

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA

ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE ACOPLADOS CON  
EL MECANISMO DE DEPÓSITO SOBRE UN FILAMENTO EN UN  
REACTOR DQV VERTICAL

TESIS QUE PRESENTA

I.Q. ALMA DELIA ESTRADA VILLAGRANA

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

ASESOR

DR. FELIPE LÓPEZ ISUNZA

JUNIO 1996

---

**“ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE  
TRANSPORTE ACOPLADOS CON EL  
MECANISMO DE DEPÓSITO SOBRE UN  
FILAMENTO EN UN REACTOR DQV VERTICAL”**

**TESIS QUE PRESENTA LA**

**I. Q. ALMA DELIA ESTRADA VILLAGRANA**

**PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**JUNIO 1996**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

---

## RESUMEN

La formación de películas inorgánicas utilizando un gas reactivo, es de gran importancia industrial, pues estas películas se usan en la fabricación de microcircuitos y celdas solares entre otras aplicaciones. Dichas películas deben tener propiedades con altas especificaciones, por lo cual el estudio de su formación es muy importante. Una de las propiedades básicas, es la uniformidad de la película; la cual a su vez está determinada no sólo por el mecanismo de depósito, sino también por el acceso de reactivos a la superficie, por lo tanto el estudio de la cinética de depósito junto con los fenómenos de transporte es muy importante. Desafortunadamente, el problema es complejo y por lo general se estudian por separado.

El principal objetivo de este trabajo fue el desarrollar un modelo matemático que describa tanto a los fenómenos de transporte en el gas como al mecanismo de depósito de una película de silicio, para determinar la influencia de los primeros en la uniformidad de la película.

Se estudiaron dos sistemas. El primero de ellos ha sido ampliamente estudiado, es el depósito de silicio en una placa horizontal, este tipo de receptores es el utilizado en microcircuitos. Sobre el receptor pasa una corriente de gas con los reactivos, en este caso siluros. Para que el depósito se lleve a cabo, la placa debe estar a alta temperatura.

El segundo sistema no ha sido profundamente estudiado, se trata de un receptor tipo filamento, que es usado como fibra estructural en la aeronáutica, en un cilindro cerrado, pues se quería estudiar el efecto de la convección libre en la uniformidad de la película. El depósito elegido fue nuevamente el de silicio.

El mecanismo de depósito elegido supone la formación de una capa monomolecular de acuerdo con el tratamiento de Langmuir.

Para cada sistema se planteó un sistema de 9 ecuaciones de acuerdo con la teoría de fenómenos de transporte y la cinética propuesta. Estos sistemas de ecuaciones fueron resueltos con los métodos de colocación ortogonal y Runge-Kutta-Fehlberg.

Los resultados para el reactor mostraron que la convección libre afecta en el depósito, principalmente en los casos en que es mayor, debido a que al llegar más reactivo al filamento se deposita más reactivo, mismo que se va agotando a lo largo del filamento, originando que la película sea de mayor espesor en la parte inferior del filamento.

El problema de la placa ayudó a definir las condiciones de frontera para el reactor, y aunque originalmente los problemas eran independientes, finalmente se hicieron casos análogos para la placa, que mostraron que a mayores velocidades del gas, el depósito es más uniforme. Extrapolando estos resultados al reactor se encontró, que si este fuese abierto y el número de Reynolds fuese mayor a 10, entonces el depósito sería más uniforme que a velocidades más bajas.

La principal contribución de este trabajo fue el realizar un modelo conjunto de los fenómenos de transporte y el mecanismo de depósito, lo cual demostró que el efecto de la convección en la uniformidad de la placa, es muy importante. Se encontró que la etapa inicial del depósito puede ser decisiva en las características de la película.

## AGRADECIMIENTOS

*“Lo contrario a la soledad no es la compañía,  
lo contrario a la soledad es la solidaridad”  
Gabriel García Márquez*

Quiero expresar primero mi gratitud a las dos personas más importantes de mi vida, mis padres, Susana y Abraham por el apoyo, dedicación, tenacidad y comprensión que tuvieron al educarme. Todo esto no hubiese sido posible sin ellos. Se que aunque no puedes tener esta tesis en tus manos, estas feliz y sabes que valió la pena. También, desde luego, quiero agradecer a Omar por apoyarme y soportarme.

No quiero pasar por alto el apoyo, solidaridad y cariño de todos mis amigos: Alejandro, Ángel, Araceli, Eliza, Fabiola, Ignacio, Irma, a ambas Lauras, Lucia, Maria Elena, Pati y Rafael, Rosario y a todos aquellos que en este momento no recuerdo.

También quiero agradecer a Felipe el haberme apoyado en el desarrollo de esta investigación y por la paciencia para enseñar. A Hugo Jiménez por prestarme el programa PAR-COL y por las sugerencias.

Desde luego quiero agradecer a los revisores de este trabajo, Mtro. Hugo Jiménez Islas, Dr. Alberto Ochoa Tapia y al Dr. Felipe López Isunza, porque con sus sugerencias e ideas enriquecieron este trabajo.

Finalmente quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, el apoyo financiero que se me brindó para la elaboración de este trabajo de investigación.

# ÍNDICE

RESUMEN .....	I
AGRADECIMIENTOS .....	III
ÍNDICE.....	IV
NOMENCLATURA.....	V
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Tipos de reactores .....	4
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	7
2.1. Objetivos .....	7
2.2. Comportamiento del reactor vertical cilíndrico con receptor tipo filamento ...	8
3. DESARROLLO DEL MODELO.....	14
3.1. Exposición del problema .....	14
3.2. Suposiciones .....	18
3.3. Planteamiento del modelo.....	20
3.4. Modelo adimensional.....	23
4. ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE ACOPLADOS CON EL MECANISMO DE DEPÓSITO EN UNA PLACA HORIZONTAL.....	31
4.1. Descripción del modelo .....	31
4.2. Consideraciones.....	33
4.3. Planteamiento del modelo.....	33
5. RESULTADOS .....	42
5.1. Métodos de solución .....	42
5.2. Depósito en el alambre. Resultados y discusión .....	42
5.3. Problema del depósito en la placa horizontal plana. Resultados y discusión	84
5.4. Relación entre los resultados para el reactor y la placa.....	108
6. Conclusiones.....	110
REFERENCIAS .....	113
APÉNDICE A. MÉTODOS DE SOLUCIÓN.....	A-1
APÉNDICE B. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS.....	A-2

## NOMENCLATURA PARA EL PROBLEMA DEL FILAMENTO

$\bar{A}$  = matriz para discretizar la primera derivada

$\bar{B}$  = matriz para discretizar la segunda derivada

$u_{int} = \frac{h_{int} \Delta R}{k}$ , número de Nusselt de calor en el alambre, adimensional

$C_1 = \frac{k_1 C_{Amax} \theta_T}{k_3' \theta_T}$ , relación entre las tasas de adsorción de A y desorción de B;  
adimensional

$C_2 = \frac{k_1' \theta_T}{k_3' \theta_T}$ , relación entre las tasas de desorción de A y desorción de B;  
adimensional

$C_3 = \frac{k_2 \theta_T}{k_3' \theta_T}$ , relación entre las tasas de depósito de S y desorción de B; adimensional

$C_4 = \frac{k_3 \theta_T C_{Bmax}}{k_3' \theta_T}$ , relación entre las tasas de adsorción de B y desorción de B;  
adimensional

$C_n$  = concentración del componente n, donde n = A, B, M/L<sup>3</sup>

$C_{pi}$  = calor específico del componente n a presión constante por unidad de masa,  
L<sup>2</sup>/t<sup>2</sup>κ

$Da_{IIaA} = \frac{\Delta R k_1 \theta_T}{D_{AH}}$ , número de Damköhler; tasa de adsorción de A/tasa de difusión,  
molecular de A; adimensional

$Da_{IIIdA} = \frac{\Delta R k_1 \theta_T}{D_{AH} C_{Amax}}$ , número de Damköhler; tasa de desorción de A/tasa de  
difusión molecular de A; adimensional

$Da_{IIaB} = \frac{\Delta R k_3 \theta_T}{D_{BH}}$ , número de Damköhler; tasa de adsorción de B/tasa de difusión  
molecular de B; adimensional

$Da_{IIIdB} = \frac{\Delta R k_3 \theta_T}{D_{BH} C_{Bmax}}$ , número de Damköhler; tasa de desorción de B/tasa de

difusión molecular de B; adimensional

$$Da_{IIpB} = \frac{k_2 \theta_T \Delta R}{D_{BH} C_{Bmax}}, \text{ número de Damköhler; tasa de producción de B/tasa de}$$

difusión molecular de B; adimensional

$D_{nm}$  = difusividad del componente n en el componente m, en este caso m se refiere al hidrógeno,  $L^2/t$

$g$  = aceleración de la gravedad,  $L/t^2$

$g_n$  = fracción del componente n adsorbido, adimensional,  $g_n = \theta_n / \theta_T$ , donde n = A, B, S; adimensional

$$Gr = \frac{\Delta T \beta R^2 \Delta R g}{\nu^2}, \text{ número de Grashof; adimensional}$$

$h$  = coeficiente de transferencia de calor,  $M/t^3T$

$i$  = contador para la malla en dirección r

$j$  = contador para la malla en dirección z

$k$  = conductividad térmica,  $ML/t^3T$

$k_i$  = constante de velocidad de la reacción i

$L$  = longitud del reactor, L

$r$  = coordenada radial, L

$R_T$  = radio del tubo, L

$R_A$  = radio del alambre, L

$Sc$  =  $\nu/D_{nm}$ , número de Schmidt; adimensional

$t$  = tiempo, t

$T$  = temperatura, T

$T_0$  = temperatura de la pared, T

$T_S$  = temperatura del alambre, T

$u = v R_T / \nu$ , velocidad adimensional

$v =$  componente de la velocidad, L/t

$y_n =$  fracción molar del componente n en el gas,  $y_A = C_n / C_{nmax}$ ; adimensional

$z =$  coordenada axial, L

### *Símbolos griegos*

$\alpha = k / \rho C_p$ , difusividad térmica, L<sup>2</sup>/T

$\beta =$  coeficiente térmico de expansión volumétrica, T<sup>-1</sup>

$\Delta n =$  distancia normal entre los puntos w, w+1 y la pared

$\Delta R =$  diferencia entre el radio interior del tubo y el radio del alambre, L

$\Delta T = (T - T_0)$ , incremento de referencia de la temperatura, T

$\phi = (T - T_0) / \Delta T$ , temperatura adimensional

$\phi_s = T / T_s$ , temperatura superficial adimensional

$\gamma = R_T / \Delta R$ , factor geométrico; adimensional

$\Gamma = R_A / \Delta R$ , factor geométrico; adimensional

$\lambda = 1 / \Lambda$ , factor geométrico; adimensional

$\Lambda = L / \Delta R$ , factor geométrico; adimensional

$\mu =$  viscosidad, M/Lt

$\nu =$  viscosidad cinemática, L<sup>2</sup>

$\rho =$  densidad, M/L<sup>3</sup>

$\bar{\rho} =$  densidad calculada de acuerdo con la ley de gas ideal y considerando la temperatura promedio entre la temperatura del alambre y la temperatura del tubo, M/L<sup>3</sup>

$\tau = t \cdot k_3'$ , tiempo adimensional

$\theta_n =$  concentración por unidad de superficie del componente n, donde n = A, B, S,  
M/L<sup>2</sup>

$\theta_T =$  concentración total de sitios, M/L<sup>2</sup>

$\xi = \frac{r - R_A}{R_i - R_A}$ , coordenada radial adimensional

$\zeta = z/L$ , coordenada axial adimensional

### *Subíndices*

A relativo al componente A, es decir, el grupo de los siluros

B relativo al componente B, es decir, el ácido clorhídrico

O relativo a la pared interior del tubo

ext externo

H relativo al hidrógeno

ini inicial

max máximo

r resistencia

S relativo al silicio

s relativo a la superficie del filamento

## NOMENCLATURA PARA EL PROBLEMA DE LA PLACA

$C_n$  = concentración del componente n, n = A, B; M/L<sup>3</sup>

$C_{p_n}$  = calor específico a presión constante por unidad de masa del componente n, L<sup>2</sup>/t<sup>2</sup>T

$Da_{aA} = (k_1 \theta_T) / D_{AH}$ , número de Damköhler; tasa de adsorción de A/tasa de difusión molecular de A; adimensional

$Da_{dA} = (\delta k'_1 \theta_T) / D_{AH} C_{A_{MAX}}$ , número de Damköhler; tasa de desorción de A/tasa de difusión molecular de A; adimensional

$Da_{aB} = (\delta k_3 \theta_T) / D_{BH}$ , número de Damköhler; tasa de adsorción de B/tasa de difusión molecular de B; adimensional

$Da_{dB} = (\delta k'_3 \theta_T) / D_{BH} C_{A_{MAX}}$ , número de Damköhler; tasa de desorción de B/tasa de difusión molecular de B; adimensional

$Da_{pB} = (\delta k_2 \theta_T) / D_{BH} C_{A_{MAX}}$ , número de Damköhler; tasa de producción de S/tasa de difusión molecular de A; adimensional

$D_{nm}$  = difusividad del componente n en el componente m, en este caso m es hidrógeno, L<sup>2</sup>/t

$Fo = \alpha t / R^2$ , número de Fourier, tiempo adimensional

$g =$  gravedad, L/t<sup>2</sup>

$g_n = \theta_n / \theta_T$ , fracción del componente n adsorbido, donde n = A, B, S

$h =$  coeficiente de transferencia de calor, M/t<sup>3</sup>T

$k =$  conductividad térmica, ML/t<sup>3</sup>K

$k_i =$  constante de velocidad de la reacción i

$L =$  longitud de la placa, L

$Ra = \delta^3 \beta \Delta T g / \alpha^2$ , número de Rayleigh; adimensional

$Sc = \nu / D_{nm}$ , número de Schmidt; adimensional

$t =$  tiempo, t

- $T =$  temperatura, T
- $T_p =$  temperatura promedio, entre la temperatura de la superficie y la temperatura en el seno del fluido, T
- $T_a =$  temperatura del seno del fluido, T
- $T_s =$  temperatura en la superficie de la placa, T
- $u =$   $\delta v/v$ , velocidad adimensional
- $v =$  componente de la velocidad, L/t
- $w =$  vorticidad, L/t
- $x =$  coordenada, abscisa, L
- $y =$  coordenada, ordenada, L
- $y_n =$   $C_n/C_{nmax}$ , fracción molar del componente n en el gas; adimensional

