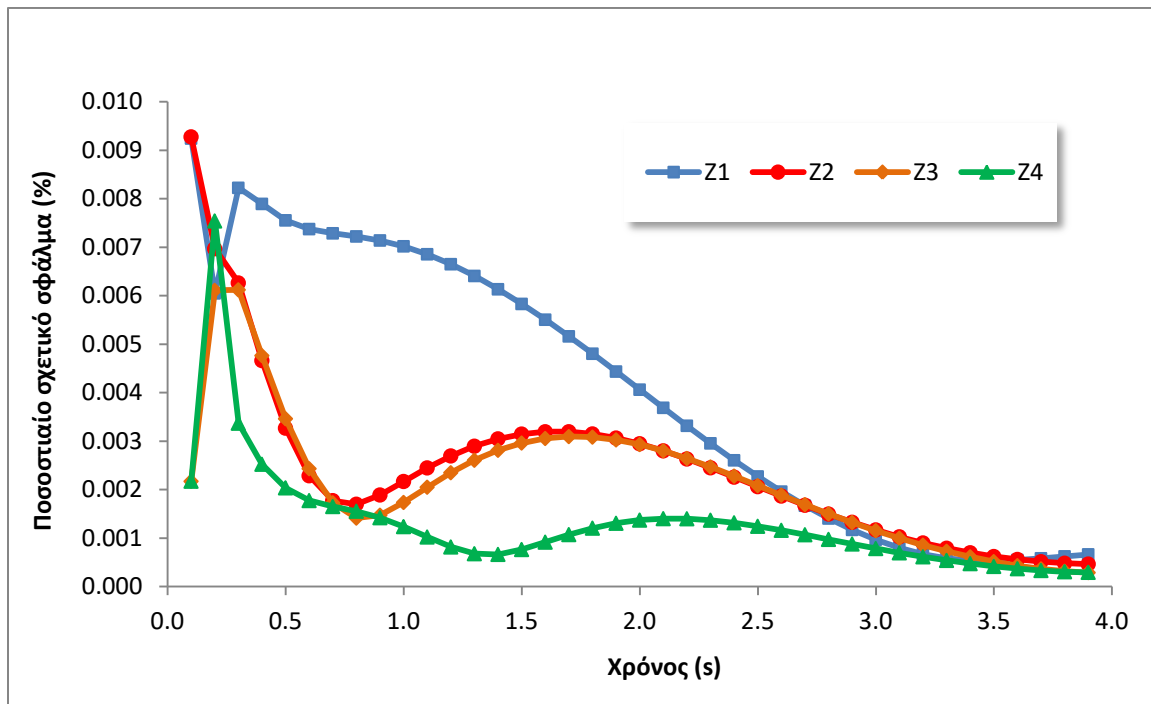
Προκειμένου να ελεγχθεί το σφάλμα των υπολογισμών συναρτήσει της διάστασης της βάσης επιλέγονται 2 επιβολές ελέγχου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται μια εσωτερική και μια εξωτερική επιβολή ελέγχου. Ο χαρακτηρισμός «εσωτερική επιβολή» αναφέρεται σε μια επιβολή χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή της βάσης, ενώ ως «εξωτερική επιβολή» χαρακτηρίζεται η επιβολή που δε χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή της βάσης. Οι δύο επιβολές καταγράφονται με τη σειρά που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 8:

Πίνακας 8. Επιβολές ελέγχου ακρίβειας βάσης για $T_s = 139$ °C

Αρχική παροχή (sccm)	Τελική παροχή (sccm)
1.60	1.80
1.80	1.90

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν ως προς το σφάλμα της προσέγγισης συναρτήσει της διάστασης της βάσης, ως προς τη CFD λύση για τη δεδομένη τιμή θερμοκρασίας αερίου στην είσοδο του αντιδραστήρα μπορούν να αποτυπωθούν σε διάγραμμα συναρτήσει του χρόνου σύγκλισης. Επίσης, ενδιαφέρον έχει να καταγραφεί το μέσο και μέγιστο σφάλμα που σημειώνεται για διαφορετικές διαστάσεις της βάσης.

Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον έλεγχο της ακρίβειας που επιτυγχάνεται για βάσεις διαφορετικής διάστασης ως προς την εσωτερική επιβολή 1.60 – 1.80 sccm .



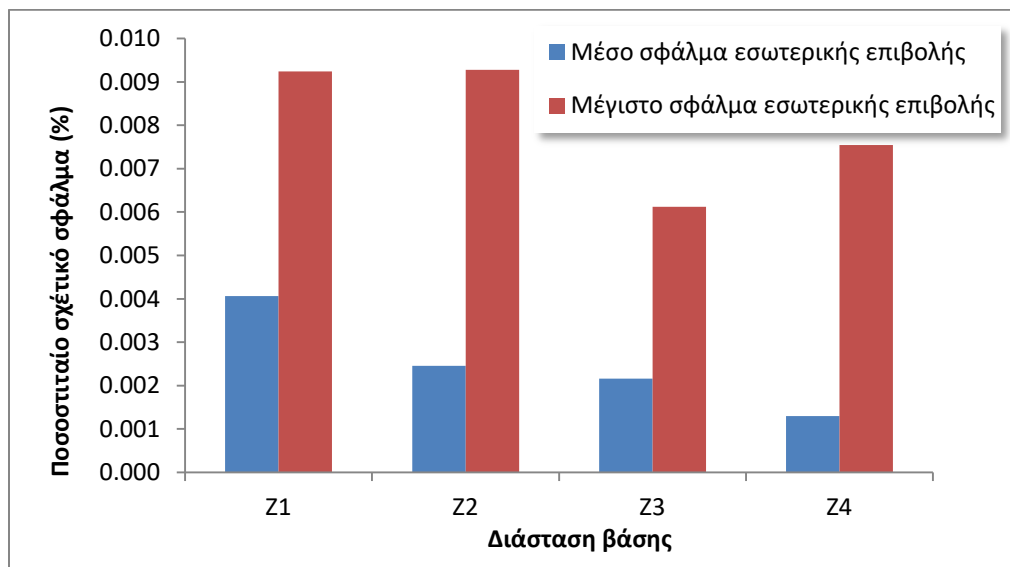
Σχήμα 3. Ποσοστιαίο σφάλμα εσωτερικής επιβολής στη βάση $T_s = 139 \text{ }^\circ\text{C}$

Από τη μορφή κάθε καμπύλης στο Σχήμα 3 προκύπτει το συμπέρασμα πως γενικά, όσο μεγαλύτερη η διάσταση της βάσης, τόσο μικρότερη η τιμή του σφάλματος μεταξύ επιβολής ελέγχου και της αναπαράστασης που προκύπτει από τη βάση, γεγονός που έχει συζητηθεί και νωρίτερα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σχετική ταύτιση στη μεταβολή του ποσοστιαίου σχετικού σφάλματος συναρτήσει του χρόνου για διαστάσεις βάσης 2 και 3 ιδιοδιανυσμάτων. Αυτό σημαίνει πως το επίπεδο ακρίβειας από την επιλογή της Z_2 και Z_3 είναι πρακτικά το ίδιο.

Στον Πίνακα 9 και το Σχήμα 4 γίνεται παρουσίαση και σύγκριση του μέγιστου και μέσου σφάλματος για την εσωτερική επιβολή ελέγχου κατά τη σύγκριση των αντίστοιχων αναπαραστάσεων από βάσεις διαφορετικής διάστασης.

Πίνακας 9. Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα εσωτερικής επιβολής βάσεων, $T_s = 139\text{ }^\circ\text{C}$

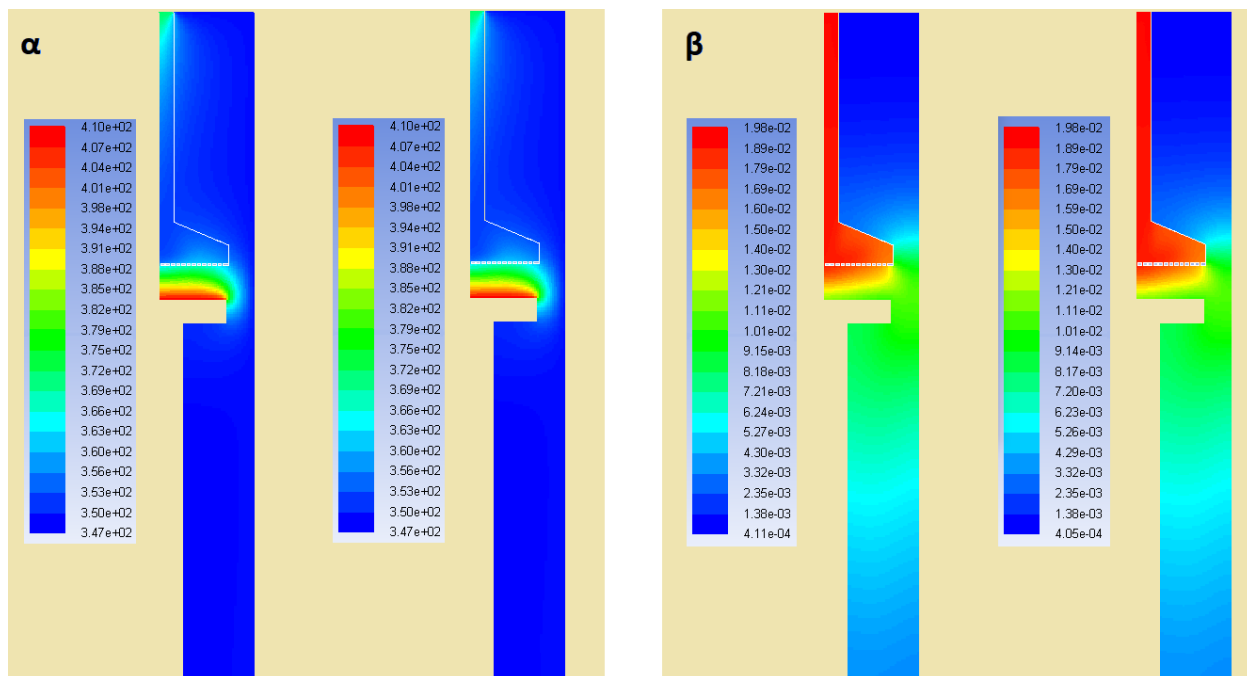
Βάση διάστασης d, Z_d	Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα (%)	Μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα (%)
Z_1	$4.06 \cdot 10^{-3}$	$9.24 \cdot 10^{-3}$
Z_2	$2.46 \cdot 10^{-3}$	$9.28 \cdot 10^{-3}$
Z_3	$2.16 \cdot 10^{-3}$	$6.12 \cdot 10^{-3}$
Z_4	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$7.54 \cdot 10^{-4}$



Σχήμα 4. Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα εσωτερικής επιβολής, $T_s = 139\text{ }^\circ\text{C}$

Από τον Πίνακα 9 και το Σχήμα 4 προκύπτει πως το μέσο σφάλμα ελαττώνεται καθώς αυξάνεται η διάσταση της βάσης. Το μέγιστο σφάλμα δε, φαίνεται πως δε συνδέεται τόσο άμεσα με τη διάσταση της βάσης, αλλά περισσότερο με τη διαδικασία υπολογισμού και τη μεταβολή του σφάλματος μεταξύ επιβολής ελέγχου βάσης κατά τη διάρκεια των χρονικών βημάτων. Η διαπίστωση σχετικά με τις μικρές αποκλίσεις που σημειώνονται μεταξύ των βάσεων Z_2 και Z_3 επιβεβαιώνεται συγκρίνοντας και τις τιμές μέσου σφάλματος.

