

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΚΑΡΒΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ
ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ LCVD

υπό

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Ν. ΚΟΥΤΛΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΥΠΟΒΛΗΘΗΚΕ ΣΤΟ ΤΜΗΜΑ
ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΒΟΛΟΣ 2003

**" ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΚΑΡΒΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ
ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ LCVD "**



Γεώργιος Ν. Κούτλας

Μηχανολόγος Μηχανικός, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβλήθηκε στην Πολυτεχνική Σχολή
του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας
του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας,
για την εκπλήρωση των απαιτήσεων του τίτλου του

Διδάκτορος

Βόλος, Ιανουάριος 2003

Υπογραφή Συγγραφέα.....



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 1975/1
Ημερ. Εισ.: 30-06-2004
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: Δ
660.293 028
ΚΟΥ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000072601

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στο κείμενο που ακολουθεί θα ήθελα να αναφέρω συνοπτικά ορισμένες σκέψεις μου, προβληματισμούς αλλά και ευχαριστίες που αφορούν τόσο τις σπουδές μου όσο και τα άτομα με τα οποία συνεργάστηκα, δούλεψα και γνώρισα στην μακροχρόνια, όπως αποδείχθηκε, παραμονή μου στην πόλη του Βόλου.

Η απόφαση ενός ατόμου να σπουδάσει ίσως αποτελεί πλέον μονόδρομο αφού οι ανάγκες στο χώρο της προσφοράς εργασίας γίνονται όλο και πιο απαιτητικές και ανταγωνιστικές. Αυτό οδηγεί πολλά άτομα να επεκτείνουν τις σπουδές τους και σε επίπεδο μεταπτυχιακών, μία απόφαση που θα πρέπει όμως να λαμβάνεται ύστερα από ώριμη σκέψη και προβληματισμό. Στην περίπτωση που οι μεταπτυχιακές σπουδές επεκταθούν και στην εκπόνηση διδακτορικής διατριβής, τότε η κάθε απόφαση και επιλογή θα πρέπει να γίνεται με συνέπεια, ωριμότητα και οξυδέρκεια.

Ο κάθε υποψήφιος διδάκτορας καταλαβαίνει ύστερα από λίγο καιρό ότι η απόφαση της εκπόνησης διδακτορικής διατριβής αποτελεί πλέον και απόφαση για την μελλοντική του επαγγελματική δραστηριότητα αλλά και για την προσωπική του ζωή. Δυστυχώς ή ευτυχώς μία τέτοια απόφαση απαιτεί πολλές θυσίες, πολύ προσπάθεια, πολλά ξενύχτια και γενικά πολύ μόχθο, παραπάνω από όσο θα μπορούσε κανείς να φανταστεί και να υπολογίσει. Βέβαια, ως γνωστό, τα περισσότερα αγαθά κάπως έτσι κερδίζονται και ίσως αυτό να είναι τελικά που μας κάνει να παλεύουμε και να προσπαθούμε μέχρι την επίτευξη του τελικού μας στόχου.

Για μένα η συγκεκριμένη διδακτορική εργασία αποτέλεσε μία μεγάλη πρόκληση και ένα υψηλό επιστημονικό στόχο. Το συγκεκριμένο θέμα με το οποίο ασχολήθηκα ήταν αλλά και παραμένει ακόμα πολύ πρωτοποριακό για τα ελληνικά τουλάχιστον δεδομένα. Οι δυσκολίες που είχα να αντιμετωπίσω ήταν πολλές και αφορούσαν τόσο την υλικοτεχνική υποδομή όσο και την εύρεση αντίστοιχης βιβλιογραφίας. Όμως με το καιρό τα προβλήματα ξεπεράστηκαν αλλά όχι πάντα με ευχάριστο τρόπο. Βέβαια, όπως δείχνει το τελικό αποτέλεσμα, τίποτα δεν είναι ακατόρθωτο απλά θέλει συνέπεια, υπομονή και όσο τον δυνατό καλή ψυχολογία. Ελπίζω και εύχομαι η συγκεκριμένη επιλογή μου να αποδώσει γρήγορα καρπούς για να μπορέσω να πω πλέον και με σιγουριά ότι η απόφαση μου ήταν σωστή αλλά και αποδοτική.

Η παρούσα εργασία αποτέλεσε ένα μέρος του ερευνητικού προγράμματος ΕΠΕΤ II (έργο 296) "Κατεργασίες Βιομηχανικών Υλικών με Δέσμες Laser - LaserMat" που χρηματοδοτήθηκε από την ΓΓΕΤ. Στο συγκεκριμένο έργο συμμετείχαν εκτός από το Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, το Πανεπιστήμιο της Πάτρας, τα ερευνητικά κέντρα EBETAM και ΙΤΕ, καθώς και οι εταιρείες BIC, ΕΛΒΟ, ΙΝΤΡΑΚΟΜ και Ελληνικά Ναυπηγεία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Νικόλαο Βλάχο για την βοήθεια που μου πρόσφερε όλα αυτά τα χρόνια, καθώς οι γνώσεις του στο αντικείμενο της Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής είναι πολύ μεγάλες και κατά καιρούς αποδείχθηκαν σωτήριες στην προσπάθειά μου.

Τα μέλη της τριμελούς επιτροπής Καθηγητές Βασίλη Μποντόζογλου και Γρηγόρη Χαϊδεμενόπουλο για την βοήθεια που μου προσέφεραν είτε με την μορφή συζητήσεως σε διάφορα επιστημονικά θέματα είτε με την παροχή διάφορων δεδομένων που κατά καιρούς τους ζήτησα.

Τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής Καθηγητή Δ. Τσιπά, Αν. Καθηγητή Δ. Παντελή, Επ. Καθηγητή Δ. Βαλουγεώργη και Επ. Καθηγητή Ν. Πελεκάση.

Το Χρήστο Κολώνη ο οποίος ήταν αυτός που "έστησε" την πειραματική διάταξη της διεργασίας LCVD στο Εργ. Υλικών και σαν αποτέλεσμα πρόσφερε τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία. Επιπλέον, τα μέλη του Εργ. Υλικών και φίλους μου Δρ. Αντώνη Κατσαμά και Δρ. Αποστόλη Βασιλάκο για την επιπλέον βοήθεια που μου προσέφεραν στην κατανόηση εννοιών που αφορούν την συμπεριφορά αλλά και τις ιδιότητες των υλικών.

Τον Διδάσκοντα ΠΔ407/80 και συνεργάτη του Εργ. Ρευστομηχανικής & Στροβιλαμηχανών Δρ. Ιωάννη Λεκάκη για την επιστημονική βοήθεια που μου πρόσφερε

Τα μέλη του Εργ. Ρευστομηχανικής & Στροβιλαμηχανών, συνεργάτες και φίλοι μου, Δρ. Ιωάννη Σαρρή, Νίκο Κατσαβό, Κατερίνα Μπαξεβάνου, Δημήτρη Φείδαρο και Οδυσσέα Γιαννόπουλο.

Το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για την οικονομική βοήθεια που μου πρόσφερε τα τρία τελευταία χρόνια.

Θα ήθελα επίσης να αναφερθώ για μια ακόμη φορά στους αγαπητούς φίλους μου Ιωάννη Σαρρή και Αποστόλη Βασιλάκο και να τους θυμίσω τα ξενύχτια μας στο χώρο του Πανεπιστημίου, τις αγωνίες και τα άγχη μας, τις πολύ εποικοδομητικές συζητήσεις μας, την ψυχολογική συμπαράσταση που προσφέραμε ο ένας στον άλλο,

τις εκδρομές που κατά καιρούς κάναμε προσπαθώντας να χαλαρώσουμε και να ξενοιάσουμε, και φυσικά τις νυχτερινές μας εξορμήσεις σε προχωρημένες, για την πόλη του Βόλου, ώρες. Τελικά καταφέραμε να κλείσουμε έναν κύκλο της ζωής μας αποκτώντας τον τίτλο του Διδάκτορα με ελπίδα μιας καλύτερης προσφοράς στην επιστήμη και την κοινωνία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Νικόλαο και Λουκία Κούτλα και να τους αφιερώσω την παρούσα εργασία που κρύβει στις σελίδες της πολύ μόχθο, ξενύχτι και κούραση. Η βοήθειά τους, άλλοτε οικονομική και άλλοτε ψυχολογική, ήταν και παραμένει ένα ισχυρό βοήθημα για την επιστημονική μου εξέλιξη. Οι αντοχές τους και οι ανοχές τους σε όλα τα θέματα ήταν και είναι κάτι παραπάνω από αξιοθαύμαστη και δεν μπορώ να κάνω τίποτα περισσότερο από το να τους ευχαριστήσω για αυτό. Πραγματικά πιστεύω ότι εάν δεν είχα την συμπαράστασή τους πολύ δύσκολα θα είχα καταφέρει να ολοκληρώσω τον κύκλο των σπουδών μου. Ελπίζω και εύχομαι να φανώ αντάξιός της εμπιστοσύνης τους και να καταφέρω κάποτε να τους το ξεπληρώσω.

Βόλος, Φεβρουάριος 2003

Γ. Ν. Κούτλας

"ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΚΑΡΒΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ LCVD"

ΓΙΩΡΓΟΣ Ν. ΚΟΥΤΛΑΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην σημερινή εποχή οι απαιτήσεις και οι ανάγκες για όλο και πιο βελτιωμένα υλικά συνεχώς αυξάνουν. Οι απαιτήσεις αυτές αφορούν στην αντοχή των υλικών σε διάβρωση, οξειδωση, φθορά, υψηλές θερμοκρασίες καθώς και ιδιότητες όπως υψηλή σκληρότητα, υψηλό σημείο τήξης, θερμική και χημική σταθερότητα, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα κ.α. Λόγω των απαιτήσεων αυτών, τα τελευταία χρόνια δίνεται μεγάλη έμφαση στην ανάπτυξη εξελιγμένων κεραμικών τα οποία με κατάλληλες τεχνικές εναποτίθενται πάνω στις επιφάνειες των υλικών. Από τις πιο διαδεδομένες και επιτυχείς μεθόδους εναπόθεσης είναι η συμβατική χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD), και η εναπόθεση χημικών ατμών με την βοήθεια ακτινών laser (Laser induced Chemical Vapor Deposition - LCVD).

Η παρούσα *Διδακτορική Διατριβή* αφορά στην αριθμητική προσομοίωση των φαινομένων ροής και μεταφοράς κατά την εναπόθεση καρβιδίου του τιτανίου (TiC) σε μεταλλικές επιφάνειες με την βοήθεια δέσμης laser (LCVD). Η προσομοίωση επικεντρώνεται στον ήδη υπάρχοντα αντιδραστήρα LCVD του *Εργαστηρίου Υλικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας*, με στόχο την πρόβλεψη του ρυθμού και της μορφής εναπόθεσης συναρτήσει των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα και την βελτιστοποίηση και έλεγχο της διεργασίας LCVD. Η προσομοίωση της διεργασίας LCVD περιλαμβάνει τα φαινόμενα ροής και μεταφοράς θερμότητας και μάζας καθώς και τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.

Δίνεται μία σύντομη περιγραφή της πειραματικής διάταξης, τα τεχνικά χαρακτηριστικά και οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη εναπόθεσης TiC. Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι τρόποι υπολογισμού της κινητικής των χημικών αντιδράσεων καθώς και τα θερμοδυναμικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν. Ο τρόπος υπολογισμού της κινητικής των χημικών αντιδράσεων

αναφέρεται σε στρωτές αλλά και τυρβώδης ροές. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η σχέση του Arrhenius.

Για τον υπολογισμό της μετάδοσης θερμότητας στο υπόστρωμα και των φαινομένων ροής και μεταφοράς με χημική αντίδραση πάνω από αυτό, γίνεται λεπτομερής βιβλιογραφική ανασκόπηση και παρουσιάζονται εκτενώς τα μαθηματικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί. Το αέριο μίγμα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του TiC είναι το $\text{CH}_4/\text{TiCl}_4$ ενώ χρησιμοποιείται και το αδρανές Αργό ως αέριο μεταφοράς. Το υπόστρωμα στο οποίο γίνεται η εναπόθεση είναι ο χάλυβας AISI 1060. Για τον υπολογισμό της ακτινοβολίας στο αέριο μίγμα χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο των σύνθετων ροών (Composite Flux ή Six-Flux Model). Για την επίλυση των μαθηματικών μοντέλων ροής και μεταφοράς με χημικές αντιδράσεις και ακτινοβολία δημιουργήθηκε πηγαίος κώδικας χρησιμοποιώντας την μέθοδο των πεπερασμένων όγκων.

Στην συνέχεια έγινε παραμετρική μελέτη προσομοίωσης της εναπόθεσης TiC σε δύο και τρεις διαστάσεις, με βασικές παραμέτρους την χημική σύσταση και την ταχύτητα εισόδου των αντιδρώντων, τον χρόνο ακτινοβολίας της δέσμης laser και τον προσανατολισμό της επιφάνεια εναπόθεσης. Επιπλέον, παρουσιάζονται αποτελέσματα για χρονικά μεταβαλλόμενες συνθήκες εναπόθεσης.

Η παραμετρική μελέτη που διεξήχθη βοηθά στην καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών εναπόθεσης που λαμβάνουν χώρα, ενώ παράλληλα επιτρέπει τον προσδιορισμό και την αξιολόγηση των κύριων παραγόντων που επηρεάζουν την διεργασία. Χαρακτηριστικά μεγέθη που προσδιορίστηκαν και διερευνώνται είναι ο καθορισμός του μηχανισμού ελέγχου της εναπόθεσης συναρτήσει των συνθηκών λειτουργίας, η επίδραση της φύσης της ροής στον μηχανισμό εναπόθεσης, το θερμοκρασιακό πεδίο στο υπόστρωμα, η χημική σύσταση των αντιδρώντων και η διερεύνηση εναλλακτικών συνθηκών στην λειτουργία του συγκεκριμένου αντιδραστήρα.

Το βασικό συμπέρασμα στην παρούσα εργασία είναι ότι το πάχος της εναπόθεσης είναι πολύ μικρό ($\approx 10^{-10}$ m). Αυξάνοντας την ταχύτητα εισόδου των αντιδρώντων και την ακτινοβολία laser στο υπόστρωμα μπορούμε να αυξήσουμε τον ρυθμό εναπόθεσης. Τέλος, η ακτινοβολία στο συγκεκριμένο αέριο μίγμα δεν επηρεάζει σημαντικά την διεργασία εναπόθεσης.

"NUMERICAL MODELING OF FLOW AND TRANSPORT PHENOMENA OF TiC DEPOSITION WITH THE LCVD METHOD"

by

GEORGE N. KOUTLAS

Submitted to the Department of Mechanical and Industrial Engineering
of University of Thessaly,
for the fulfillment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

ABSTRACT

There is an ever increasing need for improved properties of materials such as resistance in corrosion, erosion, wear and high temperatures as well as high hardness, melting point, thermal and chemical stability, high thermal and electrical conductivity, etc. Because of this requirement for specific properties, there has been recently great emphasis in the development of improved ceramics which can be deposited with special techniques on metallic surfaces. Two of the most widely used deposition methods are the Chemical Vapor Deposition (CVD) and the Laser induced Chemical Vapor Deposition (LCVD).

The present doctoral thesis concerns the numerical modeling of the flow and transport phenomena during Titanic Carbide (TiC) deposition upon metal surfaces using a laser beam (LCVD). The present model is applied to the LCVD reactor, which has been developed in the Laboratory of Materials of the University of Thessaly, with main objective to predict the rate and shape of the deposition based on the operation parameters of the reactor and to optimize and efficiently control the LCVD process. The present simulation of the LCVD process includes the phenomena of flow, heat and mass transfer and chemical reactions involved.

A short description concerning the experimental setup, the technical characteristics and the experimental conditions that were used for the deposition of TiC is given. Then the models used in order to calculate the chemical kinetics of the reactions as well as the thermodynamic data are presented. The chemical kinetics models refer to

both laminar and turbulent flows. In the present work the relation of Arrhenius is used.

A detailed literature review is given for the heat transfer in the substrate, as well as the flow and transport phenomena with chemical reactions above it. A full description of the mathematical models we have used is also given. Titanium carbide is assumed to be deposited upon AISI 1060 and it is produced from a gas mixture of $\text{CH}_4/\text{TiCl}_4/\text{Ar}$, while Argon is used as a carrier gas. For the calculation of radiation in the gas mixture the composite flux (Six Flux) model is used. A source code has been developed in order to solve the mathematical models of the flow and transport with chemical reaction and radiation using a control volume formulation.

Consequently, a parametric study in both two and three dimensions was carried out, using chemical composition, inlet flow rate, laser beam irradiation, and substrate orientation as the main parameters. In addition, unsteady calculations were carried out are also presented.

The parametric study gives the opportunity to understand the underlying mechanism of deposition, while it allows determining and estimating the parameters that influence the LCVD process. The main parameters that have been determined are the deposition rate as a function of the inlet velocity of the reactants, the effect of the flow on the deposition mechanism, the temperature distribution in the substrate, the chemical composition of the reactants and the determination of alternative conditions in the operation of the particular reactor.

The main conclusion in the present work is that the thickness of deposition is very small ($\approx 10^{-10}$ m). Increasing the inlet flow rate of the reactants and the irradiation time, the deposition rate can be increased. Finally, radiation heat transfer in the gas mixture is not influencing significantly the deposition process.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	ix
ΤΙΤΛΟΙ ΠΙΝΑΚΩΝ	xv
ΤΙΤΛΟΙ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xvii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ	1
1.1 Αντικείμενο Έρευνας	1
1.2 Στόχοι της Διατριβής	2
1.3 Δομή της Διατριβής	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	5
ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	5
2.1 Εισαγωγή	5
2.2 Τεχνικές Εναπόθεσης Λεπτών Επικαλύψεων	5
2.2.1 Χημική Εναπόθεση Ατμών	7
2.2.2 Φυσική Εναπόθεση Ατμών	8
2.3 Κατεργασίες με Δέσμη Laser	10
2.3.1 Εισαγωγή	10
2.3.2 Διεργασίες LCVD	11
2.3.3 Πυρολυτική Μέθοδος	11
2.3.4 Φωτολυτική Μέθοδος	12
2.4 Πυρήνωση	13
2.5 Δομή και Ιδιότητες Πυρίμαχων Σκληρών Επικαλύψεων	14
2.6 Χημική Εναπόθεση του Καρβιδίου του Τιτανίου – TiC	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	19
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	19
3.1 Η Συσκευή LASER	19
3.1.1 Γενικά Χαρακτηριστικά της Δέσμης Laser	19

3.1.2 Συσκευή CO ₂ Laser	22
3.2 Θάλαμος Αντιδραστήρα	23
3.3 Διάταξη Προσαγωγής Αερίων	24
3.4 Οπτική Διάταξη	25
3.5 Διάταξη Αντλησης	26
3.6 Σύστημα Ελέγχου	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	27
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	27
4.1 Θερμοδυναμική Χημικών Αντιδράσεων	27
4.1.1 Θερμοδυναμική Ανάλυση του Καρβιδίου του Τιτανίου (TiC)	27
4.2 Κινητική Χημικών Αντιδράσεων	31
4.2.1 Υπολογισμός Ρυθμού Αντίδρασης	33
4.2.2 Θεωρία CTST (Conventional Transition-State Theory)	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	41
ΜΕΤΑΔΟΣΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	41
5.1 Εισαγωγή και Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	41
5.2 Υπολογισμός Θερμοκρασιακού Πεδίου στο Υπόστρωμα	42
5.2.1 Μαθηματικό Μοντέλο	42
5.2.2 Αριθμητική Επίλυση	44
5.2.3 Οριακές Συνθήκες	46
5.2.4 Χαλάρωση και Λύση των Γραμμικών Αλγεβρικών Εξισώσεων	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	49
ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΤΟ ΑΕΡΙΟ ΜΙΓΜΑ	49
6.1 Εισαγωγή και Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	49
6.2 Μαθηματικά Μοντέλα	50
6.2.1 Εξισώσεις Ροής	50
6.2.2 Εξίσωση Διατήρησης της Ενέργειας	50
6.2.3 Εξίσωση Συγκεντρώσεων Αντιδρώντων και Προϊόντων	51

6.2.4 Μοντέλο Ακτινοβολίας	52
6.2.5 Βοηθητικές Σχέσεις	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	61
ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ	61
7.1 Εισαγωγή και Αριθμητικά Μοντέλα	61
7.2 Γενική Μορφή Διαφορικών Εξισώσεων	61
7.3 Η Μέθοδος των Πεπερασμένων Όγκων	63
7.4 Υπολογιστικό Πλέγμα	63
7.5 Εξισώσεις Πεπερασμένων Όγκων	65
7.6 Διακριτοποίηση των Εξισώσεων των Εξαρτημένων Μεταβλητών	67
7.7 Διακριτοποίηση Εξίσωσης Διόρθωσης της Πίεσης	70
7.8 Διακριτοποίηση Εξισώσεων Ακτινοβολίας	72
7.9 Λύση Γραμμικών Εξισώσεων	73
7.10 Έλεγχος Σύγκλισης	74
7.10.1 Επίλυση με χαλάρωση	74
7.10.2 Παρακολούθηση των Υπολειμματικών Λαθών (Residuals)	75
7.11 Υπολογισμός Θερμοκρασίας	76
7.12 Συνοριακές Συνθήκες	77
7.12.1 Εισαγωγή	77
7.12.2 Είσοδοι ή Καθορισμένες Παροχές	77
7.12.3 Επίπεδα ή Άξονες Συμμετρίας	78
7.12.4 Έξοδοι ή Ανοίγματα	78
7.12.5 Περιοδικές Συνοριακές Συνθήκες	78
7.12.6 Συμπαγή Τοιχώματα	79
7.12.7 Συνοριακές Συνθήκες στις Εξισώσεις της Ακτινοβολίας	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	83
ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟΥ ΚΩΔΙΚΑ	83
8.1 Εισαγωγή	83

8.2 Μονάδες	84
8.3 Ο Κώδικας Υπολογισμού Μετάδοσης Θερμότητας στο Υπόστρωμα	85
8.4 Ο Προεπεξεργαστής	87
8.5 Ο Κύριος Κώδικας Υπολογισμού Φαινομένων Ροής και Μεταφοράς (FLORRA)	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9	93
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	93
9.1 Εισαγωγή	93
9.2 Μετάδοση Θερμότητας στο Υπόστρωμα	93
9.2.1 Αποτελέσματα Διδιάστατης Μόνιμης Κατάστασης	95
9.2.2 Αποτελέσματα Διδιάστατης μη Μόνιμης Κατάστασης	96
9.2.2 Αποτελέσματα Τρισδιάστατου Προβλήματος	96
9.3 Φαινόμενα Μεταφοράς στο Αέριο Μίγμα	97
9.3.1 Ενέργεια Ενεργοποίησης και Σχέση Arrhenius	99
9.3.2 Εξάρτηση Πλέγματος	100
9.3.3 Επίδραση της Ακτινοβολίας	101
9.3.4 Αποτελέσματα για Διδιάστατες Μόνιμες Ροές	101
9.3.5 Αποτελέσματα για Διδιάστατες μη Μόνιμες Ροές	103
9.3.6 Αποτελέσματα σε Τρισδιάστατες Μόνιμες Ροές	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10	107
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	107
10.1 Συμπεράσματα	107
10.1.1 Γενικά Συμπεράσματα	107
10.1.2 Μετάδοση Θερμότητας στο Υπόστρωμα	107
10.1.3 Φαινόμενα Μεταφοράς στο Αέριο Μίγμα	108
10.2 Προτάσεις	108
10.2.1 Μαθηματικά και Αριθμητικά Μοντέλα	109
10.2.2 Διεργασία Χημικής Εναπόθεσης	109
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	111

ΣΧΗΜΑΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	123
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Α	189
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Β	193
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Γ	199

ΤΙΤΛΟΙ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.	Ενδεικτικά κεραμικά υλικά εναπόθεσης _____	15
Πίνακας 2.	Φυσικές ιδιότητες επιλεγμένων υλικών _____	16
Πίνακας 3.	Παροχές αντιδρώντων αερίων _____	25
Πίνακας 4.	Πολυωνυμικοί συντελεστές για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs _____	29
Πίνακας 5.	Συγκεντρώσεις χημικών ενώσεων για αέριο μίγμα $TiCl_4/CH_4/Ar$ _____	30
Πίνακας 6.	Συναρτήσεις των κινήσεων μεταφοράς _____	37
Πίνακας 7.	Δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην CTST για $TiCl_4$ και CH_4 _____	38
Πίνακας 8.	Αποτελέσματα CTST _____	39
Πίνακας 9.	Συντελεστές εξίσωσης θερμοκρασιακής κατανομής υποστρώματος _____	45
Πίνακας 10.	Εξισώσεις μεταφοράς ορμής, μάζας και θερμότητας _____	62
Πίνακας 11.	Συμβολισμοί γειτονικών σημείων σε ένα όγκο ελέγχου _____	65
Πίνακας 12.	Γραμμική μορφή πηγαίων όρων των R_x , R_y και R_z _____	73
Πίνακας 13.	Θερμοφυσικές ιδιότητες του AISI 1060 _____	94
Πίνακας 14.	Θερμοφυσικές ιδιότητες AISI 1060 και γεωμετρικά χαρακτηριστικά της προσομοίωσης _____	94
Πίνακας 15.	Δεδομένα της διεργασίας χημικής εναπόθεσης TiC _____	97
Πίνακας 16.	Γεωμετρικά χαρακτηριστικά για διδιάστατη ροή _____	98
Πίνακας 17.	Γεωμετρικά χαρακτηριστικά για τρισδιάστατη ροή _____	98
Πίνακας 18.	Παραμετρική μελέτη για διδιάστατα προβλήματα _____	99
Πίνακας 19.	Παραμετρική μελέτη για τρισδιάστατα προβλήματα _____	99
Πίνακας 20.	Παραγόμενο TiC και μέγιστο ύψος εναπόθεσης _____	103
Πίνακας 21.	Παραγόμενο TiC και μέγιστο ύψος εναπόθεσης συναρτήσει του χρόνου _____	104
Πίνακας 22.	Παραγόμενο TiC και μέγιστο ύψος εναπόθεσης _____	105

ΤΙΤΛΟΙ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<i>Σχήμα 1.</i>	Διάγραμμα τεχνικών εναπόθεσης λεπτών επικαλύψεων _____	6
<i>Σχήμα 2.</i>	Κρυσταλλική δομή του TiC _____	16
<i>Σχήμα 3.</i>	Ιδανική Gaussian δέσμη laser και γωνία απόκλισης θ _____	19
<i>Σχήμα 4.</i>	Gaussian κατανομή έντασης ενός laser _____	20
<i>Σχήμα 5.</i>	Εγκάρσιες κατανομές έντασης laser _____	21
<i>Σχήμα 6.</i>	Κατανομή πυκνότητας και μορφή Gaussian δέσμης laser _____	22
<i>Σχήμα 7.</i>	CO ₂ laser αξονικής ροής _____	23
<i>Σχήμα 8.</i>	Κάτοψη αντιδραστήρα _____	24
<i>Σχήμα 9.</i>	Οπτική διάταξη _____	25
<i>Σχήμα 10.</i>	Ισχύς δέσμης laser (W) _____	26
<i>Σχήμα 11.</i>	Gaussian μορφή laser _____	43
<i>Σχήμα 12.</i>	Γεωμετρικά χαρακτηριστικά μονοδιάστατου προβλήματος _____	45
<i>Σχήμα 13.</i>	Όγκος ελέγχου για τις δύο διαστάσεις _____	45
<i>Σχήμα 14.</i>	Αποστάσεις στην διεπιφάνεια του όγκου ελέγχου _____	46
<i>Σχήμα 15.</i>	Καρτεσιανό υπολογιστικό πλέγμα. _____	64
<i>Σχήμα 16.</i>	Αποθήκευση της βαθμωτής ιδιότητας Φ και των ταχυτήτων U και V _____	65
<i>Σχήμα 17.</i>	Πεπερασμένος όγκος για καρτεσιανές συντεταγμένες _____	67
<i>Σχήμα 18.</i>	Σημειογραφία σε ένα πεπερασμένο όγκο _____	69
<i>Σχήμα 19.</i>	Όγκος ελέγχου με όριο συμπαγή τοίχο _____	79
<i>Σχήμα 21.</i>	Αρχιτεκτονική του κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής _____	83
<i>Σχήμα 22.</i>	Αρχιτεκτονική του κώδικα μετάδοσης θερμότητας στο υπόστρωμα (THEA) _____	86
<i>Σχήμα 23.</i>	Αρχιτεκτονική του κώδικα υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής FLORRA _____	91
<i>Σχήμα A-1.</i>	Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα _____	125
	(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9$ m/sec, χρόνος ακτινοβολίας laser $t = 25$ sec) _____	125
<i>Σχήμα A-2.</i>	Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα _____	126
	(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9$ m/sec, χρόνος ακτινοβολίας laser $t = 30$ sec) _____	126
<i>Σχήμα A-3.</i>	Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα _____	127
	(Ταχύτητα αερίων $u = 5$ m/sec, χρόνος ακτινοβολίας laser $t \approx 50$ sec) _____	127
<i>Σχήμα A-4.</i>	Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα συνάρτηση του χρόνου _____	128
	(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9$ m/sec, $t = 30$ sec) _____	128

Σχήμα A-5.	Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα συνάρτηση του χρόνου	129
	(Ταχύτητα αερίων $u = 5 \text{ m/sec}$, $t = 50 \text{ sec}$)	129
Σχήμα A-6.	Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα	130
	(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9 \text{ m/sec}$, $t=25 \text{ sec}$)	130
Σχήμα A-7.	Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα	131
	(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9 \text{ m/sec}$, $t=25 \text{ sec}$)	131
Σχήμα A-8.	Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα	132
	(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9 \text{ m/sec}$, $t = 30 \text{ sec}$)	132
Σχήμα A-9.	Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα	133
	(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9 \text{ m/sec}$, $t=30\text{sec}$)	133
Σχήμα A-10.	Σκαρίφημα της περιοχής εναπόθεσης	134
Σχήμα A-11.	Σκαριφήματα της γεωμετρίας που προσομοιώθηκε	135
Σχήμα A-12.	Ενέργεια ενεργοποίησης (Gibbs) για διάφορες πιέσεις	136
Σχήμα A-13.	Σχέση Arrhenius για ενέργεια ενεργοποίησης σταθερή και μεταβλητή με την θερμοκρασία	136
Σχήμα A-14.	Υπολογιστικό πλέγμα για τις διδιάστατες ροές	137
Σχήμα A-15.	Υπολογιστικό πλέγμα για τις τρισδιάστατες ροές	137
Σχήμα A-16.	Θερμοκρασιακή κατανομή κατά την x -διεύθυνση για διάφορα πλέγματα	138
Σχήμα A-17.	Κατανομή της ταχύτητας u για διάφορα πλέγματα	138
Σχήμα A-18.	Κατανομή θερμοκρασίας και ενθαλπίας στον άξονα της δέσμης laser	139
Σχήμα A-19.	Κατανομή της ενέργειας λόγω ακτινοβολίας	139
Σχήμα A-20.	Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 1	140
Σχήμα A-21.	Κατανομή ενθαλπίας – Περίπτωση 1	140
Σχήμα A-22.	Ροή ακτινοβολίας στην x -διεύθυνση – Περίπτωση 1	141
Σχήμα A-23.	Ροή ακτινοβολίας στην y -διεύθυνση – Περίπτωση 1	141
Σχήμα A-24.	Καθαρή ροή ακτινοβολίας – Περίπτωση 1	142
Σχήμα A-25.	Ακτινοβολία μέλανος σώματος – Περίπτωση 1	142
Σχήμα A-26.	Κατανομή συγκέντρωσης CH_4 – Περίπτωση 1	143
Σχήμα A-27.	Κατανομή συγκέντρωσης TiCl_4 – Περίπτωση 1	143
Σχήμα A-28.	Κατανομή συγκέντρωσης HCl_4 – Περίπτωση 1	144
Σχήμα A-29.	Πυκνότητα αέριου μίγματος – Περίπτωση 1	144
Σχήμα A-30.	Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 1	145

Σχήμα A-31.	<i>Ειδική θερμότητα αέριου μίγματος – Περίπτωση 1</i> _____	145
Σχήμα A-32.	<i>Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 1</i> _____	146
Σχήμα A-33.	<i>Θερμοτονισμός χημικής αντίδρασης – Περίπτωση 1</i> _____	146
Σχήμα A-34.	<i>Κατανάλωση μάζας CH₄ – Περίπτωση 1</i> _____	147
Σχήμα A-35.	<i>Κατανάλωση μάζας TiCl₄ – Περίπτωση 1</i> _____	147
Σχήμα A-36.	<i>Παραγωγή μάζας HCl – Περίπτωση 1</i> _____	148
Σχήμα A-37.	<i>Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 1</i> _____	148
Σχήμα A-38.	<i>Μορφή εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 1</i> _____	149
Σχήμα A-39.	<i>Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 2</i> _____	150
Σχήμα A-40.	<i>Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 2</i> _____	150
Σχήμα A-41.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 2</i> _____	151
Σχήμα A-42.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 2</i> _____	151
Σχήμα A-43.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 2</i> _____	152
Σχήμα A-44.	<i>Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 2</i> _____	152
Σχήμα A-45.	<i>Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 2</i> _____	153
Σχήμα A-46.	<i>Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 2</i> _____	153
Σχήμα A-47.	<i>Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 3</i> _____	154
Σχήμα A-48.	<i>Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 3</i> _____	154
Σχήμα A-49.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 3</i> _____	155
Σχήμα A-50.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 3</i> _____	155
Σχήμα A-51.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 3</i> _____	156
Σχήμα A-52.	<i>Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 3</i> _____	156
Σχήμα A-53.	<i>Κινητική χημικής αντίδρασης (Σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 3</i> _____	157
Σχήμα A-54.	<i>Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 3</i> _____	157
Σχήμα A-55.	<i>Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 4</i> _____	158
Σχήμα A-56.	<i>Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 4</i> _____	158
Σχήμα A-57.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 4</i> _____	159
Σχήμα A-58.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 4</i> _____	159
Σχήμα A-59.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 4</i> _____	160
Σχήμα A-60.	<i>Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 4</i> _____	160
Σχήμα A-61.	<i>Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 4</i> _____	161
Σχήμα A-62.	<i>Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 4</i> _____	161
Σχήμα A-63.	<i>Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 5</i> _____	162
Σχήμα A-64.	<i>Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 5</i> _____	162

Σχήμα A-65.	Κατανομή συγκέντρωσης CH_4 – Περίπτωση 5	163
Σχήμα A-66.	Κατανομή συγκέντρωσης $TiCl_4$ – Περίπτωση 5	163
Σχήμα A-67.	Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 5	164
Σχήμα A-68.	Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 5	164
Σχήμα A-69.	Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 5	165
Σχήμα A-70.	Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 5	165
Σχήμα A-71.	Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 6	166
Σχήμα A-72.	Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 6	166
Σχήμα A-73.	Κατανομή συγκέντρωσης CH_4 – Περίπτωση 6	167
Σχήμα A-74.	Κατανομή συγκέντρωσης $TiCl_4$ – Περίπτωση 6	167
Σχήμα A-75.	Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 6	168
Σχήμα A-76.	Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 6	168
Σχήμα A-77.	Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 6	169
Σχήμα A-78.	Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 6	169
Σχήμα A-79.	Μορφή Εναπόθεσης TiC Περιπτώσεις 1 έως 6	170
Σχήμα A-80.	Προσαρμοσμένη μορφή TiC Περιπτώσεις 1 έως 6	170
Σχήμα A-81.	Μορφή εναπόθεσης TiC σε συνάρτηση με τον χρόνο	171
Σχήμα A-82.	Κατανομή ταχύτητας στην x διεύθυνση – Περίπτωση 1	172
Σχήμα A-83.	Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 1	172
Σχήμα A-84.	Πυκνότητα αέριου μίγματος – Περίπτωση 1	173
Σχήμα A-85.	Ειδική θερμότητα αέριου μίγματος – Περίπτωση 1	173
Σχήμα A-86.	Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 1	174
Σχήμα A-87.	Θερμότητα χημικής αντίδρασης – Περίπτωση 1	174
Σχήμα A-88.	Κατανομή συγκέντρωσης CH_4 – Περίπτωση 1	175
Σχήμα A-89.	Κατανάλωση μάζας CH_4 – Περίπτωση 1	175
Σχήμα A-90.	Κατανομή συγκέντρωσης $TiCl_4$ – Περίπτωση 1	176
Σχήμα A-91.	Κατανάλωση μάζας $TiCl_4$ – Περίπτωση 1	176
Σχήμα A-92.	Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 1	177
Σχήμα A-93.	Παραγωγή μάζας HCl – Περίπτωση 1	177
Σχήμα A-94.	Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 1	178
Σχήμα A-95.	Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 1	178
Σχήμα A-96.	Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 2	179
Σχήμα A-97.	Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 3	179
Σχήμα A-98.	Πυκνότητα αέριου μίγματος – Περίπτωση 4	180

Σχήμα A-99.	<i>Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 4_</i>	180
Σχήμα A-100.	<i>Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 4</i>	181
Σχήμα A-101.	<i>Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 4</i>	181
Σχήμα A-102.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 5</i>	182
Σχήμα A-103.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 5</i>	182
Σχήμα A-104.	<i>Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 5</i>	183
Σχήμα A-105.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 6</i>	183
Σχήμα A-106.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 6</i>	184
Σχήμα A-107.	<i>Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 6</i>	184
Σχήμα A-108.	<i>Κατανομή ταχύτητας στην x διεύθυνση – Περίπτωση 7</i>	185
Σχήμα A-109.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 7</i>	185
Σχήμα A-110.	<i>Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 7</i>	186
Σχήμα A-111.	<i>Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 7</i>	186
Σχήμα A-112.	<i>Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 8</i>	187
Σχήμα A-113.	<i>Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 8</i>	187
Σχήμα Π-1.	<i>Το σύστημα LCVD του Εργ. Υλικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας</i>	191

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ

1.1 Αντικείμενο Έρευνας

Στην σημερινή εποχή οι απαιτήσεις και οι ανάγκες για όλο και πιο βελτιωμένα υλικά συνεχώς αυξάνουν. Οι απαιτήσεις αυτές αφορούν στην αντοχή των υλικών σε διάβρωση, οξείδωση, φθορά, υψηλές θερμοκρασίες καθώς και ιδιότητες όπως υψηλή σκληρότητα, υψηλό σημείο τήξης, θερμική και χημική σταθερότητα, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα κ.α. Ακόμη πολλές φορές οι απαιτήσεις σε ιδιότητες, για υλικά με συγκεκριμένες λειτουργίες, είναι αντικρουόμενες. Ενδεικτικά αναφέρεται η απαίτηση για υλικά με υψηλή σκληρότητα και ταυτόχρονη αντοχή σε κρουστικά φορτία. Λόγω των απαιτήσεων αυτών, τα τελευταία χρόνια δίνεται μεγάλη έμφαση στην ανάπτυξη εξελιγμένων κεραμικών τα οποία με κατάλληλες τεχνικές εναποτίθενται πάνω στις επιφάνειες των υλικών.

Η επιφανειακή κατεργασία υλικών με δέσμες laser αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο με εφαρμογές στην μεταλλουργική και κατασκευαστική βιομηχανία, στην τεχνολογία της ιατρικής και στην μικροηλεκτρονική. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη καθιστά την δέσμη laser χρήσιμο εργαλείο στην επιστήμη των υλικών, σε εφαρμογές όπως επιφανειακή ανόπτηση, επιφανειακός καθαρισμός με αποπροσρόφηση και φωτοαποδόμηση, επιφανειακή σκλήρυνση και ανάπτυξη λεπτών επικαλύψεων. Η κατεργασία των υλικών με δέσμες laser περιλαμβάνει τις ακόλουθες κύριες ερευνητικές περιοχές:

- Δημιουργία και ανάπτυξη κατάλληλης πηγής laser
- Αλληλεπίδραση της δέσμης laser με την ύλη
- Έλεγχος και διαγνωστικές της διεργασίας
- Χαρακτηρισμός των υλικών και βελτιστοποίηση των παραμέτρων

Όσον αφορά τις μεθόδους εναπόθεσης, από τις πιο διαδεδομένες και επιτυχείς είναι η συμβατική χημική εναπόθεση ατμών (**C**hemical **V**apor **D**eposition - **CVD**), και η εναπόθεση χημικών ατμών με την βοήθεια ακτινών laser (**L**aser induced **C**hemical

Vapor Deposition - LCVD). Η κατανόηση και βελτιστοποίηση της τελευταίας μεθόδου εναπόθεσης αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της παρούσης διδακτορικής διατριβής.

1.2 Στόχοι της Διατριβής

Η παρούσα *Διδακτορική Διατριβή* αφορά στην αριθμητική προσομοίωση των φαινομένων ροής και μεταφοράς κατά την εναπόθεση χημικών ατμών σε μεταλλικές επιφάνειες με την βοήθεια δέσμης laser (LCVD). Συγκεκριμένα, η προσομοίωση της διεργασίας LCVD περιλαμβάνει τα φαινόμενα ροής και μεταφοράς θερμότητας και μάζας καθώς και τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Η προσομοίωση επικεντρώνεται στον ήδη υπάρχοντα αντιδραστήρα LCVD του *Εργαστηρίου Υλικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας*, με στόχο την πρόβλεψη του ρυθμού εναπόθεσης καθώς και των άλλων λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα. Το υλικό το οποίο εναποτίθεται είναι *Καρβίδιο του Τιτανίου (TiC)*, το οποίο είναι κεραμικό υλικό και έχει εφαρμογές σε εργαλεία κοπής, διαμόρφωσης, στην τεχνολογία ημιαγωγών κλπ.

Μερικά από τα μεγέθη που υπολογίζονται στην παρούσα εργασία και τα οποία στην συνέχεια βοηθούν στην κατανόηση των μηχανισμών και των παραγόντων της εναπόθεσης, είναι τα εξής:

- Το πεδίο ταχυτήτων πάνω από το υπόστρωμα
- Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων
- Κατανομή της θερμικής ενέργειας κοντά στην περιοχή εναπόθεσης

Η παραμετρική μελέτη που διεξήχθη βοηθά στην καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα, ενώ παράλληλα επιτρέπει τον προσδιορισμό και την αξιολόγηση των παραγόντων που επηρεάζουν την διεργασία. Ορισμένα χαρακτηριστικά μεγέθη που προσδιορίστηκαν και διερευνώνται είναι τα εξής:

- Καθορισμός του μηχανισμού ελέγχου της εναπόθεσης, σαν συνδυασμό των συνθηκών λειτουργίας
- Επίδραση της φύσης της ροής στον μηχανισμό εναπόθεσης
- Το θερμοκρασιακό πεδίο στο υπόστρωμα

- Διερεύνηση εναλλακτικών χαρακτηριστικών στην λειτουργία του συγκεκριμένου αντιδραστήρα

Τα ανωτέρω συνιστούν στοιχεία πρωτοτυπίας της παρούσας διδακτορικής διατριβής και συμβάλουν στην πρόοδο και της επιστήμης στην περιοχή της εναπόθεσης χημικών ατμών με δέσμες laser (LCVD)

1.3 Δομή της Διατριβής

Στο *Κεφάλαιο 2* γίνεται μία σύντομη ιστορική αναδρομή στην τεχνολογία των εναποθέσεων. Παρουσιάζονται οι αρχές λειτουργίας των διεργασιών εναπόθεσης που εφαρμόζονται σήμερα και αναφέρονται τα βασικά χαρακτηριστικά τους. Όσον αφορά την διεργασία LCVD, η παρουσίαση είναι αναλυτικότερη, με περισσότερο εκτεταμένες αναφορές, ενώ γίνεται και σχετική βιβλιογραφική ανασκόπηση για εναποθέσεις TiC. Τέλος, περιγράφονται η δομή, οι ιδιότητες και οι εφαρμογές των πυρίμαχων εναποθέσεων.

Στο *Κεφάλαιο 3* γίνεται μία περιγραφή της πειραματικής διάταξης της LCVD διεργασίας που προσομοιώθηκε στην παρούσα διατριβή. Αναφέρονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά και οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη εναπόθεσης TiC πάνω στον χάλυβα AISI 1060.

Στο *Κεφάλαιο 4* δίνονται τα θερμοδυναμικά στοιχεία και η κινητική των χημικών αντιδράσεων που αφορούν τις διεργασίες εναπόθεσης. Γίνεται αναφορά στον τρόπο υπολογισμού των θερμοδυναμικών δεδομένων και στα μοντέλα της κινητικής των χημικών αντιδράσεων που αφορούν την παρούσα LCVD διεργασία.

Στο *Κεφάλαιο 5* γίνεται αναλυτική βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά τις μεθόδους υπολογισμού της μετάδοσης θερμότητας στο υπόστρωμα, τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα προσομοίωση, καθώς και ο τρόπος της αριθμητικής επίλυσης.

Στο *Κεφάλαιο 6* παρουσιάζεται μία αναλυτική βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθοδολογιών που έχουν χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση των διεργασιών εναπόθεσης. Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία και τα οποία αναφέρονται στα φαινόμενα ροής και μεταφοράς θερμότητας και μάζας, των χημικών αντιδράσεων, της ακτινοβολίας, και των λοιπών σχετικών μεγεθών.

Στο *Κεφάλαιο 7* παρουσιάζονται οι αριθμητικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την διακριτοποίηση των διαφορικών εξισώσεων του Κεφαλαίου 6 και ο τρόπος επίλυσης του συστήματος των αλγεβρικών εξισώσεων που προκύπτουν.

Στο *Κεφάλαιο 8* περιγράφεται ο κώδικας υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής που αναπτύχθηκε κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής και που βασίστηκε σε προϋπάρχοντα κώδικα του Εργαστηρίου Ρευστομηχανικής. Παρουσιάζεται η αρχιτεκτονική του και οι βασικές του δυνατότητες. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στον προεπεξεργαστή του κώδικα, στα μοντέλα της χημείας και ακτινοβολίας που αποτελούν μερικά από τα στοιχεία πρωτοτυπίας της παρούσας διατριβής

Το *Κεφάλαιο 9* αφιερώνεται στις περιπτώσεις εναπόθεσης που έχουν προσομοιωθεί και στην συζήτηση των αποτελεσμάτων που συμπληρώνουν τα στοιχεία πρωτοτυπίας της παρούσας διατριβής.

Τέλος, στο *Κεφάλαιο 10* εξάγονται γενικά και ειδικά συμπεράσματα και γίνονται προτάσεις για την συνέχιση της ερευνητικής προσπάθειας κατανόησης και βελτιστοποίησης της LCVD διεργασίας που ξεκίνησε με την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

2.1 Εισαγωγή

Οι λεπτές επικαλύψεις είναι το αντικείμενο ενός μεγάλου αριθμού ερευνών κατά την περίοδο των τελευταίων τριάντα χρόνων. Παρόλο αυτά, τα πρώτα δείγματα λεπτών εναποθέσεων αναφέρονται από το τέλος του περασμένου αιώνα. Συγκεκριμένα πυρολυτικός άνθρακας¹ και μέταλλα^{2,3} έχουν χρησιμοποιηθεί ως επικαλύψεις σε ανθρακούχα νήματα λαμπτήρων πυράκτωσης, καθώς επίσης και νικέλιο⁴ υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιώντας καρβονύλιο του νικελίου. Στην ίδια περίπου χρονική περίοδο επιστήμονες αρχίζουν να μελετούν την δημιουργία λεπτών μεταλλικών επικαλύψεων υψηλής καθαρότητας, τόσο από άποψη επιστημονική όσο και τεχνολογική. Με άλλα λόγια αρχίζει η προσπάθεια εφαρμογής τέτοιων επικαλύψεων σε τεχνολογικές εφαρμογές. Μέχρι και το 1930 λίγη περαιτέρω πρόοδος σημειώθηκε έως ότου εναποθέσεις πυρίμαχων υλικών (βορίδια, καρβίδια, νιτρίδια, οξειδία και πυρίτια), βαφές (SiO_2 και TiO_2), καθώς και άλλα υλικά απέκτησαν βιομηχανικό ενδιαφέρον.

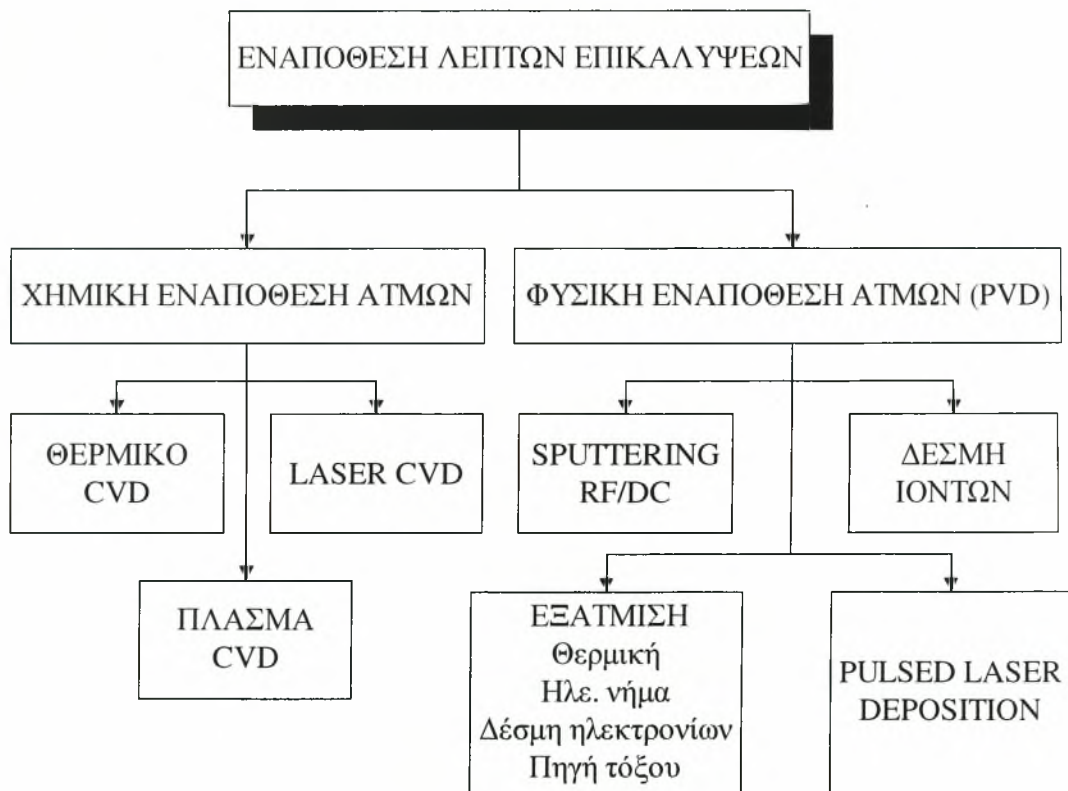
Στην δεκαετία του '50 η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) εφαρμόστηκε στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών ενώ στην δεκαετία του '60 έχουμε μία εντυπωσιακή αύξηση στο ενδιαφέρον για τέτοιου είδους επικαλύψεις. Ένας από τους κυριότερους λόγους είναι η αντικατάσταση του γερμανίου (Ge) από το πυρίτιο (Si) σαν το βασικό υλικό δημιουργίας ημιαγωγών για την κατασκευή κυκλωμάτων. Από το σημείο αυτό μέχρι και σήμερα έχουμε ανάπτυξη τόσο στην ανάπτυξη των τεχνικών εναπόθεσης όσο και θεωρητικής μελέτης των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα (χημικές αντιδράσεις, θερμοδυναμική, κινητική των αντιδράσεων, δομή και ιδιότητες του υλικού, κλπ).

2.2 Τεχνικές Εναπόθεσης Λεπτών Επικαλύψεων

Ο όρος σκληρές λεπτές επιστρώσεις αφορά την ανάπτυξη επικαλύψεων που έχουν πάχος από δέκατα του μικρού έως μερικές δεκάδες μικρόμετρα. Η ανάπτυξη των παραπάνω πυρίμαχων σκληρών υλικών σε λεπτά επιστρώματα επιτυγχάνονται με

διεργασίες οι οποίες, σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα, κατατάσσονται σε δύο ομάδες:⁵

1. Χημική εναπόθεση ατμών βασισμένη σε χημικές αντιδράσεις μεταξύ κατάλληλων αντιδρώντων στην επιφάνεια του υποστρώματος σε περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών (**C**hemical **V**apor **D**eposition – **CVD**). Τέτοιες τεχνικές είναι το θερμικό **CVD**, το πλάσμα **CVD** και το laser **CVD**.
2. Φυσική εναπόθεση ατμών, βασισμένη στην εναπόθεση ατόμων, ιόντων ή μορίων στην επιφάνεια του υποστρώματος (**P**hysical **V**apor **D**eposition - **PVD**). Τέτοιες τεχνικές είναι η εξάτμιση, η δέσμη ιόντων, το sputtering, και μέσω παλμικού laser (**P**ulsed **L**aser **D**eposition - **PLD**).



Σχήμα 1. Διάγραμμα τεχνικών εναπόθεσης λεπτών επικαλύψεων

Η κατασκευή κεραμικών υλικών με μεθόδους **CVD** και **PVD** προσφέρει πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές κατασκευής υλικών. Είναι οικονομικότερο να εφαρμοστεί ένα λεπτό επίστρωμα με τις επιθυμητές ιδιότητες σε

ένα χαμηλού κόστους υπόστρωμα, συγκριτικά με το να κατασκευαστεί όλο το εξάρτημα από το δαπανηρό υλικό.

2.2.1 Χημική Εναπόθεση Ατμών

Κατά την μέθοδο του *Θερμικού CVD* ένα στερεό υλικό εναποτίθεται πάνω στην θερμαινόμενη επιφάνεια του υποστρώματος ως αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων στην αέρια φάση σε περιβάλλον κατάλληλου αντιδραστήρα κενού οξυγόνου. Οι τυπικοί ρυθμοί εναπόθεσης είναι $0,5 - 25 \mu\text{m}/\text{min}$. Οι αντιδραστήρες όπου γίνεται η διεργασία CVD μπορούν να ταξινομηθούν ως αντιδραστήρες ψυχρών και θερμών τοιχωμάτων.^{6,7} Στους αντιδραστήρες θερμών τοιχωμάτων θερμαίνεται όλος ο εσωτερικός χώρος στην κατάλληλη θερμοκρασία έτσι ώστε να μπορέσει να ενεργοποιηθεί η αντίδραση της εναπόθεσης. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται εναπόθεση σε ολόκληρη την επιφάνεια του υλικού καθώς και στα εσωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα. Μια τέτοια διαδικασία παρουσιάζει προβλήματα συντήρησης του αντιδραστήρα καθώς και αποδοτικότητάς του. Στους αντιδραστήρες ψυχρών τοιχωμάτων θερμαίνεται μόνο η επιφάνεια στην οποία γίνεται η εναπόθεση, επιτυγχάνοντας με αυτόν τον τρόπο μεγαλύτερο έλεγχο της διαδικασίας.

Όσον αφορά τον σχηματισμό εναπόθεσης καρβιδίου του τιτανίου (TiC), αυτός στηρίζεται στην αντίδραση κατάλληλων αντιδρώντων ενώσεων σε κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση. Ειδικότερα για τον σχηματισμό του TiC, συνήθως χρησιμοποιούνται⁸⁻¹⁰ τα αέρια μείγματα $TiCl_4/C_2H_6/H_2$, $TiCl_4/CCl_4/H_2$ και $TiCl_4/CH_4/H_2$, ενώ η θερμοκρασία αντίδρασης κυμαίνεται μεταξύ 850 και 1250 °C.

Κατά την μέθοδο του *Πλάσμα CVD* τα αντιδρώντα οδηγούνται σε περιβάλλον RF ραδιοσυχνότητας υψηλής ενέργειας ή σε εκκένωση φλόγας μικροκυμάτων, όπου διασπώνται και στην συνέχεια εναποτίθενται τα συμπυκνωμένα μέρη ως λεπτό επίστρωμα.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου CVD είναι ο μεγάλος ρυθμός εναπόθεσης ο οποίος τυπικά είναι μεγαλύτερος από δεκάδες μικρόμετρα ανά ώρα. Άλλα πλεονεκτήματα είναι η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας, της μορφολογίας, της κρυσταλλικής δομής και του προσανατολισμού των επικαλύψεων ελέγχοντας τις παραμέτρους εναπόθεσης. Πλεονεκτήματα είναι επίσης η εξαιρετική πρόσφυση και η σχετικά ομοιόμορφη εναπόθεση πολύπλοκων σχημάτων. Το κύριο μειονέκτημα του CVD είναι ότι η απαιτούμενη θερμοκρασία που χρειάζεται για την

ανάπτυξη της εναπόθεσης υπερβαίνει την θερμοκρασία χρήσης για τα μεταλλικά υποστρώματα. Τέτοιες υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες, μεταβολές στο μεταλλικό πλέγμα, όπως επίσης θερμικές καταστροφές σε αρκετά υποστρώματα. Ειδικότερα στους εργαλειοχάλυβες, θερμοκρασίες πάνω από 700 – 800 °C προκαλούν υπεργήρανση των καρβιδίων και υποβάθμιση της σκληρότητάς τους. Άλλα μειονεκτήματα είναι η αναγκαιότητα χρήσης διαβρωτικών, τοξικών και εύφλεκτων αντιδρώντων, ενώ τα αντιδρώντα πιθανά επηρεάζουν δυσμενώς το υλικό στις θερμοκρασίες που απαιτούνται για τις αντιδράσεις του CVD. Η ανάγκη εύρεσης μεθόδων εναπόθεσης σε χαμηλότερη θερμοκρασία όπως επίσης και η ανάγκη εντοπισμένης χωρικά εναπόθεσης οδήγησε στην ανάπτυξη της *Χημικής Εναπόθεσης Ατμών με Δέσμη Laser* (Laser Chemical Vapor Deposition – LCVD). Ανάλογα με την επίδραση της δέσμης του laser στην διεργασία LCVD, η ενεργοποίηση των χημικών αντιδράσεων λαμβάνει χώρα με πυρολυτικούς ή φωτολυτικούς μηχανισμούς.^{11,12}

Στην *φωτολυτική* ή *φωτοχημική* διαδικασία τα αντιδρώντα συστατικά, τα οποία βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια της εναπόθεσης, απορροφούν την ενέργεια της δέσμης του laser έτσι ώστε να μπορέσουν να διαχωριστούν.

Στην *πυρολυτική* ή *φωτοθερμική* διαδικασία η δέσμη του laser δρα ως πηγή θερμότητας, η οποία προκαλεί τοπική θέρμανση της επιφάνειας εναπόθεσης και του μίγματος των αντιδρώντων. Η πηγή θερμότητας που δημιουργείται με αυτόν τον τρόπο δίνει την κατάλληλη ενέργεια, έτσι ώστε να γίνει ο διαχωρισμός του μίγματος των αντιδρώντων.

Πολλές φορές στην εναπόθεση λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα διαφορετικοί μηχανισμοί διέγερσης αλλά συνήθως κυριαρχεί ένας μόνο μηχανισμός. Για παράδειγμα, στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις οι οποίες αρχικά ενεργοποιήθηκαν φωτοχημικά και ολοκληρώθηκαν πυρολυτικά ή και το αντίθετο.¹² Περισσότερα στοιχεία για την μέθοδο LCVD δίνεται σε ξεχωριστή παράγραφο παρακάτω.

2.2.2 Φυσική Εναπόθεση Ατμών

Κατά την μέθοδο της *εξάτμισης* το προς εναπόθεση υλικό θερμαίνεται σε περιβάλλον κενού ώστε να επιτευχθεί υψηλή τάση ατμών και στην συνέχεια να συμπυκνωθεί στο πλησίον τοποθετημένο υπόστρωμα, σε αποδεκτό ρυθμό εναπόθεσης. Οι μέθοδοι που

χρησιμοποιούνται για να θερμάνουν το προς εξάτμιση υλικό είναι η ηλεκτρική αντίσταση, η ακτινοβολία, το ηλεκτρικό τόξο, και η δέσμη ηλεκτρονίων. Η τεχνική της εξάτμισης είναι απλή με εξαιρετικά μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης, η πρόσφυση όμως των επικαλύψεων είναι ανεπαρκής δεν υπάρχει έλεγχος της στοιχειομετρίας και απαιτεί υψηλή θερμοκρασία υποστρωμάτων.

Το *Sputtering* είναι μία τεχνική εναπόθεσης σε κενό, στην οποία το προς εναπόθεση στερεό υλικό βομβαρδίζεται από κατευθυνόμενα ενεργά ιόντα αερίου πλάσματος, ώστε να εκτινάξουν άτομα ή μόρια του στερεού στόχου. Τα θετικά ιόντα ενός αερίου πλάσματος (πηγή ιόντων) έλκονται από τον αρνητικά φορτισμένο στόχο. Τα ιόντα γρήγορα μεταφέρουν την ενέργειά τους (100-1000 eV) στα άτομα του στόχου μέσω κρούσεων, με συνέπεια υλικό του στόχου να εκτινάσσεται (φαινόμενο sputtering) με ενέργειες 10-40 eV, και να εναποτίθεται στο πλησίον τοποθετημένο υπόστρωμα. Μία εναλλακτική μέθοδος είναι το *αντιδρών sputtering*, στο οποίο τα άτομα ή τα μόρια της πηγής ιόντων πρωτογενώς προκαλούν την εκτίναξη των ατόμων ή των μορίων του στόχου και δευτερογενώς αντιδρούν με αυτά, ενώ οι παραγόμενες ενώσεις εναποτίθενται στο υπόστρωμα.

Ένα πλεονέκτημα της τεχνικής του sputtering σε σχέση με τις τεχνικές CVD είναι ότι η θερμοκρασία του υποστρώματος διατηρείται αρκετά χαμηλή (500 °C). Αυτό επιτρέπει την ανάπτυξη πυρίμαχων εναποθέσεων σε μή πυρίμαχα υποστρώματα και ελαχιστοποιεί τις αντιδράσεις των αντιδρώντων με το υπόστρωμα. Οι ρυθμοί εναπόθεσης είναι της τάξης του $1 \mu\text{m}/\text{min}$. Οι μικροδομές ανάπτυξης των PVD επικαλύψεων είναι κιονοειδής. Αυτό οφείλεται στην κατευθυντικότητα της διεργασίας, που σημαίνει ότι οι ατμοί εναποτίθενται σε μία μόνο κατεύθυνση, όπως επίσης και εξαιτίας της χαμηλής τους κινητικότητας λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας της διεργασίας.

Η μέθοδος *Ion-Plating* είναι μία μέθοδος εναπόθεσης κενού στην οποία ένα μέρος των συστατικών της επίστρωσης προσκρούει στο υπόστρωμα σε μορφή ιόντων, η διεργασία αυτή είναι συνδυασμός των μεθόδων της θερμικής εξάτμισης και ιονισμού των παραγόμενων σωματιδίων. Η μέθοδος ion-plating¹³ έχει εφαρμοστεί σε ανοξειδωτους χάλυβες και ταχυχάλυβες χρησιμοποιώντας την επίστρωση TiC. Η σκληρότητα και η πρόσφυση εξαρτάται από τις συνθήκες εναπόθεσης και από την θερμοκρασία του υποστρώματος.

Η τεχνική της εναπόθεσης με *φωτοαποδόμηση παλμικού laser (Pulsed Laser Deposition)* είναι μία τεχνική εναπόθεσης κενού, όπου ένα υψηλής ισχύος παλμικό

laser (συνήθως excimer laser) χρησιμοποιείται εναλλακτικά σαν εξωτερική πηγή ενέργειας για να φωτοαποδομήσει υλικό στερεού στόχου. Τα παραγόμενα σωματίδια έχουν μεγάλη ενέργεια και εναποτίθενται ως λεπτό επίστρωμα στο κατάλληλα τοποθετημένο υπόστρωμα. Η διεργασία αυτή αποτελεί μία κατάλληλη μέθοδο για την ανάπτυξη κρυσταλλικών εναποθέσεων υψηλής ποιότητας. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα της μεθόδου Pulsed Laser Deposition^{14,15,257,258} σε σύγκριση με άλλες συμβατικές μεθόδους είναι η δυνατότητα σύμφωνης αποδόμησης του στόχου, δηλαδή η δυνατότητα παραγωγής στοιχειομετρικών εναποθέσεων πολυσύνθετων υλικών, η απλότητα και η ευελιξία της διεργασίας, όπως επίσης η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλων επιφανειών σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος. Ο ρυθμός εναπόθεσης είναι της τάξης του $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$.

2.3 Κατεργασίες με Δέσμη Laser

2.3.1 Εισαγωγή

Το laser ως καθαρή πηγή ενέργειας με την μορφή μονοχρωματικών και σύμφωνων φωτονίων βρίσκει αυξημένη εφαρμογή¹⁶ σε ένα ευρύ φάσμα, από την διάτρηση οπών μικρομετρικής διαμέτρου έως την χρήση οδήγησης και μέτρησης της απόστασης Γης - Σελήνης. Το laser είναι πλέον ένα πολύτιμο εργαλείο στην μεταλλουργία, στην ιατρική, και στην τεχνολογία της μικροηλεκτρονικής και των τηλεπικοινωνιών. Η σύζευξη της ακτινοβολίας με την ύλη καθιστά το laser χρήσιμο εργαλείο στην επιστήμη των υλικών, σε εφαρμογές όπως επιφανειακή ανόπτηση, επιφανειακός καθαρισμός με αποπροσρόφηση και φωτοαποδόμηση, επιφανειακή σκλήρυνση, και ανάπτυξη λεπτών επικαλύψεων με την μέθοδο της φυσικής και χημικής εναπόθεσης ατμών με δέσμη laser. Μετά την ανακάλυψη του πρώτου μεγάλης ισχύος *Ruby Laser* το 1963 ακολούθησε ένας καταγισμός θεωρητικών και πειραματικών μελετών για την αλληλεπίδραση ισχυρών laser με επιφάνειες στερεών υλικών.

Η πυκνότητα laser με την πυκνότητα ενέργειας που διαθέτει μπορεί να εξατμίσει τα περισσότερα γνωστά υλικά και κατά συνέπεια να χρησιμοποιηθεί για κοπή ή συγκόλληση. Ελέγχοντας την πυκνότητα ενέργειας, η δέσμη laser μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποικιλία επιφανειακών κατεργασιών, μεταβολή κρυσταλλογραφικών δομών ή ακόμα και την κάμψη ενός μετάλλου.

Οι κατεργασίες υλικών με την χρήση δέσμης laser μπορούν να διαχωριστούν σε συμβατικές, σε χημικώς ανενεργές και σε χημικώς ενεργές. Με τις χημικώς ενεργές

κατεργασίας (Laser induced Chemical Processing - LCP) μπορούμε να πετύχουμε εναπόθεση λεπτών επικαλύψεων μετάλλων, ημιαγωγών ή μονωτών με διαστάσεις κυμαινόμενες από μερικά δέκατα του μικρομέτρου μέχρι μερικά εκατοστά. Ακόμα επιτρέπει την αφαίρεση ή σύνθεση υλικών, καθώς και την τροποποίησή τους μέσω της ενεργοποίησης χημικών αντιδράσεων. Η δέσμη laser μπορεί να προκαλέσει ή να αυξήσει την ταχύτητα των αντιδράσεων τόσο σε ομογενείς όσο και ετερογενείς χημικές αντιδράσεις. Στην περιοχή των χημικών κατεργασιών με την βοήθεια δέσμης laser εντάσσεται και η μέθοδος LCVD (Laser induced Chemical Vapor Deposition).

2.3.2 Διεργασίες LCVD

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, με την διεργασία LCVD πετυχαίνεται εναπόθεση υλικών με εξειδικευμένες ιδιότητες πάνω σε επιφάνειες άλλων υλικών. Ο τρόπος εναπόθεσης με αυτήν την μέθοδο περιλαμβάνει χημικές διαδικασίες, οι οποίες ταξινομούνται ανάλογα με τον τρόπο που ενεργοποιούνται. Η διαδικασία LCVD περιλαμβάνει πολλαπλά φυσικά και χημικά φαινόμενα, όπως αλληλεπιδράσεις της δέσμης του φωτός, φαινόμενα μεταφοράς, κινητική χημικών αντιδράσεων και προσκόλληση μεμβράνης υλικού στην επιφάνεια του υλικού. Ανάλογα με την επίδραση της δέσμης του φωτός στην διεργασία LCVD, η ενεργοποίηση των χημικών αντιδράσεων λαμβάνει χώρα με πυρολυτικούς ή φωτολυτικούς μηχανισμούς.^{11, 12}

2.3.3 Πυρολυτική Μέθοδος

Στην *πυρολυτική μέθοδο* η δέσμη laser αποτελεί την πηγή θερμότητας. Η απορροφώμενη ενέργεια από την δέσμη laser μπορεί να θερμάνει το υπόστρωμα, τα περιβάλλοντα αέρια ή και τα δύο ταυτόχρονα. Οι θερμοκρασίες που μπορούν να επιτευχθούν είναι υψηλές. Παρόλο που ο σκοπός της πυρολυτικής μεθόδου είναι θερμικός, εντούτοις οι αντιδράσεις που υποκινούνται με αυτή τη μέθοδο μπορεί να είναι πολύ διαφορετικές σε σχέση με αυτές που υποκινούνται από μία συμβατική πηγή θερμότητας. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας πολύ υψηλών θερμοκρασιών σε πολύ μικρό όγκο του υλικού στο οποίο εστιάζεται η δέσμη laser.

Η δημιουργία επικαλύψεων με σωστή, χωρικά ορισμένη, δομή επιτυγχάνεται συνήθως με απορρόφηση της ενέργειας της δέσμης laser από το υπόστρωμα, και όχι

από το περιβάλλον ρευστό. Σε μία τέτοια περίπτωση η χημική αντίδραση περιορίζεται στο θερμό σημείο, ενώ η εξάρτηση από το μήκος κύματος είναι λιγότερο έντονη. Μία ποσοτική ανάλυση της πυρολυτικής μεθόδου απαιτεί λεπτομερή γνώση του πεδίου θερμοκρασιών στο υπόστρωμα, λόγω της απορρόφησης ενέργειας από τη δέσμη laser. Πειραματικές μετρήσεις της θερμοκρασιακής κατανομής με αξιόπιστα αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι μέθοδοι μέτρησης της θερμοκρασίας δεν μπορούν να εφαρμοστούν για πρακτικούς λόγους. Η κατανομή των θερμοκρασιών στο υπόστρωμα εξαρτάται από τον συντελεστή απορρόφησης της ακτινοβολίας, α , ο οποίος χαρακτηρίζει το υλικό του υποστρώματος, από τον συντελεστή θερμικής διάχυσης, k , καθώς και από την ενέργεια χημικών αντιδράσεων, κρυσταλλοποίησης, τήξης ή και βρασμού. Οι τιμές α και k , καθώς και άλλες ιδιότητες του υποστρώματος, μπορούν να αλλάξουν σημαντικά κατά την διάρκεια της διεργασίας. Αυτό γίνεται γιατί όταν ξεκινήσει η πυρήνωση, οι ιδιότητες αυτές αλλάζουν ανάλογα με την πυκνότητα των πυρήνων καθώς και τον χρόνο που έχει παρέλθει. Όταν σχηματιστεί ένα συμπαγές στρώμα επικάλυψης, και αν το βάθος διείσδυσης της δέσμης laser είναι μικρότερο από το πάχος του φιλμ η ιδιότητα α αναφέρεται αποκλειστικά στο υλικό της επικάλυψης. Κατά τον ίδιο τρόπο και ο συντελεστής μετάδοσης θερμότητας k θα είναι διαφορετικός, αφού πρόκειται για μία επιφάνεια που είναι συνδυασμός δύο υλικών.

2.3.4 Φωτολυτική Μέθοδος

Στη *φωτολυτική μέθοδο* (ή *φωτοχημική*) το φως της δέσμης laser διασπά απευθείας χημικούς δεσμούς στην επιφάνεια του υποστρώματος ή στα περιβάλλοντα αέρια. Η φωτοχημική διάσπαση δεσμών μπορεί να βασιστεί σε διεγέρσεις απόσπασης ηλεκτρονίων, οι οποίες εντοπίζονται στο ορατό και στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος του φωτός, καθώς και σε επιλεκτικές πολυφωτονικές ταλαντωτικές διεγέρσεις μέσω υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ένας έμμεσος μηχανισμός διάσπασης είναι η μεταφορά της ενέργειας διάσπασης μέσα από κάποιο ενδιάμεσο είδος, όπως λόγου χάρη στη περίπτωση της φωτοευαισθητοποίησης. Επισημαίνεται, ότι η μονή και η πολυφωτονική διάσπαση των μορίων που βασίζεται στην άμεση ή έμμεση διέγερση των ηλεκτρονίων, είναι μία μη θερμική και αρκετά κοινή διαδικασία. Όσον αφορά την φωτοχημική διάσπαση των μορίων που βασίζεται σε επιλεκτικές πολυφωτονικές

ταλαντωτικές διεγέρσεις, δεν είναι συνηθισμένη διαδικασία στις χημικές διεργασίες με την βοήθεια δέσμης laser (LCP).

Οι λεπτομέρειες των διαφόρων μηχανισμών διάσπασης έχουν μελετηθεί εκτενώς με βάση μοντελοποιημένα συστήματα. Παρόλο αυτά πολύ λίγα είναι γνωστά σχετικά με τη φωτοχημεία εκείνων των μορίων που είναι σχετικά με LCP διεργασίες. Επιπλέον στις περισσότερες περιπτώσεις LCP διεργασιών, οι φυσικές συνθήκες που αφορούν τις μοριακές πυκνότητες, τις θερμοκρασίες, την μεγάλη ποικιλία ειδών, και την παρουσία διεπιφανειών ή δεκτών διαφέρουν σημαντικά από αυτές που επιλέγονται για το διαχωρισμό και την έρευνα διάφορων μεμονωμένων μηχανισμών αλληλεπίδρασης.

2.4 Πυρήνωση

Η ανάλυση των μικροσκοπικών μηχανισμών στην αρχική φάση της ανάπτυξης της επικάλυψης (πυρήνωση) είναι περίπλοκο φαινόμενο. Στη φάση κατά την οποία σχηματίζονται μικρές περιοχές από το καινούργιο υλικό, όπως σε επικαλύψεις, πρέπει να υπολογιστούν δύο περιπτώσεις.

Σε *ισχυρά απορροφητικά υποστρώματα* (όσον αφορά τη δέσμη laser), τα μόρια του ρευστού διασπώνται κοντά στο θερμό σημείο. Τα ελεύθερα άτομα σχηματίζουν πλέγματα τα οποία παρέχουν κέντρα πυρήνωσης για περαιτέρω ανάπτυξη του φιλμ εναπόθεσης. Στις περισσότερες των περιπτώσεων ο χρόνος της πυρήνωσης είναι πολύ μικρός συγκρινόμενος με το χρόνο ακτινοβολήσης. Η κύρια διαφορά της πυρήνωσης στη μέθοδο LCVD, σε σχέση με άλλες τεχνικές εναπόθεσης, έγκειται στις υψηλές θερμοκρασιακές διαφορές που δημιουργούνται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ακόμα μία διαφορά σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο CVD, έγκειται στο γεγονός των απότομων μεταβολών της θερμοκρασίας λόγω των αλλαγών στο συντελεστή ανακλαστικότητας και στο συντελεστή μετάδοσης θερμότητας από τη δημιουργία των πρώτων πυρήνων.

Σε *οπτικά διαφανή υποστρώματα*, η κατάσταση είναι ακόμα πιο περίπλοκη. Διάφορες ατέλειες της επιφάνειας, όπως μικροσκοπικές οπές, αμυχές ή ακόμα και σωματίδια σκόνης, μπορούν να απορροφήσουν ακτινοβολία από τη δέσμη laser και η έναρξη της πυρήνωσης να γίνει σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας του υποστρώματος. Στη συνέχεια ο μηχανισμός είναι ο ίδιος. Η διαδικασία αλλάζει όταν η πυρήνωση ξεκινά

από άτομα τα οποία έχουν προέλθει από μη θερμική (μονή ή πολυφωτονική) διάσπαση μορίων, τα οποία έχουν προσροφηθή στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Εξαιτίας της μεγάλης πυκνότητας των προσροφώμενων μορίων, τα ελεύθερα άτομα μπορούν να δημιουργήσουν ομάδες (clusters) οι οποίες ακόμα και όταν είναι υποκρίσιμοι μεγέθους μπορεί να απορροφήσουν σε μεγάλο βαθμό την ακτινοβολία του laser. Τέτοιες ομάδες οι οποίες έχουν θερμανθεί μπορούν να αποτελέσουν κέντρα πυρήνωσης και με αυτό το τρόπο η ανάπτυξη του φιλμ να προχωρήσει θερμικά. Σε αυτή τη περίπτωση ο χρόνος πυρήνωσης εξαρτάται ισχυρά από το μήκος κύματος της δέσμης laser και μπορεί να διαρκέσει αρκετά δευτερόλεπτα ή ακόμα και λεπτά.