### *Simbolos griegos*

- $\alpha =$   $k/\rho C_p$ , difusividad térmica, L<sup>2</sup>/t
- $\beta =$  coeficiente térmico de expansión volumétrica, T<sup>-1</sup>
- $B = (-\Delta H D_{AH} C_{AMAX})/k \Delta T$ , número de Prater
- $\Delta T =$  incremento de referencia de la temperatura, T
- $\phi =$   $(T - T_a)/\Delta T$ , temperatura adimensional
- $\eta_1 =$   $(k_1 \theta_T C_{AMAX})/k'_3 \theta_T$ , relación entre las tasas de adsorción de A y desorción de B; adimensional
- $\eta_2 =$   $(k'_1 \theta_T)/k'_3 \theta_T$ , relación entre las tasas de desorción de A y desorción de B; adimensional
- $\eta_3 =$   $(k_2 \theta_T)/k'_3 \theta_T$ , relación entre las tasas de producción de S y desorción de B; adimensional
- $\eta_4 =$   $(k_3 \theta_T)/k'_3 \theta_T$ , relación entre las tasas de adsorción de B y desorción de B; adimensional

- $\lambda = \delta/L$ , factor geométrico; adimensional
- $\mu =$  viscosidad,  $M/Lt$ ; adimensional
- $\nu =$  viscosidad cinemática,  $L^2/t$
- $\omega =$  vorticidad adimensional,  $\omega = wL^2/\nu$
- $\rho =$  densidad,  $M/L^3$
- $\theta_n =$  concentración del componente n por unidad de superficie, donde  $n = A, B, S$ ;  $M/L^2$
- $\theta_T =$  concentración total de sitios,  $M/L^2$
- $\Psi =$  función corriente dimensional
- $\psi =$  función corriente adimensional,  $\psi = \Psi/\nu$

#### *Subíndices*

- A relativo al componente A, es decir, el grupo de los siluros
- B relativo al componente B, es decir, el ácido clorhídrico
- H relativo al hidrógeno
- ini inicial
- max máximo
- r resistencia
- S relativo al silicio
- s relativo a la superficie de la placa
- $\xi$  de la coordenada abscisa
- $\zeta$  de la coordenada ordenada

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El depósito de películas inorgánicas creadas mediante la reacción de un compuesto gaseoso para formar un sustrato sólido tiene una gran aplicación en tecnologías tales como circuitos microelectrónicos, fabricación de materiales utilizados para la captura óptica y magnética de información, dispositivos ópticos, recubrimientos cerámicos que sirven como protección contra la corrosión, celdas solares de Si, etc. El estudio de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en este tipo de reactores es fundamental.

## 1.1. GENERALIDADES

Los materiales desarrollados mediante los procesos DQV (Depósito Químico de Vapores) requieren de propiedades con altas especificaciones tales como pureza, grosor, composición, adhesión, estructura cristalina y morfología de la superficie, entre otras. La uniformidad en el grosor de la película es una característica muy importante que está determinada por el acceso de reactivos al sustrato, por lo que el estudio de los fenómenos de transporte acoplados con la cinética de depósito es trascendental.

El depósito de la película puede ser físico o químico; en la mayoría de los procesos suele ser del tipo químico, por lo que las investigaciones de los procesos de depósito de vapores están encaminados hacia esa área.

El depósito químico de vapores (DQV, Depósito Químico de vapores) utiliza gases reactivos para desarrollar la película. El mecanismo de reacción puede ser de dos tipos, el primero de ellos consiste en que las especies químicas en fase gas reaccionan directamente con la fase sólida para crear la película; en el segundo las especies químicas gaseosas reaccionan entre ellas

---

y sus productos se depositan químicamente. También puede presentarse una combinación de ambos mecanismos. Existen procesos tanto a bajas como altas temperaturas. En estos últimos el calentamiento puede ser por radio frecuencia o por conducción. Para los procesos a bajas temperaturas pueden utilizarse fotones de una fuente de luz con longitud de onda adecuada, [Jensen et al., 1991].

En cuanto a los tipos de reactores DQV existe una gran variedad de formas. En la figura 1.1 se muestran cuatro reactores comúnmente utilizados para los procesos en microelectrónica.

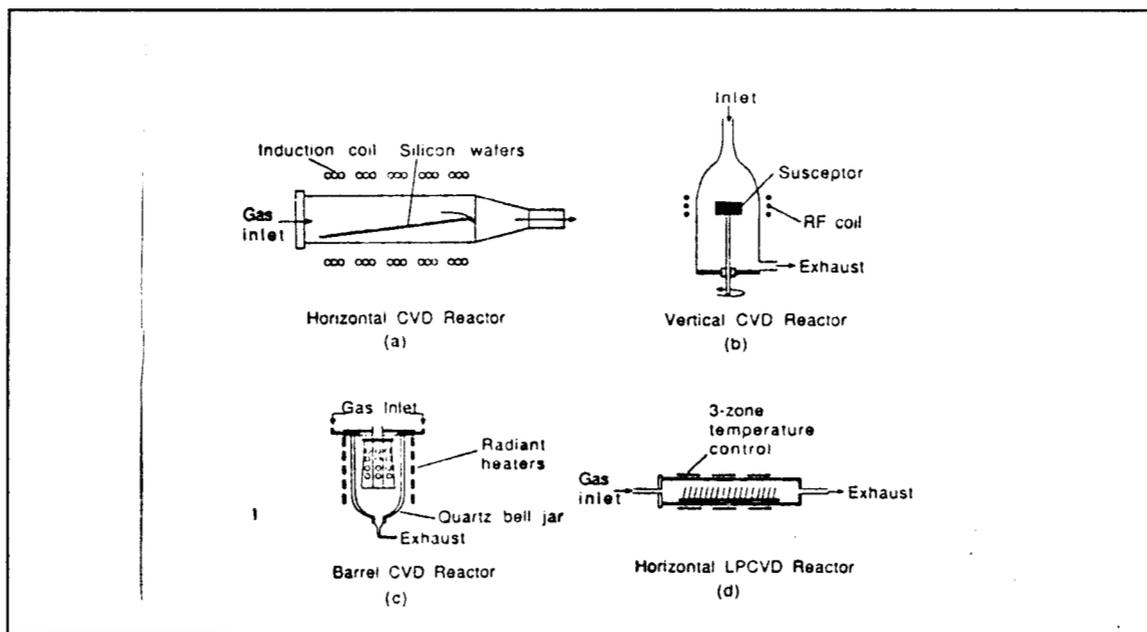


Figura 1.1. Tipos comunes de reactores DQV: (a)reactor horizontal, (b)reactor vertical, (c)reactor de barril, (d)reactor convencional de baja presión de placas múltiples en un tubo, [Jensen et al., 1991].

Una manera de clasificar a los reactores DQV es dividirlos en verticales y horizontales. Los reactores horizontales se usan principalmente en investigación y en crecimiento epitaxial de compuestos semiconductores. Los reactores verticales (simétrico con respecto al eje, vertical o de pedestal) tienen las mismas aplicaciones y se utilizan además para la fabricación de

componentes de circuitos microelectrónicos.

Existen numerosos trabajos en los que se intenta explicar el comportamiento de este tipo de reactores, por ejemplo Kanury [1988] desarrolla un modelo para describir la manera en que los fenómenos de transporte interactúan con la cinética en los procesos DQV; el cual se simplifica hasta quedar como un sistema de ecuaciones algebraicas. El propósito es demostrar que, aunque los distintos tipos de reactores DQV tengan distintos principios de operación, los parámetros que involucran la formación de la película, aparecen en todos los sistemas; estos son la temperatura del reactor, temperatura del receptor, potencia de entrada, flujo y velocidad del reactivo (concentración), presión, entre otros, aunque no resuelve ningún modelo. Para llegar a esta conclusión supone que el campo de temperaturas es conocido, supone también que existe equilibrio entre el transporte y reacción obteniéndose las concentraciones en los sitios activos.

Otro trabajo que trata de dar una solución general es el de Jasinski et al. [1988] en el que se ofrecen ejemplos de los resultados de un programa que ellos desarrollaron para modelar reactores DQV. Las principales suposiciones son: la cinética de la superficie es tomada como condición de frontera; la difusión térmica, la radiación y el flujo convectivo de momento no son importantes y por último la densidad sólo depende de la concentración. El método de solución es elemento finito. Como puede observarse para generalizar se han ignorado fenómenos que son muy importantes dados los gradientes de temperatura que pueden presentarse.

Desde luego el propósito de todos los investigadores es encontrar un modelo, que sea lo suficientemente general pero que tenga una solución viable (ya sea analítica o numérica), que pueda ser utilizado en el diseño de este clase de reactores. Desafortunadamente cuando se trata de incluir a los fenómenos de transporte esta generalización no es posible dado que la geometría difiere para cada tipo de reactor DQV.

## 1.2. TIPOS DE REACTORES

### 1.2.1 REACTORES DQV HORIZONTALES

En estos reactores el receptor está en la base del reactor y el gas que contiene a los reactivos se mueve horizontalmente sobre dicha base. Generalmente la base se encuentra a una temperatura mucho mayor que las paredes y la tapa, para así disminuir el depósito en dichas zonas, debido a estos gradientes de temperatura se presenta el fenómeno convectivo que genera rizos cilíndricos longitudinales y transversales. Como un ejemplo del modelamiento que se ha hecho para estos reactores, Karki [1993] presenta un análisis de convección mixta en tres dimensiones para un reactor DQV horizontal en el que hay tres zonas de temperatura: la entrada a baja temperatura, el receptor en forma de rampa a alta temperatura y la salida a baja temperatura. Sin embargo se ignora lo relativo a la cinética y el transporte de materia. Se obtiene un patrón de flujo de corriente cruzada que tiene vórtices longitudinales y a números grandes de Grashoff y Reynolds se presenta un flujo en reversa en forma de rizos cilíndricos transversales. No obstante, dado el planteamiento en el que lo referente a transporte de materia es ignorado, no puede concluirse como afectan estos patrones al depósito.

### 1.2.2. REACTORES DQV DE BARRIL

En los reactores DQV de tipo barril los receptores están dispuestos alrededor del eje vertical sobre unas placas que forman una especie de barril, de ahí el nombre. Se utilizan con frecuencia para el crecimiento epitaxial de películas de silicio (esto se explicará más adelante con mayor detalle) que son los componentes principales de los microcircuitos electrónicos por lo que industrialmente son muy importantes y han sido estudiados con asiduidad. Entre algunas de estas investigaciones se encuentra el trabajo de Ping-Ho-Shih et al., [1988] que presenta un modelo bidimensional de este tipo de reactores en el que toma en cuenta que los receptores pueden estar dispuestos en un prisma que gira dentro del reactor. No toma en cuenta los

efectos debidos a la cinética. De nuevo se llega a un estudio de los fenómenos de transporte sin poder llegar a una conclusión en cuanto a su efecto en el depósito. Existen trabajos en los que la cinética es parte del modelo, destaca el de Jüza et al. [1980] que plantea un modelo que toma en cuenta tanto la cinética de depósito de Si como los fenómenos de transporte, suponiendo un flujo laminar bidimensional de mezcla reactiva que desarrolla gradientes de velocidad y temperatura, difusión del reactivo a la superficie de depósito, difusión térmica por los altos gradientes de temperatura que se presentan en la fase gaseosa, una tasa finita de reacción de depósito en la superficie y el efecto del ácido clorhídrico (producto secundario). El sistema de ecuaciones resultantes se resuelve con el método de diferencias finitas y los resultados se comparan con datos experimentales y modelos propuestos por otros autores, se observa que este modelo es mucho más preciso que otros. Esto es relevante ya que generalmente se ignora la importancia de uno de los dos aspectos.

### 1.2.3. REACTORES DQV MODIFICADOS

Lin et al. [1991] realiza un estudio analítico de la transferencia de calor para un reactor DQV modificado, en este, el gas fluye a través de un cilindro horizontal que gira. Este proceso es usado para "precursores" de fibras ópticas.

### 1.2.4. REACTORES DQV VERTICALES CON RECEPTOR TIPO PLACA

Los componentes de estos reactores son, básicamente, un receptor en forma de placa que está sostenido y un eje vertical que puede o no girar, estos dos elementos están contenidos en un cilindro que forma el cuerpo del reactor propiamente dicho. El gas reactivo entra en la parte superior del reactor para luego golpear al receptor depositándose en el mismo. También han sido modelados como en el trabajo de Evans y Grief [1987] que contiene un modelo bidimensional de un reactor de este tipo en el que el receptor está

puesto sobre un disco que gira en el centro del reactor; no considera la reacción.

#### 1.2.5. REACTORES DQV VERTICALES CON RECEPTOR TIPO FILAMENTO

Estos reactores han sido poco estudiados, se utilizan para el desarrollo de fibras estructurales para uso en la aeronáutica. Kassemi et al. [1993] es uno de los pocos artículos que hay acerca del depósito sobre un filamento en un reactor DQV vertical. Contiene un amplio estudio de los fenómenos de transporte en este tipo de reactores que involucra los tres tipos de transporte de calor, la radiación es tratada a modo de condición de frontera, lo cual es muy interesante; no incluye transferencia de masa. Es de esta clase de reactores que se estudia en el presente trabajo; con frecuencia se hará referencia a este artículo.

Existen otros tipos de reactores DQV que sólo son mencionados dado que en realidad podrían clasificarse dentro de la disposición anterior: reactores DQV de baja presión [Jensen, K. F. y D. B. Graves, 1983].

## **CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

En el capítulo anterior se dio una idea global de los procesos que implica la formación de películas por depósito químico de vapores; se subrayó que aunque existen muchos modelos teóricos que tratan de explicar como se llevan a cabo estos procesos, la gran mayoría desprecia el efecto de los fenómenos de transporte en el depósito o la importancia de la transferencia de masa y reacción en el comportamiento global en el reactor. Por ello se pensó en un modelo que involucrara ambos aspectos; en este capítulo se describe física y fenomenológicamente al sistema, se plantean los objetivos del trabajo y se asientan las bases para establecer el modelo.