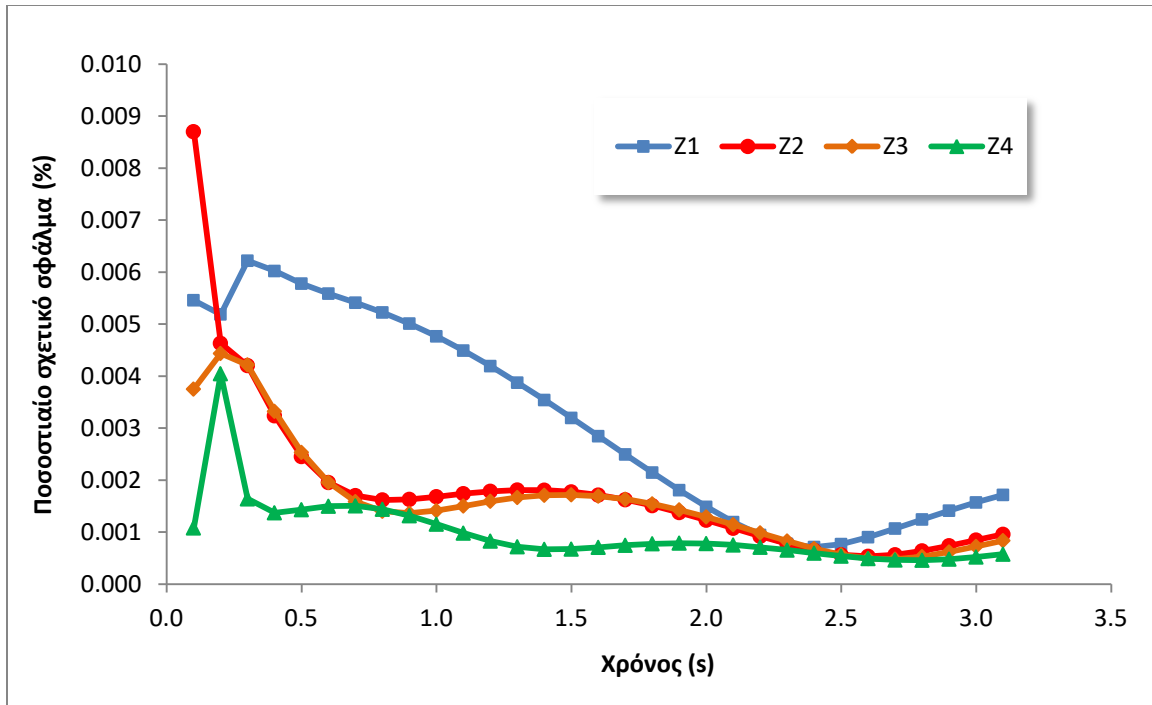
Στη συνέχεια συγκρίνονται οι κατανομές των τιμών θερμοκρασίας και κλάσματος μάζας μεταξύ της λύσης (διάνυσμα κατάσταση) που παράγεται από την POD βάση στην περίπτωση που επιλεγεί η Z_2 και της μόνιμης κατάστασης που υπολογίστηκε για ροή μάζας ίση με 1.80 sccm (κατά αντιστοιχία με την εξωτερική επιβολή που έχει επιλεγεί).



Εικόνα 14. α) Σύγκριση κατανομής θερμοκρασίας (K) μεταξύ τελικής κατάστασης συστήματος, όπως έχει παραχθεί από την POD βάση (αριστερά) για μεταβαλλόμενη ροή μάζας DMEAA στην είσοδο (1.60 – 1.80 sccm) και από την προσομοίωση CFD (δεξιά) για ροή μάζας DMEAA στην είσοδο ίση με 1.80 sccm, $T_s = 139\text{ }^\circ\text{C}$

β) Σύγκριση κατανομής κλάσματος μάζας DMEAA μεταξύ τελικής κατάστασης συστήματος, όπως έχει παραχθεί από την POD βάση (αριστερά) για μεταβαλλόμενη ροή μάζας DMEAA στην είσοδο (1.60 – 1.80 sccm) και από την προσομοίωση CFD (δεξιά) για ροή μάζας DMEAA στην είσοδο ίση με 1.80 sccm, $T_s = 139\text{ }^\circ\text{C}$

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και για την εξωτερική επιβολή ελέγχου που παρουσιάστηκε στον Πίνακα 8. Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον έλεγχο της ακρίβειας συναρτήσεων του χρόνου για βάσεις διαφορετικής διάστασης.



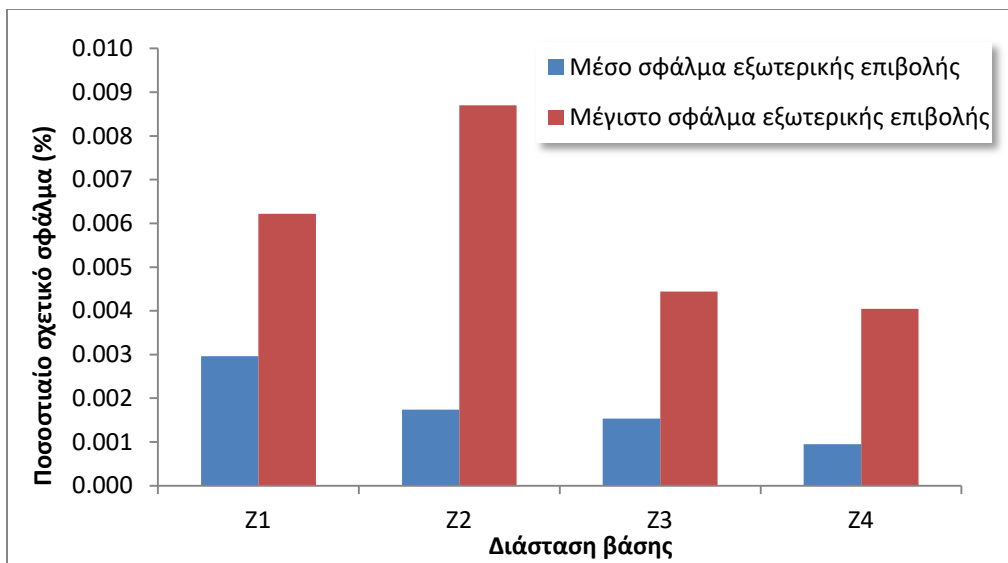
Σχήμα 5. Ποσοστιαίο σφάλμα εξωτερικής επιβολής στη βάση, $T_s = 139\text{ }^\circ\text{C}$

Η συμπεριφορά που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5 δε διαφέρει σημαντικά από εκείνη όπου χρησιμοποιήθηκε εσωτερική επιβολή. Το σφάλμα ελαττώνεται καθώς αυξάνεται η διάσταση της βάσης, ενώ μεταξύ Z_2 και Z_3 σημειώνεται μια σχεδόν ίδια μεταβολή.

Ενδεικτικές τιμές σφαλμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 10 και σχηματικά στο Σχήμα 6.

Πίνακας 10. Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα εξωτερικής επιβολής βάσεων, $T_s = 139\text{ }^\circ\text{C}$

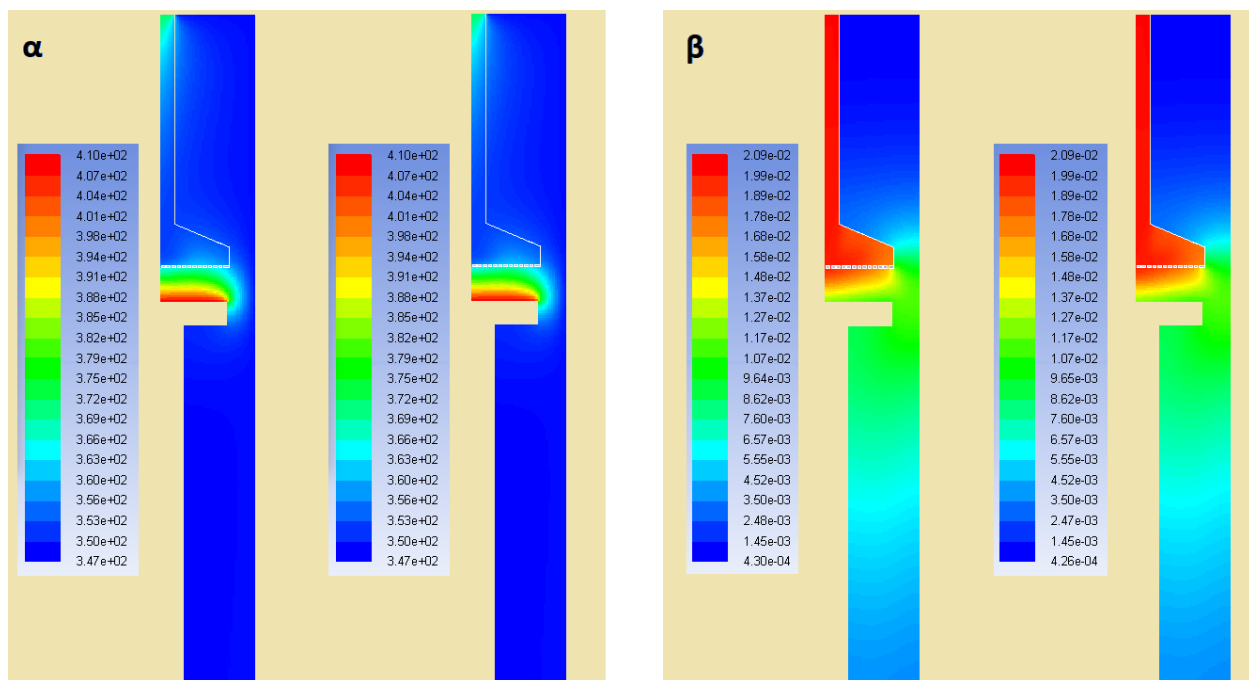
Βάση διάστασης d , Z_d	Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα (%)	Μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα (%)
Z_1	$2.96 \cdot 10^{-3}$	$6.22 \cdot 10^{-3}$
Z_2	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$8.70 \cdot 10^{-3}$
Z_3	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$4.44 \cdot 10^{-3}$
Z_4	$9.52 \cdot 10^{-4}$	$4.05 \cdot 10^{-3}$



Σχήμα 6. Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα εξωτερικής επιβολής, $T_s = 139 \text{ }^\circ\text{C}$

Παρόλο που η Z_2 εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή μέγιστου σφάλματος, το αντίστοιχο μέσο σφάλμα είναι περίπου ίσο με αυτό της Z_3 και μικρό ως μέγεθος, καθιστώντας την επιλογή βάσης με δύο ιδιοδιανύσματα κατάλληλη για τη συνέχεια της διαδικασίας. Αυτό δικαιολογείται από δύο γεγονότα: τη σχετικά μικρή διάσταση, που συνοδεύεται από χαμηλότερες απαιτήσεις σε υπολογιστικό κόστος και το σχετικά υψηλό πληροφοριακό περιεχόμενο (86%).

Ολοκληρώνοντας τη μελέτη για $T_s = 139 \text{ }^\circ\text{C}$ συγκρίνονται οι κατανομές των τιμών θερμοκρασίας και κλάσματος μάζας μεταξύ της λύσης που παράγεται από την POD βάση στην περίπτωση που επιλεγεί η Z_2 και της μόνιμης κατάστασης που υπολογίστηκε για ροή μάζας ίση με 1.90 sccm (κατά αντιστοιχία με την εξωτερική επιβολή που έχει επιλεγεί).



Εικόνα 15. α) Σύγκριση κατανομής θερμοκρασίας (K) μεταξύ τελικής κατάστασης συστήματος, όπως έχει παραχθεί από την POD βάση (αριστερά) για μεταβαλλόμενη ροή μάζας DMEAA στην είσοδο (1.80 – 1.90 sccm) και από την προσομοίωση CFD (δεξιά) για ροή μάζας DMEAA στην είσοδο ίση με 1.90 sccm, $T_s = 139^\circ\text{C}$

β) Σύγκριση κατανομής κλάσματος μάζας DMEAA μεταξύ τελικής κατάστασης συστήματος, όπως έχει παραχθεί από την POD βάση (αριστερά) για μεταβαλλόμενη ροή μάζας DMEAA στην είσοδο (1.80 – 1.90 sccm) και από την προσομοίωση CFD (δεξιά) για ροή μάζας DMEAA στην είσοδο ίση με 1.90 sccm, $T_s = 139^\circ\text{C}$

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα από τη διαδικασία κατασκευής βάσης για θερμοκρασίες υποστρώματος $T_s = 185^\circ\text{C}$ και $T_s = 241^\circ\text{C}$. Η διαδικασία είναι ανάλογη αυτής που παρουσιάστηκε νωρίτερα για $T_s = 139^\circ\text{C}$. Αρχικά, καταγράφονται οι τιμές πληροφοριακού περιεχομένου για βάσεις διαφορετικής διάστασης.