Στη φωτολυτική διαδικασία, όπου η περαιτέρω ανάπτυξη του φιλμ γίνεται κυρίως από μη θερμική διάσπαση των μορίων, τέτοιες πολυατομικές ομάδες, άσχετα με το αν είχαν αρχικώς δημιουργηθεί από θερμική ή μη θερμική διάσπαση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κέντρα πυρήνωσης για τη περαιτέρω ανάπτυξη του φιλμ της εναπόθεσης.

Άτομα τα οποία δεν σχηματίζουν σταθερό πυρήνα ή δε προσκολλούνται στους πυρήνες οι οποίοι βρίσκονται μέσα στη περιοχή εστίασης της δέσμης laser, διαχέονται στην επιφάνεια του δοκιμίου και στη συνέχεια εξατμίζονται.

2.5 Δομή και Ιδιότητες Πυρίμαχων Σκληρών Επικαλύψεων

Τα υλικά που έχουν εναποτεθεί, όπως αυτά αναφέρονται στην βιβλιογραφία,^{17,18} καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα όπως Βόριο, Πυρίτιο, Βορίδια, Καρβίδια, Νιτρίδια, Οξειδία, Σουλφίδια κλπ (Πίνακας 1). Η μορφολογία και κρυσταλλική δομή των εναποτηθέμενων υλικών μπορεί να διαφέρει κατά πολύ, λόγω της εξάρτησης της εναπόθεσης από τις συνθήκες και την επιφάνεια της εναπόθεσης.^{6, 17-25}

Πίνακας 1. Ενδεικτικά κεραμικά υλικά εναπόθεσης

Επικάλυψη	Χημικό μίγμα	Θερμοκρασία εναπόθεσης (°C)
TiC	TiCl ₄ -CH ₄ -H ₂	900-1000
	TiCl ₄ -CH ₄ (C ₂ H ₂)-H ₂	400-600
SiC	CH ₃ SiCl ₃ -H ₂	1000-1400
	SiH ₄ -C _x H _y	200-500
TaC	TaCl ₃ -CH ₄ -H ₂	1000-1200
TiN	TiCl ₄ -N ₂ -H ₂	900-1000
	TiCl ₄ -N ₂ -H ₂	250-1000
TaN	TaCl ₅ -N ₂ -H ₂	800-1500
SiO ₂	SiH ₄ -CO ₂ -H ₂	200-600
	SiH ₄ -N ₂ O	200-600
TiO ₂	TiCl ₄ -H ₂ O	800-1000
ZrO ₂	ZrCl ₄ -CO ₂ -H ₂	900-1200
TiB ₂	TiCl ₄ -BCl ₃ -H ₂	800-1000
WB	WCl ₆ -BBr ₃ -H ₂	1400-1600
TaB ₂	TaBr ₃ -BBr ₃	1200-1600
ZrB ₂	ZrCl ₄ -BCl ₃ -H ₂	1000-1500

Οι ιδιότητες των πυρίμαχων και σκληρών υλικών κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον χαρακτήρα του χημικού δεσμού: α) υλικά με μεταλλικό χαρακτήρα (Βορίδια, Καρβίδια και Νιτρίδια των μετάλλων μετάπτωσης), β) υλικά με δεσμό ομοιοπολικού χαρακτήρα (Βορίδια, Καρβίδια και Νιτρίδια του Al, Si και B, όπως επίσης και το Διαμάντι) και γ) υλικά με δεσμό ιοντικού χαρακτήρα (κεραμικά, οξειδία του Al, Zr, Ti και Be).

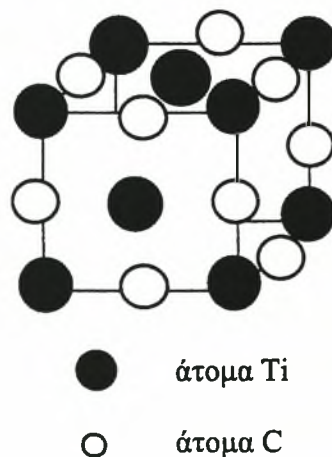
Τα καρβίδια και τα βορίδια των μετάλλων μεταπτώσεως είναι πυρίμαχα υλικά τα οποία παρουσιάζουν μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, και βρίσκουν μεγάλο αριθμό εφαρμογών στην Μηχανολογία και στην Μικροηλεκτρονική. Τα πυρίμαχα υλικά είναι παραδοσιακά γνωστά ως μη μεταλλικά υλικά, τα οποία ανθίστανται στην υποβάθμιση από διαβρωτικά αέρια, υγρά και στερεά, σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα υλικά αυτά αντέχουν σε θερμικές μεταβολές λόγω απότομης ψύξης ή θέρμανσης, δεν αστοχούν σε θερμικές τάσεις και ανθίστανται στην μηχανική καταπόνηση, και χημική

προσβολή που δημιουργείται σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών. Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει τις φυσικές ιδιότητες του TiC σε σύγκριση με τις αντίστοιχες του Διβορίου του Τιτανίου (TiB_2), του Διαμαντιού ($\text{C}_{\text{Διαμ}}$), της Αλουμίνιας (Al_2O_3) και ενός εργαλειοχάλυβα (D2). Το TiC είναι πυρίμαχο υλικό το οποίο συνδυάζει ιδιότητες των κεραμικών υλικών²⁶ όπως υψηλή θερμοκρασία τήξης ($3067\text{ }^\circ\text{C}$), υψηλή σκληρότητα (2800 HV), θερμική και χημική σταθερότητα, αντοχή στην φθορά και στην διάβρωση καθώς και μεταλλικές ιδιότητες, όπως ο χαμηλός συντελεστής τριβής, και η υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν προστατευτική επίστρωση ενάντια στην θερμική, χημική και μηχανική φθορά

Πίνακας 2. Φυσικές ιδιότητες επιλεγμένων υλικών

Υλικό	Πυκνότητα (gr/cm^3)	Σημείο τήξεως ($^\circ\text{C}$)	Σκληρότητα (HV)	E (kN/mm^2)	Ειδ. ηλεκ. αντ. ($\mu\Omega\text{cm}$)	Συντ. θερμ. διαστολής (10^{-6}K^{-1})
TiC	4.93	3067	2800	470	52	8
TiB_2	4.50	3225	3000	560	7	7.8
$\text{C}_{\text{Διαμ}}$	3.52	3800	8000	910	10^{20}	1
Al_2O_3	3.98	2047	2100	400	10^{20}	8.4
D2	7.7	1400	600	190	70	10

Η κρυσταλλική δομή του TiC είναι εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, με σταθερά πλέγματος $a = 4,32\text{ \AA}$.



Σχήμα 2. Κρυσταλλική δομή του TiC

Ο εξαιρετικός συνδυασμός ιδιοτήτων του TiC το καθιστά κατάλληλο για προστατευτικά στρώματα ενάντια σε θερμική, χημική και μηχανική φθορά. Οι εφαρμογές του TiC περιλαμβάνουν επιστρώσεις σε κοπτικά και διαμορφωτικά εργαλεία, θερμικά φράγματα σε χημικούς αντιδραστήρες, και στο εσωτερικό κυλίνδρων μηχανών εσωτερικής καύσης, αντιοξειδωτικές επιστρώσεις σε φούρνους τήξεως μετάλλων, ηλεκτρικές επαφές και φράγματα διάχυσης στο πυρίτιο στην τεχνολογία των ημιαγωγών.

2.6 Χημική Εναπόθεση του Καρβιδίου του Τιτανίου – TiC

Το TiC σαν υλικό εναπόθεσης έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές εδώ και αρκετά χρόνια. Αιτία γιατί την δημιουργία τέτοιων επικαλύψεων είναι, όπως ήδη έχει αναφερθεί, ο εξαιρετικός συνδυασμός ιδιοτήτων που παρουσιάζει. Για την εναπόθεση του TiC έχουν χρησιμοποιηθεί σχεδόν όλες οι μεθοδολογίες εναπόθεσης.²⁷⁻⁴⁸

Η εναπόθεση του TiC σε ανοξείδωτο χάλυβα με την μέθοδο του LCVD έχει δημοσιευτεί για πρώτη φορά από τους Mazumder και Allen,⁴⁹ όπου το αέριο μίγμα $TiCl_4/CH_4$ αντιδρά υπό την δράση ενός CO_2 laser ισχύος 1,4 kW. Μετά από σύγκριση ανάπτυξης διαφορετικών υλικών επιστρωμάτων σε διαφορετικά υποστρώματα, οι Allen et al.⁵⁰ κατέληξαν ότι το TiC σχηματίζεται δυσκολότερα στο υπόστρωμα του χάλυβα εξαιτίας της υψηλής ανακλαστικότητας του χάλυβα, στο μήκος κύματος εκπομπής του CO_2 laser (10.6 μm), και της υψηλής θερμικής αγωγιμότητάς του. Οι Umezada et al.⁵¹ έχουν επίσης εναποθέσει TiC σε ανοξείδωτο χάλυβα χρησιμοποιώντας ένα Nd:YAG laser. Άλλοι ερευνητές εναπόθεσαν TiC σε διαφορετικά υλικά υποστρώματα όπως Χάλυβα,⁵²⁻⁵⁴ Πυρίτιο,⁵⁵ και ίνες Άνθρακα,⁵⁶ χρησιμοποιώντας CO_2 laser ισχύος 100-400 W. Οι Westberg et al.⁵⁷ ερεύνησαν την κινητική ανάπτυξης ινών TiC συνδυάζοντας ένα Ag^+ laser και ένα CVD αντιδραστήρα θερμού τοιχώματος. Η θερμοκρασία της επιφάνειας του υποστρώματος κυμάνθηκε μεταξύ 800°C και 1000 °C, επηρεάζοντας θερμικά το υπόστρωμα σε βάθος περίπου 100 μm, ενώ το κυρίως υλικό του υποστρώματος παρέμεινε ανεπηρέαστο λόγω της μεγάλης θερμοκρασιακής βαθμίδας.

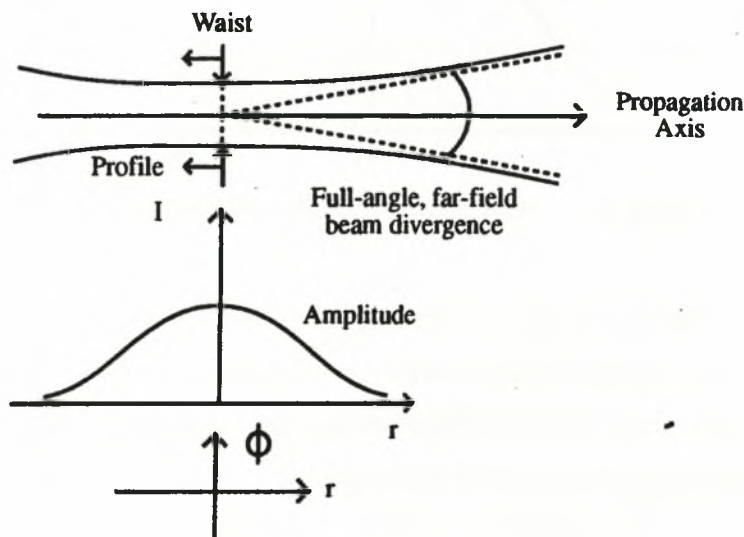
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

3.1 Η Συσκευή LASER

3.1.1 Γενικά Χαρακτηριστικά της Δέσμης Laser

Οι συσκευές παραγωγής δεσμών laser είναι ειδικές συσκευές, αφού έχουν την δυνατότητα να παράγουν δέσμη φωτός με μεγαλύτερη κατευθυντικότητα, ένταση, μονοχρωμία και συνοχή, σε σύγκριση με τις παραδοσιακές πηγές φωτός. Οι συσκευές laser κατασκευάζονται συνήθως έτσι ώστε η δέσμη να έχει *Gaussian* μορφή και παράλληλα η μικρότερη διάμετρος της δέσμης (*beam waist*) να βρίσκεται στο καθρέπτη εξόδου της συσκευής. Στο Σχήμα 3 δίνεται η μορφή μιας ιδανικής μορφής laser με Gaussian μορφή και γωνία απόκλισης θ .



Σχήμα 3. Ιδανική Gaussian δέσμη laser και γωνία απόκλισης θ

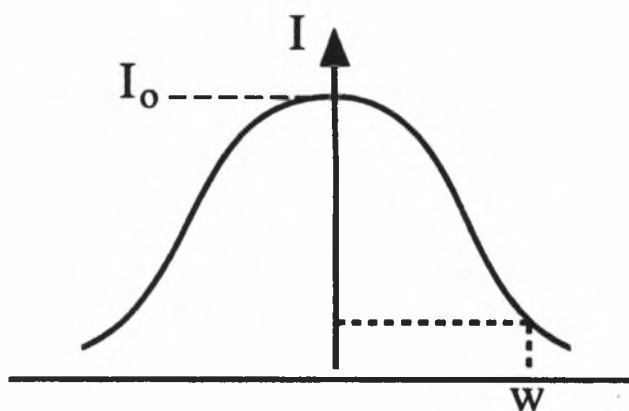
Πυκνότητα Ισχύος Laser

Η πυκνότητα ισχύος (ή ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας ή απλά ένταση) είναι ένα από τα σημαντικότερα μεγέθη που χαρακτηρίζουν μία δέσμη laser. Αυτό συμβαίνει γιατί από

την τιμή του μεγέθους αυτού εξαρτάται το ποσό της θερμότητας που θα απορροφήσει το υπόστρωμα πάνω στο οποίο κατευθύνεται η δέσμη. Η μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιείται συνήθως για τη μέτρηση αυτού του μεγέθους είναι W/cm^2 .

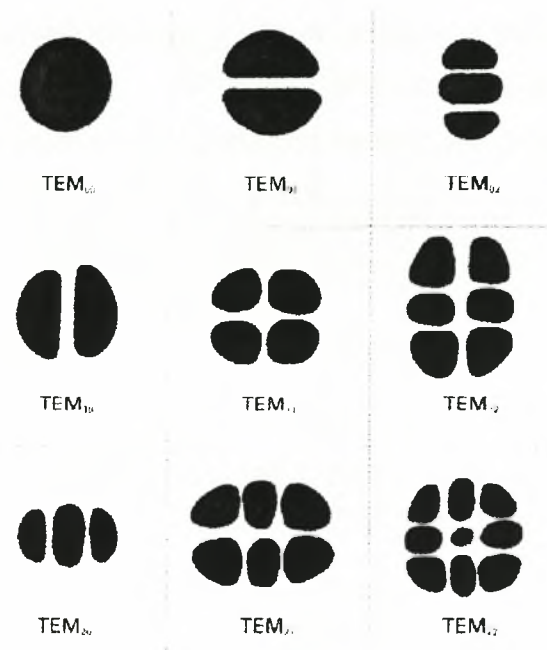
Κατανομή Έντασης Δέσμης Laser

Η δέσμη laser μεταφέρει ορισμένο ποσό ενέργειας, το οποίο μετατρέπόμενο σε ισχύ και σε συνδυασμό με τη διάμετρο της δέσμης δίνει την έντασή της. Αν η δέσμη αντιμετωπιστεί ως ηλεκτρομαγνητικό κύμα τότε δεν διαθέτει την ίδια ένταση πεδίου σε όλη τη διάμετρο. Αντίστοιχα λοιπόν, και η ένταση της δέσμης δεν είναι ίδια σε όλη τη διάμετρό της. Έτσι υπάρχει μία κατανομή η οποία υποδεικνύει πως κατανέμεται η ένταση της δέσμης κατά τον εγκάρσιο άξονα αυτής. Η βασική μορφή μιας Gaussian κατανομής έντασης δίνεται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4. Gaussian κατανομή έντασης ενός laser

Η μορφή της κάθε κατανομής της έντασης χαρακτηρίζονται με τα αρχικά TEM_{pq} (Transverse Electromagnetic Mode) όπου p και q είναι οι αριθμοί των κόμβων στους δύο άξονες που είναι κάθετοι στον άξονα του laser. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται διάφορες κατανομές έντασης.



Σχήμα 5. Εγκάρσιες κατανομές έντασης laser

Διάμετρος Δέσμης Laser

Η δέσμη laser καθορίζεται από το μήκος κύματος λ , διαδίδεται από το διαπερατό καθρέπτη του σωλήνα πλάσματος (πηγής) και παρουσιάζει μία συγκεκριμένη απόκλιση θ καθώς μεταδίδεται στο περιβάλλον. Το σύστημα εστίασης της συσκευής (φακοί ή καθρέπτες) συγκεντρώνει τη δέσμη σε ένα σημείο. Η ακτίνα της εστιασμένης δέσμης δίνεται προσεγγιστικά από την σχέση:

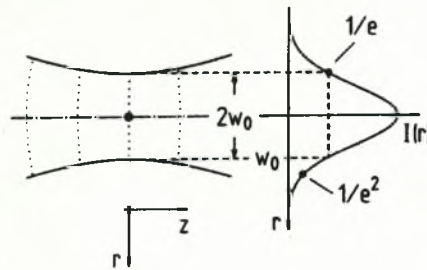
$$r \approx \zeta \frac{f\lambda}{\pi a}, \quad (1)$$

όπου f είναι η εστιακή απόσταση της συσκευής εστίασης ενώ το ζ εξαρτάται από τον ορισμό της a , που είναι η διάμετρος της δέσμης στο μέσο του φακού εστίασης. Αν ορίσουμε την διάμετρο στο επίπεδο $1/e$ ή $1/e^2$ της έντασης, τότε το ζ θα πάρει τις τιμές 1 και $\sqrt{2}$, αντίστοιχα.

Με βάση την κατανομή της έντασης, μπορεί να οριστεί η διάμετρος της δέσμης σε οποιοδήποτε σημείο του χώρου με κάποια σύμβαση. Η σύμβαση που χρησιμοποιείται συχνότερα ορίζει ότι η διάμετρος της δέσμης είναι αυτή στην οποία η ένταση του πεδίου έχει μειωθεί στο επίπεδο $1/e^2$ της μέγιστης αξονικής της τιμής. Στην διατομή

με αυτή την διάμετρο έχει μεταφερθεί το 83,5% της ισχύς του laser. Για τιμή ίση με $1/e$ το αντίστοιχο μέγεθος είναι το 63%.

Η κατανομή της έντασης στο επίπεδο εστίασης έχει Gaussian μορφή μόνο όταν η διάμετρος των φακών εστίασης είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή της δέσμης του laser.

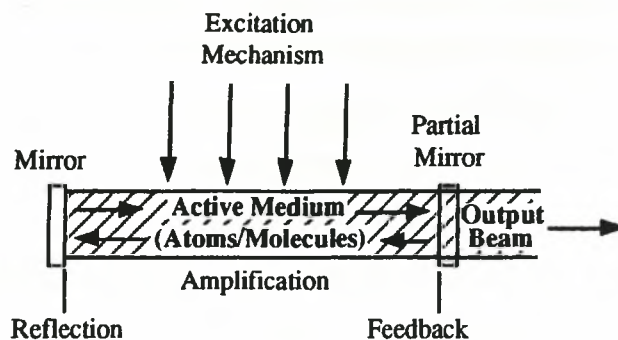


Σχήμα 6. Κατανομή πυκνότητας και μορφή Gaussian δέσμης laser

3.1.2 Συσσκευή CO₂ Laser

Οι CO₂ δέσμες laser χρησιμοποιούνται ευρέως σε μηχανουργικές κατεργασίες, σε συγκολλήσεις και σε πολλούς τύπους επιφανειακών κατεργασιών. Αποτελούν σήμερα τις πιο σημαντικές πηγές laser για τεχνικές-μηχανολογικές εφαρμογές.⁵⁸⁻⁶⁰

Η συσκευή laser που χρησιμοποιείται στο Εργαστήριο Υλικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας είναι διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και αξονικής ροής. Στο laser αυτό μία ηλεκτρική εκκένωση διατηρείται σε ένα μίγμα ηλίου, αζώτου και διοξείδιο του άνθρακα (He, N₂, CO₂) τα οποία βρίσκονται σε χαμηλή πίεση. Το μίγμα των αερίων βρίσκεται σε γυάλινους σωλήνες με κοινή κεντρικά τοποθετημένη άνοδο, και καθόδους που βρίσκονται στα δύο άκρα. Στη παραπάνω διάταξη εφαρμόζεται υψηλή τάση, η οποία δημιουργεί μία φωτεινή εκκένωση (glow discharge) στο μίγμα των αερίων που χρησιμοποιεί το laser, η οποία με την σειρά της διεγείρει τα μόρια του CO₂ μέσα σε μία πολύπλοκη διαδικασία συγκρούσεων, απελευθερώνοντας έτσι ενέργεια σε μορφή φωτονίων. Το μήκος κύματος είναι $10,6 \mu\text{m}$ και βρίσκεται στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος του φωτός.



Σχήμα 7. CO₂ laser αξονικής ροής

Η ονομαστική ισχύς του συγκεκριμένου laser είναι 100 W ενώ η μέγιστη κυμαίνεται περί τα 120 W . Η διάμετρος της δέσμης, όταν αυτή εξέρχεται από το laser, είναι περίπου 9 mm . Το προφίλ της πυκνότητας ισχύος της δέσμης laser που παράγεται έχει Gaussian μορφή (TEM₀₀).

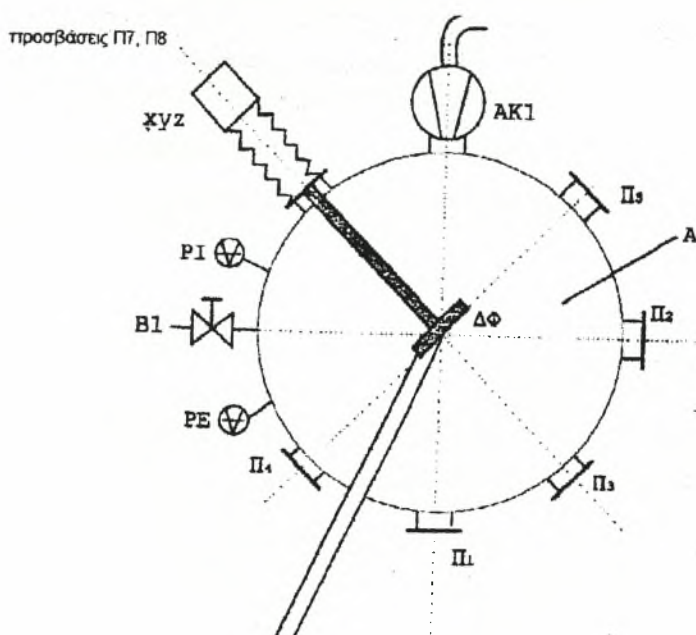
3.2 Θάλαμος Αντιδραστήρα

Τα μεταλλικά μέρη του LCVD αντιδραστήρα, του Εργαστηρίου Υλικών²⁵⁹⁻²⁶² του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα *AISI 304L*. Έχει κυλινδρικό σχήμα, με διάμετρο και ύψος 26 cm και 57 cm , αντίστοιχα. Το επάνω μέρος του αντιδραστήρα μπορεί να αφαιρεθεί, δίνοντας την δυνατότητα πρόσβασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Στον αντιδραστήρα υπάρχουν πολλαπλές οπτικές προσβάσεις (Σχήμα 8). Κάθε οπτική πρόσβαση έχει διαφορετική διάσταση και είναι κατασκευασμένη από διαφορετικό υλικό, ανάλογα με τη χρησιμότητα της. Η οπτική πρόσβαση Π1 αποτελεί την είσοδο της δέσμης του laser στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ενώ η πρόσβαση Π2 χρησιμεύει ως διέξοδος της δέσμης laser προς το περιβάλλον μετά την ανάκλασή της πάνω στο εκάστοτε υπόστρωμα. Τα παράθυρα των παραπάνω δύο προσβάσεων είναι κατασκευασμένα από σεληνιούχο ψευδάργυρο (ZnSe), έτσι ώστε να είναι διαπερατά για μήκος κύματος $10,6\mu\text{m}$. Η οπτική πρόσβαση Π3 περιλαμβάνει παράθυρο κατασκευασμένο από οξείδιο του αργιλίου (σάπφειρος/quartz) ώστε να είναι διαπερατό στο υπεριώδες φως και για χρήση ενός *excimer laser* (αλογονούχου ευγενούς αερίου). Οι υπόλοιπες οπτικές προσβάσεις περιλαμβάνουν παράθυρα από

κοινή βοροπυριτιούχο ύαλο. Σε όλες τις οπτικές προσβάσεις διοχετεύεται αδρανές αέριο (Ar) κατά την διάρκεια της χημικής εναπόθεσης.

Οι προσβάσεις Π7 και Π8 χρησιμοποιούνται για την στήριξη του δειγματοφορέα και ως δίοδος για τα αντιδρώντα αέρια. Το πάνω μέρος του αντιδραστήρα συνδέεται με δύο αισθητήρες πίεσης τύπου Pirani και Penning με εύρος μέτρησης $10^{-2} - 100 \text{ mbar}$ και $10^{-7} - 10^{-2} \text{ mbar}$, αντίστοιχα. Τέλος στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα υπάρχουν δύο επιστόμια που χρησιμοποιούνται από την διάταξη άντλησης. Οι πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 20 mbar .



Σχήμα 8. Κάτοψη αντιδραστήρα

3.3 Διάταξη Προσαγωγής Αερίων

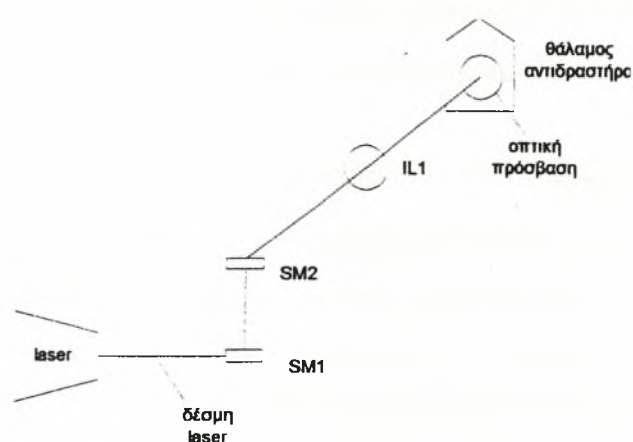
Τα αέρια που χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση του καρβιδίου του τιτανίου (TiC) είναι το Μεθάνιο (CH_4), Τετραχλωριούχο Τιτάνιο (TiCl_4) και το Αργό (Ar) σαν αδρανές αέριο μεταφοράς. Όλες οι παροχές των αερίων ελέγχονται από ρυθμιστές παροχής μάζας (Mass Flow Controllers - MFC). Όσον αφορά το Ar υπάρχουν δύο παροχές, η μία χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ροής του TiCl_4 και στην συνέχεια η άλλη για την μεταφορά του TiCl_4 . Οι παροχές των αντιδρώντων αερίων έχουν ρυθμιστεί ώστε η αναλογία moles των TiCl_4 και CH_4 να είναι ίση με 1 (Πίνακας 3).

Πίνακας 3. Παροχές αντιδρώντων αερίων

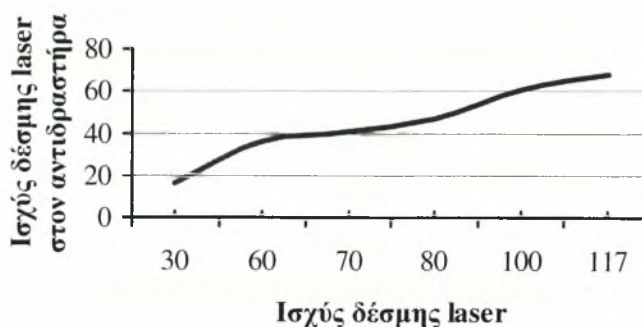
Παροχή	Ar (Απόθησης)	Ar (Μεταφοράς)	TiCl ₄	CH ₄
sccm	0,05	5000	352	1,27
m ³ /sec	$1,165 \times 10^{-9}$	$1,165 \times 10^{-4}$	$2,117 \times 10^{-8}$	$4,387 \times 10^{-6}$

3.4 Οπτική Διάταξη

Για την εισαγωγή της δέσμης laser και την εστίασή στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι αναγκαία η χρήση μιας οπτικής διάταξης όπως φαίνεται στο Σχήμα 9. Για την αλλαγή διεύθυνσης της δέσμης laser χρησιμοποιούνται δύο κάτοπτρα (SM1, SM2) τα οποία είναι κατασκευασμένα από μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, έτσι ώστε να ανακλούν σε υψηλό ποσοστό την υπέρυθη ακτινοβολία της δέσμης laser. Για την εστίαση της δέσμης πάνω στο υπόστρωμα χρησιμοποιείται ένας φακός (IL1) από σεληνιούχο ψευδάργυρο (ZnSe), έτσι ώστε το ποσοστό απορρόφησης της ενέργειας της δέσμης laser να είναι μικρό. Οι ισχύς της δέσμης του laser μέσα στον αντιδραστήρα σε σχέση με την ισχύ στην έξοδο του laser δίνεται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 9. Οπτική διάταξη



Σχήμα 10. Ισχύς δέσμης laser (W)

3.5 Διάταξη Άντλησης

Η διάταξη άντλησης αποτελείται από μία περιστροφική και από μία στροβιλομοριακή αντλία που λειτουργούν σε σειρά. Κατά την διάρκεια της διεργασίας LCVD η στροβιλομοριακή αντλία δεν λειτουργεί.

Σκοπός της διάταξης άντλησης είναι η δημιουργία υψηλού κενού (10^{-6} mbar), πριν την έναρξη της διεργασίας. Η επίτευξη υψηλού κενού είναι απαραίτητη ώστε να αποκλεισθεί η ύπαρξη οξυγόνου καθώς και υδρατμών. Η ύπαρξη οξυγόνου ή υγρασίας οδηγεί σε εκρηκτικά μείγματα αντιδρώντας με το $TiCl_4$, ενώ παράλληλα τα οξείδια του τιτανίου (TiO_x) που σχηματίζονται επικάθονται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και στις σωληνώσεις δημιουργώντας περαιτέρω προβλήματα. Κατά την λειτουργία της LCVD διεργασίας η πίεση διατηρείται στα επίπεδα των 20 mbar, έτσι ώστε το $TiCl_4$ να διατηρείται στην αέρια φάση.

3.6 Σύστημα Ελέγχου

Για τον έλεγχο των παροχών των αντιδρώντων αερίων, της ισχύος του laser και της πίεσης μέσα στον αντιδραστήρα, χρησιμοποιείται ένα υβριδικό (αναλογικό - ψηφιακό) σύστημα ελέγχου. Το σύστημα αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή εφοδιασμένο με κάρτες αναλογικών εισόδων, εξόδων και ψηφιακών μετρητών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

4.1 Θερμοδυναμική Χημικών Αντιδράσεων

Η θερμοδυναμική ανάλυση πρέπει να αποτελεί ένα από τα πρώτα βήματα που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σε διεργασίες εναπόθεσης. Οι υπολογισμοί θερμοδυναμικής ισορροπίας μας οδηγούν σε μία βαθύτερη κατανόηση της LCVD διεργασίας, ενώ παράλληλα μας δίνουν και την δυνατότητα να βελτιστοποιούμε τις πειραματικές παραμέτρους, έτσι ώστε να πετύχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Γενικά, τέτοιοι υπολογισμοί μας βοηθούν στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς της διεργασίας κάτω από διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας.

Η θερμοδυναμική ανάλυση της LCVD διεργασίας μας δίνει ποιοτικά καθώς και ποσοτικά δεδομένα σχετικά με την διεργασία. Στην πράξη, κάτω από καθορισμένες συνθήκες (συγκεντρώσεις αντιδρώντων, θερμοκρασία και πίεση συστήματος), είναι δυνατόν να προβλέψουμε θεωρητικά το αν είναι εφικτή η διεργασία εναπόθεσης στις παρούσες συνθήκες, καθώς και την φύση και την ποσότητα των στερεών και αέριων χημικών στοιχείων. Ωστόσο υπάρχουν δύο βασικοί περιορισμοί:

- Δεν μπορεί να υπολογισθεί ακριβώς ο ρυθμός εναπόθεσης
- Οι υπολογισμοί ισχύουν μόνο για συστήματα που βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί έχουν γίνει σε αρκετές διεργασίες χημικής εναπόθεσης με επιτυχία.⁶¹⁻⁸⁸

4.1.1 Θερμοδυναμική Ανάλυση του Καρβιδίου του Τιτανίου (TiC)

Ο σχηματισμός του TiC βασίζεται στην αντίδραση μεταξύ συγκεκριμένων ουσιών σε κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Το TiC μπορεί να σχηματιστεί από αρκετά μείγματα αερίων,⁸⁹⁻⁹² αλλά τα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα⁹³⁻⁹⁵ είναι τα

$TiCl_4/C_2H_6/H_2$, $TiCl_4/CCl_4/H_2$ και $TiCl_4/CH_4/H_2$, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 850 έως 1250 °C. Ως αέριο μεταφοράς χρησιμοποιείται κυρίως το Ar, ενώ το H_2 περιορίζει τον σχηματισμό χλωριδίων κατά την αντίδραση. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιείται το αέριο μίγμα $TiCl_4/CH_4/Ar$ και το TiC σχηματίζεται σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ενεργοποίηση της αντίδρασης αλλά και την ποσότητα του σχηματιζόμενου Καρβιδίου του Τιτανίου είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η συγκέντρωση των αντιδρώντων. Για την εκτίμηση της επίδρασης των παραπάνω στοιχείων, πραγματοποιήθηκαν θερμοδυναμικοί υπολογισμοί με το πακέτο υπολογιστικής θερμοδυναμικής *Thermo-Calc*,^{96,97} χρησιμοποιώντας την βάση δεδομένων *SGTE* (Scientific Group Thermodata Europe). Σε αυτή τη βάση δεδομένων περιλαμβάνονται οι πρότυπες ενέργειες σχηματισμού (Gibbs Energy για $T = 298,15 \text{ } ^\circ C$ και $P = 1 \text{ atm}$) των διαφόρων ενώσεων που είναι δυνατόν να σχηματιστούν κατά την διεργασία.

Οι αέριες ενώσεις θεωρήθηκε ότι ακολουθούν την ιδανική συμπεριφορά ενώ για τους υπολογισμούς μίγματος μεταλλικών φάσεων χρησιμοποιείται το μοντέλο των *Redlich-Kister*,⁹⁸ στο οποίο η συνάρτηση υπολογισμού της ελεύθερης ενέργειας Gibbs αποτελείται από τρεις όρους. Ο πρώτος όρος αφορά το μηχανικό μίγμα των δύο καθαρών συστατικών, ο δεύτερος είναι η συνεισφορά του ιδανικού μίγματος και ο τρίτος είναι ο λεγόμενος όρος της περίσσειας ενέργειας. Σε αυτό τον όρο περιέχονται όλες οι συνεισφορές που προέρχονται από τις αλληλεπιδράσεις των δύο ατομικών στοιχείων και είναι χαρακτηριστικές για την περιγραφή του διμερούς συστήματος. Το μοντέλο αυτό μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$G - H^{SER} = G^{ref} + G^{id} + G^E + \Delta G^{magn}, \quad (3)$$

όπου το ΔG^{magn} εκφράζει την μαγνητική συμπεριφορά. Οι υπολογισμοί της θερμοκρασίας ενεργοποίησης έγιναν στο Εργαστήριο Υλικών²⁶³ του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και αφορούσαν το αέριο μίγμα $TiCl_4/CH_4/Ar$ το οποίο οδηγεί στον σχηματισμό TiC (Εξίσωση 2). Οι υπολογισμοί αυτοί περιελάμβαναν τον υπολογισμό

της κινούσας δύναμης, ΔG , της παραπάνω αντίδρασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ο υπολογισμός της κινούσας δύναμης μας δίνει την δυνατότητα να προσδιοριστεί η θερμοκρασία κατά την οποία η κινούσα δύναμη γίνεται αρνητική, και επομένως είναι θερμοδυναμικά εφικτή η πραγματοποίηση της αντίδρασης. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για πιέσεις 5, 20, 40 και 50 mbar, και για εύρος θερμοκρασιών από 298,18 έως 1950 K. Στην συνέχεια, οι τιμές της κινούσας δύναμης προσαρμόστηκαν σε ένα πολυώνυμο τρίτου βαθμού, χρησιμοποιώντας την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, με την παρακάτω μορφή:

$$\Delta G = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3, \quad (\text{joule/mole}) \quad (4)$$

Οι συντελεστές των πολυωνύμων δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4. Πολυωνυμικοί συντελεστές για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs

Pressure (mbar)	A ₀	A ₁	A ₂ ($\times 10^{-02}$)	A ₃ ($\times 10^{-06}$)	Fitting Error %
5	323969,2	-483,8176	3,6725391	-4,5905413	9,1553E-05
20	324762,6	-451,3674	3,849487	-5,016263	1,5259E-05
40	324762,8	-434,0792	3,8496517	-5,0168487	0,0
50	324757,0	-428,4967	3,8482118	-5,0129402	1,5259E-05

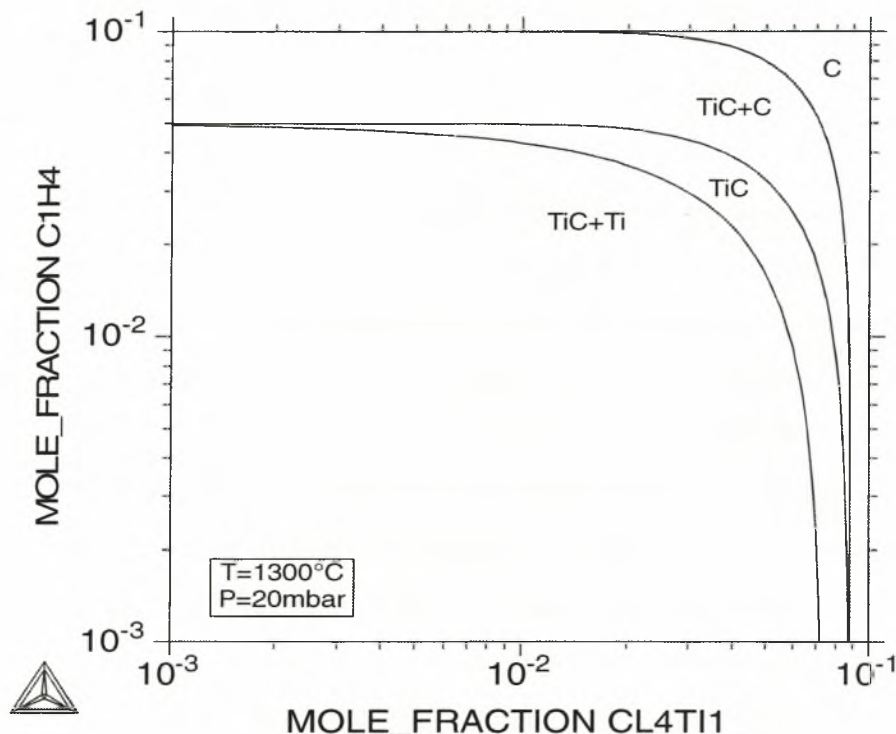
Στον Πίνακα 5 δίνονται ενδεικτικά οι χημικές ενώσεις που μπορούν να προκύψουν σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας⁹⁹ για θερμοκρασία 1373 K και πίεση 0,5 atm. Από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν για την αέρια φάση φαίνεται ότι το TiCl₄ δεν διασπάται πλήρως, αλλά μέρος της ποσότητας που αντιδρά μεταπίπτει σε TiCl₃, TiCl₂ και Ti₂Cl₆, ενώ μια ποσότητα του TiCl₄ δεν αντιδρά καθόλου. Έτσι η αέρια φάση αποτελείται από Ar, H₂, TiCl₃, TiCl₂, HCl, TiCl₄ και Ti₂Cl₆ που είναι τα συστατικά με την μεγαλύτερη συγκέντρωση, ενώ υπάρχουν και άλλα συστατικά τα οποία είναι σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις.

Πίνακας 5. Συγκεντρώσεις χημικών ενώσεων για αέριο μίγμα $TiCl_4/CH_4/Ar$
($T = 1373\text{ K}$ και $P = 0,5\text{ atm}$)

Ενώσεις	Συγκεντρώσεις	Ενώσεις	Συγκεντρώσεις
Ar	7,88892E-01	C ₃	1,00000E-30
H ₂	1,34586E-01	C ₃ H	1,00000E-30
TiCl ₃	7,12627E-02	C ₃ H ₄ ⁽¹⁾	1,00000E-30
TiCl ₂	2,89533E-03	C ₃ H ₄ ⁽²⁾	1,00000E-30
HCl	1,30321E-03	C ₂ Cl ₆	1,00000E-30
TiCl ₄	9,19645E-04	C ₂ Cl ₅ H	1,00000E-30
Ti ₂ Cl ₆	1,39507E-04	C ₂ Cl ₅	1,00000E-30
H	1,71856E-06	C ₂ Cl ₄ H ₂	1,00000E-30
TiCl	1,59478E-07	C ₂ Cl ₄	1,00000E-30
Cl	1,37566E-08	C ₂ Cl ₃ H ₃	1,00000E-30
Ti	7,20821E-11	C ₂ Cl ₃ H	1,00000E-30
CH ₄	1,86731E-11	C ₂ Cl ₃	1,00000E-30
Cl ₂	1,81341E-13	C ₂ Cl ₂ H ₄	1,00000E-30
CH ₃	4,92201E-15	C ₂ Cl ₂	1,00000E-30
CClH ₃	7,24820E-17	C ₂ H ₆	1,00000E-30
CClH ₂	1,48773E-19	C ₂ H ₆ ⁽¹⁾	1,00000E-30
CH ₂	4,51448E-20	C ₂ H ₆ ⁽²⁾	1,00000E-30
C ₂ H ₂	4,01411E-20	C ₂ Cl	1,00000E-30
C ₂ H ₄	2,95046E-21	C ₂	1,00000E-30
CCl ₂ H ₂	1,48592E-22	C ₆ H ₆	1,00000E-30
CClH	3,98520E-23	C ₃ H ₈	1,00000E-30
C ₂ H ₆	5,06872E-24	C ₄	1,00000E-30
CCl ₂ H	3,21612E-24	C ₄ H ₁₀ ⁽¹⁾	1,00000E-30
C ₂ H ₃	3,09589E-24	CCl ₄	1,00000E-30
CH	2,79400E-24	C ₄ H ₁₀ ⁽²⁾	1,00000E-30
CCl	2,12199E-24	CCl ₃	1,00000E-30
C ₂ ClH	1,35892E-25	C ₄ H ₂	1,00000E-30
C ₂ ClH ₃	7,43987E-26	C ₄ H ₄	1,00000E-30
C	6,56006E-26	C ₄ H ₆ ⁽¹⁾	1,00000E-30
C ₂ H ₅	4,93932E-26	C ₄ H ₆ ⁽²⁾	1,00000E-30
CCl ₂	1,58011E-26	C ₄ H ₈	1,00000E-30
C ₂ H	1,71113E-28	C ₄ H ₈ ⁽¹⁾	1,00000E-30
C ₂ ClH ₅	1,54511E-28	C ₅	1,00000E-30
CCl ₃ H	9,78423E-29	C ₁₂ H ₂₆	1,00000E-30
C ₆ ClH ₅	1,00000E-30	C ₅ H ₈ ⁽¹⁾	1,00000E-30

Στο Σχήμα 11 δίνονται το θερμοδυναμικό διάγραμμα των στερεών φάσεων του TiC που σχηματίζεται, ως συνάρτηση των κλασμάτων moles των αντιδρώντων για θερμοκρασία 1300 K και πίεση 20 mbar . Είναι φανερό ότι η επιρροή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων είναι πολύ σημαντική καθώς η περιοχή στην οποία

σχηματίζεται μόνο TiC είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα ο έλεγχος των αντιδρώντων να είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας της διεργασίας.

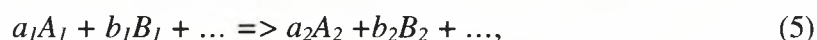


Σχήμα 11. Επίδραση συγκέντρωσης των αντιδρώντων στον σχηματισμό TiC.

4.2 Κινητική Χημικών Αντιδράσεων

Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων δεν αποτελεί κριτήριο για το αν είναι εφικτή η εναπόθεση ενός υλικού. Στην πραγματικότητα υπάρχουν πολλές χημικές αντιδράσεις που είναι θερμοδυναμικά εφικτές, αλλά βάση της κινητικής των χημικών αντιδράσεων είναι μη εφικτές λόγω του πολύ μικρού ρυθμού εναπόθεσης. Η μελέτη της κινητικής των χημικών αντιδράσεων είναι σημαντική τόσο για την κατανόηση των διεργασιών εναπόθεσης, όσο και στην βελτιστοποίηση των παραμέτρων που ελέγχουν τον ρυθμό αλλά και τις ιδιότητες της εναπόθεσης.

Η γενική μορφή μιας χημικής αντίδρασης δίνεται από την σχέση:



όπου A_1, B_1, \dots είναι τα αντιδρώντα, A_2, B_2, \dots είναι τα προϊόντα και a_i, b_i, \dots είναι οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί συντελεστές. Τα "βήματα" που είναι δυνατόν να ακολουθήσει μία χημική αντίδραση σε μια διεργασία χημικής εναπόθεσης είναι τα εξής:

- Μεταφορά των αντιδρώντων στην περιοχή αντίδρασης
- Μεταφορά των παραγόμενων προϊόντων στην επιφάνεια εναπόθεσης με πιθανό ανασχηματισμό ή δημιουργία δευτερογενών χημικών αντιδράσεων
- Προσρόφηση ενός ή και περισσότερων αντιδρώντων στην επιφάνεια εναπόθεσης
- Πυρολυτική ή φωτοχημική ενεργοποίηση των αντιδρώντων στοιχείων
- Μεταφορά των παραγόμενων στοιχείων μέσα στην στερεά επιφάνεια
- Συμπύκνωση ή άλλες χημικές αντιδράσεις των διεγερμένων ατόμων ή στοιχείων πάνω στην επιφάνεια
- Απομάκρυνση των προϊόντων από την επιφάνεια
- Μεταφορά των προϊόντων εκτός της περιοχής αντίδρασης

Ανάλογα με το είδος της διεργασίας εναπόθεσης κάποια από τα παραπάνω βήματα μπορεί να μην εμφανίζονται καθόλου ή να εμφανίζονται με μικρές διαφορές.

Ανεξάρτητα από τον τύπο των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα ή τον ακριβή μηχανισμό ενεργοποίησης, ο ρυθμός (ταχύτητα) της αντίδρασης μπορεί να ελέγχεται από την κινητική της αντίδρασης (kinetic control) ή από την διάχυση των αντιδρώντων (diffusion control).

Στις *κινητικά ελεγχόμενες* (kinetically controlled) χημικές αντιδράσεις, ο ρυθμός αντίδρασης ελέγχεται από τον μηχανισμό ενεργοποίησης της αντίδρασης, την πυκνότητα των αντιδρώντων, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της επιφάνειας και από τις παραμέτρους του laser.

Στις *ελεγχόμενες από διάχυση* (diffusion controlled) χημικές αντιδράσεις, ο ρυθμός αντίδρασης ελέγχεται από την ποσότητα των αντιδρώντων που υπάρχει μέσα στην περιοχή αντίδρασης, και πολύ λιγότερο από τον μηχανισμό ενεργοποίησης της αντίδρασης.

4.2.1 Υπολογισμός Ρυθμού Αντίδρασης

Ο τρόπος υπολογισμού του ρυθμού αντίδρασης εξαρτάται εκτός των άλλων, από το αν η χημική αντίδραση γίνεται στην αέρια φάση ή πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος καθώς και από την φύση της ροής (στρωτή ή τυρβώδης). Η γενική έκφραση που δίνει τον ρυθμό αντίδρασης δίνεται από την σχέση:

$$R_{αντ} = k(T)[A]^a[B]^β \dots \quad (6)$$

όπου $k(T)$, $[A]$, $[B]$, ..., είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και a , β , ... είναι οι συντελεστές του βαθμού αντίδρασης. Η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ οι συντελεστές a , β , ..., είναι συνήθως οι στοιχειομετρικοί συντελεστές τις εκάστοτε χημικής αντίδρασης. Στην παρούσα εργασία ο ρυθμός της αντίδρασης για την συγκεκριμένη χημική αντίδραση (Σχέση 2) υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$R_{αντ} = k(T) [TiCl_4][CH_4], \quad (7)$$

όπου $[TiCl_4]$ και $[CH_4]$ είναι οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Για τον υπολογισμό της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης, $k(T)$, εμφανίζονται στην βιβλιογραφία διάφορες σχέσεις ανάλογα με τις συνθήκες της εκάστοτε διεργασίας.¹⁰⁰ Οι επικρατούσα σχέση¹⁰¹⁻¹⁰⁶ είναι αυτή του Arrhenius, και είναι αυτή που χρησιμοποιείται στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Όπως είναι γνωστό η σχέση του Arrhenius ισχύει για χημικές αντιδράσεις μεταξύ αερίων και για στρωτή ροή, επομένως δεχόμαστε ότι η χημική αντίδραση της εναπόθεσης γίνεται εξολοκλήρου στην αέρια φάση ενώ στην συνέχεια το παραγόμενο TiC προσκολλάται στο υπόστρωμα. Η σχέση του Arrhenius δίνεται από την σχέση:

$$k(T) = k_0 \exp[-E/(RT)], \quad (8)$$

όπου E η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (ενέργεια Gibbs), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η τοπική θερμοκρασία και k_0 σταθερά. Ο τρόπος υπολογισμού της σταθεράς k_0 δίνεται αναλυτικά παρακάτω.

Επιπλέον εξισώσεις που υπολογίζουν τον ρυθμό της αντίδρασης έχουν μοντελοποιηθεί, αλλά δεν έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή αποτελεσμάτων. Για χημικές αντιδράσεις που γίνονται στην αέρια φάση και για στρωτή ροή ισχύει η εμπειρική σχέση του Kooyj:¹⁰⁷

$$k(T) = k_0 T^m \exp[-E/(RT)], \quad (9)$$

όπου T είναι η θερμοκρασία και m σταθερά. Η παραπάνω σχέση είναι πολλές φορές αποτελεσματικότερη από αυτή του Arrhenius. Η σχέση αυτή χρησιμοποιείται για την εξαγωγή της σχέσης του Arrhenius.

Για χημικές αντιδράσεις που γίνονται στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι η σχέση των *Langmuir-Hinshelwood*.^{108,112} Σύμφωνα με τον μηχανισμό των *Langmuir-Hinshelwood*, χημική αντίδραση μεταξύ των αντιδρώντων A και B υπάρχει όταν και τα δύο έχουν προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια. Ο αντίστοιχος ρυθμός αντίδρασης, μεταξύ δύο αντιδρώντων χρησιμοποιώντας την σχέση των *Langmuir-Hinshelwood*, δίνεται από:

$$R_{avr} = \frac{k_r K_{A_i} K_{B_i} P_{A_i} P_{B_i}}{1 + K_{A_i} P_{A_i} + K_{B_i} P_{B_i}}, \quad (10)$$

όπου K_i , k_r και P_i είναι οι συντελεστές ισορροπίας απορρόφησης/προσρόφησης, η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης και οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων, αντίστοιχα. Η έκφραση αυτή έχει το μειονέκτημα ότι χρησιμοποιεί περισσότερες παραμέτρους, που συνήθως μας είναι άγνωστες ή είναι δύσκολο να εκτιμηθούν.

Όσον αφορά την τυρβώδη ροή, υπάρχει μεγαλύτερη δυσκολία για την χρησιμοποίηση κάποιας συγκεκριμένης σχέσης. Η αδυναμία αυτή οφείλεται στην δυσκολία ακριβούς συσχέτισης μεταξύ της φύσης της ροής και των χημικών αντιδράσεων. Η ύπαρξη τύρβης σε διεργασίες εναπόθεσης καθιστά την προσομοίωση δυσκολότερη, αφού δεν υπάρχει σχετική βιβλιογραφική αναφορά για την συσχέτιση τυρβώδους ροής και χημικών αντιδράσεων. Το μοντέλο που έχει μοντελοποιηθεί στην παρούσα διατριβή είναι το *eddy-break up*, όπως αυτό έχει προταθεί από τον Spalding.¹¹³⁻¹¹⁷

$$R_{avt} = C_R \times \frac{\varepsilon}{k} \times \min[C_i], \quad (11)$$

όπου C_R είναι μια σταθερά, C_i η συγκέντρωση των αντιδρώντων, ε ο ρυθμός σκέδασης της τυρβώδους ενέργειας, και k είναι η κινητική ενέργεια της τύρβης.

4.2.2 Θεωρία CTST (Conventional Transition-State Theory)

Ο συντελεστής, k_0 , που εμφανίζεται στην σχέση του Arrhenius υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την θεωρία CTST. Η θεωρία των ρυθμών αντίδρασης που παρουσιάστηκε σχεδόν ταυτόχρονα από τους Eyring,¹¹⁸ και Evans και Polanyi¹¹⁹ το 1935 αποτελεί την θεωρία CTST.^{120,121} Από τότε υπήρξαν πολλές βελτιώσεις και επεκτάσεις της θεωρίας αυτής, αλλά όλες αυτές είναι σημαντικά πιο πολύπλοκες και δεν μπορούν να διατυπωθούν με συμπαγή τρόπο. Οι κύριες παραδοχές αυτής της θεωρίας είναι:

- Τα προϊόντα που έχουν παραχθεί δεν αντιδρούν ξανά μεταξύ τους για να παράγουν τα αντιδρώντα
- Η κατανομή της ενέργειας μεταξύ των μορίων που αντιδρούν είναι σε συμφωνία με την κατανομή *Maxwell-Boltzmann*. Επιπλέον ισχύει η παραδοχή ότι όταν το όλο σύστημα δεν βρίσκεται σε πλήρη ισορροπία, οι συγκεντρώσεις των συμπλεγμάτων που θα γίνουν προϊόντα μπορούν επίσης να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας την θεωρία της χημικής ισορροπίας
- Επιτρέπεται ο διαχωρισμός της κίνησης του συστήματος των προϊόντων από τις υπόλοιπες κινήσεις του συμπλέγματος
- Μια χημική αντίδραση μπορεί να χειριστεί από τους όρους της κλασσικής κινητικής, αγνοώντας φαινόμενα κβαντομηχανικής

Ο ρυθμός αντίδρασης μεταξύ δύο μορίων/ενώσεων, όπως αυτός υπολογίζεται από την CTST,¹²² είναι ο εξής:

$$k = \frac{\mathbf{kT}}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} e^{-E_0/RT}, \quad (12)$$

όπου k και h είναι οι σταθερές *Boltzmann* και *Planck*, αντίστοιχα. Οι συναρτήσεις κίνησης μεταφοράς q_A και q_B αφορούν τα αντιδρώντα A και B , ενώ q_{\mp} είναι η συνάρτηση κίνησης του συμπλέγματος. Συγκρίνοντας τις Σχέσεις 8 και 12 καταλήγουμε ότι ο συντελεστής k_0 υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$k_0 = \frac{kT}{h} \frac{q_{\mp}}{q_A q_B}, \quad (13)$$

Επομένως, πρέπει να υπολογιστούν οι συναρτήσεις κίνησης μεταφοράς των μορίων του $TiCl_4$, CH_4 και του συμπλέγματος (δηλαδή τα q_{TiCl_4} , q_{CH_4} και q_{\mp}). Θεωρούμε ότι το $TiCl_4$ και το CH_4 έχουν κινήσεις παράλληλες (translational), περιστροφικές (rotational) και ταλάντωσης (vibrational) που δίνονται από την παρακάτω σχέση:

$$q_i = q_{ti} q_{ri} q_{vi}, \quad (14)$$

όπου i αναφέρεται στα $TiCl_4$, CH_4 , και q_{ti} , q_{ri} και q_{vi} είναι οι αντίστοιχες κινήσεις.

Οι συναρτήσεις των κινήσεων μεταφοράς δίνονται στον Πίνακα 6, όπου m , I , I' , v , k , h , T , και σ είναι η μάζα των μορίων, η ορμή αδράνειας για γραμμικά μόρια, η ορμή αδράνειας για την εσωτερική περιστροφή, η συχνότητα ταλάντωσης, η σταθερά του *Boltzmann*, η σταθερά του *Planck*, η απόλυτη θερμοκρασία και ο αριθμός συμμετρίας, αντίστοιχα.

Η μάζα των ατόμων και των μορίων υπολογίζεται από τον τύπο:

$$Mass = \frac{Molecular\ Weight}{Avogadro\ Number}, \quad (15)$$

Οι ροπές αδράνειας, I , των μορίων του $TiCl_4$ και CH_4 υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τις παρακάτω σχέσεις:

$$I_{CH_4} = \frac{4m_H m_C}{m_H + m_C} d_{CH_4}^2 \quad \text{και} \quad I_{TiCl_4} = \frac{4m_{Cl} m_{Ti}}{m_{Cl} + m_{Ti}} d_{TiCl_4}^2, \quad (16)$$

Πίνακας 6. Συναρτήσεις των κινήσεων μεταφοράς

Κίνηση	Βαθμοί ελευθερίας	Συνάρτηση κίνησης	Μονάδες
Translation	3	$\frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3}$	m^{-3}
Rotation (Γραμμικό μόριο)	2	$\frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2}$	-
Vibration (per normal mode)	1	$\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{RT}}}$	-
Free internal rotation	1	$\frac{(8\pi I' kT)^{1/2}}{h}$	-

Για τον υπολογισμό της ορμής του συμπλέγματος, θεωρούμε ότι είναι ένα σύστημα μαζών. Για τον υπολογισμό της συνεισφοράς της παράλληλης και της περιστροφικής κίνησης του συμπλέγματος στην μεταφορική του κίνηση, θα πρέπει να υπολογίσουμε την ολική μάζα του συστήματος. Δηλαδή $m_{total} = 4m_H + m_C + m_{Ti} + 4m_{Cl}$, όπου m_{total} , m_H , m_C , m_{Ti} , και m_{Cl} είναι οι μάζες του συμπλέγματος, του υδρογόνου, του άνθρακα, του τιτανίου, και του χλωρίου αντίστοιχα. Επομένως έχουμε την παρακάτω σχέση:

$$q_t^\mp = \frac{(2\pi m_{total} kT)^{3/2}}{h^3} \quad \text{και} \quad q_r^\mp = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2}, \quad (17)$$

όπου q_t^\mp και q_r^\mp είναι η συνεισφορά της παράλληλης και της περιστροφικής κίνησης του συμπλέγματος.

Η συνάρτηση της κίνησης ταλάντωσης του συμπλέγματος δίνεται από την σχέση:

$$q_v^\mp = \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_1}{RT}}\right) \left(1 - e^{-\frac{h\nu_2}{RT}}\right)}, \quad (18)$$

Τέλος, η συνολική κίνηση μεταφοράς του συμπλέγματος δίνεται από την σχέση:

$$q_{\mp} = q_i^{\mp} q_r^{\mp} q_v^{\mp}, \quad (19)$$

Στον Πίνακα 7 δίνονται τα δεδομένα που έχουν χρησιμοποιηθεί, ενώ στον Πίνακα 8 δίνονται τα αποτελέσματα όλων τα παραπάνω υπολογισμών.

Πίνακας 7. Δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην CTST για TiCl_4 και CH_4

Μεταβλητή	Σύμβολο	Τιμές	Μονάδες
Ενδοατομική απόσταση	d_{CH_4}	109,1	pm
	d_{TiCl_4}	203	
Συχνότητα ταλάντωσης	ν_{CH_4}	2917	cm^{-1}
	ν_{TiCl_4}	500	
Μοριακό βάρος	MW_{CH_4}	16,043	
	$\text{MW}_{\text{TiCl}_4}$	189,712	
Αριθμός συμμετρίας	σ_{CH_4}	12	
	σ_{TiCl_4}	485	
Ενδοατομική απόσταση συμπλέγματος	d_{complex}	150	pm
Σταθερά Boltzmann	k	$1,381 \times 10^{-23}$	j/k
Σταθερά Planck	h	$6,626 \times 10^{-34}$	j·s
Αριθμός Avogadro		$6,022 \times 10^{23}$	mol^{-1}
Θερμοκρασία	T	1000	Kelvin

Πίνακας 8. Αποτελέσματα CTST

Ποσότητα	Τιμή	Μονάδες
Μάζα CH ₄	$2,66407 \times 10^{-26}$	kgr
Μάζα TiCl ₄	$3,150 \times 10^{-25}$	kgr
Μάζα H	$1,674 \times 10^{-27}$	kgr
Μάζα Cl	$5,888 \times 10^{-26}$	kgr
Μάζα Ti	$7,954 \times 10^{-26}$	kgr
Μάζα C	$1,994 \times 10^{-26}$	kgr
Ροπή αδράνειας CH ₄	$7,35 \times 10^{-47}$	kgr/m ²
Ροπή αδράνειας TiCl ₄	$5,577 \times 10^{-45}$	kgr/m ²
Ροπή αδράνειας συμπλέγματος	$6,120 \times 10^{-45}$	kgr/m ²
Κέντρο συμπλέγματος	$1,383 \times 10^{02}$	pm
q _{TiCl4}	$8,639 \times 10^{35}$	m ⁻³
q _{CH4}	$5,80336 \times 10^{33}$	m ⁻³
q _±	$5,273 \times 10^{38}$	m ⁻³
Σταθερά Arrhenious k ₀	$2,192 \times 10^{-18}$	m ³ ·sec ⁻¹
ή	$1,320 \times 10^{06}$	m ³ ·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΤΑΔΟΣΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ

5.1 Εισαγωγή και Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Στις LCVD διεργασίες η δέσμη laser ακτινοβολεί το υπόστρωμα τοπικά, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο μία πηγή θερμότητας. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται δίνει την κατάλληλη ενέργεια έτσι ώστε να ξεκινήσει η χημική διεργασία της εναπόθεσης. Έτσι, η θερμοκρασιακή κατανομή που δημιουργείται πρέπει να υπολογιστεί, για να μπορέσουν στην συνέχεια να υπολογιστούν και τα υπόλοιπα μεγέθη.

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές εργασίες¹²³⁻¹⁶² που αφορούν τον καθορισμό του θερμοκρασιακού πεδίου στην επιφάνεια ενός υλικού στο σημείο πρόσπτωσης της δέσμης laser, χρησιμοποιώντας αναλυτικές αλλά και αριθμητικές μεθόδους. Μία από τις πρώτες εργασίες είναι αυτή του Cline και Anthony,^{123,124} οι οποίοι υπέθεσαν άπειρη γεωμετρία, σταθερές θερμοφυσικές ιδιότητες για την επιφάνεια του υλικού, και έλυσαν την εξίσωση μεταφοράς θερμότητας χρησιμοποιώντας την συνάρτηση του *Green*.

Ο Lax¹²⁵⁻¹²⁷ μελέτησε την αύξηση της θερμοκρασίας χωρίς χρονική μεταβολή που οφείλεται στην πρόσπτωση μιας Gaussian δέσμης laser σε κυλινδρική ημιάπειρη επιφάνεια, θεωρώντας γραμμική και μη γραμμική εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιώντας τον μετασχηματισμό του *Kirchoff*. Ο Hess et al.¹²⁸ έκαναν μία παρόμοια εργασία θεωρώντας άπειρη επιφάνεια, ενώ ο Bell¹²⁹ ανέπτυξε ένα μονοδιάστατο μοντέλο ανόπτησης με laser, σε ευρύ φάσμα διάρκειας παλμών και παραμέτρους απορρόφησης.

Ο Nissim et al.¹³⁰ μελέτησε την επίδραση κινούμενου laser ελλειπτικής και κυλινδρικής ακτίνας στο θερμοκρασιακό πεδίο ημιαγωγών, θεωρώντας άπειρη επιφάνεια, και ο Korokowsky et al.¹³¹ σε άπειρο κυλινδρικό μέσο, πέρα του σημείου τήξης του υλικού. Οι Moody και Hendel¹³² παρουσίασαν έναν αλγόριθμο για τον υπολογισμό του θερμοκρασιακού πεδίου, λόγω της ύπαρξης πηγής από δέσμη laser σε άπειρο μέσο, προσπαθώντας να γενικεύσουν τα μοντέλα των Lax, Cline και Anthony, Hess et al., Nissim et al., και Korokowsky et al. Οι Burgener και Reedy,¹³³

Calder και Sue,¹³⁴ Yamada et al.,¹³⁵ Kant,¹³⁶ και ο Imen et al.¹³⁷ παρουσίασαν μοντέλα μετάδοσης θερμότητας, λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη διαφορετικών στρωμάτων υλικού.

Οι Skouby και Jensen¹³⁸ χρησιμοποίησαν μεθόδους πεπερασμένων στοιχείων για την προσομοίωση της μετάδοσης θερμότητας στην στερεή και αέρια φάση σε ημίαιρο μέσο, χωρίς να ληφθούν υπόψη τα φαινόμενα συναγωγής. Οι Rantala και Levoska¹³⁹ και Garrido et al.¹⁴⁰ χρησιμοποίησαν μεθόδους πεπερασμένων διαφορών θεωρώντας ημίαιρη γεωμετρία. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθούν οι εργασίες των Bauerle και συνεργατών,¹⁴¹⁻¹⁵¹ καθώς και των Kar, Mazumder και συνεργατών.¹⁵²⁻¹⁵⁶

5.2 Υπολογισμός Θερμοκρασιακού Πεδίου στο Υπόστρωμα

5.2.1 Μαθηματικό Μοντέλο

Για τον υπολογισμό του θερμοκρασιακού πεδίου στο υπόστρωμα δημιουργήθηκε πηγαίος κώδικας τριών διαστάσεων, ενώ η αριθμητική επίλυση της διαφορικής εξίσωσης της μετάδοσης θερμότητας έγινε με την μέθοδο των πεπερασμένων όγκων. Η θερμοκρασιακή κατανομή στο υπόστρωμα υπολογίζεται λύνοντας την εξίσωση μετάδοσης θερμότητας:

$$\frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} = \text{div}(k \text{ grad } T) + S, \quad (20)$$

όπου ρ , C_p , k και T είναι η πυκνότητα, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας και η απόλυτη θερμοκρασία του υλικού, αντίστοιχα. Γενικά, υπάρχει εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας και του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία. Ο πηγαίος όρος, S , εκφράζει το ποσό θερμότητας που προσδίδεται στο υλικό από την δέσμη του laser ανά μονάδα χρόνου και όγκου.

Η κατανομή της έντασης ισχύος του laser έχει Gaussian μορφή όταν λειτουργεί στην TEM₀₀ κατάσταση. Ο πηγαίος όρος, για Gaussian μορφή laser και με μείωση της έντασης στο εσωτερικό του υλικού κατά *Beer-Lambert*, παίρνει την εξής μορφή:

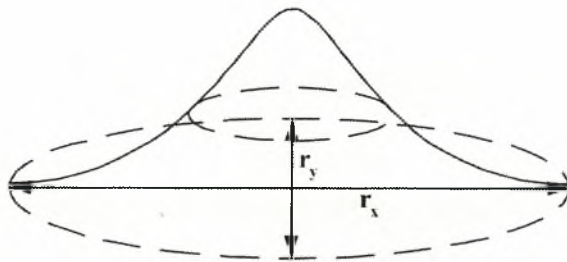
$$S(x,y) = [P(1-\mathcal{R})/(\pi r_x r_y) \times \exp(-x^2/r_x^2 - y^2/r_y^2)] \times \exp(-\alpha z), \quad (21)$$

όπου r_x και r_y είναι οι ακτίνες της ελλειπτικής ακτίνας του laser (Σχήμα 11), α η απορροφητικότητα του υποστρώματος, P είναι η ισχύς του laser, \mathcal{R} είναι η αντανάκλαστικότητα της επιφάνειας, ενώ x , y και z είναι οι τρεις συνιστώσες αντίστοιχα.

Η μέση ένταση, I , του laser δίνεται ορίζεται ως $I=P/A$, όπου A είναι η επιφάνεια πρόσπτωσης του laser και για την οποία ισχύει $A=\pi r_x r_y$. Για χρονικά μεταβαλλόμενες συνθήκες η σταθερά του χρόνου, τ , υπολογίζεται από την σχέση:

$$\tau = w^2 \rho C_p / k, \quad (22)$$

όπου w είναι η διάμετρος της δέσμης laser και χρησιμοποιείται ως χαρακτηριστικό μήκος. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε τέτοιες περιπτώσεις ορίζουμε κατά προσέγγιση το χαρακτηριστικό μήκος, αφού ουσιαστικά μας είναι άγνωστο. Πρακτικά και σύμφωνα με την Σχέση 22 φτάνουμε σε μόνιμη κατάσταση σε χρόνους μεταξύ 2τ και 5τ . Πέρα από αυτό τον χρόνο οι μεταβολές στο θερμοκρασιακό πεδίο είναι ελάχιστες.¹⁶³



Σχήμα 11. Gaussian μορφή laser

Όσον αφορά την αντανάκλαστικότητα, \mathcal{R} , αυτή εξαρτάται από το μήκος κύματος του laser, αλλά και από την ποιότητα της επιφάνειας του υποστρώματος. Για την επίδραση της επικάλυψης στην αντανάκλαστικότητα του υποστρώματος χρησιμοποιείται η παρακάτω εμπειρική σχέση, που λαμβάνει υπόψη το πάχος της εναπόθεσης:

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}(1) - [\mathcal{R}(1) - \mathcal{R}(2)] \times \exp(-\gamma l), \quad (23)$$

όπου $\mathcal{H}(1)$ η αντανακλαστικότητα της επιφάνειας του δοκιμίου, $\mathcal{H}(2)$ η αντανακλαστικότητα της εναπόθεσης, l το πάχος της εναπόθεσης και γ μία εμπειρική σταθερά. Οι τιμές των παραμέτρων στην Σχέση 23 εξαρτώνται από την ποιότητα της εναπόθεσης, επομένως μπορούν να θεωρηθούν ως ρυθμιζόμενες μεταβλητές για την ικανοποίηση πειραματικών δεδομένων. Στην πραγματικότητα η αντανακλαστικότητα είναι μία μεταβλητή που δύσκολα μπορεί να υπολογιστεί σε τέτοιου είδους διεργασίες καθώς, το να λαμβάνουμε ταυτόχρονα υπόψη τις ιδιότητες της εναπόθεσης, μας οδηγεί σε πολύπλοκους υπολογισμούς. Η αρχή που ακολουθείται στην παρούσα διατριβή είναι ότι η εναπόθεση λαμβάνεται ως ένα είδος μεμβράνης που επηρεάζει την ένταση της δέσμης του laser ποιοτικά.

5.2.2 Αριθμητική Επίλυση

Η αριθμητική επίλυση της Σχέσης 20 γίνεται με την μέθοδο των πεπερασμένων όγκων, ολοκληρώνοντας την διαφορική εξίσωση γύρω από τον όγκο ελέγχου, και για χρονικά μεταβαλλόμενες καταστάσεις γύρω από τον χρόνο. Η τελική μορφή της εξίσωσης για τρεις διαστάσεις είναι η εξής:

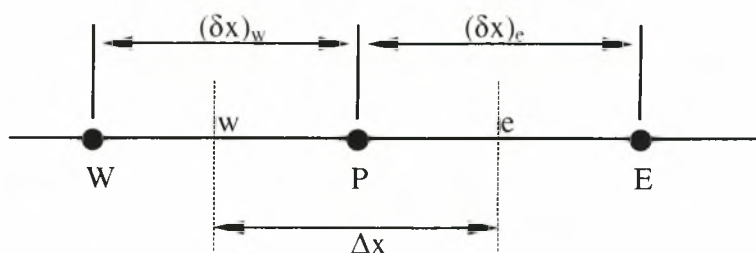
$$\alpha_p T_p = \alpha_E T_E + \alpha_W T_W + \alpha_N T_N + \alpha_S T_S + \alpha_H T_H + \alpha_L T_L + b, \quad (24)$$

όπου α_i και b είναι συντελεστές και T_i είναι οι θερμοκρασίες στους αντίστοιχους κόμβους. Οι συντελεστές α_i και b δίνονται στον Πίνακα 9. ενώ τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που χρησιμοποιούνται είναι ανάλογα των Σχημάτων 12 και 13. Για χρονικά μεταβαλλόμενες συνθήκες, η θερμοκρασία υπολογίζεται χρησιμοποιώντας μία πεπλεγμένη (implicit) μορφή, εξασφαλίζοντας με αυτό τον τρόπο σταθερότητα στην λύση. Ο πηγαίος όρος αναλύεται γραμμικά σε σχέση με την θερμοκρασία, σύμφωνα με την σχέση:

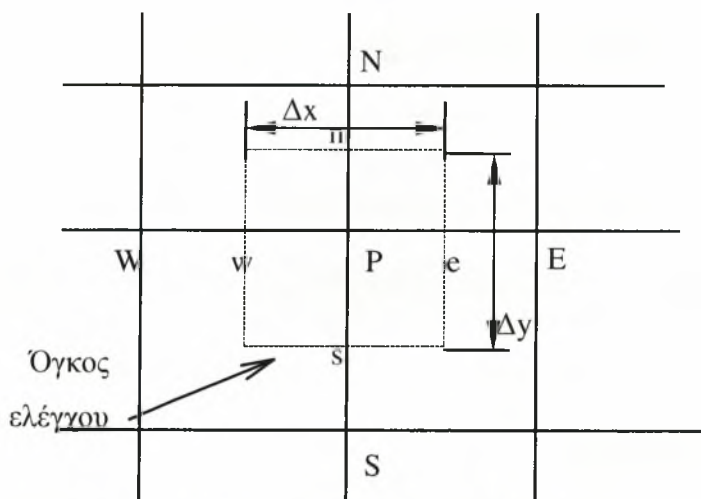
$$S = S_c + S_p T_p, \quad (25)$$

Πίνακας 9. Συντελεστές εξίσωσης θερμοκρασιακής κατανομής υποστρώματος

α_E	α_W	α_N	α_S	α_H	α_L
$\frac{k_e}{(\delta x)_e} \Delta y \Delta z$	$\frac{k_w}{(\delta x)_w} \Delta y \Delta z$	$\frac{k_n}{(\delta y)_n} \Delta x \Delta z$	$\frac{k_s}{(\delta y)_s} \Delta x \Delta z$	$\frac{k_h}{(\delta z)_H} \Delta x \Delta y$	$\frac{k_l}{(\delta z)_L} \Delta x \Delta y$
α_p^0	α_p				b
$\frac{\rho C_p \Delta x}{\Delta t}$	$\alpha_E + \alpha_W + \alpha_N + \alpha_S + \alpha_H + \alpha_L + \alpha_p^0 - S_p \Delta x \Delta y \Delta z$				$S_C \Delta x \Delta y \Delta z + \alpha_p^0 T_p^0$



Σχήμα 12. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά μονοδιάστατου προβλήματος



Σχήμα 13. Όγκος ελέγχου για τις δύο διαστάσεις

Στον Πίνακα 9 αναφέρεται στην τιμή της θερμικής αγωγιμότητας, k_i , στην διεπιφάνεια του όγκου ελέγχου. Σε περίπτωση που έχουμε μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας με την θερμοκρασία, τότε η τιμή της σε κάθε διεπιφάνεια υπολογίζεται από την σχέση:

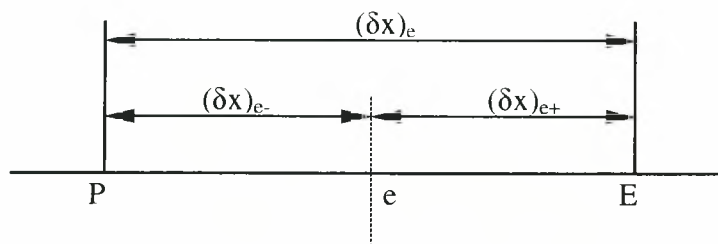
$$k_e = \left(\frac{1-f_e}{k_p} + \frac{f_e}{k_E} \right)^{-1}, \quad (26)$$

όπου f_e είναι ένας συντελεστής ο οποίος υπολογίζεται, σύμφωνα με το Σχήμα 14, από την σχέση:

$$f_e = \frac{(\delta x)_{e+}}{(\delta x)_e}, \quad (27)$$

Στην περίπτωση που ο συντελεστής f_e πάρει την τιμή 0,5 τότε η Σχέση 26 απλοποιείται και δίνει την μέση αρμονική τιμή των τιμών k_p και k_E :

$$k_e = \frac{2k_p k_E}{k_p + k_E}, \quad (28)$$



Σχήμα 14. Αποστάσεις στην διεπιφάνεια του όγκου ελέγχου

5.2.3 Οριακές Συνθήκες

Η εισαγωγή των οριακών συνθηκών γίνεται με την κατάλληλη τροποποίηση των συντελεστών της Σχέσης 24. Πρακτικά, υπάρχουν τρεις τύποι οριακών συνθηκών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε προβλήματα αγωγής θερμότητας. Αυτά είναι:

- Γνωστή θερμοκρασία στο όριο του τοιχώματος
- Γνωστό ποσό θερμότητας που εισέρχεται/εξέρχεται από το τοίχωμα

- Όταν το ποσό θερμότητας που εισέρχεται/εξέρχεται από το τοίχωμα, ορίζεται μέσω ενός συντελεστή και της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος ρευστού.