Debido a que al incluir a los fenómenos de transporte se necesita decidir el tipo de geometría para el reactor, se eligió un prototipo que ha sido poco estudiado: un reactor vertical cilíndrico en el que el receptor es un filamento. Adicionalmente se estudió el caso del depósito sobre una placa horizontal plana que con frecuencia es estudiada suponiendo que el gas cercano a la superficie tiene el comportamiento de una capa límite [Desatnik, 1991; Thiar y Hlavacek, 1995]. De tal manera que se establecieron los siguientes objetivos:

### **2.1 OBJETIVOS**

#### **2.1.1. OBJETIVO GENERAL**

Plantear y resolver un modelo matemático que describa a un reactor DQV vertical cuyo receptor es un filamento; en el modelo se deben describir los fenómenos de transporte involucrados y el mecanismo de depósito. Conjuntamente se planteará y resolverá el caso en el que el receptor es una placa horizontal plana. Se analizarán ambos resultados y se encontrará una relación entre ellos.

---

### 2.1.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Plantear los modelos que describan los procesos antes descritos.
- Resolver los modelos planteados utilizando el método de colocación ortogonal y el método de integración de Runge-Kutta-Felhberg.
- Discutir los resultados del punto anterior.
- Los resultados obtenidos se analizarán por separado para posteriormente encontrar la relación entre el comportamiento del sistema gas-filamento y gas-placa.
- Concluir de acuerdo con los resultados obtenidos, es decir, se determinará la influencia y relación de los fenómenos de transporte con el mecanismo de depósito.

## 2.2. COMPORTAMIENTO DEL REACTOR VERTICAL CILÍNDRICO CON RECEPTOR TIPO FILAMENTO

En este trabajo se estudian los reactores verticales utilizados para el desarrollo de películas en receptores tipo filamento que tienen como principal uso la fabricación de fibras cerámicas estructurales.

En la figura 2.1 se muestra un esquema simplificado de este tipo de reactores [Kassemi et al., 1993]. Se trata de un reactor experimental que se utilizó para comprobar los resultados de las simulaciones numéricas que realizaron.

El alambre o filamento es colocado en la parte central del reactor y es calentado por medio de resistencias colocadas en sus extremos. Puede observarse como el gas entra en la parte inferior del reactor a través de un filtro de carbón poroso para que el flujo a la entrada sea uniforme, el reactor que se representa en la fig. 2.1 tiene las paredes de cristal de cuarzo y en la salida se tiene una sección enfriada por agua. Pueden observarse los patrones de flujo que usualmente se forman.

Aunque el modelo que se planteó corresponde a una simplificación de este reactor, consideramos conveniente la descripción del comportamiento del sistema

para en el capítulo siguiente explicar cuales fueron las simplificaciones y suposiciones que se utilizaron en la realización del modelo.

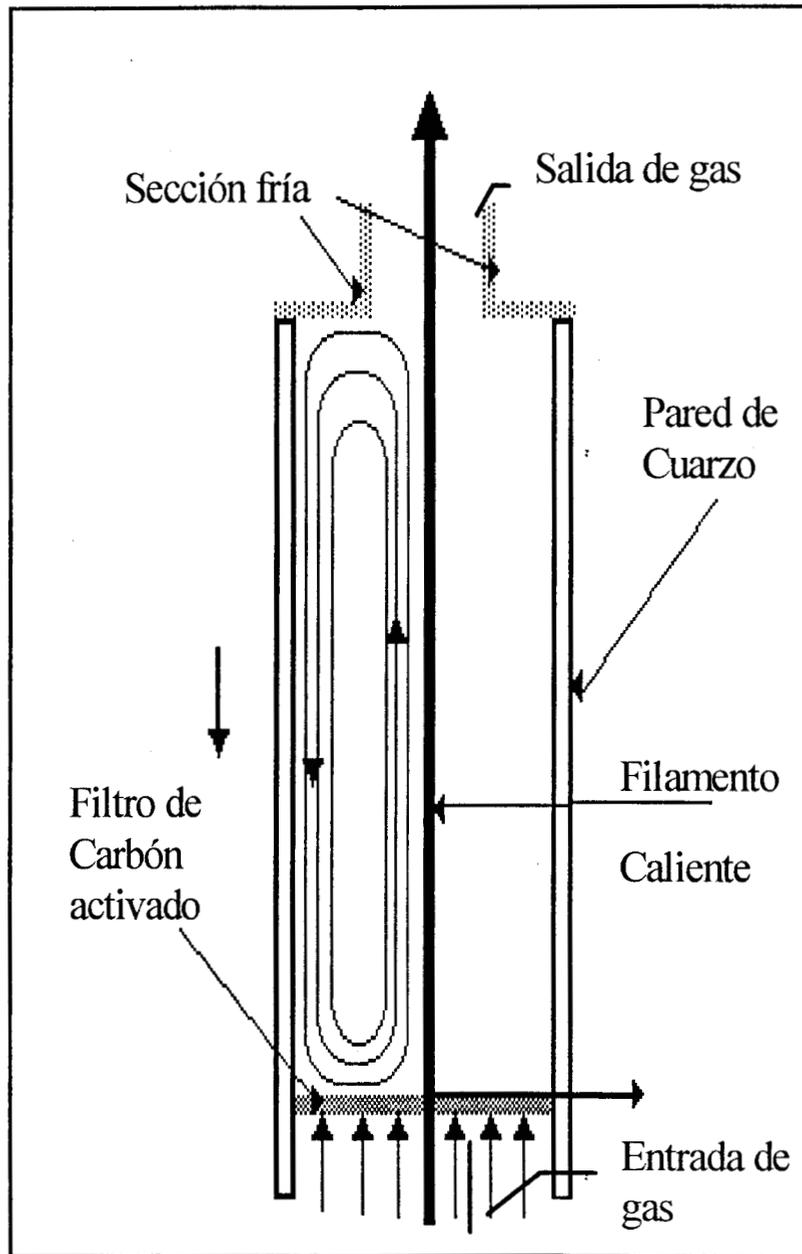


Figura 2.1. Esquema simplificado de un reactor vertical cilíndrico con receptor tipo filamento [Kassemi, et al., 1993].

El reactor tiene colocado a lo largo del eje axial un filamento que es

calentado en sus extremos por medio de resistencias, la pared del cilindro está hecha con cristal de cuarzo que puede calentarse principalmente por un mecanismo de radiación; a la entrada del reactor, como ya se apuntó anteriormente, existe un filtro de carbón poroso que obliga al gas entrante a tener un flujo uniforme; por otro lado la salida del reactor está hecha también de cristal de cuarzo pero tiene la característica especial de estar siendo enfriada con un baño de agua, por lo tanto en el reactor la parte más caliente es el filamento y tanto la pared como las tapas se encuentran a temperaturas menores que este.

Como ya se mencionó anteriormente el filamento está a mayor temperatura que el resto del reactor y del gas utilizado. Cuando el gas entra al reactor el gas que está próximo al filamento se calienta y su densidad disminuye, por lo que la velocidad con la que se eleva aumenta con respecto al gas que está a menor temperatura. Al llegar a la salida del reactor se enfría, lo que ocasiona que únicamente parte del gas salga del reactor debido a que por el enfriamiento la densidad disminuye y por tanto esta fracción de gas enfriado empieza a descender. Se establece entonces un comportamiento convectivo que puede ser natural, forzado o mixto. Este comportamiento ha sido ampliamente investigado desde hace mucho tiempo; por ejemplo Schecter e Isbin [1958] estudiaron como afecta la relación temperatura-densidad en la convección libre; demuestran que el efecto se magnifica cuando el calor es transferido a una densidad máxima. Los experimentos demostraron que en algunos casos el flujo en la capa límite vertical descendía y en otros casos se presentaba un doble movimiento (ascendente-descendente). Utilizando las ecuaciones de Navier-Stokes concluyeron que la convección está influenciada por un máximo en la densidad del fluido convectivo que da lugar a dos comportamientos que pueden ser estudiados por separado. Proporciona criterios relacionados con la ecuación de estado para inferir si el flujo es normal o doble. Los fundamentos acerca del conocimiento del doble flujo por diferencia de densidades son importantes para la descripción del problema. Existen también criterios dados por algunos autores para reconocer el tipo de convección que puede presentarse, Acrivos [1958] proporciona un método para calcular el tensor de esfuerzos y el flujo

de calor para combinación de convección libre y convección forzada en flujos externos. El tratamiento está basado en la teoría de capa límite sobre una superficie bidimensional; se utilizan las ecuaciones de Prandtl en las que los términos de gravedad y presión son agrupados en un término de flotación. Este término contiene una relación importante:  $Gr/Re^2$ ; recordemos que el número de Grashoff representa la relación entre la flotación y los efectos inerciales respecto a los efectos viscosos; a su vez el Reynolds relaciona los efectos inerciales con los viscosos. Así esta relación expresa la relación con los efectos de flotación e inerciales con los viscosos. Los resultados numéricos muestran que para  $Gr/Re^2 \ll 1$  la convección libre es despreciable, esto se hace cierto si el Re es mucho más grande que el Grashoff y por lo que se dijo anteriormente, esto significa que la flotación es despreciable en comparación con los efectos de la velocidad. Por el contrario cuando  $Gr/Re^2 \gg 1$ , es decir, cuando el Grashoff es mucho mayor que el Reynolds significa que la flotación es mucho más importante que los efectos de la velocidad y por lo tanto la convección forzada no es importante. También se demuestra que los mecanismos de convección no son aditivos. De acuerdo con los criterios anteriores se plantea que en el reactor cilíndrico exista convección libre y en el problema de la placa convección forzada o mixta.

Otro mecanismo que se presenta en cuanto a la transferencia de calor es el de conducción ya que, usualmente las velocidades que el gas desarrolla dentro del reactor no son altas ( $Re \ll 2000$ ) y por tanto la conducción se vuelve un fenómeno importante.

También existe radiación ya que, pueden existir gradientes de temperatura importantes y por tanto no puede decirse que este tipo de transferencia no se manifiesta. De hecho han sido varios los estudios que se han realizado de la importancia de la radiación para los reactores DQV. Kelly, [1988] estudió la influencia de la radiación para los reactores DQV cilíndricos calentados en el exterior y encontró que la influencia de la radiación depende de la forma, configuración, densidad de empaque de los receptores, además el factor de visión radiante depende de la temperatura de la superficie. La aproximación general es

tratar al problema como de conducción dentro del sustrato y bajo la influencia de las condiciones de frontera de radiación. Una de las conclusiones más importantes es que la reducción de la variación de temperatura entre el reactor y los alrededores puede ser valiosa ya que, esta variación origina radiación no uniforme en el sustrato lo que hace que las temperaturas varíen ocasionando diferentes espesores de la película. También en el trabajo de Kassemi et al. [1993] se describe la importancia de la radiación viendo como su omisión puede ocasionar imprecisiones en la distribución de temperaturas y por tanto en los patrones de flujo.

En cuanto al alambre puede decirse que la temperatura a través de este puede ser o no uniforme debido a problemas en la conducción de calor y a que pudiera enfriarse al contacto con el gas frío y si la reacción superficial es altamente endotérmica.

En lo concerniente al transporte de masa en el gas puede decirse que está compuesto tanto del mecanismo convectivo del que ya se había hablado anteriormente como de una contribución difusiva por las diferencias en concentraciones dado que las velocidades no son altas. Además por los gradientes de temperatura existe una fuerza impulsora adicional [Bird et al., 1987], esto quiere decir que la difusión puede ser afectada por estas diferencias de temperatura; lo cual implicaría un término suplementario en el balance de materia de las diferentes especies.

El gas portador que debe ser inerte a las reacciones que se llevarán a cabo dentro del reactor, siendo los más comúnmente utilizados Helio o Hidrógeno; podría suceder que el gas portador participara en la reacción de depósito, siendo aconsejable entonces que se estudie la influencia en el depósito ya que podría afectar la composición de la película formada.

El mecanismo de reacción puede involucrar reacciones tanto en el gas como entre el gas y el sólido; es decir puede presentarse que los reactivos reaccionen entre ellos para dar lugar a otras especies que pueden ser las que finalmente se depositen (o que se depositen adicionalmente a los reactivos originales) o puede presentarse que los reactivos se depositen directamente en el receptor, en este caso el filamento.

Ocasionalmente sucede que el gas se deposite no sólo en el receptor sino también en la pared y las tapas del cilindro, esto depende principalmente de la temperatura que tengan, [Jensen et al., 1991].

En el sólido puede presentarse difusión superficial, la cual está favorecida por las altas temperaturas que se pueden presentar en el alambre. En este último pudieran presentarse gradientes axiales de temperatura, como ya se dijo anteriormente.

De todo lo anterior se infiere que el planteamiento y resolución de un modelo que involucrara todos estos fenómenos, aunque es deseable, es difícil de alcanzar, por lo que los investigadores como Kelly [1988], Desatnik [1991], Kanury [1988], han resuelto modelos simplificados para describir el problema, suponiendo que algún o algunos de los fenómenos que se presentan son más importantes que otros. Se desea desarrollar y resolver un modelo que involucre los fenómenos importantes para la descripción del proceso, esto es, tanto la transferencia en la corriente gaseosa como en el sólido y el mecanismo de depósito, el cual se limitará a una reacción en la fase sólida que produce tanto sustrato como compuestos gaseosos que pueden de nuevo reaccionar con el sólido para formar el sustrato u otros productos. Una reacción de este tipo que es frecuentemente encontrada en los procesos DQV es la reacción de silano,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , para el depósito de silicio e incluso algunos autores han propuesto mecanismos complejos con reacciones en fase gas junto a el depósito [Coltrin et al., 1984; Desatnik, 1991].

En cuanto a los fenómenos involucrados en el receptor tipo placa, se hablará de ellos posteriormente en el capítulo especial del tema.

## CAPÍTULO 3. DESARROLLO DEL MODELO

La manera de resolver el problema presentado anteriormente es plantear un modelo matemático que de acuerdo con la teoría de los fenómenos de transporte, la cinética química y la termodinámica, describa el comportamiento del sistema, para después resolverlos con los métodos matemáticos adecuados, así la solución describe dicho comportamiento. Para lograr este objetivo el planteamiento del problema y las suposiciones que se utilizan son fundamentales para conseguir un buen modelo; el cual se resolverá numéricamente. En el capítulo anterior se describió detalladamente lo que sucede en el reactor que se está estudiando; en este capítulo se harán las consideraciones necesarias a fin de proponer un modelo matemático acorde con la teoría que describa lo que sucede en el reactor.