Πίνακας 11. Σχετικό πληροφοριακό περιεχόμενο βάσεων για $T_s = 185^\circ\text{C}$ και $T_s = 241^\circ\text{C}$

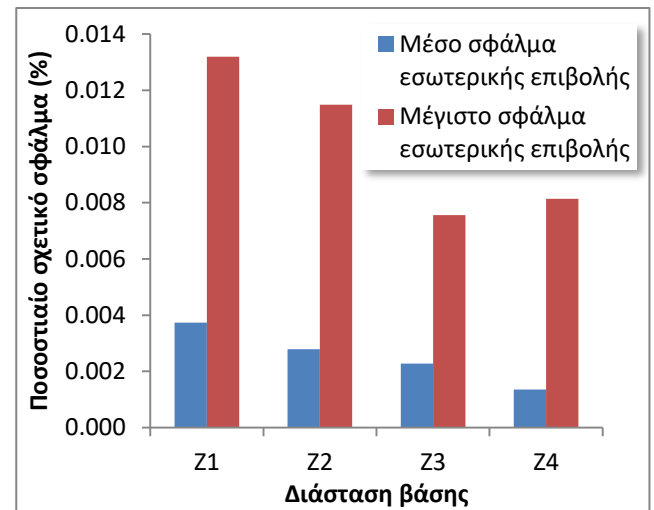
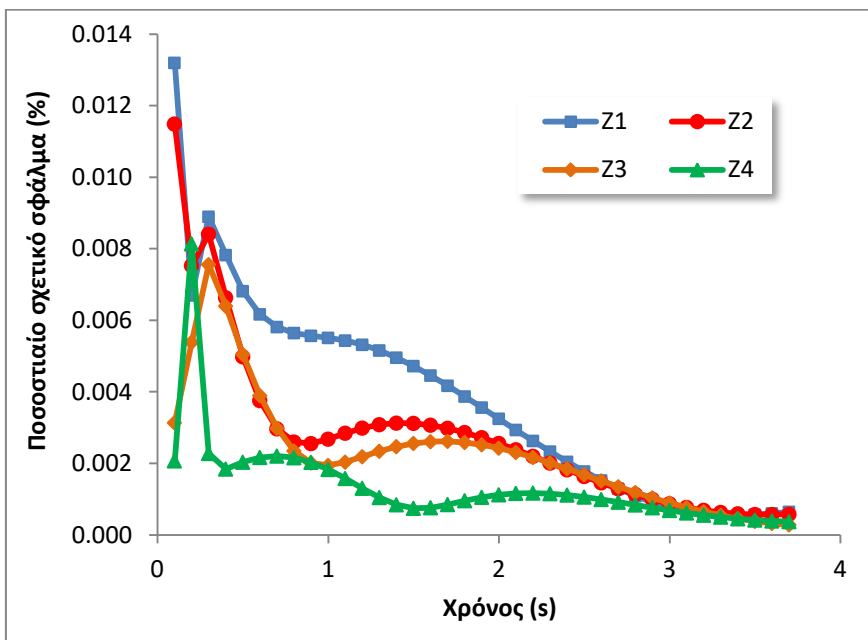
Βάση διάστασης d , Z_d	Σχετικό πληροφοριακό περιεχόμενο, $I(d)$	
	$T_s = 185^\circ\text{C}$	$T_s = 241^\circ\text{C}$
Z_1	0.72	0.72
Z_2	0.86	0.86
Z_3	0.93	0.93
Z_4	0.96	0.97

Από τις τιμές που καταγράφονται στον Πίνακα 11 προκύπτει το συμπέρασμα πως το πληροφοριακό περιεχόμενο μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο για $T_s = 139^\circ\text{C}$, $T_s = 185^\circ\text{C}$ και $T_s = 241^\circ\text{C}$. Το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται πως οφείλεται στα

χαρακτηριστικά της μεθόδου που ακολουθείται και στο γεγονός πως τροφοδοτούνται διαφορετικά Στιγμιότυπα που προκύπτουν όμως από όμοιες επιβολές στην είσοδο του αντιδραστήρα και για τις τρεις θερμοκρασίες υποστρώματος.

Πίνακας 12. Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα εσωτερικής επιβολής βάσεων, $T_s = 185 \text{ }^\circ\text{C}$

Βάση διάστασης d, Z_d	Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα (%)	Μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα (%)
Z_1	$3.74 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-2}$
Z_2	$2.79 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-2}$
Z_3	$2.28 \cdot 10^{-3}$	$7.56 \cdot 10^{-3}$
Z_4	$1.35 \cdot 10^{-3}$	$8.14 \cdot 10^{-3}$

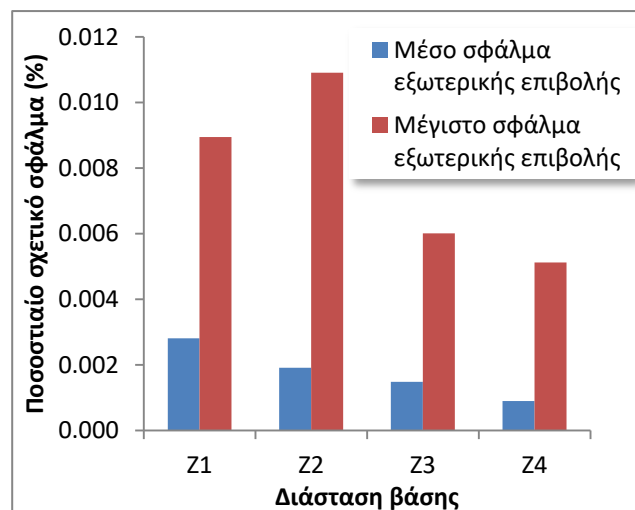
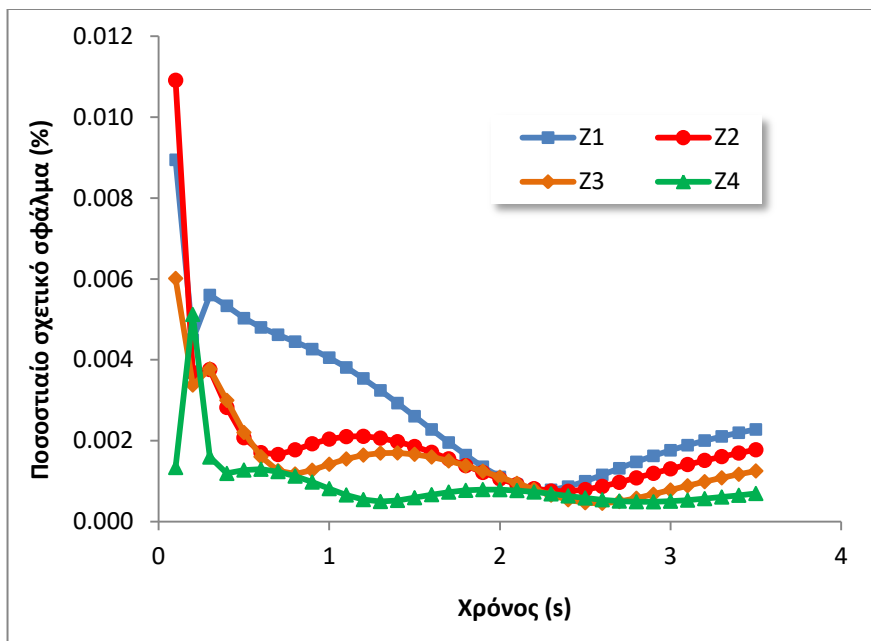


Σχήμα 7. Αριστερά: Ποσοστιαίο σχετικό σφάλμα εσωτερικής επιβολής στη βάση, $T_s = 185 \text{ }^\circ\text{C}$

Δεξιά: Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σχετικό σφάλμα εσωτερικής επιβολής, $T_s = 185 \text{ }^\circ\text{C}$

Πίνακας 13. Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα εξωτερικής επιβολής βάσεων, $T_s = 185 \text{ }^\circ\text{C}$

Βάση διάστασης d, Z_d	Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα (%)	Μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα (%)
Z_1	$2.81 \cdot 10^{-3}$	$8.94 \cdot 10^{-3}$
Z_2	$1.91 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-2}$
Z_3	$1.49 \cdot 10^{-3}$	$6.01 \cdot 10^{-3}$
Z_4	$9.03 \cdot 10^{-4}$	$5.12 \cdot 10^{-3}$

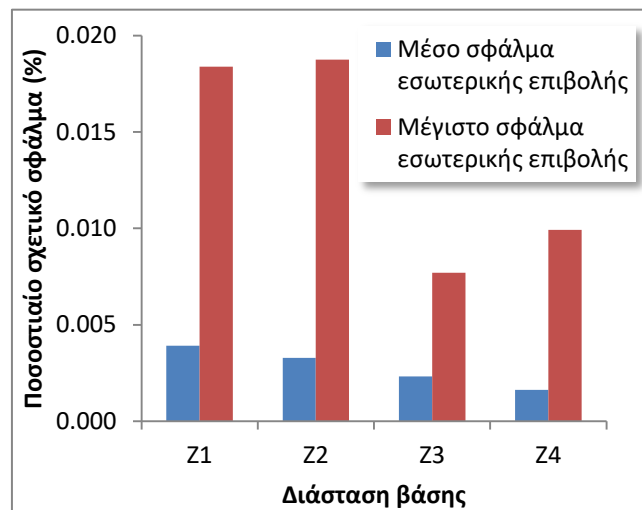
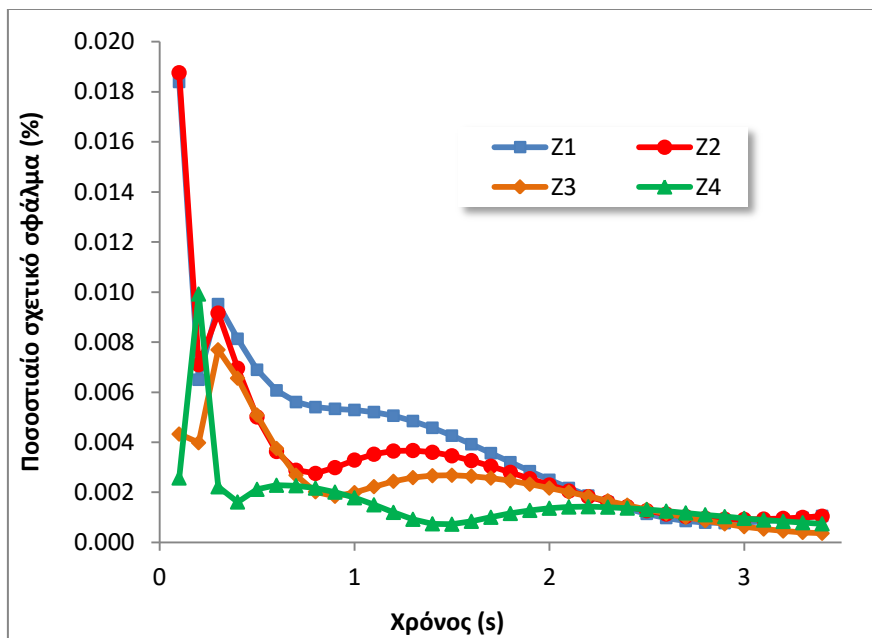


Σχήμα 8. Αριστερά: Ποσοστιαίο σχετικό σφάλμα εξωτερικής επιβολής στη βάση, $T_s = 185 \text{ }^\circ\text{C}$
 Δεξιά: Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σχετικό σφάλμα εσωτερικής επιβολής, $T_s = 185 \text{ }^\circ\text{C}$

Μελετώντας τα Σχήματα 7 και 8 και, η προσοχή εστιάζεται στα δεδομένα των βάσεων Z_2 και Z_3 όπου οι διαφορές που παρατηρούνται ως προς τα σφάλματα είναι μικρές. Επιπλέον, το πληροφοριακό περιεχόμενο και στις δύο περιπτώσεις είναι υψηλό, ενώ γενικότερα οι τιμές σφάλματος είναι μικρές, της τάξης του 10^{-5} ως απόλυτα μεγέθη.