Στην πρώτη περίπτωση, η διαδικασία είναι απλή αφού δεν χρειάζεται να γίνει καμία τροποποίηση στους αντίστοιχους συντελεστές. Όσοι συντελεστές είναι εκτός των φυσικών ορίων του προβλήματος μηδενίζονται.

Στην δεύτερη περίπτωση, ο πηγαίος όρος b είναι:

$$b = S_C \Delta x \Delta y \Delta z + \alpha_p^0 T_p^0 + q_B, \quad (29)$$

όπου q_B είναι το γνωστό ποσό θερμότητας.

Στην τρίτη περίπτωση, θα πρέπει να γίνουν οι εξής τροποποιήσεις:

$$b = S_C \Delta x \Delta y \Delta z + \alpha_p^0 T_p^0 + h T_f, \quad (30)$$

και

$$\alpha_p = \sum \alpha_i - S_R \Delta x \Delta y \Delta z + h, \quad (31)$$

όπου h είναι ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας και T_f είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος ρευστού.

5.2.4 Χαλάρωση και Λύση των Γραμμικών Αλγεβρικών Εξισώσεων

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την λύση των εξισώσεων είναι ο αλγόριθμος του Τριδιαγωνιαίου Πίνακα, γνωστού ως TDMA (TriDiagonal-Matrix Algorithm). Η επιλογή του οφείλεται στην απλότητά του, στην ευστάθειά του και στην ευκολία εφαρμογής του σε περισσότερες από μία διαστάσεις με έναν υβριδικό τρόπο. Περισσότερα στοιχεία δίνονται στο Κεφάλαιο 7.

Για την ταχύτερη σύγκλιση της λύσης αλλά και για την αποφυγή τυχόν παλινδρομήσεων, χρησιμοποιούνται παράγοντες χαλάρωσης. Η σχέση που χρησιμοποιείται είναι η εξής:

$$\frac{\alpha_p}{\alpha} T_p = \alpha_E T_E + \alpha_W T_W + \alpha_N T_N + \alpha_S T_S + b + (1 - \alpha) \frac{\alpha_p}{\alpha} T_p^*, \quad (32)$$

όπου T_p^* είναι η θερμοκρασία στην προηγούμενη επανάληψη και a είναι ο παράγοντας χαλάρωσης. Οι τιμές που παίρνει ο συντελεστής χαλάρωσης είναι μεταξύ 0 και 1.

Το πρόβλημα θεωρούμε ότι έχει συγκλίνει όταν ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\sum R_i = |a_E T_E + a_W T_W + a_N T_N + a_S T_S + b - a_P T_P| < \varepsilon, \quad (33)$$

όπου ε είναι ένας μικρός αριθμός, συνήθως 10^{-4} και $\sum R_i$ το άθροισμα των υπολειμματικών τιμών για όλους τους πεπερασμένους όγκους ελέγχου του υπολογιστικού πεδίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΤΟ ΑΕΡΙΟ ΜΙΓΜΑ

6.1 Εισαγωγή και Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι βασικές διαφορικές εξισώσεις που εκφράζουν τα φαινόμενα μεταφοράς τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά την LCVD διεργασία. Οι εξισώσεις αυτές αναφέρονται στον υπολογισμό του πεδίο ροής, των χημικών αντιδράσεων καθώς και του τρόπου υπολογισμού της εναπόθεσης. Τέλος, περιγράφεται ο τρόπος υπολογισμού της ακτινοβολίας μέσα στο ρευστό.

Μελετώντας την διεθνή βιβλιογραφία παρατηρούμε τον μικρό αριθμό δημοσιεύσεων που υπάρχει πάνω στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας σε LCVD διεργασίες.¹⁶⁴⁻¹⁶⁹ Οι περισσότερες εργασίες που έχουν γίνει αναφέρονται στις συμβατικές διεργασίες CVD.¹⁷⁰⁻²⁰² Παρόλα αυτά, τα μοντέλα που παρουσιάζονται θεωρούνται χρήσιμα αφού καλύπτουν τις βασικές αρχές. Παρακάτω θα αναφέρουμε μερικές από τις πιο σημαντικές εργασίες.

Οι Zeiger και Ehrlich¹⁹⁹ χρησιμοποίησαν την τρισδιάστατη συνάρτηση του *Green* για να προσομοιώσουν την τοπικά θερμικά-οδηγούμενη επιφανειακή αντίδραση. Οι Ehrlich και Tsao²⁰⁰ εξέτασαν το πρόβλημα μεταφοράς μάζας, έχοντας σαν βάση την διάχυση των αντιδρώντων στοιχείων. Οι Herman et al.^{164,165} ανέπτυξαν ένα μοντέλο που αφορούσε την διεργασία πυρολυτικής εναπόθεσης με laser. Οι Allen et al.^{201,202} χρησιμοποίησαν μία τεχνική πεπερασμένων διαφορών για να μελετήσουν το σχηματισμό της εναπόθεσης, λαμβάνοντας υπόψη την εξάρτηση των θερμοφυσικών και οπτικών ιδιοτήτων του υλικού από την θερμοκρασία.

Οι Skouby και Jensen¹⁹¹ χρησιμοποίησαν την μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων του *Galerkin* για να εξετάσουν την επίδραση της μεταφοράς μάζας και της κινητικής των αντιδράσεων στην μορφή της εναπόθεσης. Ο Copley¹⁶⁷ παρουσίασε ένα μοντέλο μεταφοράς μάζας για να αναλύσει την επίδραση της διάχυσης και συναγωγής σε διεργασίες LCVD. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθούν οι εργασίες των Herman et al.,^{164,165} Kleijn et al.,¹⁸⁸⁻¹⁹⁰ Jensen et al.,¹⁹²⁻¹⁹⁵ Ehrlich et al.,^{199,200} Bauerle et al.,²⁰²⁻²¹³ και των Kar και Mazumder et al.²¹⁴⁻²¹⁷

6.2 Μαθηματικά Μοντέλα

6.2.1 Εξισώσεις Ροής

Για τον υπολογισμό του πεδίου ροής έχουν χρησιμοποιηθεί οι μερικές διαφορικές εξισώσεις των *Navier-Stokes*.²¹⁸ Οι μορφή τους, για χρονικά μεταβαλλόμενη στρωτή ροή και τρισδιάστατες καρτεσιανές συντεταγμένες, είναι:

– Εξίσωση συνέχειας:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{U}) = 0, \quad (34)$$

– Εξίσωση διατήρησης ορμής στην x-διεύθυνση:

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} + \text{div}(\rho U \mathbf{U}) = \frac{\partial P}{\partial x} + \text{div}(\mu \text{grad } U) + \rho g_x + S_x, \quad (35)$$

– Εξίσωση διατήρησης ορμής στην y-διεύθυνση:

$$\frac{\partial \rho V}{\partial t} + \text{div}(\rho V \mathbf{U}) = \frac{\partial P}{\partial y} + \text{div}(\mu \text{grad } V) + \rho g_y + S_y, \quad (36)$$

– Εξίσωση διατήρησης ορμής στην z-διεύθυνση:

$$\frac{\partial \rho W}{\partial t} + \text{div}(\rho W \mathbf{U}) = \frac{\partial P}{\partial z} + \text{div}(\mu \text{grad } W) + \rho g_z + S_z, \quad (37)$$

όπου ρ η πυκνότητα, P η πίεση, μ το μοριακό ιξώδες, S_i ο πηγαίος όρος, U, V, W η ταχύτητα του ρευστού και g_x, g_y, g_z ο όρος της βαρύτητας κατά την x, y, z διεύθυνση, αντίστοιχα.

6.2.2 Εξίσωση Διατήρησης της Ενέργειας

Η μερική διαφορική εξίσωση που εκφράζει την αρχή διατήρησης της ενέργειας, για χρονικά μεταβαλλόμενες συνθήκες δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \text{div}(\rho h \mathbf{U}) = \text{div}(\Gamma_h \text{grad } h) + S_h, \quad (38)$$

όπου Γ_h , h και S_h ο συντελεστής διάχυσης, η ενθαλπία και ο πηγαίος όρος, αντίστοιχα. Ο συντελεστής διάχυσης της ενθαλπίας καθορίζεται ως εξής:

$$\Gamma_h = \frac{\mu_e}{\sigma_{pr}}, \quad (39)$$

όπου μ_e είναι το ενεργό ιξώδες και σ_{pr} ο αριθμός *Prandtl*. Στις διεργασίες LCVD ο πηγαίος όρος S_h περιλαμβάνει κατά περίπτωση πηγές λόγω θερμικής ακτινοβολίας και λόγω θερμοτονισμού των χημικών αντιδράσεων. Για τη θερμότητα στα τοιχώματα οι συμπαγείς τοίχοι μπορούν να οριστούν ως αδιαβατικοί ή ισοθερμικοί. Η επίδραση αυτών των δύο συνθηκών παρουσιάζονται και συζητούνται παρακάτω.

6.2.3 Εξίσωση Συγκεντρώσεων Αντιδρώντων και Προϊόντων

Οι συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων υπολογίζονται με λύση της εξίσωσης διατήρησης των ενώσεων υπό μορφή συγκεντρώσεων, C_i :

$$\frac{\partial \rho C_i}{\partial t} + \text{div}(\rho C_i \mathbf{U}) = \text{div}(\Gamma_{C_i} \text{grad } C_i) + S_{C_i}, \quad (40)$$

όπου C_i και Γ_{C_i} είναι η συγκέντρωση και ο συντελεστής διάχυσης του i στοιχείου, αντίστοιχα. Ο πηγαίος όρος, S_{C_i} , αντιπροσωπεύει τον ποσό μάζας του i στοιχείου που παράγεται ή καταναλώνεται ανά μονάδα όγκου.

Ο συντελεστής διάχυσης του i στοιχείου καθορίζεται ως εξής:

$$\Gamma_{C_i} = \frac{\mu_e}{\sigma_{sc}}, \quad (41)$$

όπου μ_e είναι το ενεργό ιξώδες και σ_{sc} ο αριθμός *Schmidt*.



6.2.4 Μοντέλο Ακτινοβολίας

Η ακτινοβολία παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες όσον αφορά την ακριβή μοντελοποίησή της, παρόλο που μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά με σαφήνεια. Η δυσκολία αυτή έγκειται στους εξής παράγοντες:

- Η θερμότητα λόγω ακτινοβολίας εξαρτάται από τις θερμοκρασίες από όλα τα περιβάλλοντα σημεία, ανεξάρτητα από την απόσταση που αυτά απέχουν από το σημείο υπολογισμού
- Οι δέσμες της ακτινοβολίας που περνούν μέσα από οποιοδήποτε σημείο διαφέρουν σε γωνία, κάτι που οφείλεται στο ότι κάθε δέσμη ακτινοβολίας έχει διαφορετικό σημείο αφετηρίας
- Οι δέσμες της ακτινοβολίας διαφέρουν σε μήκος κύματος
- Η γωνία και το μήκος κύματος επηρεάζουν την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το υλικό στο οποίο προσκρούει

Ένα ακριβές μοντέλο θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη όλα τα παραπάνω, συνδυάζοντας ταυτόχρονα και την οικονομία σε υπολογιστική ισχύ. Οι δυσκολίες όμως είναι μεγάλες και αυτό μας οδηγεί στην δημιουργία μοντέλων που είτε δεν τις λαμβάνουν υπόψη είτε χρησιμοποιούν πολλές παραδοχές. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται το μοντέλο ακτινοβολίας των "σύνθετων ροών" (composite-flux ή six-flux radiation model), όπως αυτό έχει διατυπωθεί από τον Spalding,²¹⁹ και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διάφορες εφαρμογές.²²⁰⁻²²³

Η εξίσωση της ακτινοβολίας για ένα "γκρι σώμα" που βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία δίνεται από την σχέση:²²⁴

$$\vec{\Omega} \cdot \nabla I_r = -a I_r + a \frac{E}{\pi} + \frac{s}{4\pi} \int_{4\pi} I d\Omega, \quad (42)$$

όπου I είναι η ένταση της ακτινοβολίας, $\vec{\Omega}$ είναι το μοναδιαίο διάνυσμα που μας δείχνει την κατεύθυνση της ακτινοβολίας, a είναι ο συντελεστής απορροφητικότητας, s είναι ο συντελεστής σκέδασης, και E είναι η ισχύς που εκπέμπεται από ένα μέλαν σώμα και δίνεται από την σχέση:

$$E = \sigma T^4, \quad (43)$$

όπου σ είναι η σταθερά Stefan-Boltzmann.

Το μοντέλο των σύνθετων ροών οφείλεται στις εργασίες των Schuster²²⁵ και Hamaker.^{226,227} Σε αυτό το μοντέλο η διακριτοποίηση της γωνίας γίνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε η επίδραση της ακτινοβολίας να υπολογίζεται από την θετική και αρνητική ροή της για κάθε συντεταγμένη. Αναλυτικότερα ισχύει ότι:

- I και J είναι η ροή της ακτινοβολίας (ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας) κατά την θετική και αρνητική x-κατεύθυνση αντίστοιχα
- K και L είναι η ροή της ακτινοβολίας κατά την θετική και αρνητική y-κατεύθυνση αντίστοιχα
- M και N είναι η ροή της ακτινοβολίας κατά την θετική και αρνητική z-κατεύθυνση αντίστοιχα

Κάθε μία από τις παραπάνω ροές μπορεί να θεωρηθεί σαν η συνολική ακτινοβολία που περνά μέσα από μία κάθετη επιφάνεια. Για μονοδιάστατα προβλήματα λαμβάνονται υπόψη μόνο οι δύο ροές, για δισδιάστατα προβλήματα λαμβάνονται υπόψη οι τέσσερις ροές, ενώ για τρισδιάστατα προβλήματα και οι έξι ροές.

Οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν την μεταβολή των ροών της ακτινοβολίας για καρτεσιανές συντεταγμένες δίνονται από τις σχέσεις:

$$\frac{dI}{dx} = -(a+s)I + aE + \frac{s}{6}(I+J+K+L+M+N), \quad (44\alpha)$$

$$\frac{dJ}{dx} = (a+s)J + aE - \frac{s}{6}(I+J+K+L+M+N), \quad (44\beta)$$

$$\frac{dK}{dy} = -(a+s)K + aE + \frac{s}{6}(I+J+K+L+M+N), \quad (44\gamma)$$

$$\frac{dL}{dy} = (a+s)L - aE - \frac{s}{6}(I+J+K+L+M+N), \quad (44\delta)$$

$$\frac{dM}{dz} = -(a+s)M + aE + \frac{s}{6}(I+J+K+L+M+N), \quad (44\epsilon)$$

$$\frac{dN}{dz} = (a+s)N - aE - \frac{s}{6}(I+J+K+L+M+N), \quad (44\sigma)$$

Ο συντελεστής απορροφητικότητας, a , είναι ανάλογος της ακτινοβολίας που απορροφάται προς τη μονάδα μήκους, ενώ ο συντελεστής σκέδασης, s , είναι ανάλογος της ακτινοβολίας που σκεδάζεται προς την μονάδα μήκους. Για πολικές συντεταγμένες ισχύει ότι $j = 1$ και $\partial/dx = \{1/y\}\partial/\partial\theta$, όπου θ η γωνία.

Κάθε μία από τις παραπάνω διαφορικές εξισώσεις (Σχέση 44) εκφράζει την μείωση της ροής της ακτινοβολίας σε σχέση με την απόσταση ως αποτέλεσμα της απορρόφησης και της σκέδασης, και παράλληλα την αύξησή της από εκπομπή και σκέδαση που προέρχεται από τις άλλες διευθύνσεις.

Οι συνιστάμενες ροές της ακτινοβολίας R_x , R_y και R_z ορίζονται ως εξής:

$$R_x = \frac{1}{2}(I + J), \quad R_y = \frac{1}{2}(K + L) \quad \text{και} \quad R_z = \frac{1}{2}(M + N), \quad (45)$$

Ο συνδυασμός των Σχέσεων 44 και 45 οδηγεί στις επόμενες τρεις συνήθεις διαφορικές εξισώσεις δευτέρας τάξης:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{a+s} \frac{dR_x}{dx} \right) = -a(R_x - E) - \frac{s}{3}(2R_x - R_y - R_z), \quad (46)$$

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{1}{a+s} \frac{dR_y}{dy} \right) = -a(R_y - E) - \frac{s}{3}(2R_y - R_x - R_z), \quad (47)$$

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{a+s} \frac{dR_z}{dz} \right) = -a(R_z - E) - \frac{s}{3}(2R_z - R_x - R_y), \quad (48)$$

Οι παραπάνω διαφορικές εξισώσεις αναφέρονται σε τρεις διαστάσεις. Στην περίπτωση των δύο διαστάσεων, ο τελευταίος όρος της σκέδασης ελαττώνεται σε $\frac{s}{2}(R_i - R_j)$, όπου R_i είναι η ροή της ακτινοβολίας στην διεύθυνση που επιλύουμε και R_j είναι η ροή της ακτινοβολίας στην άλλη διεύθυνση. Σε μονοδιάστατα προβλήματα ο όρος της σκέδασης, s , είναι ίσον με μηδέν.

Όταν οι ροές R_x , R_y και R_z υπολογιστούν, οι καθαρές θερμοροές ακτινοβολίας Q_x , Q_y και Q_z , στις αντίστοιχες τρεις κύριες διευθύνσεις, μπορούν να υπολογιστούν από τις σχέσεις:

$$Q_x \equiv I - J = -\frac{2}{a+s} \frac{dR_x}{dx}, \quad (49)$$

$$Q_y \equiv K - L = -\frac{2}{a+s} \frac{dR_y}{dy}, \quad (50)$$

$$Q_z \equiv M - N = -\frac{2}{a+s} \frac{dR_z}{dz}, \quad (51)$$

Η συνεισφορά της ακτινοβολίας στην εξίσωση της ενθαλπίας είναι ένας πηγαίος όρος που εκφράζει την καθαρή θερμοροή ακτινοβολίας που δίνεται από την σχέση:

$$S_{rad} = -\frac{dQ_i}{di}, \quad (52)$$

όπου i η αντίστοιχη x, y, z διεύθυνση. Σύμφωνα με τις Σχέσεις 49 έως 52, η συνεισφορά των θερμοροών της ακτινοβολίας στην εξίσωση της ολικής ενθαλπίας γίνεται:

$$S_{rad} = 2a \left(\sum R_i - nE \right), \quad (53)$$

όπου n είναι ο αριθμός των θερμοροών ακτινοβολίας που λύνουμε και i οι αντίστοιχες x, y, z διευθύνσεις.

Το μοντέλο των σύνθετων ροών έχει το πλεονέκτημα ότι είναι απλό, μας δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα και απαιτεί λίγη υπολογιστική ισχύ. Τα κυριότερα μειονεκτήματά του είναι τα εξής:

- Η μεταφορά την ακτινοβολίας γίνεται μόνο κατά τις διευθύνσεις του συστήματος συντεταγμένων
- Ο μόνος σύνδεσμος μεταξύ των ροών ακτινοβολίας σε κάθε διεύθυνση είναι η απορρόφηση και η σκέδαση
- Ο όρος της σκέδασης προϋποθέτει ότι η σκέδαση είναι ισοτροπική σε σχέση με την γωνία, το οποίο είναι λογικό μόνο όταν η συνολική συνεισφορά της σκέδασης δεν είναι μεγάλη
- Το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε καρτεσιανό και πολικό σύστημα συντεταγμένων

6.2.5 Βοηθητικές Σχέσεις

Για την λύση όλων των παραπάνω εξαρτημένων μεταβλητών είναι απαραίτητος ο υπολογισμός κάποιων επιπλέον ιδιοτήτων:

- η πυκνότητα
- το μοριακό βάρος
- το ιξώδες
- η θερμοχωρητικότητα
- ο θερμοτονισμός χημικών αντιδράσεων, και
- το πάχος της εναπόθεσης

Ο υπολογισμός των ιδιοτήτων αυτών γίνεται χρησιμοποιώντας τις παρακάτω σχέσεις.

Πυκνότητα μίγματος

Η πυκνότητα του αέριου μίγματος μπορεί να θεωρηθεί σταθερή ή συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Στην δεύτερη περίπτωση, η πυκνότητα υπολογίζεται από την σχέση:

$$\rho = \frac{\bar{M} P}{RT}, \quad (54)$$

όπου P είναι η απόλυτη πίεση, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, \bar{M} το μοριακό βάρος του μίγματος, και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Μοριακό βάρος μίγματος

Το μοριακό βάρος μπορεί να θεωρηθεί σταθερό ή να υπολογιστεί από την σχέση:

$$\bar{M} = \frac{I}{\sum \frac{Y_i}{M_i}}, \quad (55)$$

όπου Y_i και M_i είναι το κλάσμα μάζας και το μοριακό βάρος του i στοιχείου.

Ενεργό ιξώδες

Το ενεργό ιξώδες του αερίου μίγματος υπολογίζεται από την σχέση:

$$\mu_e = \mu + \mu_t, \quad (56)$$

όπου μ το μοριακό ιξώδες και μ_t το τυρβώδες ιξώδες. Επειδή στην συγκεκριμένη LCVD διεργασία η ροή είναι στρωτή, θα ισχύει ότι $\mu_e = \mu$. Στην παρούσα εργασία το μοριακό ιξώδες θεωρείται σταθερό σε όλο το υπολογιστικό πεδίο.

Ειδική θερμότητα του αέριου μίγματος

Η ειδική θερμότητα του αερίου μίγματος μπορεί να θεωρηθεί σταθερή ή συνάρτηση της θερμοκρασίας και της σύνθεσης του μίγματος. Στην περίπτωση αυτή, η ειδική θερμότητα τις κάθε χημικής ένωσης/στοιχείου υπολογίζεται από τις σχέσεις:

$$\frac{C_{p_i}}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4, \quad (57)$$

και

$$c_{p_i} = \beta_1 + \beta_2T + \beta_3T^2 + \beta_4T^3, \quad (58)$$

όπου a_i , β_i είναι πολυωνυμικοί συντελεστές, T είναι η θερμοκρασία και R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Η Σχέση 57 ακολουθεί τον τρόπο υπολογισμού κατά JANAF.²²⁸ Ο υπολογισμός της ειδικής θερμότητας του αερίου μίγματος γίνεται από την σχέση:

$$\bar{c}_p = \sum_{i=1}^n y_i c_{p_i}, \quad (59)$$

όπου y_i και c_{p_i} το κλάσμα της μάζας και η ειδική θερμότητα του i στοιχείου.

Θερμοκρασία αέριου μίγματος

Η θερμοκρασία του αέριου μίγματος υπολογίζεται με επαναληπτική μέθοδο από την παρακάτω σχέση:

$$T = \frac{H}{\bar{C}_p}, \quad (60)$$

όπου H και \bar{C}_p είναι η ενθαλπία και η μέση θερμοχωρητικότητα του αέριου μίγματος.

Θερμοτονισμός χημικών αντιδράσεων

Η θερμότητα σχηματισμού μιας χημικής αντίδρασης είναι η θερμότητα που παίρνουμε ή δίνουμε για την ολοκλήρωσή της. Το ποσό θερμότητας που παράγεται ή καταναλώνεται εισάγεται σαν πηγαίος όρος στην εξίσωση διατήρησης της ενέργειας (Σχέση 38). Ο υπολογισμός της για την k χημική αντίδραση και για μία τυχαία θερμοκρασία T δίνεται από την σχέση:

$$\Delta H_k = \Delta H_{ref} + \Delta H_P - \Delta H_R, \quad (61)$$

όπου ΔH_P και ΔH_R είναι η ενθαλπία των προϊόντων και αντιδρώντων της k χημικής αντίδρασης στην θερμοκρασία T , και ΔH_{ref} είναι η ενθαλπία σχηματισμού της k χημικής αντίδρασης στην θερμοκρασία αναφοράς.

Πάχος εναπόθεσης

Για τον υπολογισμό του πάχους της εναπόθεσης χρησιμοποιείται η σχέση:

$$H_{ev} = \gamma_{ev} \frac{m_{ev}}{A_{ev} \times \rho_{ev}}, \quad (62)$$

όπου m_{ev} , ρ_{ev} και A_{ev} η μάζα του υλικού εναπόθεσης που έχει παραχθεί, η πυκνότητά του και η επιφάνεια που έχει εναποτεθεί, αντίστοιχα. Λόγω της έλλειψης κατανόησης του μηχανισμού εναπόθεσης, έχει εισαχθεί και χρησιμοποιείται ευρύτατα στην βιβλιογραφία^{229,230} ο συντελεστής προσκόλλησης ή πιθανότητας, γ_{ev} , του εναποτιθέμενου υλικού. Η χρησιμοποίηση αυτού του συντελεστή γίνεται κυρίως για την προσέγγιση ορισμένων μορφολογικών χαρακτηριστικών της εναπόθεσης. Ο συντελεστής αυτός μπορεί να είναι μία συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ή απλώς

ένα πολυώνυμο. Μία απλή γραμμική μορφή τους συντελεστή εναπόθεσης, γ_{ev} , είναι η εξής:^{154.155}

$$\gamma_{dep} = \begin{cases} 1 & \text{για } T < T_m \\ 1 + (T_m - T)/(T_M - T_m) & \text{για } T_m \leq T \leq T_M, \\ 0 & \text{για } T > T_M \end{cases} \quad (63)$$

όπου T_m και T_M είναι μια θερμοκρασία αναφοράς επιλεγμένη από τον χρήστη και η θερμοκρασία τήξης του υλικού εναπόθεσης, αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ

7.1 Εισαγωγή και Αριθμητικά Μοντέλα

Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει το αριθμητικό σχήμα που χρησιμοποιείται για να εξαχθούν οι εξισώσεις των πεπερασμένων όγκων από τις θεμελιώδεις εξισώσεις της μεταφοράς μάζας και ενέργειας. Περιγράφεται η μέθοδος διακριτοποίησης των εξισώσεων διατήρησης ορμής και μάζας, καθώς και των υπολοίπων εξαρτημένων μεταβλητών. Στην συνέχεια παρουσιάζεται ο τρόπος επίλυσης των αλγεβρικών εξισώσεων, καθώς επίσης και ο τρόπος εισαγωγής των οριακών συνθηκών. Ο υπολογιστικός αλγόριθμος που θα χρησιμοποιηθεί περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Μαθηματική ολοκλήρωση των εξισώσεων της μεταφοράς μάζας και ενέργειας σε όλους τους πεπερασμένους όγκους ελέγχου του υπολογιστικού πεδίου
- Διακριτοποίηση των μερικών διαφορικών εξισώσεων μέσω πεπερασμένων διαφορών και μετατροπή σε ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων
- Επίλυση του συστήματος των αλγεβρικών εξισώσεων με την χρήση επαναληπτικών μεθόδων.

7.2 Γενική Μορφή Διαφορικών Εξισώσεων

Όλες οι μερικές διαφορικές εξισώσεις που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο (Σχέσεις 34-38, 40 και 46-48) είναι ελλειπτικής μορφής και μπορούν να εκφραστούν, για ένα σύστημα αναφοράς κατά Euler, στην παρακάτω γενική μορφή:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\beta\Phi) + \frac{\partial}{\partial x}(\beta U\Phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\beta V\Phi) + \frac{\partial}{\partial z}(\beta W \frac{\partial\Phi}{\partial z}) = \\ = \frac{\partial}{\partial x}(\Gamma_\phi \frac{\partial\Phi}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\Gamma_\phi \frac{\partial\Phi}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\Gamma_\phi \frac{\partial\Phi}{\partial z}) + S^\phi, \quad (64) \end{aligned}$$

όπου U , V , W είναι η ταχύτητα στην x , y και z διεύθυνση, αντίστοιχα. Η εξαρτημένη μεταβλητή Φ απεικονίζει όλα τα εξαρτημένα μεγέθη, όπως συνιστώσες ταχύτητας, ενθαλπία, συγκεντρώσεις κτλ. Ο συντελεστής μεταφοράς Γ_Φ και ο πηγαίος όρος S^Φ δίνονται για κάθε εξαρτημένη μεταβλητή στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10. Εξισώσεις μεταφοράς ορμής, μάζας και θερμότητας

Εξισώσεις	Φ	β_Φ	Γ_Φ	S^Φ
Συνέχεια	I	ρ	0	0
Ορμή στην x κατεύθυνση	U	ρ	μ_e	$-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}(\mu_e \frac{\partial U}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\mu_e \frac{\partial V}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu_e \frac{\partial W}{\partial z})$ $+ \rho g_x - m_{ev}$
Ορμή στην y διεύθυνση	V	ρ	μ_e	$-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial x}(\mu_e \frac{\partial U}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial y}(\mu_e \frac{\partial V}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu_e \frac{\partial W}{\partial z})$ $+ \rho g_y - m_{ev}$
Ορμή στην z διεύθυνση	W	ρ	μ_e	$-\frac{I}{r} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial x}(\mu_e \frac{\partial U}{\partial \theta}) + \frac{\partial}{\partial y}(\mu_e \frac{\partial V}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu_e \frac{\partial W}{\partial z})$ $+ \rho g_z - m_{ev}$
Συγκεντρώσεις	C_i	ρ	$\frac{\mu_e}{\sigma_{sc}}$	$+ m_i$
Ενθαλπία	H	ρ	$\frac{\mu_e}{\sigma_{pr}}$	$\frac{\partial p}{\partial t} + 2a(R_x + R_y + R_z - 3E) + \sum_{i=1}^k \Delta H_i$
Ακτινοβολία x διεύθυνση	R_x	0	$\frac{I}{a+s}$	$-\left[a(R_x - E) + \frac{s}{3}(2R_x - R_y - R_z) \right]$
Ακτινοβολία y, r διεύθυνση	R_y	0	$\frac{I}{a+s+\frac{I}{r}}$	$-\left[a(R_y - E) + \frac{s}{3}(2R_y - R_x - R_z) \right]$
Ακτινοβολία z, θ διεύθυνση	R_z	0	$\frac{I}{a+s}$	$-\left[a(R_x - E) + \frac{s}{3}(2R_z - R_y - R_z) \right]$

όπου m_{ev} είναι το ποσό μάζας της εναπόθεσης που παράγεται ανά μονάδα του χρόνου και αφαιρείται από τις εξισώσεις ορμής, και m_i είναι το ποσό μάζας ανά μονάδα όγκου που παράγεται ή καταναλώνεται για κάθε i στοιχείο.

Οι διαφορικές εξισώσεις για τις τρεις συνιστώσες των ροών της ακτινοβολίας είναι στην μία διάσταση. Επομένως, τα διαφορικά κατά y και z απουσιάζουν για την R_x , τα

διαφορικά κατά x και z απουσιάζουν για την R_y , και τα διαφορικά κατά x και y απουσιάζουν για την R_z .

7.3 Η Μέθοδος των Πεπερασμένων Όγκων

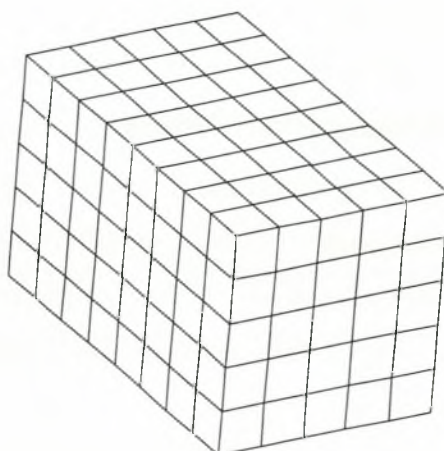
Η μέθοδος διακριτοποίησης που χρησιμοποιείται είναι η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων,^{231,236} το βασικό πλεονέκτημα της οποίας είναι η ευκολία στην κατανόησή της και η άμεση ερμηνεία των φυσικών νόμων. Το υπολογιστικό πεδίο χωρίζεται σε έναν αριθμό από ανεξάρτητους όγκους έτσι ώστε σε κάθε σημείο του πλέγματος να αντιστοιχεί μόνο ένας όγκος.

Στην συνέχεια, κάθε μία από τις διαφορικές εξίσωσης μεταφοράς ολοκληρώνεται σε κάθε όγκο με αποτέλεσμα την διακριτοποίηση και μετατροπή της σε μια αλγεβρική εξίσωση, η οποία περιλαμβάνει τις τιμές της τυχαίας μεταβλητής Φ συναρτήσει των γειτονικών σημείων του πλέγματος. Με τον τρόπο αυτό πετυχαίνουμε να έχουμε ταυτόχρονα και διατήρηση της ποσότητας Φ μέσα σε κάθε όγκο. Αν δηλαδή θεωρήσουμε ότι η μεταβλητή Φ είναι η μάζα, τότε θα έχουμε ταυτόχρονα με την διακριτοποίηση της διαφορικής εξίσωσης, διατήρηση της μάζας σε κάθε πεπερασμένο όγκο και επίσης σε όλο το υπολογιστικό πεδίο. Αυτό το αποτέλεσμα ισχύει ανεξάρτητα του αριθμού κόμβων του πλέγματος.

Η εφαρμογή της μεθόδου των πεπερασμένων όγκων απαιτεί ένα υπολογιστικό πλέγμα, δηλαδή ένα σύνολο από υπολογιστικά κύτταρα που εκτείνονται σε όλη την γεωμετρία της ροής. Στο κέντρο κάθε κυττάρου αποθηκεύεται η τιμή των μεταβλητών που επιλύονται για κάθε έναν όγκο ελέγχου.

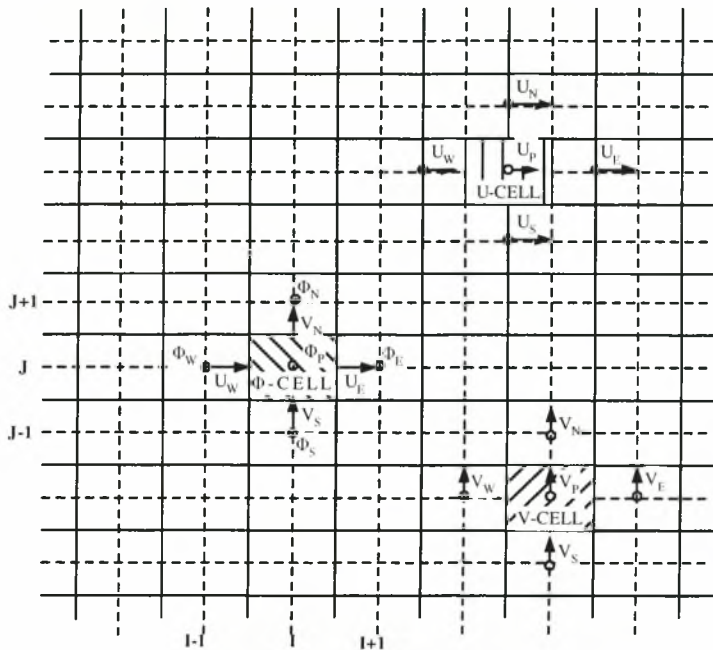
7.4 Υπολογιστικό Πλέγμα

Το πεδίο λύσης χωρίζεται σε πεπερασμένους όγκους ελέγχου, το σύνολο των οποίων κάνουν το υπολογιστικό πλέγμα. Η μορφή των πεπερασμένων όγκων των θεμελιωδών εξισώσεων μεταφοράς λαμβάνονται με ολοκλήρωση σε κάθε όγκο ελέγχου. Το υπολογιστικό πλέγμα αντιστοιχεί σε καρτεσιανές συντεταγμένες και φαίνεται στο Σχήμα 15.



Σχήμα 15. Καρτεσιανό υπολογιστικό πλέγμα.

Στην παρούσα εργασία υιοθετείται η πρακτική του "staggered" πλέγματος για την αποθήκευση των εξαρτημένων μεταβλητών. Οι ιδιότητες του ρευστού και οι βαθμωτές ιδιότητες της ροής αποθηκεύονται στο κέντρο των κελιών. Οι τρεις συνιστώσες της ταχύτητας αποθηκεύονται στις επιφάνειες των όγκων ελέγχου και σχηματίζουν ένα "staggered" πλέγμα. Χρησιμοποιώντας την παραπάνω τεχνική αποφεύγουμε τον υπολογισμό μη ρεαλιστικών πεδίων ταχυτήτων καθώς και αποκλίσεις στην λύση των Navier-Stokes εξισώσεων.^{231,234} Ένα τμήμα του πλέγματος με τα υπολογιστικά κελιά στο επίπεδο x-y παρουσιάζεται στο Σχήμα 16. Πρέπει να τονιστεί ότι το "staggering" του πλέγματος έχει ως αποτέλεσμα διαφορετικά υπολογιστικά κελιά για τις βαθμωτές εξισώσεις μεταφοράς, από ότι για τις διανυσματικές εξισώσεις της ορμής.



Σχήμα 16. Αποθήκευση της βαθμωτής ιδιότητας Φ και των ταχυτήτων U και V

Το κεντρικό σημείο P για κάθε υπολογιστικό κελί έχει έξι γειτονικά σημεία για τρισδιάστατο και τέσσερα για δισδιάστατο πλέγμα. Οι συμβολισμοί που εισάγονται για να καθορίσουμε τα γειτονικά σημεία δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 11. Συμβολισμοί γειτονικών σημείων σε ένα όγκο ελέγχου

Συμβολισμός	Έννοια	Κατεύθυνση	Τοποθεσία
W	West - Δυτικό	x-	x- Δx
E	East - Ανατολικό	x+	x+ Δx
S	South - Νότιο	y-	y- Δy
N	North - Βόρειο	y+	y+ Δy
L	Low - Χαμηλό	z-	z- Δz
H	High - Υψηλό	z+	z+ Δz

Οι όψεις των κελιών συμβολίζονται παρόμοια αλλά με πεζά γράμματα w, e, s, n, l, h .

7.5 Εξισώσεις Πεπερασμένων Όγκων

Οι εξισώσεις πεπερασμένων όγκων σχηματίζονται με ολοκλήρωση μέσω των υπολογιστικών κελιών, ενώ όσο αφορά τις χρονικά μεταβαλλόμενες εξισώσεις η

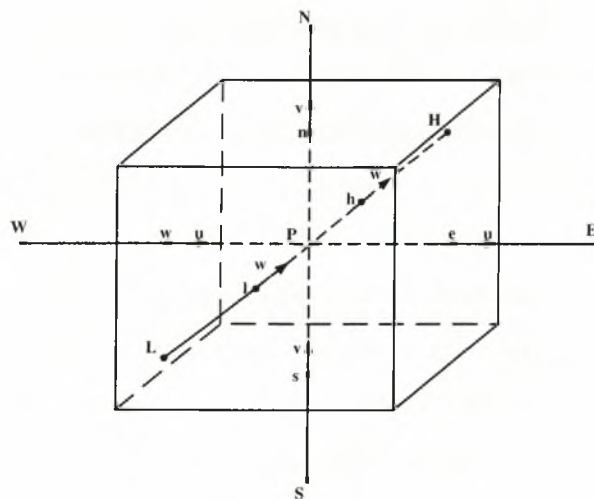
ολοκλήρωση γίνεται με ολοκλήρωση στο χρόνο. Οι παρακάτω πρακτικές έχουν υιοθετηθεί για την χωρική ολοκλήρωση των μερικών διαφορικών εξισώσεων:

- Οι εξαρτώμενες μεταβλητές που αποθηκεύονται στα κέντρα των πεπερασμένων όγκων θεωρούνται ότι έχουν γραμμική κατανομή
- Η ταχύτητα στην επιφάνεια του πεπερασμένου όγκου θεωρείται ότι είναι η μέση τιμή όλης της επιφάνειας. Με αυτό τον τρόπο δεν χρειάζεται παρεμβολή της ταχύτητας μεταξύ γειτονικών σημείων για τον υπολογισμό των όρων συναγωγής
- Χρησιμοποιείται ένα πεπλεγμένο σχήμα για την ολοκλήρωση των μερικών διαφορικών εξισώσεων
- Για την ολοκλήρωση ως προς το χρόνο χρησιμοποιείται επίσης το πεπλεγμένο σχήμα

Η διαδικασία ολοκλήρωσης καταλήγει στην παρακάτω αλγεβρική εξίσωση για κάθε μεταφερόμενη ιδιότητα του ρευστού σε κάθε υπολογιστικό κύτταρο:

$$A_P \Phi_P = A_W \Phi_W + A_E \Phi_E + A_S \Phi_S + A_N \Phi_N + A_L \Phi_L + A_H \Phi_H + SU + A_T^0 \Phi^0, \quad (65)$$

όπου A_i είναι συντελεστής που συνδυάζει την συναγωγή και τη διάχυση της ροής, A_T^0 ο χρονικά εξαρτώμενος συντελεστής, SU ο πηγαιός όρος για τη συγκεκριμένη εξίσωση μεταφοράς, Φ_i οι τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής για τα γειτονικά σημεία και Φ_0 η τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής στο προηγούμενο χρονικό βήμα. Η παραπάνω σχέση συνδέει την τιμή της εξαρτώμενης μεταβλητής Φ στο σημείο P με τις τιμές στα σημεία E, W, N, S, H και L (Σχήμα 17).



Σχήμα 17. Πεπερασμένος όγκος για καρτεσιανές συντεταγμένες

Ο πηγαιός όρος S_ϕ υπολογίζεται από μια γραμμική σχέση, ως εξής:

$$S_\phi = SU + SP\Phi_P, \quad (66)$$

Ο κεντρικός συντελεστής υπολογίζεται από τη σχέση:

$$A_p = A_w + A_E + A_S + A_N + A_L + A_H + A_T - SP, \quad (67)$$

Ο συντελεστής A_T για χρονικά μεταβαλλόμενες ροές υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$A_T = \rho \text{VOL}/\Delta t, \quad (68)$$

όπου ρ η πυκνότητα του ρευστού, VOL ο όγκος του κελιού και Δt το χρονικό βήμα.

7.6 Διακριτοποίηση των Εξισώσεων των Εξαρτημένων Μεταβλητών

Η ολοκλήρωση των εξισώσεων μεταφοράς μας οδηγεί στους συντελεστές συναγωγής και διάχυσης, οι οποίοι αναφέρονται στις επιφάνειες των όγκων ελέγχου και επομένως θα πρέπει να υπολογιστούν οι τιμές τους σε αυτές τις θέσεις. Ο τρόπος υπολογισμού θα πρέπει να συνδέεται με τα γειτονικά σημεία των όγκων ελέγχου, με σκοπό την δημιουργία αλγεβρικών εξισώσεων. Υπάρχει μία πληθώρα σχημάτων διακριτοποίησης²³⁷⁻²⁴⁴ που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και κάθε ένα από αυτά

χαρακτηρίζεται από διαφορετικά χαρακτηριστικά, όπως είναι ο βαθμός πολυπλοκότητας, η ακρίβεια, η σταθερότητα κλπ. Τα σχήματα διακριτοποίησης που χρησιμοποιούνται είναι το υβριδικό (hybrid) και το ανάντη (upwind). Σύμφωνα με το ανάντη σχήμα διαφόρισης, θεωρούμε ότι η τιμή της μεταβλητής στην επιφάνεια του όγκου ελέγχου ισούται με την τιμή στην ανάντη πλευρά. Το υβριδικό σχήμα διακριτοποίησης είναι μία σύνθεση μεταξύ της κεντρικής και της ανάντη διαφόρισης. Όταν η συναγωγή κυριαρχεί στην φύση της ροής τότε χρησιμοποιείται το ανάντη σχήμα, ενώ όταν οι όροι της διάχυσης είναι συγκρίσιμοι με τους όρους της συναγωγής τότε χρησιμοποιείται το σχήμα της κεντρικής διαφόρισης. Η σύγκριση αυτή γίνεται με την βοήθεια του αδιάστατου αριθμού *Peclet* (*Pe*), που εκφράζει τον λόγο συναγωγής προς διάχυση. Η χρήση κεντρικής ή ανάντη διαφόρισης ορίζεται από την παρακάτω σχέση:

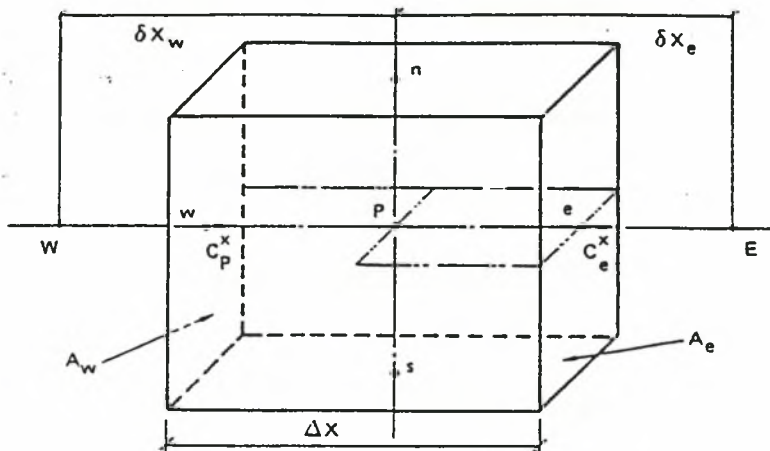
$$Pe = \begin{cases} \geq 2 & \text{Ανάντη διαφόριση} \\ < 2 & \text{Κεντρική διαφόριση} \end{cases} \quad (69)$$

Οι ρυθμοί συναγωγής, C_i , διαμέσου της επιφάνειας των κελιών υπολογίζονται ως εξής:

$$C_i = (\rho UA)_i, \quad (70)$$

όπου A είναι η επιφάνεια του κελιού, U η συνιστώσα ταχύτητα και ρ η ενεργή (upwinded) πυκνότητα. Ο δείκτης i αναφέρεται στα σημεία w, e, n, s, l, h σύμφωνα με το Σχήμα 18. Η ενεργή πυκνότητα υπολογίζεται με την ανάντη μέθοδο από την σχέση:

$$\rho_w = \begin{cases} \rho_w & \text{αν } U_w \geq 0 \\ \rho_p & \text{αν } U_w < 0 \end{cases}, \quad (71)$$



Σχήμα 18. Σημειογραφία σε ένα πεπερασμένο όγκο

Οι ρυθμοί διάχυσης, D_i , διαμέσου της επιφάνειας των όγκων υπολογίζονται από την σχέση:

$$D_i = \left(\frac{A \Gamma_\Phi}{\delta x_i} \right)_i, \quad (72)$$

όπου A η επιφάνεια του κελιού, δx_i η απόσταση του σημείο P από τα γειτονικά του σημεία και Γ_Φ ο συντελεστής μεταφοράς για την ιδιότητα Φ . Ο δείκτης i αναφέρεται στα σημεία w, e, n, s, l, h σύμφωνα με τα Σχήματα 17 και 18.

Επειδή τα υπολογιστικά κελιά είναι διαφορετικά για τις βαθμωτές εξισώσεις και τις εξισώσεις της ορμής, οι συντελεστές είναι διαφορετικοί. Η ολοκλήρωση των βαθμωτών εξισώσεων μεταφοράς (όπως ενθαλπία, συγκεντρώσεις κτλ.) γίνεται με τα Φ κελιά όπως υποδεικνύεται στο Σχήμα 16. Επίσης, η ολοκλήρωση των εξισώσεων ορμής γίνεται με τα U, V, W κελιά όπως αυτά φαίνονται στο Σχήμα 16.

Οι συντελεστές A_i της Σχέσης 65 υπολογίζονται ανάλογα με το ανάντη ή με το υβριδικό σχήμα διακριτοποίησης, όπως φαίνεται παρακάτω:

– Ανάπτυξη Σχήμα Διακριτοποίησης

$$A_W = \max[0, D_w, D_w + C_w], \quad (73\alpha)$$

$$A_E = \max[0, D_e, D_e - C_e], \quad (73\beta)$$

$$A_S = \max[0, D_s, D_s + C_s], \quad (73\gamma)$$

$$A_N = \max[0, D_n, D_n - C_n], \quad (73\delta)$$

$$A_L = \max[0, D_l, D_l + C_l], \quad (73\epsilon)$$

$$A_H = \max[0, D_h, D_h - C_h], \quad (73\sigma\tau)$$

– Υβριδικό Σχήμα Διακριτοποίησης

$$A_W = \max[0, C_w, D_w + C_w/2], \quad (74\alpha)$$

$$A_E = \max[0, C_e, D_e - C_e/2], \quad (74\beta)$$

$$A_S = \max[0, C_s, D_s + C_s/2], \quad (74\gamma)$$

$$A_N = \max[0, C_n, D_n - C_n/2], \quad (74\delta)$$

$$A_L = \max[0, C_l, D_l + C_l/2], \quad (74\epsilon)$$

$$A_H = \max[0, C_h, D_h - C_h/2], \quad (74\sigma\tau)$$

7.7 Διακριτοποίηση Εξίσωσης Διόρθωσης της Πίεσης

Η εξίσωση διόρθωσης της πίεσης προκύπτει από την αρχή διατήρησης της μάζας για κάθε υπολογιστικό κελί. Το πεδίο ταχυτήτων που προκύπτει από τη λύση των αντίστοιχων εξισώσεων της ορμής ικανοποιεί τη διατήρηση της ορμής για κάθε υπολογιστικό κύτταρο ενώ δεν ικανοποιεί απαραίτητα τη συνέχεια της μάζας. Επομένως, αναζητούνται διορθώσεις του πεδίου της πίεσης που θα φέρουν αλλαγές στο πεδίο ταχυτήτων έτσι ώστε να ικανοποιηθεί η ισορροπία της μάζας σε κάθε υπολογιστικό κύτταρο.

Η εφαρμογή της αρχής της διατήρησης της μάζας σε κάθε υπολογιστικό κελί καταλήγει στην ακόλουθη γενική αλγεβρική εξίσωση για τη διόρθωση της πίεσης:

$$A_P P_P' = A_W P_W' + A_E P_E' + A_S P_S' + A_N P_N' + A_L P_L' + A_H P_H' + S_U, \quad (75)$$

όπου A_i είναι ο συνδετικός συντελεστής συναγωγής, P_i' οι τιμές διόρθωσης της πίεσης στα γειτονικά σημεία, και S_U η υπολειπόμενη τιμή της μάζας στον όγκο ελέγχου, αντίστοιχα.

Ο κεντρικός συντελεστής υπολογίζεται από τη σχέση:

$$A_P = A_W + A_E + A_S + A_N + A_L + A_H, \quad (76)$$

Ο συνδετικός συντελεστής συναγωγής A_i για την εξίσωση διόρθωσης της πίεσης υπολογίζεται από τις σχέσεις:

$$A_W = (\rho ADU)_W, \quad (77\alpha)$$

$$A_E = (\rho ADU)_E, \quad (77\beta)$$

$$A_S = (\rho ADU)_S, \quad (77\gamma)$$

$$A_N = (\rho ADU)_N, \quad (77\delta)$$

$$A_L = (\rho ADU)_L, \quad (77\epsilon)$$

$$A_H = (\rho ADU)_H, \quad (77\sigma\tau)$$

όπου A_i είναι το εμβαδόν της επιφάνειας του κελιού και ρ η πυκνότητα του ρευστού.

Οι συντελεστές πίεσης, DU_i , υπολογίζονται από την σχέση:

$$DU_w = A_w/A_P, \quad (78\alpha)$$

$$DU_e = A_e/A_P, \quad (78\beta)$$

$$DU_s = A_s/A_P, \quad (78\gamma)$$

$$DU_n = A_n/A_P, \quad (78\delta)$$

$$DU_l = A_l/A_P, \quad (78\epsilon)$$

$$DU_h = A_h/A_P, \quad (78\sigma\tau)$$

όπου A_P είναι ο κεντρικός συντελεστής της αντίστοιχης εξίσωσης της ορμής.

Μετά τον υπολογισμό των τιμών διόρθωσης της πίεσης, τα πεδία των ταχυτήτων και της πίεσης διορθώνονται ως εξής:

$$U_W = U_W^* + DU_w(P_P' - P_W'), \quad (79\alpha)$$

$$U_E = U_E^* + DU_e(P_E' - P_P'), \quad (79\beta)$$

$$U_S = U_S^* + DU_s(P_P' - P_S'), \quad (79\gamma)$$

$$U_N = U_N^* + DU_n(P_N' - P_P'), \quad (79\delta)$$

$$U_L = U_L^* + DU_l(P_P' - P_L'), \quad (79\epsilon)$$

$$U_H = U_H^* + DU_h(P_H' - P_P'), \quad (79\sigma\tau)$$

και της πίεσης από την σχέση:

$$P = P^* + P', \quad (80)$$

Ο εκθέτης * αναφέρεται σε τιμές που είναι υπολογισμένες στην προηγούμενη επανάληψη.

7.8 Διακριτοποίηση Εξισώσεων Ακτινοβολίας

Η διακριτοποίηση των διαφορικών εξισώσεων των τριών συνιστάμενων ροών της ακτινοβολίας R_x , R_y και R_z (Σχέσεις 46-48) είναι πολύ πιο απλή από την γενική διαφορική εξίσωση της Σχέσης 64. Η Σχέση 46 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{d}{dx} \left(\Gamma \frac{dR_x}{dx} \right) + S = 0, \quad (81)$$

όπου $\Gamma = \frac{l}{a+s}$ και S ο πηγαιός όρος.

Η αλγεβρική εξίσωση των πεπερασμένων όγκων λαμβάνεται ολοκληρώνοντας γύρω από τον όγκο ελέγχου κατά την x-διεύθυνση. Μετά την ολοκλήρωση και σύμφωνα με την Σχέση 65, παίρνουμε την παρακάτω αλγεβρική εξίσωση:

$$A_P R_{x_P} = A_W R_{x_W} + A_E R_{x_E} + SU, \quad (82)$$

όπου:

$$A_P = A_W + A_E - SP, \quad A_W = \frac{A_w \Gamma_w}{\delta x_w} \quad \text{και} \quad A_E = \frac{A_e \Gamma_e}{\delta x_e}, \quad (83)$$

Οι αποστάσεις δx_e και δx_w καθώς και οι επιφάνειες A_w και A_e ορίζονται στο Σχήμα 18. Ανάλογες είναι και οι σχέσεις για τις R_y και R_z .

Ο πηγαίος όρος που εμφανίζεται στην Σχέση 81 ακολουθεί την γραμμική μορφή της Σχέσης 66. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται η γραμμική μορφή των πηγαίων όρων των Σχέσεων 46-78 στις μία, δύο και τρεις διαστάσεις, αντίστοιχα.

Πίνακας 12. Γραμμική μορφή πηγαίων όρων των R_x , R_y και R_z

		1D	2D	3D
R_x	SU	$aE + sR_x$	$aE + \frac{s}{2}(R_x + R_y)$	$aE + \frac{s}{3}(R_x + R_y + R_z)$
	SP	$-(\alpha + s)$	$-(\alpha + s)$	$-(\alpha + s)$
R_y	SU		$aE + \frac{s}{2}(R_y + R_z)$	$aE + \frac{s}{3}(R_x + R_y + R_z)$
	SP	$-(\alpha + s)$	$-(\alpha + s)$	$-(\alpha + s)$
R_z	SU		$aE + \frac{s}{2}(R_x + R_z)$	$aE + \frac{s}{3}(R_x + R_y + R_z)$
	SP	$-(\alpha + s)$	$-(\alpha + s)$	$-(\alpha + s)$

7.9 Λύση Γραμμικών Εξισώσεων

Οι εξισώσεις πεπερασμένων όγκων λύνονται για τις διαφορές (μεταβολές) των τιμών μεταξύ των επαναλήψεων και όχι για τις ολικές τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών. Για την λύση των αλγεβρικών εξισώσεων χρησιμοποιούνται οι επαναληπτικές μέθοδοι²⁴⁵⁻²⁴⁹ *Point-by-Point* του *Jacobi* και ή *Alternative Direction Implicit (ADI)* μέθοδος. Η μέθοδος ADI χρησιμοποιεί συγχρόνως τον *TDMA* και τον *CTDMA* αλγόριθμο επίλυσης.^{231,250,251} Ο *CTDMA* χρησιμοποιείται μόνο όταν υπάρχουν κυκλικά σύνορα στην z-κατεύθυνση του υπολογιστικού πεδίου.

Για τη λύση του πεδίου των ταχυτήτων και της πίεσης χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικοί μέθοδοι επίλυσης, ο *SIMPLE*, ο *SIMPLEC* του Raithby²⁵² και η έκδοση *SIMPLEC* της *CHAM*.²³⁵

7.10 Έλεγχος Σύγκλισης

Εφαρμόζεται ένας αυτόματος έλεγχος της σύγκλισης της λύσης. Χρησιμοποιούνται παράγοντες χαλάρωσης για να ελεγχθεί ο ρυθμός σύγκλισης, ενώ ελέγχονται και τα υπολειμματικά λάθη (residuals) για να καθοριστεί εάν η σύγκλιση έχει φτάσει στα επιθυμητά επίπεδα του χρήστη.

7.10.1 Επίλυση με χαλάρωση

Λόγω της ελλειπτικής φύσης τους, οι θεμελιώδεις εξισώσεις μεταφοράς πρέπει να επιλυθούν με μια επαναληπτική μέθοδο, χρησιμοποιώντας εκτιμήσεις αρχικών τιμών για τα πεδία των εξαρτημένων μεταβλητών. Στην περίπτωση που οι μεταβολές μεταξύ των τιμών των εξαρτημένων μεταβλητών είναι μεγάλες από επανάληψη σε επανάληψη, υπάρχει η πιθανότητα της απόκλισης ή της παλινδρόμησης. Σε μια προσπάθεια να επιτευχθεί αλλά και να επιταχυνθεί η ταχύτητα της σύγκλισης, χρησιμοποιείται γραμμική και αδρανειακή χαλάρωση.

Γραμμική χαλάρωση

Όταν χρησιμοποιείται η γραμμική χαλάρωση, η καινούργια τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής υπολογίζεται από την σχέση:

$$\Phi^{n+1} = \omega\Phi^{n+1} + (1 - \omega)\Phi^n, \quad (84)$$

όπου ω είναι ο συντελεστής χαλάρωσης, ενώ ο εκθέτης αναφέρεται στον αριθμό της επανάληψης.

Αδρανειακή Χαλάρωση

Η αδρανειακή χαλάρωση επιτυγχάνεται με την εισαγωγή ενός αδρανειακού όρου στη θεμελιώδη εξίσωση με τον παρακάτω τρόπο:

$$(A_p + I_\phi)\Phi_p = \sum A_i\Phi_i + SU + I_\phi\Phi_p^*, \quad (85)$$

όπου δείκτης i αναφέρεται στους γειτονικούς όγκους ελέγχου και ο εκθέτης * αναφέρεται στην τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής στην προηγούμενη επανάληψη. Ο αδρανειακός όρος υπολογίζεται από την σχέση:

$$I_{\Phi} = \frac{\rho VOL}{\Delta t_F}, \quad (86)$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα του ρευστού, VOL ο όγκος και Δt_F το ψευδές χρονικό βήμα για κάθε εξαρτημένη μεταβλητή. Το ψευδές χρονικό βήμα συνήθως είναι ανάλογο με το χρόνο παραμονής του ρευστού σε κάθε υπολογιστικό κελί.

7.10.2 Παρακολούθηση των Υπολειμματικών Λαθών (Residuals)

Τα υπολειμματικά λάθη υπολογίζονται σε κάθε επανάληψη για όλες τις επιλυμένες εξισώσεις σε κάθε υπολογιστικό κελί ως εξής:

$$\varepsilon_{\Phi p} = \Sigma A_i \Phi_i + SU - AP \Phi_p^*, \quad (87)$$

Τα υπολειμματικά λάθη σε κάθε κύτταρο χρησιμεύουν για τον υπολογισμό των παρακάτω μεγεθών τα οποία χρησιμοποιούνται ως δείκτες σύγκλισης:

$$\begin{aligned} \text{Μέγιστο υπολειμματικό σφάλμα} &= \text{Max}(\varepsilon_{\Phi_{ijk}}) \\ \text{Άθροισμα των υπολειμματικών σφαλμάτων} &= \sum(\varepsilon_{\Phi_{ijk}}) \\ \text{Άθροισμα των απόλυτων τιμών των} &= \sum |\varepsilon_{\Phi_{ijk}}| \\ \text{υπολειμματικών σφαλμάτων} & \end{aligned} \quad (88)$$

Επιπλέον, υπολογίζεται η μέγιστη διαφορά ανάμεσα στις Φ -τιμές μεταξύ δύο διαδοχικών επαναλήψεων σύμφωνα με την σχέση:

$$\text{Μέγιστη διαφορά στις } \Phi \text{ τιμές} = \text{Max} |\Phi_i - \Phi_i^*|, \quad (89)$$

Η λύση θεωρείται ότι έχει συγκλίνει όταν όλα τα παραπάνω μεγέθη (Σχέσεις 88, 89) ικανοποιούν τις τιμές που έχουν καθοριστεί από το χρήστη.

7.11 Υπολογισμός Θερμοκρασίας

Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας γίνεται χρησιμοποιώντας την Σχέση 60. Όταν η θερμοχωρητικότητα του ρευστού λαμβάνεται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (Σχέσεις 57 και 58) θα πρέπει να εφαρμοστεί μία επαναληπτική διαδικασία για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας. Οι αλγόριθμοι που έχουν δημιουργηθεί είναι δύο και είναι οι εξής:

Η μέθοδος των Newton-Raphson

Με τη μέθοδο αυτή παράγουμε επαναληπτικά προσεγγίσεις x_1, x_2, \dots, x_n οι οποίες παρέχονται από τον αναδρομικό τύπο:^{245,247}

$$x_n = x_{n-1} - f(x_{n-1})/f'(x_n), \quad (90)$$

όπου $f(x)$ και $f'(x)$ είναι η συνάρτηση και η πρώτη παράγωγος της συνάρτησης, αντίστοιχα. Είναι μία ισχυρή μέθοδος που έχει εφαρμογή σε γραμμικές και μη γραμμικές συναρτήσεις. Η σύγκλιση είναι δευτέρου βαθμού (τετραγωνική) και απαιτούνται πρακτικά το πολύ έξι επαναλήψεις για να συγκλίνει. Τα βασικά μειονεκτήματα είναι η αναγκαιότητα υπολογισμού της παραγώγου της συνάρτησης, καθώς και ότι αποκλίνει όταν η αρχική εκτίμηση της ρίζας δεν βρίσκεται κοντά στην πραγματική ρίζα. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιείται μόνο όταν η θερμοχωρητικότητα υπολογίζεται από την Σχέση 58.

Υβριδική Μέθοδος

Είναι ένας συνδυασμός των μεθόδων της διχοτόμησης, της τέμνουσας και της αντίστροφης παρεμβολής. Ο αλγόριθμος προήλθε από τους Wijngaarden, Dekker et al. και δημοσιεύτηκε από τον Brent.²⁵³ Δεν έχει τα μειονεκτήματα της μεθόδου Newton-Raphson, είναι σταθερός και εφαρμόσιμος σε γραμμικές και μη γραμμικές συναρτήσεις. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιείται όταν η θερμοχωρητικότητα υπολογίζεται από την Σχέση 57.

7.12 Συνοριακές Συνθήκες

7.12.1 Εισαγωγή

Για την επίλυση των μαθηματικών εξισώσεων που αναφέρθηκαν στο παρόν κεφάλαιο είναι απαραίτητο να καθοριστούν οι συνοριακές συνθήκες για όλες τις εξαρτημένες μεταβλητές. Ο καθορισμός των συνοριακών συνθηκών μπορεί να γίνει με τον καθορισμό της αντίστοιχης τιμής, με τον καθορισμό της σχετικής παραγώγου ή με κάποιο συνδυασμό μεταξύ των δύο. Οι συνοριακές συνθήκες μπορεί να αναφέρονται στις παρακάτω περιπτώσεις:

- είσοδοι
- έξοδοι ή ανοίγματα
- επίπεδα ή άξονες συμμετρίας
- περιοδικές οριακές συνθήκες
- συμπαγή τοιχώματα

Για κάθε μεταβλητή χρειάζονται οι απαραίτητες μετατροπές των διακριτοποιημένων εξισώσεων στα αντίστοιχα όρια. Για τις περισσότερες εξαρτημένες μεταβλητές, οι οριακές συνθήκες εισάγονται τροποποιώντας τους συντελεστές του αντίστοιχου πηγαίου όρου SU_ϕ και SP_ϕ όπως περιγράφεται στην συνέχεια.

7.12.2 Είσοδοι ή Καθορισμένες Παροχές

Στα σύνορα που καθορίζονται ως είσοδοι, θα πρέπει να υπολογιστεί το ποσό της μάζας, \dot{m}_m , και της εξαρτημένης μεταβλητής, Φ_B , που εισέρχεται μέσα από την επιφάνεια του όγκου ελέγχου στο αντίστοιχο σύνορο. Σε μία τέτοια περίπτωση, ο αντίστοιχος συντελεστής της διακριτοποιημένης εξίσωσης που συνδέει τον κόμβο του συνόρου με τον αντίστοιχο εσωτερικό κόμβο τίθεται ίσος με το μηδέν, και οι συντελεστές του πηγαίου όρου, SU_ϕ και SP_ϕ τροποποιούνται ως εξής:

$$SU_\phi = SU_\phi + \dot{m}_m \Phi_B, \quad (91\alpha)$$

$$SP_\phi = SP_\phi - \dot{m}_m, \quad (91\beta)$$

Η εξίσωση διόρθωσης της πίεσης δεν τροποποιείται με τον παραπάνω τρόπο, αλλά ο συντελεστής της διακριτοποιημένης εξίσωσης που αντιστοιχεί στον κόμβο του συνόρου τίθεται ίσος με το μηδέν.

7.12.3 Επίπεδα ή Άξονες Συμμετρίας

Στα επίπεδα ή άξονες συμμετρίας η ροή της μάζας και όλων των άλλων εξαρτημένων μεταβλητών είναι ίση με μηδέν. Σε μία τέτοια περίπτωση ο αντίστοιχος συντελεστής της διακριτοποιημένης εξίσωσης που αντιστοιχεί στον κόμβο της συμμετρίας τίθεται ίσος με το μηδέν.

7.12.4 Έξοδοι ή Ανοίγματα

Οι συνοριακές συνθήκες στις εξόδους είναι συνήθως άγνωστες. Ωστόσο, κατά την διαδικασία επίλυσης υπολογίζονται οι τιμές των μεταβλητών σε αυτά τα σύνορα και επομένως δεν είναι απαραίτητο να δίνονται τιμές σε τέτοιου είδους σύνορα. Οι αντίστοιχοι συντελεστές της διακριτοποιημένης εξίσωσης που αντιστοιχούν σε κόμβους που ορίζονται ως έξοδοι παίρνουν την τιμή μηδέν.

Αν στο σύνορο τεθεί σταθερή τιμή της πίεσης (ανοίγματα), τότε η ταχύτητα που είναι κάθετη στο συγκεκριμένο σύνορο λύνεται θεωρώντας το ως έξοδο, και υπολογίζεται ταυτόχρονα ο αντίστοιχος κεντρικός συντελεστής της εξίσωσης διόρθωσης της πίεσης. Ο αντίστοιχος κεντρικός συντελεστής της εξίσωσης διόρθωσης της πίεσης που αντιστοιχεί στο όριο τίθεται ίσος με μηδέν.

7.12.5 Περιοδικές Συνοριακές Συνθήκες

Οι περιοδικές συνθήκες εμφανίζονται όταν σε μία διεύθυνση του υπολογιστικού πεδίου έχουμε περιοδική επανάληψη της ροής. Σε τέτοιες περιπτώσεις οι οριακές συνθήκες μπορούν να οριστούν ως εξής:

$$\Phi_{LB} = \Phi_N, \quad \Phi_{HB} = \Phi_I \quad \text{και} \quad C_1^Z = C_{HB}^Z, \quad (92)$$

όπου οι δείκτες HB και LB αναφέρονται στο υψηλό και στο χαμηλό όριο αντίστοιχα (Σχήμα 17 και 18). Ο όρος C^Z είναι το ρεύμα συναγωγής κατά την z διεύθυνση.

όπου u_p είναι η ταχύτητα στο σημείο P, u_* η ταχύτητα τριβής, Δy η κάθετη απόσταση του σημείου P από το τοίχωμα, ρ η πυκνότητα και μ το ιξώδες του ρευστού.

Η ταχύτητα τριβής δίνεται από την σχέση:

$$u_* = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}}, \quad (96)$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις η διατμητική τάση στα τοιχώματα, η οποία είναι απαραίτητη για την εξίσωση της ορμής, υπολογίζεται από την σχέση:

$$\tau_w = \frac{\mu}{\Delta y} u_p, \quad (97)$$

Η Σχέση 97 εισάγεται στη εξίσωση πεπερασμένων όγκων, μηδενίζοντας την τιμή του συντελεστή που ενώνει το σημείο P με το τοίχωμα και προσθέτοντας στο SP τον όρο:

$$SP = \tau_w A_{wall}, \quad (98)$$

όπου A_{wall} είναι η επιφάνεια του όγκου ελέγχου που συνορεύει με το συμπαγή τοίχωμα.

Εξισώσεις Τοιχωμάτων για τον Υπολογισμό της θερμικής ενέργειας

Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας στο τοίχωμα, για στρωτή ροή, υπολογίζεται από την σχέση:

$$\dot{q}_w = -\frac{\mu}{\sigma_t} \frac{\partial T_w}{\partial y}, \quad (99)$$

όπου $\frac{\partial T_w}{\partial y}$ είναι η θερμοκρασιακή κλίση κάθετα στο τοίχωμα και σ_t είναι ο αριθμός

Prandtl για στρωτή ροή.

7.12.7 Συνοριακές Συνθήκες στις Εξισώσεις της Ακτινοβολίας

Οι συνοριακές συνθήκες για την λύση των εξισώσεων της ακτινοβολίας υπολογίζονται με διαφορετικό τρόπο.

Όρια με Επίπεδα Συμμετρίας ή με Πλήρη Αντανάκλαση

Σε τέτοιου είδους όρια η ροή της ακτινοβολίας είναι εξ ορισμού ίση με μηδέν. Αυτό πραγματοποιείται θέτοντας τους αντίστοιχους συντελεστές ίσους με μηδέν. Σημειώνεται ότι τα όρια με πλήρη αντανάκλαση έχουν μηδενικό συντελεστή εκπομπής, ε .

Όρια Χωρίς Αντανάκλαση (Ελεύθερες Επιφάνειες)

Σε τέτοιου είδους όρια η εξερχόμενη ροή της ακτινοβολίας βγαίνει από το υπολογιστικό πεδίο χωρίς αντανάκλαση, και μόνο η εισερχόμενη ροή ακτινοβολίας χρειάζεται να προσδιοριστεί. Η εισερχόμενη ροή σε ένα όριο εισόδου ορίζεται από την σχέση:

$$K_{in} = \varepsilon_g \sigma T_{in}^4, \quad (100)$$

όπου ε_g είναι ο συντελεστής εκπομπής του ρευστού, T_{in} είναι η θερμοκρασία στο όριο εισόδου και σ η σταθερά του Stefan-Boltzmann.

Από τις Σχέσεις 46 ως 51 προκύπτει ότι ο απαιτούμενος πηγαίος όρος για την R_i ροή της ακτινοβολίας, στο συγκεκριμένο όριο ανά μονάδα της εισερχόμενης επιφάνειας, θα είναι:

$$S_i = -\frac{1}{a+s} \frac{dR_i}{di} = \frac{Q_i}{2}, \quad (101)$$

Από τις Σχέσεις 45 και 100 παίρνουμε τελικά την παρακάτω σχέση:

$$S_i = (K_{in} - R_i), \quad (102)$$

Επομένως οι αντίστοιχοι πηγαίοι όροι θα είναι:

$$SU = K_{in} \quad \text{και} \quad SP = -I, \quad (103)$$

Σύνορα με Συμπαγείς Τοίχους

Η Σχέση 101 ορίζει επίσης τον απαιτούμενο πηγαίο όρο στον τοίχο. Επομένως αν η ροή της ακτινοβολίας στον τοίχο, Q_i , είναι γνωστή, τότε το S_i θα πρέπει να τεθεί ίσο με το μισό της συγκεκριμένης ροής της ακτινοβολίας του τοίχου. Η παραδοχή είναι ότι οι θετικές τιμές του Q_i αναφέρονται στην ακτινοβολία που εισέρχεται στο σύστημα.

Αν η θερμοκρασία του τοίχου είναι γνωστή και όχι το Q_i , τότε η απαιτούμενη σχέση για το Q_i μπορεί να εξαχθεί καθορίζοντας την ροή της ακτινοβολίας που φεύγει από τον τοίχο, και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$L = \varepsilon_w \times E_w + (1 - \varepsilon_w) \times K, \quad (104)$$

όπου ο πρώτος όρος είναι η ακτινοβολία που εκπέμπεται και ο δεύτερος όρος είναι η ακτινοβολία που αντανακλάται. Σύμφωνα με τους ορισμούς των Q_i και R_i παίρνουμε την παρακάτω σχέση:

$$S_i = \frac{Q_i}{2} = \left(\frac{\varepsilon_w}{2 - \varepsilon_w} \right) \times (E_w - R_i), \quad (105)$$

όπου ε_w είναι ο συντελεστής εκπομπής του τοιχώματος και E_w είναι η εκπομπή του μέλαν σώματος στην θερμοκρασία του τοιχώματος ($E_w = \varepsilon_w \sigma T_w^4$). Επομένως, οι αντίστοιχοι πηγαίοι όροι θα είναι:

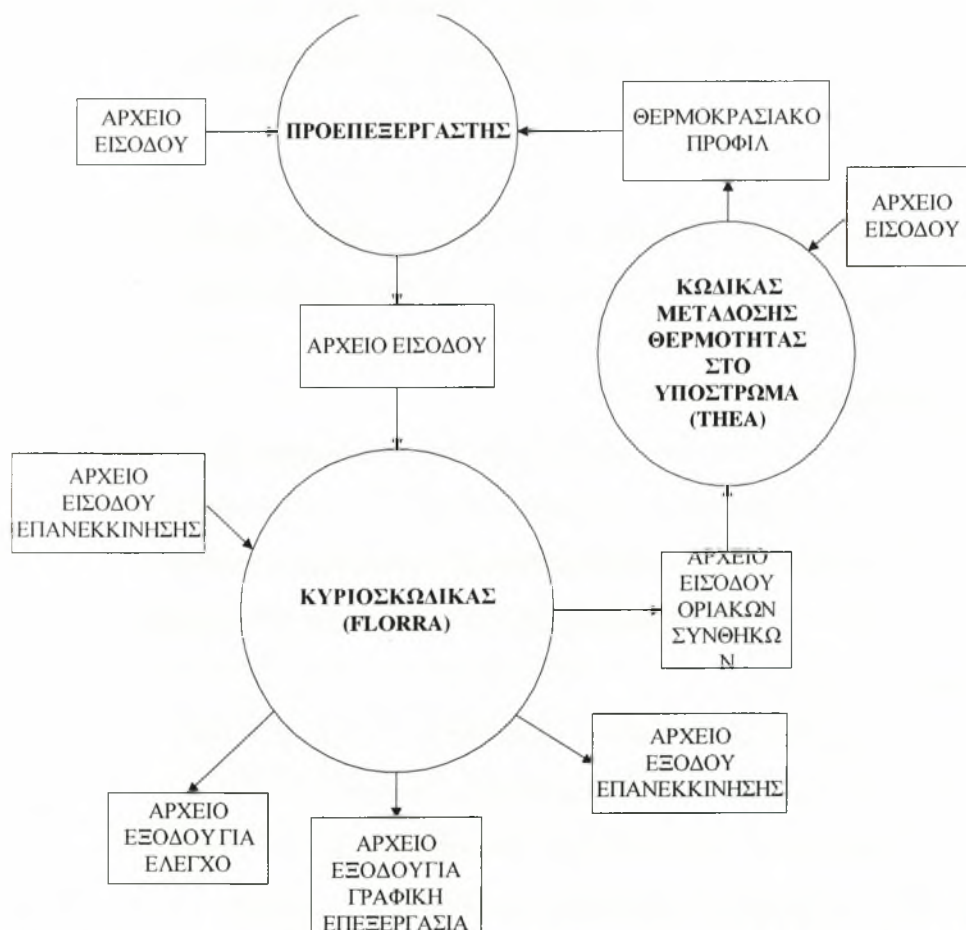
$$SU = \left(\frac{\varepsilon_w}{2 - \varepsilon_w} \right) E_w \quad \text{και} \quad SP = \frac{\varepsilon_w}{2 - \varepsilon_w}, \quad (106)$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟΥ ΚΩΔΙΚΑ

8.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται μία σύντομη παρουσίαση του κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής που έχει δημιουργηθεί κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Ο κώδικας αποτελείται από τρία μεγάλα μέρη: α) τον κώδικα που υπολογίζει την μετάδοση θερμότητας στο υπόστρωμα (THERMAL Equation Algorithm - THEA), β) τον κύριο κώδικα (FLOW Reaction and Radiation Analyzer - FLORRA) που υπολογίζει τα φαινόμενα ροής και μεταφοράς μάζας και θερμότητας καθώς και τις χημικές αντιδράσεις, και γ) τον προεπεξεργαστή που ετοιμάζει ένα αρχείο εισαγωγής των δεδομένων που χρησιμοποιούνται από τον κύριο κώδικα. Ο τρόπος που συνδέονται τα τρία αυτά μέρη δίνεται στο Σχήμα 21.