### 3.1 EXPOSICIÓN DEL PROBLEMA

El problema que se resolverá es una simplificación del descrito en el capítulo 2. El sistema está representado en la figura 3.1. Se trata de un cilindro cerrado, en cuyo eje principal se encuentra un alambre que está calentado por una resistencia en cada uno de los extremos.

Al plantear el modelo se tuvo que decidir acerca de las simplificaciones que se harían. La primera de ellas fue el decidir si el reactor estaría abierto o no. Si el reactor está abierto las condiciones de frontera se complican, sobre todo a la salida del reactor. Por otra parte, el tener una velocidad de flujo de gas a la entrada del reactor origina que no sólo exista convección libre, sino también forzada, es decir, se presentaría convección mixta. Se decidió que lo mejor sería estudiar a la convección libre que es la que genera los patrones de recirculación dentro del reactor.

El gas que se encuentra cerca del filamento se calienta, por lo que la densidad disminuye; debido a la diferencia en las densidades, el gas asciende en esta sección cercana al filamento. Al llegar a la cubierta del reactor choca y se enfría, ya que la

---

temperatura en ese punto es menor a la del alambre, cuando llega a la pared del cilindro (que puede ser isotérmica o adiabática) sigue enfriándose por lo que al aumentar su densidad el gas desciende. Se establece así un patrón de recirculación en el que pudieran existir puntos de estancamiento. En lo restante el sistema tiene el mismo comportamiento que el descrito en el capítulo 2.

El gas contiene especies reactivas que reaccionan únicamente con la fase sólida, es decir, no existen reacciones en la fase gaseosa.

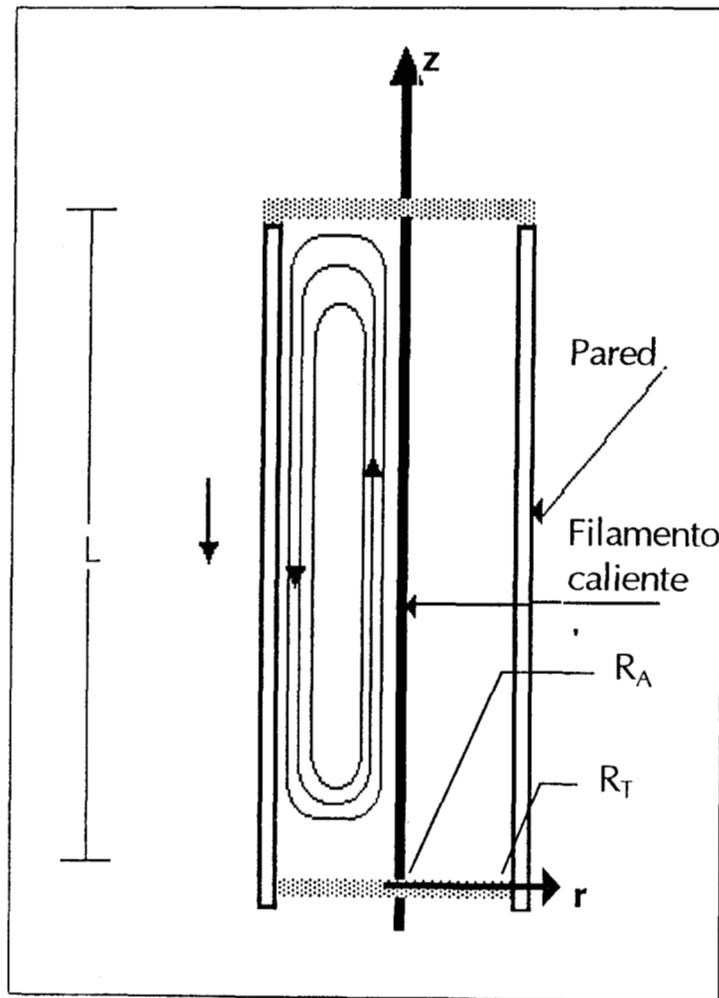


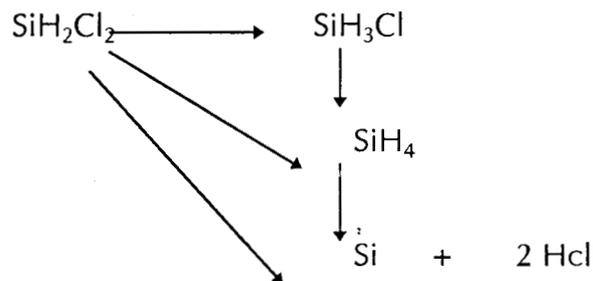
Figura 3.1. Esquema del sistema a estudiar

### 3.1.1. MECANISMO DE REACCIÓN

La reacción que se estudia es el depósito químico de silicio utilizando diclorosilano. Esta reacción fue elegida en base a que ha sido ampliamente estudiada; se utiliza principalmente para la fabricación de componentes microelectrónicos.

Se reporta [Desatnik, 1991] que el depósito de Si puede llevarse a cabo utilizando un siluro del tipo  $Si_xH_nCl_{4-n}$ . Explica además que el más utilizado es el  $SiH_2Cl_2$  ya que permite depósitos a bajas temperaturas de buena calidad. Se ha encontrado que la reacción puede producir otros siluros.

Para el presente trabajo se ha propuesto un mecanismo de reacción en el que el  $SiH_2Cl_2$  y otros compuestos de silicio producto de el depósito se transportan desde el seno del fluido a la superficie donde reaccionan con un sitio activo, posteriormente se produce el silicio y el o los productos se transportan desde la superficie hasta el seno del fluido.



Se propone que el HCl puede adsorberse también por lo que constituye un inhibidor para la reacción.

Como una simplificación al problema se propone un agrupamiento de los reactivos :

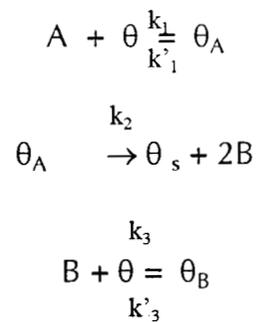


donde A es el grupo de todos los siluros posibles, B es el ácido clorhídrico y S es el silicio sólido.

El mecanismo de reacción esta basado en el tratamiento de Langmuir para la adsorción. Supone entre otras cosas que toda la superficie es apta para la adsorción,

no ha interacción entre las moléculas adsorbidas, toda la adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo y toda adsorción compleja tiene la misma estructura, el grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular completa en la superficie.

Se propone que el reactivo, A, se transporta del seno del gas hasta la superficie y ahí reacciona con un sitio activo y forma una especie adsorbida. Esta especie adsorbida,  $\theta_A$ , reacciona para dar el silicio depositado,  $\theta_s$ , y ácido clorhídrico gaseoso, B. B puede también adsorberse y desorberse.



en donde  $\theta$  se refiere al sitio activo y  $\theta_i$  a la especie adsorbida. En la figura 3.2 puede observarse un diagrama de lo que sucede a nivel superficial.

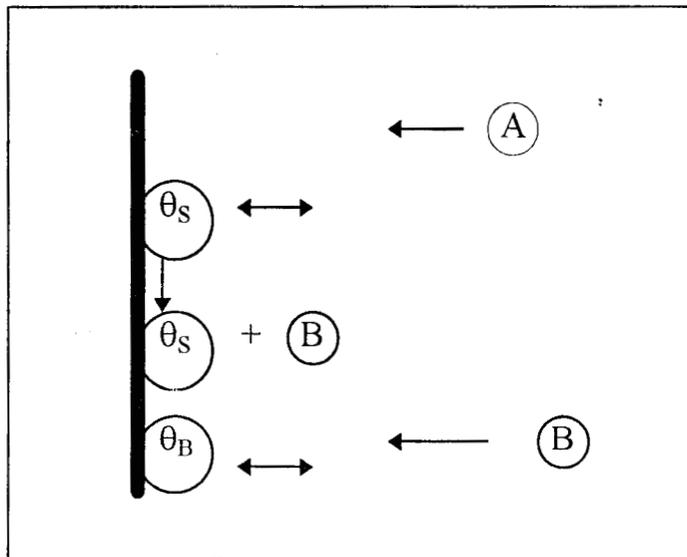


Figura 3.2. Diagrama del mecanismo de reacción

### 3.2 SUPOSICIONES

Antes de plantear el modelo es necesario realizar las siguientes consideraciones:

- Flujo laminar, fluido newtoniano compresible.
- No hay deslizamiento de gas en las paredes y en el filamento.
- Dado que el reactor está cerrado y a que los reactivos se encuentran diluidos y que las reacciones en la fase sólida son muy lentas, la situación que se presenta es que en la fase gas se alcance rápidamente el estado estacionario tanto en el flujo como en la transferencia de calor y en el caso del transporte de las especies, aunque si existe variación en el tiempo, esta es muy pequeña comparada con el cambio en la fase sólida. Por lo que se supone que el gas está en estado pseudoestacionario y el sólido en estado transitorio.
- No hay dependencia de ninguna de las variables con respecto a la coordenada angular.
- No hay reacción en la fase gas. Esta suposición no es completamente cierta, ya que se reporta [Coltrin et al., 1984, 1986] que se han encontrado hasta 120 reacciones cuando el reactivo es  $\text{SiH}_4$ , pero ellos mismos eligen sólo 20 como significativas y de esas vieron que el efecto en sus velocidades un orden más o menos no afectaba a los resultados de sus simulaciones. Por lo que supondremos que el esquema de reacción que hemos elegido es válido.
- Otra suposición importante con respecto al depósito es que este sólo se lleva a cabo en la superficie del filamento, es decir, no hay depósito en la pared ni en las tapas del reactor.
- Dado que el fluido de trabajo es gas y a que el sistema presenta cambios grandes en las temperaturas, y que puede ser dependiente del lugar en el sistema no es posible afirmar que la densidad del gas es constante, por lo que se debe de expresar de acuerdo a una función que involucre a las variables que la afectan. Si se introdujera una ecuación de estado

se tendrían problemas para la resolución numérica ya que el modelo se haría mucho más complejo, dado que la densidad depende de la temperatura, de la presión (como se explicó anteriormente se considera que la densidad global no es dependiente de la composición y por tanto del tiempo) y estas a su vez no son constantes en el sistema. Debido a lo cual se hace una suposición que aunque es más sencilla si incluye la dependencia de la densidad con la temperatura y por tanto de la posición; si suponemos que la densidad puede expresarse con una serie de Taylor en términos de la temperatura y que sus cambios influyen principalmente al flujo, suponemos entonces que si incluimos esta relación únicamente en el balance de momento el sistema está bien descrito. Esta aproximación se conoce como aproximación de Boussinesq, [Bird et al., 1987].

- La densidad de flujo de materia en un sistema de varios componentes tiene tres contribuciones relacionadas con las fuerzas mecánicas impulsoras y una contribución adicional debida a la fuerza térmica impulsora esta última se llama difusión térmica y describe la tendencia de las especies químicas a difundir bajo la influencia de un gradiente de temperatura; este efecto es muy pequeño excepto en el caso de los sistemas de separación que utilizan este efecto en su provecho. Esto es consideramos que la difusión térmica no es suficientemente grande como para considerarse una fuerza impulsora.
- La viscosidad, capacidad calorífica, difusividad y conductividad térmica pueden considerarse constantes ya que A y B se encuentran lo suficientemente diluidos en el  $H_2$  y  $C_{pA} \approx C_{pB}$ .
- El alambre se encuentra a una temperatura constante  $T_s$ .
- La radiación no es importante comparada con la convección y conducción, esta suposición es válida si el gas es transparente.
- La pared del reactor se encuentra a una temperatura constante  $T_0$ , esto significa que aunque el filamento irradie energía a la pared existe un

mecanismo de enfriamiento que anula este efecto, esta suposición se utilizará únicamente para el planteamiento del modelo, tiene como consecuencia el que no haya balance de energía para la pared. En el capítulo correspondiente a los resultados se explicará ampliamente la validez de esta suposición.

- Las tapas del reactor son adiabáticas.

### 3.3 PLANTEAMIENTO DEL MODELO

#### 3.3.1. BALANCES EN EL GAS

*Ecuación de continuidad*

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(rv_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (3-1)$$

En esta ecuación se ha utilizado la aproximación de Boussinesq y se ha eliminado la dependencia de la densidad con la posición.

*Ecuación de movimiento (r)*

$$\bar{\rho} \left( v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \mu \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial(rv_r)}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right\} \quad (3-2)$$

*Ecuación de movimiento (z)*

$$\bar{\rho} \left( v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right\} - \bar{\rho} g [1 - \beta(T - T_o)] \quad (3-3)$$

Condiciones de frontera

$$\begin{array}{ll} \text{en } r = R_A \text{ y } R_T \quad \forall z & v_z = v_r = 0 \\ z = 0 \text{ y } z = L \quad \forall r & v_z = v_r = 0 \end{array}$$

Pueden observarse las condiciones de no deslizamiento en las paredes del cilindro y el alambre, más adelante se mostrará como se irán adaptando las condiciones de frontera al método de solución respetando esta suposición. Se han supuesto

importantes las contribuciones convectivas y de dispersión en ambas direcciones. Puede observarse como se ha utilizado aquí la aproximación de Boussinesq. El término de flotación en la ecuación de movimiento en el eje principal del reactor depende de la temperatura en el gas. Para los términos restantes que contienen a la densidad se supondrá un valor de la misma constante correspondiente a la densidad a una temperatura promedio entre la temperatura del alambre y la temperatura de la pared.

$$\rho = \rho \Big|_{\bar{T}} + \frac{\partial \rho}{\partial T} \Big|_{\bar{T}} (T - T^*) + \dots = \bar{\rho} - \bar{\rho} \beta (T - T^*) + \dots \quad (3-4)$$

En la diferencia de temperaturas considerada en la ecuación (3.3.1.4), la temperatura de referencia,  $T^*$ , es la temperatura de la pared, pero la densidad y el coeficiente de expansión volumétrica, así como los demás parámetros se determinan a una temperatura promedio,  $T_{prom}$ , entre la temperatura del alambre,  $T_S$ , y la temperatura de la pared,  $T_0$ .