Πίνακας 14. Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα εσωτερικής επιβολής βάσεων, $T_s = 241 \text{ }^\circ\text{C}$

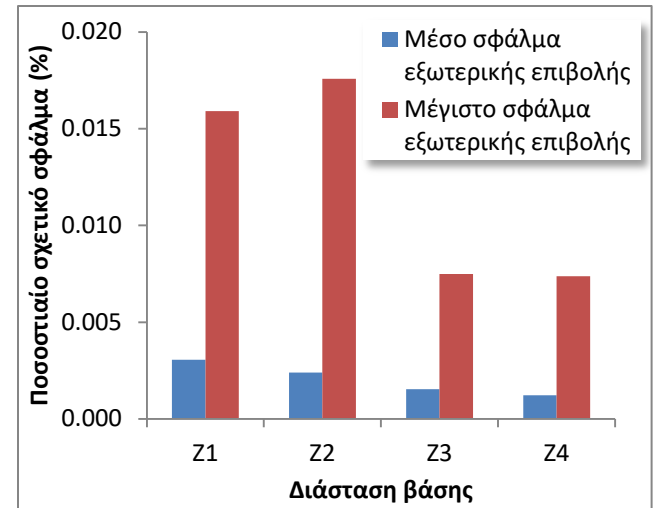
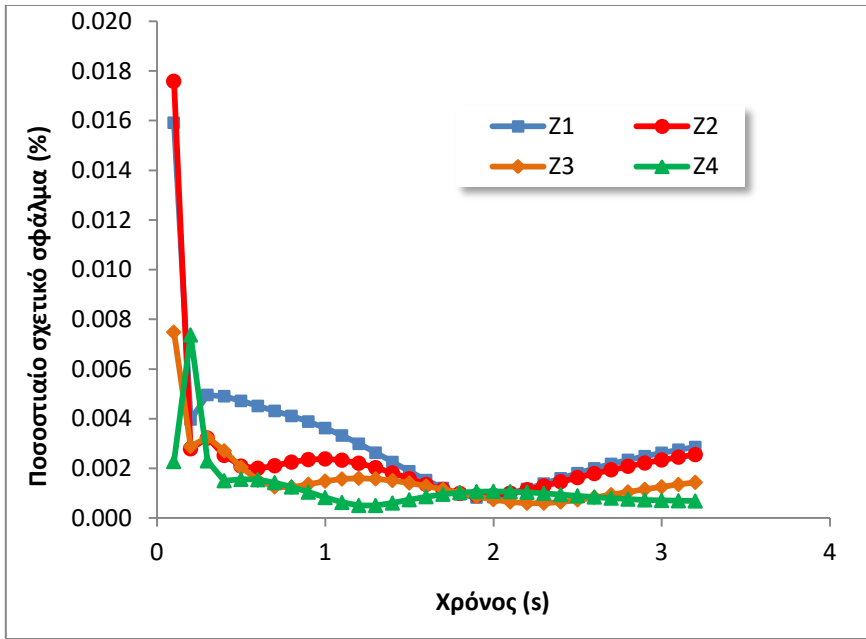
Βάση διάστασης d , Z_d	Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα (%)	Μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα (%)
Z_1	$3.92 \cdot 10^{-3}$	$1.84 \cdot 10^{-2}$
Z_2	$3.28 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$
Z_3	$2.33 \cdot 10^{-3}$	$7.70 \cdot 10^{-3}$
Z_4	$1.63 \cdot 10^{-3}$	$9.92 \cdot 10^{-3}$



Σχήμα 9. Αριστερά: Ποσοστιαίο σχετικό σφάλμα εσωτερικής επιβολής στη βάση, $T_s = 241 \text{ }^\circ\text{C}$
 Δεξιά: Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σχετικό σφάλμα εσωτερικής επιβολής, $T_s = 241 \text{ }^\circ\text{C}$

Πίνακας 15. Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα εξωτερικής επιβολής βάσεων, $T_s = 241 \text{ }^\circ\text{C}$

Βάση διάστασης d , Z_d	Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα (%)	Μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα (%)
Z_1	$3.05 \cdot 10^{-3}$	$1.59 \cdot 10^{-2}$
Z_2	$2.39 \cdot 10^{-3}$	$1.76 \cdot 10^{-2}$
Z_3	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$7.48 \cdot 10^{-3}$
Z_4	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$7.37 \cdot 10^{-3}$



Σχήμα 10. Αριστερά: Ποσοστιαίο σφάλμα εξωτερικής επιβολής στη βάση, $T_s = 241 \text{ }^\circ\text{C}$
 Δεξιά: Μέσο και μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα εσωτερικής επιβολής, $T_s = 241 \text{ }^\circ\text{C}$

Η συμπεριφορά που παρατηρείται για θερμοκρασίες υποστρώματος $T_s = 139 \text{ }^\circ\text{C}$ και $T_s = 158 \text{ }^\circ\text{C}$ ως προς τη μεταβολή και τις τιμές σφάλματος. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή επιβεβαιώνεται η παρόμοια συμπεριφορά ως προς την προσέγγιση των επιβολών ελέγχου μεταξύ βάσεων Z_2 και Z_3 . Σε αυτή την περίπτωση μάλιστα, η βάση Z_1 είναι ικανή να προσεγγίσει αυτή τη συμπεριφορά.

7.2.2 Συμπεράσματα διερεύνησης

Έχοντας ολοκληρώσει τη διαδικασία κατασκευής βάσης για διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος μπορούν να προκύψουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✓ Η κατάλληλη επιλογή ως προς τη διάσταση βάσης είναι τα 2 ιδιοδιανύσματα. Με αυτή την επιλογή εξασφαλίζεται μικρότερο υπολογιστικό κόστος, αφού απαιτούνται λιγότερα δεδομένα για την κατασκευή της βάσης. Τα σφάλματα που σημειώνονται μεταξύ επιβολών ελέγχου και βάσεων μεγαλύτερης διάστασης δε διαφέρουν σημαντικά από τη Z_2 , ενώ γενικότερα οι τιμές σφάλματος που σημειώνονται είναι μικρές, περίπου της τάξης του 10^{-5} .
- ✓ Το Μοντέλο Μειωμένης Τάξης (MMT) θα γίνει με την επιλογή βάσης Z_2 για κάθε τιμή θερμοκρασίας υποστρώματος.

7.3 Εκπαίδευση ΤΝΔ – Ολοκληρωμένο ΜΜΤ

Προκειμένου να υπολογισθούν οι συντελεστές του Μοντέλου Μειωμένης Τάξης (ROM) γίνεται προσομοίωση Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων τα οποία εκπαιδεύονται με δεδομένα επιβολών που έχουν ληφθεί από την προσομοίωση του αντιδραστήρα στο λογισμικό FLUENT. Η διαδικασία αυτή γίνεται εξ ολοκλήρου στο Matlab. Κατά την εκπαίδευση τροφοδοτούνται διανύσματα εισόδου που αντιστοιχούν σε Στιγμιότυπα, ενώ ταυτόχρονα τροφοδοτούνται οι τιμές των συντελεστών για κάθε Στιγμιότυπο της εκάστοτε επιβολής, για κάθε ιδιοδιάνυσμα της βάσης. Υπενθυμίζεται πως η αρχιτεκτονική του ΤΝΔ που χρησιμοποιείται είναι η σειριακή – παράλληλη. Η συνολική απόκριση του ολοκληρωμένου ΜΜΤ για μια συγκεκριμένη επιβολή υπολογίζεται αφού οι συντελεστές για κάθε χρονικό βήμα πολλαπλασιαστούν με τα ιδιοδιανύσματα της βάσης.

Όπως έχει ήδη σημειωθεί το δίκτυο που επιχειρείται να σχεδιαστεί είναι NARX. Στους κώδικες που έχουν αναπτυχθεί ορίζονται τόσο το πλήθος των νευρώνων, όσο και ο αριθμός καθυστερήσεων εισόδου και εξόδου. Ως προς το πρώτο μέγεθος, αυτό θα προσδιοριστεί με διερεύνηση προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα μεταξύ προσέγγισης και «πραγματικής» τιμής, διαδικασία που αναλυτικά θα παρουσιαστεί στη συνέχεια. Όσον αφορά τη χρονική καθυστέρηση, η τάξη μνήμης του δικτύου επιλέγεται ίση με τη μονάδα τόσο για την είσοδο, όσο και την έξοδο. Δηλαδή, στη σχέση (5.23) επιλέγεται $n_x = n_y = 1$ και η σχέση μετασχηματίζεται ως εξής:

$$y(t_k) = f[x(t_{k-1}), y(t_{k-1})] \quad (7.1)$$

Η μέθοδος που εφαρμόζεται ως προς την εκπαίδευση των ΤΝΔ είναι ο αλγόριθμος Levenberg – Marquardt με Μπεϋζιανή κανονικοποίηση. Τέλος, το δίκτυο τροφοδοτείται με 9 επιβολές που έχουν επιλεγεί έτσι ώστε να καλύπτουν όλο το μελετώμενο εύρος ως προς τη ροή μάζας DMEAA στην είσοδο του αντιδραστήρα. Οι επιβολές αυτές διαφέρουν τόσο ως προς το μέγεθος, όσο και ως προς τη μεταβολή της ροής εισόδου (αύξηση ή μείωση), εμφανίζοντας ποικιλία.

7.3.1 Διαδικασία εκπαίδευσης ΤΝΔ

Οι επιβολές εκπαίδευσης που επιλέγονται για την εκπαίδευση του δικτύου είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 16. Επιβολές εκπαίδευσης δικτύου NARX

Αρχική παροχή (sccm)	Τελική παροχή (sccm)
1.50	1.70
1.50	2.00
1.60	1.80
1.70	2.00
1.80	1.90
1.80	1.65
1.90	1.85
1.75	1.50
2.00	1.90

Γενικά, ο αριθμός των επιβολών εκπαίδευσης επιλέγεται να είναι τέτοιος έτσι ώστε τα αποτελέσματα που προκύπτουν να είναι ικανοποιητικά. Δηλαδή, τα σφάλματα μεταξύ επιβολών και προβλέψεων του ΤΝΔ να είναι αρκετά μικρά. Οι επιβολές που επιλέχθηκαν στη συγκεκριμένη περίπτωση εμφανίζουν ποικιλία ως προς το είδος τους καθώς περιλαμβάνουν μικρές και μεγαλύτερες τιμές παροχών, μικρότερα και μεγαλύτερη εύρη παροχών, καθώς και τιμές παροχής που αυξάνουν ή ελαττώνονται μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης στην είσοδο.

Για τον αριθμό των νευρώνων που θα χρησιμοποιηθούν στο ΤΝΔ η επιλογή πραγματοποιείται εξετάζοντας τις τιμές σφάλματος που προκύπτουν επιλέγοντας διαφορετικό αριθμό νευρώνων ως προς ορισμένες επιβολές. Η σύγκριση, άρα ο υπολογισμός των σφαλμάτων πραγματοποιείται μεταξύ των τιμών του διανύσματος κατάστασης, που αντιστοιχεί σε κάθε χρονικό βήμα, για την επιβολή που μελετάται και την αντίστοιχη αναπαράσταση από το ΤΝΔ. Συγκεκριμένα, επιλέγεται η κατασκευή ΤΝΔ με 1, 3, 5 και 10 νευρώνες και ακολούθως η σύγκρισή των αποτελεσμάτων σε σχέση με μια εσωτερική και μία εξωτερική επιβολή. Οι δύο χαρακτηρισμοί ως προς τις επιβολές είναι αντίστοιχοι εκείνων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την κατασκευή των βάσεων. Οι επιβολές που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 17. Επιβολές ελέγχου ακρίβειας δικτύου NARX

Αρχική παροχή (sccm)	Τελική παροχή (sccm)
1.60	1.80
2.00	1.60

Από τις δύο επιβολές του Πίνακα 17 η πρώτη είναι εσωτερική και η δεύτερη εξωτερική.

Η θερμοκρασία του μίγματος στην είσοδο του αντιδραστήρα για την οποία γίνεται η μελέτη είναι 100 °C, ενώ η θερμοκρασία του υποστρώματος επιλέγεται ίση με 151 °C. Η βάση που χρησιμοποιείται για την εκπαίδευση του ΤΝΔ έχει διάσταση 2, δηλαδή έχουν χρησιμοποιηθεί 2 ιδιοδιανύσματα για την κατασκευή της. Υπενθυμίζεται πως η επιλογή αυτή έχει γίνει από τα αποτελέσματα της διερεύνησης κατά την κατασκευή βάσης (ενότητα 7.2).

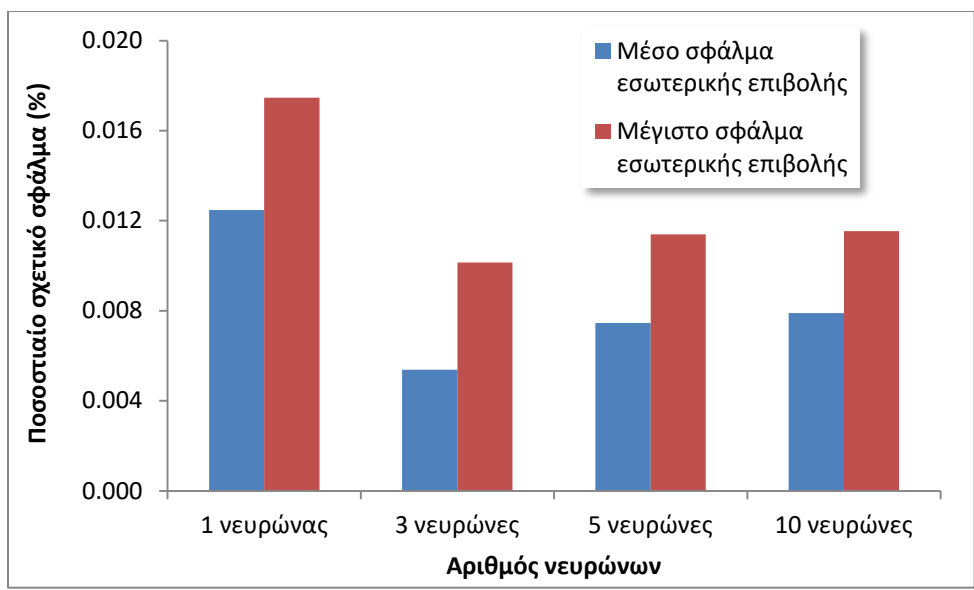
Η εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου γίνεται για 1, 3, 5 και 10 νευρώνες και συγκρίνονται τα σφάλματα που προκύπτουν από τον έλεγχο με εσωτερική και εξωτερική επιβολή. Από την ανάλυση αυτή θα εξαχθούν συμπεράσματα έτσι ώστε να επιλεγεί ο βέλτιστος αριθμός νευρώνων του δικτύου.