Σχήμα 21. Αρχιτεκτονική του κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής

Ο κώδικας υπολογιστικής ρευστοδυναμικής που έχει δημιουργηθεί έχει την δυνατότητα να προσομοιώσει τα ακόλουθα:

- Δισδιάστατες και τρισδιάστατες ροές
- Καρτεσιανά και πολικά πλέγματα
- Μόνιμα και χρονικά μεταβαλλόμενα προβλήματα
- Στρωτές και τυρβώδεις ροές (Οι τυρβώδεις ροές δεν αποτελούν αντικείμενο μελέτης στην παρούσα εργασία)
- Χημικές αντιδράσεις
- Διεργασίες χημικής εναπόθεσης
- Ακτινοβολία
- Μετάδοση θερμότητας σε συμπαγή τοιχώματα

Οι μονάδες των φυσικών μεγεθών που χρησιμοποιούνται είναι οι μονάδες του διεθνούς συστήματος *SI*. Περισσότερες πληροφορίες για τις μονάδες που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο της χημείας και της ακτινοβολίας δίνονται παρακάτω.

8.2 Μονάδες

Όσον αφορά της χημικής αντιδράσεις και την ακτινοβολία κρίνεται απαραίτητο να γίνουν μερικές διευκρινήσεις για τις μονάδες που χρησιμοποιούνται.

Χημικές Αντιδράσεις

Στην περίπτωση που για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας του αέριου μίγματος, C_p , χρησιμοποιούνται οι Σχέσεις 57 και 58, τότε θα πρέπει οι συντελεστές που θα ορίζονται να δίνουν μονάδες $J/(moles \cdot K)$. Εσωτερικά ο κώδικας μετατρέπει τις μονάδες σε $J/(kgr \cdot K)$. Στην περίπτωση που το C_p ορίζεται ως σταθερό, θα πρέπει να έχει μονάδες $J/(kgr \cdot K)$.

Οι συγκεντρώσεις των αερίων στους υπολογισμούς είναι σε kgr/m^3 . Η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης σαν τελικό αποτέλεσμα δίνεται σε $kgr \cdot moles/m^3$. Οι πηγαίοι όροι των αντιδρώντων και προϊόντων δίνονται σε kgr/m^3 . Τέλος, η θερμότητα αντίδρασης που παράγεται ή καταναλώνεται δίνεται σε $joules/kgr$.

Ακτινοβολία

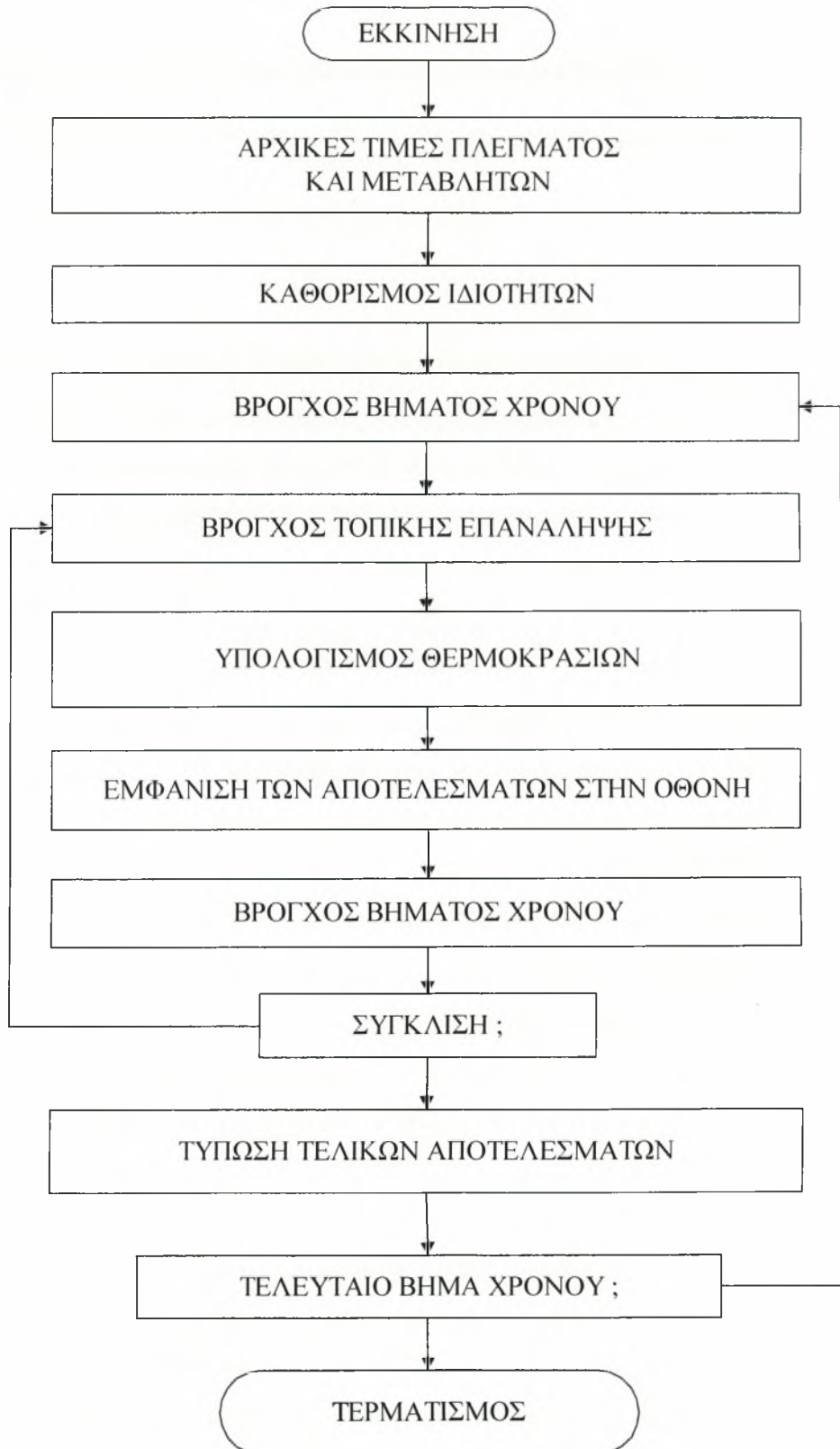
Οι μονάδες των συντελεστών απορρόφησης, σκέδασης και εκπομπής είναι ανά μέτρο ($1/m$), και η σταθερά Stefan-Boltzmann, σ , σε $\frac{W}{m^2 K^4}$. Οι ροές ακτινοβολίας R_x , R_y και R_z έχουν μονάδες W/m^2 , και η συνεισφορά της ακτινοβολίας στην ενθαλπία, $Srad$, είναι W/m^3 .

8.3 Ο Κώδικας Υπολογισμού Μετάδοσης Θερμότητας στο Υπόστρωμα

Ο κώδικας THEA έχει δημιουργηθεί για τον υπολογισμό της θερμοκρασιακής κατανομής στο υπόστρωμα. Παρόλα αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν ανεξάρτητο πρόγραμμα για υπολογισμούς μετάδοσης θερμότητας σε στερεά υλικά. Οι κύριες δυνατότητες του κώδικα είναι οι εξής:

- Δισδιάστατα και τρισδιάστατα προβλήματα
- Καρτεσιανές συντεταγμένες
- Σταθερά ή χρονικά μεταβαλλόμενα προβλήματα
- Ιδιότητες του υλικού εξαρτημένες από την θερμοκρασία
- Ύπαρξη διαφορετικών υλικών
- Ύπαρξη ή όχι πηγών θερμότητας
- Επίδραση της αντανάκλασης
- Επίδραση της ακτινοβολίας
- Δυνατότητα ορισμού όλων των τύπων οριακών συνθηκών (γνωστή θερμοκρασία, γνωστή θερμότητα εισόδου/εξόδου, συμμετρία, λόγω συναγωγής κλπ.)

Για την εκκίνηση των υπολογισμών είναι απαραίτητη η δημιουργία ενός αρχείου εισόδου, στο οποίο αναφέρονται όλα τα απαραίτητα δεδομένα (Παράρτημα Γ). Σε περίπτωση που ο κώδικας THEA χρησιμοποιηθεί σαν υπορουτίνα του κύριου κώδικα (FLORRA), τότε διαβάζει ένα επιπλέον αρχείο, που έχει δημιουργηθεί από τον κύριο κώδικα, και περιέχει πληροφορίες για τον υπολογισμό του συντελεστή συναγωγής. Τα κύρια μέρη των βημάτων υπολογισμών που ακολουθεί δίνονται στο Σχήμα 22.



Σχήμα 22. Αρχιτεκτονική του κώδικα μετάδοσης θερμότητας στο υπόστρωμα (THEA)

8.4 Ο Προεπεξεργαστής

Στο σημείο αυτό θα δοθούν ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά του Προεπεξεργαστή του κύριου κώδικα, ο οποίος χρησιμοποιείται για τον ορισμό ενός προβλήματος. Ο Προεπεξεργαστής παρέχει ευκολίες στο χρήστη για τον ορισμό και την διεξαγωγή παραμετρικών μελετών.

Ο χρήστης πρέπει να δημιουργήσει ένα αρχείο εισαγωγής το οποίο θα περιέχει όλες τις απαραίτητες εντολές για την διατύπωση του προβλήματος. Ο Προεπεξεργαστής θα αναγνώσει το αρχείο, θα εκτελέσει τις εντολές και θα δημιουργήσει ένα αρχείο εισαγωγής για τον κύριο κώδικα. Δεν είναι απαραίτητος ο ορισμός όλων των εντολών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς τα περισσότερα από τα δεδομένα εισαγωγής λαμβάνουν ήδη προκαθορισμένες τιμές μέσα στον Προεπεξεργαστή. Με αυτό τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα στον χρήστη να ορίσει μόνο τα απαραίτητα στοιχεία για κάποιο συγκεκριμένο πρόβλημα. Αυτό επιταχύνει σημαντικά την διαδικασία ορισμού κάποιου προβλήματος. Επιπλέον, η σειρά καταχώρησης των δεδομένων εισαγωγής μπορεί να είναι τυχαία. Ένα τυπικό αρχείο εισόδου για τον Προεπεξεργαστή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία δίνεται στο Παράρτημα Γ.

Ανάλογα με τα δεδομένα που εισάγονται ο Προεπεξεργαστής δημιουργεί ένα αρχείο που περιλαμβάνει τα εξής βασικά δεδομένα:

- Επιλογή συστήματος συντεταγμένων
- Επιλογή χρονικά ή μη μεταβαλλόμενων συνθηκών
- Επιλογή των μοντέλων που θα επιλυθούν (χημικές αντιδράσεις, ακτινοβολία κλπ.)
- Ποιες μεταβλητές θα επιλυθούν (ταχύτητες, ενθαλπία, συγκεντρώσεις κλπ.)
- Τους συντελεστές γραμμικής και αδρανειακής χαλάρωσης
- Ο αλγόριθμος επίλυσης που θα χρησιμοποιηθεί για κάθε εξαρτημένη μεταβλητή
- Το σχήμα διακριτοποίησης που θα χρησιμοποιηθεί
- Ο αλγόριθμος επίλυσης της εξίσωσης διόρθωσης της πίεσης
- Ο τρόπος υπολογισμού των βοηθητικών μεταβλητών (πυκνότητα, θερμοχωρητικότητα κλπ.)

- Τιμές σε διάφορες σταθερές μεταβλητές (παγκόσμια σταθερά αερίων, πίεση αναφοράς, θερμοκρασία αναφοράς κλπ.)
- Αρχικές συνθήκες
- Οριακές συνθήκες
- Αριθμός κόμβων του πλέγματος
- Υπολογισμός του πλέγματος κλπ.

Ειδικότερα, όσον αφορά το μοντέλο της χημείας θα πρέπει ο χρήστης να εισάγει στον προεπεξεργαστή όλες τις απαραίτητες πληροφορίες που αφορούν τα εξής:

- Χρήση ή όχι του μοντέλου της χημικής εναπόθεσης
- Τον αριθμό των χημικών αντιδράσεων
- Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της κάθε χημικής αντίδρασης
- Τα μοριακά βάρη των χημικών ενώσεων
- Την φύση των χημικών ενώσεων (στερεά, αέρια ή αδρανή)
- Τους συντελεστές της ταχύτητας αντίδρασης
- Τον τρόπο υπολογισμού του ρυθμού αντίδρασης της κάθε χημικής αντίδρασης
- Τον τρόπο υπολογισμού της πυκνότητας και της θερμοχωρητικότητας

Όσον αφορά της συνοριακές συνθήκες, αυτές θα πρέπει να εισάγονται σαν κλάσματα μάζας. Η μετέπειτα μετατροπή τους, σε kg/m^3 , γίνεται αυτόματα από τον κύριο κώδικα. Τέλος, ο χρήστης μπορεί να ορίσει και τις αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων στοιχείων σαν κλάσματα μάζας, τα οποία στην συνέχεια μετατρέπονται αυτόματα από τον κύριο κώδικα σε kg/m^3 . Στην συνέχεια, ο Προεπεξεργαστής ταξινομεί σε αντίστοιχους πίνακες όλες τις πληροφορίες που αφορούν τις χημικές αντιδράσεις και που είναι απαραίτητες από τον κύριο κώδικα (FLORRA) ως εξής:

- Διαχωρίζει και ταξινομεί τις χημικές ενώσεις σε στερεά, αδρανή και αέρια
- Διαχωρίζει ποιες χημικές ενώσεις αντιδρούν και ποιες παράγονται σε κάθε χημική αντίδραση

- Καθορίζει τον ρυθμό αντίδρασης που ακολουθεί η κάθε χημική αντίδραση
- Ταξινομεί τα αντίστοιχα μοριακά βάρη

Όσον αφορά το μοντέλο της ακτινοβολίας, ο χρήστης θα πρέπει να ενεργοποιήσει το αντίστοιχο μοντέλο και να εισάγει τον συντελεστή απορρόφησης, σκέδασης και εκπομπής του αερίου, καθώς και τον συντελεστή εκπομπής του συμπαγούς τοιχώματος. Οι συνοριακές συνθήκες δεν ορίζονται στον Προεπεξεργαστή, αλλά υπολογίζονται αυτόματα από τον κύριο κώδικα.

Ο Προεπεξεργαστής έχει την δυνατότητα αναγνώρισης και διόρθωσης πολλών λαθών που οφείλονται στην λανθασμένη εισαγωγή κάποιων δεδομένων από τον χρήστη. Παράλληλα εκτυπώνονται και διαγνωστικά μηνύματα για τον πλήρη έλεγχο της διαδικασίας.

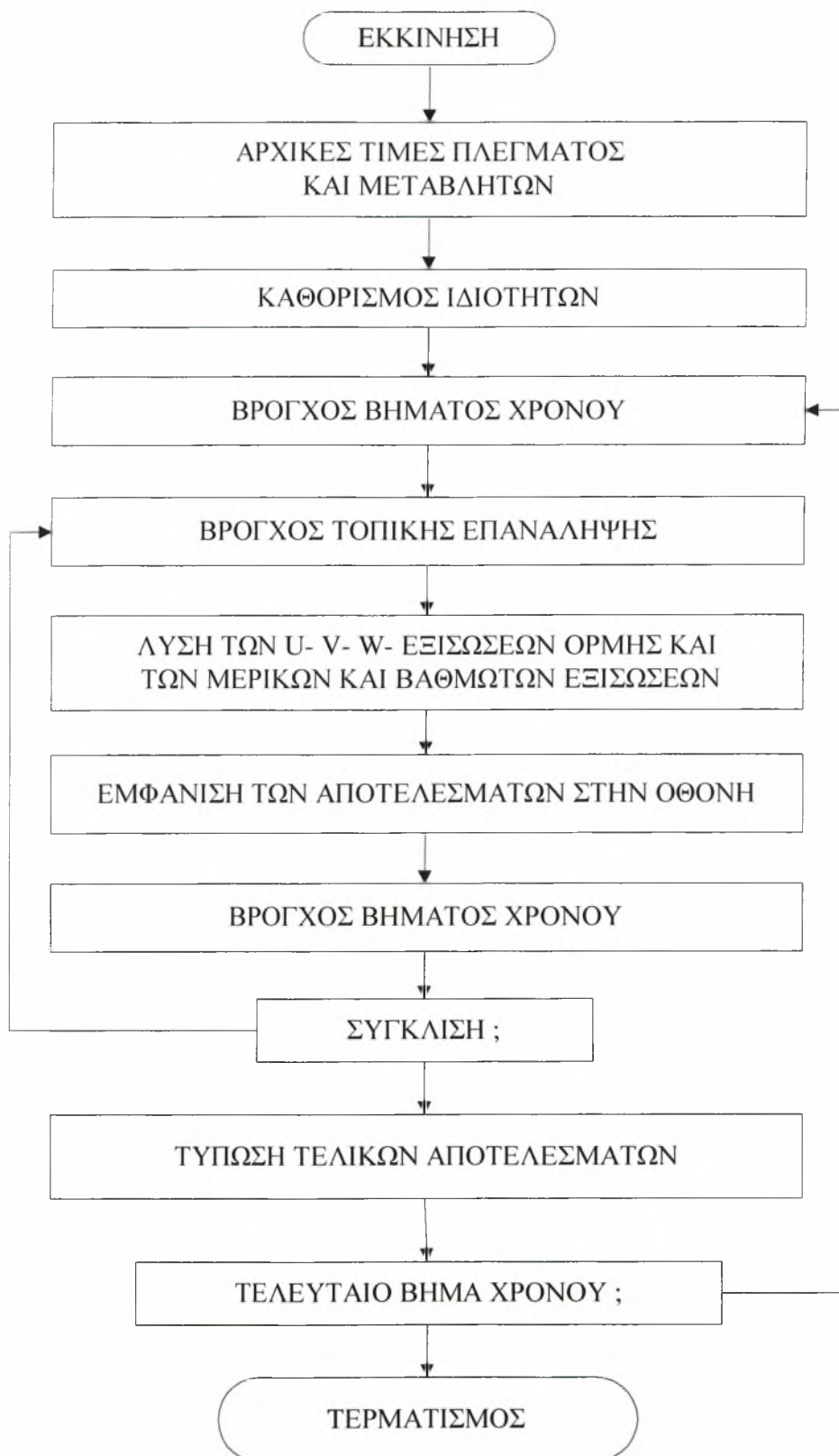
8.5 Ο Κύριος Κώδικας Υπολογισμού Φαινομένων Ροής και Μεταφοράς (FLORRA)

Για να ξεκινήσει τους υπολογισμούς ο κύριος κώδικας θα πρέπει να διαβάσει πρώτα το αρχείο εισόδου που έχει ετοιμάσει ο Προεπεξεργαστής. Η αρχιτεκτονική του κώδικα δίνεται στο Σχήμα 23, ενώ κατά την εκτέλεσή του πραγματοποιεί ένα μεγάλο πλήθος υπολογισμών. Τα κυρία βήματα της διαδικασίας υπολογισμού συνοψίζονται παρακάτω:

- Διαβάζει ένα αρχείο εισόδου δεδομένων που περιλαμβάνει όλες τις πληροφορίες του προβλήματος όπως είναι η γεωμετρία, οι ιδιότητες του ρευστού, η είσοδος και οι συνοριακές συνθήκες, οι δείκτες ελέγχου για την εκτέλεση κτλ.
- Υπολογίζονται όλες οι γεωμετρικές ποσότητες του πλέγματος και εκτιμούνται οι ιδιότητες του ρευστού από βοηθητικές σχέσεις.
- Σε όλες της ιδιότητες της ροής του ρευστού δίνονται αρχικές τιμές χρησιμοποιώντας γνωστές ή υποθετικές τιμές.
- Υπολογίζονται όλες οι εξαρτημένες μεταβλητές;

Η διαδικασία της λύσης είναι επαναληπτική γιατί οι θεμελιώδεις εξισώσεις μεταφοράς είναι σε πλήρη ελλειπτική μορφή. Για χρονικά μεταβαλλόμενες ροές και όταν επιτευχθεί σύγκλιση, η λύση προχωράει σε ένα καινούργιο χρονικό βήμα και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Η αρχιτεκτονική του κώδικα FLORRA είναι έτσι διαμορφωμένη ώστε να επιτρέπει άνετα την περαιτέρω εξέλιξή του.

Ειδικότερα, όταν ο υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας γίνεται χρησιμοποιώντας την Σχέση 57, τότε όλοι οι συντελεστές διαβάζονται από μία βάση δεδομένων που έχει δημιουργηθεί. Ο κύριος κώδικας ανιχνεύει και αποθηκεύει αυτόματα τους αντίστοιχους συντελεστές της κάθε χημικής ένωσης στους κατάλληλους πίνακες για τους μετέπειτα υπολογισμούς. Η βάση δεδομένων που έχει αναπτυχθεί περιλαμβάνει περισσότερες από 1500 ενώσεις.



Σχήμα 23. Αρχιτεκτονική του κώδικα υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής FLORRA

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

9.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Τα αποτελέσματα αναφέρονται σε δύο και τρεις διαστάσεις και σε παραμετρικές μελέτες που αφορούν το θερμοκρασιακό πεδίο, την ταχύτητα, την χημική σύσταση και την ακτινοβολία. Επίσης, παρουσιάζονται αποτελέσματα που αναφέρονται σε χρονικά μεταβαλλόμενες συνθήκες.

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων αναφέρεται πρώτα στο θερμοκρασιακό πεδίο που δημιουργείται στο υπόστρωμα λόγω της δέσμης του laser και στην συνέχεια στο πεδίο ροής του μίγματος των αερίων. Όλα τα απαραίτητα δεδομένα (συνοριακές συνθήκες, διαστάσεις κλπ.) δίνονται σε αντίστοιχους πίνακες, ενώ θα γίνεται και ένας σύντομος σχολιασμός των αποτελεσμάτων. Τα συνολικά συμπεράσματα καθώς και οι προτάσεις δίνονται σε ξεχωριστό κεφάλαιο. Τα Σχήματα των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο τέλος του κειμένου στην ενότητα *Σχήματα Αποτελεσμάτων*.

Μέρος το αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται έχουν δημοσιευτεί ή έχουν ήδη σταλεί για να δημοσιευτούν,^{x,y} ενώ παράλληλα ετοιμάζεται σχετική δημοσίευση που θα αναφέρεται στα αποτελέσματα των τρισδιάστατων αποτελεσμάτων.

9.2 Μετάδοση Θερμότητας στο Υπόστρωμα

Θα παρουσιαστούν αποτελέσματα που αφορούν την θερμοκρασιακή κατανομή στο υπόστρωμα για σταθερές και χρονικά μεταβαλλόμενες συνθήκες. Η προσομοίωση του θερμοκρασιακού πεδίου στο υπόστρωμα αναφέρεται στον ανθρακούχο χάλυβα AISI 1060. Η επιλογή αυτή έγινε γιατί είναι το υλικό στο οποίο θα επιχειρείται να γίνει εναπόθεση TiC στο Εργαστήριο Υλικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Οι τιμές των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του χάλυβα AISI 1060 δίνονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13. Θερμοφυσικές ιδιότητες του AISI 1060

Ιδιότητες	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Πυκνότητα	ρ	7800-7900	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας	k	48-53	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Ειδική Θερμότητα	c_p	480-520	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Απορροφητικότητα	α	60×10^4	1/m
Θερμοκρασία τήξης	$T_{\text{τήξης}}$	1650-1770	K

Λόγω έλλειψης δεδομένων που αφορούν την εξάρτηση των ιδιοτήτων του AISI 1060 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, αυτές λαμβάνονται σταθερές κατά την επίλυση. Οι τιμές που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της μετάδοσης θερμότητας καθώς και τα υπόλοιπα γεωμετρικά δεδομένα δίνονται στον Πίνακα 14.

Πίνακας 14. Θερμοφυσικές ιδιότητες AISI 1060 και γεωμετρικά χαρακτηριστικά της προσομοίωσης

Ιδιότητες	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Πυκνότητα	ρ	7850	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας	k	50	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Ειδική Θερμότητα	c_p	500	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Απορροφητικότητα	α	60×10^4	1/m
Ανακλαστικότητα	\mathcal{R}	0,2	-
Ισχύς laser	P	67	W
Διάμετρος laser	w	0,009	m
Μήκος x-διεύθυνση	X	0,08	m
Μήκος y-διεύθυνση	Y	0,01	m
Αριθμός γραμμών πλέγματος x-διεύθυνση	-	135	-
Αριθμός γραμμών πλέγματος y-διεύθυνση	-	50	-
Αριθμός γραμμών πλέγματος z-διεύθυνση	-	30	-

Οι συνοριακές συνθήκες που χρησιμοποιούνται λαμβάνουν υπόψη το πεδίο ροής πάνω από την επιφάνεια της εναπόθεσης, ενώ στα υπόλοιπα τοιχώματα τίθενται, ανάλογα με την περίπτωση, είτε σταθερές τιμές θερμοκρασίας είτε χρησιμοποιείται ο συντελεστής συναγωγής h (Σχέσεις 30 και 31). Τα θερμοκρασιακά πεδία που έχουν υπολογιστεί χρησιμοποιούνται στην συνέχεια για την προσομοίωση του πεδίου ροής του αέριου μίγματος. Η ροή του αέριου μίγματος γίνεται, σε όλες τις περιπτώσεις, πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος.

9.2.1 Αποτελέσματα Διδιάστατης Μόνιμης Κατάστασης

Η επιλογή των συνθηκών της προσομοίωσης έγινε βάση της επιθυμητής θερμοκρασίας που θέλουμε να έχουμε κατά την διεργασία της εναπόθεσης. Με αυτό το σκεπτικό έχουν υπολογιστεί δύο θερμοκρασιακά πεδία που εμφανίζουν μέγιστη θερμοκρασία της τάξης των 1050 και 1250 K, αντίστοιχα. Η ταχύτητα εισόδου του αέριου μίγματος, και στις δύο περιπτώσεις, είναι $u = 1.9$ m/sec και ο χρόνος ακτινοβολήσης είναι $t = 25$ και 30 sec, αντίστοιχα. Όλες οι υπόλοιπες οριακές συνθήκες που χρησιμοποιούνται στις δύο αυτές περιπτώσεις είναι οι ίδιες. Παράλληλα παρουσιάζεται και μία τρίτη περίπτωση που η ταχύτητα είναι $u = 5$ m/sec και ο χρόνος ακτινοβολήσης είναι $t = 50$ sec. Ο σκοπός προσομοίωσης της τρίτης περίπτωσης είναι για να γίνουν εμφανέστερα κάποια χρήσιμα συμπεράσματα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα A-1 έως A-3.

Υπάρχει και στις τρεις περιπτώσεις μία μη συμμετρική κατανομή της θερμοκρασίας σε σχέση με το κέντρο της δέσμης του laser. Η ασυμμετρία οφείλεται στην ύπαρξη του πεδίου ροής που βρίσκεται στην επάνω επιφάνεια του υποστρώματος. Παρόλο που η ασυμμετρία δεν είναι εύκολα εμφανής στα Σχήματα A-1 και A-2, εντούτοις είναι υπαρκτή. Η ασυμμετρία γίνεται περισσότερο αισθητή στην τρίτη περίπτωση που οφείλεται στην μεγαλύτερη ταχύτητα εισόδου των αντιδρώντων αερίων. Λόγω αυτής της ασυμμετρίας περιμένουμε να υπάρχει και μία ασυμμετρία στη μορφή αλλά και στο πάχος της εναπόθεσης.

Παρατηρούμε ότι οι υψηλές θερμοκρασίες αναπτύσσονται σε μικρή περιοχή όταν η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 1000 και 1250 K, ενώ στην τρίτη περίπτωση η περιοχή επηρεασμού είναι σαφώς μεγαλύτερη. Στην τρίτη περίπτωση, η μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται βρίσκεται κοντά στο σημείο τήξης του υλικού, η

ζώνη επηρεασμού εκτείνεται σχεδόν σε όλο το μήκος του δοκιμίου και ιδιαίτερα κατά την y -διεύθυνση. Σημειώνεται ότι, τουλάχιστον στους χάλυβες, επιθυμούμε να έχουμε όσο το δυνατόν χαμηλότερη θερμοκρασία για να αποφεύγεται η υποβάθμιση του υλικού.

9.2.2 Αποτελέσματα Διδιάστατης μη Μόνιμης Κατάστασης

Παρουσιάζονται δύο διαφορετικές περιπτώσεις: Στην πρώτη περίπτωση η ταχύτητα εισόδου είναι $u = 1,9 \text{ m/sec}$ και ο χρόνος ακτινοβολήσης $t = 30 \text{ sec}$, ενώ στην δεύτερη περίπτωση έχουμε $u = 5 \text{ m/sec}$ και $t = 50 \text{ sec}$. Η ολοκλήρωση σε σχέση με τον χρόνο γίνεται σε δέκα αδιάστατα βήματα, που το καθένα από αυτά έχει ίση χρονική διάρκεια. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα A-4 και A-5.

Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι και στις δύο περιπτώσεις η άνοδος της θερμοκρασίας είναι απότομη και αισθητή από το πρώτο βήμα του χρόνου. Η μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο πρώτο βήμα του χρόνου είναι της τάξης του 70% σε σχέση με την τελική μέγιστη θερμοκρασία, ενώ στο τέταρτο χρονικό βήμα η θερμοκρασία έχει ήδη φτάσει στο 97% της τελικής μέγιστης θερμοκρασίας.

Όσον αφορά την δεύτερη περίπτωση, γίνεται εμφανής ο επηρεασμός της κατανομής της θερμοκρασίας από τα φαινόμενα συναγωγής που οφείλονται στην ροή του αέριου μίγματος πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος.

9.2.2 Αποτελέσματα Τρισδιάστατου Προβλήματος

Παρουσιάζονται δύο διαφορετικές περιπτώσεις: Στην πρώτη περίπτωση η ταχύτητα εισόδου είναι $u = 1,9 \text{ m/sec}$ και ο χρόνος ακτινοβολήσης $t = 25 \text{ sec}$, ενώ στην δεύτερη περίπτωση έχουμε $u = 5 \text{ m/sec}$ και $t = 30 \text{ sec}$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα A-6 έως A-9.

Οι μέγιστες θερμοκρασίες που αναπτύσσονται δεν έχουν μεγάλη απόκλιση με αυτές που έχουν υπολογιστεί στις δύο διαστάσεις. Από την άλλη πλευρά παρατηρούμε διαφορές που αφορούν στην θερμοκρασιακή κατανομή. Στις τρεις διαστάσεις η περιοχή που αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες είναι σαφώς μικρότερη, ενώ παράλληλα και ο επηρεασμός λόγω των φαινομένων συναγωγής είναι μικρότερος. Πρακτικά, η θερμοκρασιακή κατανομή περιορίζεται στην περιοχή ακτινοβολήσης της δέσμης του laser.

9.3 Φαινόμενα Μεταφοράς στο Αέριο Μίγμα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αναφέρονται στην εναπόθεση Καρβιδίου του Τιτανίου (TiC), ενώ η συνθήκες της προσομοίωσης αναφέρονται στην πειραματική διάταξη χημικής εναπόθεσης του Εργαστηρίου Υλικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Οι βασικές συνθήκες λειτουργίας της πειραματικής διάταξης καθώς και τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται στην παρούσα παραμετρική μελέτη δίνονται στον Πίνακα 15. Το υπόστρωμα βρίσκεται σε κατακόρυφη θέση σε σχέση με το οριζόντιο επίπεδο, ενώ η φορά της ροής των αερίων γίνεται από πάνω προς τα κάτω (Σχήμα A-10).

Πίνακας 15. Δεδομένα της διεργασίας χημικής εναπόθεσης TiC

	Ar	TiCl ₄	CH ₄	Τιμές
Παροχή:				-
sccm	5000	1,25	325	-
kgr/sec	$2,0772 \times 10^{-4}$	$3,65337 \times 10^{-5}$	$3,1421 \times 10^{-6}$	-
Κλάσμα:				-
μάζας	0,8396	0,1477	0,0127	-
mole	0,9305	0,0345	0,035	-
Πίεση λειτουργίας				20 mbar
Θερμοκρασία εισόδου				328 Kelvin
Μοριακό βάρος μίγματος				44,26
Πυκνότητα μίγματος				0,03296
Διάμετρος ακροφυσίου				4,5 mm
Ταχύτητα εισόδου				1,9 m/sec
Αριθμός Reynolds				14,096

Τυπικά σκαριφήματα της γεωμετρίας των ροών, σύμφωνα με τα οποία θα γίνει η προσομοίωση της διεργασίας εναπόθεσης του TiC, δίνεται στο Σχήμα A-11. Οι παραμετρικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν αναφέρονται σε δύο και τρεις διαστάσεις με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που χρησιμοποιούνται για την διαδικασία της προσομοίωσης όπως δίνονται στους Πίνακες 16 και 17, αντίστοιχα.

Πίνακας 16. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά για διδιάστατη ροή

	Διαστάσεις
Μήκος Υπολ. Πεδίου x-διεύθυνση (L1+L2)	160 mm
Μήκος Υπολ. Πεδίου y-διεύθυνση (H1)	60 mm
Διάμετρος Ακροφυσίου	4,3 mm
Διάμετρος Laser	9 mm
Μήκος Ακροφυσίου (L1)	40 mm
Μήκος Υποστρώματος (L2)	120 mm
Γραμμές Πλέγματος x-διεύθυνση	190
Γραμμές Πλέγματος y-διεύθυνση	70

Πίνακας 17. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά για τρισδιάστατη ροή

	Διαστάσεις
Μήκος Υπολ. Πεδίου x-διεύθυνση (L1+L2)	120 mm
Μήκος Υπολ. Πεδίου y-διεύθυνση (H1)	40mm
Μήκος Υπολ. Πεδίου z-διεύθυνση	45mm
Διάμετρος Ακροφυσίου	4,3 mm
Διάμετρος Laser	9 mm
Μήκος Ακροφυσίου (L1)	40 mm
Μήκος Υποστρώματος (L2)	80 mm
Γραμμές Πλέγματος x-διεύθυνση	80
Γραμμές Πλέγματος y-διεύθυνση	40
Γραμμές Πλέγματος z-διεύθυνση	30

Οι κύριες παράμετροι που μελετήθηκαν είναι η ταχύτητα εισόδου, η θερμοκρασία, το κλάσμα moles των αντιδρώντων κατά την εισόδο, και ο προσανατολισμός. Οι παραμετρικές μελέτες που έγιναν στην παρούσα εργασία δίνονται συγκεντρωτικά στους Πίνακες 18 και 19.

Πίνακας 18. Παραμετρική μελέτη για διδιάστατα προβλήματα

A/A	Είδος γεωμετρίας	Ταχύτητα εισόδου (m/sec)	Μέγιστη Θερμοκρασία (Kelvin)	Ακτινοβολία	Κλάσμα mole Ar:TiCl ₄ :CH ₄
1	A	1,9	≈ 1050	Ναι	0,93: 0,035: 0,035
2	A	1,9	≈ 1250	Ναι	0,93: 0,035: 0,035
3	B	1,9	≈ 1050	Ναι	0,93: 0,035: 0,035
4	B	1,9	≈ 1250	Ναι	0,93: 0,035: 0,035
5	Γ	1,9	≈ 1050	Ναι	0,93: 0,035: 0,035
6	Γ	1,9	≈ 1250	Ναι	0,93: 0,035: 0,035

Πίνακας 19. Παραμετρική μελέτη για τρισδιάστατα προβλήματα

A/A	Είδος γεωμετρίας	Ταχύτητα εισόδου (m/sec)	Μέγιστη Θερμοκρασία (Kelvin)	Ακτινοβολία	Κλάσμα mole Ar:TiCl ₄ :CH ₄
1	A	1,9	≈ 1050	Όχι	0,93 : 0,035 : 0,035
2	B	1,9	≈ 1050	Όχι	0,93 : 0,035 : 0,035
3	Γ	1,9	≈ 1050	Όχι	0,93 : 0,035 : 0,035
4	Γ	1,9	≈ 1250	Όχι	0,93 : 0,035 : 0,035
5	Γ	1,9	≈ 1050	Όχι	0,93: 0,0525: 0,0175
6	Γ	1,9	≈ 1250	Όχι	0,93: 0,0175: 0,0525
7	Γ	5	≈ 1050	Όχι	0,93 : 0,035 : 0,035
8	Γ	5	≈ 1250	Όχι	0,93 : 0,035 : 0,035

9.3.1 Ενέργεια Ενεργοποίησης και Σχέση Arrhenius

Η γραφική παράσταση των τεσσάρων πολυωνύμων που εκφράζουν την ενέργεια ενεργοποίησης, σύμφωνα με την Σχέση 4 και τον Πίνακα 4, δίνονται στο Σχήμα A-12. Για πίεση λειτουργίας στο εσωτερικό του LCVD αντιδραστήρα 20 mbar η θερμοκρασία ενεργοποίησης της χημικής αντίδρασης (Σχέση 2) υπολογίζεται ότι είναι περίπου 765 K. Παρόλο που σύμφωνα με την θερμοδυναμική, η χημική αντίδραση είναι εφικτή σε τέτοιες θερμοκρασίες, η σχέση του Arrhenius μας δίνει πολύ μικρές ταχύτητες αντίδρασης (Σχήμα A-13). Επομένως, θα πρέπει η

θερμοκρασία που θα αναπτυχθεί στην επιφάνεια της εναπόθεσης να είναι σαφώς μεγαλύτερη.

Στο Σχήμα A-13 δίνεται η γραφική παράσταση της σχέσης του Arrhenius για δύο διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης. Η πρώτη περίπτωση αφορά την ενέργεια ενεργοποίησης για πίεση 20 mbar και θερμοκρασιακά εξαρτώμενη και η δεύτερη τιμή αφορά πειραματική τιμή για θερμοκρασία 1000 Kelvin . Η πειραματική τιμή με την θερμοδυναμικά υπολογισμένη βρίσκονται σε καλή συμφωνία στην συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Επιπλέον, σύμφωνα με το Σχήμα A-13, παρατηρούμε το πόσο σημαντική είναι η δυνατότητα γνώσης της σχέσης εξάρτησης της ενέργειας ενεργοποίησης με την θερμοκρασία. Λόγω της εκθετικής μορφής της σχέσης του Arrhenius, μικρές μεταβολές στην θερμοκρασία μας οδηγούν σε μεγάλες διακυμάνσεις στην τελική ταχύτητα αντίδρασης. Αυτός είναι και ο σημαντικότερος λόγος που πρέπει ο υπολογισμός του θερμοκρασιακού πεδίου να γίνεται με την μέγιστη δυνατή ακρίβεια. Κατά προέκταση, μπορούμε να δούμε και την χρησιμότητα του συντελεστή προσκόλλησης (Σχέση 62). Στην πράξη, η χρησιμοποίηση του συντελεστή προσκόλλησης, μας δίνει την δυνατότητα να κάνουμε ακριβέστερες προβλέψεις του πάχους εναπόθεσης και στις περιπτώσεις που δεν γνωρίζουμε πλήρως όλα τα δεδομένα που αφορούν την κινητική και γενικότερα την χημεία της διεργασίας εναπόθεσης.

9.3.2 Εξάρτηση Πλέγματος

Η επιλογή ενός σωστού υπολογιστικού πλέγματος θα πρέπει να συνδυάζει την ακρίβεια των υπολογισμών αλλά και το πόσο χρονοβόροι είναι αυτοί οι υπολογισμοί για το αντίστοιχο πλέγμα. Στην παρούσα εργασία έγινε ένα είδος παραμετρικής μελέτης για τα διδιάστατα προβλήματα, που αφορά την επιλογή του πλέγματος με βάση τα παραπάνω δύο κριτήρια. Τα πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι 100×40 , 140×50 , 190×70 και 250×90 και προσαρμόστηκαν στην γεωμετρία όπως αυτή δίνεται στον Πίνακα 16. Οι κατανομή των γραμμών του πλέγματος δεν είναι ομοιόμορφη αλλά υπάρχει τοπική πυκνωση στις περιοχές που περιμένουμε σημαντικές αλλαγές των τιμών (Σχήμα A-14). Ενδεικτικά αποτελέσματα που αφορούν την κατανομή της θερμοκρασίας, T , και της ταχύτητας κατά την x -διεύθυνση, U_x , δίνονται στα Σχήματα A-16 και A-17, αντίστοιχα. Οι επιλογή των αποστάσεων $x=40, 76, 80, 85$, και 160

mm αντιστοιχούν στην έξοδο από το ακροφύσιο, στην αρχή, στο κέντρο και στην άκρη της θέσης του laser, και στο τέλος του υπολογιστικού πεδίου, αντίστοιχα. Οι μέγιστες τιμές απόκλισης μεταξύ του καλύτερου (250×90) και του χειρότερου πλέγματος (100×40) είναι της τάξης του 5%, ενώ η μέγιστη απόκλιση μεταξύ του πλέγματος που τελικά επιλέχθηκε (190×70) και του πυκνότερου είναι κάτω από 1%.

Όσον αφορά την προσομοίωση στις τρεις διαστάσεις και λόγω του μεγάλου χρόνου εκτέλεσης της κάθε παραμετρικής μελέτης χρησιμοποιήθηκε το μεγαλύτερο δυνατό πλέγμα (Σχήμα 15). Ο χρόνος εκτέλεσης των υπολογισμών για τα τρισδιάστατα προβλήματα, με το παρόν πλέγμα, είναι 5-7 ημέρες σε υπολογιστή με επεξεργαστή Athlon-XP 1900+.

9.3.3 Επίδραση της Ακτινοβολίας

Για τον υπολογισμό της ακτινοβολίας έχει χρησιμοποιηθεί, όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, το μοντέλο των σύνθετων ροών. Η μεταβολή της θερμοκρασίας λόγω της ακτινοβολίας δεν είναι σημαντική όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα (Σχήματα A-18 και A-19). Αυτό οφείλεται στο ότι ο συντελεστής απορρόφησης, α , και εκπομπής, ε , του αέριου μίγματος είναι πολύ μικρός. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές αυτές θεωρήθηκαν σταθερές, ενώ η τιμή τους ήταν αντίστοιχα $\alpha=0,1$ και $\varepsilon=0,01$.

Στο Σχήμα A-19 παρατηρούμε ότι το ποσό της καθαρής ακτινοβολίας κοντά στην περιοχή εναπόθεσης είναι αρνητικό κάτι που οφείλεται στο ότι το αέριο μίγμα απορροφά ένα μέρος της παραγόμενης θερμότητας. Το ποσό αυτό είναι πολύ μικρό και για αυτό δεν παρατηρούμε καμία σημαντική μείωση της θερμοκρασίας.

9.3.4 Αποτελέσματα για Διδιάστατες Μόνιμες Ροές

Οι παραμετρικές μελέτες που θα παρουσιαστούν σε αυτή την παράγραφο δίνονται στον Πίνακα 18. Το υπολογιστικό πεδίο της γεωμετρίας A και τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται στην Περίπτωση-1 αναφέρονται στην υπάρχουσα πειραματική διάταξη. Τα αποτελέσματα που αφορούν την Περίπτωση-1 δίνονται αναλυτικά, ενώ στις υπόλοιπες περιπτώσεις παρουσιάζονται όσα αποτελέσματα θεωρούνται χρήσιμα και απαραίτητα για την εξαγωγή και κατανόηση των συμπερασμάτων.

Η επιλογή των τριών διαφορετικών γεωμετριών έγινε για να μπορέσουμε να διαπιστώσουμε την επίδραση που έχει ο παράγοντας της βαρύτητας (άνωση), ενώ η

αύξηση της θερμοκρασίας από τους περίπου 1050 στους 1250 Kelvin, θα μας βοηθήσει να κατανοήσουμε το μέγεθος της εξάρτησης της κινητικής της χημικής αντίδρασης από την θερμοκρασία.

Τα αποτελέσματα που αφορούν τις δύο πρώτες περιπτώσεις παρουσιάζονται στα Σχήματα A-20 έως A-46. Το πεδίο της ροής δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την άνοδο της θερμοκρασίας, κάτι που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην περιοχή της εναπόθεσης οι όροι της συναγωγής κυριαρχούν σε σχέση με αυτούς της διάχυσης. Από την άλλη, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μεγάλη αύξηση στην ταχύτητα της αντίδρασης, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη παραγωγή TiC και HCl, αλλά και μεγαλύτερη κατανάλωση του CH₄ και TiCl₄, αντίστοιχα. Το συνολικό ποσό μάζας TiC που παράγεται είναι σαφώς μεγαλύτερο σε σχέση με την Περίπτωση-1, με συνέπεια την αύξηση του πάχους εναπόθεσης.

Όσον αφορά τις υπόλοιπες περιπτώσεις και σύμφωνα με τα Σχήματα A-47 έως A-78, ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την μορφή και το πάχος της εναπόθεσης είναι η θερμοκρασία. Ο παράγοντας της βαρύτητας σε σχέση με την γεωμετρία δεν επηρεάζει τις παραμέτρους της εναπόθεσης. Στο Σχήμα A-79 δίνεται συγκεντρωτικά η μορφή της εναπόθεσης για όλες τις περιπτώσεις όπως αυτή έχει υπολογιστεί και παράλληλα στο Σχήμα A-80 δίνεται η μορφή της εναπόθεσης προσαρμοσμένη με πολυώνυμο δεκάτου βαθμού. Τέλος, στον Πίνακα 20 δίνεται το συνολικό ποσό μάζας του TiC που παράχθηκε καθώς και το μέγιστο ύψος.

Εύκολα παρατηρείται ότι στις υψηλότερες θερμοκρασίες είναι εμφανέστερη η ύπαρξη του λεγόμενου κρατήρα. Η ύπαρξη του οφείλεται κυρίως στην έλλειψη αντιδρώντων για την παραγωγή του TiC, πρακτικά δηλαδή η χημική αντίδραση είναι ελεγχόμενη από διάχυση (diffusion controlled). Επίσης, η τραχύτητα ή ανομοιομορφία που παρατηρείται στην μορφή της εναπόθεσης οφείλετε πάλι στην τοπική έλλειψη αντιδρώντων.

Πίνακας 20. Παραγόμενο TiC και μέγιστο ύψος εναπόθεσης

Περίπτωση	Παραγόμενο TiC - (kgr)	Μέγιστο ύψος εναπόθεσης - (m)
	$\times 10^{-09}$	$\times 10^{-10}$
1	2,726	1,197
2	5,843	2,163
3	2,718	1,278
4	5,940	1,866
5	2,726	1,259
6	5,625	3,078

9.3.5 Αποτελέσματα για Διδιάστατες μη Μόνιμες Ροές

Η συγκεκριμένη προσομοίωση αναφέρεται στην Γ γεωμετρία, η ταχύτητα εισόδου είναι $U = 1.9 \text{ m/sec}$, η μέγιστη θερμοκρασία είναι της τάξης των 1250 K και χρησιμοποιήθηκαν 30 (τριάντα) αδιάστατα βήματα. Για ευκολία των υπολογισμών η θερμοκρασιακή κατανομή στο υπόστρωμα θεωρήθηκε σταθερή σε όλα τα χρονικά βήματα.

Στο Σχήμα 81 δίνονται οι κατανομές της εναπόθεσης για διάφορα χρονικά βήματα. Παρατηρούμε την σταδιακή αύξηση του πάχους της εναπόθεσης, ενώ η μορφή της εναπόθεσης εξαρτάται άμεσα από την ανάπτυξη του πεδίου ροής. Το υπόστρωμα εμφανίζεται με τραχύτητα σε όλα τα βήματα του χρόνου. Τέλος, στον Πίνακα 21 παρουσιάζονται συνοπτικά, και για ορισμένα χρονικά βήματα, το συνολικό ποσό του TiC που παράχθηκε καθώς και το μέγιστο ύψος.

Πίνακας 21. Παραγόμενο TiC και μέγιστο ύψος εναπόθεσης συναρτήσει του χρόνου

Αδιάστατο χρονικό βήμα	Παραγόμενο TiC - (kgr)	Μέγιστο ύψος εναπόθεσης - (m)
1	$5,9553 \times 10^{-17}$	$2,1915 \times 10^{-18}$
2	$5,5701 \times 10^{-14}$	$4,3494 \times 10^{-15}$
3	$6,4175 \times 10^{-12}$	$3,8151 \times 10^{-13}$
4	$6,3900 \times 10^{-11}$	$3,0307 \times 10^{-12}$
5	$2,2610 \times 10^{-10}$	$8,7280 \times 10^{-12}$
6	$5,0370 \times 10^{-10}$	$2,1444 \times 10^{-11}$
7	$9,5244 \times 10^{-10}$	$3,4797 \times 10^{-11}$
8	$1,4054 \times 10^{-09}$	$4,6764 \times 10^{-11}$
10	$2,3342 \times 10^{-09}$	$8,0348 \times 10^{-11}$
12	$3,5049 \times 10^{-09}$	$1,1789 \times 10^{-10}$
15	$4,5026 \times 10^{-09}$	$1,3937 \times 10^{-10}$
20	$5,3592 \times 10^{-09}$	$1,8867 \times 10^{-10}$
30	$5,4548 \times 10^{-09}$	$1,9414 \times 10^{-10}$

9.3.6 Αποτελέσματα σε Τρισδιάστατες Μόνιμες Ροές

Οι παραμετρικές μελέτες που αφορούν τις τρισδιάστατες μόνιμες ροές παρουσιάζονται στον Πίνακα 19. Για την πρώτη περίπτωση παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναλυτικά, ενώ για τις υπόλοιπες περιπτώσεις παρουσιάζεται ό,τι θεωρείται χρήσιμο και απαραίτητο για την εξαγωγή και κατανόηση των συμπερασμάτων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα A-82 έως A-113.

Αυτό που γίνεται άμεσα αντιληπτό είναι η διαφορά του πεδίου ροής σε σχέση με τα αποτελέσματα των διδιάστατων ροών. Η ροή "απλώνεται" στον χώρο κάτι που είναι συνέπεια στο ότι οι όροι της συναγωγής είναι συγκρίσιμοι με αυτούς της διάχυσης. Στις συγκεκριμένες συνθήκες ο επηρεασμός της βαρύτητας δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα, παρόλο αυτά όμως υπάρχει ένας μικρός επηρεασμός που γίνεται φανερός από το συνολικό ποσό μάζας του TiC που παράγεται σε κάθε γεωμετρία. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, καλύτερη επιλογή για τον προσανατολισμό του υποστρώματος και της παροχής του αερίου μίγματος είναι αυτή της γεωμετρίας Γ.

Το συνολικό ποσό μάζας του TiC που υπολογίζεται ότι παράγεται στις τρεις διαστάσεις είναι σαφώς μικρότερο από το αντίστοιχο στις δύο διαστάσεις. Αυτό αποτελεί άμεση συνέπεια στο ότι τα αντιδρώντα διαχέονται πολύ περισσότερο, με αποτέλεσμα στην ζώνη της εναπόθεσης οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις να είναι πολύ μικρότερες.

Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται συνοπτικά το παραγόμενο TiC καθώς και το μέγιστο ύψος της εναπόθεσης. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν συνέπεια την αύξηση του παραγόμενου TiC, όχι όμως στο ποσοστό που εμφανίζεται στους διδιάστατους υπολογισμούς των δύο διαστάσεων. Επιπλέον, μεγάλη αύξηση παρουσιάζεται και κατά την αύξηση της συνολικής παροχής των αντιδρώντων αερίων. Όσον αφορά την μεταβολή της αναλογίας εισόδου των αντιδρώντων, παρατηρείται ότι η αύξηση του ποσοστού του $TiCl_4$ οδηγεί σε αύξηση του παραγόμενου TiC, καθώς και περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή της μάζας που εναποτίθεται.

Σε όλες τις περιπτώσεις η τραχύτητα της εναπόθεσης είναι αισθητή. Οφείλεται κυρίως στην τοπική έλλειψη αντιδρώντων με αποτέλεσμα την μη παραγωγή TiC. Τέλος, τα φαινόμενα του κρατήρα είναι και εδώ υπαρκτά, παρόλο που δεν είναι εύκολα αναγνωρίσιμο από τα αντίστοιχα Σχήματα.

Πίνακας 22. Παραγόμενο TiC και μέγιστο ύψος εναπόθεσης

Περίπτωση	Παραγόμενο TiC - (kgr)	Μέγιστο ύψος εναπόθεσης - (m)
		$\times 10^{-11}$
1	$4,4859 \times 10^{-13}$	1,8924
2	$4,1330 \times 10^{-13}$	1,6778
3	$4,8280 \times 10^{-13}$	2,2617
4	$8,7656 \times 10^{-13}$	2,7255
5	$4,9839 \times 10^{-13}$	1,5466
6	$3,2166 \times 10^{-13}$	1,1603
7	$1,1880 \times 10^{-12}$	5,6914
8	$2,2627 \times 10^{-12}$	7,6005

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

10.1 Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω χρήσιμα συμπεράσματα.

10.1.1 Γενικά Συμπεράσματα

- Αναπτύχθηκε ένα υπολογιστικό μοντέλο σε τρεις διαστάσεις που αφορά την προσομοίωση διεργασιών χημικής εναπόθεσης και ειδικότερα της διεργασίας LCVD.
- Δημιουργήθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο και πηγαίος κώδικας που αφορά τον υπολογισμό των χημικών αντιδράσεων.
- Δημιουργήθηκε μία βάση δεδομένων για των υπολογισμό των βασικών παραμέτρων (θερμοχωρητικότητα, ενθαλπία, εντροπία κλπ.) των χημικών ενώσεων και αντιδράσεων.
- Δημιουργήθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο και πηγαίος κώδικας που αφορά τον υπολογισμό της ακτινοβολίας.

10.1.2 Μετάδοση Θερμότητας στο Υπόστρωμα

- Η μετάδοση θερμότητας στο υπόστρωμα είναι καθαρά τρισδιάστατο φαινόμενο. Με υπολογισμούς σε δύο διαστάσεις είναι δυνατόν να οδηγηθούμε σε μη ρεαλιστικές λύσεις χωρίς την σωστή επιλογή των συνοριακών συνθηκών.
- Στις τρεις διαστάσεις, η ζώνη επηρεασμού από την πηγή της δέσμης laser είναι μικρότερη και δεν υπάρχει μεγάλος επηρεασμός της θερμοκρασιακής κατανομής από την ροή.
- Ο χρόνος ακτινοβολίας του υποστρώματος από την παρούσα δέσμη laser υπολογίζεται ότι πρέπει να είναι μεταξύ 25 και 30 δευτερολέπτων. Η μέγιστη

θερμοκρασία που αναπτύσσεται είναι της τάξης των 1050 και 1250 kelvin, αντίστοιχα

- Σε χρονικά μεταβαλλόμενες καταστάσεις, έχουμε απότομη αύξηση της θερμοκρασίας στο υπόστρωμα από τα πρώτα χρονικά βήματα.

10.1.3 Φαινόμενα Μεταφοράς στο Αέριο Μίγμα

- Στις παρούσες συνθήκες ροής, η επίδραση της βαρύτητας είναι πολύ μικρός.
- Η ροή όπως υπολογίζεται στις τρεις διαστάσεις, είναι περισσότερο διαχυτική με αποτέλεσμα το παραγόμενο TiC να είναι μικρό.
- Αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης οδηγεί σε εκθετική αύξηση του TiC που εναποτίθεται.
- Αύξηση της παροχής των αντιδρώντων αερίων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του TiC που εναποτίθεται.
- Σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται το φαινόμενο το κρατήρα, που είναι αποτέλεσμα της χαμηλής συγκέντρωσης των αντιδρώντων αερίων.
- Η επιφάνεια της εναπόθεσης εμφανίζεται να είναι με τραχύτητα, σύμφωνα με τους υπολογισμούς. Αυτό είναι αποτέλεσμα της τοπικής έλλειψης αντιδρώντων.
- Το μεγαλύτερο μέρος των αερίων δεν αντιδρά λόγω της υψηλής διάχυσης που επικρατεί, αλλά και λόγω της κινητικής της αντίδρασης.
- Η αύξηση της αναλογίας του $TiCl_4$ σε σχέση με το CH_4 κατά την είσοδό τους, αυξάνει το ποσό μάζας του TiC που παράγεται.
- Σε χρονικά μεταβαλλόμενες περιπτώσεις, η ανάπτυξη της εναπόθεσης γίνεται σταδιακά, ενώ η μορφή της κατά τα πρώτα χρονικά βήματα εξαρτάται από την ανάπτυξη της ροής.

10.2 Προτάσεις

Οι προτάσεις που ακολουθούν αφορούν την συνέχιση της παρούσας έρευνας και αναφέρονται στα μαθηματικά και αριθμητικά μοντέλα, καθώς και την LCVD διεργασία.

10.2.1 Μαθηματικά και Αριθμητικά Μοντέλα

- Προτείνεται ο έλεγχος και η χρησιμοποίηση περισσότερων μοντέλων για τον υπολογισμό της κινητικής των χημικών αντιδράσεων. Αυτό απαιτεί την γνώση και των αντίστοιχων παραμέτρων που χρησιμοποιούν τα μοντέλα, κάτι που δεν είναι πάντα εφικτό.
- Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα πειραματικά θα βοηθήσει στην περαιτέρω κατανόηση των παραμέτρων των διεργασιών χημικής εναπόθεσης, και θα βοηθήσει στην βελτιστοποίηση των μοντέλων αλλά και των διεργασιών, αντίστοιχα.
- Θα ήταν χρήσιμος υπολογισμός και των δευτερογενών χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Ο υπολογιστικός χρόνος θα αυξηθεί υπερβολικά, αλλά θα δοθεί η δυνατότητα να γίνει κατανοητός ο τρόπος και το μέγεθος που επηρεάζουν τις διεργασίες χημικής εναπόθεσης.
- Η χρήση και άλλων μοντέλων ακτινοβολίας. Με αυτό τον τρόπο θα μπορούμε να έχουμε καλύτερη και ίσως ακριβέστερη εικόνα του τρόπου επηρεασμού της ακτινοβολίας στις διεργασίες χημικής εναπόθεσης.
- Προτείνεται η χρησιμοποίηση μεθόδων διακριτοποίησης μεγαλύτερης ακρίβειας. Με τον τρόπο αυτό θα αυξηθεί ο αριθμός των υπολογισμών, αλλά γενικά πετυχαίνουμε μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς και επίσης ελαττώνεται και ο συνολικός αριθμός των επαναλήψεων.
- Να γίνει χρησιμοποίηση και ο προγραμματισμός και άλλων μεθόδων για την επίλυση του συστήματος των εξισώσεων που μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του συνολικού υπολογιστικού χρόνου.
- Η μελέτη στις τρεις διαστάσεις μπορεί να γίνει περισσότερο λεπτομερές με τον έλεγχο και άλλων παραμέτρων.
- Ο τρόπος "σύνδεσης" των δύο διαφορετικών κωδικών (FLORRA και THEA) μπορεί να γίνει περισσότερο αυτοματοποιημένος, καθώς επίσης και περισσότερο "γενικός" ώστε να υπάρχει η δυνατότητα επίλυσης πολυπλοκότερων γεωμετριών.

10.2.2 Διεργασία Χημικής Εναπόθεσης

- Προτείνεται η πραγματοποίηση πειραματικών μετρήσεων. Με αυτό τον τρόπο θα υπάρξει αντίστοιχα κατανόηση, λεπτομερέστερη ανάλυση και

βελτιστοποίηση της LCVD διεργασίας, με παράλληλη βοήθεια από τα υπολογιστικά αποτελέσματα.

- Ο υπολογισμός του χρόνου ακτινοβόλησης του υποστρώματος με πειραματικό τρόπο θα επιτρέψει τον ακριβέστερο υπολογισμό του σε σχέση με την θερμοκρασία που επιθυμούμε να αναπτυχθεί.
- Σε περίπτωση που επιθυμούμε το πάχος της εναπόθεσης να είναι μεγαλύτερο, και επειδή η θερμοκρασία και η παροχή δεν μπορούν να αυξηθούν απεριόριστα, τότε θα πρέπει η διεργασία της εναπόθεσης να γίνεται με επαναληπτικό τρόπο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹ W. E. Sawyer and A. Man, U.S. Pat. 229, 335, 1880
- ² J. W. Aylsworth, U.S. Pat. 553, 296, 1896
- ³ de Lodyguine, U.S. Pat. 575, 002 and 575, 668, 1897
- ⁴ L. Mond, U.S. Pat. 445, 230, 1881
- ⁵ K. G. Budinski, *Surface Engineering for Wear Resistance*, Prentice Hall, 1988
- ⁶ Pierson, *Chemical Vapor Deposition Coating*, American Chemical Society, Columbus, OH, 1981
- ⁷ K. K. Lee, Intl. Material Revue, **23**, pp. 19-42, 1978
- ⁸ T. Goto, C.-Y. Guo, H. Takeya and T. Hirai, J. Mater. Sci., **27**, 233, 1992
- ⁹ A. Delblanc Bayer and J.-O. Carlsson, J. De Physique IV, **1**, 641, 1991
- ¹⁰ I. Zergioti, A. Zervaki, A. Hatzia Apostolou, G. Haidemenopoulos and E. Hontzopoulos, Opt. and Quantum Electronics, **27**, 1377, 1995
- ¹¹ A. Kar and J. Mazumder, "Modeling of Laser Chemical Vapor Deposition of Thin Films"
- ¹² D. Bauerle, Applied Physics B, **46**, pp. 261-270, 1988
- ¹³ M. Kombayashi and Y. Doi, Thin Solid Films, **54**, pp. 67-74, 1978
- ¹⁴ D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, 1994
- ¹⁵ R. Chowdbury, X. Chen, and J. Narayan, Applied Physics Letters, **64**(10), pp. 1236-1238, 1994
- ¹⁶ J. Cheung and J. Horwitz, *Pulsed Laser Deposition History and Laser-Target Interactions*, MRS bulletin/February, 1992
- ¹⁷ R. F. Bunshah, *Deposition Technologies: An Overview, in Deposition Technologies for Films and Coatings*. R. F Bunshah et al. (Eds.). Noyes Publications, Park Rdge, NJ, pp. 1-18, 1982
- ¹⁸ D. P. Stinton, Th. M. Besmann and R. A. Lowden, Ceramic Bulletin, **67**, pp. 350-355, 1988
- ¹⁹ D. M. Mattox, *Ion Plating Technology*, In *Deposition Technologies For Films And Coatings*. R. F. Bunshah et al. (Eds.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, pp. 244-287, 1982
- ²⁰ R. F. Bunshah and D. M. Mattox, Physics Today, pp. 50-55, 1980
- ²¹ J. A. Thornton, Annual Revue Material Science, **7**, pp. 239-260, 1977

- ²² W. A. Bryant, *J. Material Science*, **12**, pp. 1285-1306, 1977
- ²³ W. Krauter, D. Bauerle and F. Fimberger, *Applied Physics A*, **31**, pp. 13-18, 1983
- ²⁴ T. Szorenyi, K. Piglmayer, G. Q. Zhang and D. Bauerle, *Surface Science*, **202**, pp. 442-456, 1988
- ²⁵ R. Kullmer, P. Kargl and D. Bauerle, *Thin Solid Films*, **218**, pp. 122-136, 1992
- ²⁶ H. Holleck, *J. Vac. Sci. Techn. A*, **4**, pp. 2661-2669, 1986
- ²⁷ T. Takahashi, K. Sugiyama and K. Tornita. *Ibid.*, **114**, 1230, 1967
- ²⁸ M. L. Pearce and R. W. Marek. *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 84, 1968
- ²⁹ W. M Feist, S. R. Steele and D. W. Ready, *Phys. Thin Films*, **5**, 237, 1969
- ³⁰ J. N. Lindstrom and S. Amberg, in *Proceedings of the Fourth International Conference on Chemical Vapor Deposition*, G. F. Wakefield and J. M. Blocher, Editors, p. 115, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, New York, 1973
- ³¹ M. Lee and M. H. Richman, *J. Electrochemical Soc.*, **120**, 993, 1973
- ³² K. G. Stjernberg, H. Gass and H. E. Hintermann, *Thin Solid Films*, **40**, 81, 1977
- ³³ L. Aggour, E. Fitzer and J. Schlichting, in *Proceedings of the Fifth International Conference on CVD*, edited by J. M. Blocher. Jr. G. E. Vuillard, and G. Wahl, Electrochemical Society, Pennington, PA, 142, 1981
- ³⁴ L. A. Ryabova, *Current Topics in Materials Science*, Editor E. Kaldis, **7**, 587, North-Holland, Amsterdam. 1981
- ³⁵ S. D. Allen, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6501, 1981
- ³⁶ S. M Ojha, *Phys. Thin Films*, **12**, 237, 1982
- ³⁷ J. Y. Rossignol, F. Langlais and R. Naslain, in *Proceedings of the Ninth International Conference on CVD*, edited by M. Robinson, C. H. J. van den Brekel, G. W. Cullen, J. M. Blocher, Jr and P. Rai-Choudhury, Electrochemical Society, Pennington, PA, 596, 1984
- ³⁸ D. G. Kim, J. S. Yoo and J. S. Chun, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 219, 1986
- ³⁹ F. Teyssandier, C. Bernard and M. Ducarrior, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology*, **135**, 225, 1988
- ⁴⁰ M. Klein and B. M. Gallois, *Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals and Ceramics*, edited by T. M. Besmann and B. M. Gallois, Symposium Proceedings, **168**, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 93, 1989
- ⁴¹ T. Goto, C.-Y. Guo, H. Takeya and T. Hirai, *J. Mater. Sci.* **27**, 233, 1992
- ⁴² S. Eroglu and B. Gallois, *Journal of materials Science*, **30**, 1754, 1995

- ⁴³ Yu. Konyashin, *Thin Solid Films*, **278**, 37, 1996
- ⁴⁴ Slifirski and F. Teyssandier, *Surface and Coatings Technology*, **80**, 255, 1996
- ⁴⁵ Y. Chen, J. Pan and X. Huang, *Journal of Crystal Growth*, **172**, 171, 1997
- ⁴⁶ Y. Yuan and J. Pan, *Journal of Materials Science*, **33**, 5773, 1998
- ⁴⁷ Y. Yuan and J. Pan, *Journal of Crystal Growth*, **193**, 585, 1998
- ⁴⁸ T.-T. Lin, J.-F. Chang and M.-H. Hon, *Ceramics International*, **24**, 265, 1998
- ⁴⁹ Mazumder and S.D. Allen, *Proc. Soc. of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, **198**, 73-80, 1979
- ⁵⁰ S.D. Allen, *J. Appl. Phys.*, **52** (11), 6501-6505, 1981
- ⁵¹ Umezada, K. Kikuchi and K. Shikata, *J. Mech. Eng. Lab*, **45** (6), pp. 257-264, 1991
- ⁵² I. Zergioti, A. Hatziapostolou, E. Hontzopoulos, A. Zervaki, and G. N. Haidemenopoulos, *Thin Solid Films*, **271**, pp. 96-100, 1995
- ⁵³ I. Zergioti, A. Zervaki, A. Hatziapostolou, G. N. Haidemenopoulos, and E. Hontzopoulos, *Optical and Quantum Electronics*, **27**, pp. 1377, 1995
- ⁵⁴ X. L. Cao, C. Z. Feng, Y. Liang, L. W. Hou, C. B. Zhang, Q. Y. Wang, and L. Li, *Thin Solid Films*, **257**, 7, 1995
- ⁵⁵ L. F. Parames and O. Conde, *Journal de physique IV*, **3**, pp. 217-224, 1993
- ⁵⁶ V. Hopfe, A. Tehel, A. Baier, and Scharsig, *Applied Surface Science*, **54**, pp. 78-83, 1992
- ⁵⁷ H. Westeberg, M. Boman and J. O. Carlsson, *Thin Solid Films*, **218**, no.1-2, pp. 8-14, 1992
- ⁵⁸ W. W. Duley, *CO₂ lasers – Effects and Applications*, Academic, London, 1976
- ⁵⁹ W. W. Duley, *Laser Processing and Analysis of Materials*, Plenum, New York, 1983
- ⁶⁰ W. M. Steen, *Laser Material Processing*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1991
- ⁶¹ P. Hunt and E. Sirtl, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1741, 1972
- ⁶² L. P. Hunt and E. Sirtl, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 906, 1973
- ⁶³ E. Sirtl, L. P. Hunt and D. H. Sawyer, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 919, 1974
- ⁶⁴ C. S. Herrick and R. A. Sanchez-Martinez, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 455, 1984
- ⁶⁵ K. D. Allen and H. H. Sawin, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 421, 1986
- ⁶⁶ D. W. Woodruff and R. A. Sanchez-Martinez, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 706, 1985
- ⁶⁷ J. L. Gentner, C. Bernard and R. Cadoret, *J. Cryst. Growth*, **56**, 332, 1982
- ⁶⁸ Y. Pauleau, A. Bouteville, J. J. Hantzpergue, J. C. Remy, and A. Cachard, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1532, 1980

- ⁶⁹ K. E. Spear and M. S. Wang, *Solid State Technol.*, **23** (7), 63, 1980
- ⁷⁰ R. Colmet, R. Naslain, P. Hagenmuller, and C. Bernard, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1367, 1982
- ⁷¹ G. N. Advani, A. G. Jordan, C. H. P. Lupis, and R. L. Longini, *Thin Solid Films*, **62**, 361, 1979
- ⁷² T. M. Besmann and K. E. Spear, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 786, 1977
- ⁷³ E. Randich and T. M. Gerlach, *Thin Solid Films*, **75**, 271, 1981
- ⁷⁴ L. Vandenbulcke, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1584, 1981
- ⁷⁵ M. Ducarroi and C. Bernard, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 136, 1976
- ⁷⁶ M. Ducarroi, P. Salles and C. Bernard, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 704, 1985
- ⁷⁷ R. Madar, F. Weiss, R. Fruchart, and C. Bernard, *J. Cryst. Growth*, **45**, 37, 1978
- ⁷⁸ Derre, F. Teyssandier and M. Ducarroi, *Sequoia*, , 125, 1991
- ⁷⁹ Derre, M. Ducarroi and F. Teyssandier, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 853, 1989
- ⁸⁰ F. Teyssandier, C. Bernard and M. Ducarroi, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 225, 1988
- ⁸¹ S. Eroglu and B. Gallois, *J. Materials Science*, **30**, 1754, 1995
- ⁸² J. C. Oliveira and O. Conde, *Thin Solid Films*, **307**, 29, 1997
- ⁸³ J. Silvestre and O. Conde, *Surface and Coatings Technology*, **100-101**, 153, 1998
- ⁸⁴ L. F. Parames and O. Conde, *Applied Surface Science*, **109-110**, 554, 1997
- ⁸⁵ H. Rouch, M. Pons, A. Benezech, C. Bernard, and R. Madar, *Thin Solid Films*, **281-282**, 64, 1997
- ⁸⁶ M. Muller, B. Liautard and J. C. Tedenac, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 129, 1991
- ⁸⁷ M. Hwang and D. Y. Yoon, *J. Crystal Growth*, **143**, 103, 1994
- ⁸⁸ E. Fredriksson and J.-O. Carlsson, *Thin Solid Films*, **263**, 28, 1995
- ⁸⁹ J. Slifirski and F. Teyssandier, *Surface & Coatings Technology*, **80**, 255, 1996
- ⁹⁰ L. A. Ryaboa, in *Current Topics in Materials Science*, edited by E. Kaldis, (North-Holland, Amsterdam, 1981), **7**, 587.
- ⁹¹ Yu. Konyashin, *Thin Solid Films*, **278**, 37, 1996
- ⁹² E. A. Hauptfear and L. D. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (6), 1793, 1993
- ⁹³ I., Zergioti, A. Zervaki, A. Hatzia Apostolou, G. Haidemenopoulos, and E. Hontzopoulos, *Opt. and Quantum Electronics*, **27**, 1377, 1995
- ⁹⁴ H. Westberg, M. Boman and J. O. Carlsson, *Thin Solid Films*, **218**, 8, 1992
- ⁹⁵ Y. Chen, J. Pan, and X. Huang, *Journal of Crystal Growth*, **172**, 171, 1997
- ⁹⁶ Sundman, B. Jansson, and J. O. Anderson, *CALPHAD* **9**, 153, 1985
- ⁹⁷ Thermo-Calc, *User's Guide*, 1995

- ⁹⁸ H. L. Lukas, H. J. Seifert, F. Aldiger, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computer Calculation of Phase Diagrams and Thermodynamic Functions*, (3rd Workshop: "Thermodynamic Calculation", 1994, MPI fur Metallforschung, Stuttgart)
- ⁹⁹ Π. Κουγιανός, *Θερμοδυναμική Ανάλυση του Σχηματισμού του TiC με τη Μέθοδο Εναπόθεσης Ατμών με Laser (LCVD)*, Διπλωματική εργασία, Βόλος, 1998
- ¹⁰⁰ K. J. Laidler, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 753, 1981
- ¹⁰¹ T. Szorenyi, K. Piglmayer, C. Q. Zhang, and D. Bauerle, *Surf. Sci.* **202**, 442, 1988
- ¹⁰² D. Bauerle, B. Luk'yanchuk and K. Piglmayer, *Appl. Phys. A* **50**, 385, 1990
- ¹⁰³ W. G. Houf, J. F. Grear and W. G. Breiland, *Mat. Sci. Eng. B* **17**, 163, 1993
- ¹⁰⁴ Duverneuil and J.-P. Couderc, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 225, 1992
- ¹⁰⁵ S. Patnaik and R. A. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 697, 1988
- ¹⁰⁶ Y. K. Chae et al., *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1780, 1999
- ¹⁰⁷ M. Kooij, *Z. Phys. Chem.*, **12**, 155, 1893
- ¹⁰⁸ N. Nakanishi, S. Mori and E. Kato, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 322, 1990
- ¹⁰⁹ J. P. Dekker, P. J. van der Put, H. J. Veringa, and J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 787, 1994
- ¹¹⁰ L. Imhoff, A. Bouteville and J. C. Remy, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1672, 1998
- ¹¹¹ C. Skouby and K. F. Jensen, *J. Appl. Phys.* **63**, 198, 1988
- ¹¹² K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, (Harper & Row, New York, 1987)
- ¹¹³ D. B. Spalding, in *13th International Symposium of Combustion*, 649, 1971
- ¹¹⁴ D. B. Spalding, *Turbulent Flames and Combustion*, 1657, 1976
- ¹¹⁵ D. B. Spalding, *Combustion and Mass Transfer*, (Pergamon Press, 1979).
- ¹¹⁶ B. F. Magnussen and B. H. Hjertager, in *16th International Symposium on Combustion*, 719, 1976
- ¹¹⁷ D. Gosman, F. C. Lockwood and A. P. Salooja, in *17th International Symposium on Combustion*, 747, 1978
- ¹¹⁸ H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107, 1935
- ¹¹⁹ M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday So.*, **31**, 875, 1935
- ¹²⁰ V. Gold, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 1723, 1979
- ¹²¹ K. J. Laidler, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 753, 1981
- ¹²² M. H. Back and K. J. Laidler (Eds), *Selected Readings in Chemical Kinetics*, Pergamon, Oxford, 1967
- ¹²³ Cline, H.E. and T. R. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **48**, p. 3895, 1977
- ¹²⁴ Cline, H.E., *J. Appl. Phys.*, **54**, p. 2683, 1983