#### Balace de energía

$$\bar{\rho} C_p \left( v_r \frac{\partial T}{\partial r} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right\} \quad (3-5)$$

Condiciones de frontera

$$\begin{array}{lll} \text{en } r = R_A & \forall z & T = T_S \\ & r = R_T & \forall z & T = T_0 \\ & z = 0 \text{ y } z = L & \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \end{array}$$

Este balance considera la convección y la conducción; nos muestra que no existen términos de generación de calor. Las condiciones de frontera son que las tapas son adiabáticas y tanto en la pared como en el filamento las temperaturas son constantes. Esta condición de frontera implica que la resistencia a la transferencia de calor en el gas es despreciable. En cuanto a la radiación que sería una contribución

de energía en todo el volumen del gas, puede decirse que el gas es transparente y por tanto no es importante con respecto a la convección y la conducción.

*Ecuación de continuidad para A con  $\rho$  y  $D_{AH}$  constantes*

$$v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AH} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right\} \quad (3-6)$$

Condiciones de Frontera

$$\text{en } r = R_A \quad \forall \quad z \quad -D_{AH} \frac{\partial C_A}{\partial r} = -[k_1 C_A \theta_D - k_1' \theta_A]$$

$$r = R_T \quad \forall \quad z \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0$$

$$z = 0 \quad \text{y} \quad z = L \quad \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$$

*Ecuación de continuidad para B,  $\rho$  y  $D_{BH}$  constantes*

$$v_r \frac{\partial C_B}{\partial r} + v_z \frac{\partial C_B}{\partial z} = D_{BH} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} \right\} \quad (3-7)$$

Condiciones de frontera

$$\text{@ } r = R_A \quad \forall \quad z \quad -D_{BH} \frac{\partial C_B}{\partial r} = k_2 \theta_A - [k_3 C_B \theta_D - k_3' \theta_B]$$

$$r = R_T \quad \forall \quad z \quad \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0$$

$$z = 0 \quad \text{y} \quad z = L \quad \frac{\partial C_B}{\partial z} = 0$$

Los balances de materia en el gas consideran el transporte por convección y difusión, nótese como no existe el término de consumo porque no hay reacción en el gas. Ambos balances son semejantes excepto en las condiciones de frontera. Para el caso del reactivo A la condición de frontera nos dice que el flux de A del gas a la superficie del alambre se debe a la adsorción menos lo que se desorbe. En el caso

del producto B las condiciones de frontera nos dicen que el flux de B del filamento al alambre se deben a lo que se produce menos lo que se adsorbe más lo que se desorbe.

### 3.3.2. BALANCES EN EL FILAMENTO

*Balance de materia,  $\theta_A$*

$$\frac{d\theta_A}{dt} = (k_1 C_A \theta_D - k_1' \theta_A) - k_2 \theta_A \quad (3-8)$$

*Balance de materia,  $\theta_B$*

$$\frac{d\theta_B}{dt} = k_3 C_B \theta_D - k_3' \theta_B \quad (3-9)$$

*Balance de materia,  $\theta_S$*

$$\frac{d\theta_S}{dt} = k_2 \theta_A \quad (3-10)$$

Condiciones iniciales

$$@ \quad t = 0 \quad \theta_A = \theta_B = \theta_S = 0 \quad (3-11)$$

En los tres balances de materia anteriores, correspondientes a las especies adsorbidas, se ha considerado que el proceso de depósito es lento por lo que existe variación en el tiempo. Para las dos primeras especies dicha variación se debe al mecanismo de adsorción-desorción y para el sílice debido al depósito. También se ha supuesto que la difusión superficial es despreciable. Cabe destacar que se ha supuesto que se puede mantener a temperatura constante al alambre, por lo tanto los balances (3-8) a (3-10) no están en función de la temperatura.

### 3.4. MODELO ADIMENSIONAL

Debido a que las ecuaciones son discretizadas con el método de colocación ortogonal es necesario normalizar la región de interés, para lo cual se adimensiona el sistema de ecuaciones anteriores. Al sistema de ecuaciones resultantes, se le hace

un tratamiento adicional. Si se observan las ecuaciones de movimiento, ecuaciones (3-2) y (3-3), se encuentra que contienen los términos de variación de presión con respecto a la posición, sin embargo no existen condiciones de frontera para la presión; por lo cual no pueden resolverse las ecuaciones. Adicionalmente se ha encontrado que trabajar con las velocidades puede acarrear problemas numéricos [Jiménez Islas H., 1994]; por esto el método que se ha utilizado para superar ambos problemas es el de encontrar por diferenciación cruzada una ecuación de movimiento que contenga a la función corriente y a la vorticidad como variables dependientes [Roache, 1972], [Jiménez, H., F. López y Ochoa, 1994]. Para llegar a esta ecuación, como se dijo anteriormente, se diferencian de manera cruzada ambas ecuaciones y posteriormente se restan, lo que elimina los términos de variación de presión y para que la ecuación resultante no contenga diferenciales de tercer orden se introduce la definición de vorticidad y función corriente. Las variables adimensionales son:

$$u = R_T v / \nu \quad \xi = \frac{r - R_A}{R_t - R_A} \quad \zeta = z/L$$
$$\phi = (T - T_0) / \Delta T \quad \phi_S = T / T_S \quad \gamma_n = C_n / C_{nmax} \quad g_n = \theta_n / \theta_T,$$

donde  $n = A, B, S$

$$\tau = t \cdot k_3'$$

El nuevo sistema de ecuaciones que resulta se encuentra en la sección siguiente.

### 3.4.1. BALANCES EN EL GAS

Para llegar al modelo adimensional se utilizaron las siguientes definiciones de las velocidades y la vorticidad en términos de la función corriente.

Las velocidades quedan expresadas como:

$$u_{\xi} = \frac{\lambda}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \quad u_{\zeta} = -\frac{1}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial \xi}$$

y la vorticidad

$$\hat{\omega} = \nabla \times \hat{v} = \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial r} \text{ [seg}^{-1}\text{]}$$

en donde  $\hat{\omega}$  es la vorticidad dimensional y  $\lambda, \Gamma$  son relaciones geométricas.

Finalmente el modelo que resulta es:

*Vorticidad*

$$\omega = \frac{\lambda^2}{\xi + \Gamma} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\xi + \Gamma} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} - \frac{1}{(\xi + \Gamma)^2} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \quad (3-12)$$

*Ecuación combinada de movimiento*

$$\frac{\lambda}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial \omega}{\partial \xi} - \frac{\lambda}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial \omega}{\partial \zeta} - \frac{\lambda}{(\xi + \Gamma)^2} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \omega = \gamma \left[ \lambda^2 \frac{\partial^2 \omega}{\partial \zeta^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \omega}{\partial \xi} - \frac{\omega}{(\xi + \Gamma)^2} \right] - Gr \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \quad (3-13)$$

En la ecuación anterior puede observarse que el último término contiene al número de Grashoff y a la variación de la temperatura con la posición radial. Este término se denomina de flotación y es el que contiene la influencia de los cambios de temperatura en el flujo. Cuando Gr es grande, de acuerdo con su definición, los efectos de flotación y los inerciales son mayores que los viscosos y la convección es mayor que cuando el Gr es pequeño, de acuerdo con los criterios dados por Acrivos [1958] para determinar si la convección es forzada, libre o mixta.

Con respecto a las condiciones de frontera para esta ecuación existen varias posibilidades, la primera en concordancia con las condiciones reales y el cambio de variable:

$$\begin{aligned} \text{en } \xi = 0 \text{ y } \xi = 1 \quad \forall \zeta \\ \text{y } \zeta = 0 \text{ y } \zeta = 1 \end{aligned} \quad \begin{aligned} \psi = 0 \\ \omega = 0 \end{aligned} \quad (3-14)$$

la condición de frontera para la vorticidad es elegida de acuerdo con el hecho de que la velocidad es cero y por tanto la función corriente y la vorticidad son constantes y arbitrariamente se eligen como cero.

Otra opción posible está basada en aspectos de tipo numérico, es decir, en la solución; para esto se va calculando el valor de la vorticidad en cada iteración. El algoritmo elegido se conoce como condición de frontera de Woods para la pared y se ha encontrado que esta suposición es mejor que la anterior, [Roache, 1972], [Jiménez Islas H., 1995]; lo que se propone es que se deriven las velocidades como series de Taylor de la función corriente en la frontera, y esto se sustituye en la definición de vorticidad resultando:

en  $\xi = 0$

$$\psi_{0,m} = 0 \quad \text{y} \quad \omega_{0,m} = \frac{3(\psi_{1,m} - \psi_{0,m})}{\Delta n_a^2} - \frac{\omega_{1,m}}{2} \quad (3-15a)$$

$\xi = 1$

$$\psi_{N+1,m} = 0 \quad \text{y} \quad \omega_{N+1,m} = \frac{3(\psi_{N,m} - \psi_{N+1,m})}{\Delta n_b^2} - \frac{\omega_{N,m}}{2} \quad (3-15b)$$

$\zeta = 0$

$$\psi_{n,0} = 0 \quad \text{y} \quad \omega_{n,0} = \frac{3(\psi_{n,1} - \psi_{n,0})}{\Delta n_c^2} - \frac{\omega_{n,1}}{2} \quad (3-15c)$$

$\zeta = 1$

$$\psi_{n,M} = 0 \quad \text{y} \quad \omega_{n,M} = \frac{3(\psi_{n,M} - \psi_{n,M+1})}{\Delta n_d^2} - \frac{\omega_{n,M}}{2} \quad (3-15d)$$

donde

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots, N+1 \quad \text{y} \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots, M+1$$

los puntos de colocación corresponden únicamente a los puntos interiores de la malla mostrada en la figura 3.4.1; es decir, los puntos de colocación corresponden a los puntos (i,j) donde:

$$i = 1, 2, 3, \dots, N \quad \text{y} \quad j = 1, 2, 3, \dots, M$$

En la figura 3.2 puede observarse la disposición de los puntos mencionados y el valor de  $\Delta n$  para cada condición. En el libro de Roachie [1972] puede consultarse la derivación de esta condición de frontera.

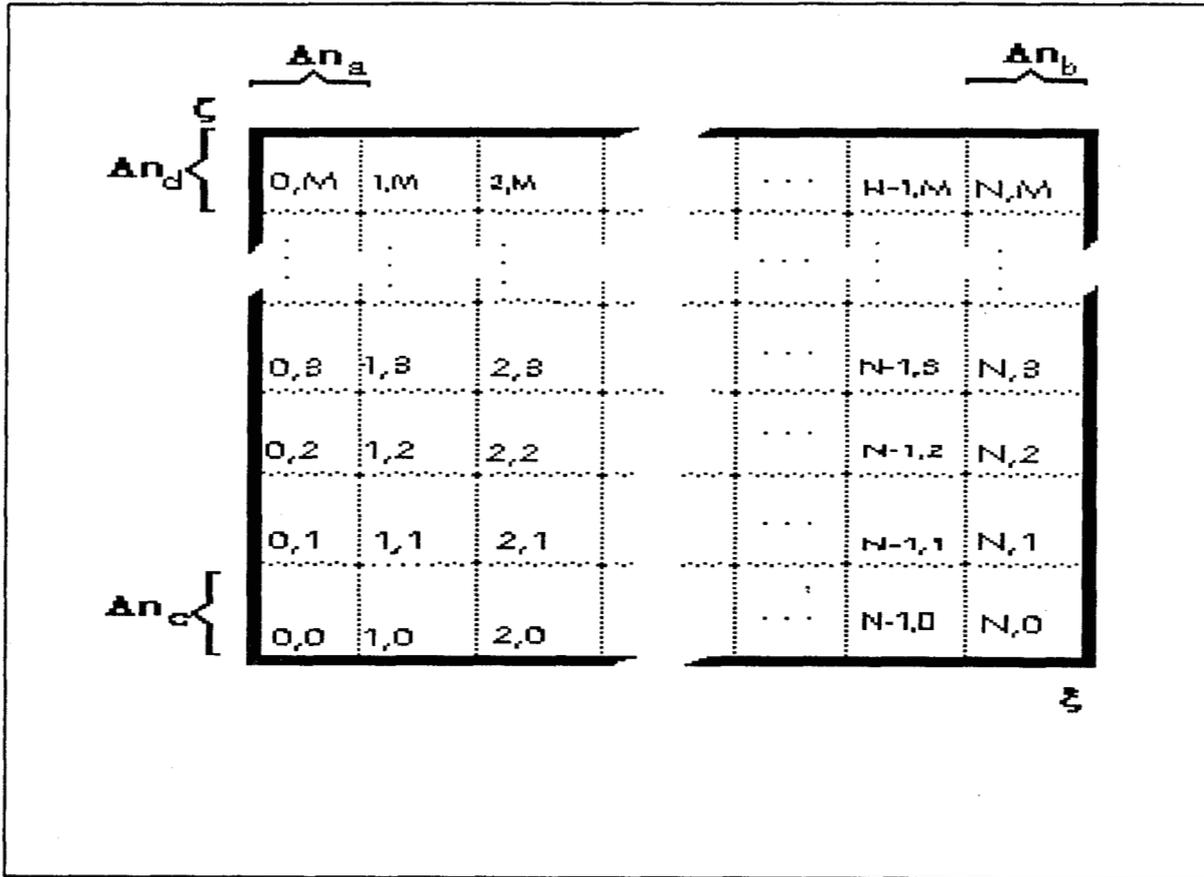


Figura 3.2. Disposición de los puntos de colocación en el sector del reactor que se está estudiando.

*Balace de energía*

$$\frac{\lambda}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - \frac{\lambda}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} = \frac{\gamma}{Pr} \left\{ \lambda^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\xi + \Gamma} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi + \Gamma) \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right] \right\} \quad (3-16)$$

Condiciones de frontera

$$\begin{aligned} \text{en } \xi = 0 \quad \forall \quad \zeta & \quad \phi = 1 \\ \xi = 1 \quad \forall \quad \zeta & \quad \phi = 0 \\ \zeta = 0 \quad \text{y} \quad \zeta = 1 \quad \forall \quad \xi & \quad \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} = 0 \end{aligned}$$

Al realizar las simulaciones la condición de frontera en el filamento,  $\xi = 0$ , se

consideró que la transferencia de energía es lo suficientemente buena de modo que la temperatura para el gas en ese punto es la misma que en la superficie, así  $\phi = 1$ . Esto implica que el coeficiente de transferencia de calor tienda al infinito, lo cual es factible dado que tendría contribuciones no sólo por la convección sino también por la radiación. Esto se hizo con el fin de facilitar los cálculos.