Αρχικά, η διερεύνηση γίνεται βάσει των σφαλμάτων του δικτύου ως προς μια «εσωτερική» επιβολή.

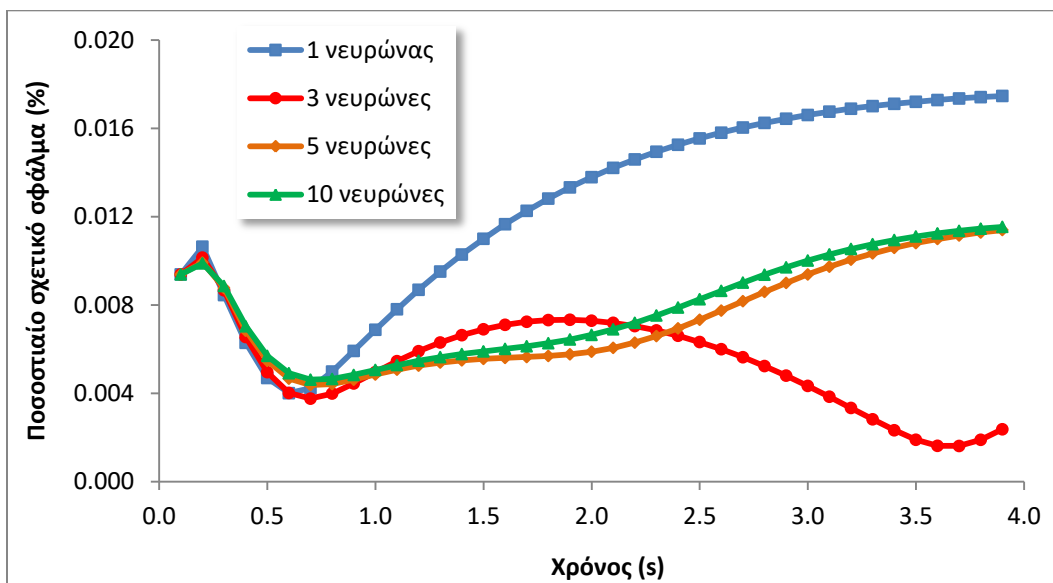
Πίνακας 18. Μέσο και μέγιστο σφάλμα εσωτερικής επιβολής δικτύου για 1, 3, 5 και 10 νευρώνες, $T_s = 151$ °C

Αριθμός νευρώνων	Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα (%)	Μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα (%)
1	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$1.75 \cdot 10^{-2}$
3	$5.39 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-2}$
5	$7.46 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-2}$
10	$7.90 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-2}$

Αναλυτικά, τα αποτελέσματα της διαδικασίας κατασκευής βάσης παρουσιάζονται στη συνέχεια:



Σχήμα 11. Απεικόνιση σε στήλες μέσου και μέγιστου σφάλματος εσωτερικής επιβολής δικτύου για 1, 3, 5 και 10 νευρώνες, $T_s = 151 \text{ }^\circ\text{C}$



Σχήμα 12. Μεταβολή σφάλματος συναρτήσει του χρόνου, εσωτερικής επιβολής δικτύου, για 1, 3, 5 και 10 νευρώνες, $T_s = 151 \text{ }^\circ\text{C}$

Κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που παράγονται από το ΤΝΔ ως προς μια εσωτερική επιβολή, για διαφορετικό αριθμό νευρώνων του δικτύου προκύπτει το συμπέρασμα πως η επιλογή 3 νευρώνων αναπαράγει ιδιαίτερα ικανοποιητικά τα προφίλ που διαμορφώνονται στον αντιδραστήρα. Οι μεταβολές του σφάλματος συναρτήσει του χρόνου για 3 και 5

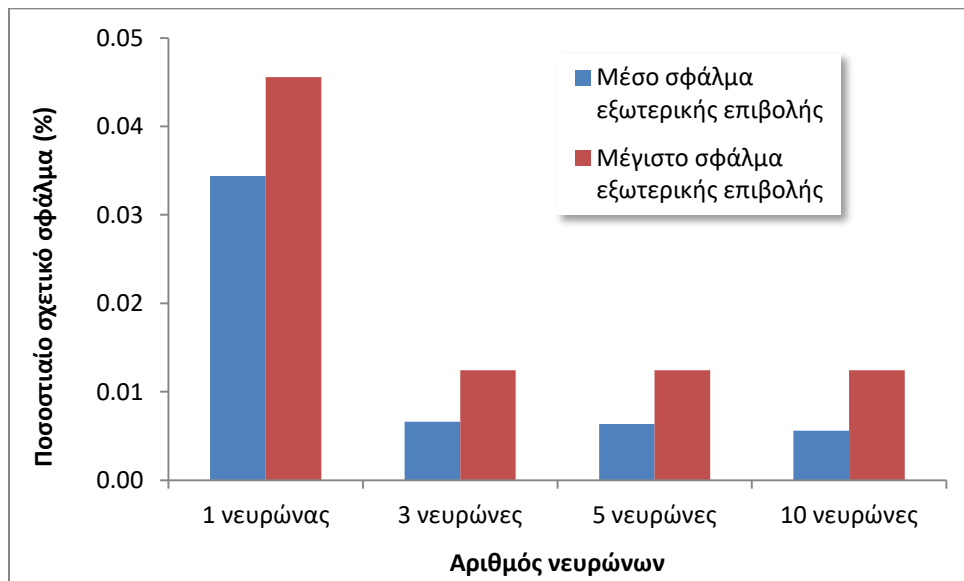
νευρώνες είναι παρόμοιες, ενώ το σφάλμα είναι υψηλότερο αν χρησιμοποιηθεί 1 νευρώνας. Για 3 νευρώνες μάλιστα σημειώνονται οι μικρότερες τιμές μέσου και μέγιστου σφάλματος.

Ακολούθως, γίνεται διερεύνηση βάσει των σφαλμάτων του δικτύου ως προς μια εξωτερική επιβολή.

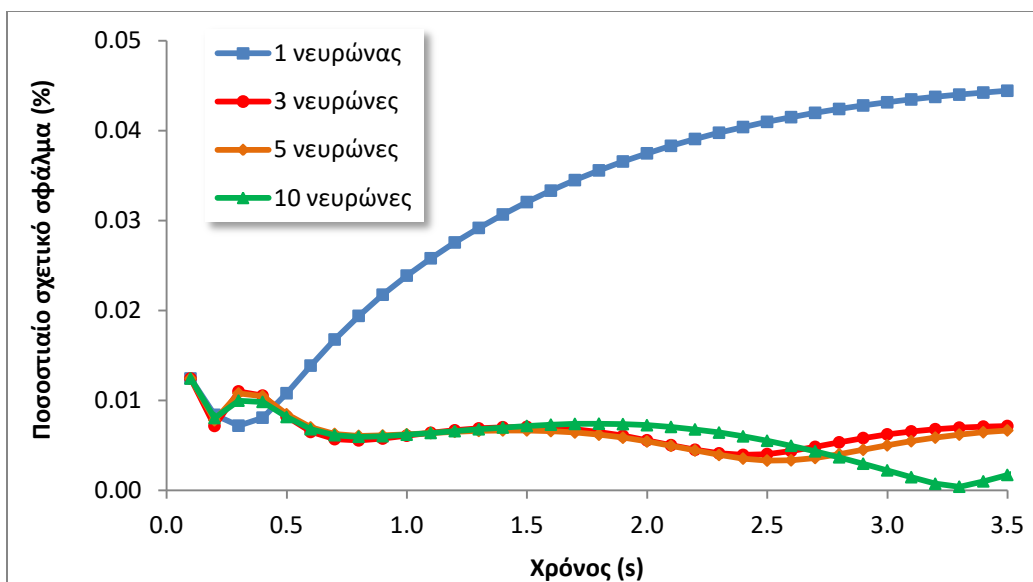
Πίνακας 19. Μέσο και μέγιστο σφάλμα εξωτερικής επιβολής δικτύου για 1, 3, 5 και 10 νευρώνες, $T_s = 151\text{ }^\circ\text{C}$

Αριθμός νευρώνων	Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα (%)	Μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα (%)
1	$3.44 \cdot 10^{-2}$	$4.56 \cdot 10^{-2}$
3	$6.62 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$
5	$6.36 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$
10	$5.60 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$

Αναλυτικά, τα αποτελέσματα της διαδικασίας κατασκευής βάσης παρουσιάζονται στη συνέχεια:



Σχήμα 13. Απεικόνιση σε στήλες μέσου και μέγιστου σφάλματος εξωτερικής επιβολής δικτύου για 1, 3, 5 και 10 νευρώνες, $T_s = 151\text{ }^\circ\text{C}$



Σχήμα 14. Μεταβολή σφάλματος συναρτήσει του χρόνου, εξωτερικής επιβολής δικτύου, για 1, 3, 5 και 10 νευρώνες, $T_s = 151\text{ }^\circ\text{C}$

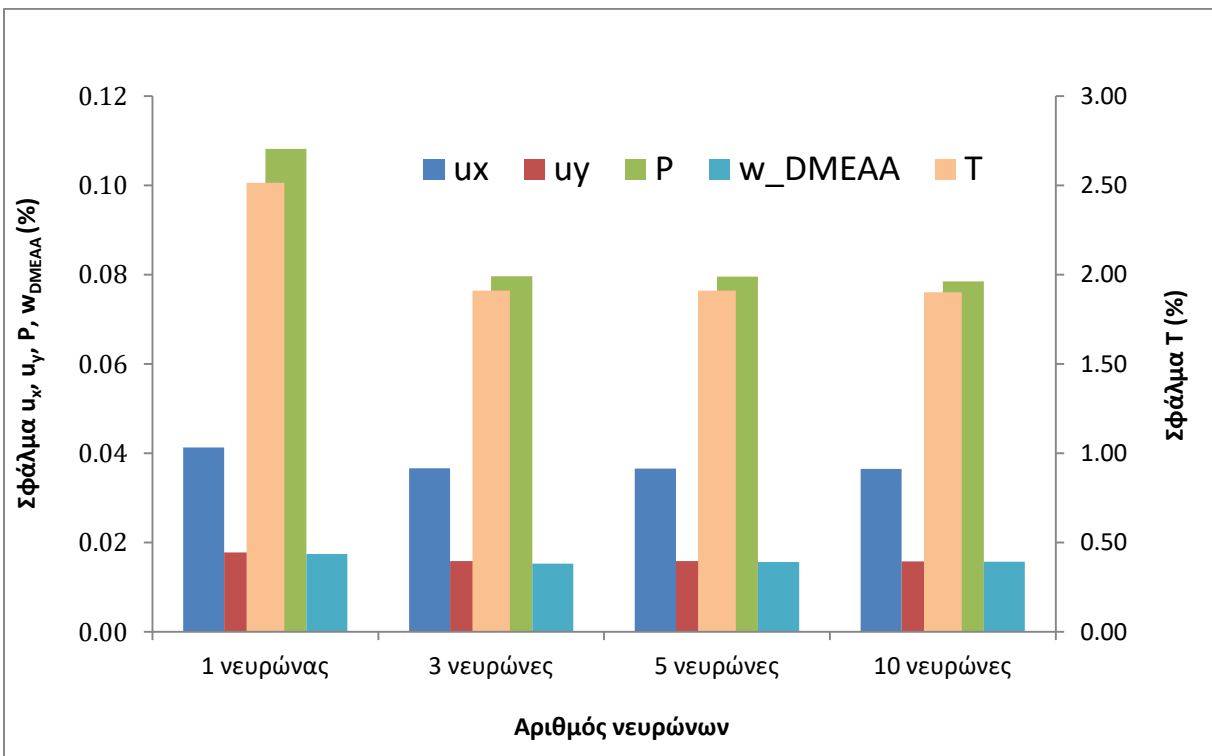
Τα αποτελέσματα ως προς τον έλεγχο με την εξωτερική επιβολή συμφωνούν με την περίπτωση της εσωτερικής επιβολής ως προς τη συμπεριφορά του δικτύου 3 νευρώνων, δηλαδή η τιμή σφάλματος συναρτήσει του χρόνου είναι χαμηλή και ταυτόχρονα η επιλογή μεγαλύτερου αριθμού νευρώνων δε βελτιώνει σημαντικά τη συμπεριφορά του δικτύου. Η διαφορά που σημειώνεται στο Σχήμα 14, σε αυτή την περίπτωση, είναι πως η μεταβολή σφάλματος για 3, 5 και 10 νευρώνες είναι παραπλήσια και δε σημειώνονται σημαντικές αποκλίσεις. Όταν χρησιμοποιείται 1 νευρώνας το σφάλμα αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου και γενικά σημειώνεται απόκλιση από τα αποτελέσματα του ΤΝΔ όταν χρησιμοποιείται μεγαλύτερος αριθμός νευρώνων.