- ¹²⁵M. Lax , J. Appl. Phys., **48**, p. 3919, 1977
- ¹²⁶M. Lax , J. Appl. Phys., **33**, p. 786, 1978
- ¹²⁷M. Lax , in *Proceedings of Laser-Solid Interactions and Laser Processing-1978*, edited by S. D. Ferris, H. J. Leamy and J. M. Poate (American Institute of Physics, New York,), pp. 149-154, 1979
- ¹²⁸L. D. Hess, R. A. Forber, S. A. Kokorowsky, and G. L. Olson, in *Proceedings of the society of Photo-Optical Engineers*, edited by J. F. Ready (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Washington, DC), **198**, pp. 31-34, 1980
- ¹²⁹A. E Bell, RCA Rev., **40**, p. 295, 1979
- ¹³⁰Y. I. Nissim, A. Leitola, R. B. Gold, and J. F. Gibbons, J. Appl. Phys., **51**, p. 274, 1980
- ¹³¹S. A. Kokorowsky, G. L. Olson and L. D. Hess, in *Proceedings of Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Materials Processing*, edited by J. F. Gibbons, L. D. Hess, and T. W. Sigmon (Elsevier-North-Holland, New York), pp. 139-146, 1985
- ¹³²J. E. Moody and R. H. Hendel, J. Appl. Phys., **53**, p. 4364, 1982
- ¹³³M. L. Burgener and R. E. Reedy J. Appl. Phys., **33**, p. 4357, 1982
- ¹³⁴I. D. Calder and R. Sue, J. Appl. Phys., **53**, p. 7545, 1982
- ¹³⁵M. Yamada, K. Nambu, Y. Itoh, and K. Yamamoto, J. Appl. Phys., **59**, p. 1350, 1986
- ¹³⁶R. Kant, J. Appl. Mech., **55**, p. 33, 1988
- ¹³⁷K. Imen, J. Y. Lin and S. D. Allen, J. Appl. Phys., **66**, p. 488, 1989
- ¹³⁸D. C. Skouby and K. F. Jensen, J. Appl. Phys., **63**, p. 198, 1988
- ¹³⁹T. T. Rantala and J. Levoska, J. Appl. Phys., **65**, p. 4475, 1989
- ¹⁴⁰C. Garrido, B. Leon and M. Perez-Amor, J. Appl. Phys., **69**, p. 1133, 1991
- ¹⁴¹W. Krauter, D. Bauerle and F. Fimberger, Appl. Phys. A **31**, 13, 1983
- ¹⁴²D. Bauerle, *Chemical Processing with Lasers*, Springer Ser. in Mater. Sci. **1**, (Springer-Verlag, Berlin, 1986)
- ¹⁴³T. Szorenyi, K. Piglmayer, C. Q. Zhang, and D. Bauerle, Surf. Sci. **202**, 442, 1988
- ¹⁴⁴D. Bauerle, Appl. Phys. B **46**, 261, 1988
- ¹⁴⁵K. Piglmayer and D. Bauerle, Appl. Phys. B **48**, 453, 1989
- ¹⁴⁶D. Bauerle, B. Luk'yanchuk and K. Piglmayer, Appl. Phys. A **50**, 385, 1990
- ¹⁴⁷N. Kirinchenko, K. Piglmayer and D. Bauerle, Appl. Phys. A **51**, 498, 1990
- ¹⁴⁸N. Kirinchenko and D. Bauerle, Thin Solid Films, **218**, 1, 1992

- ¹⁴⁹Kullmer, P. Kargl and D. Bauerle, *Thin Solid Films*, **218**, 122, 1992
- ¹⁵⁰N. Arnold, R. Kullmer and D. Bauerle, *Microelectron. Eng.*, **20**, 31, 1993
- ¹⁵¹N. Arnold and D. Bauerle, *Microelectron. Eng.*, **20**, 43, 1993
- ¹⁵²A. Kar and J. Mazumder, *J. Appl. Phys.*, **65**, 2923, 1989
- ¹⁵³A. Kar, M. N. Azer and J. Mazumder, *J. Appl. Phys.*, **69**, 757, 1991
- ¹⁵⁴O. Conde, A. Kar and J. Mazumder, *J. Appl. Phys.*, **72**, 130, 1992
- ¹⁵⁵A. Kar and J. Mazumder, *Mater. Sci. Eng.*, **B41**, 368, 1996
- ¹⁵⁶A. Kar and J. Mazumder, *J. Appl. Phys.*, **65**, 2923, 1989
- ¹⁵⁷P. Schvan and R. E. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **57**, 4738, 1985
- ¹⁵⁸D. Allen, J. A. Goldstone, J. P. Stone, and R. Y. Jan, *J. Appl. Phys.*, **59**, 1653, 1986
- ¹⁵⁹M. K. El-Adawi and E. F. Elshehawey, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2250, 1986
- ¹⁶⁰P. Grigoropoulos and R. H. Buckholz, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2304, 1986
- ¹⁶¹Y. F. Lu, *J. Appl. Phys.*, **71**, 3701, 1992
- ¹⁶²Y. F. Lu and Y. Aoyagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3759, 1995
- ¹⁶³D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry 2nd Edition*, (Springer-Verlag, Berlin and New York, 1996), p. 103
- ¹⁶⁴I. P. Herman, R. A. Hyde, B. M. McWilliams, A. H. Weisberg, and L. L. Wood, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **17**, 9, 1983
- ¹⁶⁵E. Kotechi and I. P. Herman, *J. Appl. Phys.*, **64**, 4920, 1988
- ¹⁶⁶Patnaik and R. A. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 697, 1988
- ¹⁶⁷S. M. Copley, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2064, 1988
- ¹⁶⁸T. Kodas and P. B. Comita, *J. Appl. Phys.*, **65**, 2513, 1989
- ¹⁶⁹Wahl and H. Esrom, *Applied Surface Science*, **46**, 96, 1990
- ¹⁷⁰W. L. Holstein, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1928, 1988
- ¹⁷¹J. S. Vrentas and C. M. Vrentas, *Chemical Eng. Sc.*, **46**, 1437, 1988
- ¹⁷²R. C. Kleijn, Th. H. van der Meer and C. J. Hoogendoorn, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3423, 1989
- ¹⁷³J. Ouazzani, K.-C. Chiu and F. Rosenberger, *Journal of Crystal Growth*, **91**, 497, 1988
- ¹⁷⁴J. Ouazzani and F. Rosenberger, *Journal of Crystal Growth*, **100**, 545, 1990
- ¹⁷⁵J. I. Ulacia, F. S. Howell, H. Korner, and Ch. Werner, *Appl. Surf. Sc.*, **38**, 370, 1989
- ¹⁷⁶D. Waard and W. L. De Koning, *J. Appl. Phys.*, **67**, 2264, 1990
- ¹⁷⁷J. L. Fitzjohn and W. L. Holstein, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 699, 1990

- ¹⁷⁸Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, *J. Eng. Sc.*, **46**, 3067, 1991
- ¹⁷⁹J. Oh, S. W. Rhee and I. S. Kang, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1714, 1992
- ¹⁸⁰Patrick and J.-P. Couderc, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 296, 1992
- ¹⁸¹Azzaro, P. Duverneuil and P.J. Couderc, *Journal of Crystal Growth*, 3827, 1992
- ¹⁸²J.-P. Couderc, *Journal de Physique IV*, **3**, 3, 1993
- ¹⁸³W. G. Houf, J. F. Gear and W. G. Breiland, *Materials Science and Techn.*, **B17**, 163, 1993
- ¹⁸⁴J. Vilijoen, *Thin Solid Films*, **236**, 281, 1993
- ¹⁸⁵H. J. Vilijoen, *AIChE Journal*, **40**, 1032, 1994
- ¹⁸⁶Teysandier and Y. B. Wang, *Surface & Coatings Techn.*, **76-77**, 303, 1995
- ¹⁸⁷N. Voudouris and G. N. Angelopoulos, *Surface & Coatings Technology*, **115**, 38, 1999
- ¹⁸⁸R. Kleijn, *Thin Solid Films*, **206**, 47, 1991
- ¹⁸⁹R. Kleijn, and C. J. Hoogendoorn, *Chemical Eng. Sc.*, **46**, 321, 1991
- ¹⁹⁰C. R. Kleijn, K. J. Kuijlaars and H.E.A. VAN DEN AKKER, *Chemical Eng. Sc.*, **51**, 2119, 1996
- ¹⁹¹C. Skouby and K. F. Jensen, *J. Appl. Phys.*, **63**, 198, 1988
- ¹⁹²D. Fotiadis, Martin Boekholt and Klavs F. Jensen, *Journal of Crystal Growth*, **100**, 577, 1990
- ¹⁹³F. Jensen, E. O. Einset and D. I. Fotiadis, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **23**, 192, 1991
- ¹⁹⁴Einset O. Erik, Jensen F. Klavs and Kleijen R. Chris, *Journal of Crystal Growth*, **132**, 483, 1993
- ¹⁹⁵Coronell G. Daniel and Jensen F. Klavs, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2545, 1994
- ¹⁹⁶N. W. Loney and C. Huang, *Thin Solid Films*, **226**, 15, 1993
- ¹⁹⁷F. Durst, L. Kadinskii, M. Peric, and M. Schafer, *Journal of Crystal Growth*, **125**, 612, 1992
- ¹⁹⁸F. Durst, L. Kadinskii and Schafer M., *Journal of Crystal Growth*, **146**, 202, 1995
- ¹⁹⁹H. J. Zeiger and D. J. Ehrlich, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**, 466, 1989
- ²⁰⁰H. J. Ehrlich and J. Y. Tsao, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**, 969, 1983
- ²⁰¹K. Imen, J. Y. Lin and S. D. Allen, *J. Appl. Phys.*, **66**, 488, 1989
- ²⁰²S. D. Allen, J. A. Goldstone, J. P. Stone, and R. Y. Jan, *J. Appl. Phys.*, **59**, 1653, 1986
- ²⁰³W. Krauter, D. Bauerle and F. Fimberger, *Appl. Phys.*, **A31**, 13, 1983

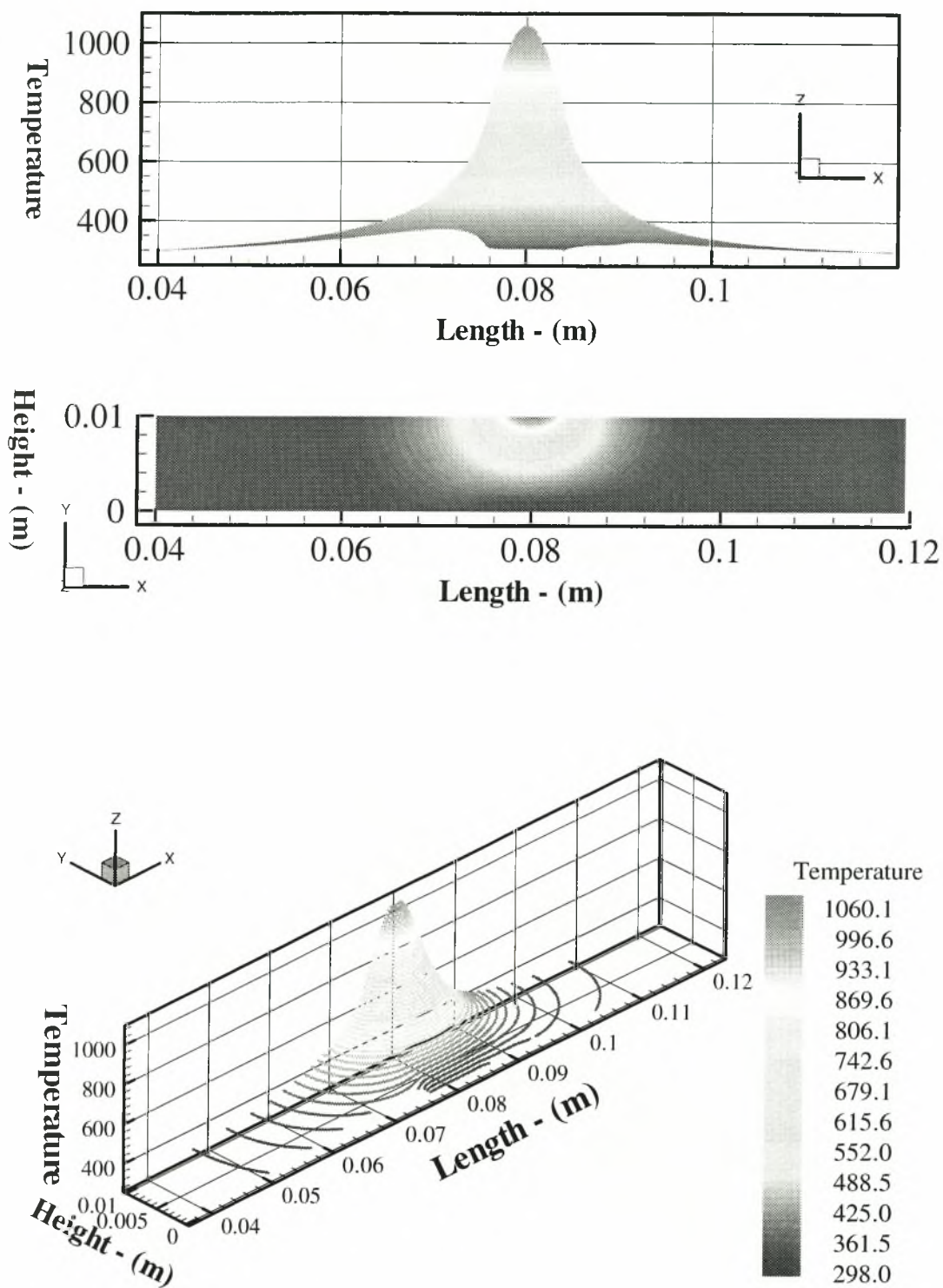
- ²⁰⁴D. Bauerle, *Chemical Processing with Lasers*, Springer Ser. in Mater. Sci., **1**, Springer, Berlin, 1986
- ²⁰⁵T. Szorenyi, K. Piglmayer, C. Q. Zhang, and D. Bauerle, *Surf. Sci.*, **202**, 442, 1988
- ²⁰⁶D. Bauerle *Appl. Phys.*, Vol. **B46**, 261, 1988
- ²⁰⁷K. Piglmayer, D. Bauerle, *Appl. Phys.*, **B48**, 453, 1989
- ²⁰⁸D. Bauerle, B. Lukyanchuk and K. Piglmayer, *Appl. Phys.*, **A50**, 385, 1990
- ²⁰⁹N. Kirinchenko, K. Piglmayer and D. Bauerle, *Appl. Phys.*, **A51**, 498, 1990
- ²¹⁰N. Kirinchenko and D. Bauerle, *Thin Solid Films*, **218**, 1, 1992
- ²¹¹R. Kullmer, P. Kargl and D. Bauerle, *Thin Solid Films*, **128**, 122, 1992
- ²¹²N. Arnold, R. Kullmer and D. Bauerle, *Microelectron. Eng.*, **20**, 31, 1993
- ²¹³Arnold, N. and D. Bauerle, *Microelectron. Eng.*, **20**, 43, 1993
- ²¹⁴A. Kar and J. Mazumder, *J. Appl. Phys.*, **65**, 2923, 1989
- ²¹⁵A. Kar, M.N. Azer and J. Mazumder, *J. Appl. Phys.*, **69**, 757, 1991
- ²¹⁶O. Conde, A. Kar and J. Mazumder, *J. Appl. Phys.*, **72**, 130, 1992
- ²¹⁷A. Kar and J. Mazumder, *Materials Science & Engineering B*, **41**, 368, 1996
- ²¹⁸R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons NY 1960
- ²¹⁹D. B. Spalding, *Idealizations of Radiation*, in *Mathematical Modeling of Fluid Mechanics, Heat Transfer and Chemical Reaction Processes*, Lecture 9, HTS/80/1, Imperial College, Mech. Eng. Dept., London, 1980
- ²²⁰A.D. Gosman and F. C. Lockwood, *Incorporation of a Flux Model for Radiation into a Finite-Difference Procedure for Furnace Calculations*, 14th Symp. Combustion, 661, 1973
- ²²¹A.D. Gosman and F. C. Lockwood, *Predictions of the Influence of Turbulent Fluctuations on Flow and Heat Transfer in Furnaces*, Mech. Eng. Dept., Report HTS/80/1, Imperial College, London, 1980
- ²²²E. E. Khalil, *Modeling of Furnaces and Combustors*, Abacus Press, 1982
- ²²³N. Hoffmann and N. C. Markatos, *Thermal Radiation on Fires in Enclosures*, *Appl. Math. Modeling*, **12**, 129, 1988
- ²²⁴S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer*, Dover Publications, 1960
- ²²⁵A. Schuster, *Astrophysical Journal*, **21**, 1, 1905
- ²²⁶H. C. Hamaker, *Radiation and Heat Conduction in Light-Scattering Materials: Part I*, Philips Research Report, **2**, 55, 1947

- ²²⁷H. C. Hamaker, *Radiation and Heat Conduction in Light-Scattering Materials: Part II*, Philips Research Report, **2**, 103, 1947
- ²²⁸S. Gordon and B. J. McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations*, (Interim Revision, NASA Lewis Research Center, 1976)
- ²²⁹M. E. Coltrin, R. J. Kee, F. M. Rupley, and E. Meeks, *Surface Chemkin III: A Fortran Package for Analyzing Heterogeneous Chemical Kinetics at Solid-Surface/Gas-Phase Interface*, (SAND96-8217, Sandia National Laboratories Report, 1996)
- ²³⁰S. Patnaik and R. A. Brown, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology* **135** (3), 697, 1988
- ²³¹S. V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Publishing Corporation, London, 1980
- ²³²D. A. Anderson, J.C. Tannehill and R.H. Pletcher, *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*, Hemisphere Publishing Corporation, London, 1984
- ²³³D. Gosman, B. E. Launder and G. J. Reece, *Heat Transfer and Fluid Flow*, (Ellis Horwood Publishers, Chichester, 1985)
- ²³⁴W. Shyy, *Computational Modeling for Fluid Flow and Interfacial Transport* Elsevier, 1994
- ²³⁵K. Versteeg and W. Malalasekera, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*, (Longman Scientific & Technical, London, 1995)
- ²³⁶C. A. J. Fletcher, *Computational Techniques for Fluid Dynamics*, Springer-Verlag, **1 & 2**, 2nd Ed., 1991
- ²³⁷A. Demirdzic, *A Finite Volume Method for Computation Fluid Flow in Complex Geometries*, PhD Thesis, Imperial College Mech. Eng. Dept., 1982
- ²³⁸S. Parameswaran, *Finite Volume Equation for Fluid Flow on Non-Orthogonal Velocity Projections*, PhD Thesis, Imperial College Mech. Eng. Dept., 1985
- ²³⁹M. Peric, *A Finite Volume Method for the Prediction of Three Dimensional Fluid Flow in Complex Geometries*, PhD Thesis, Imperial College Mech. Eng. Dept., 1985
- ²⁴⁰C. Karki, *A Calculation Procedure for Viscous Flows at all Speeds in Complex Geometries*, PhD Thesis, University of Minnesota, 1986

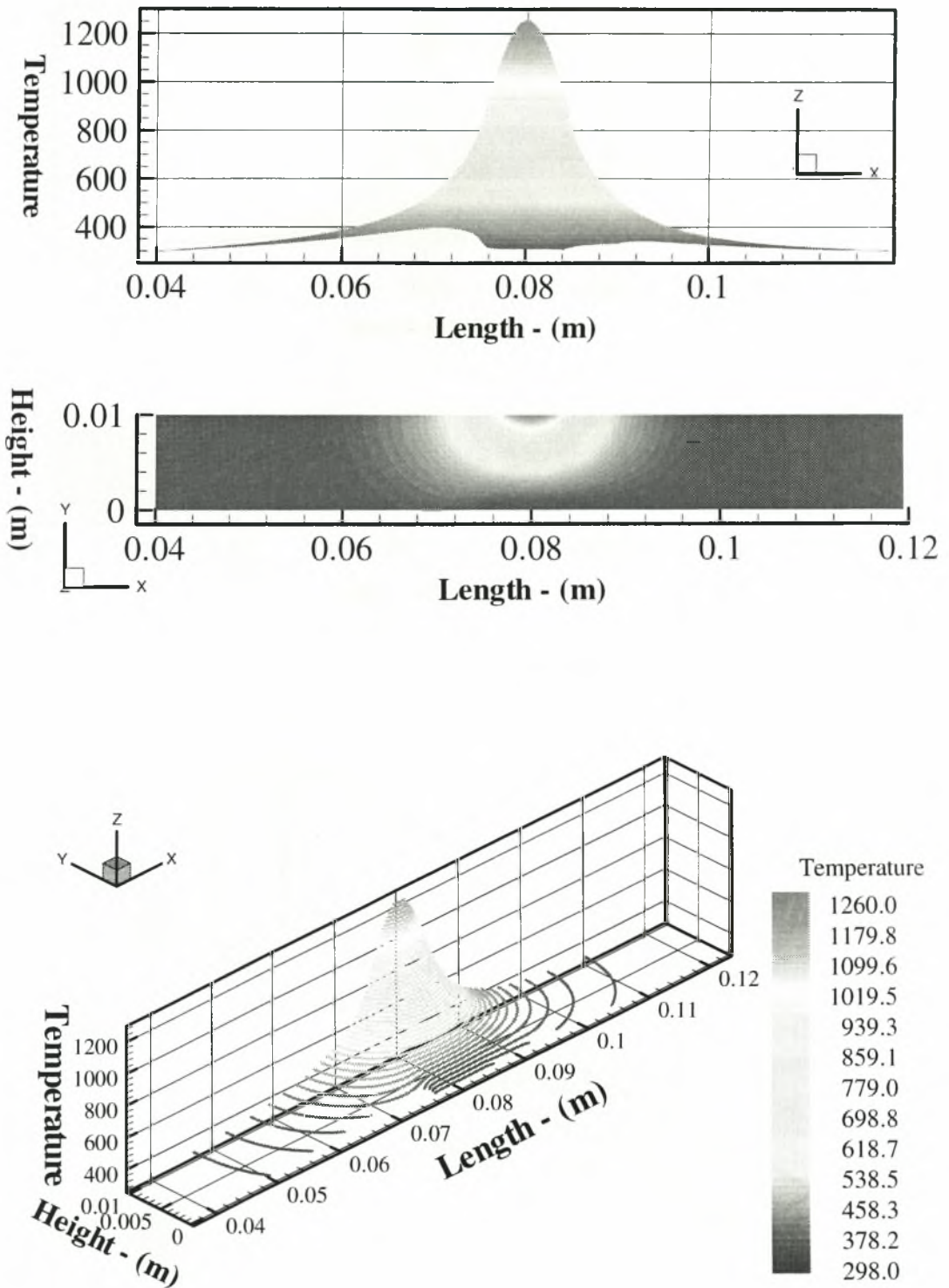
- ²⁴¹C. Richmond, *Surface Curvature and Pressure Gradient Effects on Turbulent Flow: An Assessment Based on Numerical Solution of the Reynolds Equations*, PhD Thesis, University of Iowa, 1987
- ²⁴²D. Gosman and R. I. Issa, *Post Experience Course in Computational Fluid Dynamics*, Imperial College of Sc. and Techn., 1989
- ²⁴³D. Tourlidakis, *Numerical Modeling of Viscous Turbomachinery Flows with a Pressure Correction Method*, PhD Thesis, Cranfield Institute of Technology School of Mech. Eng., 1992
- ²⁴⁴H. Ferziger and M. Peric, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, Springer-Verlag 2nd Ed., 1999
- ²⁴⁵Carnahan, H. A. Luther and J. O. Wilkes *Applied Numerical Methods*, Wiley, 1969
- ²⁴⁶P. J. Roache, *Computational Fluid Dynamics*, Hermosa Publishers, 1976
- ²⁴⁷P. Demidovich and I. A. Maron, *Computational Mathematics*, MiR Publishers, 1976
- ²⁴⁸F. Gerald and P. O. Wheatley, *Applied Numerical Analysis*, Addison-Wesley 5th ed., 1994
- ²⁴⁹E. Mullges and F. Uhlig, *Numerical Algorithms with Fortran*, Springer-Verlag, 1996
- ²⁵⁰W. J. Minkowycz, E. M. Sparrow, G. E. Schneider, and R. H. Pletcher (eds), *Handbook of Numerical Heat Transfer*, (John Wiley, New York, 1988)
- ²⁵¹S. Sebben and B. R. Baliga, *Numerical Heat Transfer, Part B*, **28**, 323, 1995
- ²⁵²P. Van Doornaat and G. D. Raithby, *Numerical Heat Transfer*, **7**, 147, 1984
- ²⁵³R. P. Brent, *Algorithms for Minimization Without Derivatives*, Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall, 1973
- ²⁵⁴S. V. Patankar and D. B. Spalding, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **15**, 1787, 1972
- ²⁵⁵B. E. Launder and D. B. Spalding, *Computer Methods in Appl. Mech and Engineering*, **3**, 1974
- ²⁵⁶C. C. Chieng and B. E. Launder, *Numerical heat Transfer*, **3**, 189, 1980
- ²⁵⁷Ι. Ζεργιώτη, *Ανάπτυξη Σκληρών Λεπτών Επικαλύψεων TiC και TiB₂ με την Μέθοδο της Φωτοαποδόμησης με Παλμικό Laser*, Διδακτορική διατριβή, Παν. Θεσσαλίας, 1997
- ²⁵⁸Ι. Zergioti, C. Fotakis and G. N. Xaidemenopoulos, *Thin Solid Films*, **303**, 39, 1997

- ²⁵⁹ Χ. Α. Κολώνης, *Πειραματική Μελέτη της Εναπόθεσης Άνθρακα και TiC με LCVD*, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, 1998
- ²⁶⁰ Χ. Α. Κολώνης, *Βελτίωση Πειραματικής Διάταξης LCVD για Εναπόθεση TiC, Θεωρητική Μελέτη και Επιλογή πειραματικών Συνθηκών*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, 2000
- ²⁶¹ C.A. Kolonis, C.S. Moraitis and G.N. Haidemenopoulos, *Experimental Investigation of TiC Deposition by LCVD*, "THE Coatings in Manufacturing Engineering" 1st International Conference Proceedings, 359, 1999
- ²⁶² Τελική Έκθεση του Ερευνητικού Προγράμματος ΕΠΕΤ II "LaserMat", Βόλος, 1998
- ²⁶³ Α.Ν. Βασιλάκος, Χ. Κολώνης, Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος, *Θερμοδυναμική Ανάλυση Σχηματισμού Λεπτής Επίστρωσης TiC με Χημική Εναπόθεση Ατμών*, 2^ο Πανελληνίο Συνεδρίο Κεραμικών Υλικών, Αθήνα, 1999
- ²⁶⁴ G. N. Koutlas and N.S. Vlachos, *Modeling of Laser Chemical Vapor Deposition*, 4th ECCOMAS Computational Fluid Dynamics Conference, Athens, 1998
- ²⁶⁵ G. N. Koutlas and N. S. Vlachos, *Numerical Modeling of Pyrolytic Laser Induced Chemical Vapour Deposition*, υπό έκδοση στο J. Appl. Phys
- ²⁶⁶ G. N. Koutlas and N. S. Vlachos, *A Numerical Study of Mass Transfer Influence on Laser Induced Chemical Vapor Deposition of TiC*, υπό κρίση στο Thin Solid Films
- ²⁶⁷ Ν. Βλάχος, Ι. Ε. Σαρρής και Δ. Κ. Φείδαρος, *Ο Κώδικας Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής DIAN3D*, Εργ. Ρευστομηχανικής, Παν. Θεσσαλίας, 1998
- ²⁶⁸ Δ. Κ. Φείδαρος, *Μαθηματική Προσομοίωση Διασποράς και Εναπόθεσης Ρύπων*, Διπλωματική εργασία, Παν. Θεσσαλίας, 1997
- ²⁶⁹ Ι. Σαρρής, *Μαθηματικά Μοντέλα Τήξης και Τρισδιάστατης Ροής Γυαλιού*, Διδακτορική διατριβή, Παν. Θεσσαλίας, 2001

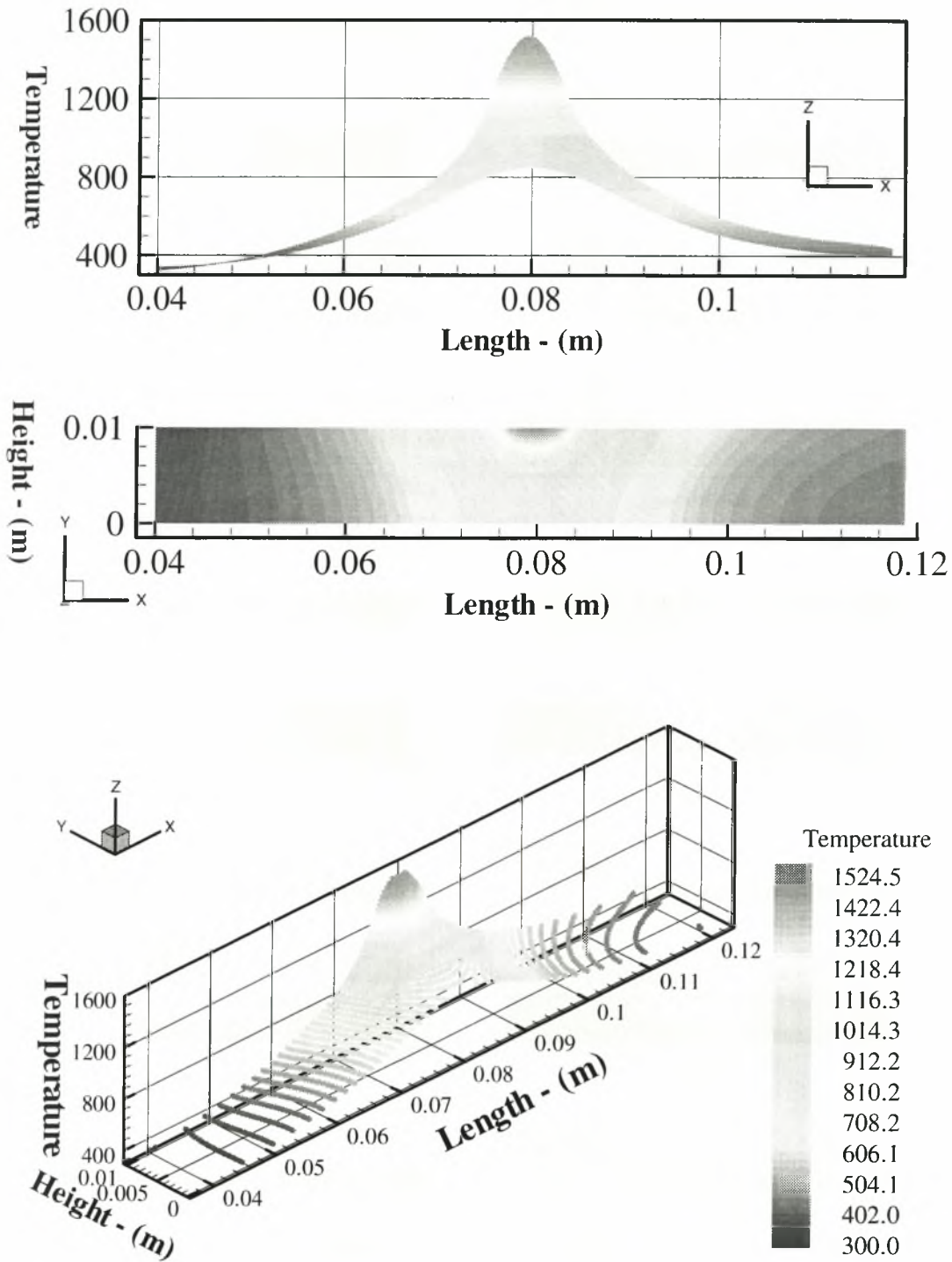
ΣΧΗΜΑΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



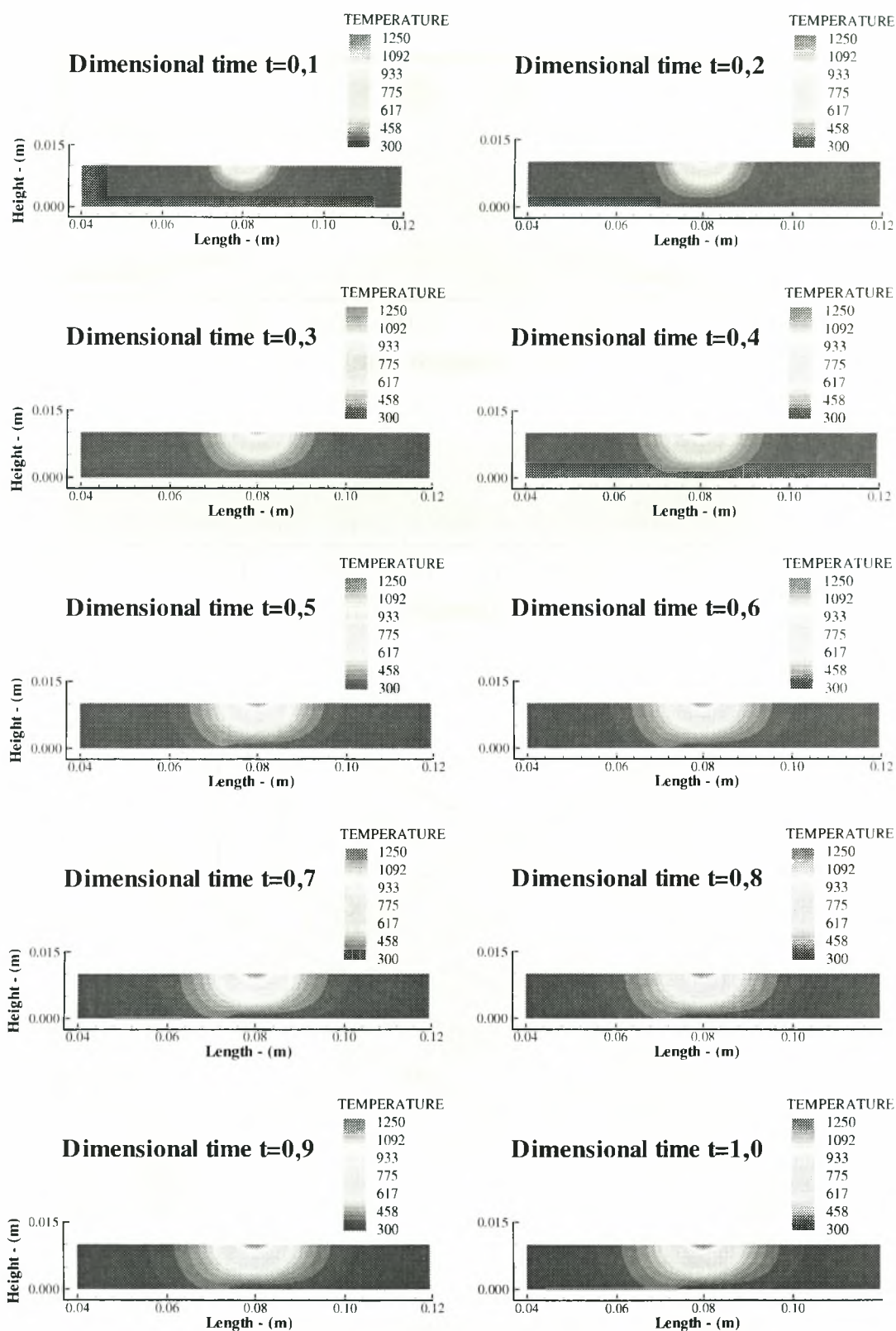
Σχήμα A-1. Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα
(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9$ m/sec, χρόνος ακτινοβολίας laser $t = 25$ sec)



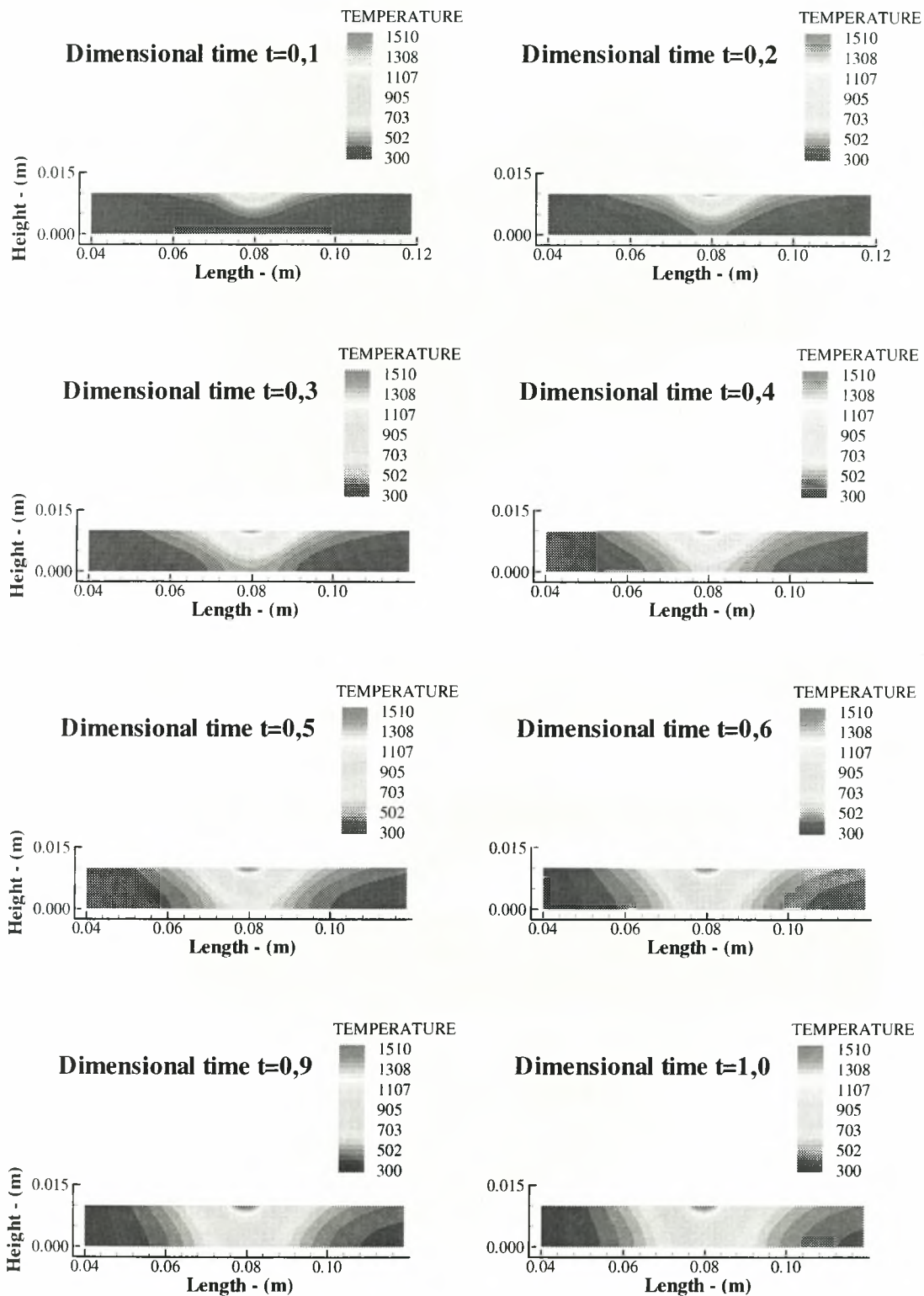
Σχήμα A-2. Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα
 (Ταχύτητα αερίων $u = 1,9 \text{ m/sec}$, χρόνος ακτινοβολίας Laser $t = 30 \text{ sec}$)



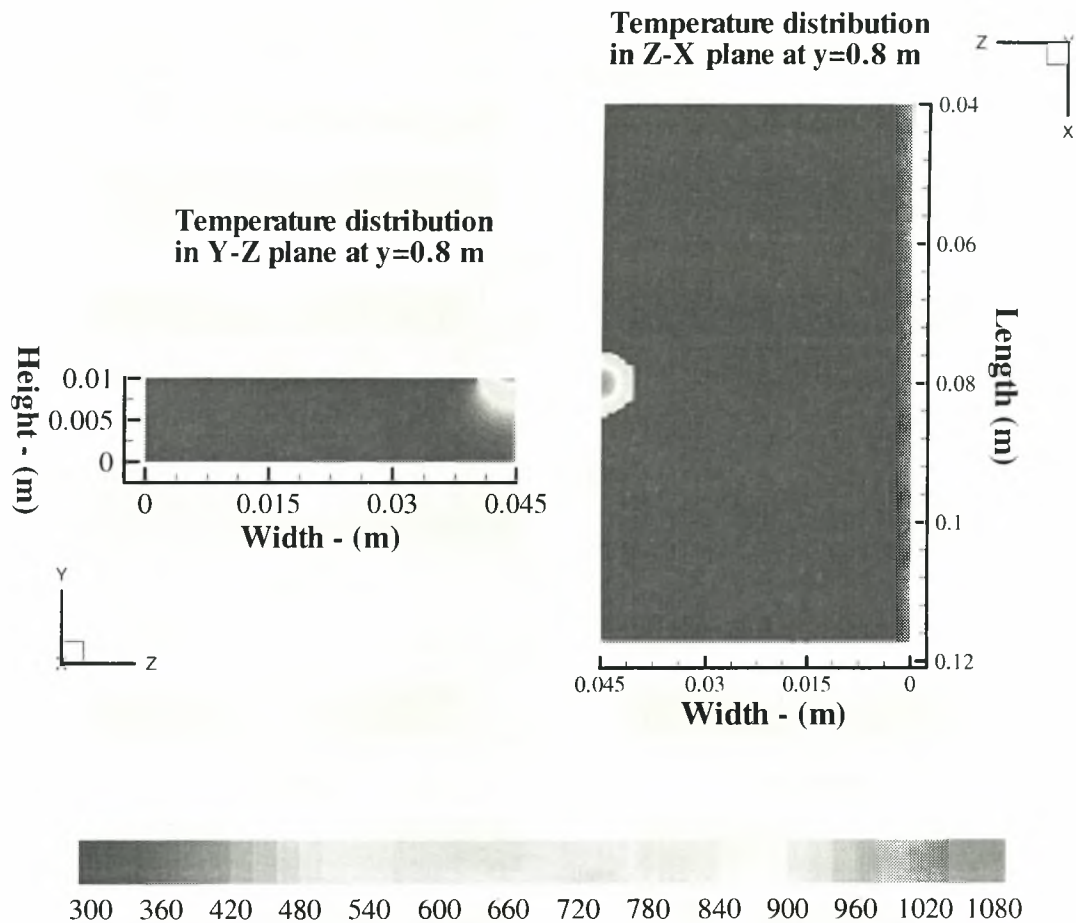
Σχήμα A-3. Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα
(Ταχύτητα αερίων $u = 5 \text{ m/sec}$, χρόνος ακτινοβολίας laser $t \approx 50 \text{ sec}$)



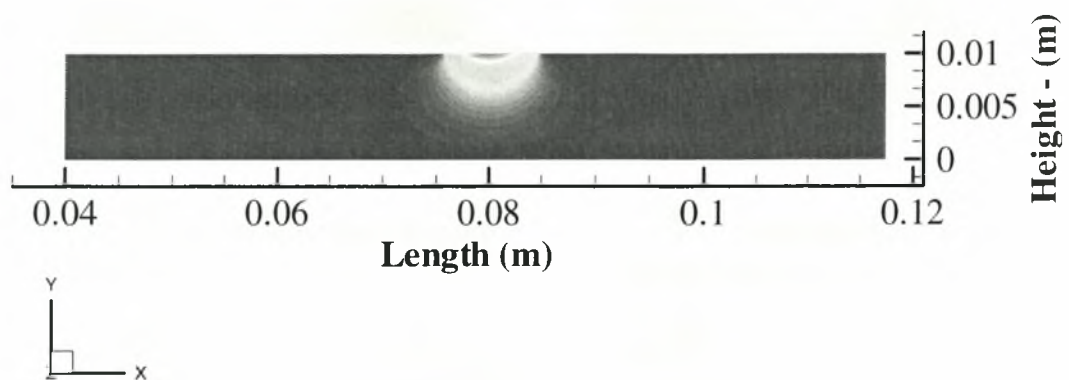
Σχήμα Α-4. Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα συνάρτηση του χρόνου
(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9$ m/sec, $t = 30$ sec)



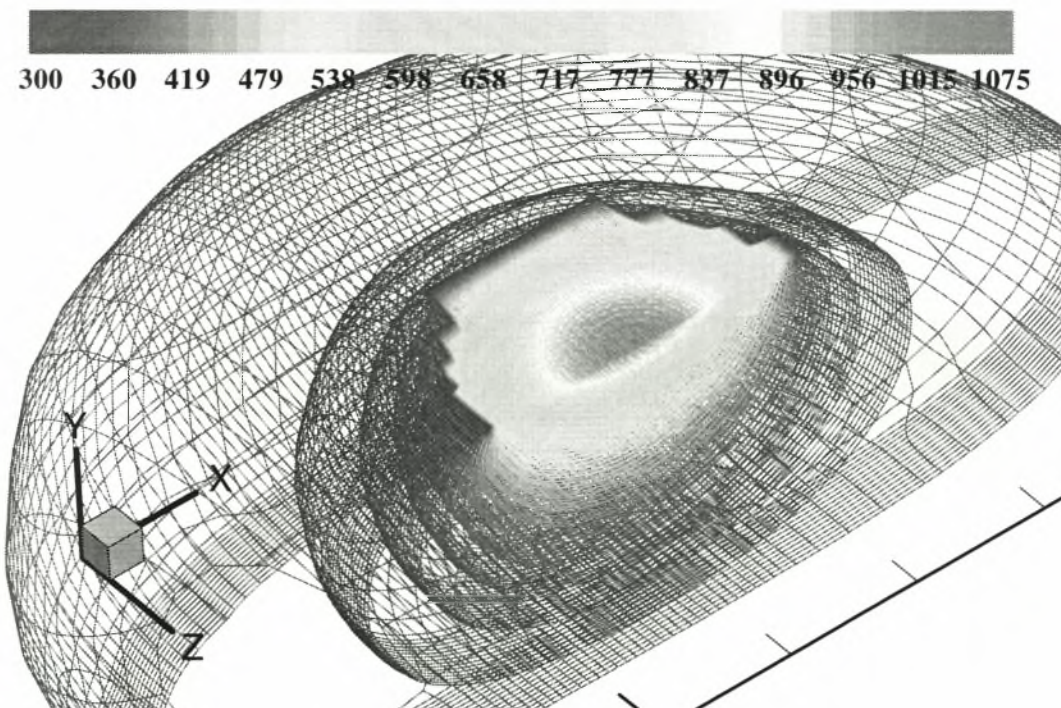
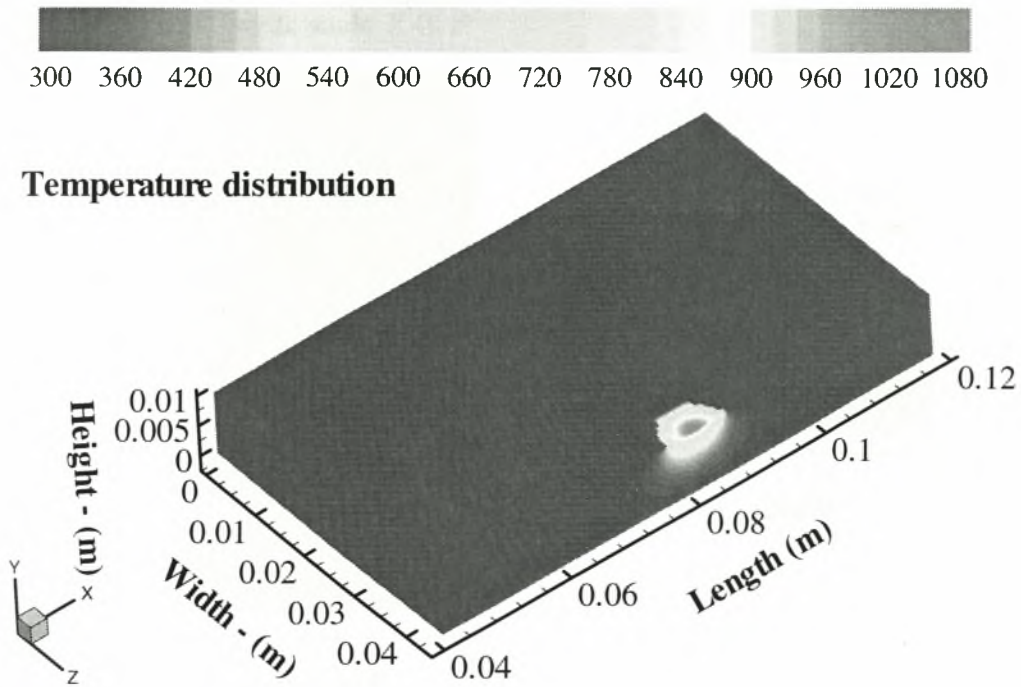
Σχήμα A-5. Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα συνάρτηση του χρόνου
(Ταχύτητα αερίων $u = 5 \text{ m/sec}$, $t = 50 \text{ sec}$)



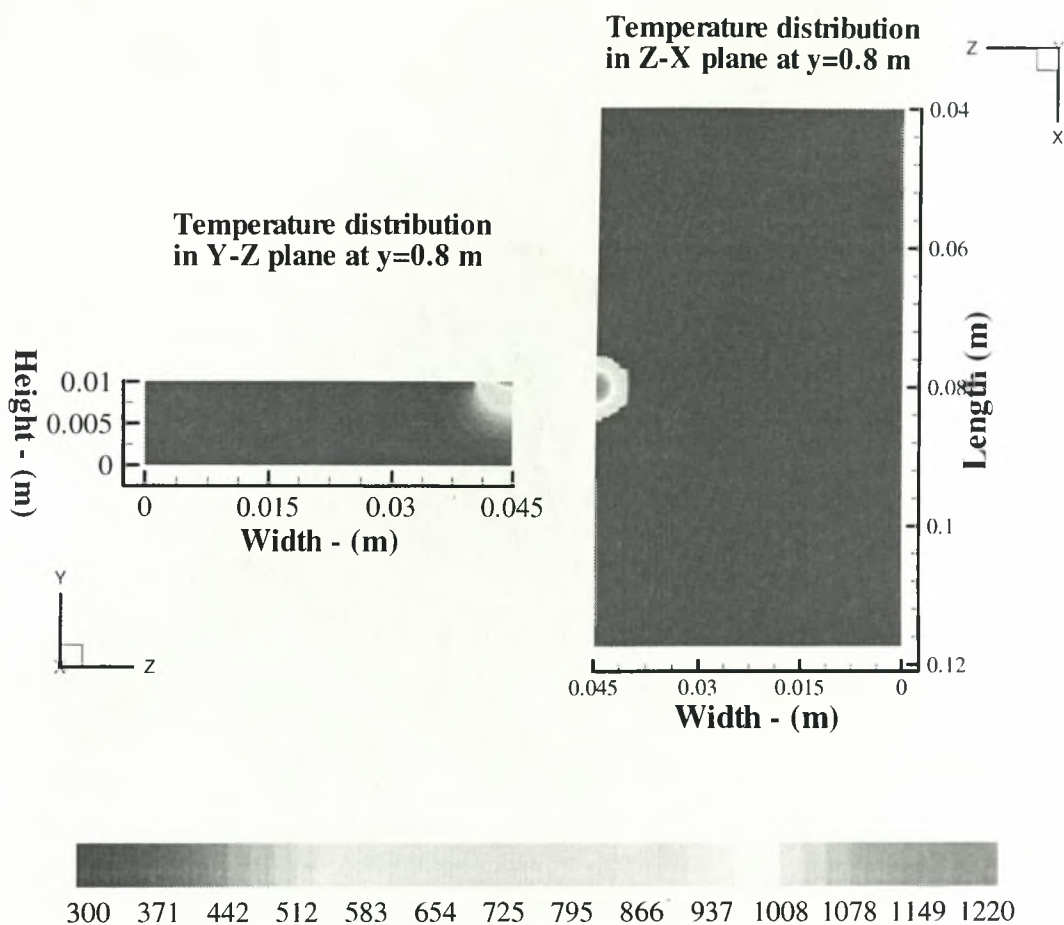
Temperature distribution in X-Y plane at $z=0$



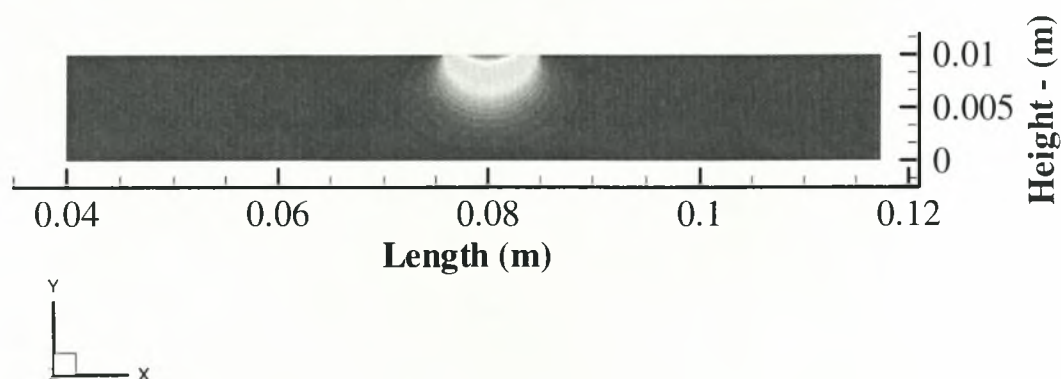
Σχήμα Α-6. Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα
(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9$ m/sec, $t=25$ sec)



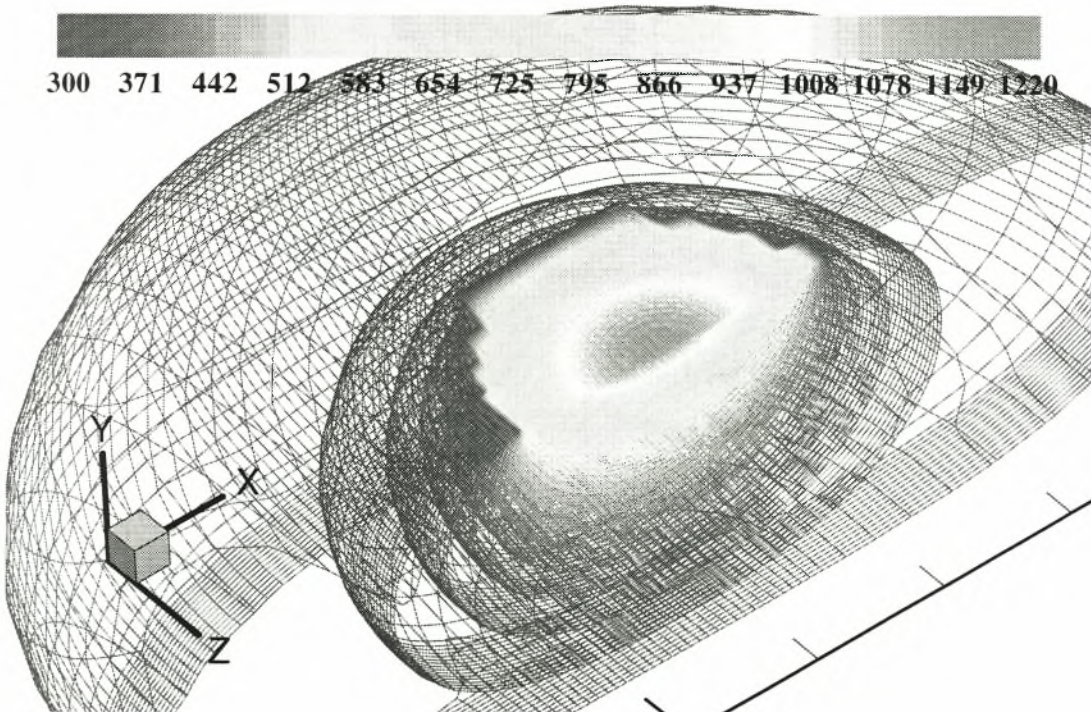
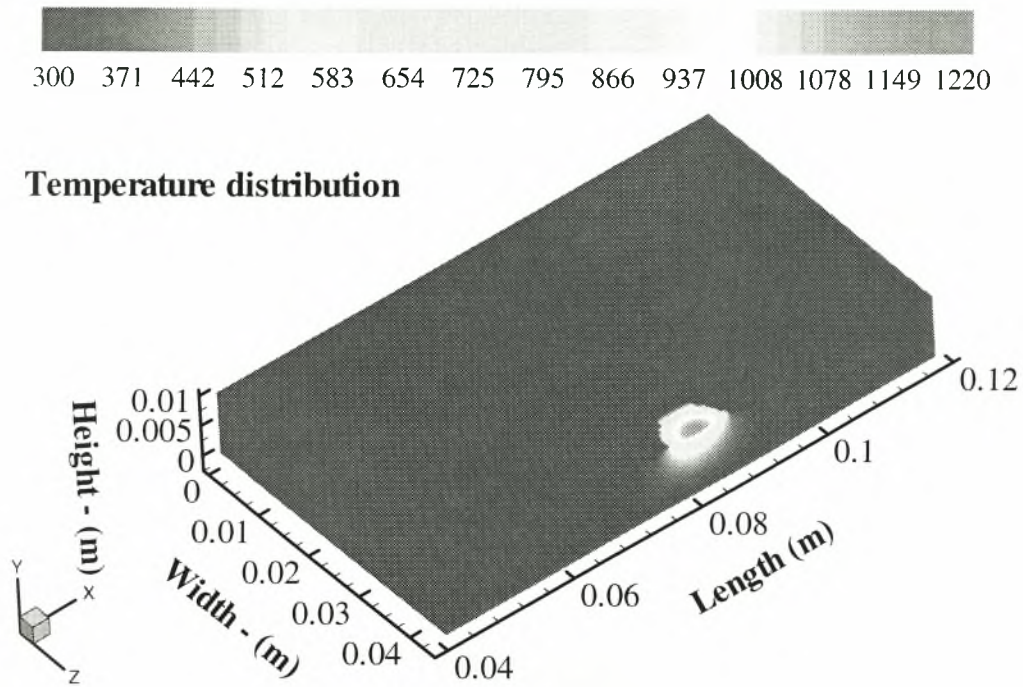
Σχήμα Α-7. Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα
(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9 \text{ m/sec}$, $t=25 \text{ sec}$)



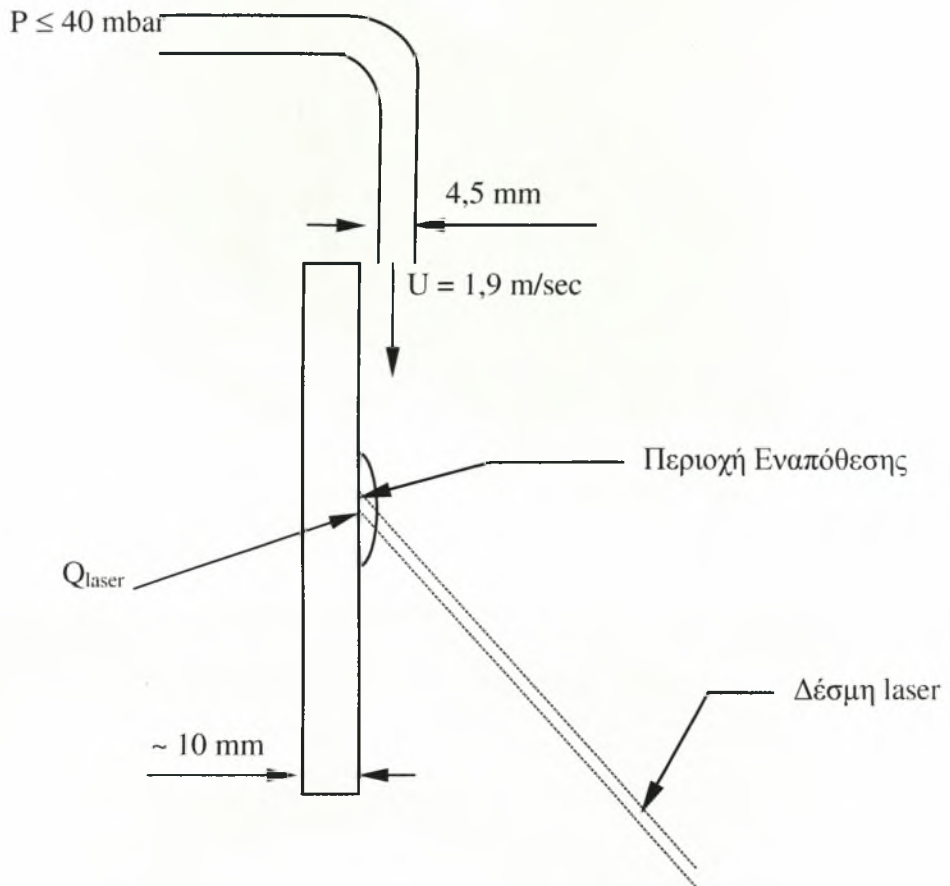
Temperature distribution in X-Y plane at $z=0$



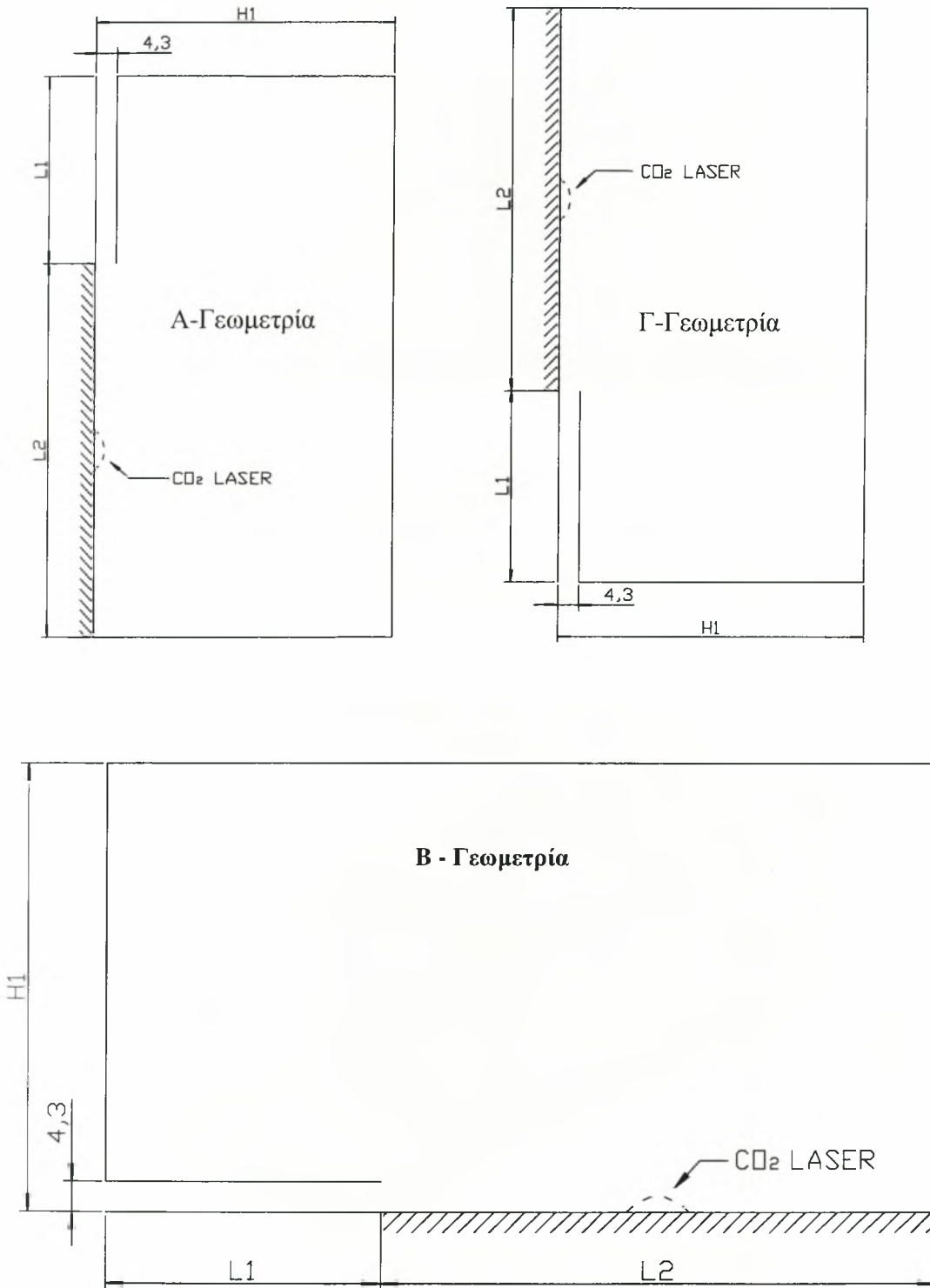
Σχήμα Α-8. Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα
(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9$ m/sec, $t = 30$ sec)



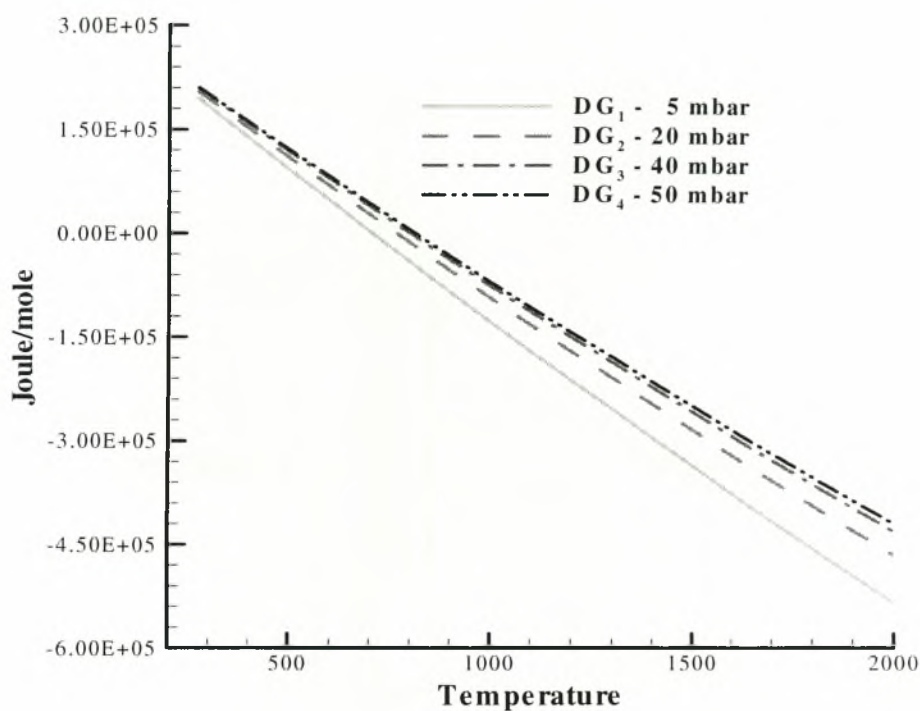
Σχήμα Α-9. Κατανομή Θερμοκρασίας στο υπόστρωμα
(Ταχύτητα αερίων $u = 1,9 \text{ m/sec}$, $t=30\text{sec}$)



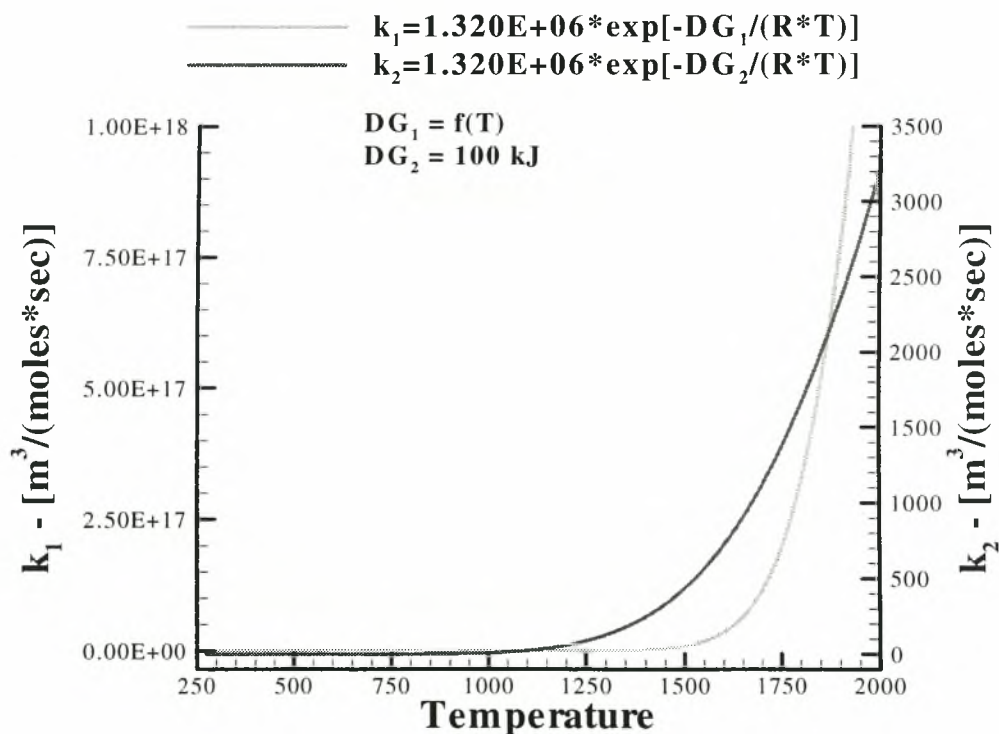
Σχήμα A-10. Σκαρίφημα της περιοχής εναπόθεσης



Σχήμα Α-11. Σκαριφήματα της γεωμετρίας που προσομοιώθηκε

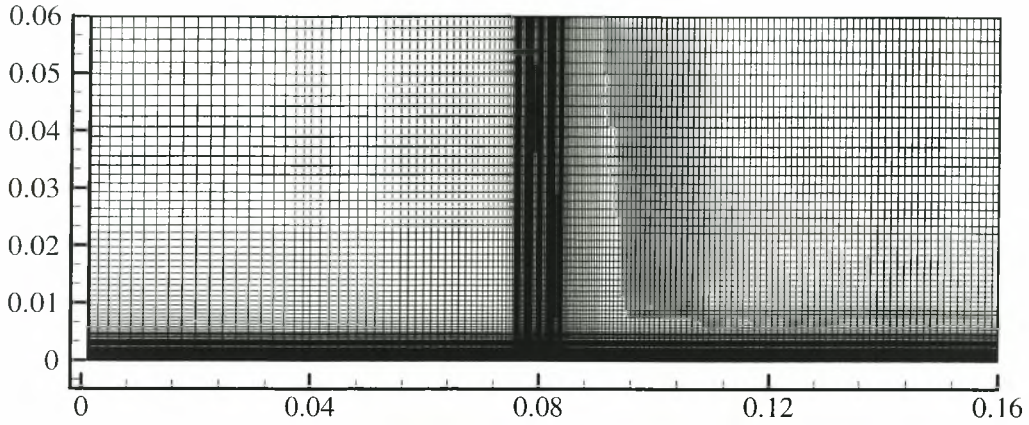


Σχήμα A-12. Ενέργεια ενεργοποίησης (Gibbs) για διάφορες πιέσεις

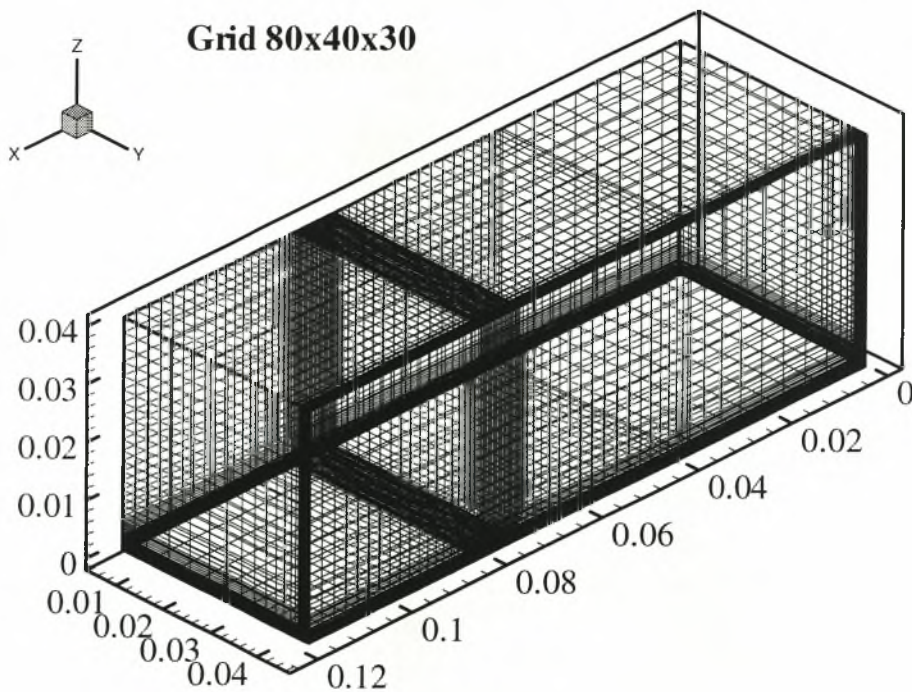


Σχήμα A-13. Σχέση Arrhenius για ενέργεια ενεργοποίησης σταθερή και μεταβλητή με την θερμοκρασία

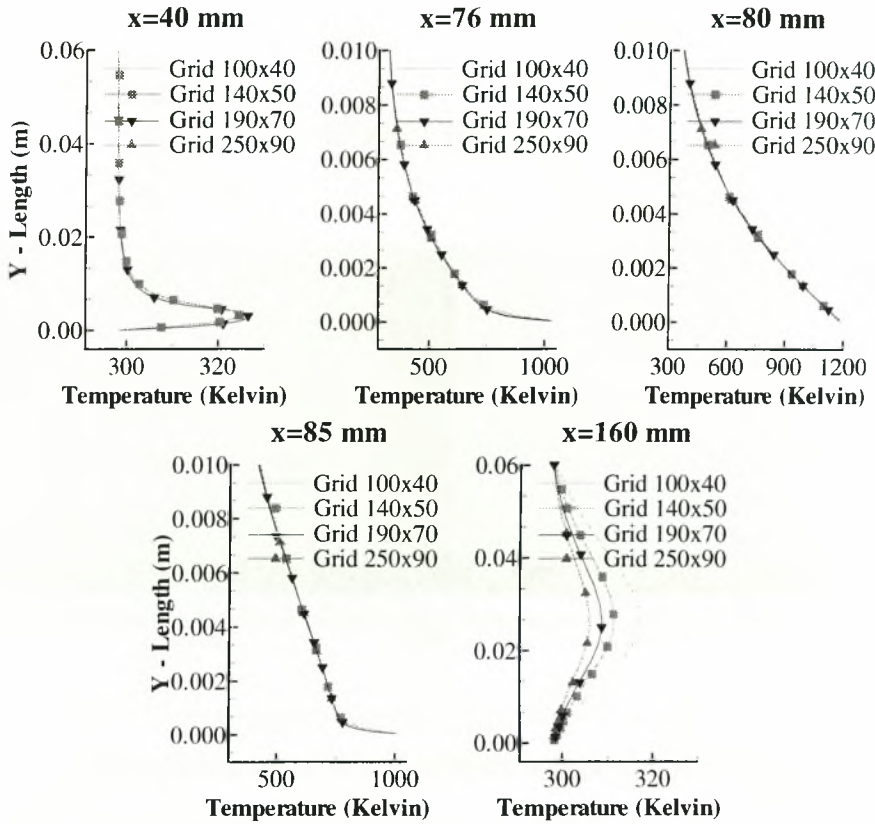
Grid 190x70



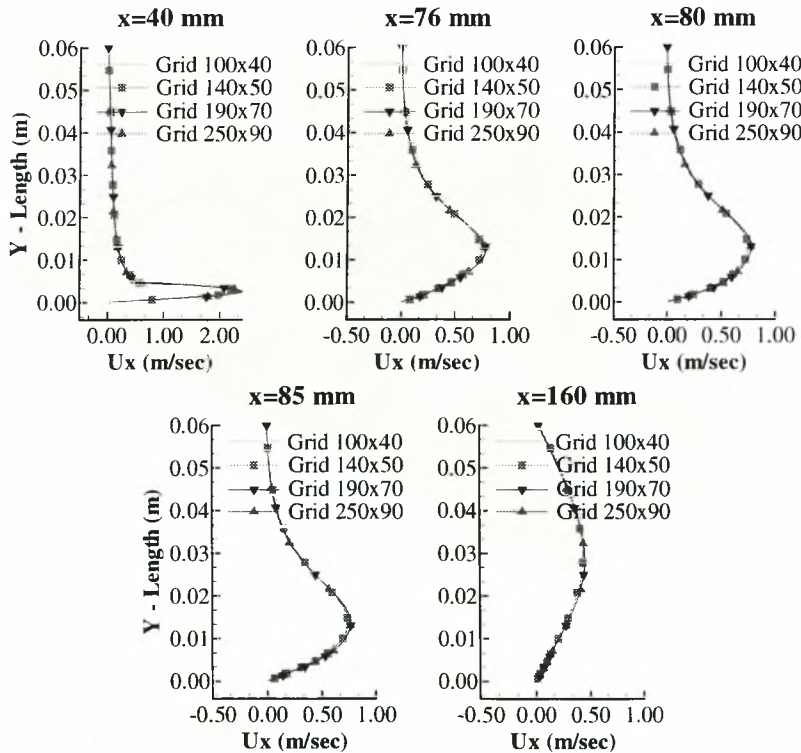
Σχήμα A-14. Υπολογιστικό πλέγμα για τις διδιάστατες ροές