*Balance de materia (A)*

$$\frac{\lambda}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial y_A}{\partial \xi} - \frac{\lambda}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial y_A}{\partial \zeta} = \frac{\gamma}{Sc_A} \left\{ \lambda^2 \frac{\partial^2 y_A}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\xi + \Gamma} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi + \Gamma) \frac{\partial y_A}{\partial \xi} \right] \right\} \quad (3-17)$$

Condiciones de frontera

$$\begin{aligned} \text{en } \xi = 0 \quad \forall \quad \zeta & \quad - \frac{\partial y_A}{\partial \xi} = - \left[ Da_{llaA} (1 - g_A - g_B - g_S) y_A - Da_{lldA} g_A \right] \\ \xi = 0 \quad \forall \quad \zeta & \quad \frac{\partial y_A}{\partial \xi} = 0 \\ \zeta = 0 \quad \text{y} \quad \zeta = 1 \quad \forall \quad \xi & \quad \frac{\partial y_A}{\partial \zeta} = 0 \end{aligned}$$

*Balance de materia (B)*

$$\frac{\lambda}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial y_B}{\partial \xi} - \frac{\lambda}{\xi + \Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial y_B}{\partial \zeta} = \frac{\gamma}{Sc_B} \left\{ \lambda^2 \frac{\partial^2 y_B}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\xi + \Gamma} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi + \Gamma) \frac{\partial y_B}{\partial \xi} \right] \right\} \quad (3-18)$$

Condiciones de frontera

$$\begin{aligned} \text{en } \xi = 0 \quad \forall \quad \zeta & \quad - \frac{\partial y_B}{\partial \xi} = - \left[ Da_{llaB} (1 - g_A - g_B - g_S) y_B - Da_{lldB} g_B \right] + Da_{llpB} g_A \\ \xi = 0 \quad \forall \quad \zeta & \quad \frac{\partial y_B}{\partial \xi} = 0 \\ \zeta = 0 \quad \text{y} \quad \zeta = 1 \quad \forall \quad \xi & \quad \frac{\partial y_B}{\partial \zeta} = 0 \end{aligned}$$

### 3.4.2. BALANCES EN EL FILAMENTO

Como ya se explicó anteriormente el filamento se encuentra en estado no estacionario y para adimensionar el tiempo se pensó en un tiempo característico que fuese lo suficientemente lento como para que el modelo esté bien representado. Si

este tiempo es muy rápido los fenómenos lentos serían resueltos correctamente pero los rápidos no y un tiempo muy lento ocasionaría que los fenómenos rápidos se resolvieran bien pero los lentos no. Como se dijo en el planteamiento del problema, el ácido clorhídrico, B, constituye un inhibidor de el depósito, por lo que se piensa, de acuerdo con el mecanismo de depósito propuesto, que tarda más en desorberse que en adsorberse; aunque esta desorción es más rápida que la reacción de depósito de silicio. Por todo lo anterior se eligió a la constante de desorción del ácido como el tiempo característico:

$$\tau = t \cdot k_3'$$

Por otra parte las concentraciones por unidad de superficie fueron adimensionadas respecto a la concentración total de sitios; en este punto debe resaltarse que el silicio se deposita sobre la capa de silicio ya formado y que se considera que esa concentración total de sitios es constante en el tiempo.

*Balance de materia ( $\theta_A$ )*

$$\frac{dg_A}{d\tau} = [C_1\gamma_A(1 - g_A - g_B - g_S) - C_2g_A] - C_3g_A \quad (3-19)$$

*Balance de materia ( $\theta_B$ )*

$$\frac{dg_B}{d\tau} = [C_4\gamma_B(1 - g_A - g_B - g_S) - g_B] \quad (3-20)$$

*Balance de materia ( $\theta_S$ )*

$$\frac{dg_S}{d\tau} = C_3g_A \quad (3-21)$$

Condiciones iniciales

$$@ \quad \tau = 0 \quad g_A = g_B = g_S = 0 \quad (3-22)$$

Las constantes  $C_1, C_2, C_3, C_4$ , son relaciones entre cada una de las velocidades de reacción respecto a la velocidad de desorción de B. Las condiciones iniciales indican que las especies se depositan sobre una capa de silicio que no es tomada como una condición inicial, sino que se parte de que las especies se adsorben a partir de esa capa.

Este es el formato final del modelo con el que se resuelven las ecuaciones, como ya se explicó antes se discretizan con colocación ortogonal y se integran con el método de Runge-Kutta-Fehlberg.

## **CAPÍTULO 4. ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE ACOPLADOS CON EL MECANISMO DE DEPÓSITO EN UNA PLACA HORIZONTAL**

En el presente capítulo se estudia el mecanismo de depósito del diclorosilano en una placa de silicio caliente en estado no estacionario. El problema es básicamente el mismo que el descrito en el capítulo 3 excepto que la geometría del receptor es distinta y por lo tanto las condiciones de frontera. Se considera que tanto el gas como el receptor se encuentran en estado no estacionario. Al igual que en el caso del reactor cilíndrico el mecanismo de reacción considera únicamente la reacción en la superficie, acoplando los balances de momento, materia y energía en el gas con los balances de materia en la placa mediante las condiciones de frontera; de lo anterior se obtuvo un sistema de 5 ecuaciones parciales y 3 ecuaciones ordinarias, mismo que será resuelto mediante doble colocación ortogonal y el método de Runge-Kutta-Fehlberg.

### **4.1 DESCRIPCIÓN DEL MODELO**

En la figura 4.1 se muestra un esquema del proceso. Un gas inerte para la deposición, en este caso hidrógeno, sirve como medio de transporte para los reactivos. Cuando el gas entra en contacto con la placa se calienta y por una reacción en la superficie se deposita silicio. En el gas se presenta difusión tanto por las diferencias de concentraciones como por las diferencias de temperatura; es decir se puede presentar el efecto Soret, en el que la temperatura es una fuerza impulsora de la difusión; [Bird et al., 1987]. En el sólido puede presentarse difusión superficial, la cual está favorecida por las altas temperaturas que se pueden presentar en la placa.

En este estudio se desarrolló un modelo que involucra los fenómenos elementales para la descripción del proceso, esto es, tanto la transferencia de momento, energía y especies en la corriente y el mecanismo de depósito (el cual se limitó a la adsorción de los reactivos y a una reacción en la fase sólida que produce

---

tanto sustrato como productos gaseosos que pueden de nuevo reaccionar con el sólido para formar el sustrato u otros productos). Una reacción de este tipo que es muy común en los procesos DQV es la reacción de diclorosilano,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , para el depósito de silicio, algunos autores han propuesto mecanismos complejos con reacciones en fase gas [Coltrin et al., 1984].

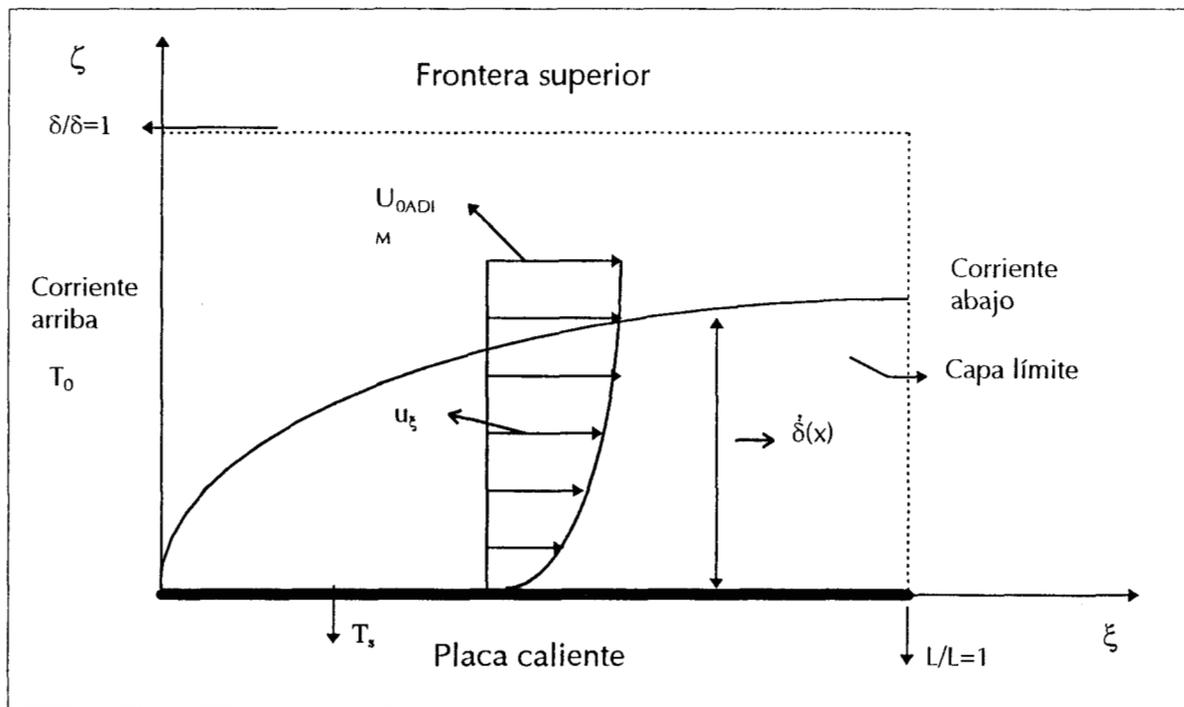


Figura 4.1. Esquema del sistema placa-corriente de gas

El problema que se resolverá es una simplificación del anteriormente descrito, una corriente de gas a una temperatura  $T_0$  que contiene la especie reactiva pasa encima de una placa horizontal de silicio, la especie reactiva se transporta del seno del gas a la capa de gas cercana a la superficie; se adsorbe y reacciona en la superficie depositando silicio o produciendo especies que pueden a su vez adsorberse, no existiendo reacciones en la fase gas. Después de recorrer la placa el gas la abandona a una temperatura mayor y con una concentración diferente a la que tenía antes de entrar en contacto con la placa. Se supone que esta tiene una temperatura constante  $T_s$  y que no hay difusión por gradientes de temperatura, es

decir, la difusión térmica es despreciable y en la placa no existe difusión superficial que pudiera estar generada por gradientes de temperatura.

El mecanismo de reacción es el mismo que se planteó en el capítulo 3.

#### 4.2. CONSIDERACIONES

Para obtener el modelo del problema planteado anteriormente se hicieron las siguientes consideraciones:

- La sección de gas que se estudia está limitada por  $\delta$  y  $L$ . Se estudia también el comportamiento de la placa.
- Fluido newtoniano compresible con flujo laminar.
- La placa es lo suficientemente ancha como para despreciarse la dependencia de las variables en la dirección  $Z$ .
- No hay reacción en la fase gas.
- Es válida la aproximación de Boussinesq, que fue planteada en el capítulo 3.
- La difusión térmica es despreciable.
- Tanto la sección de gas estudiada como la placa se encuentran en estado no estacionario
- El espesor de la película formada se considera constante; esto es válido si se considera que dicho espesor es mucho más pequeño que el de la capa de gas que se está considerando.

#### 4.3. PLANTEAMIENTO DEL MODELO

El modelo se planteó de acuerdo con las suposiciones y las condiciones de frontera que se explican adelante haciendo uso de las ecuaciones de transferencia de momento, energía y materia para describir el comportamiento de la sección de gas estudiada y de la placa.

El sistema resultante es de 9 ecuaciones con 9 incógnitas, 6 de las ecuaciones son diferenciales parciales no lineales, la ecuación de continuidad es del tipo hiperbólico mientras que las de movimiento, energía y de continuidad para las especies A y B son elípticas. Las tres ecuaciones restantes son diferenciales ordinarias

no lineales. Las ecuaciones resultantes fueron adimensionadas.

Debido a que la presión es una de las incógnitas y que no se ha propuesto una ecuación de estado, las ecuaciones de momento para 'x' e 'y' fueron diferenciadas de forma cruzada y restadas; posteriormente se introdujo la definición de vorticidad y de función corriente para que las ecuaciones continuaran siendo de segundo orden, todo esto siguiendo el procedimiento sugerido por Roache [1972].

Para la utilización de la ecuación de continuidad en el desarrollo del problema se considera que la densidad total no es dependiente del tiempo, esto puede suponerse si las concentraciones de las especies en el gas portador son mucho menores que la de este. Tanto para el problema de la placa como para el reactor se hizo que la densidad del reactivo fuese un decimo de la densidad del hidrógeno. Conforme la reacción progresa la concentración del reactivo en el gas disminuye pero se produce el ácido clorhídrico, B, que se adsorbe y desorbe contribuyendo así a la densidad total del gas.

Dado que B puede adsorberse, la relación estequiométrica que mantendría la densidad del gas constante no se conserva, y por ello la densidad del gas si varía en el tiempo, pero de las simulaciones que fueron realizadas se comprobó que la variación que se presenta en el tiempo para la densidad global es dos ordenes menor que la variación de las velocidades con respecto a la posición. Todo lo anterior, justifica la aproximación que se utiliza para describir el comportamiento de la densidad: la aproximación de Boussinesq, de la que se habló en el capítulo 3.

Las velocidades se escriben en términos de la función corriente como:

*Definición de las velocidades con la función corriente*

$$u_{\xi} = \lambda \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \quad u_{\zeta} = -\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \quad (4-1)$$

Dado que en el problema tanto el gas como la placa se encuentran en estado no estacionario, para la adimensionalización se debió elegir un tiempo característico, lo cual presentó grandes problemas pues los procesos en gas resultan ser mucho más lentos que los de la placa y si se elegía un buen tiempo característico

para una fase, se tenían problemas numéricos con la solución de la otra. Finalmente se eligió un tiempo característico para el gas considerando la conducción de calor, este tiempo adimensional es frecuentemente utilizado y se le llama número de Fourier, Fo.

El modelo que se obtiene finalmente está contenido en la secciones siguientes.