7.3.2 Έλεγχος ακρίβειας ολοκληρωμένου ΜΜΤ

Ολοκληρώνοντας τη διερεύνηση σχετικά με την επιλογή αριθμού νευρώνων για το ΤΝΔ γίνεται έλεγχος με την επιβολή 1.80 - 1.85 sccm. Ουσιαστικά επιχειρείται να εξεταστεί πόσο ικανοποιητικά το δίκτυο θα παράξει ένα τελικό διάνυσμα που θα αντιστοιχεί στην κατάσταση του αντιδραστήρα για ροή DMEAA στην είσοδο ίση με 1.85 sccm. Η επιλογή της συγκεκριμένης τιμής ροής δεν είναι τυχαία, αλλά είναι εκείνη για την οποία έχουν γίνει υπολογισμοί στη βιβλιογραφία αναφορικά με τη μελέτη της νανο-κλίμακας. Έτσι λοιπόν, τροφοδοτείται η αρχική προσέγγιση της κατάστασης που αντιστοιχεί σε 1.80 sccm και στη συνέχεια εξετάζονται τα αποτελέσματα που θα παράξει το ΤΝΔ που ήδη έχει κατασκευαστεί με επιλογή βάσης Z_2 και 1, 3 και 5 νευρώνες. Η θερμοκρασία του υποστρώματος στην αρχική

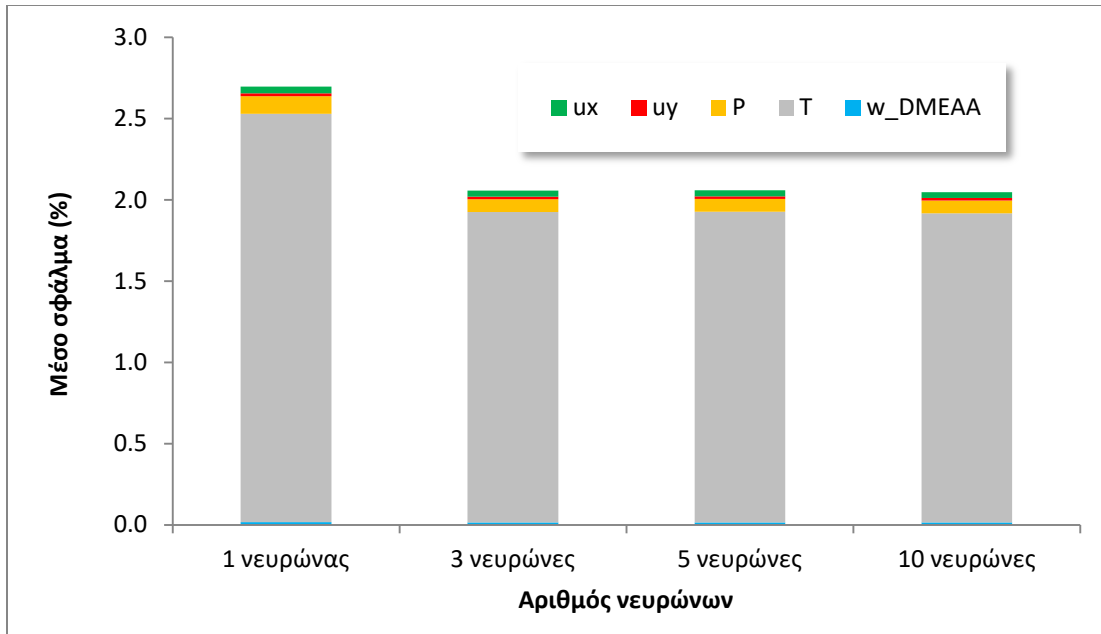
προσομοίωση είναι 151 °C, οπότε τα δεδομένα και η σύγκριση που γίνεται αφορούν αυτή την τιμή.

Για την ανάλυση που ακολουθεί, επιλέγεται ο υπολογισμός του σφάλματος να μη γίνει συνολικά για τα δύο διανύσματα κατάστασης (CFD και ΤΝΔ), αλλά ξεχωριστά για τις τιμές που καταγράφονται σε κάθε περίπτωση για κάθε διαφορετικό μέγεθος ($u_x, u_y, P, T, w_{DMEAA}$). Δεδομένου πως λόγω του μεγέθους του υπολογιστικού χωρίου οι τιμές κάθε μεταβλητής είναι 11794 δεν υπάρχει πρακτική αξία παρουσίασης μεμονωμένων τιμών, αλλά περισσότερο στατιστικά μεγέθη αυτών. Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές των μέσων όρων σφάλματος για κάθε μεταβλητή. Σχετικά με τη θερμοκρασία, όπου το σφάλμα είναι σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο απ' ό τι για τις υπόλοιπες τιμές, επιλέγεται η προσθήκη δεύτερου κατακόρυφου άξονα για την καταγραφή των σφαλμάτων του συγκεκριμένου μεγέθους.



Σχήμα 15. Μέσο σφάλμα u_x, u_y, P, T και w_{DMEAA} μεταξύ λύσης προσομοίωσης CFD για παροχή εισόδου DMEAA ίση με 1.85 sccm και αντίστοιχης προσέγγισης ΤΝΔ

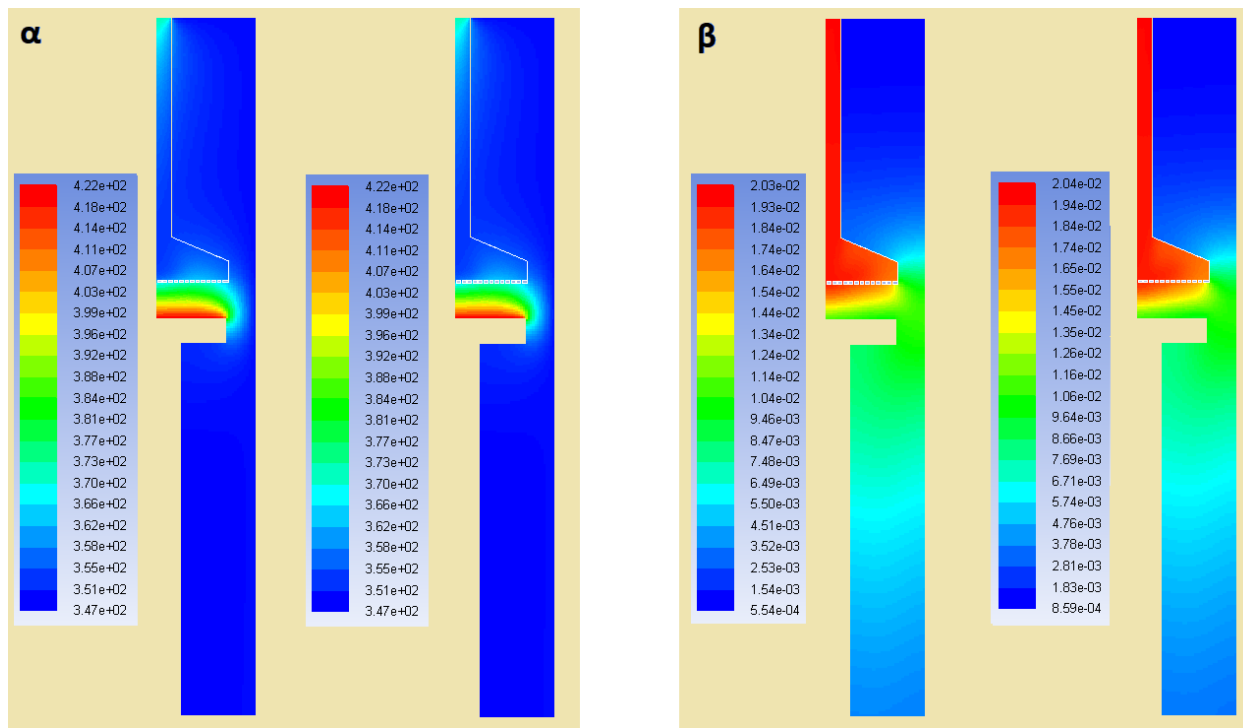
Από το Σχήμα 15 προκύπτει το συμπέρασμα πως τα σφάλματα των μεταβλητών για 3, 5 και 10 νευρώνες είναι παραπλήσιο, ενώ αντίθετα στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται 1 νευρώνας οι τιμές σφάλματος για την πίεση και τη θερμοκρασία είναι υψηλότερα.



Σχήμα 16. Συμμετοχή των επιμέρους σφαλμάτων μεταβλητών στο συνολικό σφάλμα μεταξύ λύσης προσομοίωσης CFD για παροχή εισόδου ίση με 1.85 sccm και αντίστοιχης προσέγγισης ΤΝΔ

Από το Σχήμα 16 επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα πως υψηλότερες τιμές σφάλματος σημειώνονται για 1 νευρώνα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον σημειώνει το μέγεθος του σφάλματος της θερμοκρασίας έναντι των υπόλοιπων μεταβλητών, αποτελώντας περίπου το 93 % του συνολικού σφάλματος μεταξύ του διανύσματος κατάστασης που προκύπτει από την προσομοίωση και αυτού από το ΤΝΔ.

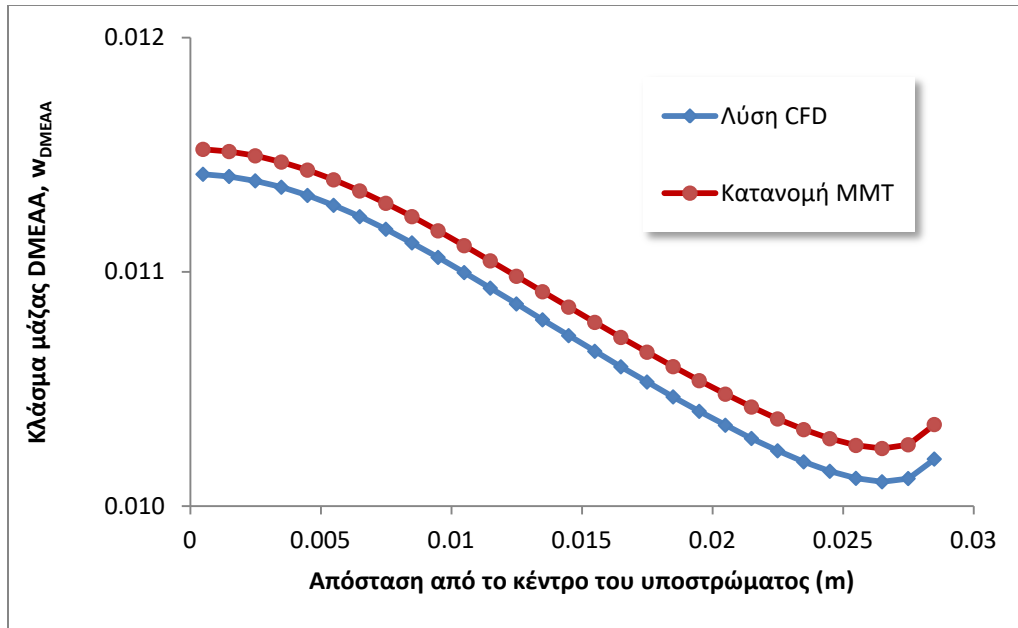
Τέλος, συγκρίνονται οι κατανομές των τιμών θερμοκρασίας και κλάσματος μάζας μεταξύ της λύσης (διάνυσμα κατάστασης) που παράγεται από το MMT και της μόνιμης κατάστασης που υπολογίστηκε για ροή μάζας ίση με 1.85 sccm



Εικόνα 16. α) Σύγκριση κατανομής θερμοκρασίας (K) μεταξύ τελικής κατάστασης συστήματος, όπως έχει παραχθεί από το MMT (αριστερά) για μεταβαλλόμενη ροή μάζας DMEAA στην είσοδο (1.80 – 1.85 sccm) και από την προσομοίωση CFD (δεξιά) για ροή μάζας DMEAA στην είσοδο ίση με 1.85 sccm, $T_s = 151 \text{ }^\circ\text{C}$
 β) Σύγκριση κατανομής κλάσματος μάζας DMEAA μεταξύ τελικής κατάστασης συστήματος, όπως έχει παραχθεί από το MMT βάση (αριστερά) για μεταβαλλόμενη ροή μάζας DMEAA στην είσοδο (1.80 – 1.85 sccm) και από την προσομοίωση CFD (δεξιά) για ροή μάζας DMEAA στην είσοδο ίση με 1.85 sccm, $T_s = 151 \text{ }^\circ\text{C}$

7.4 Υπολογισμοί στη νανο-κλίμακα

Από τη διαδικασία που έχει προηγηθεί κατασκευάστηκε το MMT, καθιστώντας δυνατή την παραγωγή λύσεων ως προς τις μεταβλητές που έχουν συμπεριληφθεί στη διαδικασία. Το μέγεθος που θα χρησιμοποιηθεί για τους υπολογισμούς της νανο-κλίμακας σύμφωνα με τον αλγόριθμο kMC είναι η κατανομή του κλάσματος μάζας της πρόδρομης ένωσης στην περιοχή κοντά στο υπόστρωμα. Για θερμοκρασία υποστρώματος $T_s = 151 \text{ }^\circ\text{C}$ παρουσιάζεται η κατανομή του κλάσματος μάζας του DMEAA στην επιφάνεια του υποστρώματος και συγκρίνεται με την αντίστοιχη λύση που έχει προκύψει από το FLUENT, για ροή της πρόδρομης ένωσης στην είσοδο του αντιδραστήρα ίση με 1.85 sccm.