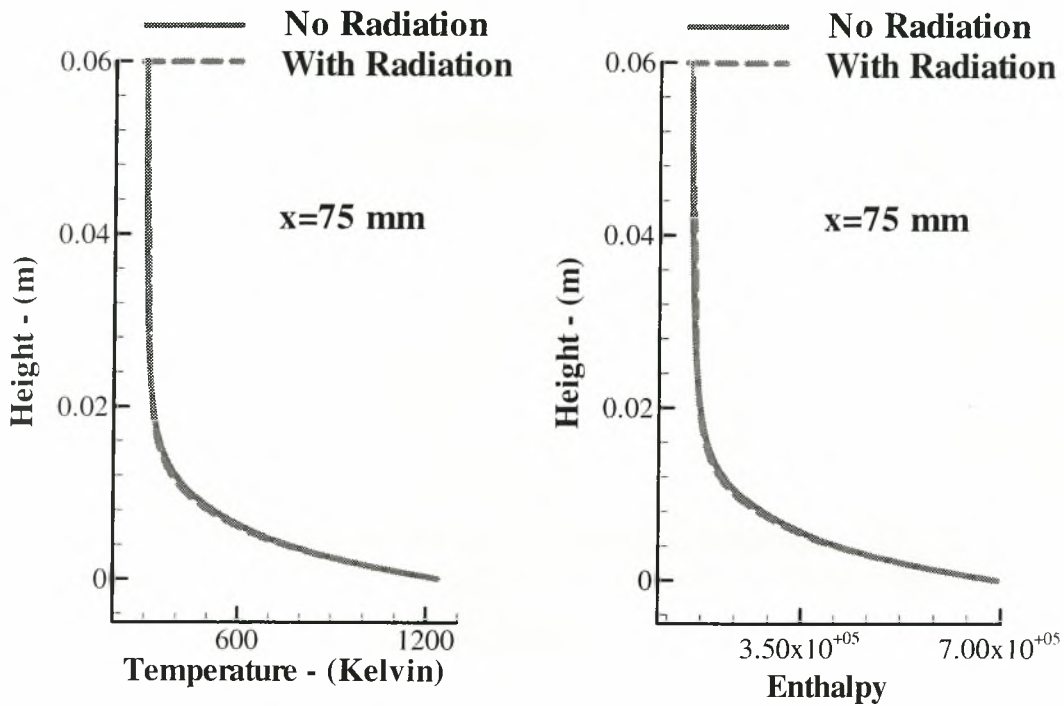
Σχήμα A-15. Υπολογιστικό πλέγμα για τις τρισδιάστατες ροές



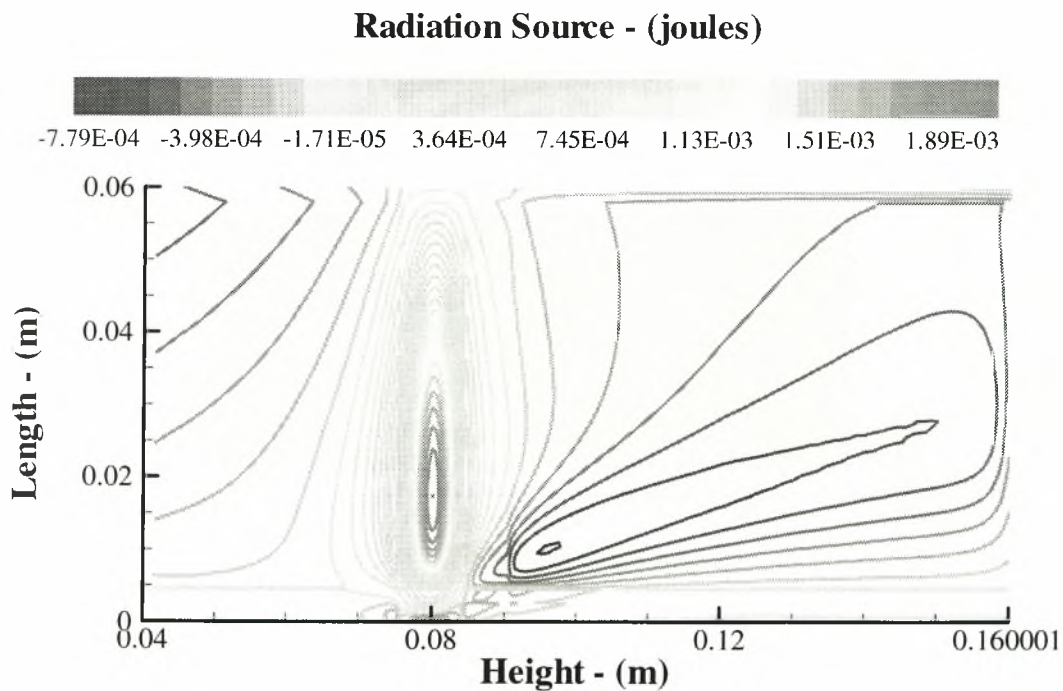
Σχήμα A-16. Θερμοκρασιακή κατανομή κατά την x-διεύθυνση για διάφορα πλέγματα



Σχήμα A-17. Κατανομή της ταχύτητας u για διάφορα πλέγματα

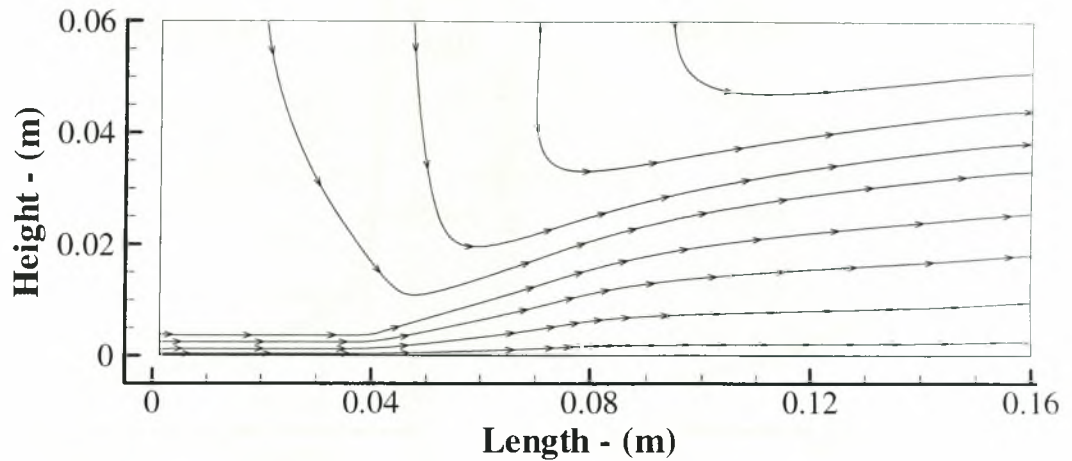


Σχήμα A-18. Κατανομή θερμοκρασίας και ενθαλπίας στον άξονα της δέσμης laser

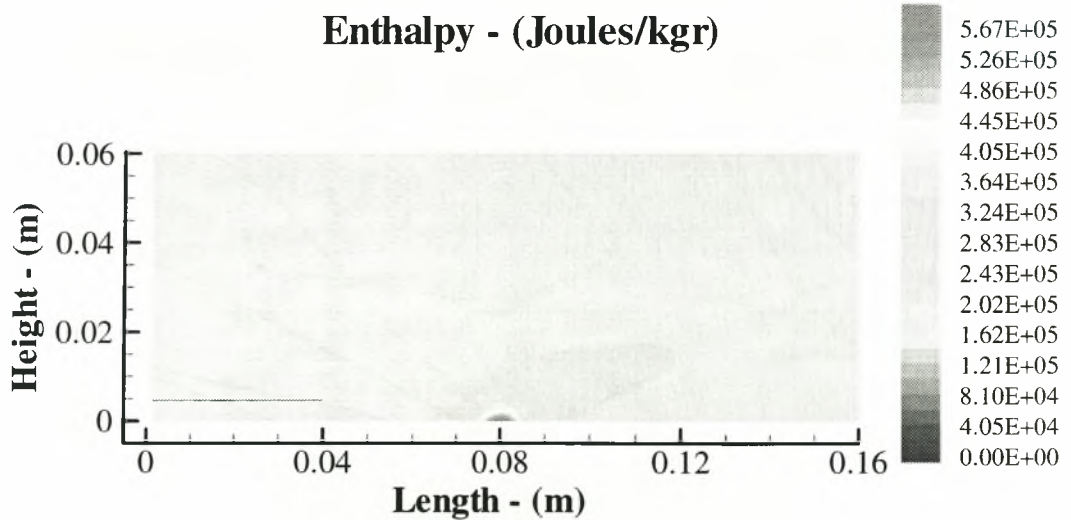


Σχήμα A-19. Κατανομή της ενέργειας λόγω ακτινοβολίας

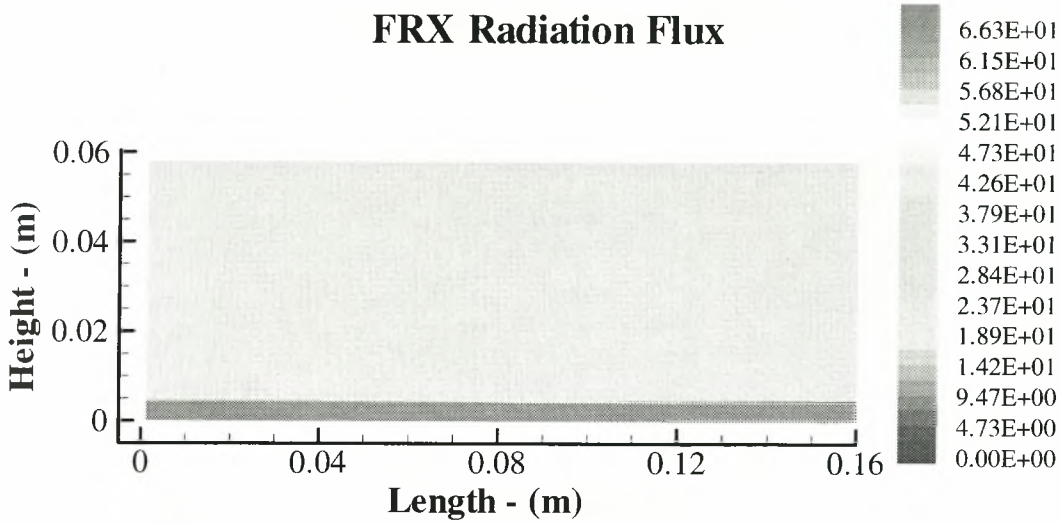
Streamlines



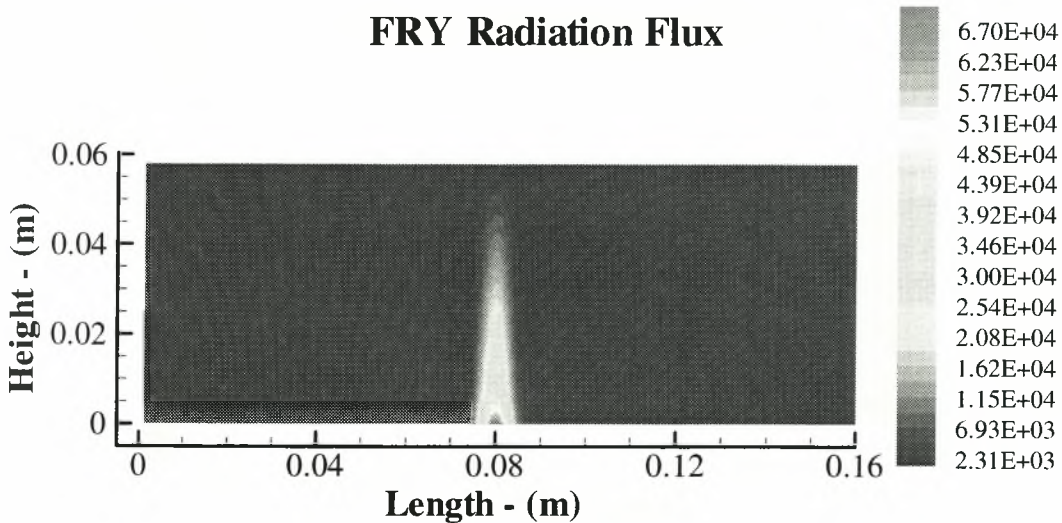
Σχήμα A-20. Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 1



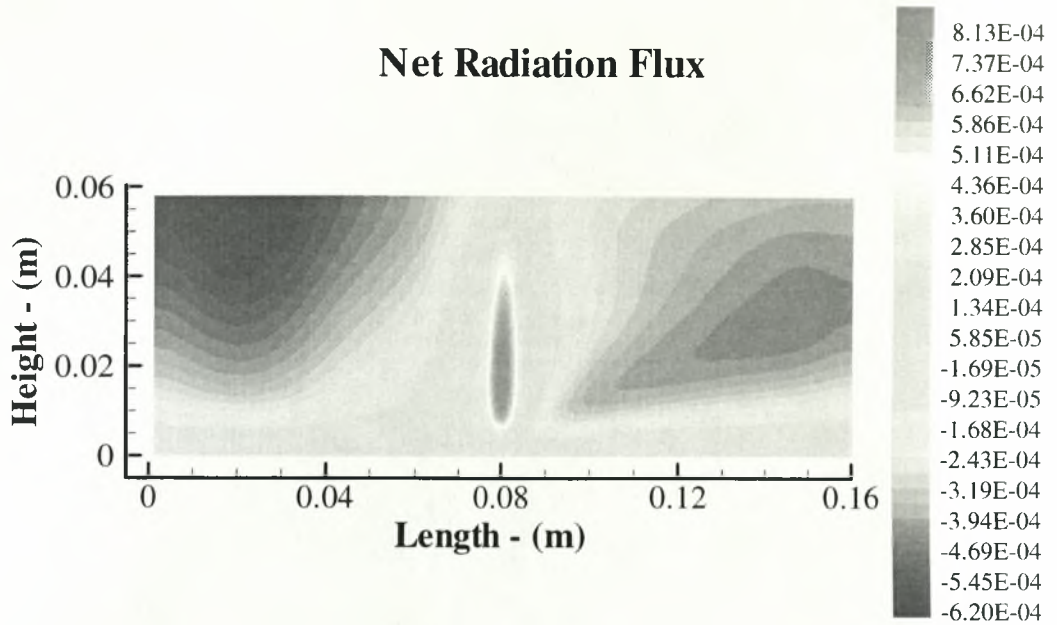
Σχήμα A-21. Κατανομή ενθαλπίας – Περίπτωση 1



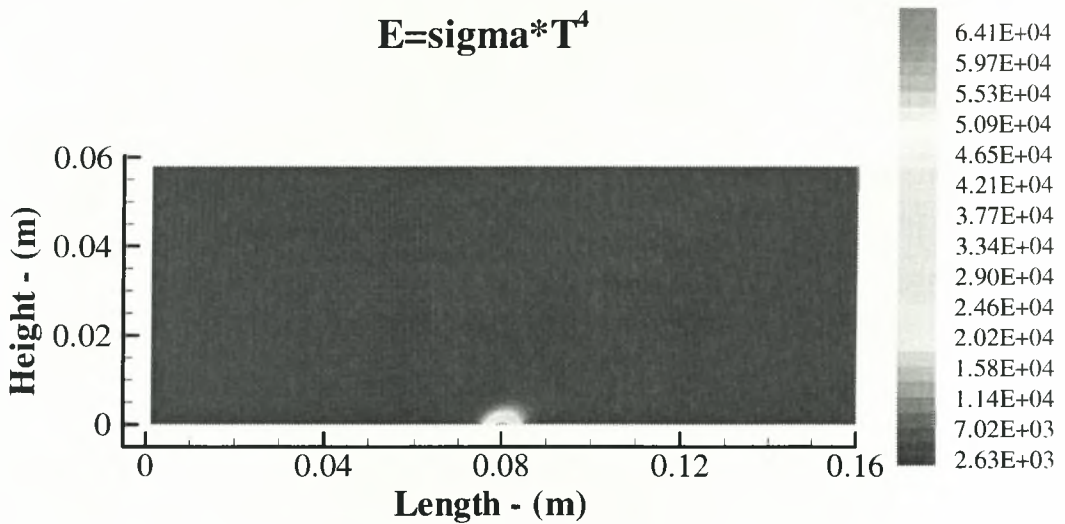
Σχήμα A-22. Ροή ακτινοβολίας στην x-διεύθυνση – Περίπτωση 1



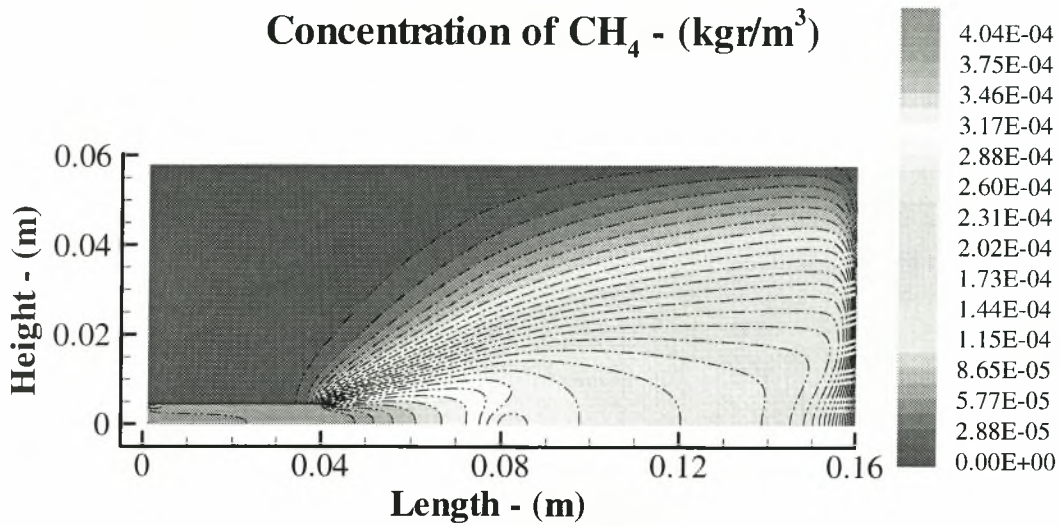
Σχήμα A-23. Ροή ακτινοβολίας στην y-διεύθυνση – Περίπτωση 1



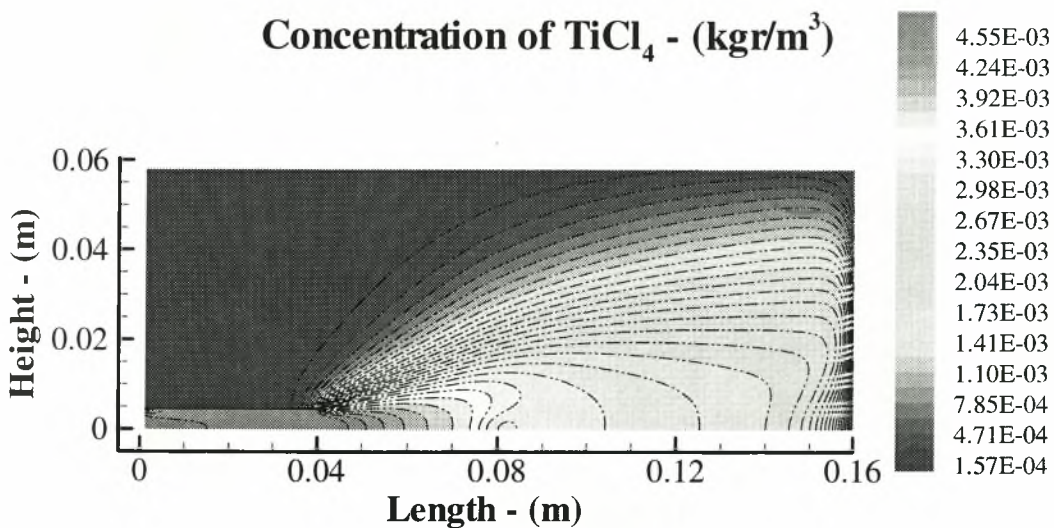
Σχήμα A-24. Καθαρή ροή ακτινοβολίας – Περίπτωση 1



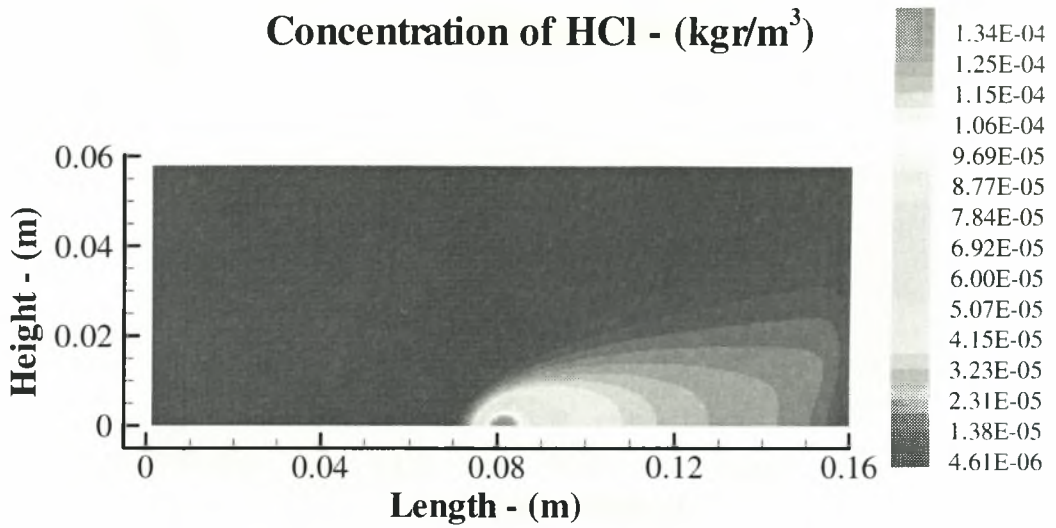
Σχήμα A-25. Ακτινοβολία μέλανος σώματος – Περίπτωση 1



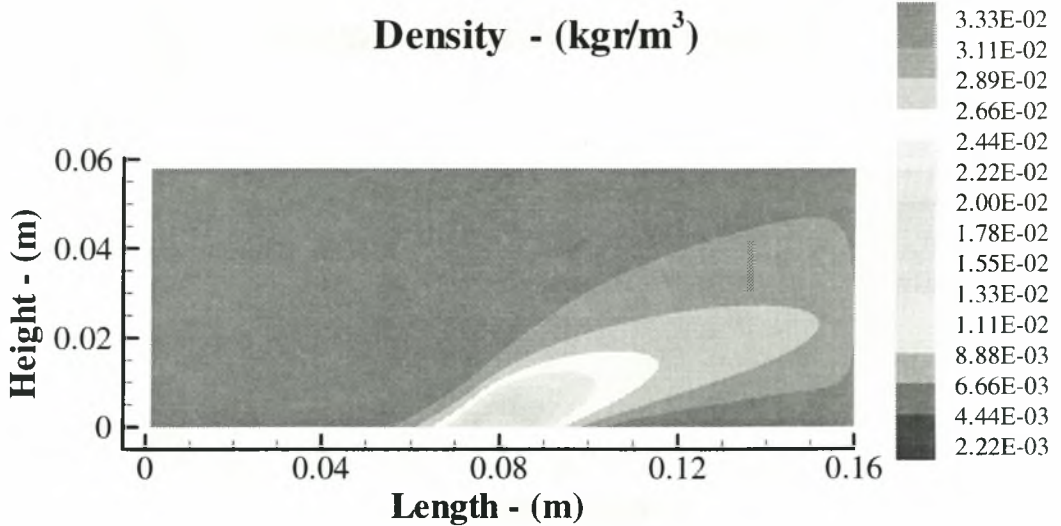
Σχήμα A-26. Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 1



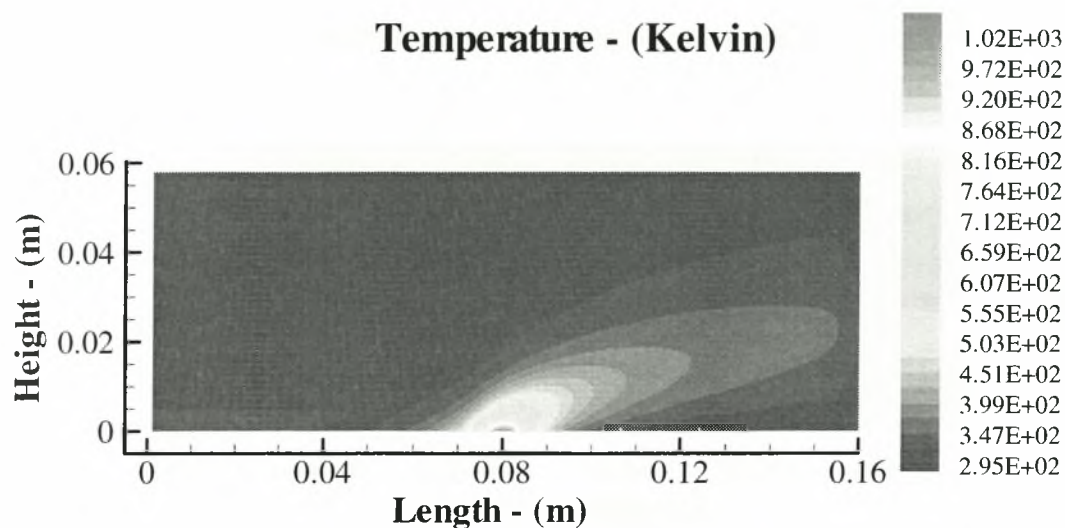
Σχήμα A-27. Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 1



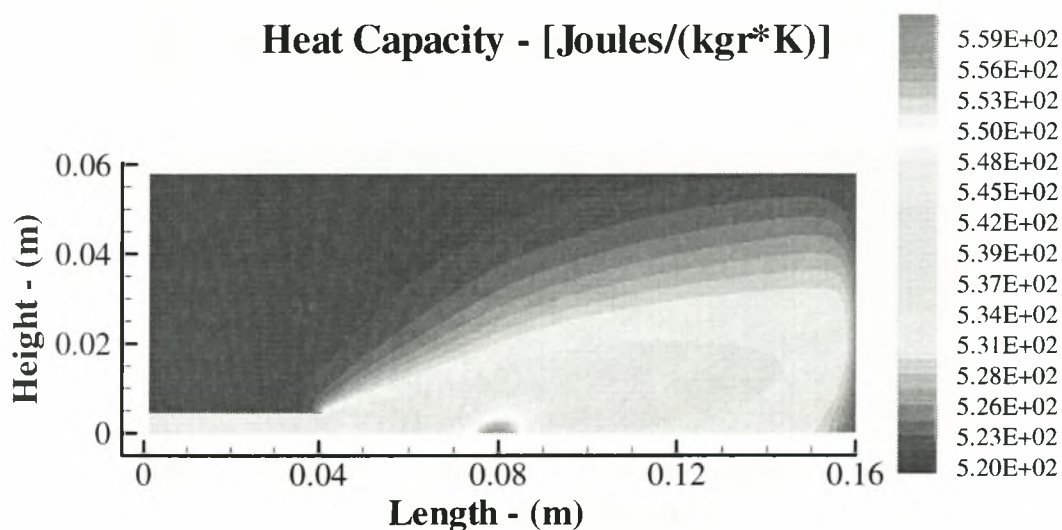
Σχήμα A-28. Κατανομή συγκέντρωσης HCl₄ – Περίπτωση 1



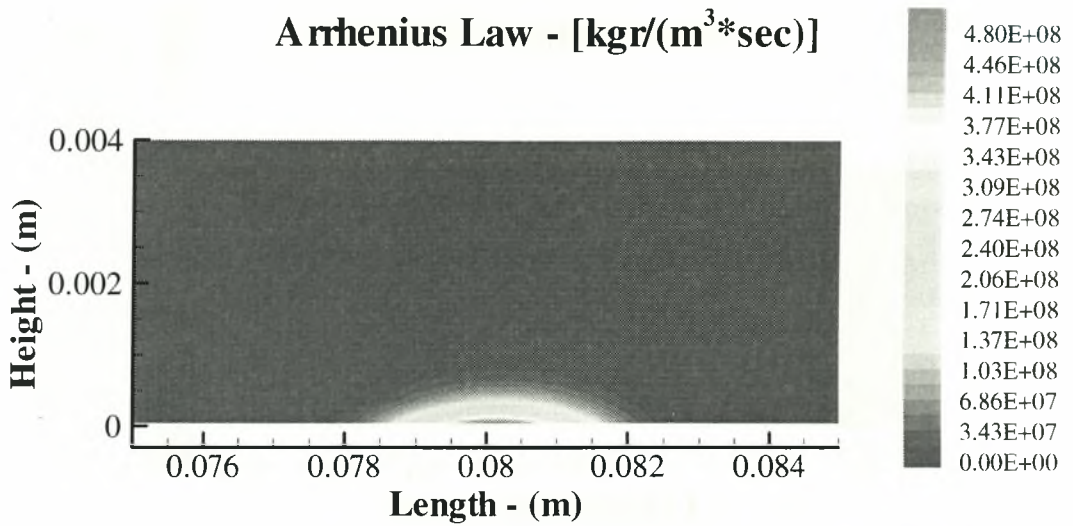
Σχήμα A-29. Πυκνότητα αέριου μίγματος – Περίπτωση 1



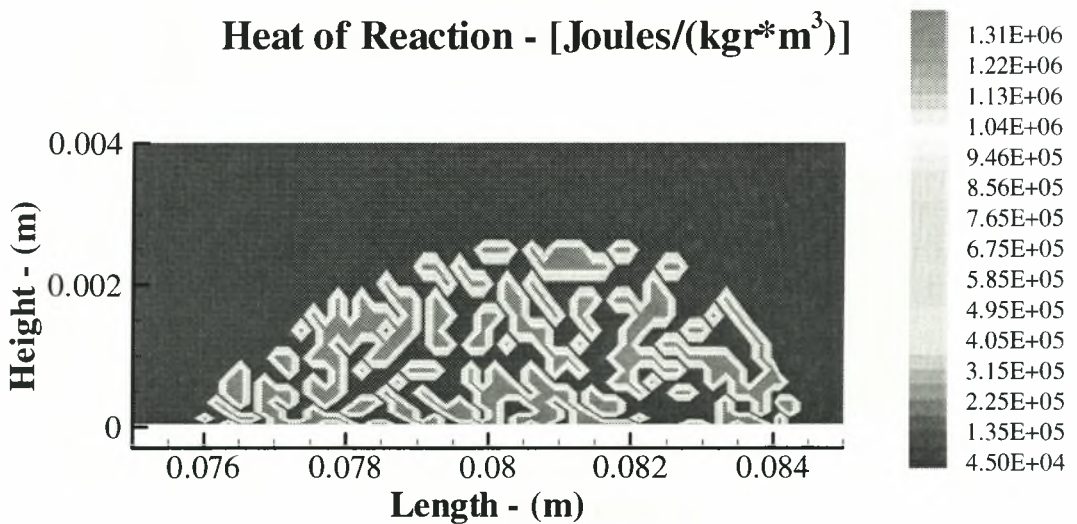
Σχήμα A-30. Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 1



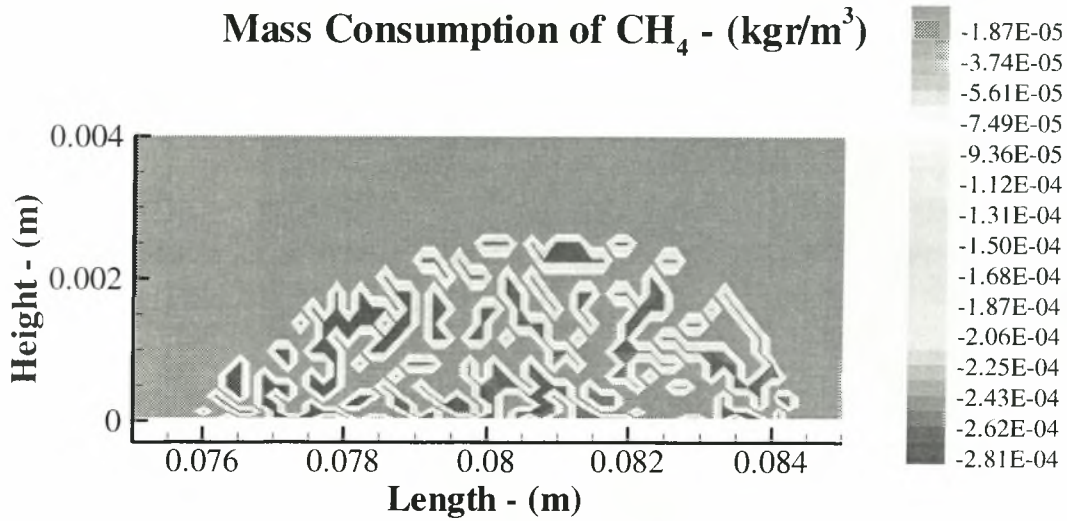
Σχήμα A-31. Ειδική θερμότητα αέριου μίγματος – Περίπτωση 1



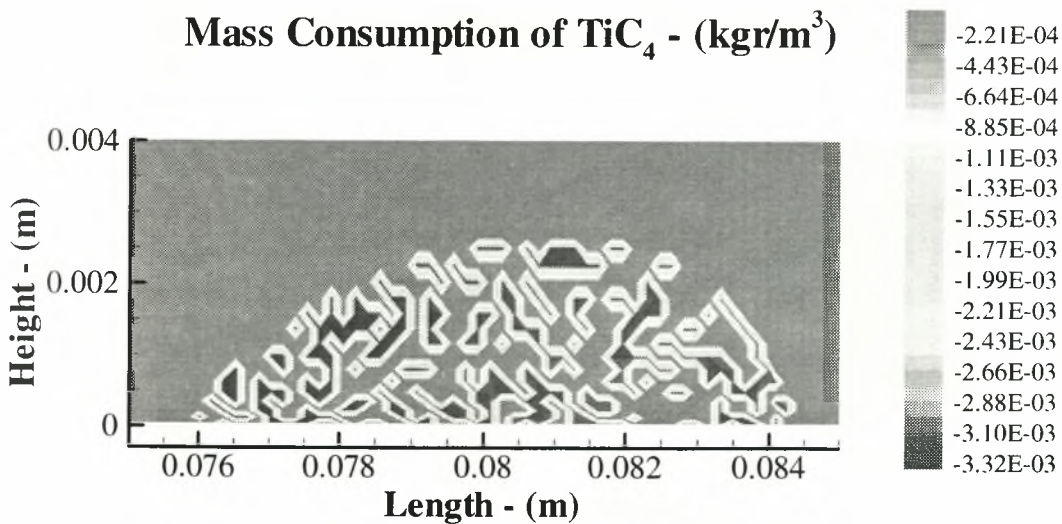
Σχήμα A-32. Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 1



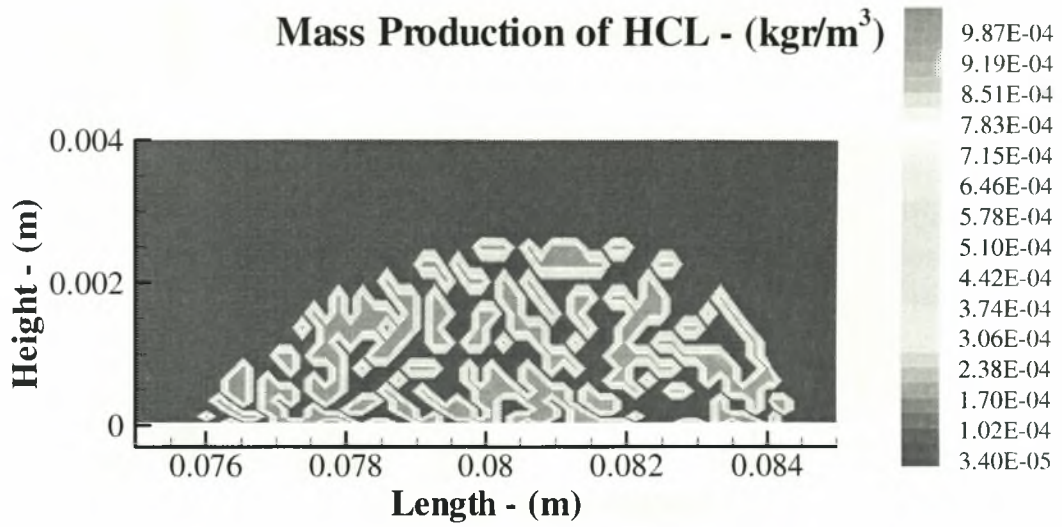
Σχήμα A-33. Θερμοτονισμός χημικής αντίδρασης – Περίπτωση 1



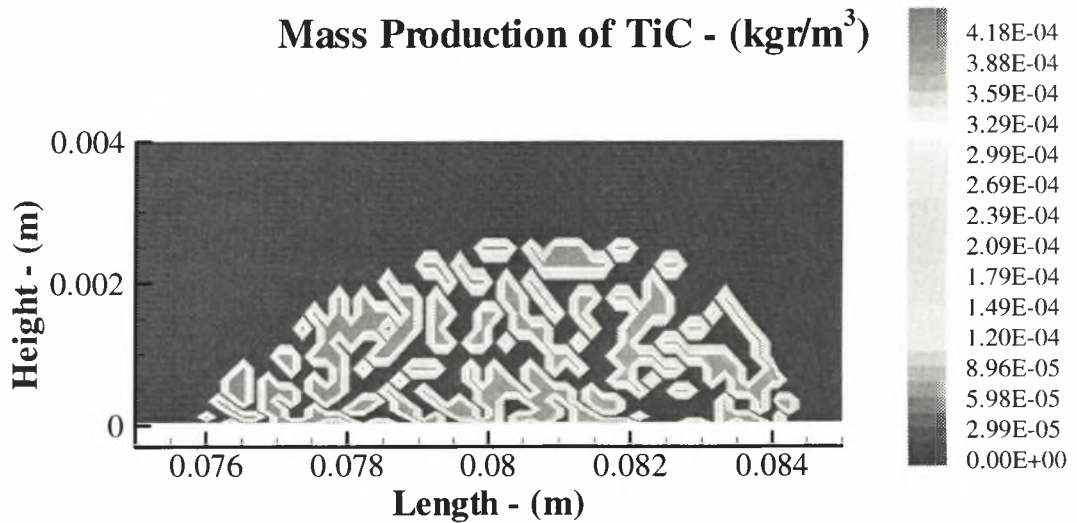
Σχήμα A-34. Κατανάλωση μάζας CH₄ – Περίπτωση 1



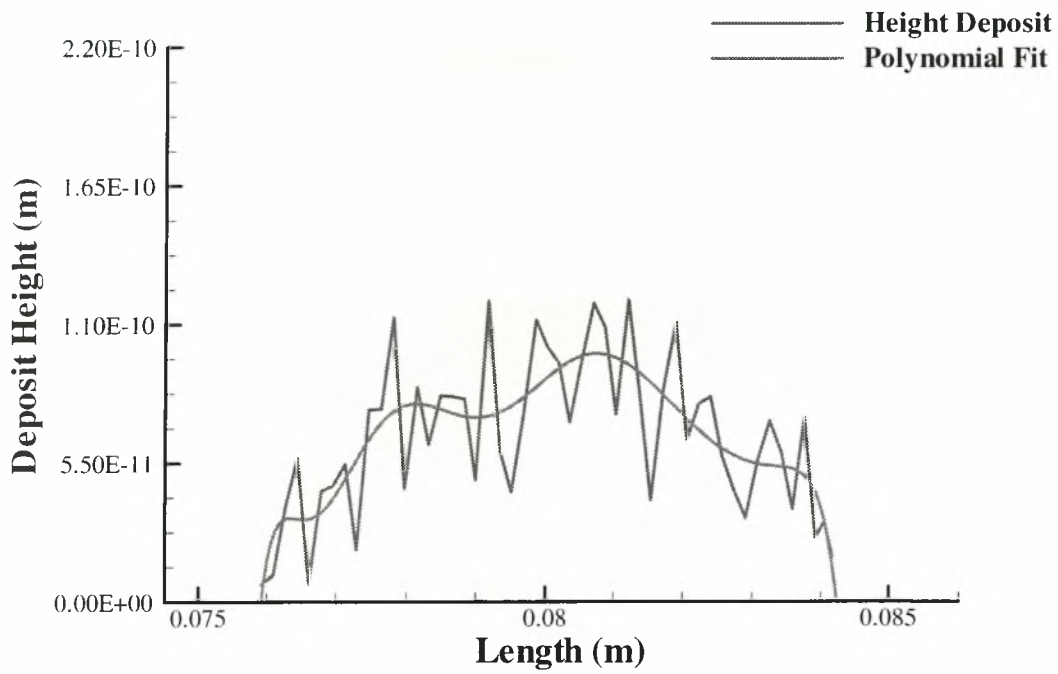
Σχήμα A-35. Κατανάλωση μάζας TiCl₄ – Περίπτωση 1



Σχήμα A-36. Παραγωγή μάζας HCl – Περίπτωση 1

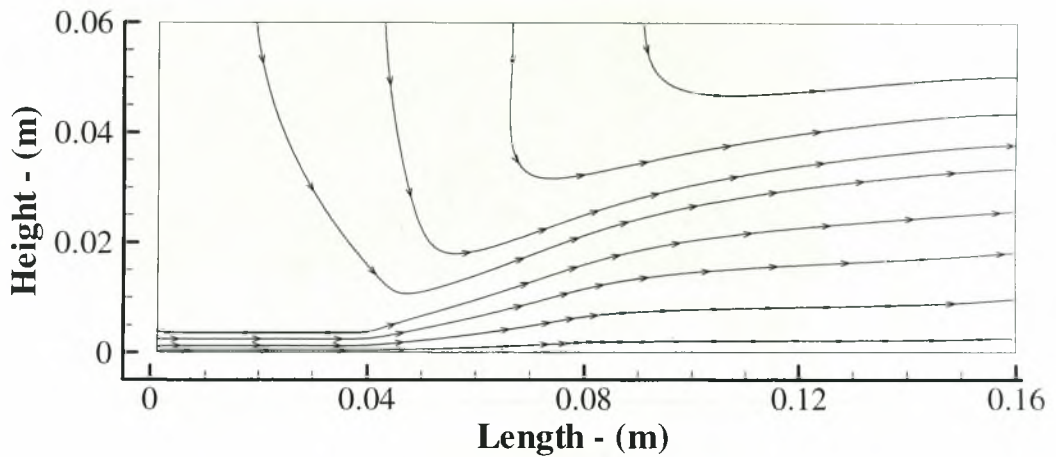


Σχήμα A-37. Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 1



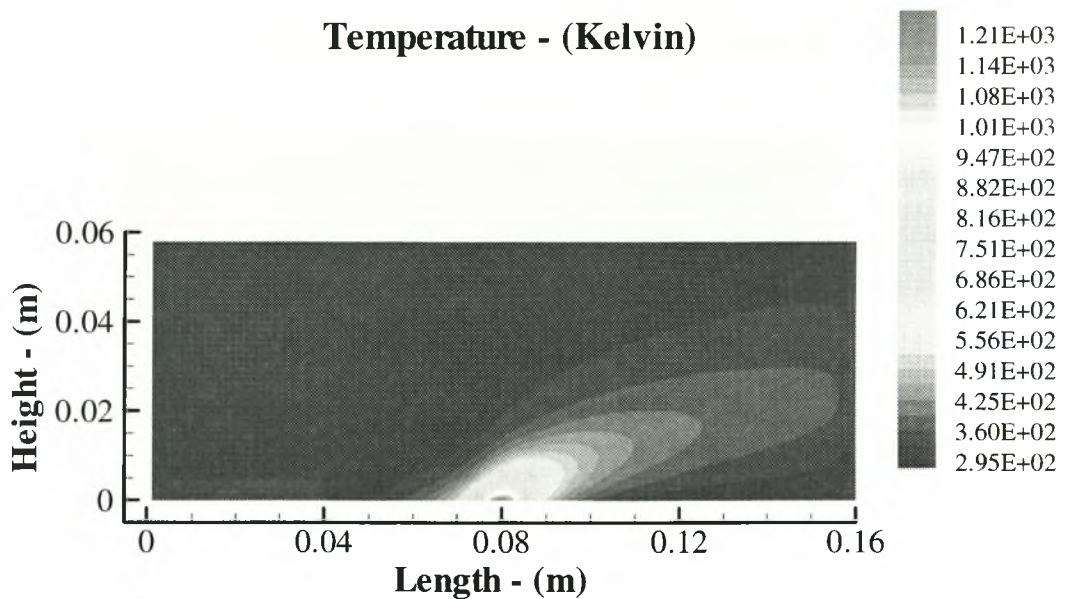
Σχήμα A-38. Μορφή εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 1

Streamlines

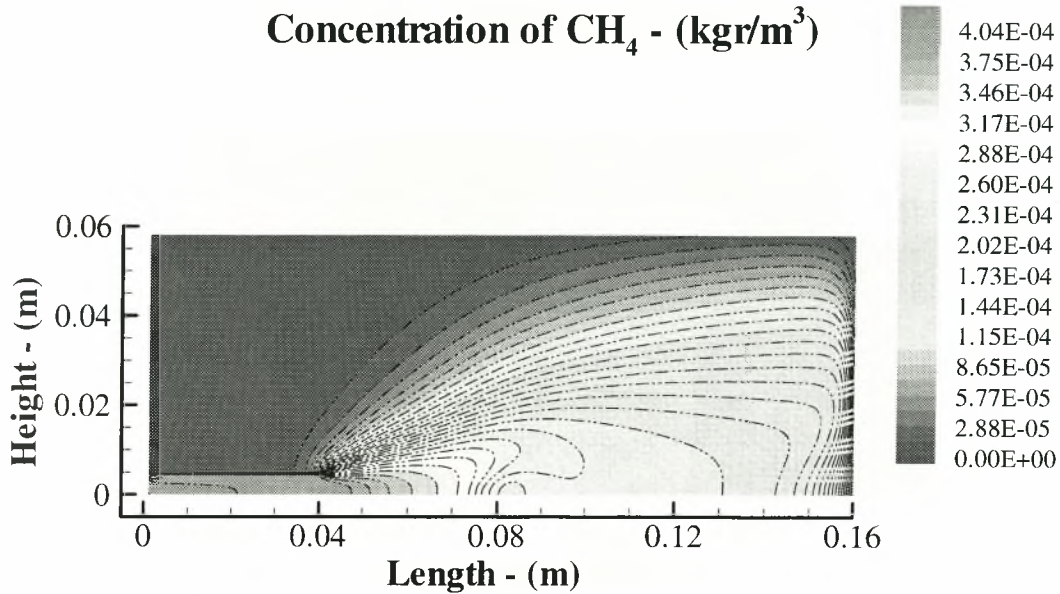


Σχήμα A-39. Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 2

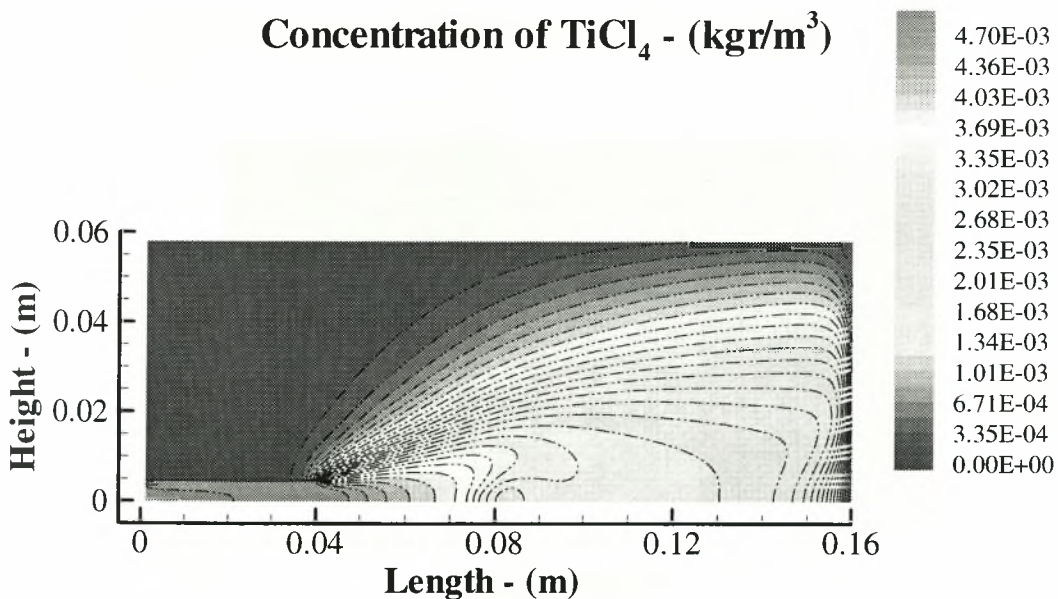
Temperature - (Kelvin)



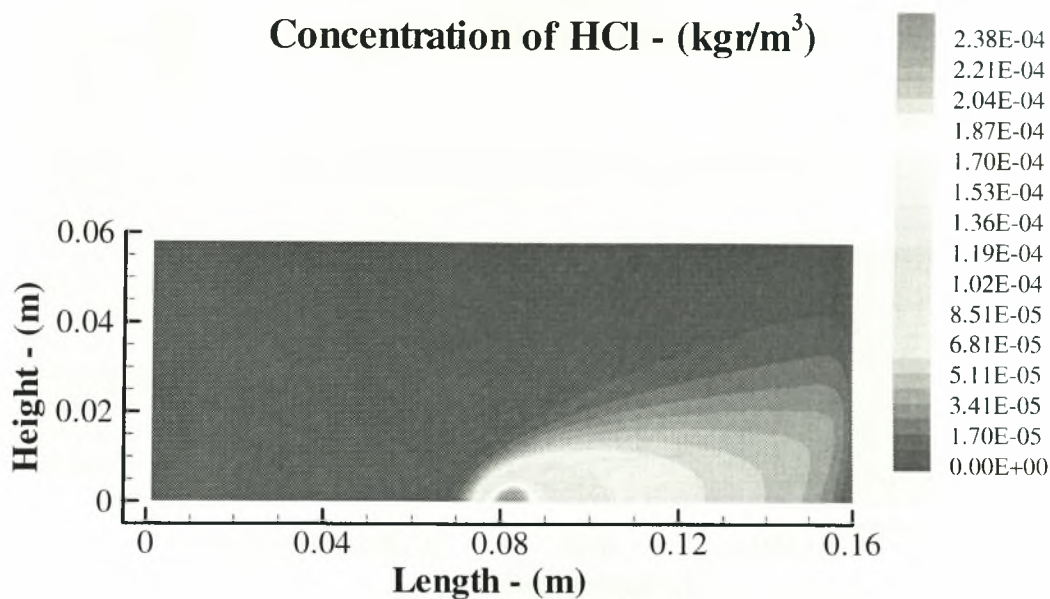
Σχήμα A-40. Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 2



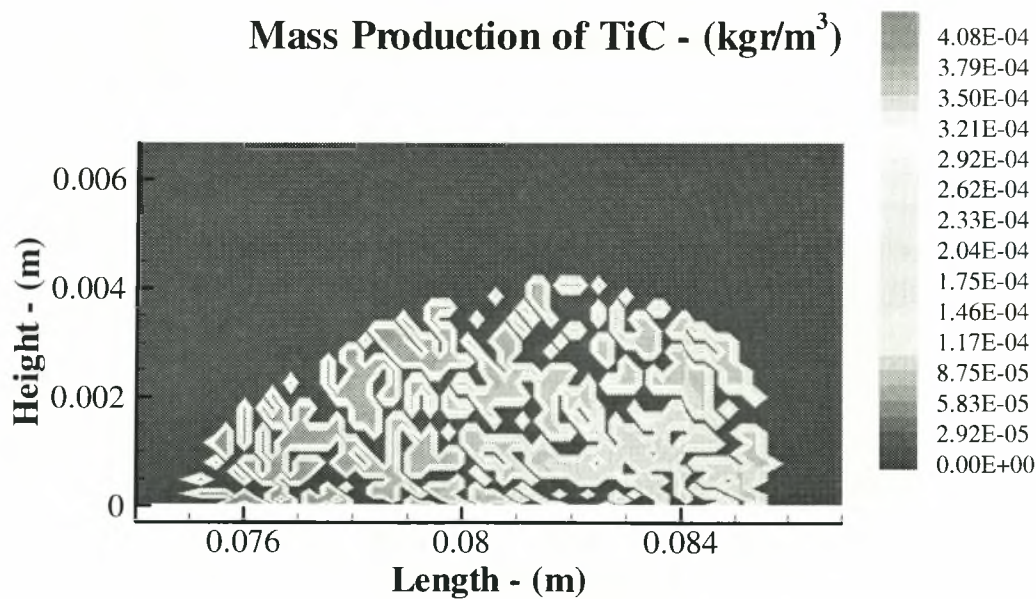
Σχήμα A-41. Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 2



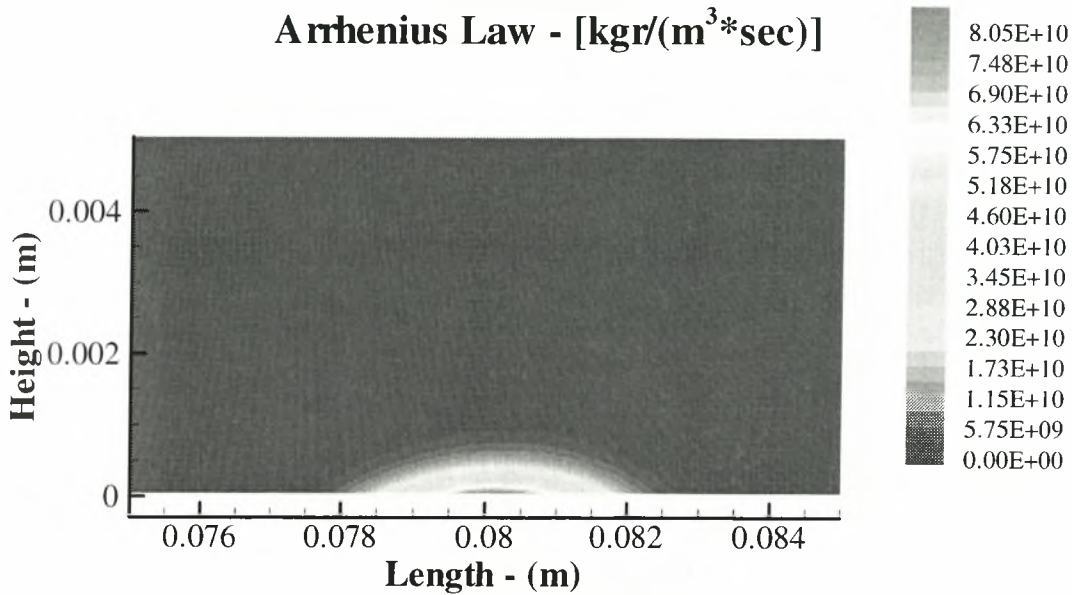
Σχήμα A-42. Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 2



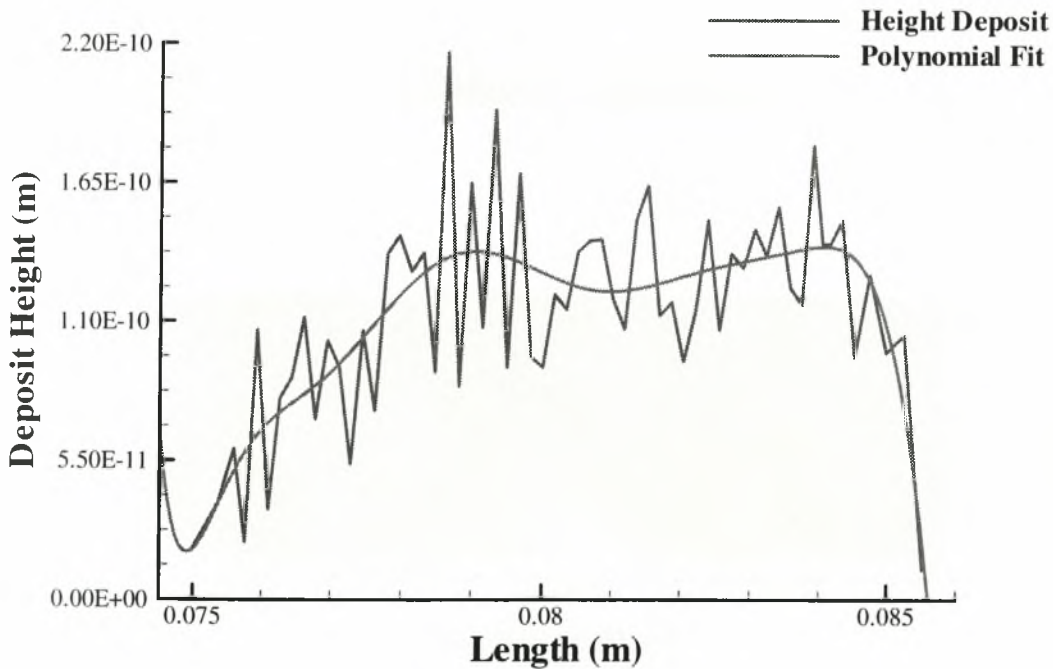
Σχήμα A-43. Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 2



Σχήμα A-44. Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 2

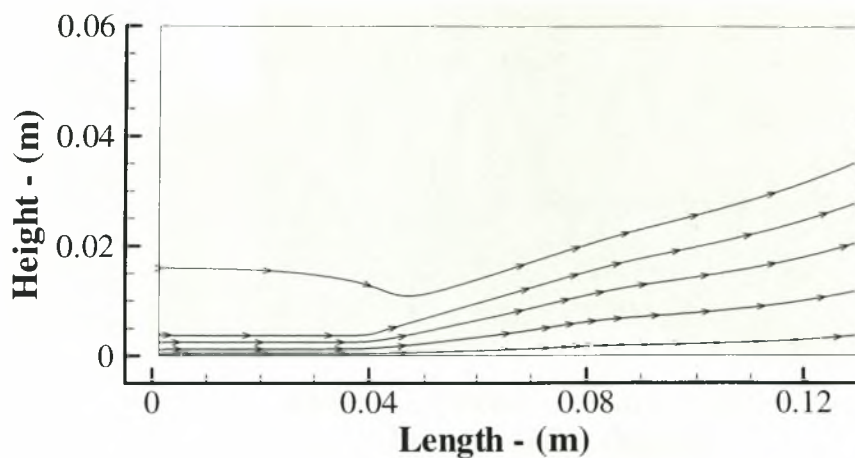


Σχήμα A-45. Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 2



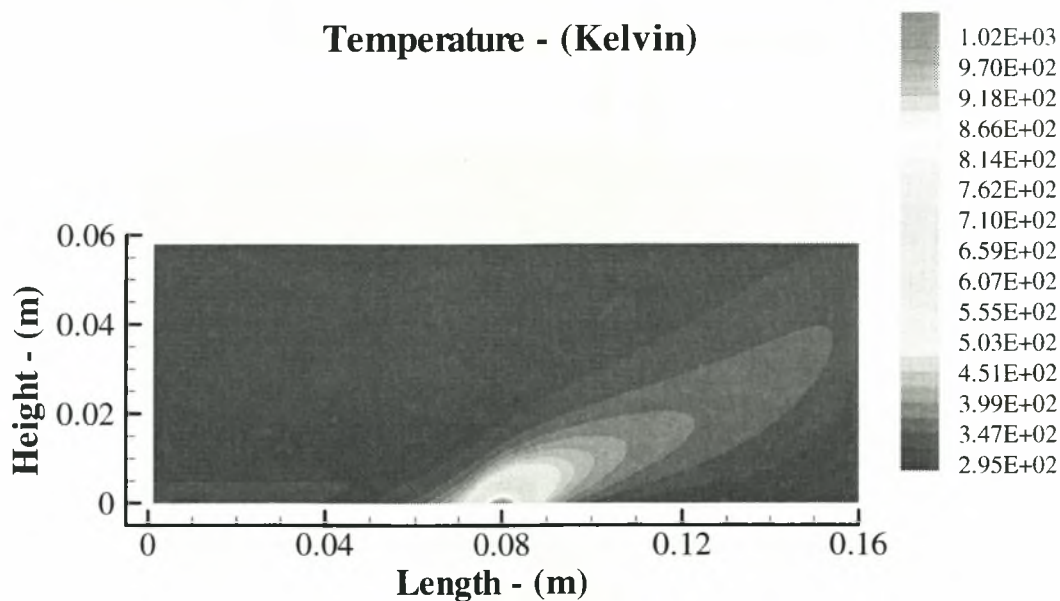
Σχήμα A-46. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 2

Streamlines

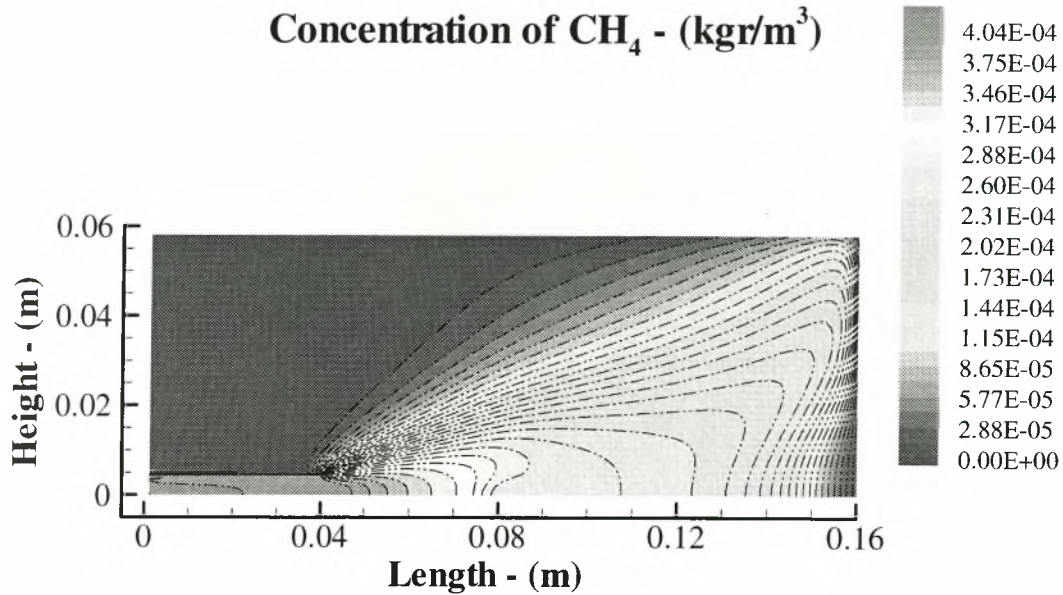


Σχήμα A-47. Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 3

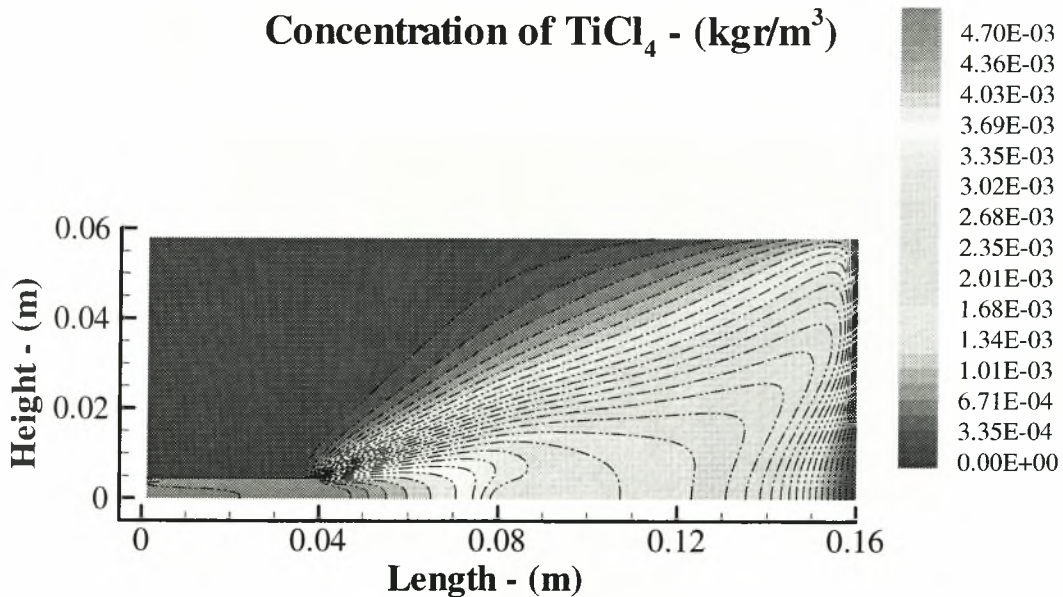
Temperature - (Kelvin)



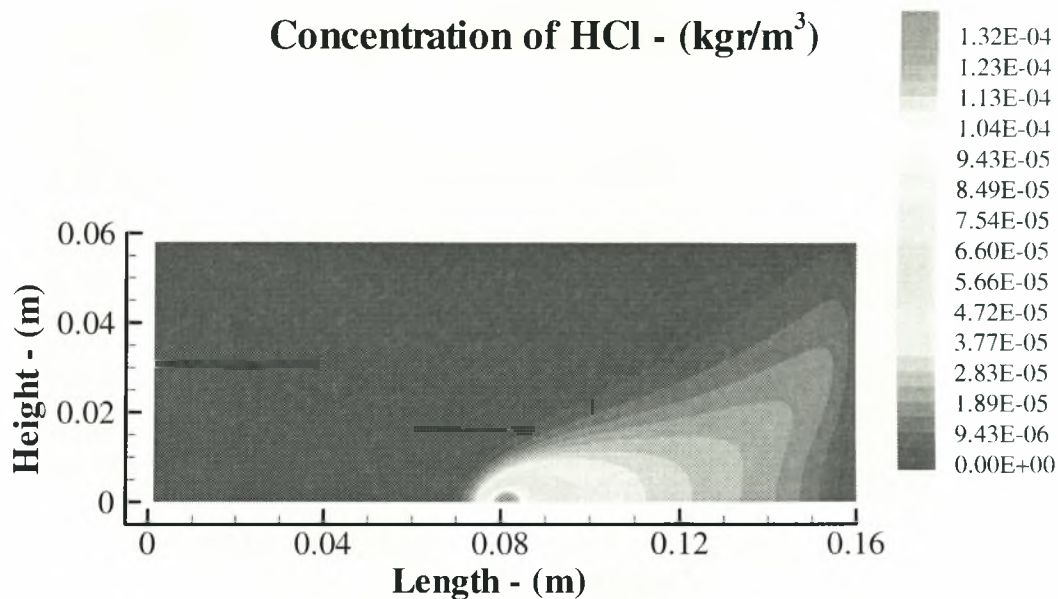
Σχήμα A-48. Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 3



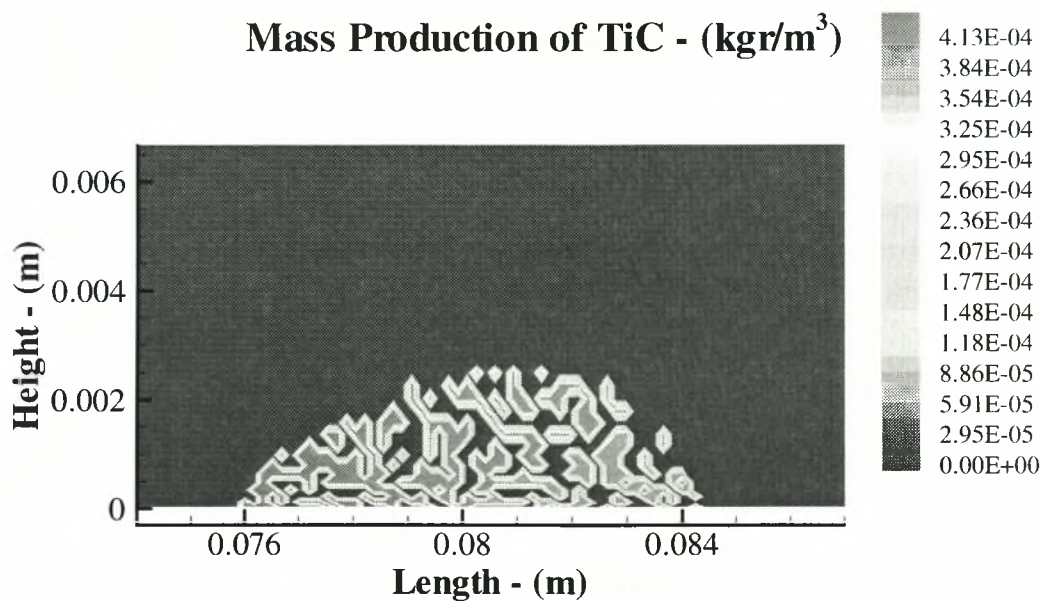
Σχήμα A-49. Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 3



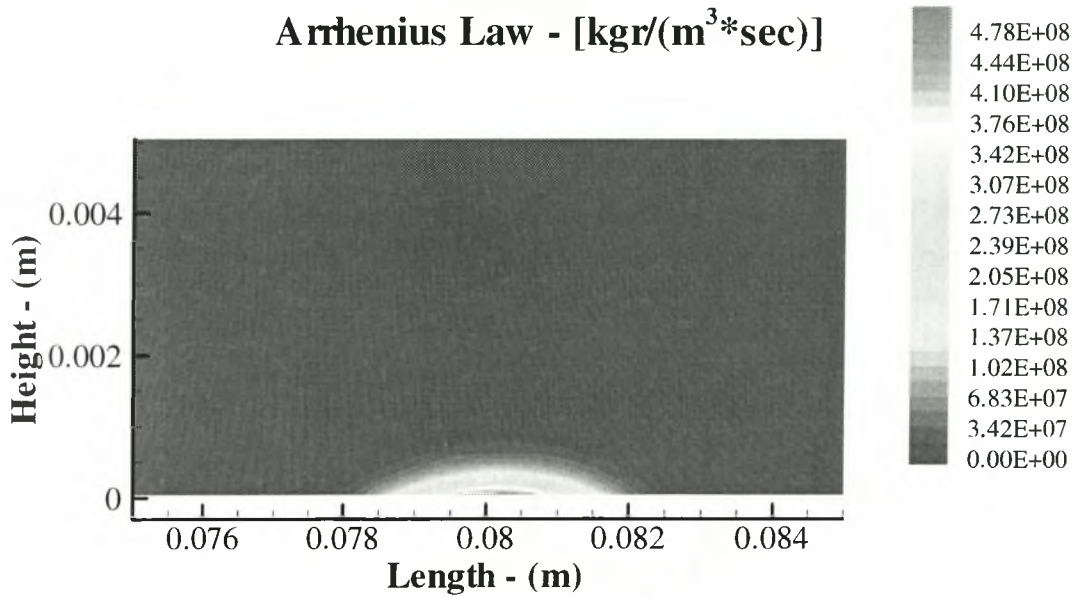
Σχήμα A-50. Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 3



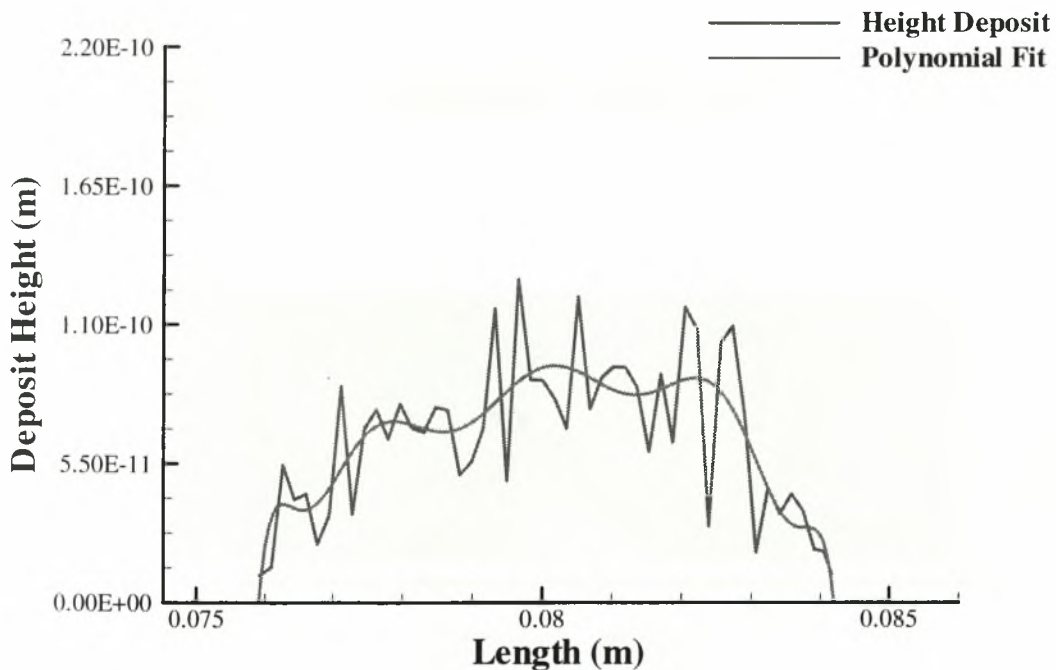
Σχήμα A-51. Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 3



Σχήμα A-52. Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 3

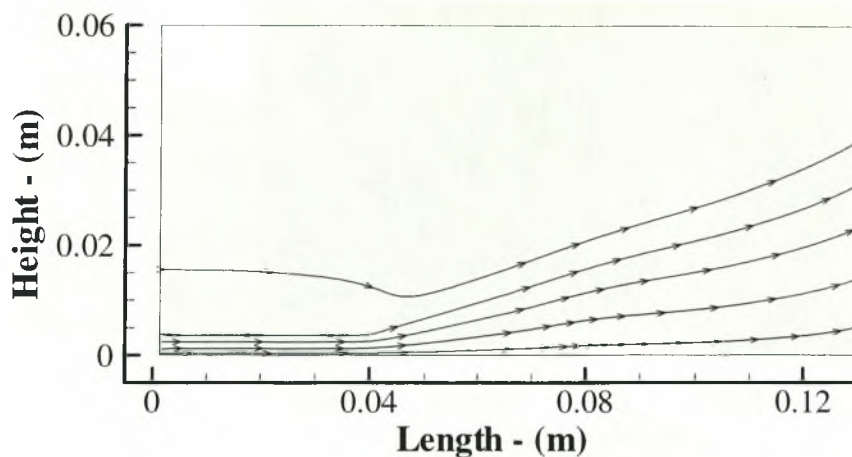


Σχήμα A-53. Κινητική χημικής αντίδρασης (Σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 3



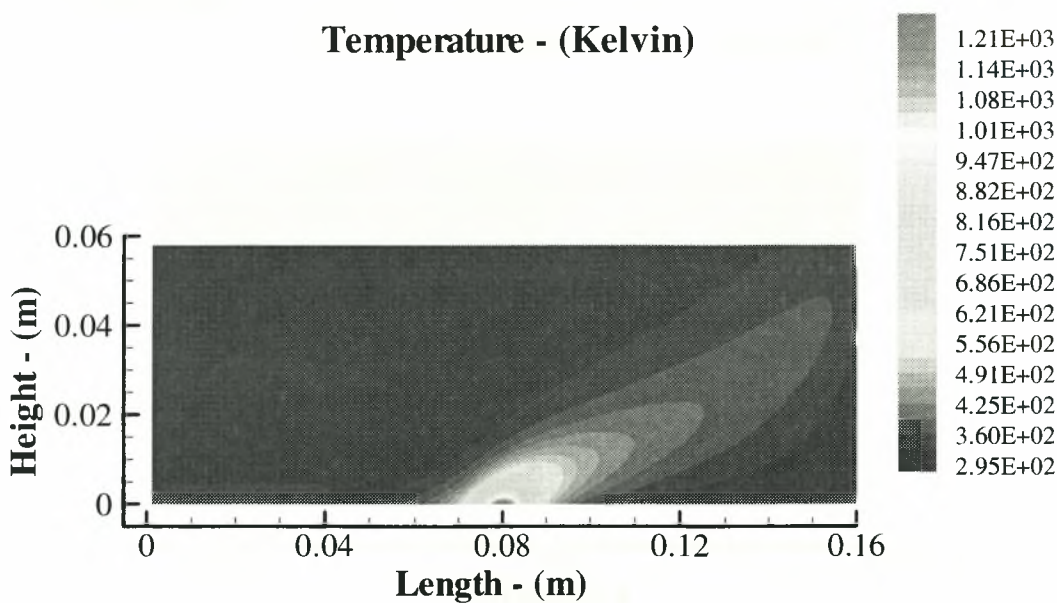
Σχήμα A-54. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 3