#### 4.3.1. BALANCES EN EL GAS

*Definición de vorticidad*

$$\omega = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} + \lambda^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \quad (4-2)$$

*Balance de momento combinado*

$$\frac{\partial \omega}{\partial Fo} + \lambda \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial \omega}{\partial \xi} - \lambda \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial \omega}{\partial \zeta} = Pr \left[ \lambda^2 \frac{\partial^2 \omega}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial \zeta^2} \right] - \lambda Pr Ra \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \quad (4-3)$$

Para llegar a este balance se utilizaron las ecuaciones de Navier-Stokes, expresando la densidad mediante una serie de Taylor en función de la temperatura, utilizando el primer término, lo que da origen al término de flotación, que es el término que contiene al número  $Pr \cdot Ra$ , número de Prandtl multiplicado por el número de Rayleigh. El Pr para los gases se encuentra en un valor aproximado a 0.7 y el valor del Rayleigh, que relaciona los efectos de flotación e inerciales con la conducción de calor, determina la importancia de la convección para el problema; para valores de Ra altos la convección es mucho más importante que los efectos viscosos y por el contrario a Ra bajos la convección no es importante. Los otros términos que se encuentran en la ecuación (4-3) son el término de aceleración, que es el primer término y que expresa el cambio de la función corriente en el tiempo adimensional; el número de Fourier, Fo. El segundo y tercer términos son los referentes a la convección.

Con frecuencia los problemas que involucran a este tipo de problemas son resueltos con las aproximaciones de Prandtl [Schlichting H., 1955], en este caso no

fueron utilizadas ya que el método de colocación ortogonal obliga a una normalización para las condiciones de frontera, lo que no es permitido de acuerdo con las suposiciones y los resultados de capa límite, ya que la altura de la capa límite varía con la distancia en "x". Adicionalmente los espesores de las capas límite de movimiento, temperatura y concentración no son necesariamente iguales. Todo esto origina que no pueda ser normalizado el eje ordenado de una manera sencilla sin que el problema mismo no sufra modificaciones importantes. Se ha elegido normalizar dicho eje con una distancia constante llamada  $\delta$ , en la figura 4.1 puede observarse esta distancia y las fronteras que se están considerando. Con frecuencia este tipo de problemas son llamados de canal abierto [Roache, 1972]. Las ecuaciones de movimiento en las direcciones "x" e "y" se diferenciaron de forma cruzada se restaron con lo que se eliminaron los términos de presión; posteriormente fueron reescritas las ecuaciones de acuerdo con las definiciones de vorticidad y función corriente. Las condiciones de frontera que se utilizaron para los balances originales fueron de no deslizamiento sobre la placa y velocidad constante a la entrada, salida y por encima de la sección de gas que sobre la placa. Las condiciones de frontera de la vorticidad y la función corriente se adaptaron de acuerdo con el cambio de variable. Se tienen dos tipos de condición de frontera:

Las condiciones de frontera originales corresponden a las condiciones de no deslizamiento del gas en las paredes, es decir, las velocidades son iguales a cero en la placa; para el gas que limita con el exterior de la sección de gas que se estudia, se supone que las velocidades permanecen sin cambio. Si se escriben de acuerdo con las definiciones de función corriente y vorticidad se obtiene el caso 1:

$$\xi = 0 \text{ y } \xi = 1 \quad \forall \quad \zeta \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \omega}{\partial \xi} = 0 \quad (4-4a)$$

Lo cual significa que la velocidad  $u_y$  y la vorticidad son constantes.

$$\zeta = 0 \quad \forall \quad \xi \quad \psi = 0 \quad \text{y} \quad \omega = 0 \quad (4-4b)$$

Esta condición establece que no hay deslizamiento y el flujo es irrotacional.

$$\zeta = 1 \quad \forall \quad \xi \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \omega}{\partial \xi} = 0 \quad (4-4c)$$

En la ecuación anterior se establece que la velocidad  $u_x$  y la vorticidad son constantes.

Los resultados obtenidos con las condiciones de frontera anteriores no son correctos; los perfiles que se obtienen para la función corriente no son los esperados, dichos perfiles muestran que el gas luego de entrar en contacto con la placa se eleva, no puede seguir sobre esta y retrocede. Para una explicación mayor consultar la sección 5.2 donde es explicado el caso PC0 para la placa. Por todo lo anterior las condiciones de frontera deben ser cambiadas; de acuerdo con Roache [1972] las nuevas condiciones de frontera que describen adecuadamente al problema y que conforman el caso 2 son:

Thomas y Szewczyk (1966) usaron una condición de frontera corriente arriba que no es estricta y permite que la misma se calcule conforme se soluciona el problema.

$$\xi = 0 \quad \begin{array}{l} \psi_{e,m} = \psi_{2,m} \\ \omega = 0 \end{array} \quad (4-5a)$$

Para la condición de frontera corriente abajo Thomas y Szewczyk propusieron que cuando el gas abandona la placa la velocidad en la dirección  $\zeta$  no cambia con respecto  $\xi$  y el flujo es irrotacional.:

Corriente abajo

$$\xi = 1 \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = 0 \quad \omega = 0 \quad (4-5b)$$

En la placa se suponen válidas las condiciones de frontera de Woods (1954), las cuales ya fueron explicadas en la sección 3.4.1 y en la figura 3.2

$$\zeta = 0 \quad \psi = 0 \quad \text{y} \quad \omega = \frac{3(\psi_{n,1} - \psi_{n,0})}{\Delta n_c^2} - \frac{\omega_{n,1}}{2} \quad (4-5c)$$

La última condición de frontera es la que se refiere al seno del gas que esta sobre la región de gas de interés y está representada con las condiciones de frontera de Thomas y Szewczyk. Esta condición nos dice que el gas en ese punto tiene una velocidad  $u_{\xi} = U_{0ADIM}$  y una velocidad  $u_{\zeta} = 0$

$$\begin{aligned} \zeta = 1 \quad \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} &= U_{0ADIM} \\ \omega &= 0 \end{aligned} \quad (4-5d)$$

Para encontrar la velocidad  $U_{0ADIM}$  se encontró la velocidad máxima del gas para el problema del reactor y se calculó el número de Reynolds correspondiente. Posteriormente se calculó la velocidad en el bulto de acuerdo con la definición del número de Reynolds para el problema de la placa.

$$Re = \rho U_0 \delta / \mu$$

Posteriormente la velocidad  $U_0$  fue adimensionada.

*Balance de energía*

$$\frac{\partial \phi}{\partial Fo} - \lambda \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} + \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} = \left[ \lambda^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \zeta^2} \right] \quad (4-6)$$

en

$$\xi = 0 \quad \phi = 0 \quad (4-7a)$$

$$\xi = 1 \quad \phi_{N+1,m} = \phi_{N,m} \quad (4-7b)$$

$$\zeta = 0 \quad \phi = \quad (4-7c)$$

$$\zeta = 1 \quad \phi = 0 \quad (4-7d)$$

$$@ \quad Fo = 0 \quad \phi = 0 \quad (4-7e)$$

En la ec. (4-6) puede observarse que para el balance de energía se considera importante tanto a la conducción como a la convección. Las condiciones de frontera

para todo el sistema son difíciles de establecerse; se consideró que antes de que el gas pase por encima de la placa tiene una temperatura constante,  $T_0$ . Por otra parte el gas en la superficie de la placa tiene una temperatura constante e igual a  $T_s$ . En la región superior al lecho del gas se supone que la temperatura es constante, e igual a  $T_0$ . En la literatura generalmente se ha optado por suponer un valor para la temperatura, [Kreith, 1976], y se han obtenido buenos resultados. Finalmente cuando el gas abandona la placa se considera que la temperatura tiene un valor constante desconocido; esta condición de frontera es semejante a la utilizada en la ecuación de momento combinado para el mismo punto, es decir se determina conforme el problema se resuelve.

*Balance de materia (A)*

$$\frac{\partial y_A}{\partial Fo} - \lambda \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial y_A}{\partial \zeta} + \lambda \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial y_A}{\partial \xi} = \frac{1}{Le_A} \left[ \lambda^2 \frac{\partial^2 y_A}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 y_A}{\partial \zeta^2} \right] \quad (4-8)$$

en

$$\xi = 0 \quad y_A = 0 \quad (4-9a)$$

$$\xi = 1 \quad \frac{\partial y_A}{\partial \xi} = 0 \quad (4-9b)$$

$$\zeta = 0 \quad + \frac{\partial y_A}{\partial \zeta} = Da_{aA} (1 - g_A - g_B - g_S) y_A - Da_{dA} g_A \quad (4-9c)$$

$$\zeta = 1 \quad \frac{\partial y_A}{\partial \zeta} = 0 \quad (4-9d)$$

$$@ \quad Fo = 0 \quad y_A = 0 \quad (4-9e)$$

*Balance de materia (B)*

$$\frac{\partial y_B}{\partial Fo} - \lambda \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial y_B}{\partial \zeta} + \lambda \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial y_B}{\partial \xi} = \frac{1}{Le_B} \left[ \lambda^2 \frac{\partial^2 y_B}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 y_B}{\partial \zeta^2} \right] \quad (4-10)$$

en

$$\xi = 0 \quad y_B = 0 \quad (4-11a)$$

$$\xi = 1 \quad \frac{\partial y_B}{\partial \xi} = 0 \quad (4-11b)$$

$$\zeta = 0 \quad -\frac{\partial y_B}{\partial \zeta} = Da_{aB}(1 - g_A - g_B - g_S)y_B - Da_{dB}g_B + Da_{pB}g_A \quad (4-11c)$$

$$\zeta = 1 \quad \frac{\partial y_B}{\partial \zeta} = 0 \quad (4-11d)$$

$$@ \quad Fo = 0 \quad y_B = 0 \quad (4-11e)$$

Las ecuaciones (4-8) y (4-10) representan los balances de materia para las especies en la fase gas. Se describen al transporte de las especies en términos de la convección y la difusión que se presentan en ambas direcciones; además no hay reacción en esta fase. Se considera que el transporte difusivo se debe únicamente a diferencias en las concentraciones. En cuanto a las condiciones de frontera, se ha considerado que antes de que el gas pase encima de la placa únicamente contiene al reactivo A y que este tiene una concentración máxima; ecuaciones (4-9a) y (4-11a). En la interfase gas-sólido se adsorben y desorben las especies A y B; además es en la interfase donde B es producido; en los incisos c de las ecuaciones antes mencionadas pueden observarse estas condiciones. Al deducir las ecuaciones adimensionales han surgido números de Damköhler,  $Da$ , para estos procesos que expresan la relación entre la producción de B, adsorción y desorción con respecto a la tasa de difusión de la especie correspondiente.

#### 4.3.2. BALANCES EN LA FASE SÓLIDA

*Balance de materia, (A adsorbida)*

$$\frac{dg_A}{dFo} = \eta_1(1 - g_A - g_B - g_S)y_A - \eta_2g_A - \eta_3g_A \quad (4-12)$$

*Balance de materia, (B adsorbida)*

$$\frac{dg_B}{dFo} = \eta_4(1 - g_A - g_B - g_S)y_B - \eta_5g_B \quad (4-13)$$

*Balance de materia (S, depositada)*

$$\frac{dg_S}{dFo} = \eta_3g_A \quad (4-14)$$

Condiciones iniciales

$$@ \quad Fo=0 \quad g_A=g_B=g_S=0 \quad (4-15)$$

Para las especies adsorbidas A y B la variación en el tiempo se debe al mecanismo de adsorción-desorción, y en el caso de A se debe también al consumo de esta especie para la producción de S depositado, ecuaciones (4-12) y (4-13). y para el silicio debido al depósito. En la ecuación (4-14) se expresa que la acumulación de silicio se debe a la reacción de depósito. Las condiciones iniciales, ecuación (4-15), indican que no hay ninguna especie depositada o adsorbida en la placa; es decir aunque la placa original está hecha de silicio, se considera que las especies se comienzan a depositar al tiempo,  $F_0=0$ .

Existen dos puntos a aclarar en este momento. El primer punto es como se está considerando la reacción de depósito, se supone que las especies A y B pueden adsorberse en sitios activos que son el silicio mismo y que una vez que la especie A adsorbida reacciona da origen a S depositado; sin embargo se considera que los espacios totales tienen un valor constante y que se está suponiendo que el espesor de la película que se está formando no varía en el tiempo, es decir, no hay cambios en el volumen. La segunda cuestión a aclarar es porque se usó un tiempo de referencia distinto al utilizado en el caso del reactor para adimensionar las ecuaciones; esto se hizo para que las ecuaciones de la fase gaseosa tuvieran números adimensionales conocidos y de fácil interpretación física.

En el siguiente capítulo se explicará como fue resuelto el problema y cuales fueron los resultados obtenidos.

## CAPITULO 5. RESULTADOS

Después de que se plantearon los modelos para ambos problemas, para el depósito en la placa y en el filamento, y que se escribieron de modo que la solución fuera más sencilla lo que siguió fue la solución del problema con los métodos numéricos adecuados y utilizando parámetros reales para que la solución fuese lo más cercano posible a los comportamientos reportados en la bibliografía. Los resultados muestran que el depósito está afectado por los fenómenos de transporte que se llevan a cabo en el gas y que el fenómeno que más afecta a dicho depósito es la convección.

### 5.1. MÉTODOS DE SOLUCIÓN

En los capítulos 3 y 4 se desarrollaron los modelos que describen física y químicamente tanto al problema planteado en el capítulo 2, como al problema del depósito en la placa.

Para el problema del reactor resultó un sistema de cinco ecuaciones diferenciales parciales elípticas [Lapidus, 1962] no lineales y tres ecuaciones diferenciales ordinarias. Los balances en el gas son independientes del tiempo y sus ecuaciones son discretizadas con doble colocación ortogonal; los balances en el sólido originaron ecuaciones de variación en el tiempo; es por ello que deben integrarse en el mismo y en cada iteración debe resolverse el sistema de ecuaciones discretizadas. El método de integración utilizado fue el de Runge-Kutta-Fehlberg que consiste en usar el método de Runge-Kutta con error de truncamiento local de orden cinco para estimar el error local en el método de Runge-Kutta de orden cuatro, para una explicación del método consultar el apéndice A.

El problema de la placa quedó representado por un sistema de cinco ecuaciones diferenciales parciales de elíptico y tres ecuaciones diferenciales ordinarias. Dicho sistema de ecuaciones fue resuelto también con los métodos antes

---

ordinarias. Dicho sistema de ecuaciones fue resuelto también con los métodos antes mencionados.