Σχήμα 17. Κατανομή κλάσματος μάζας DMEAA στην επιφάνεια του υποστρώματος

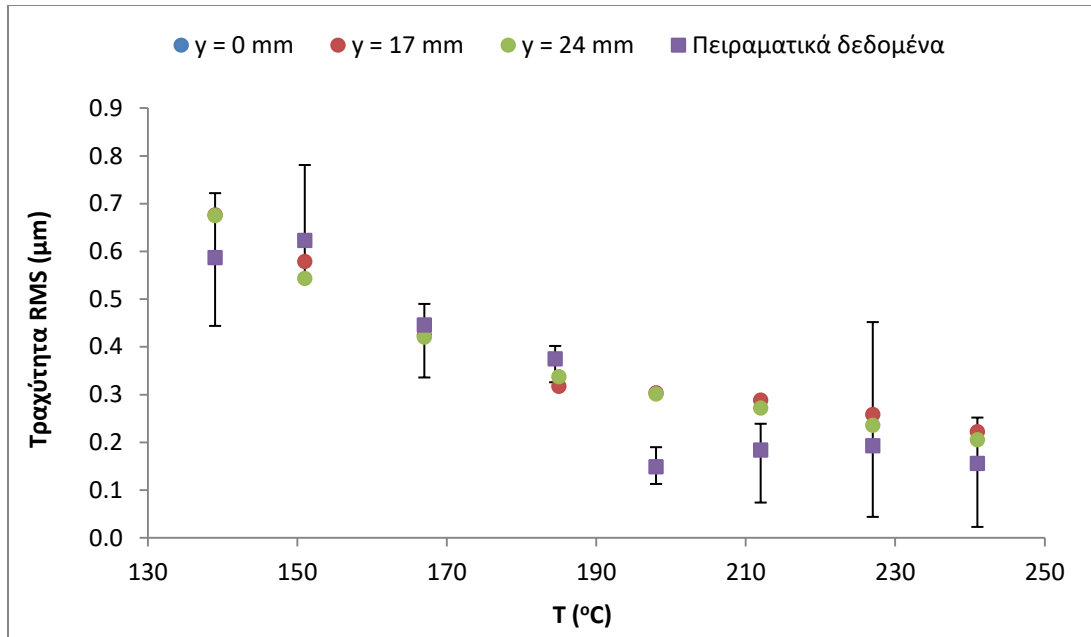
Όπως προκύπτει από το Σχήμα 17 η τιμή σφάλματος μεταξύ προσέγγισης από το MMT και την CFD λύση παραμένει σταθερή κατά μήκος του υποστρώματος και είναι μικρότερη από 1 %.

Αποτελέσματα ως προς την κατανομή του κλάσματος μάζας της πρόδρομης ένωσης μπορούν να υπολογισθούν για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας υποστρώματος. Οι τιμές κλάσματος μάζας που τροφοδοτούνται στον αλγόριθμο kMC αφορούν τις θέσεις που απέχουν 0, 17 και 24 mm από το κέντρο του υποστρώματος.

Για τους υπολογισμούς του μοντέλου, η τιμή του παράγοντα προσκόλλησης, s_0 , που υπεισέρχεται στην εξίσωση (3.32) υπολογίζεται από μια πολυωνυμική προσεγγιστική σχέση συναρτήσεως της θερμοκρασίας του υποστρώματος [3]:

$$s_0 = -3.73 \cdot 10^{-8} \cdot T_s^4 + 6.74 \cdot 10^{-5} \cdot T_s^3 - 4.56 \cdot 10^{-2} \cdot T_s^2 + 13.69 \cdot T_s - 1538.6 \quad (7.2)$$

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν συγκρινόμενα με τις πειραματικές μετρήσεις για διαφορετικές τιμές υποστρώματος παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 18. Πειραματικές και υπολογιστικές τιμές τραχύτητας RMS για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας υποστρώματος

Από το Σχήμα 18 προκύπτει το συμπέρασμα πως οι υπολογιζόμενες τιμές με το μοντέλο kMC συμφωνούν ικανοποιητικά με τις αντίστοιχες πειραματικές. Το αποτέλεσμα αυτό καθιστά την εφαρμογή του MMT πετυχημένη για τους σκοπούς της εργασίας, μειώνοντας ταυτόχρονα σε επίπεδο μοντελοποίησης και επίλυσης του μοντέλου σημαντικά το υπολογιστικό κόστος.

8 Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας κατασκευάστηκε ένα μοντέλο πολλαπλών κλιμάκων, δηλαδή κατέστη δυνατή η σύνδεση της μακρο-κλίμακας με τη νανο-κλίμακα με τη μεταφορά πληροφορίας, μέσω προσέγγισης της λύσης του κώδικα CFD, από την πρώτη στη δεύτερη και υπολογισμό μεγεθών της νανο-κλίμακας.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει την επίλυση του αρχικού προβλήματος με τον κώδικα CFD, για απλοποιημένο χημικό μοντέλο για τον υπολογισμό του διανύσματος κατάστασης του αντιδραστήρα για λειτουργία σε μόνιμη κατάσταση. Οι λύσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικές συνθήκες κατά την επίλυση των εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα, τα οποία λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα, σε μεταβλητές συνθήκες, μέσω της άσκησης επιβολών στην είσοδο. Από τη διαδικασία αυτή λήφθηκαν τα Στιγμιότυπα, δηλαδή καταστάσεις του συστήματος σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Με τη μέθοδο των Στιγμιότυπων έγινε ο υπολογισμός της βάσης τα ιδιοδιανύσματα της οποίας φέρουν τη χωρική εξάρτηση του συστήματος. Αφού καθορίστηκε η διάσταση της βάσης, εκπαιδεύτηκαν τα ΤΝΔ τύπου NARX προκειμένου να υπολογιστούν οι συντελεστές που φέρουν τη χρονική εξάρτηση του συστήματος. Η επιλογή του κατάλληλου αριθμού νευρώνων του δικτύου έγινε με γνώμονα την ακρίβεια των αποτελεσμάτων που παράγονται από το MMT σε σύγκριση με τις αρχικές λύσεις, καθώς και την πολυπλοκότητα στην εκπαίδευση του μοντέλου. Αφού κατασκευάστηκε το τελικό MMT, υπολογίστηκαν οι κατανομές του κλάσματος μάζας για τις τιμές λειτουργίας του αντιδραστήρα, όπου είναι διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για τη νανο-κλίμακα. Οι τιμές που αφορούσαν κατανομές κλάσματος μάζας DMEAA στην επιφάνεια του υποστρώματος τροφοδοτήθηκαν στο μοντέλο kMC για τον υπολογισμό χαρακτηριστικών της νανο-κλίμακας. Οι τιμές της τραχύτητας υμενίου υπολογίστηκαν από τον αλγόριθμο συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες πειραματικές και διαπιστώθηκε ικανοποιητική συμφωνία.

Τα βασικά συμπεράσματα της παρούσας μελέτης μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Μια βάση μικρής σχετικά διάστασης σε συνδυασμό με ένα ΤΝΔ με μικρό αριθμό νευρώνων για την εκπαίδευσή του, παρέχουν ικανοποιητικές προβλέψεις για τη λειτουργία του αντιδραστήρα ΧΑΑ με μικρό υπολογιστικό κόστος (1h με τον κώδικα CFD έναντι 1min με το ROM).
- Ένα ολοκληρωμένο MMT για τη μακρο-κλίμακα που δημιουργείται από τη βάση και τα ΤΝΔ είναι ικανό να τροφοδοτεί τη νανο-κλίμακα με πληροφορία που φέρει χαμηλό σφάλμα και στη συνέχεια το kMC να προβλέπει ικανοποιητικά την τραχύτητα του αποτιθέμενου υμενίου.

9 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Από αυτή την εργασία προέκυψε ότι είναι δυνατό να αναπτυχθεί ένα ΜΜΤ ικανό να συνδέσει δύο χωρικές κλίμακες της διεργασίας ΧΑΑ. Έτσι λοιπόν, «ανοίγει» ένας νέος δρόμος ως προς την εξερεύνηση της επικοινωνίας μεταξύ των χωρικών κλιμάκων του συστήματος και τον τρόπο αλληλεπίδρασης αυτών.

Λαμβάνοντας υπόψη προηγούμενες μελέτες, καθώς και ζητήματα που δεν απασχόλησαν την παρούσα εργασία προτείνονται τα ακόλουθα, για μελλοντική ενασχόληση με το θέμα:

- Το μοντέλο kMC που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο αυτής της εργασίας αποτελεί ουσιαστικά μια απλοποιημένη προσέγγιση που στηρίζεται σε παραδοχές. Σημαντικότερη από αυτές είναι η παραδοχή περί χονδρόκοκκου μοντέλου, δηλαδή θεωρείται πως το πλέγμα που σχηματίζεται για το Al είναι απλό κυβικό, ενώ το Al έχει διαμόρφωση *fcc*. Το συγκεκριμένο μοντέλο εφαρμόστηκε με επιτυχία στην πρόβλεψη των μορφολογικών χαρακτηριστικών κατά την απόθεση Si, ωστόσο αναφορικά με το Al εκτιμάται ότι χρήση πλέγματος *fcc* θα οδηγήσει σε βελτιωμένες ποσοτικές θεωρητικές προβλέψεις.
- Δεδομένου πως πρόσφατα αναπτύχθηκε ένα χημικό μοντέλο που φαίνεται να είναι ικανό να προσεγγίσει πιο ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του συστήματος σε σύγκριση με το απλοποιημένο χημικό μοντέλο (βλ. Παράρτημα) ενδιαφέρει η αξιοποίησή του για τους υπολογισμούς των μεγεθών της νανο-κλίμακας. Αυτό βέβαια προϋποθέτει πως πλέον δε θα μετατρέπεται το DMEAA στο στερεό προϊόν, αλλά κάποιο άλλο, ενδιάμεσο όπως το AlH_3 .