Streamlines

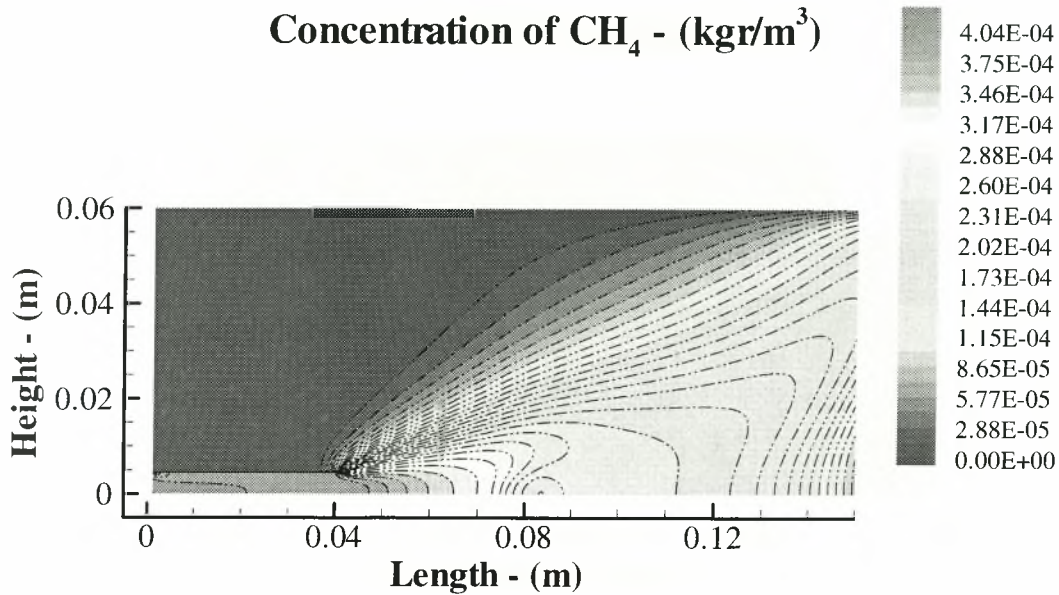


Σχήμα A-55. Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 4

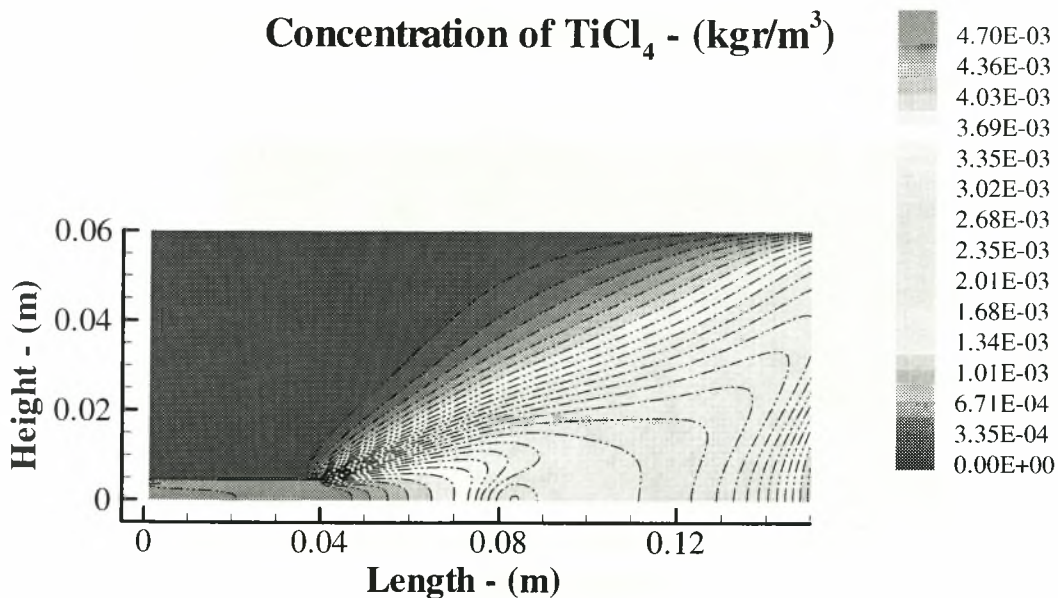
Temperature - (Kelvin)



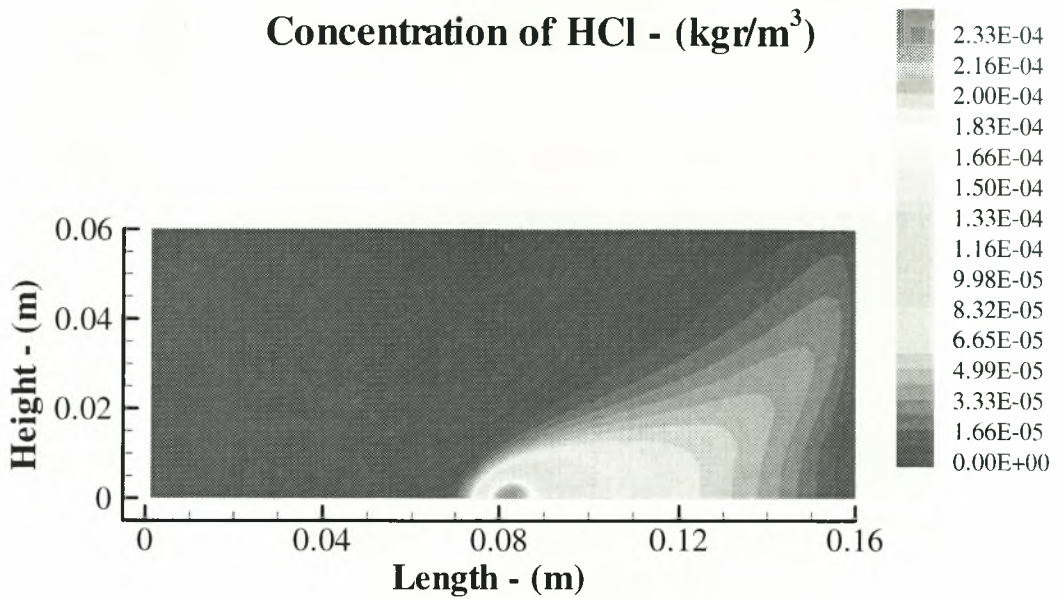
Σχήμα A-56. Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 4



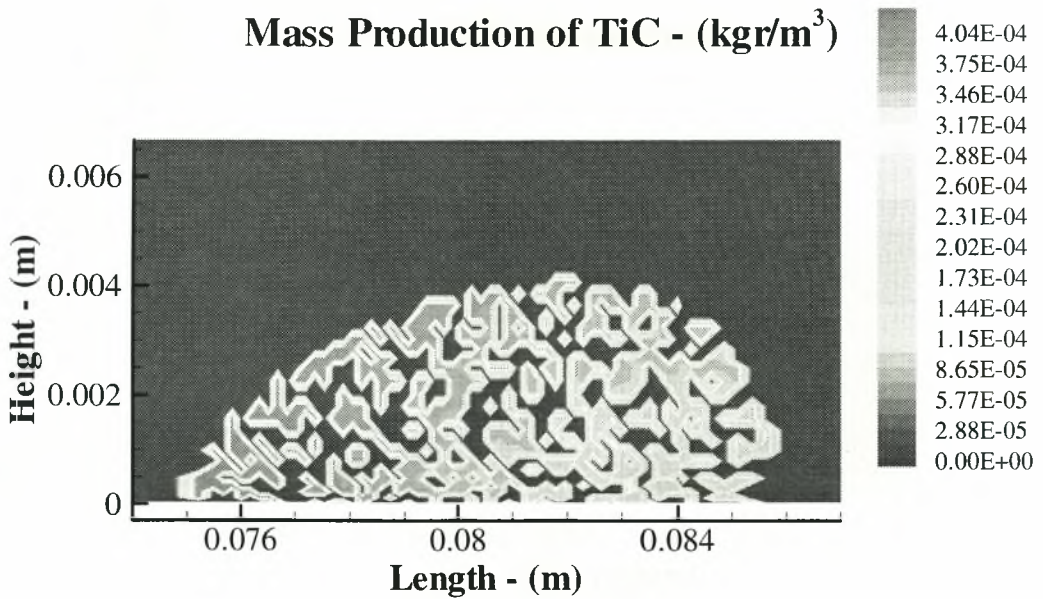
Σχήμα A-57. Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 4



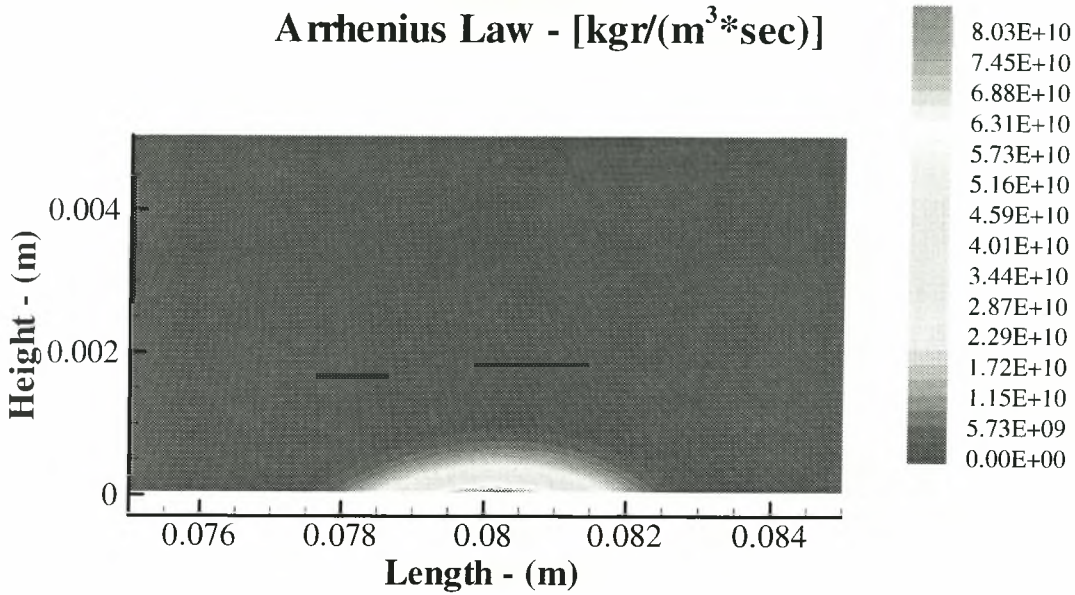
Σχήμα A-58. Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 4



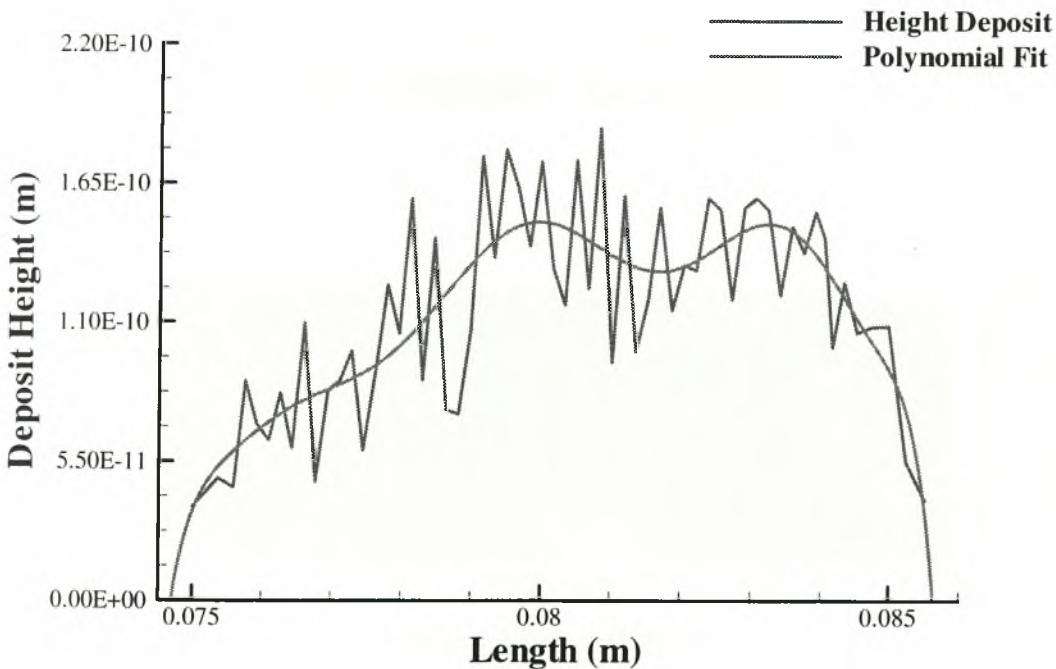
Σχήμα A-59. Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 4



Σχήμα A-60. Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 4

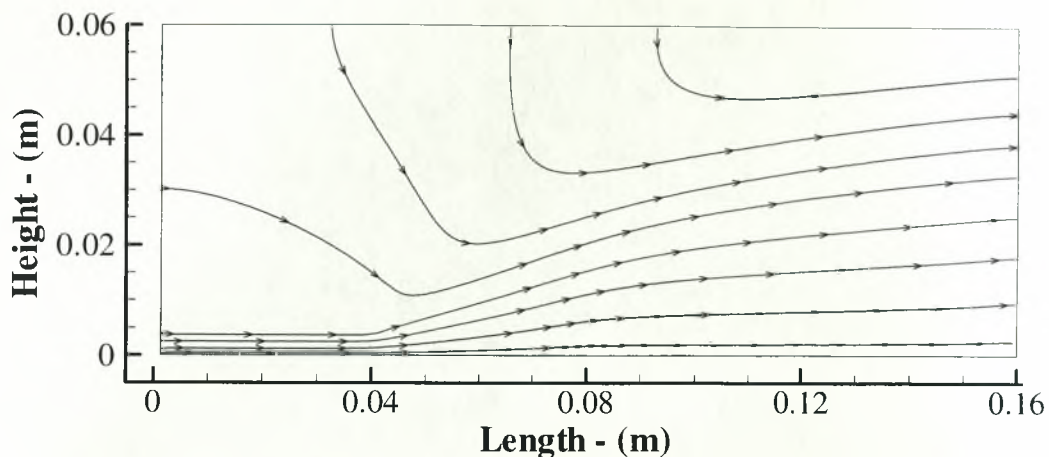


Σχήμα A-61. Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 4



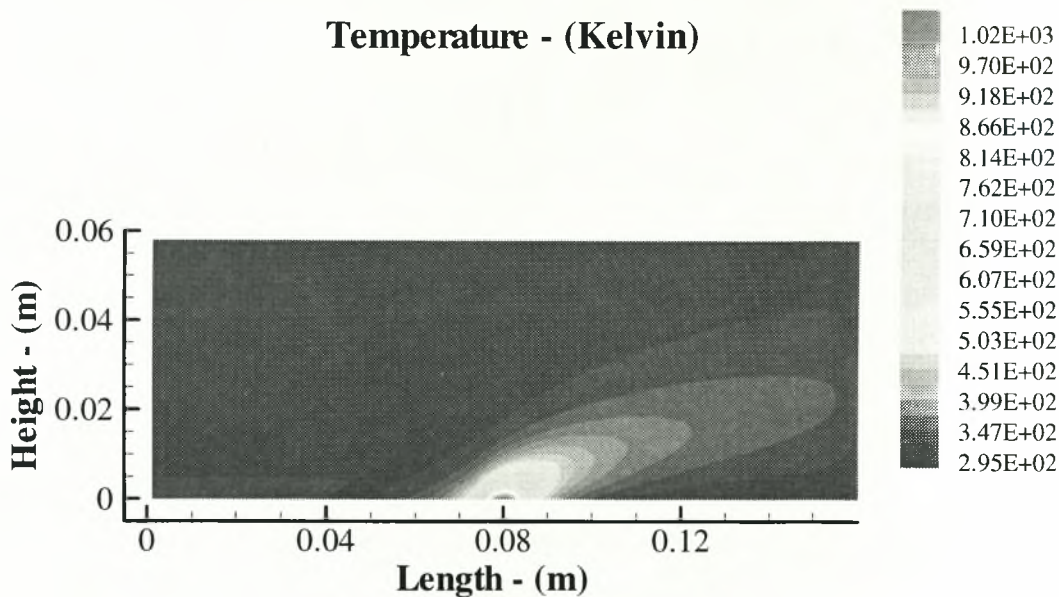
Σχήμα A-62. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 4

Streamlines

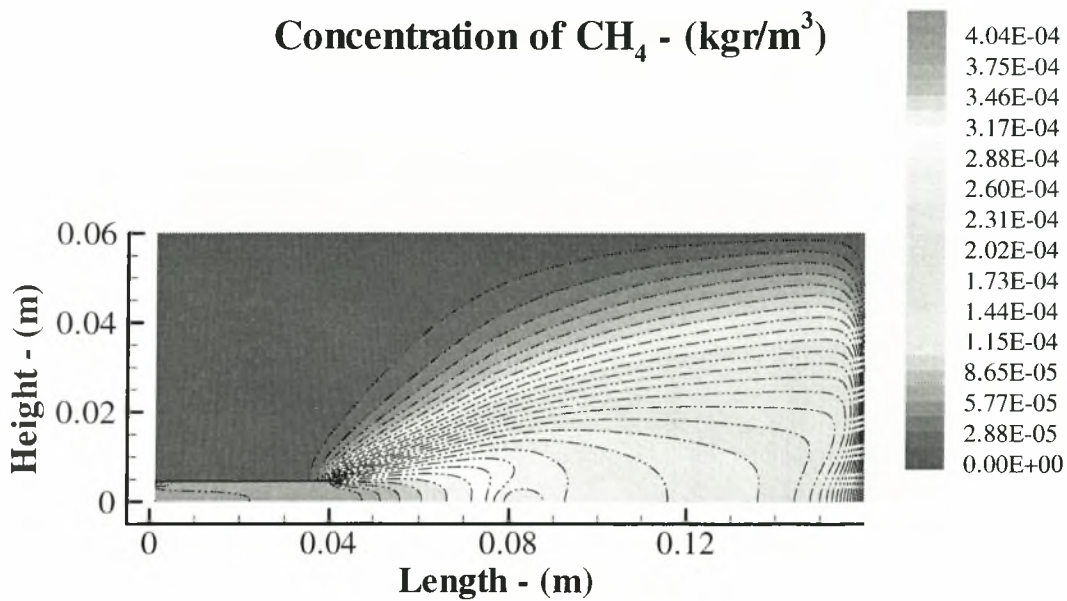


Σχήμα A-63. Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 5

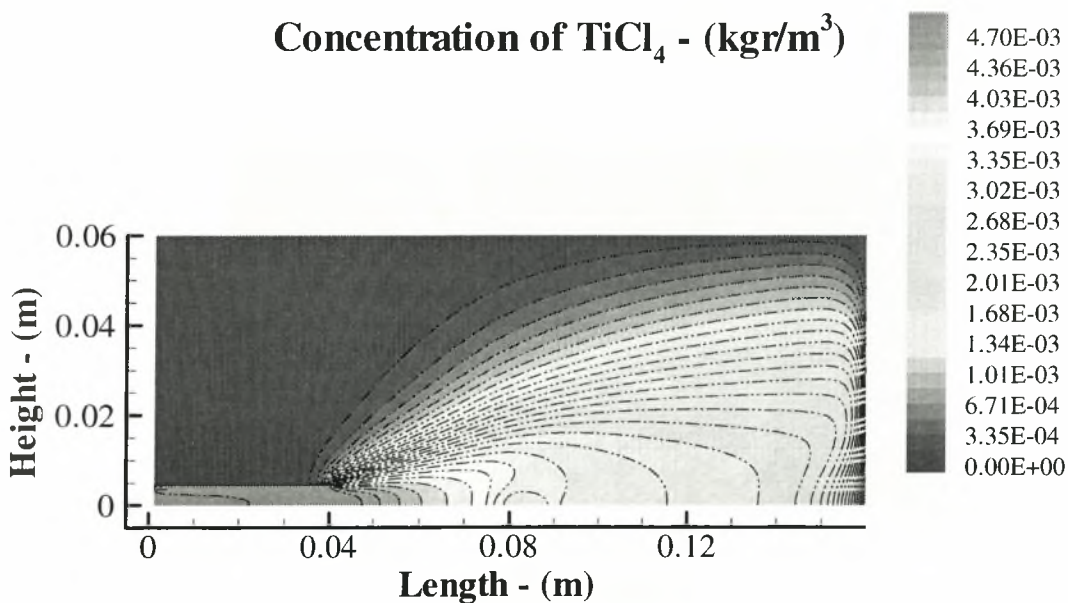
Temperature - (Kelvin)



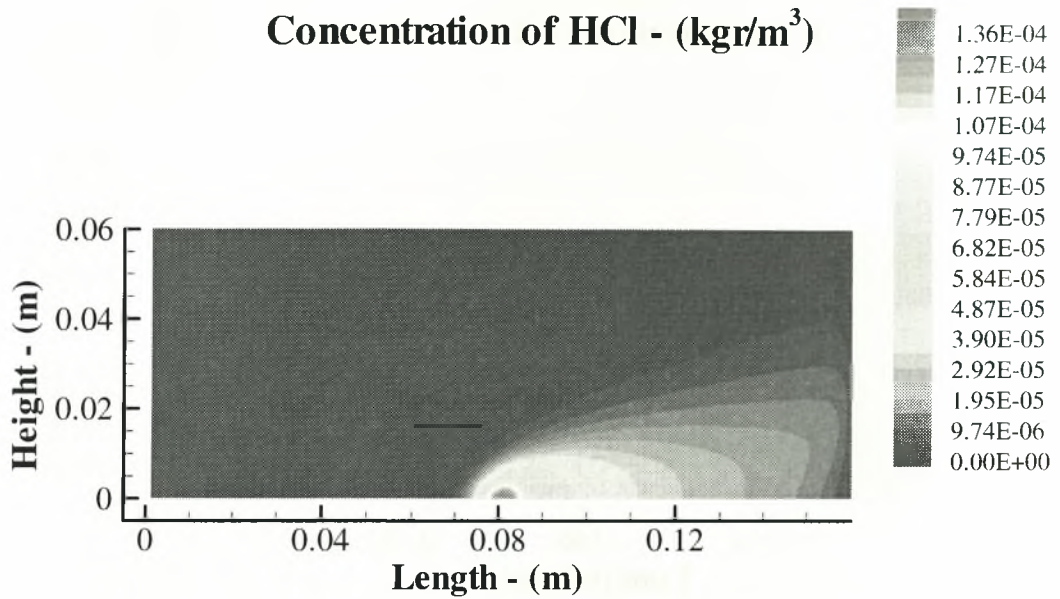
Σχήμα A-64. Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 5



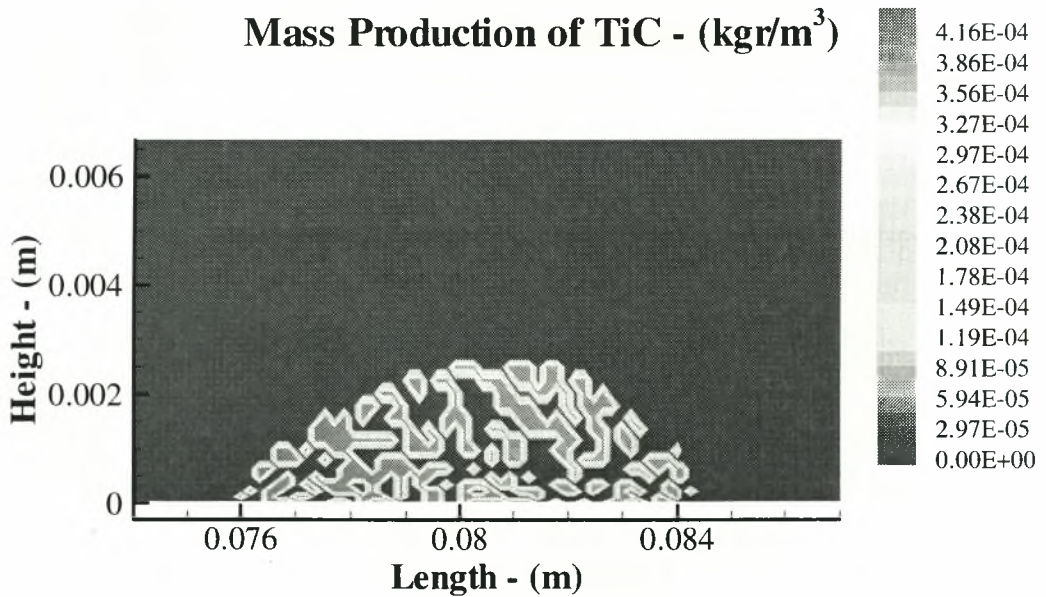
Σχήμα A-65. Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 5



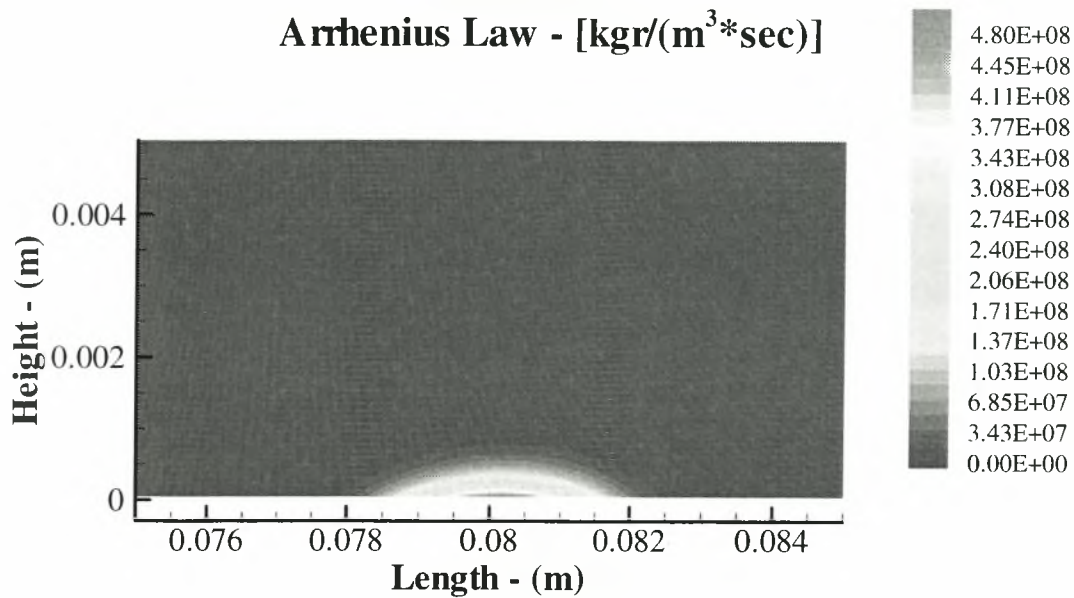
Σχήμα A-66. Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 5



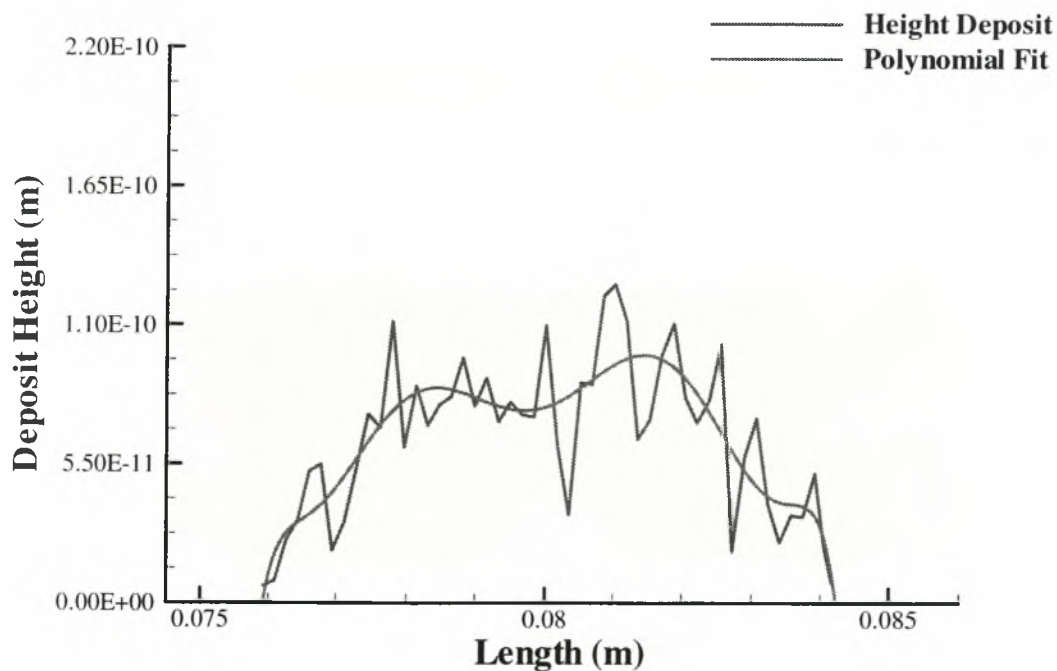
Σχήμα A-67. Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 5



Σχήμα A-68. Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 5

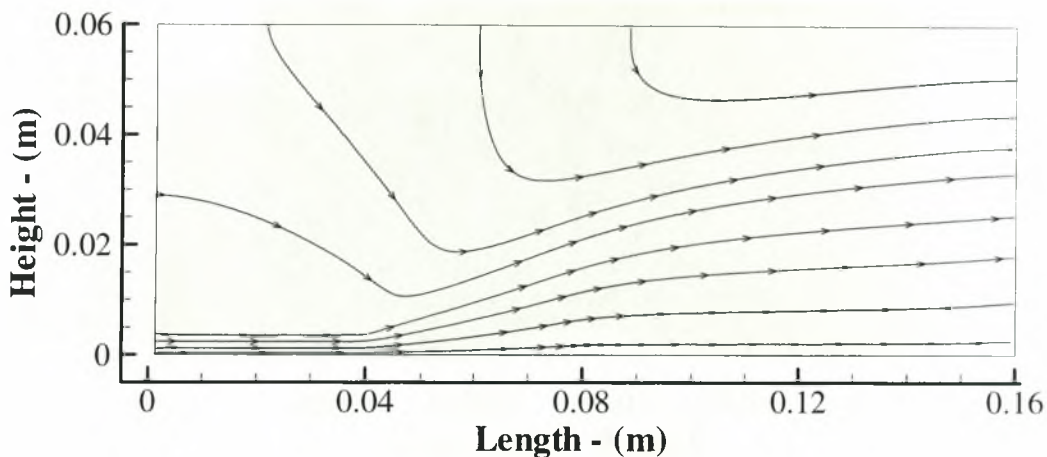


Σχήμα A-69. Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 5



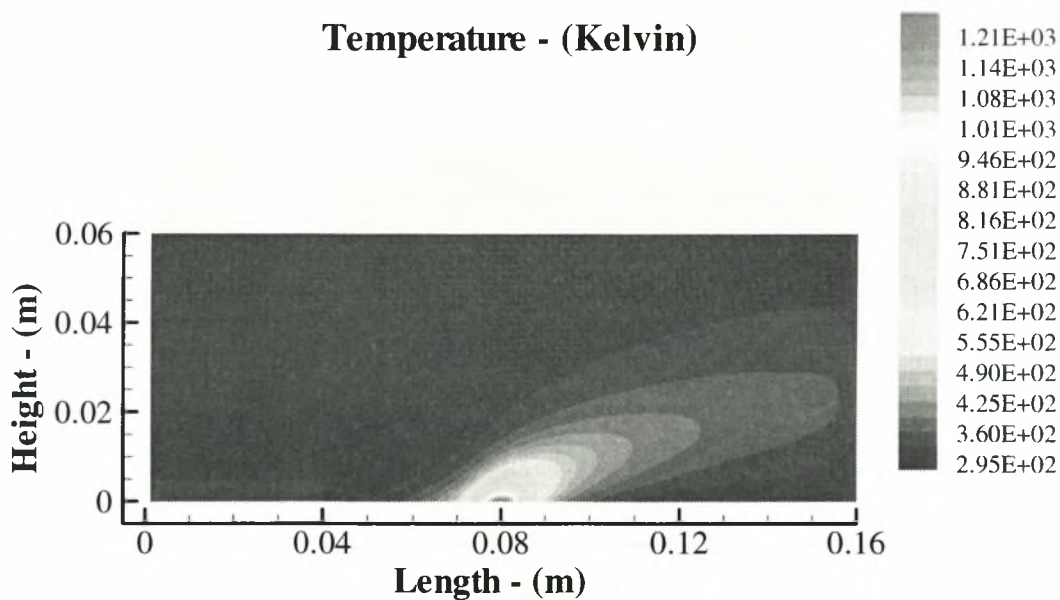
Σχήμα A-70. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 5

Streamlines

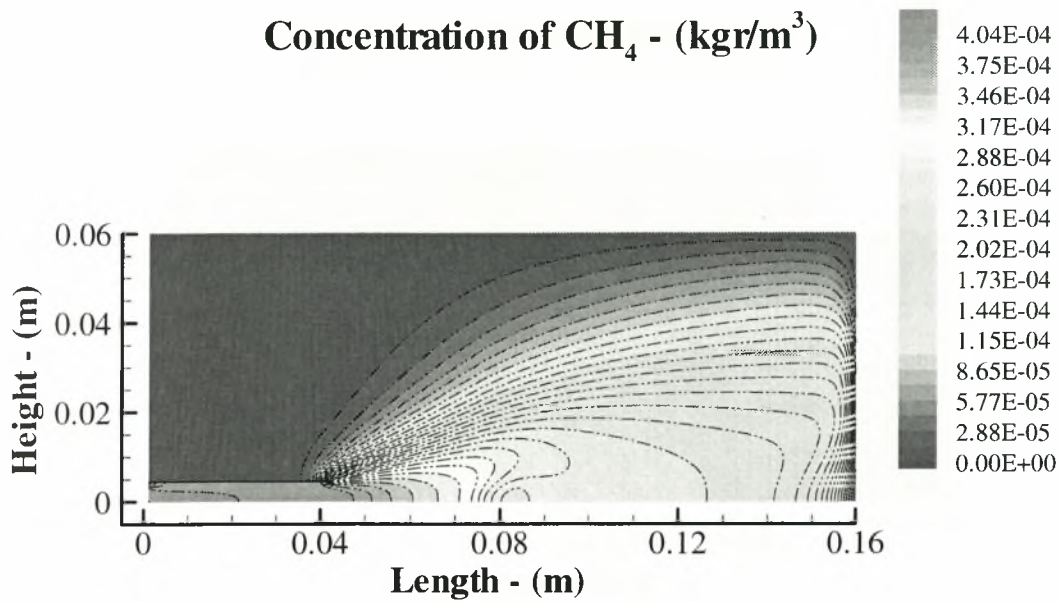


Σχήμα A-71. Ροϊκές γραμμές – Περίπτωση 6

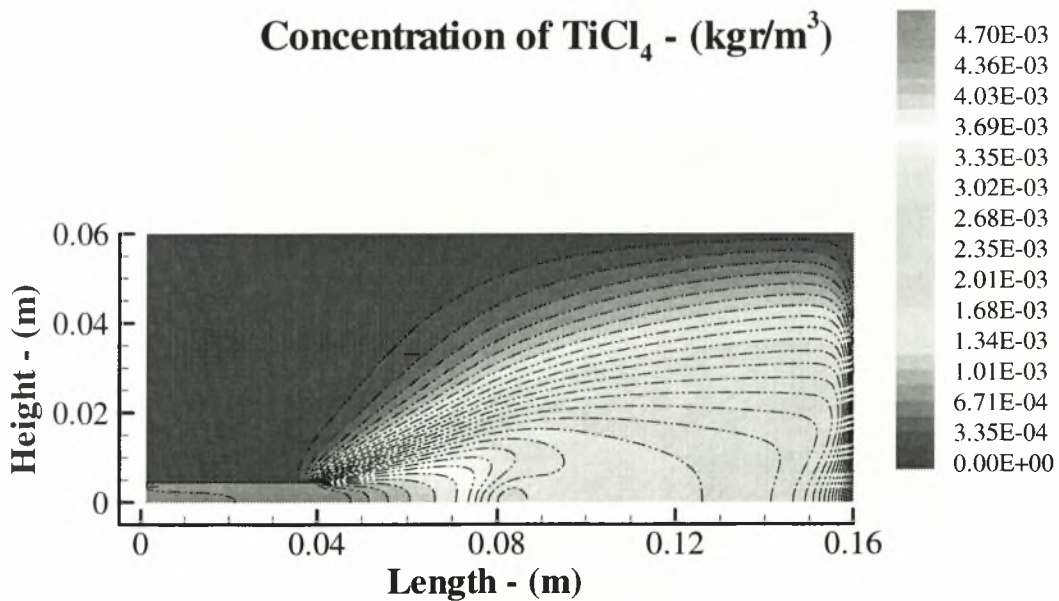
Temperature - (Kelvin)



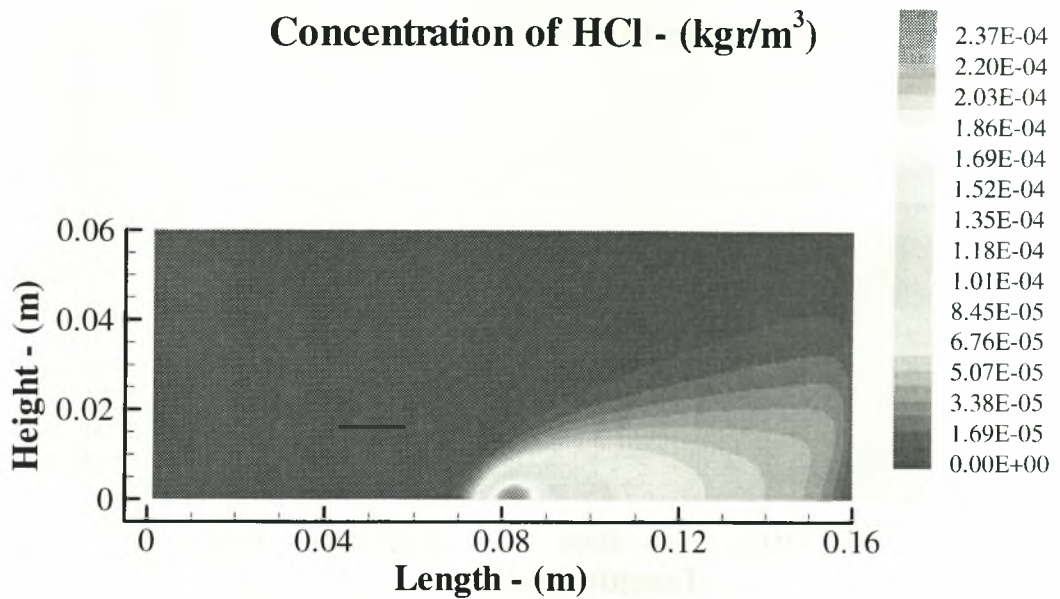
Σχήμα A-72. Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 6



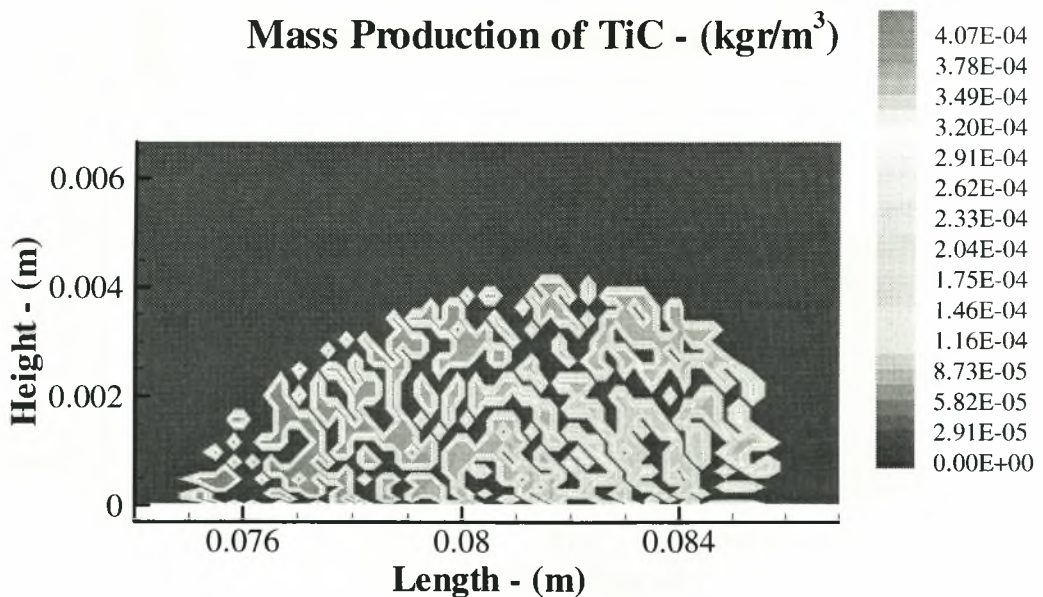
Σχήμα A-73. Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 6



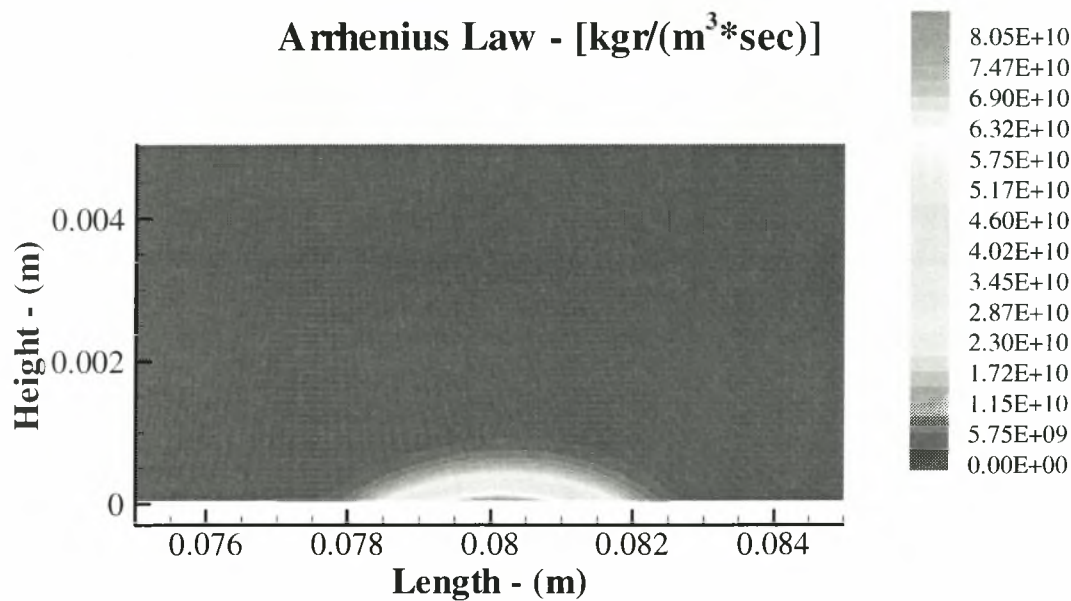
Σχήμα A-74. Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 6



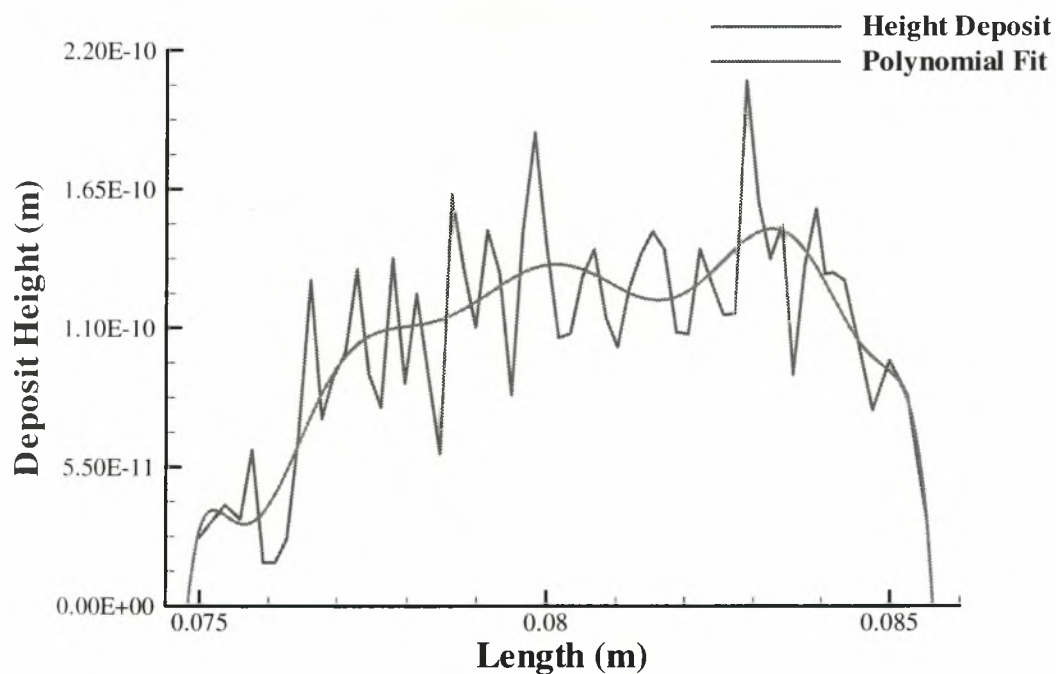
Σχήμα A-75. Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 6



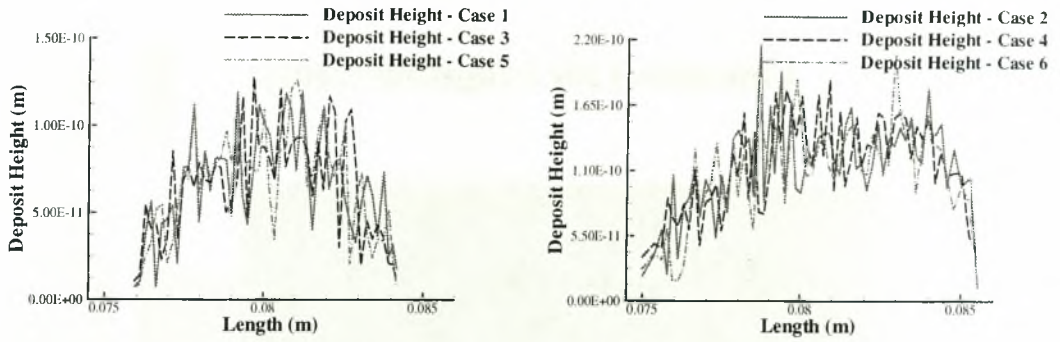
Σχήμα A-76. Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 6



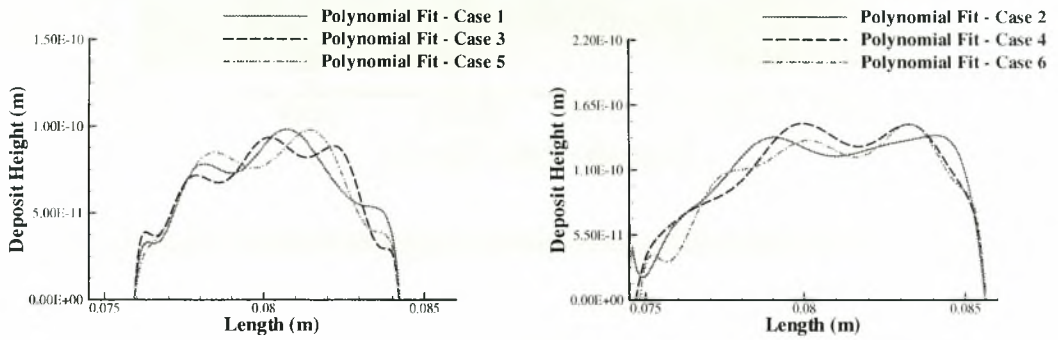
Σχήμα A-77. Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 6



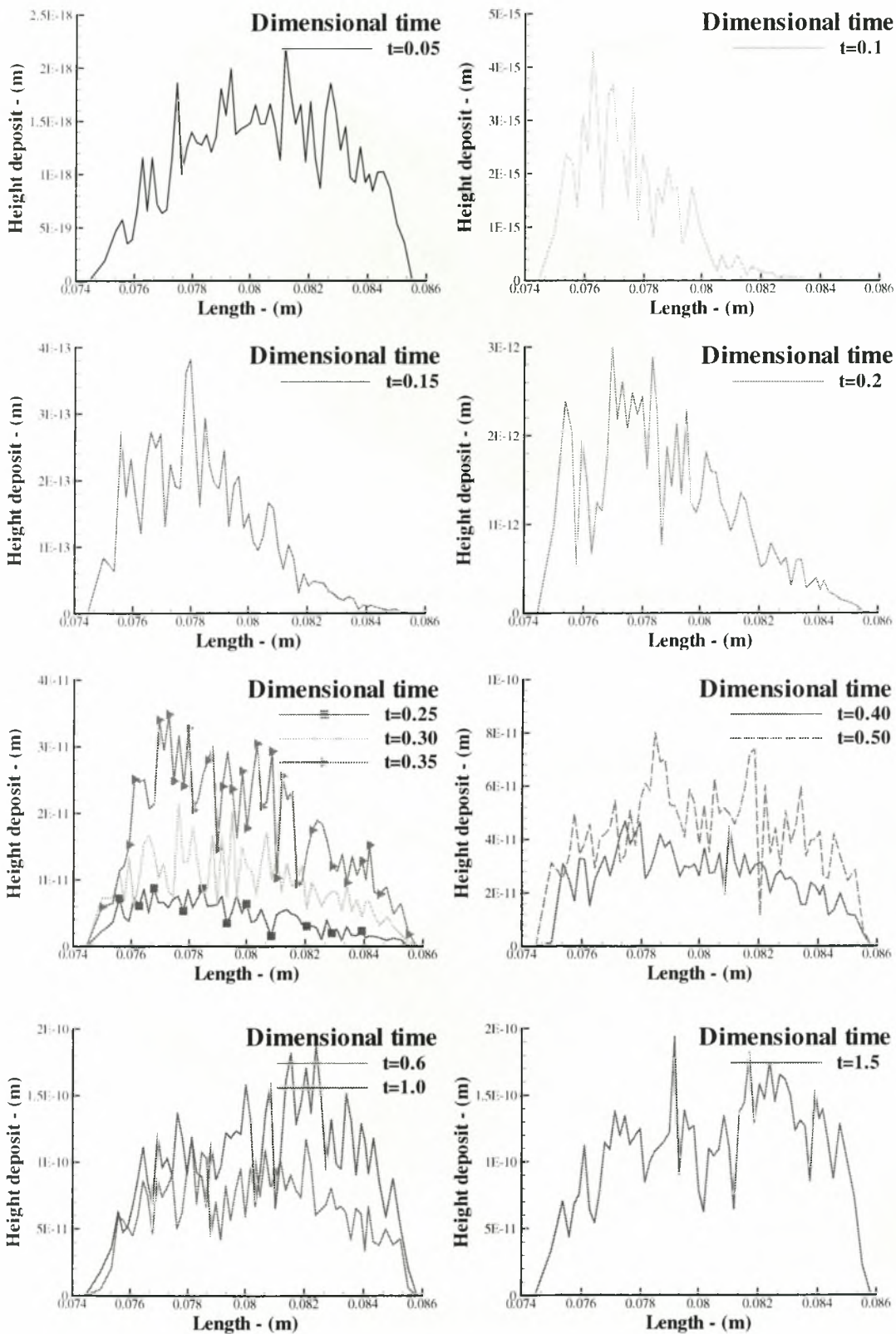
Σχήμα A-78. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 6



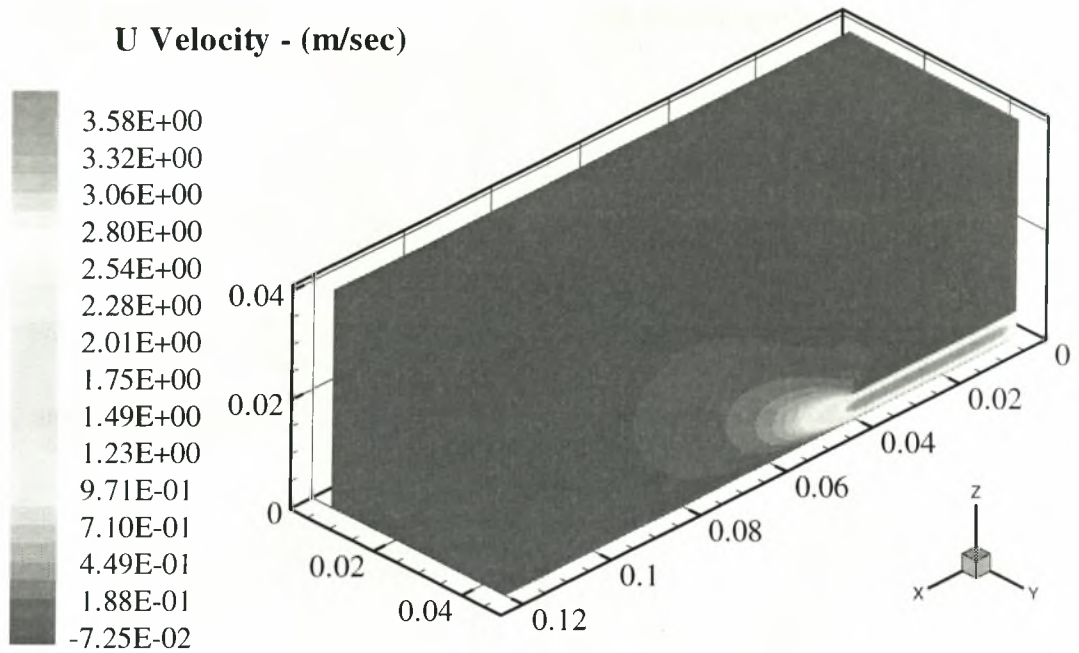
Σχήμα A-79. Μορφή Εναπόθεσης TiC Περιπτώσεις 1 έως 6



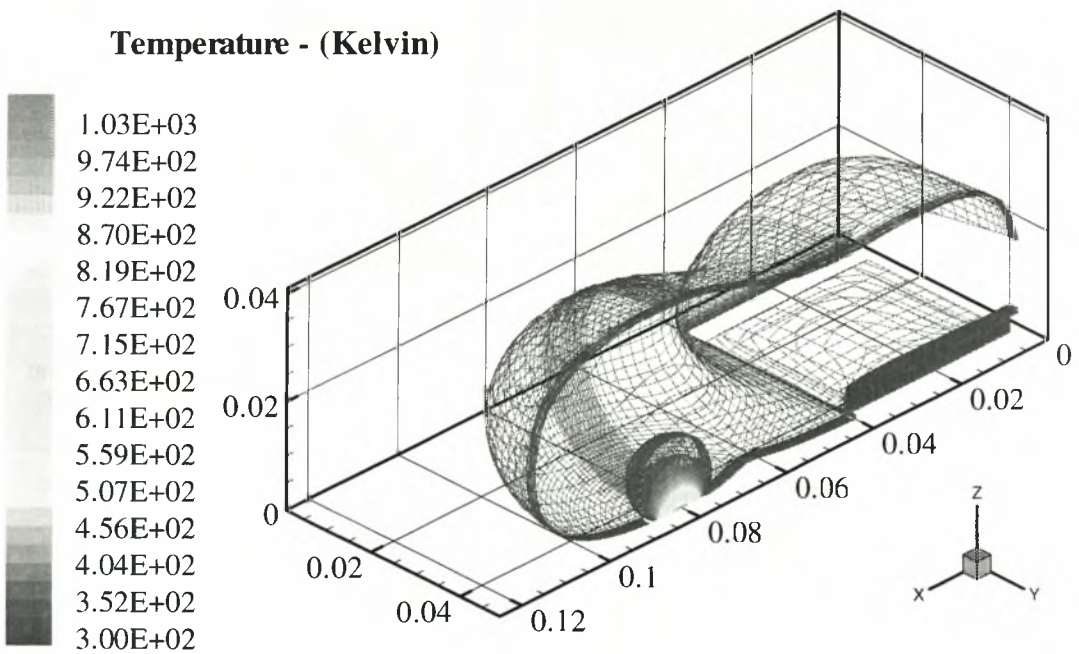
Σχήμα A-80. Προσαρμοσμένη μορφή TiC Περιπτώσεις 1 έως 6



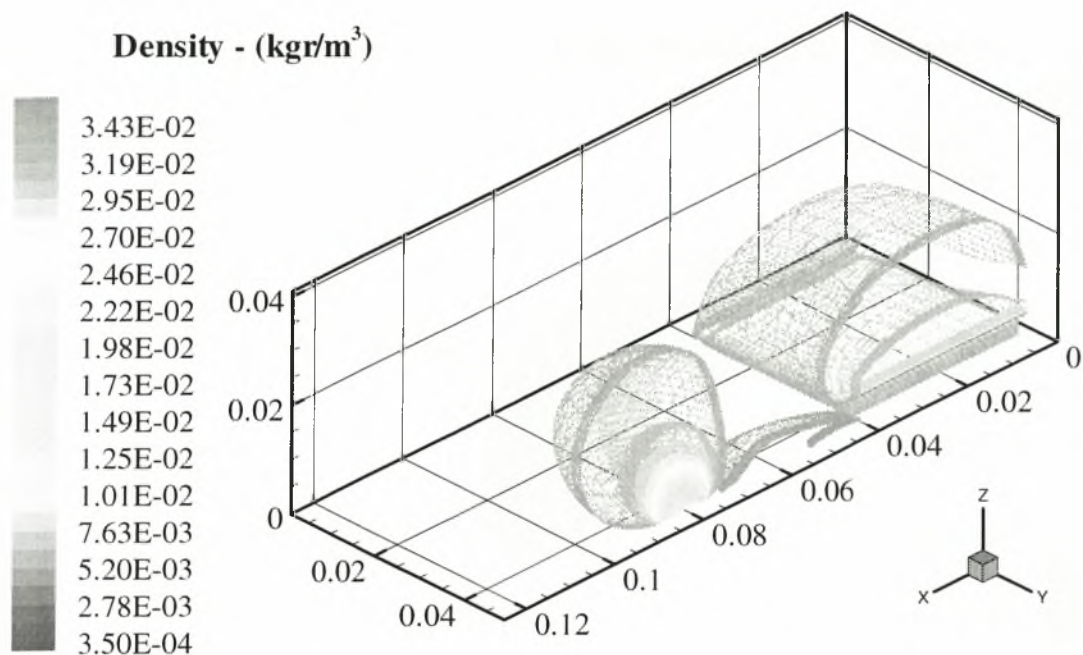
Σχήμα A-81. Μορφή εναπόθεσης TiC σε συνάρτηση με τον χρόνο



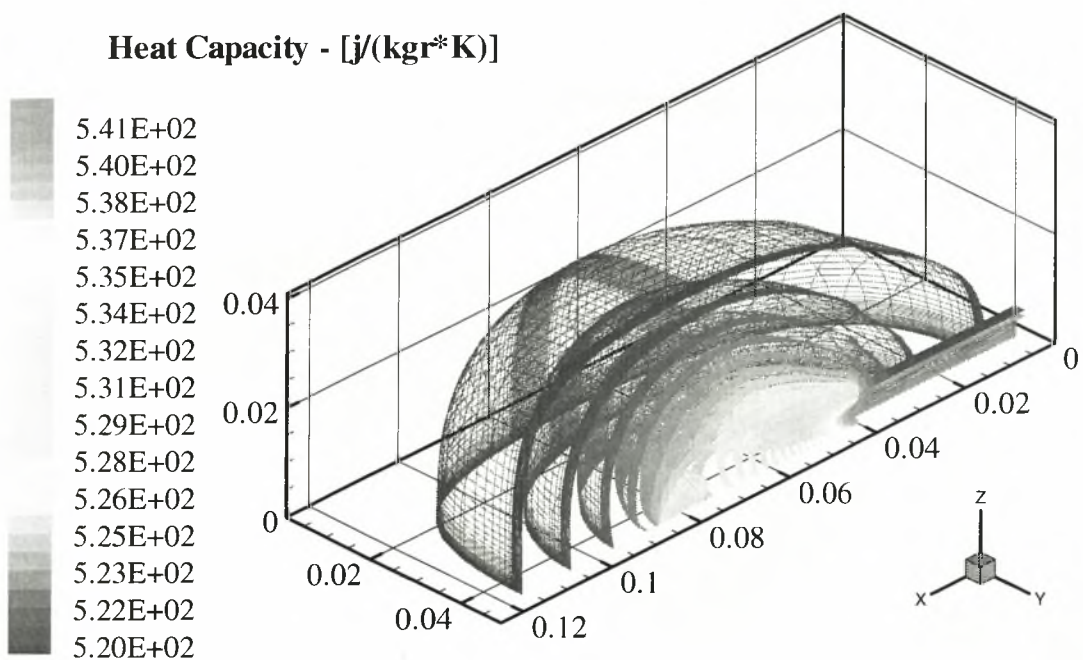
Σχήμα A-82. Κατανομή ταχύτητας στην x διεύθυνση – Περίπτωση 1



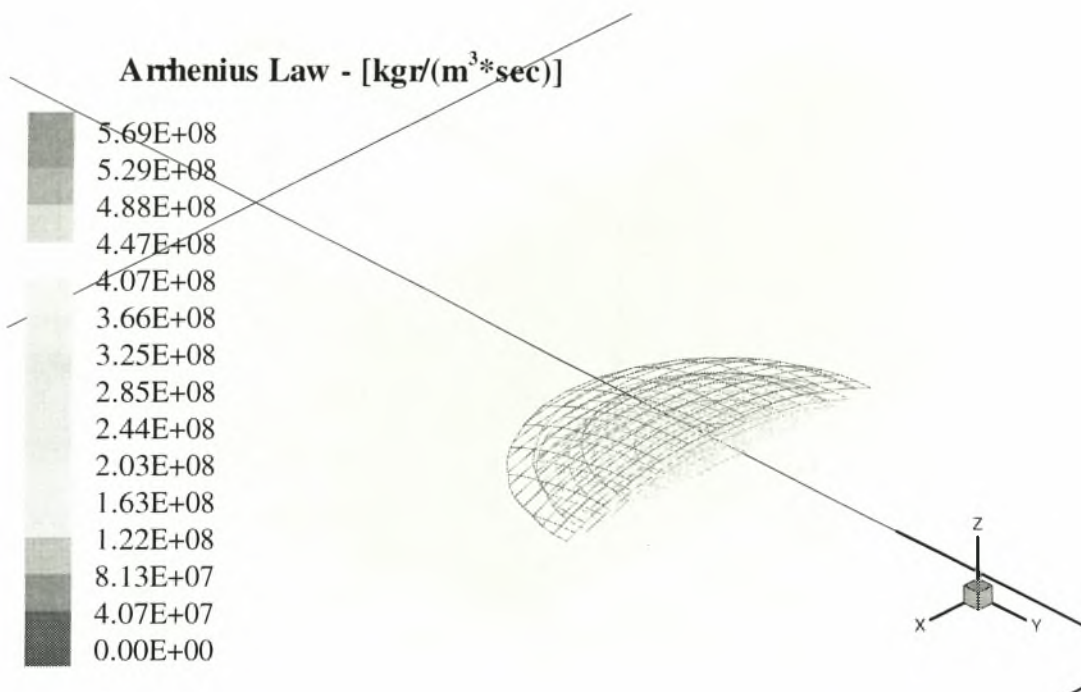
Σχήμα A-83. Κατανομή θερμοκρασίας– Περίπτωση 1



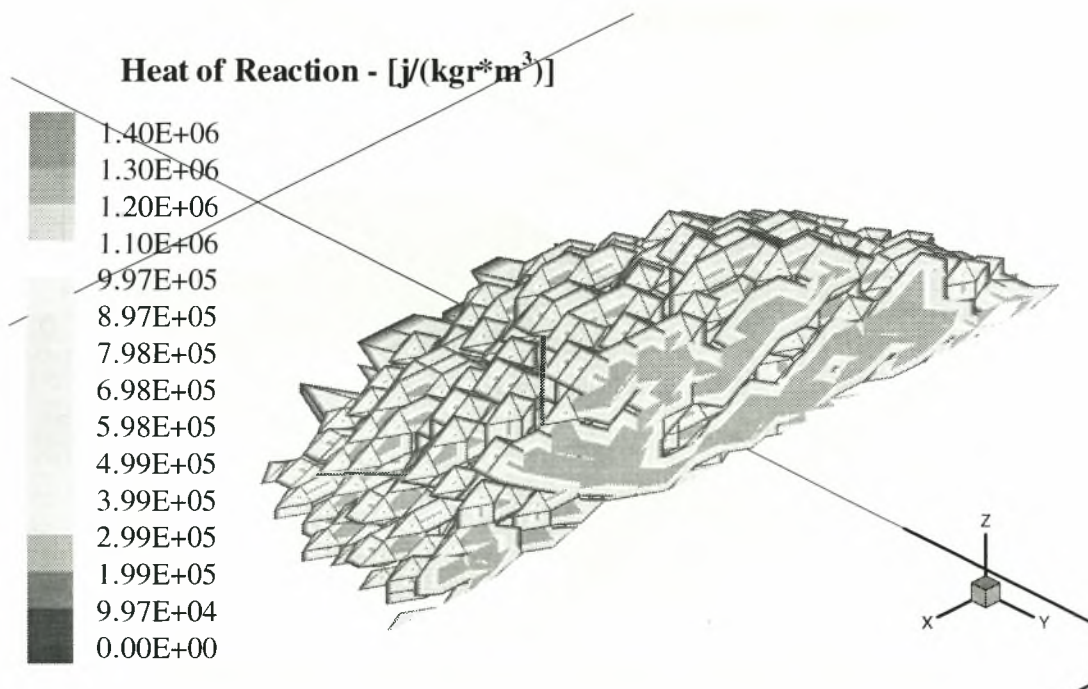
Σχήμα A-84. Πυκνότητα αέριου μίγματος – Περίπτωση 1



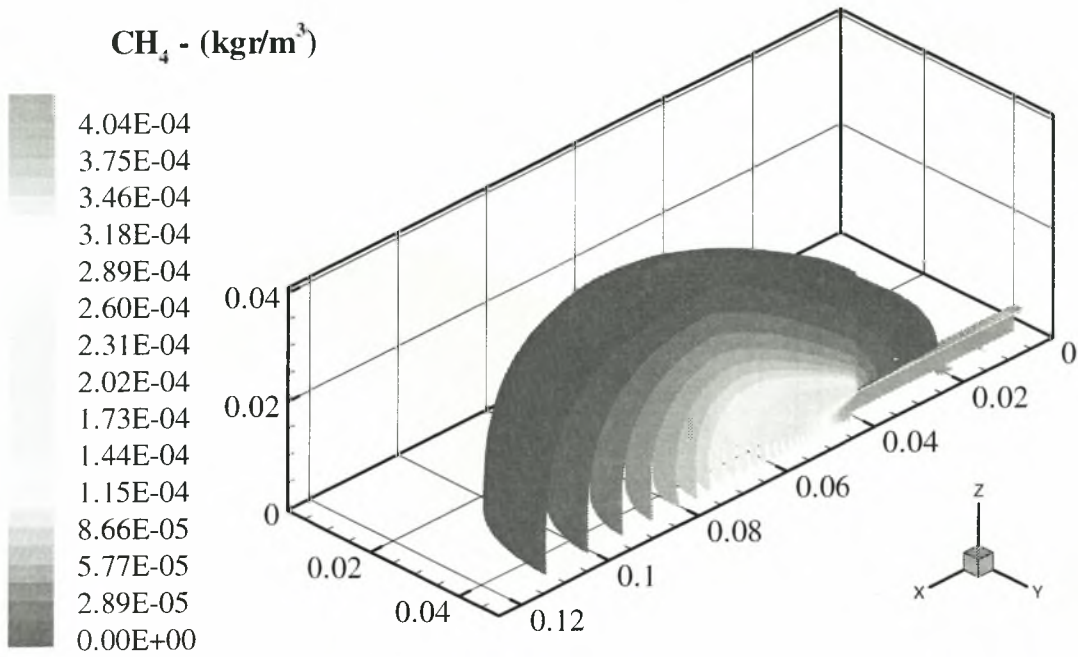
Σχήμα A-85. Ειδική θερμότητα αέριου μίγματος – Περίπτωση 1



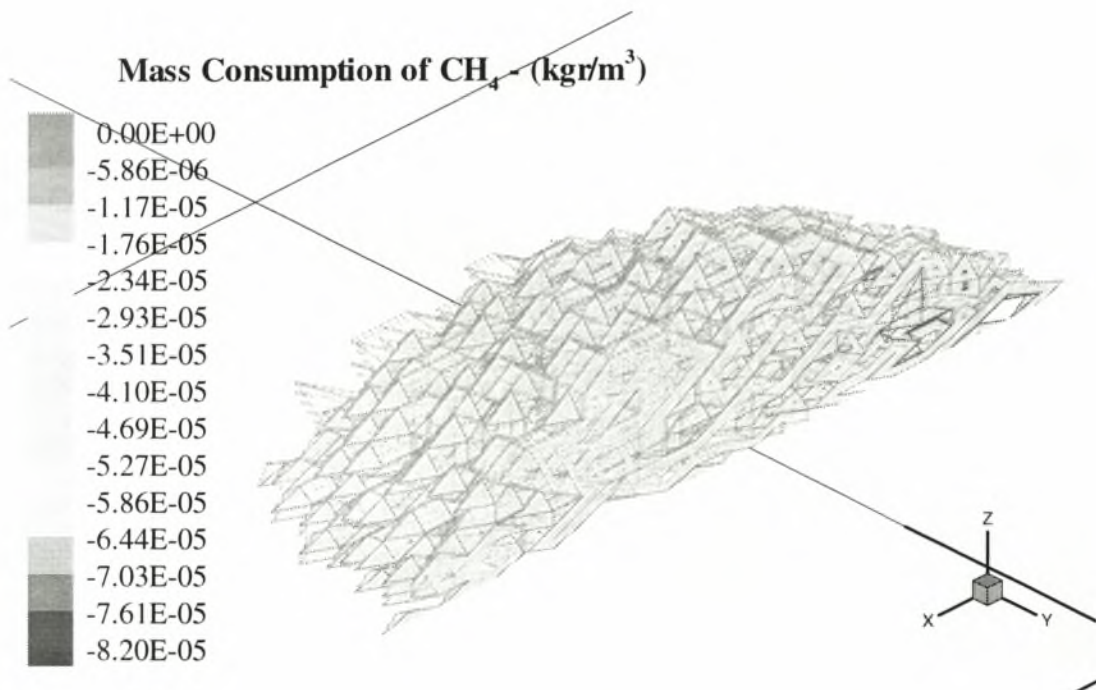
Σχήμα A-86. Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 1



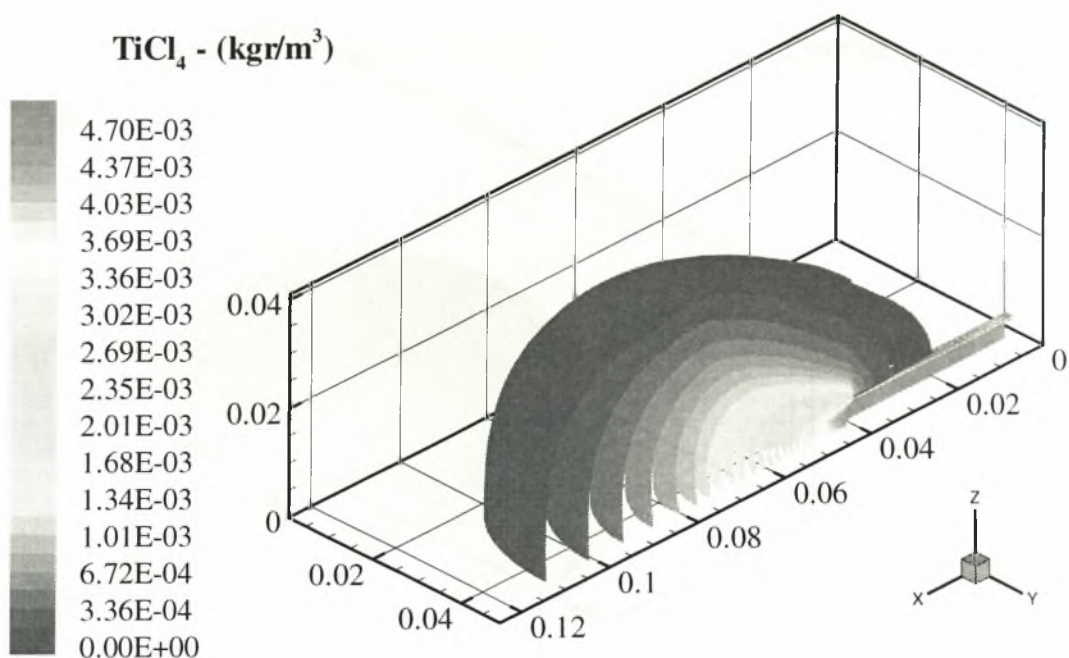
Σχήμα A-87. Θερμότητα χημικής αντίδρασης – Περίπτωση 1



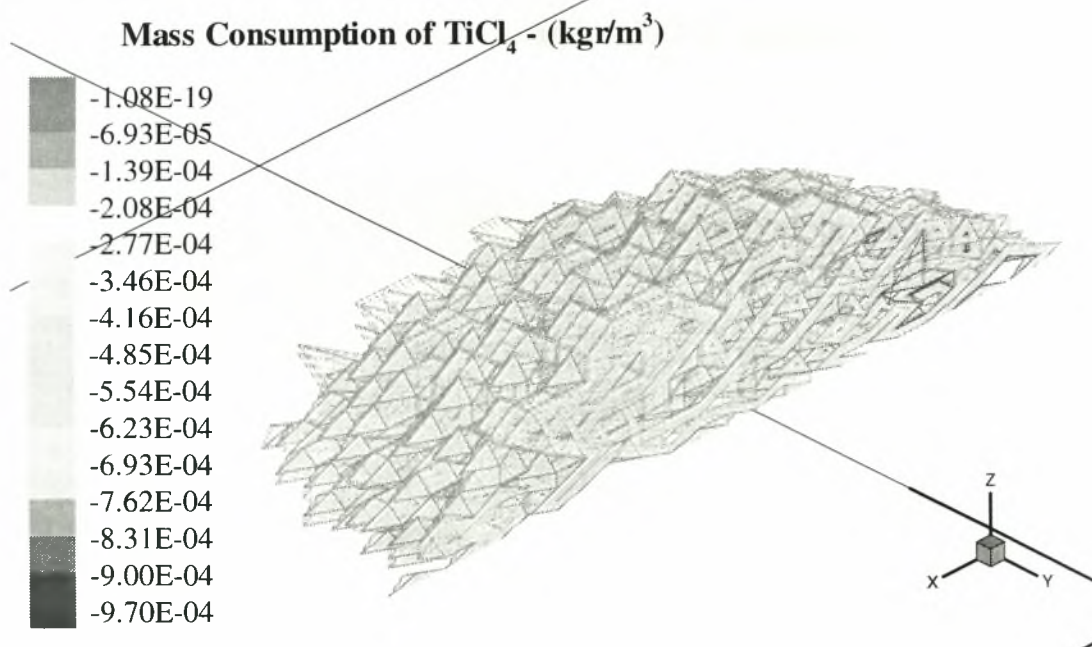
Σχήμα A-88. Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 1



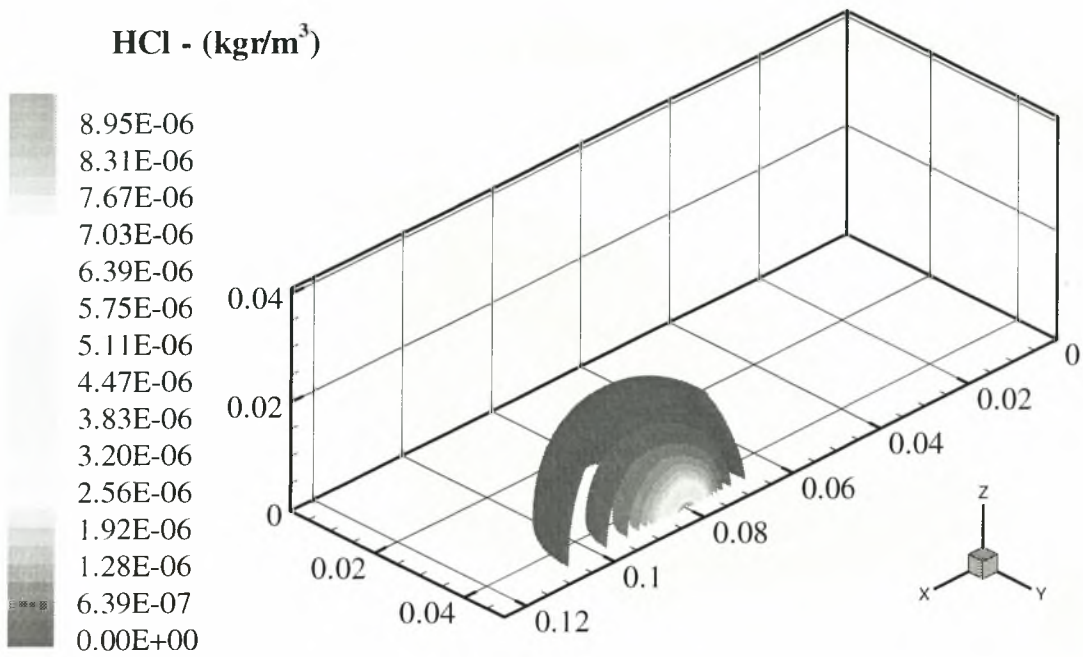
Σχήμα A-89. Κατανάλωση μάζας CH₄ – Περίπτωση 1