Βιβλιογραφία

1. ANSYS Inc, *Ansys Fluent Theory Guide*, 12th ed., Canonsburg, 2009
2. ANSYS Inc, *Ansys Fluent User's Guide*, 12th ed., Canonsburg, 2009
3. I.G. Aviziotis, «Chemical Vapor Deposition of Al, Fe and of the Al₁₃Fe₄ approximant intermetallic phase: Experiments and multiscale simulations», National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering – University of Toulouse, Athens, Greece, PhD Thesis, 2016
4. I. G. Aviziotis, T. Duguet, K. Soussi, G. Kokkoris, N. Cheimarios, C. Vahlas, A. G. Boudouvis, "Investigation of the kinetics of the chemical vapor deposition of aluminum from dimethylethylamine alane: experiments and computations", *Physica Status Solidi*, vol. 12, 7, 2015, pp. 923-930
5. A.R. Biris , A.S. Biris , D. Lupu, S. Trigwell, E. Dervishi, Z. Rahman, P. Marginean, «Catalyst Excitation by Radio Frequency for Improved Carbon Nanotubes Synthesis», *Chemical Physics Letters*, 429, 2006, pp. 204-208
6. J.- O. Carlsson, P. Martin, «Chemical Vapor Deposition», *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, William Andrew, 2009, pp. 314 – 363
7. N. Cheimarios, G. Kokkoris, A. G. Boudouvis, "Multiscale modeling in chemical vapor deposition processes: Coupling reactor scale with feature scale computations", *Chemical Engineering Science*, vol. 65, 17, pp. 5018-5028
8. N. Cheimarios, S. Garnelis, G. Kokkoris, A. G. Boudouvis, "Linking the Operating Parameters of Chemical Vapor Deposition Reactors with Film Conformality and Surface Nano-Morphology and Surface Nano-Morphology", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, 9, 2011, pp. 8132-8137
9. P. D. Christofides, A. Armaou, Y. Lou, A. Varshney "Control and optimization of multiscale process systems", *Control Engineering Series*, Birkhäuser, Boston, 2008
10. J. R. Creighton, P. Ho, "Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD) ", *Chemical Vapor Deposition*, ASM International, USA, 2001, pp. 1-11
11. J. van Deelen, T. van Mol, P. Poodt, F. Grob, K. Spee, «DEVELOPMENT OF APCVD PROCESS FOR HIGH QUALITY TCO», 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), USA, 2009, Unpublished conference paper, TNO Science and Industry, Eindhoven
12. C.A. Dorval Dion, J.R. Tavares, «Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review)», *Powder Technology*, 239, 2013, pp. 484 – 491
13. A. K. Jain, J. Mao, and K.M. Mohiuddin, "Artificial neural networks: a tutorial" *Computer*, vol. 29, 3, 1996, pp. 31-44
14. A. Kersch, T. Schafbauer, «Thermal Modeling of RTP and RTCVD processes», *Thin Solid Films*, vol. 365, 2, 2000, pp. 307 – 321

15. E. D. Koronaki, P. A. Gkinis, L. Beex, S. P. A. Bordas, A. G. Boudouvis, "Classification and model order reduction of large scale Chemical Vapor Deposition processes with multiple steady states", *Computers & Chemical Engineering*, 2018, accepted for publication
16. S. Kumar, M. Jadhav, R. Bajpai, D. Pant, D.S. Misra, K. Das Gupta, R. Varma «Growth of Diamond by MPCVD Process»
17. C. Kwang – Leong, «Special Issue on Aerosol – Assisted Chemical Vapor Deposition», *Chemical Vapor Deposition*, vol. 12, 10, 2006, pp. 581 – 582
18. R. Lam, D. G. Vlachos, "Multiscale model for epitaxial growth of films: Growth mode transition", *Physical Review B*, vol. 64, 3, 2001
19. W. H. A. Schilders, H. A. van der Vorst, J. Rommes, *Model Order Reduction. Theory, Research Aspects and Applications*, Springer, Berlin, 2008, pp. 1 – 471
20. R. E. I. Schropp, B. Stannowski, A. M. Brockhoff, P. A. T. T. van Veenendaal, J.K. Rath, "Hot Wire CVD of Heterogeneous and Polycrystalline Silicon Semiconducting Thin Films for Application in Thin Film Transistors and Solar Cells", *Material Physics and Mechanics*, 1, 2000, pp. 73 – 82
21. A. A. Suratgar, M. B. Tavakoli, A. Hoseinabadi, "Modified Levenberg – Marquardt Method for Neural Networks Training", *Engineering and Technology*, 6, World Academy of Science, 2007, pp. 636 – 638
22. H. K. Versteeg, W. Malalasekera, *Εισαγωγή στην Υπολογιστική Ρευστομηχανική – Η Μέθοδος των Πεπερασμένων Όγκων*, 2^η Έκδ., Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2016, σελ. 1 – 663
23. H. Wang, G. Song, "Innovative NARX recurrent neural network model for ultra-thin shape memory alloy wire", *Neurocomputing*, vol. 134, 2014, pp. 289-295
24. K. Yong, J. Jeong, « Applications of Atomic Layer Chemical Vapor Deposition for the Processing of Nanolaminate Structures», *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 19, 3, 2002, pp. 451 – 462
25. G. Zhengshan, C. Xinwei, Y. Can, R. Niu, L. Xuebin, C. Yiling, Z. Yan, L. Wenhao, H. Zigeng, F. Qingrong, G. Zizhao, «The preparation of Cylindrical MgB₂ Films on Stainless Steel by HPCVD for Magnetic Shielding», *Physica C: Superconductivity and its applications*, 551, 2018, pp. 28 – 32
26. http://Inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Low_pressure_chemical_vapor_deposition
27. Α. Γ. Μπουντουβής, *Υπολογιστική Ανάλυση με τη Μέθοδο των Πεπερασμένων Στοιχείων – Εισαγωγικές Σημειώσεις*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Αθήνα, Ελλάδα, 1992
28. Θ. – Ν. Παπαπέτρου, «Ανάπτυξη μειωμένης τάξης μοντέλου αντιδραστήρα Χημικής Απόθεσης από Ατμό με τη μέθοδο της ανάλυσης κύριων συνιστωσών και τεχνητά νευρωνικά δίκτυα», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, Διπλωματική Εργασία, 2016
29. Α. Σκουτέρης, Αποδοτική Μείωση Τάξης 3-D Μοντέλου Χημικής Απόθεσης από Ατμό με

τη Μέθοδο Κύριων Συνιστωσών και Τεχνητά Νευρωνικά δίκτυα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, Διπλωματική Εργασία, 2018

30. Ν. Χειμαριός, «Προσομοίωση Πολλαπλών Χωρικών Κλιμάκων και Συστημική Ανάλυση Διεργασιών Χημικής Απόθεσης από Ατμό», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, Διδακτορική Διατριβή, 2012
31. Γ. Μ. Ψαρέλλης, «Χημική Απόθεση Αλουμινίου από Ατμό από την Πρόδρομη ένωση DMEAA: Διερεύνηση Μηχανισμών Χημείας και Κινητικής», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, Διπλωματική Εργασία, 2017

Παράρτημα

Υπολογισμός ρυθμού απόθεσης Al για σύνθετο μοντέλο χημείας

Ο υπολογισμός του ρυθμού απόθεσης γίνεται μέσω της προσομοίωσης στο εμπορικό λογισμικό FLUENT. Τιμές ως προς το ρυθμό απόθεσης Al, έστω D_R , υπολογίζονται για 8 διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας υποστρώματος. Τα δεδομένα των προσομοιώσεων συνοψίζονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20. Συνοριακές τιμές προσομοιώσεων για τον υπολογισμό του ρυθμού απόθεσης Al

Αριθμός προσομοίωσης	Π 1	Π 2	Π 3	Π 4	Π 5	Π 6	Π 7	Π 8
T_s (°C)	139	151	167	185	198	212	227	241
$T_{in} = 100$ °C, $T_w = 75$ °C, $P = 10$ Torr, $Q_{N_2} = 330$ sccm, $Q_{DMEAA} = 1.85$ sccm								

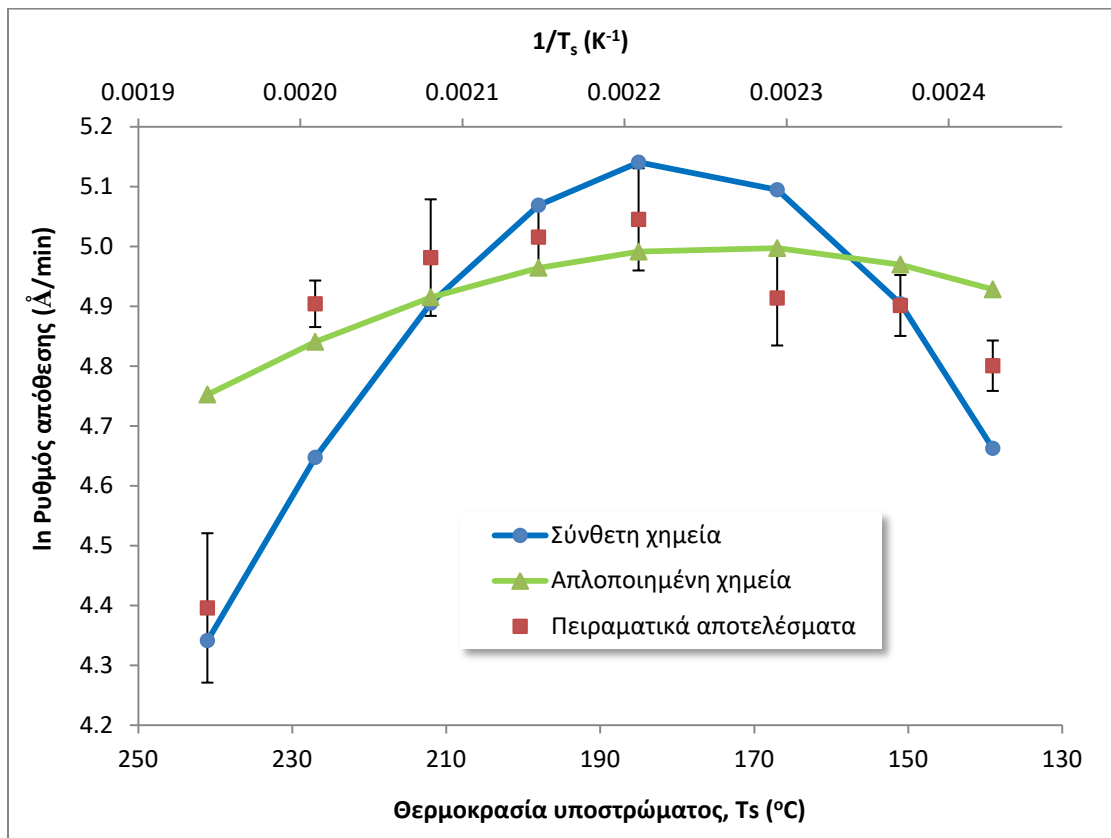
Σημειώνεται πως υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ως προς το ρυθμό απόθεσης Al για τις συνθήκες του αντιδραστήρα που περιγράφονται στον Πίνακα 20. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται τόσο για το απλοποιημένο χημικό μοντέλο, όσο και για πιο σύνθετη χημεία. Δεδομένου πως ο ρυθμός απόθεσης αναμένεται να διαφέρει από σημείο σε σημείο στην επιφάνεια του υποστρώματος, λόγω της διαφορετικής κατανομής των γραμμομοριακών κλασμάτων των ενώσεων που είναι υπεύθυνες για το φαινόμενο, στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οι τιμές που καταγράφονται αφορούν 3 σημεία του υποστρώματος και συγκεκριμένα το κέντρο του (0 mm), ένα σημείο σε απόσταση 17 mm και ένα ακόμη σε απόσταση 24 mm από το κέντρο. Οι τιμές που υπολογίζονται από το λογισμικό FLUENT φέρουν μονάδες $\frac{kg}{m^2s}$, οπότε για σκοπούς σύγκρισης μετατρέπονται σε $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ για πυκνότητα Al ίση με $2700 \frac{kg}{m^3}$. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται ο νεπέριος λογάριθμος της τιμής αυτής. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 21 και 22.

Πίνακας 21. Ρυθμός απόθεσης Al στην επιφάνεια του υποστρώματος για διαφορετικές θέσεις και θερμοκρασίες υποστρώματος (απλοποιημένο χημικό μοντέλο)

T_s (°C)	139	151	167	185	198	212	227	241
Απόσταση από το κέντρο του υποστρώματος (mm)	$\ln(D_R), \left(\frac{\text{Å}}{\text{min}}\right)$							
0	4.85	4.93	5.00	5.04	5.07	5.07	5.03	4.99
17	4.69	4.79	4.87	4.93	4.96	4.98	4.95	4.92
24	4.69	4.78	4.85	4.90	4.93	4.94	4.91	4.88

Πίνακας 22. Ρυθμός απόθεσης Al στην επιφάνεια του υποστρώματος για διαφορετικές θέσεις και θερμοκρασίες υποστρώματος (σύνθετο χημικό μοντέλο)

T_s (°C)	139	151	167	185	198	212	227	241
Απόσταση από το κέντρο του υποστρώματος (mm)	$\ln(D_R), \left(\frac{\text{Å}}{\text{min}}\right)$							
0	4.31	4.63	4.89	5.06	5.14	5.10	4.91	4.66
17	4.28	4.60	4.87	5.05	5.13	5.09	4.90	4.66
24	4.43	4.71	4.95	5.10	5.15	5.10	4.90	4.66



Σχήμα 19, Διάγραμμα Arrhenius όπου καταγράφονται οι πειραματικές τιμές του ρυθμού απόθεσης, οι τιμές που προέκυψαν για σύνθετη και απλοποιημένο χημικό μοντέλο

Από το Σχήμα 19 προκύπτει το συμπέρασμα πως οι υπολογισμοί που πραγματοποιούνται με τα δύο χημικά μοντέλα στο πλαίσιο αυτής της εργασίας συμφωνούν με τα αποτελέσματα που είναι ήδη διαθέσιμα στη βιβλιογραφία για το σύστημα που μελετάται [29],[31].