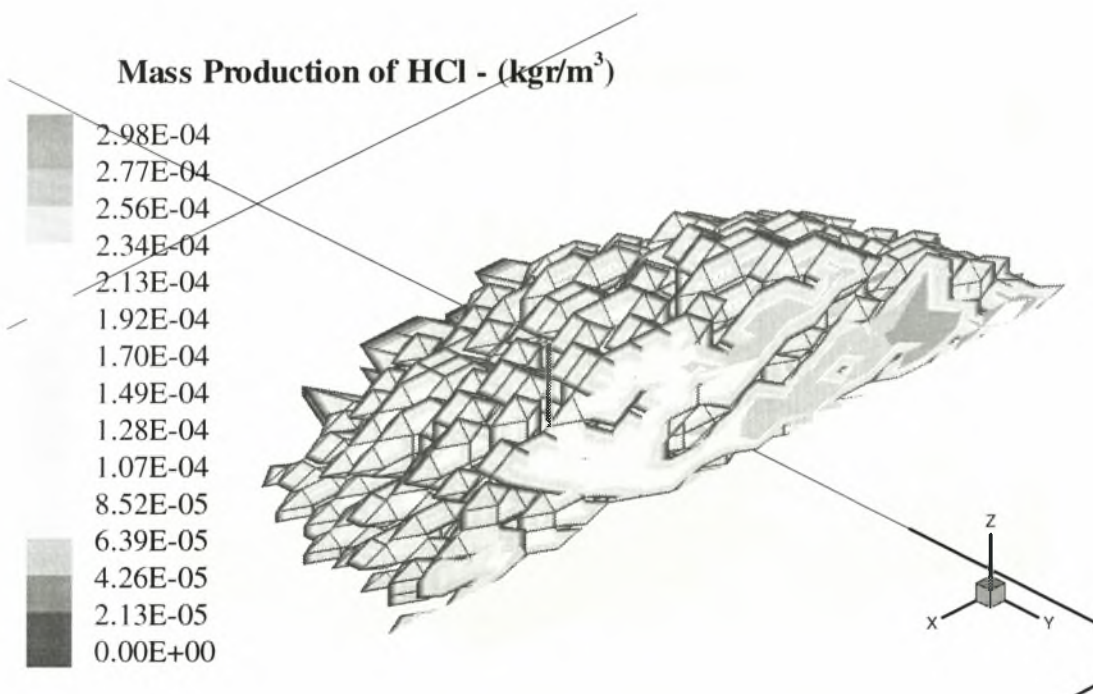
Σχήμα A-90. Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 1



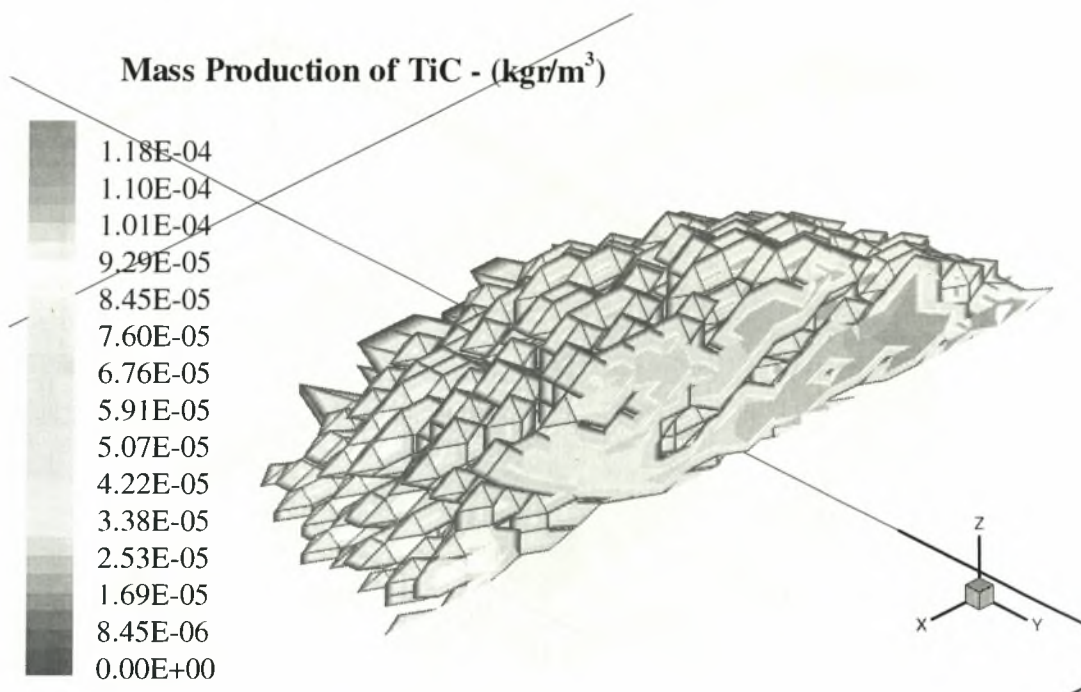
Σχήμα A-91. Κατανάλωση μάζας TiCl₄ – Περίπτωση 1



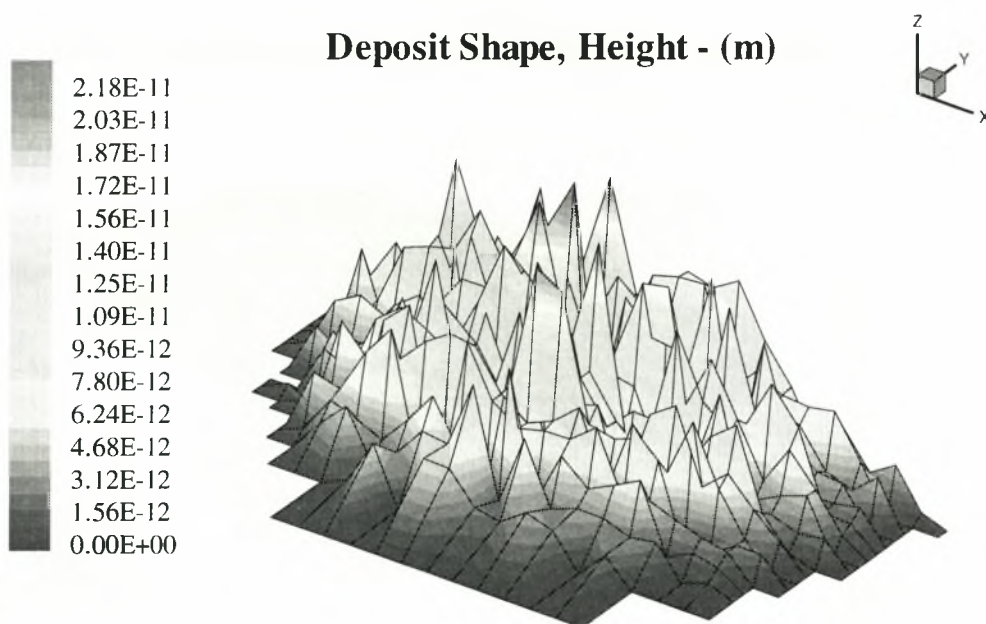
Σχήμα A-92. Κατανομή συγκέντρωσης HCl – Περίπτωση 1



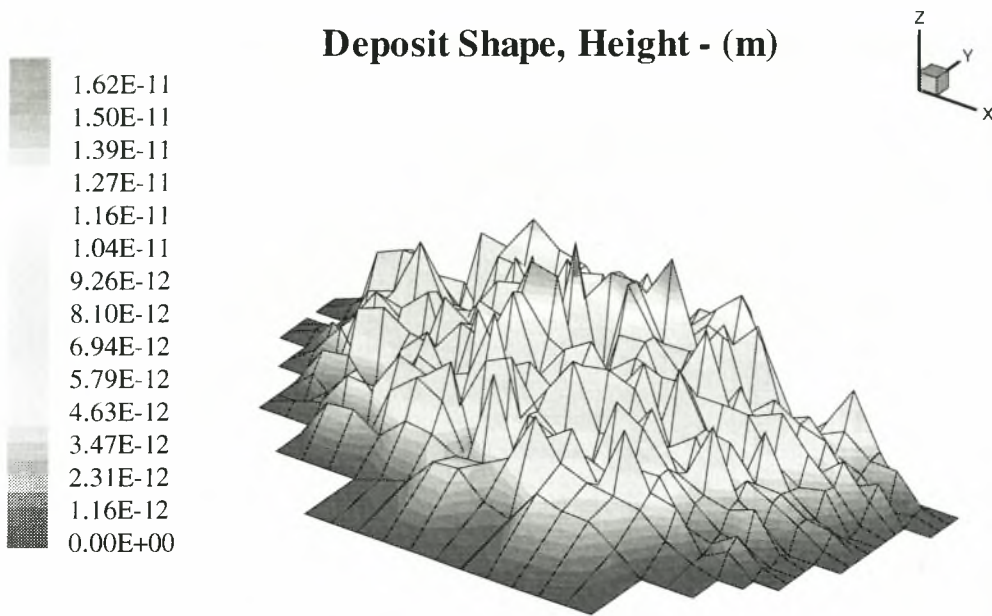
Σχήμα A-93. Παραγωγή μάζας HCl – Περίπτωση 1



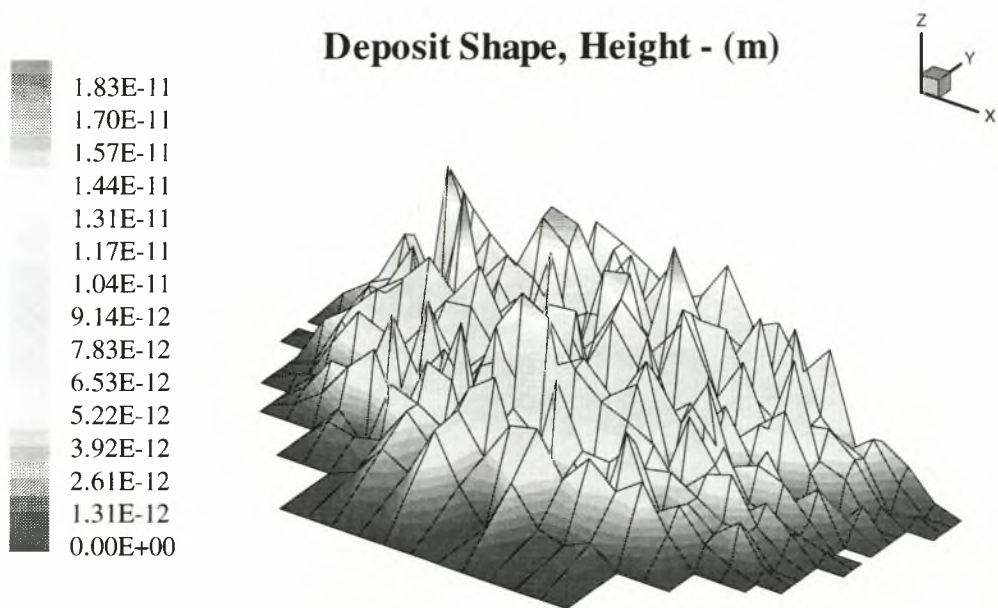
Σχήμα A-94. Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 1



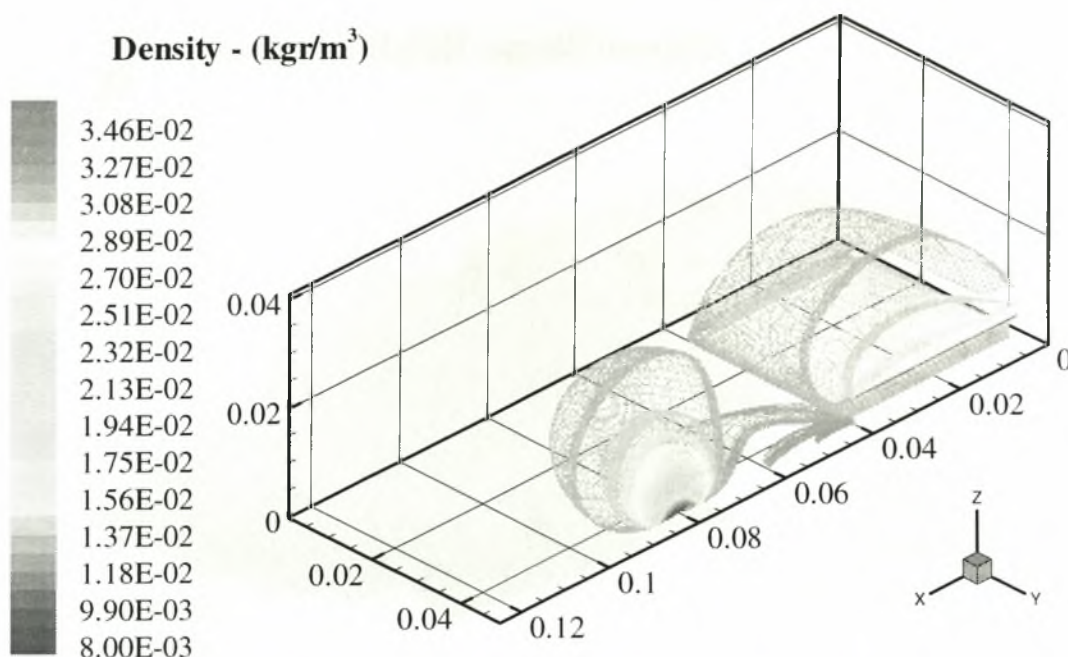
Σχήμα A-95. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 1



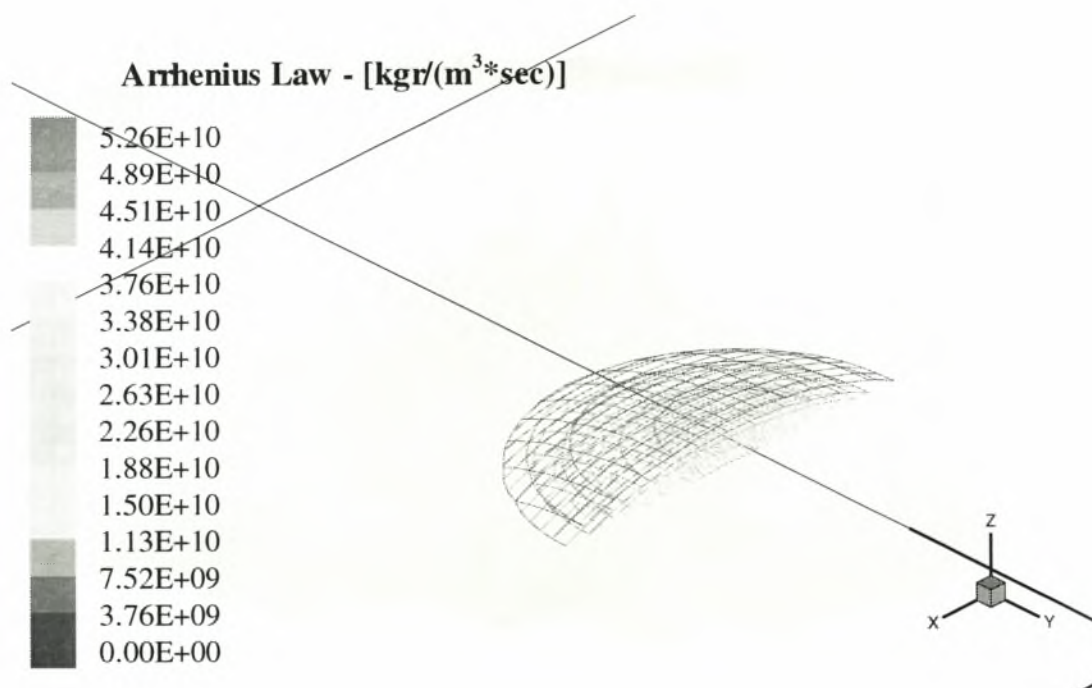
Σχήμα A-96. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 2



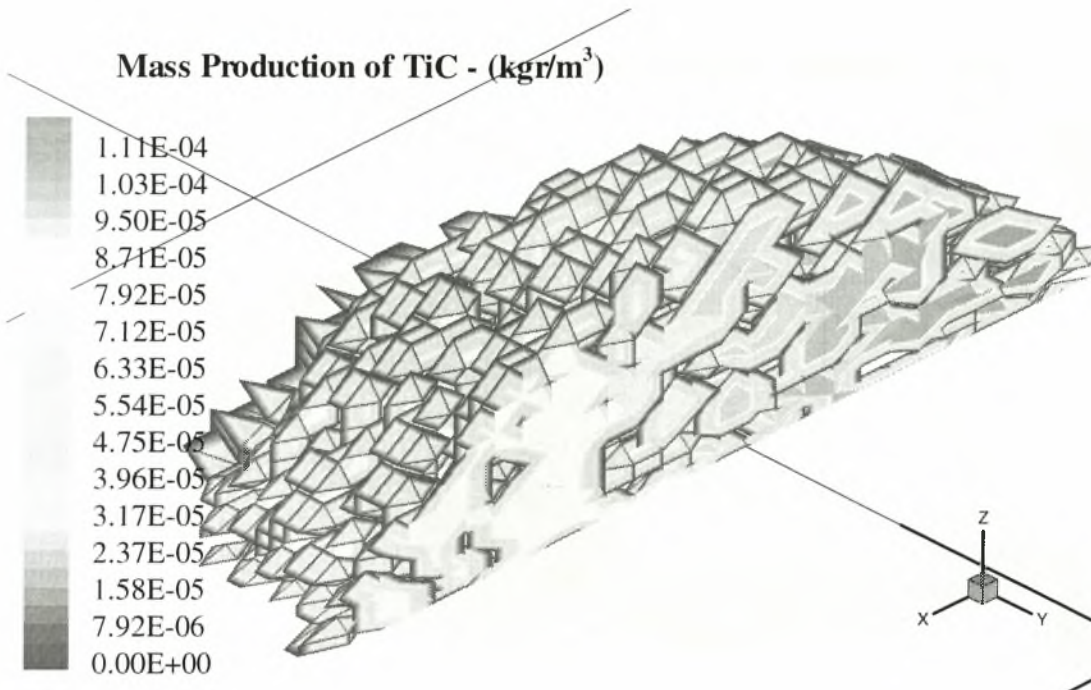
Σχήμα A-97. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 3



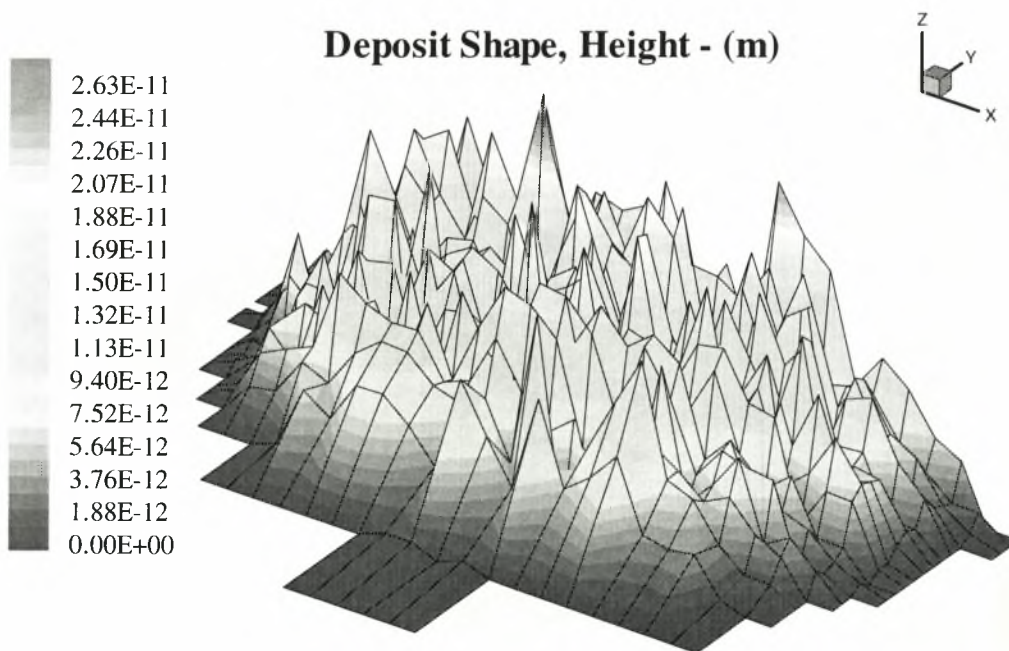
Σχήμα A-98. Πυκνότητα αέριου μίγματος – Περίπτωση 4



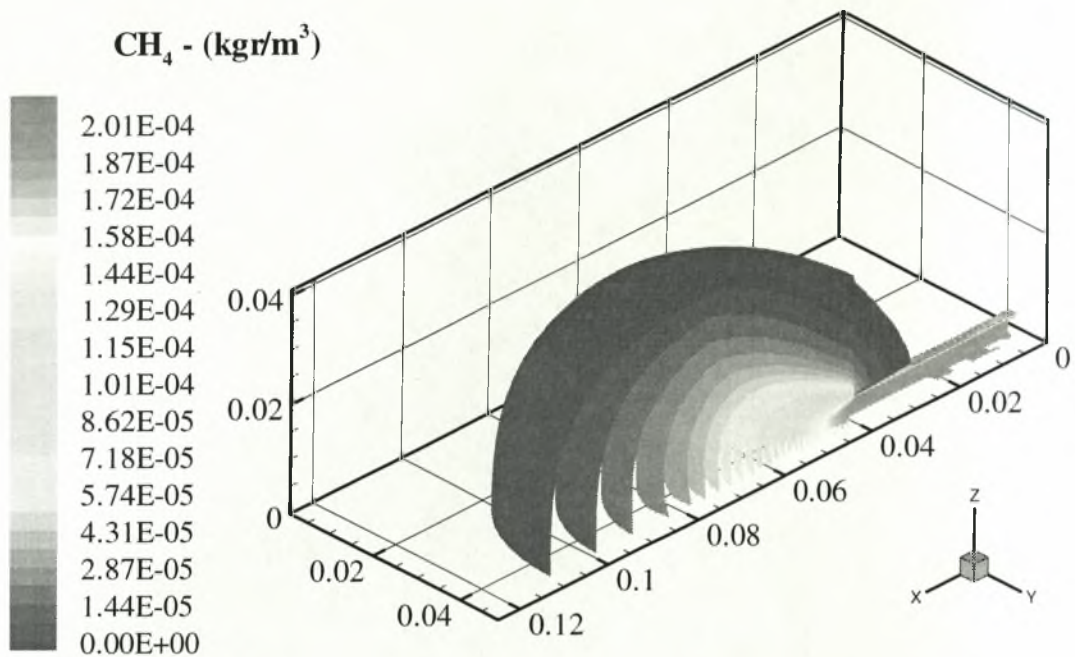
Σχήμα A-99. Κινητική χημικής αντίδρασης (σχέση Arrhenius) – Περίπτωση 4



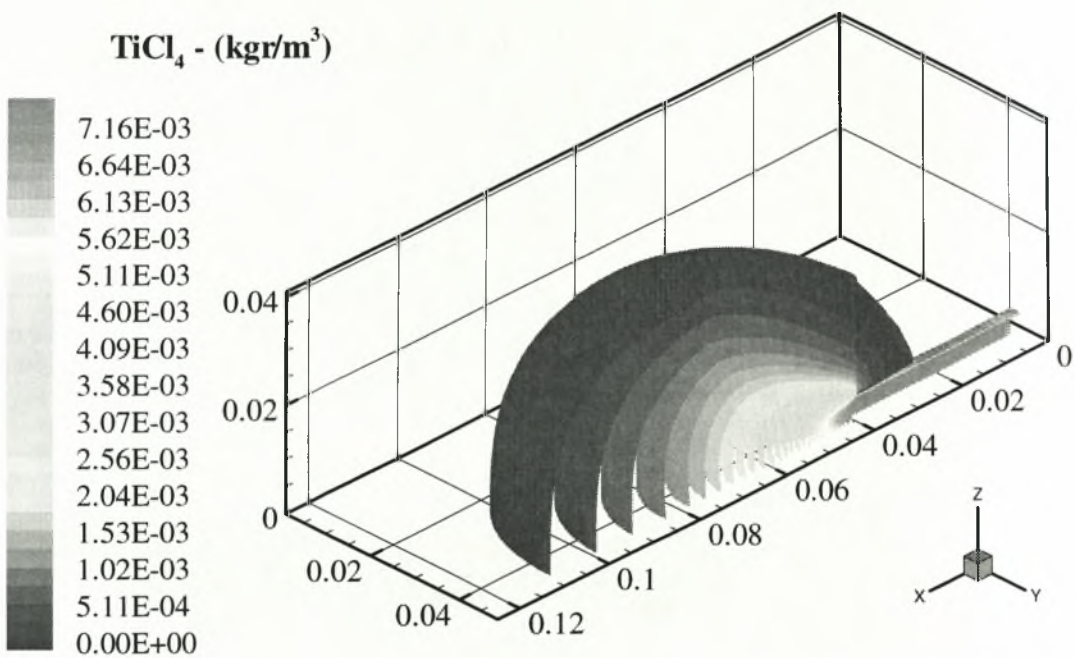
Σχήμα A-100. Παραγωγή μάζας TiC – Περίπτωση 4



Σχήμα A-101. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 4

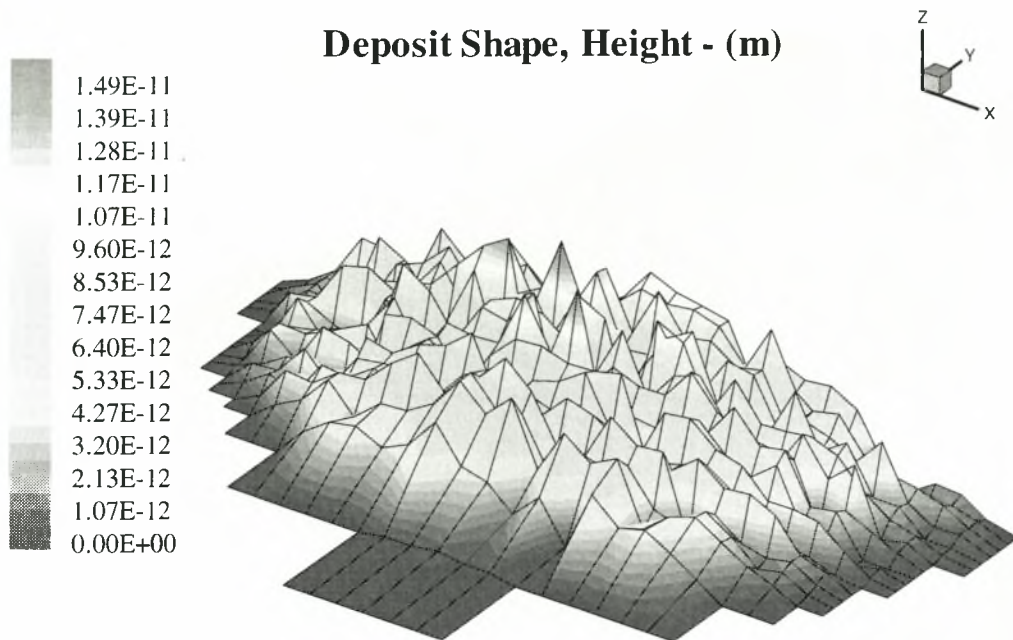


Σχήμα A-102.

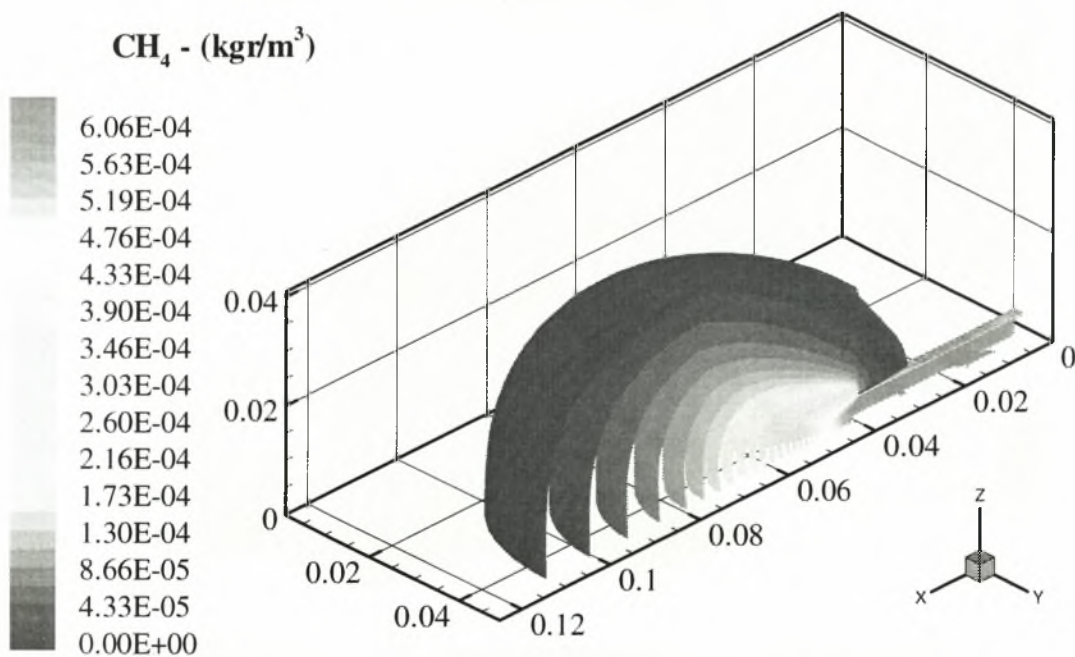
Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 5

Σχήμα A-103.

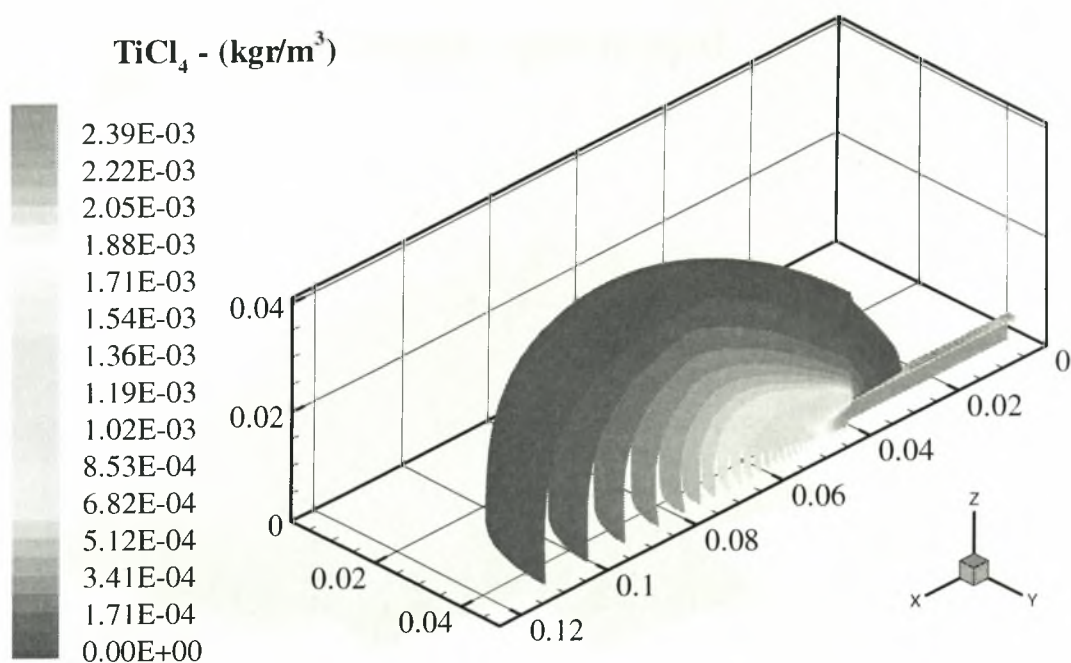
Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 5



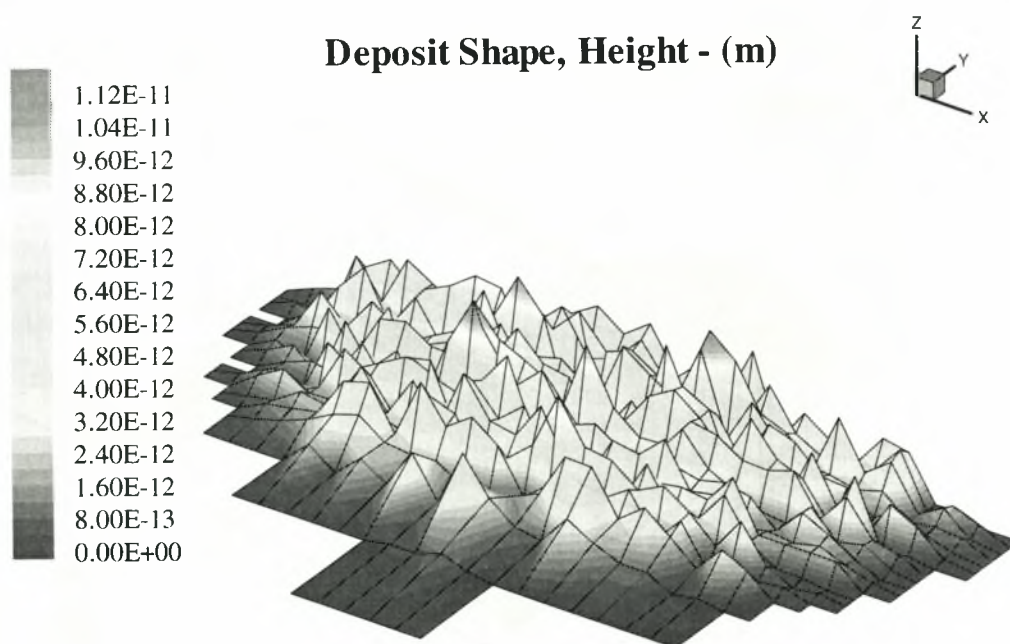
Σχήμα A-104. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 5



Σχήμα A-105. Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 6

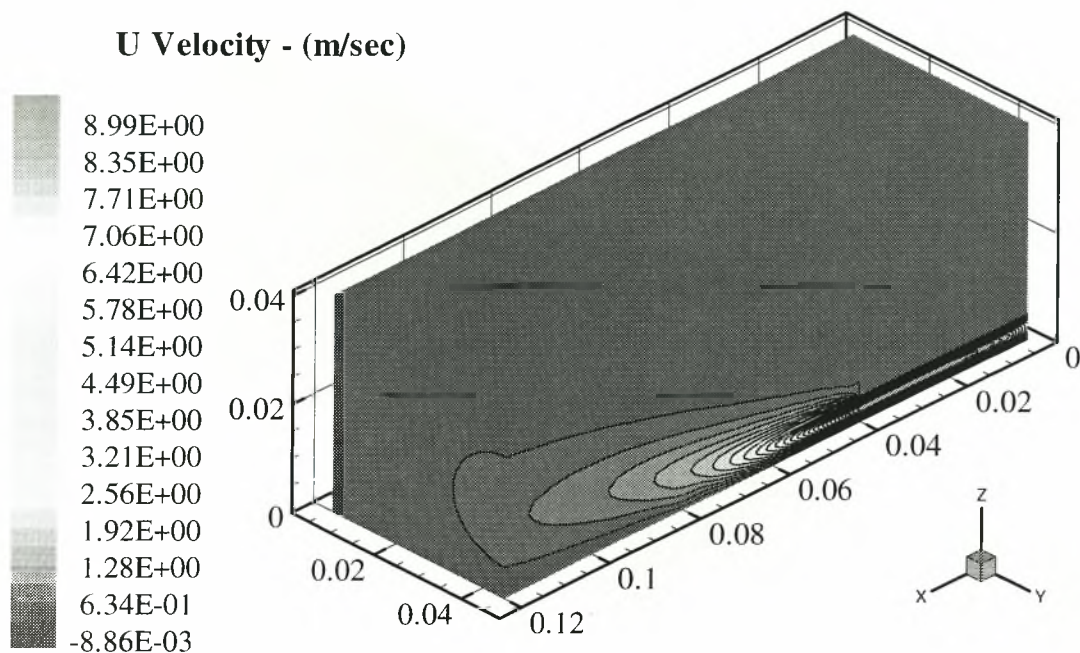


Σχήμα A-106.

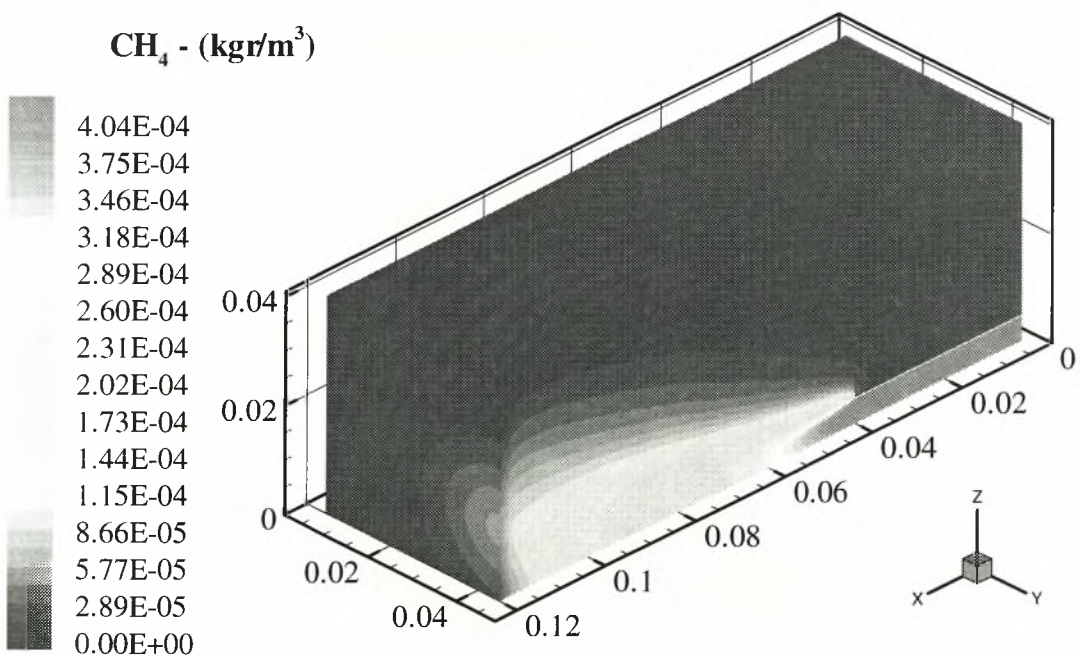
Κατανομή συγκέντρωσης TiCl₄ – Περίπτωση 6

Σχήμα A-107.

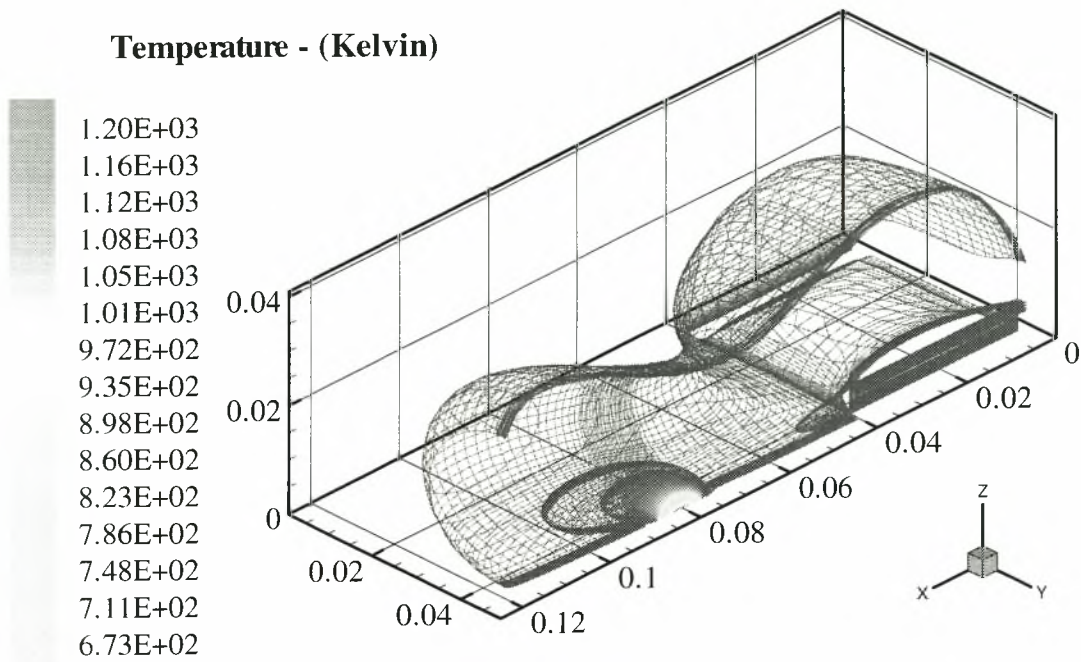
Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 6



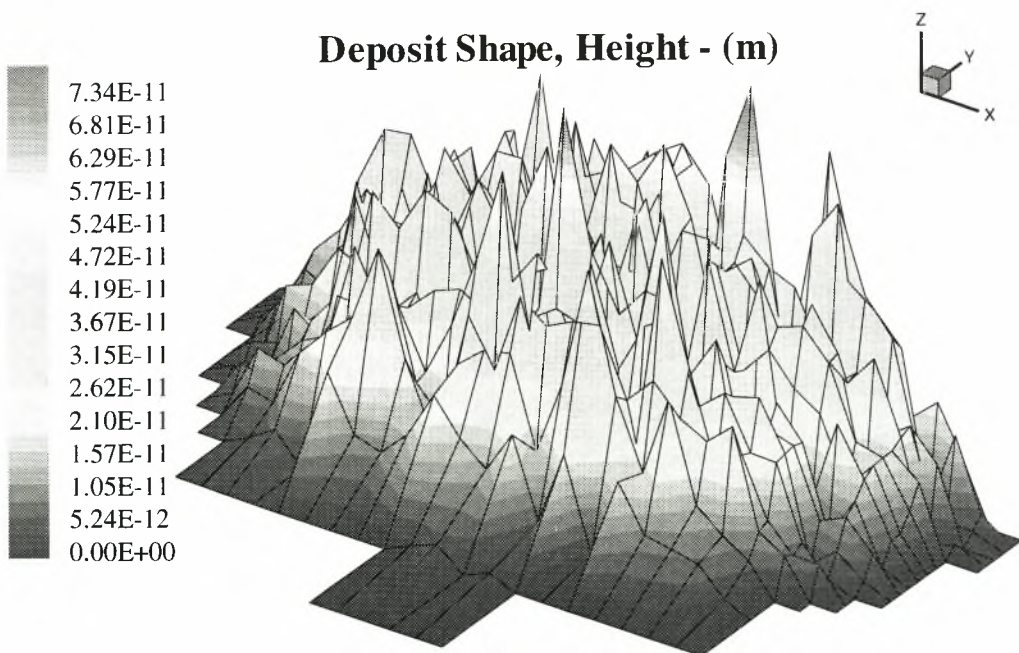
Σχήμα A-108. Κατανομή ταχύτητας στην x διεύθυνση – Περίπτωση 7



Σχήμα A-109. Κατανομή συγκέντρωσης CH₄ – Περίπτωση 7

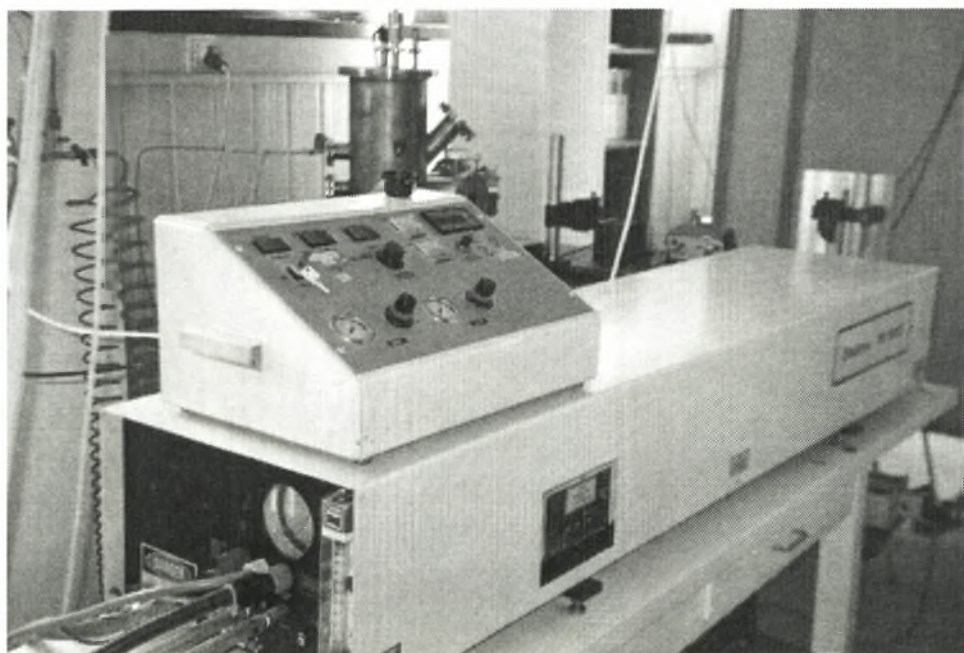
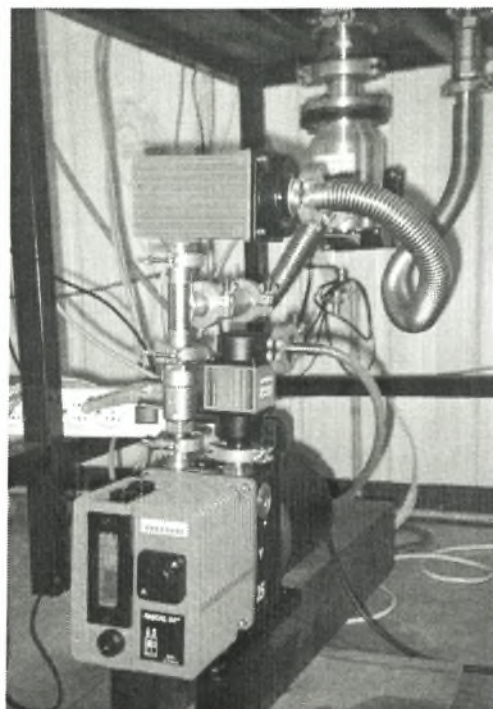


Σχήμα A-112. Κατανομή θερμοκρασίας – Περίπτωση 8



Σχήμα A-113. Μορφή Εναπόθεσης TiC – Περίπτωση 8

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Α



Σχήμα Π-1. Το σύστημα LCVD του Εργ. Υλικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Β

Μέθοδοι Επίλυσης Ταχυτήτων

Για υπολογισμό των ταχυτήτων χρησιμοποιούνται οι σχέσεις:

$$U_i = U_i^* + U_i', \quad (\text{B1}\alpha)$$

$$V_i = V_i^* + V_i', \quad (\text{B1}\beta)$$

$$W_i = W_i^* + W_i', \quad (\text{B1}\gamma)$$

όπου U_i^* , V_i^* και W_i^* είναι οι τιμές της διόρθωσης ταχύτητας. Ο τρόπος υπολογισμού της ποσότητας U_i' , V_i' και W_i' γίνεται με διάφορες μεθόδους. Στην συνέχεια δίνεται ο τρόπος υπολογισμού για τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία.

Μέθοδος SIMPLE

Ο τρόπος υπολογισμού δίνεται από τις σχέσεις:

$$U_i' = DU_i(P_p^* - P_i^*), \quad (\text{B2}\alpha)$$

$$V_i' = DV_i(P_p^* - P_i^*), \quad (\text{B2}\beta)$$

$$W_i' = DW_i(P_p^* - P_i^*), \quad (\text{B2}\gamma)$$

όπου:

$$DU_i = \frac{A_i}{A_p}, \quad (\text{B3}\alpha)$$

$$DV_i = \frac{A_i}{A_p}, \quad (\text{B3}\beta)$$

$$DW_i = \frac{A_i}{A_p}, \quad (\text{B3}\gamma)$$

όπου A_i είναι η αντίστοιχη επιφάνεια του όγκου ελέγχου και A_p είναι ο κεντρικός συντελεστής της αντίστοιχης ταχύτητας.

Μέθοδος SIMPLEC της CHAM

Η μέθοδος είναι παρόμοια με αυτήν της SIMPLE με την διαφορά ότι οι ποσότητες DU_i , DV_i και DW_i υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$DU_i = -\frac{A_i}{SP_P}, \quad (B4\alpha)$$

$$DV_i = -\frac{A_i}{SP_P}, \quad (B4\beta)$$

$$DW_i = -\frac{A_i}{SP_P}, \quad (B4\gamma)$$

όπου A_i είναι η αντίστοιχη επιφάνεια του όγκου ελέγχου και SP_P είναι μέρος του πηγαίου όρου (Σχέση 66).

Μέθοδος SIMPLEC του Raithby

Σύμφωνα με αυτή την μέθοδο εισάγεται και μία σταθερά E . Χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι η αύξηση στην ταχύτητα σύγκλισης, και η αποφυγή αποκλίσεων και ταλαντώσεων της λύσης. Οι ποσότητες DU_i , DV_i και DW_i υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$DU_i = \frac{A_i}{E_1 A_P - E_2 SP_P}, \quad (B5\alpha)$$

$$DV_i = \frac{A_i}{E_1 A_P - E_2 SP_P}, \quad (B5\beta)$$

$$DW_i = \frac{A_i}{E_1 A_P - E_2 SP_P}, \quad (B5\gamma)$$

όπου A_i είναι η αντίστοιχη επιφάνεια του όγκου ελέγχου και SP_P είναι μέρος του πηγαίου όρου (Σχέση 66). Οι σταθερές E_1 και E_2 δίνονται από την σχέση:

$$E_1 = 1/E \quad \text{και} \quad E_2 = 1 + E_1, \quad (B6)$$

Η τιμή E εξαρτάται από της συνθήκες ροής. Στην παρούσα εργασία ισχύει $E = 3$. Ακόμη γίνονται οι παρακάτω μετατροπές:

$$A_P = (A_P - SP_P) \times E_2, \quad (B7)$$

$$SP_P = SP_P \times E_2, \quad (B8)$$

όπου A_P είναι ο κεντρικός συντελεστής της αντίστοιχης ταχύτητας.

Λύση Πίνακα Jacobi Point-by-Point

Οι αλγεβρικές εξισώσεις 65, 75 και 82 λύνονται για κάθε σημείο, P , με την ακολουθία:

$$\Phi_P = \frac{\sum A_i \Phi_i + SU}{A_P}, \quad (\text{B9})$$

όλοι οι Φ_i όροι στην δεξιά πλευρά της παραπάνω σχέσης έχουν τιμές από την προηγούμενη επανάληψη. Οι τιμές ανανεώνονται μετά το τέλος κάθε επανάληψης. Η μέθοδος επαναλαμβάνεται μέχρι να συγκλίνει.

Λύση Πίνακα TDMA

Οι αλγεβρικές εξισώσεις 65, 75 και 82 μπορούν να πάρουν μια απλή μορφή κατά μήκος μιας κατεύθυνσης. Για παράδειγμα, κατά μήκος της διεύθυνσης k η εξίσωση πεπερασμένων διαφορών παίρνει τη μορφή:

$$A_k \Phi_{k-1} + B_k \Phi_k + C_k \Phi_{k+1} = D_k, \quad (\text{B10})$$

Τα υπόλοιπα γειτονικά σημεία θεωρείται σταθερά και αφομοιώνονται στο D_k . Οι συνοριακές συνθήκες είναι:

$$A_1, C_N = 0 \quad \text{και} \quad \Phi_1, \Phi_N = \text{γνωστό} \quad (\text{B11})$$

Η λύση επιτυγχάνεται με δύο βήματα :

Πρόσω συντελεστής συναρμολόγησης

$$a_k = -C_k / (B_k + A_k a_{k-1}), \quad (\text{B12})$$

$$b_k = (D_k - A_k b_{k-1}) / (B_k + A_k a_{k-1}), \text{ για } k = 1, 2, \dots, N, \quad (\text{B13})$$

Οπίσω αντικατάσταση Φ τιμών

$$\Phi_N = b_N, \quad \text{για } k = N \quad (\text{B14})$$

$$\Phi_k = a_k \Phi_{k+1} + b_k, \quad \text{για} \quad k = N-1, N-2, \dots, 2 \quad (\text{B15})$$

Λύση Πίνακα με CTDMA

Ο κυκλικός αλγόριθμος TDMA χρησιμοποιείται μόνο όταν υπάρχουν κυκλικά σύνορα στην z-κατεύθυνση του υπολογιστικού πεδίου. Οι εξισώσεις πεπερασμένου όγκου παίρνουν τη μορφή:

$$A_k \Phi_{k-1} + B_k \Phi_k + C_k \Phi_{k+1} = D_k, \quad (\text{B16})$$

όπου $k = 1$ είναι το πρώτο και $k = N$ είναι το τελευταίο κελί από τα κυκλικά σύνορα.

Η λύση επιτυγχάνεται σε δύο βήματα :

Πρόσω συντελεστής συναρμολόγησης

$$a_1 = D_1 / B_1 \quad (\text{B17α})$$

$$b_1 = C_1 / B_1 \quad (\text{B17β})$$

$$c_1 = A_1 / B_1 \quad (\text{B17γ})$$

$$F_1 = D_N \quad \text{για} \quad k = 1 \quad (\text{B17δ})$$

$$G_1 = C_N \quad (\text{B17ε})$$

$$H_1 = B_N \quad (\text{B17στ})$$

και

$$a_k = (D_k - A_k b_{k-1}) / (B_k - A_k b_{k-1}) \quad (\text{B18α})$$

$$b_k = C_k / (B_k - A_k b_{k-1}) \quad (\text{B18β})$$

$$c_k = A_k c_{k-1} / (B_k - A_k b_{k-1}) \quad (\text{B18γ})$$

$$F_k = F_{k-1} - G_{k-1} a_{k-1} \quad \text{για} \quad k = 2, 3, \dots, N \quad (\text{B18δ})$$

$$G_k = -b_{k-1} G_{k-1} \quad (\text{B18ε})$$

$$H_k = H_{k-1} - G_{k-1} c_{k-1} \quad (\text{B18στ})$$

Οπίσω αντικατάσταση Φ τιμών

Για $k = N$

$$\Phi_N = (F_{N-1} - (G_{N-1} - A_N) c_{N-1}) / (H_{N-1} - (G_{N-1} + A_N)(b_{N-1} + c_{N-1})), \quad (\text{B19})$$

και

$$\Phi_k = c_k - b_k \Phi_{k+1} \quad \text{για} \quad k = N-1, N-2, \dots, 2 \quad (\text{B20})$$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Γ

Αρχείο εισόδου για τον προεπεξεργαστή

```

*****
*----- TITLE -----
*****
TITLE 3D Peperpendicular Profil +Gravx, 1300tem, U=5.0

NEWRUN T
STEADY T

*****
*----- GEOMETRY -----
*****
GEOMIN 1.0E-20

INTEGER L=80 , M=40 , N=30
L L ; M M ; N N

XGRID   1   10  0.0      0.04   -1.2
XGRID  11   30  0.04     0.0755 -1.5
XGRID  31   60  0.0755   0.084   1.0
XGRID  61   L   0.084    0.120   1.5

YGRID   1   15  0.0      0.0025  1.5
YGRID  16  20  0.0025   0.0045  1.0
YGRID  21   M  0.0045   0.040   1.5

ZGRID   1   15  0.0000   0.0429  0.5
ZGRID  16   N  0.0429   0.0450  1.0

ZCYCLE F
POLAR F

*****
*----- POROSITIES -----
*****
NBLOCK 2
POROS VOL 0.0  1  10      1  21  15  15
POROS VOL 0.0  1  10     21  21  15  30

*****
*----- DEPENDANT VARIABLES -----
*****
SOLVE NVU
SOLVE NVV
SOLVE NVW
SOLVE NVPP
SOLVE NVH

*SOLVE NVRX
*SOLVE NVRY
*SOLVE NVRZ

*****
*----- PHYSICAL MODELS -----
*****
SPRAY F

```

```

*****
*----- SO2 MODEL -----
*****
LSO2 F

*****
*----- RADIATION MODELS -----
*****
RADTN F
MDRAD 2

SCATR 0.01
ABSOR 0.1
EMISW 0.8
TSINK 273.0
EMISG 0.01

NITRRD 5          * ARITHMOS LYSEVN TIS AKTINOBOLIAS ANA EPANALIPSI

*****
*----- Chemistry Model -----
*****
CHEM    T
THRMDT T
LCVD    T

IREACT 2
*
REACTION SETUP 1 2 2 TICL4 G 1.0 CH4 G 1.0 TIC(S) S 1.0 HCL G 4.0
REACTION SETUP 2 1 1 AR I 1.0 AR I 1.0

*
REACTION ORDER 1 2 TICL4 1.0 CH4 1.0
REACTION ORDER 2 1 AR 0.0

*
      TYPE-IEQ-R1-R2 - R3 -R4
REACTION RATE 1  1  1.320E+06  0.0  100.0E+03  8.314
REACTION RATE 1  2  0.0          0.0    0.0      8.314

*
SPEICIES MW TICL4 189.712 CH4 16.043 TIC(S) 59.911 HCL 36.461
SPEICIES MW AR 39.94
*

*SPECIES PROP TICL4 G
*SPECIES PROP CH4 G 16.0
*SPECIES PROP TIC G
*SPECIES PROP HCL G

ENDCHEM

*****
*----- PROPERTIES -----
*****
MODEN  4          *0=cst, 1=gas-low.., 4=with chem
MODVIS 0          *LAMINAR
MODCP  1          *0=CNST, 1=TEMPERATURE DEPENDANT

MODEL  1          *SINTELESTIS METAFORAS - LAMINAR
MODWAL 1          *ME METADOSI THERMOTITAS - LAMINAR

```

```

*****
* >> PRESSURE = 20 mbar or 2000 Pa - G.K.<< *
*****
PRESS 2.0E+03

*****
*>> Den=MW*Press/(Rgas*Temp) (Kgr/m**3) - G.K. <<*
*>> MW=44.26291115 - Rgas=8314 - Temp=328 - Press=2000 <<*
*****
* MASS FRACTION(TiCl4)=0.1477 - mole fraction TiCl4/CH4=1
* MASS FRACTION(CH4) =0.0127
* MASS FRACTION(Ar) =0.8396
DEN 3.2965E-02
WMOL 44.2629

CP 1005.0
AMUL 1.8E-05

PRL NVU 0.7
PRL NVV 0.7
PRL NVW 0.7
PRL NVPP 0.7
PRL NVH 0.7

*****
*----- INITIAL CONDITIONS -----*
*****
AGRAVX 9.84

UIN 0.0
VIN 0.0
WIN 0.0

PRESIN 0.0
TEMIN 298.0

ENTHIN 298.0E+03 * Entin=Cp*Temp
RHOIN 3.296533E-02

CHEMIN AR 1.0 * ALWAYS AFTER "ENDCHEM" COMMAND

TMIN 273.0
TMAX 5000.0

*****
*----- BOUNDARY CONDITIONS -----*
*****
* For Symmetry...

PHYSBC ; NREG 17
region 1 west fixm 1 1 1 20 15 N

*IN POROSITIES...
region 2 LOW WALL 1 10 1 21 16 16
region 3 NORTH WALL 1 10 20 20 15 N

*WALLS
region 4 south WALL 1 10 1 1 1 N
region 5 south WALL 11 30 1 1 1 N
*LASER SOURCE TERM - CAREFUL

```



```

region 6 south WALL 31 60 1 1 1 N
region 7 south WALL 61 L 1 1 1 N

```

*OPENINGS

```

region 8 LOW FIXP 1 L 1 M 1 1
region 9 EAST FIXP L L 1 M 1 N
region 10 north fixp 1 L M M 1 N

region 11 west fixp 1 1 1 21 1 15
region 12 west fixp 1 1 21 M 1 N

region 13 HIGH SYMM 1 L 1 M N N

```

*OUT POROSITIES...

```

region 14 HIGH WALL 1 10 1 21 14 14
region 15 SOUTH WALL 1 10 22 22 15 N
region 16 WEST WALL 11 11 1 21 15 15
region 17 WEST WALL 11 11 21 21 15 N

```

*Qtot=QAr+QCH4+QTiCl4 = 3.262E-06 + 1.92854E-06 + ... = 5.19054E-06
m³/sec

U=Qtot/A=5.19054E-06/(3.14(4.3E-03)²) = 0.0894 m/sec

*

```

*>> INLET
BC VU NVU = 1.9
BC VU NVV = 0.0
BC VU NVW = 0.0
BC VU NVPP = 0.0
BC VU NAT = 328.0
BC VU NARO = 3.2965E-02
BC VU AR = 0.8396
BC VU TICL4 = 0.1477
BC VU CH4 = 0.0127
BC VU TIC(S) = 0.0
BC VU HCL = 0.0
BC SET 1 VU

```

*

```

*>> INLET LOW POROSITY WALL
bc vu nvu = 0.0
bc vu nvv = 0.0
bc vu nvw = 0.0
bc vu nat = 328.0
BC VU NARO = 3.2965E-02
BC VU AR = 0.8396
BC VU TICL4 = 0.1477
BC VU CH4 = 0.0127
BC VU TIC(S) = 0.0
BC VU HCL = 0.0
bc set 2 vu

```

*

```

*>> INLET NORTH POROSITY WALL
bc vu nvu = 0.0
bc vu nvv = 0.0
bc vu nvw = 0.0
bc vu nat = 328.0
BC VU NARO = 3.2965E-02
BC VU AR = 0.8396

```

```
BC VU TICL4 = 0.1477
BC VU CH4 = 0.0127
BC VU TIC(S) = 0.0
BC VU HCL = 0.0
bc set 3 vu
```

*

```
*>> INLET SOUTH JET-WALL
bc vu nvu = 0.0
bc vu nvv = 0.0
bc vu nvw = 0.0
bc vu nat = 328.0
BC VU NARO = 3.2965E-02
BC VU AR = 0.8396
BC VU TICL4 = 0.1477
BC VU CH4 = 0.0127
BC VU TIC(S) = 0.0
BC VU HCL = 0.0
bc set 4 vu
```

*

```
*>> SOUTH WALL1
bc vu nvu = 0.0
bc vu nvv = 0.0
bc vu nvw = 0.0
bc vu nat = 298.0
bc vu AR = 1.0
bc vu TICL4 = 0.0
bc vu CH4 = 0.0
bc vu TIC(S) = 0.0
bc vu HCL = 0.0
bc set 5 vu
```

*

```
*>> SOUTH WALL2 - LASER SOURCE
bc vu nvu = 0.0
bc vu nvv = 0.0
bc vu nvw = 0.0
bc vu nat = 1200.0
bc vu AR = 1.0
bc vu TICL4 = 0.0
bc vu CH4 = 0.0
bc vu TIC(S) = 0.0
bc vu HCL = 0.0
bc set 6 vu
```

*

```
*>> SOUTH WALL3
bc vu nvu = 0.0
bc vu nvv = 0.0
bc vu nvw = 0.0
bc vu nat = 298.0
bc vu AR = 1.0
bc vu TICL4 = 0.0
bc vu CH4 = 0.0
bc vu TIC(S) = 0.0
bc vu HCL = 0.0
bc set 7 vu
```

*

```
*>> LOW OPENING
```

```
BC VU NVPP = 0.0
BC VU NVU = 0.0
BC VU NVV = 0.0
BC VU NVW = 0.0
BC VU NARO = 3.148E-02
BC VU NAT = 298.0
BC VU AR = 1.0
BC VU TICL4 = 0.0
BC VU CH4 = 0.0
BC VU TIC(S) = 0.0
BC VU HCL = 0.0
bc set 8 vu
```

*

```
*>> EAST OPENING
BC VU NVPP = 0.0
*BC VU NAT = 323.0
BC VU NAT = 298.0
BC VU NARO = 3.148E-02
*BC VU AR = 1.0
BC VU AR = 0.8396
bc set 9 vu
```

*

```
*>> NORTH OPENING
BC VU NVPP = 0.0
BC VU NVU = 0.0
BC VU NVV = 0.0
BC VU NVW = 0.0
BC VU NARO = 3.148E-02
BC VU NAT = 298.0
BC VU AR = 1.0
BC VU TICL4 = 0.0
BC VU CH4 = 0.0
BC VU TIC(S) = 0.0
BC VU HCL = 0.0
bc set 10 vu
```

*

```
*>> WEST OPENING
bc vu nvpp = 0.0
bc vu nvu = 0.0
bc vu nvv = 0.0
bc vu nvw = 0.0
bc vu nat = 298.0
BC VU NARO = 3.148E-02
bc vu AR = 1.0
bc set 11 vu
```

*

```
*>> WEST OPENING
bc vu nvpp = 0.0
bc vu nvu = 0.0
bc vu nvv = 0.0
bc vu nvw = 0.0
bc vu nat = 298.0
BC VU NARO = 3.148E-02
bc vu AR = 1.0
bc set 12 vu
```

*

*>> HIGH SYMMETRY

bc set 13 vu

*

*>> POROSITY HIGH WALL

bc vu nvu = 0.0

bc vu nvv = 0.0

bc vu nvw = 0.0

bc vu nat = 328.0

bc vu naro = 3.148E-02

bc vu AR = 1.0

bc vu TICL4 = 0.0

bc vu CH4 = 0.0

bc vu TIC(S) = 0.0

bc vu HCL = 0.0

bc set 14 vu

*

*>> POROSITY SOUTH WALL

bc vu nvu = 0.0

bc vu nvv = 0.0

bc vu nvw = 0.0

bc vu nat = 328.0

bc vu naro = 2.905E-02

bc vu AR = 1.0

bc vu TICL4 = 0.0

bc vu CH4 = 0.0

bc vu TIC(S) = 0.0

bc vu HCL = 0.0

bc set 15 vu

*

*>> POROSITY WEST WALL

bc vu nvu = 0.0

bc vu nvv = 0.0

bc vu nvw = 0.0

bc vu nat = 328.0

bc vu naro = 3.2965E-02

bc vu AR = 0.8396

bc vu TICL4 = 0.1477

bc vu CH4 = 0.0127

bc vu TIC(S) = 0.0

bc vu HCL = 0.0

bc set 16 vu

*

*>> POROSITY WEST WALL

bc vu nvu = 0.0

bc vu nvv = 0.0

bc vu nvw = 0.0

bc vu nat = 328.0

bc vu naro = 3.2965E-02

bc vu AR = 0.8396

bc vu TICL4 = 0.1477

bc vu CH4 = 0.0127

bc vu TIC(S) = 0.0

bc vu HCL = 0.0

bc set 17 vu

*PROFIL Iregion Iside Ivar NPT

*(Όταν θέλω προφίλ για x και z τότε Iside = 10)
 *(Εισαγωγή των τιμών του προφίλ)

PROFIL 5 10 NAT 600
 2.980E+02 2.980E+02 2.980E+02 2.980E+02 2.980E+02

PROFIL 6 10 NAT 900
 2.980E+02 2.980E+02 2.980E+02 2.980E+02 2.980E+02

PROFIL 7 10 NAT 600
 2.980E+02 2.980E+02 2.980E+02 2.980E+02 2.980E+02

----- SOLUTION CONTROL -----

NITER 10000

NPTYP 50

INFO 0

IALG 3 * 3 = RAITHBY'S ALG.

IFDM 2 * 2 = HYBRID SCHEME

NSWEEP NVU 10

NSWEEP NVV 10

NSWEEP NVW 10

NSWEEP NVPP 10

NSWEEP NVH 5

NSWEEP AR 5

NSWEEP TICL4 5

NSWEEP CH4 5

NSWEEP HCL 5

NSWEEP TIC(S) 5

DTFALS NVU 1.0E+15

DTFALS NVV 1.0E+15

DTFALS NVW 1.0E+15

DTFALS NVH 1.0E+15

DTFALS TICL4 1.0E+10

DTFALS CH4 1.0E+10

DTFALS HCL 1.0E+10

DTFALS TIC(S) 1.0E+10

DTFALS AR 1.0E+10

CRIT NVU 1.0e-10

CRIT NVV 1.0e-10

CRIT NVW 1.0e-10

CRIT NVPP 1.0e-10

CRIT NVH 1.0e-10

CRIT NVRX 1.1E-05
 CRIT NVRY 1.1E-05
 CRIT NVRZ 1.1E-05

CRIT AR 1.0E-12
 CRIT TICL4 1.0E-12
 CRIT CH4 1.0E-12
 CRIT HCL 1.0E-12
 CRIT TIC(S) 1.0E-12

RELAX NVU 0.9E+00
 RELAX NVV 0.9E+00
 RELAX NVW 0.9E+00
 RELAX NVPP 1.0E+00
 RELAX NVH 1.0E+00

RELAX NVRX 1.00E+00
 RELAX NVRY 1.00E+00
 RELAX NVRZ 1.00E+00

RELAX AR 1.0E+00
 RELAX TICL4 1.0E+00
 RELAX CH4 1.0E+00
 RELAX HCL 9.0E-01
 RELAX TIC(S) 9.0E-01

TINY 1.0E-20
 BIG 1.0E+20

*FOR GKLCVD ROUTINE

IUSER 1 1 ; * AFTER x ITERATION CALL CHEMISTRY ROUTINE
 IUSER 2 1 ; * EVERY y ITERATION CALL CHEMISTRY ROUTINE

*FOR RELXM ROUTINE

IUSER 13 0 ; * 0 = CST DTFALS

*----- RESULTS CONTROL -----

MODER 0 *MI EKTIPOSI ARXIKON PEDION TIMON

IREF 45
 JREF 5
 KREF N

*----- FILES -----

SAVE TO RESTART1
 RESTART FROM RESTART1

END

Αρχείο εισόδου για τον κώδικα μετάδοσης θερμότητας στο υπόστρωμα

```

NITER      = 20000          * TOTAL ITERATIONS
LENGTH    = 0.80E-02      * LENGTH OF OBJECT
HEIGHT    = 1.00E-02      * HEIGHT OF OBJECT
WIDTH     = 4.00E-02      * WIDTH OF OBJECT
NX        = 70            * NUMBER OF LINES IN X DIRECTION
NY        = 40            * NUMBER OF LINES IN Y DIRECTION
NZ        = 30            * NUMBER OF LINES IN Z DIRECTION
EX        = 1.0          * EXPONENTIAL GRID FACTOR IN X DIRECTION
EY        = -1.5         * EXPONENTIAL GRID FACTOR IN Y DIRECTION
EZ        = 1.0          * EXPONENTIAL GRID FACTOR IN Z DIRECTION
FW        = 0.5          * INTERPOLATION FACTOR 0 < FW < 1
FS        = 0.5          * INTERPOLATION FACTOR 0 < FS < 1
FL        = 0.5          * INTERPOLATION FACTOR 0 < FL < 1
IX0       = 35           * WATCH GRID POINT IN X DIRECTION
IY0       = 50           * WATCH GRID POINT IN Y DIRECTION
IZ0       = 30           * WATCH GRID POINT IN Z DIRECTION
T0        = 298.0        * INITIAL TEMPERATURE
TE        = 298.0        * EAST SIDE TEMPERATURE
TW        = 298.0        * WEST SIDE TEMPERATURE
TN        = 298.0        * NORTH SIDE TEMPERATURE
TS        = 298.0        * SOUTH SIDE TEMPERATURE
TL        = 298.0        * LOW SIDE TEMPERATURE
TH        = 298.0        * HIGH SIDE TEMPERATURE
W0        = 9.0E-03      * SOURCE DIAMETER
DENP0     = 7.850E+03    * DENSITY OF MATERIAL
CP0       = 5.000E+02    * HEAT CAPACITY OF MATERIAL
KPO       = 5.000E+01    * CONDUCTIVITY OF MATERIAL
QSOURCE   = 67.0        * HEAT SOURCE IN watts/m**2
RP0       = 0.2          * REFLECTIVITY OF MATERIAL
RP01      = 2.0          * REFLECTIVITY OF 1st MATERIAL
RP02      = 3.0          * REFLECTIVITY OF 2nd MATERIAL
IDEN      = 1            * DENSITY TYPE...
ICP       = 1            * HEAT CAPACITY TYPE...
IKP       = 1            * CONDUCTIVITY TYPE...
ISOURCE   = 2            * SOURCE TYPE...
IREFLCT   = 1            * REFLECTION TYPE...
IDT       = 1            * NON-DIMENSIONAL TIME-STEP TYPE...
TTIME     = 1.0          * NON-DIMENSIONAL TIME TO SOLVE
DT        = 1.0          * NON-DIMENSIONAL TIME-STEP
EPS       = 1.0E-28     * CONVERGENCE CRITERION
RLXF      = 1.0          * RELAXATION FACTOR 0.0<RLXF<=1.0
STEADY    = .TRUE.      * STEADY/UNSTEADY
NEWRUN    = .FALSE.     * NEW RUN OR RESTART...
LCVD      = .FALSE.     * TO BE USED AS A MODULE...

```

CURRICULUM VITAE

PERSONAL DATA

Name: **GEORGE N. KOUTLAS**
Birth Date/Place: July 26, 1971 / Thessaloniki, Greece
Email: koutlas@mail.mie.uth.gr

EDUCATION

1995 **Dipl. Ing.** in Mechanical & Industrial Engineering, School of Engineering,
University of Thessaly, Volos, Greece
2003 **Ph.D.** in Computational Fluid Dynamics, University of Thessaly, Department
of Mechanical and Industrial Engineering, Volos, Greece

RESEARCH INTERESTS

- Numerical modeling of laminar and turbulent flows
- Numerical modeling of heat and mass transfer, chemical reactions, radiation etc.
- Control volume formulation and finite difference approximations
- Numerical simulations of industrial flows
- Design and optimization of processes or devices using CFD techniques

SCHOLARSHIPS AND AWARDS

1993 Greek Scholarships Foundation for Undergraduate Studies
1999 – 2000 Greek Scholarships Foundation for Graduate Studies
2002 – 2003 Greek Scholarships Foundation for Graduate Studies

THESES

Dipl. Ing, "*Numerical and Experimental Modeling of the Behaviour of Finite Journal Bearings, Considering Macrogeometrical Deviations and Dynamic Loading*",
University of Thessaly 1995
Ph.D., "*Modeling of Flow and Transport Phenomena of TiC Deposition with the LCVD Method*", University of Thessaly 2003

PUBLICATIONS

1. C. Pandazaras, G. Petropoulos and G. Koutlas, "*Numerical Modeling of the Functional Behaviour of Finite Sliding Hydrodynamically Lubricated Journal Bearings, Considering Macrogeometrical Deviations and Dynamic Load*", Journal of the Balkan Tribological Association, **5**, No 3, pp. 43-45, 1999
2. C. Pandazaras, G. Petropoulos and G. Koutlas, "*Numerical Modeling of the Behaviour of Various Type Finite Journal Bearings, Under Dynamic Loading*", Tribology in Industry, **21**, No 3, pp. 90-102, 1999
3. G. N. Koutlas and N. S. Vlachos, "*Numerical Modeling of Pyrolytic Laser Induced Chemical Vapor Deposition*", to be published in Journal of Applied Physics, March 2003
4. G. N. Koutlas and N. S. Vlachos, "*A Numerical Study of Mass Transfer Influence on Laser Induced Chemical Vapor Deposition of Titanium Carbide*", submitted for publication to Thin Solid Films, January 2003

CONFERENCES

1. G. N. Koutlas and N. S. Vlachos, *in Proceedings of the 1st Meeting of Research in Fluid Mechanics in Greece*, National Technical University, Athens, Greece, 1998 (in Greek)
2. G. N. Koutlas and N. S. Vlachos "*Modeling of Laser Chemical Vapor Deposition*", 4th ECCOMAS CFD Conference, Athens, 7-11 September 1998
3. G. N. Koutlas, C. Pandazaras, and G. Petropoulos, "*Numerical Modeling of Finite Journal Bearings Considering Surface Roughness and Dynamic Loading*", YUTRIB '99 International Tribology Conference, Yugoslavia, 29-30 September 1999
4. G. N. Koutlas and N. S. Vlachos, *in Proceedings of the 2nd Meeting of Research in Fluid Mechanics in Greece*, pp. 138-141, University of Thessaly, Volos, Greece, 2000 (in Greek)