Con el método de colocación ortogonal y el de Runge-Kutta-Fehlberg Jiménez y López [1995] desarrollaron un programa que resuelve sistemas de ecuaciones diferenciales, llamado PAR-COL2, con este fueron resueltos los problemas del reactor y de la placa. En el apéndice A puede encontrarse una descripción del programa y de su uso.

## 5.2. DEPÓSITO EN EL ALAMBRE. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A fin de analizar el comportamiento del reactor y el depósito en el alambre fueron estudiados diez casos, en la figura 5.1 se puede observar la relación entre ellos. Del estudio de los diez casos se pretende examinar que condiciones afectan al comportamiento del reactor, del depósito y sus efectos.

El caso base es el caso C, este caso tiene tres variaciones, los casos C0, C1 y C2. El caso C0 y el caso C1 son idénticos en todas las propiedades del sistema; lo que los hace diferentes son las condiciones de frontera para la vorticidad. La función corriente tiene el mismo valor en ambos casos: cero; esto se explica de la condición de no deslizamiento en las paredes, es decir, las velocidades deben ser iguales a cero en este sitio, lo cual significa que la función corriente es constante y por simplicidad se hace igual a cero. En la sección 3.4 se explican las dos condiciones de frontera para la vorticidad; en el primer caso la vorticidad se hace igual a cero; se supone que el fluido es irrotacional en las paredes; y en el segundo se utilizan las condiciones de frontera de Woods que consisten en que el valor de la vorticidad en las paredes debe ser calculado conforme la solución del problema se lleva a cabo. Como se verá posteriormente los resultados para la función corriente en el caso C0 no son del todo aceptables; no así los obtenidos para el caso C1, por lo cual se decidió utilizar las condiciones de frontera de Woods para los casos subsecuentes.

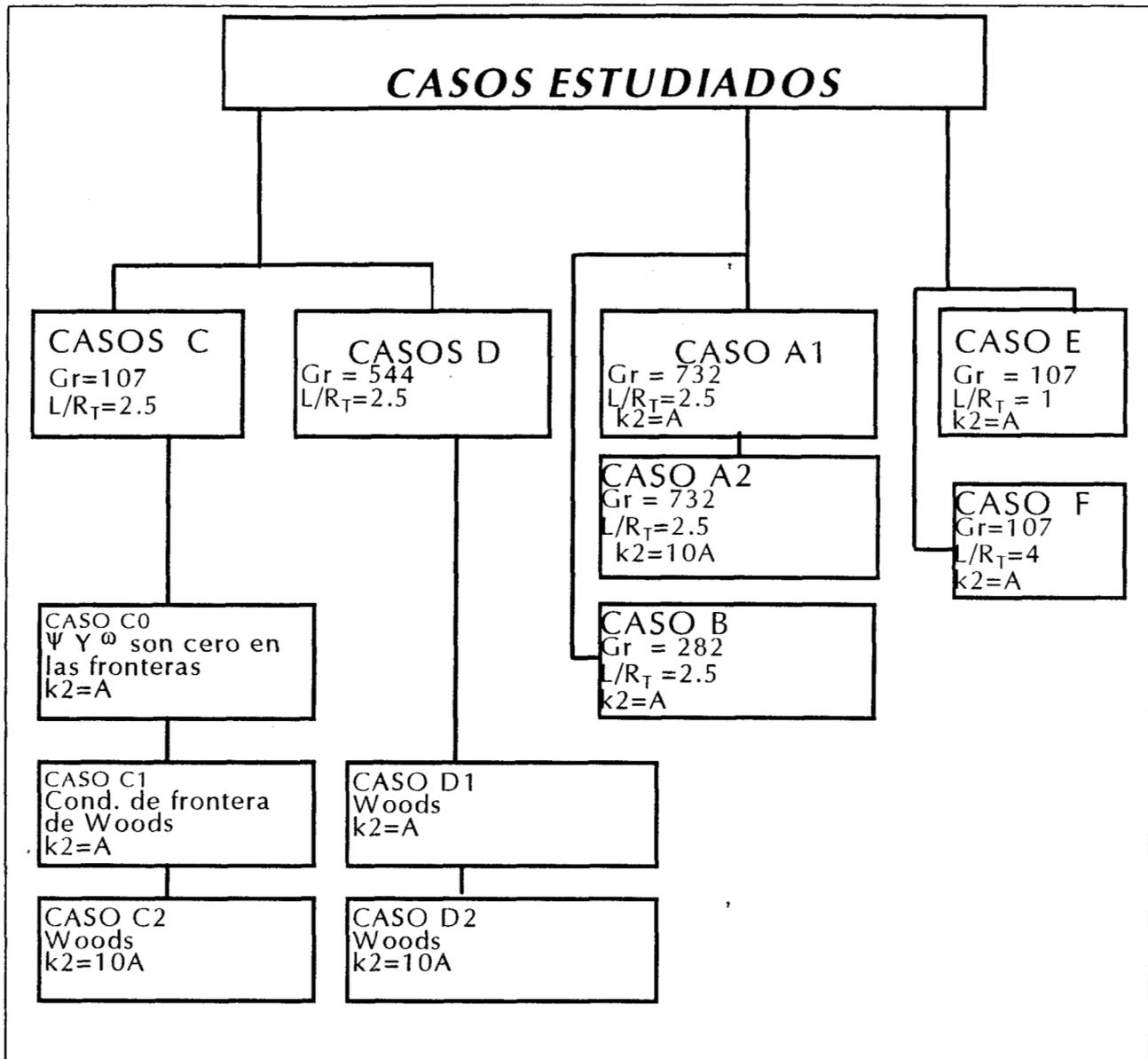


Figura 5.1. Casos que se estudiaron para el reactor cilíndrico vertical con filamento.

Puede decirse que el caso base es el caso C1, que tiene un Grashoff relativamente bajo y una relación entre el largo y el radio del tubo igual a 2.5, la constante de velocidad de depósito es igual a un cierto valor A ( $A = k_{20} e^{-E_{A2}/RT}$ ) recuérdese que la temperatura en el alambre es constante. La primera variación que se hizo al caso C1 fue el de aumentar la velocidad de la reacción de depósito para verificar si esto pudiese afectar los perfiles de concentración en el gas; estableciéndose así el caso C2. Posteriormente se pensó en analizar los efectos de un

movimiento convectivo más intenso tanto para el transporte como para el depósito; conservando relación entre la longitud y el radio del tubo y las condiciones en el reactor fue elevado el número de Grashoff hasta 732; el caso D1 tiene una velocidad de depósito igual a A (lo que lo hace comparable con el caso C1) y el caso D2 tiene una velocidad de reacción igual a  $10A$  ( así puede compararse con el caso C2). El Gr fue elevado cambiando las dimensiones del reactor.

El siguiente aspecto que se estudió fue el de la temperatura de la pared del cilindro. En la sección 3.2 se señalaron las suposiciones que se hicieron en el planteamiento del modelo; una de estas suposiciones es que aunque el filamento radie energía hacia la pared del cilindro, dicha pared no se calienta, sino que permanece a una temperatura constante,  $T_0$ , lo cual eliminaba el balance de energía en esta pared. Este calentamiento puede ser estudiado si pensamos que al inicio existía una temperatura menor a  $T_0$  y que conforme el tiempo transcurrió se alcanzó la temperatura  $T_0$ . Para no hacer cambios en el modelo se supone que este calentamiento es muy lento, por lo que puede estudiarse un instante en el que la pared tiene una temperatura mayor a la inicial pero menor a  $T_0$  y considerar que se encuentra en estado pseudoestacionario; se estudiaron tres casos, el caso A1, A2 y el caso B, en los cuales el reactor tiene las mismas características que en el caso C1, pero tienen temperaturas en la pared menores a  $T_0$ ; representan estados sucesivos antes de alcanzar esta temperatura. En el caso A2 se incrementó diez veces la velocidad de depósito para encontrar si esto producía un efecto importante en el depósito o en el transporte en el gas, este caso es comparable al caso C2.

Por último fueron estudiados dos variantes del caso C1; estos son los casos E y F. Ambos casos tienen las mismas propiedades que el caso C1, pero para estos fue variada la relación entre la longitud y el radio del tubo; para el caso E esta relación se hizo igual a 1.0, y para el caso F se igualó a 4.0, como se mencionó anteriormente, este valor en los casos anteriores se mantuvo constante e igual a 2.5. Lo que se pretendía estudiar era el efecto de la variación de la relación geométrica mencionada anteriormente tanto para el transporte en el gas como en el depósito.

En la tabla 5.1 se especifican los parámetros y constantes para el caso C1, los

valores correspondientes a los casos restantes se encuentran en la tabla B.1 en el apéndice B también pueden consultarse los cálculos para encontrar los parámetros.

Tabla 5.1. Caso C1

PARÁMETRO	VALOR	DIMENSIONES
$T_s$	1423	K
$T_0$	1023	K
$\Delta T$	400	K
$T_{prom}$	1223	K
$\mu$	$2.248 \cdot 10^{-5}$	Kg/ms
$\rho$	$2.009 \cdot 10^{-2}$	Kg/m <sup>3</sup>
$C_{AMAX}$	$2.009 \cdot 10^{-2}$	mol/m <sup>3</sup>
$C_{BMAX}$	$4.018 \cdot 10^{-2}$	mol/m <sup>3</sup>
$v$	$1.119 \cdot 10^{-3}$	m <sup>2</sup> /s
$\beta$	$8.177 \cdot 10^{-4}$	K <sup>-1</sup>
$R_t$	0.035	m
$R_a$	0.001	m
$L$	0.088	m
$L/R_t$	2.5	
$C_p$	15520	J/KgK
$k$	0.451	J/msK
$D_{AH}$	$5.307 \cdot 10^{-4}$	m <sup>2</sup> /s
$D_{BH}$	$8.287 \cdot 10^{-4}$	m <sup>2</sup> /s
$k_1\theta_T$	0.0531	m/s
$k'_1\theta_T$	0.0531	mol/m <sup>2</sup> s
$k_2\theta_T$	$1.546 \cdot 10^{-3}$	mol/m <sup>2</sup> s
$k_3\theta_T$	0.0531	m/s
$k'_3\theta_T$	0.0531	mol/m <sup>2</sup> s
$Gr$	106.619	
$Pr$	0.774	
$Sc_A$	2.109	
$Sc_B$	1.350	
$\gamma$	1.029	
$\Gamma$	0.029	
$\lambda$	0.38	
$Da_{aA}$	3.402	
$Da_{dA}$	169.334	
$Da_{aB}$	2.179	

$Da_{bB}$	12.968
$Da_{pB}$	1.579
$C_1$	$8.400 \cdot 10^{-2}$
$C_2$	4.181
$C_3$	0.122
$C_4$	0.168

En las gráficas 5.2 a 5.10 se encuentran los resultados para los diez casos estudiados, los resultados están agrupados por tipo, es decir, gráficas de función corriente, temperatura adimensional, fracción de A en el gas, fracción de B en el gas, fracción de A adsorbida y fracción de B depositada. En todas estas figuras debe leerse  $\xi$  donde dice X y  $\zeta$  donde dice Y.

### 5.2.1. CASOS C0 Y C1

En las figuras 5.3a y 5.3b pueden observarse los resultados para la función corriente. Se observa que para C1 los valores de la función corriente son aproximadamente de un orden menor a los valores correspondientes al caso C0 y que las curvas están ligeramente cargadas a la derecha, hacia la pared del reactor. Recordemos que se dijo que los parámetros para ambos casos son iguales, es decir, la física es la misma, y lo que los hace diferentes son las condiciones de frontera para la vorticidad; desde luego la explicación a la desigualdad en sus comportamientos debe estar en estas condiciones de frontera.

Como se explicó en la sección anterior, los casos C0 y C1 difieren en las condiciones de frontera para la vorticidad, donde cada uno tiene una manera diferente de representar a la condición de no deslizamiento. En el caso C0 se supone que la vorticidad es igual a cero en todas las paredes y el filamento, mientras que en C1 la vorticidad se calcula conforme se llevan a cabo los cálculos de integración en el tiempo. En ambos casos la función corriente es igual a cero en las paredes y el filamento.

La vorticidad está definida como la rapidez de la rotación local de un flujo; se ha explicado este concepto, [Soria, 1993], recordando que los elementos de volumen en el flujo girarán como resultado de la diferencia de velocidades que

exista en sus bordes. Por lo anterior la condición para el caso C0 no es satisfactoria, pues las condiciones de frontera originales son de no deslizamiento en las paredes y el filamento, es decir, las velocidades deben ser cero; por lo cual siempre existe la desigualdad de velocidades en los bordes de cualquier elemento de volumen; por lo que la vorticidad no puede ser cero.

Los resultados que se obtienen para la vorticidad son para ambos casos muy diferentes. Si observamos las figuras 5.2a y 5.2b podemos notar que son considerablemente diferentes. En C0 los valores de la vorticidad son cero en las paredes y aumentan conforme nos alejamos de ellas; para el caso C1 en cambio los valores de la vorticidad tanto en las paredes del cilindro como en el filamento, están lejos de ser iguales a cero. En el centro de la figura 5.2b se forman patrones semejantes a los que se forman en toda el área de la figura 5.2a. Esto concuerda con el hecho de que al caso C0 se le había restringido a ser irrotacional en las paredes; lo cual no se hizo con el caso C1.

Cuando un flujo es irrotacional sus velocidades se pueden escribir en función de un potencial y al reescribir las ecuaciones de movimiento se eliminan los términos viscosos; siendo los términos convectivos los dominantes. Es por esto que en el caso C0 los valores de la función corriente tienen valores absolutos mayores a los que presenta el caso C1.

La adsorción de A y el depósito de S son ligeramente mayores al inicio de la placa para el caso C0.

### 5.2.2. CASOS C1 Y D1

Después de haber realizado la comparación entre el caso C0 y el caso C1 se decidió que se trabajaría con las condiciones de frontera de Woods para la vorticidad, ya que dichas condiciones describen mejor al flujo en el reactor.

Posteriormente se investigó el efecto de la flotación en el sistema y en el depósito. Del caso C1 surgió el caso D1, el cual tiene las mismas propiedades que el caso C1; sin embargo, el número de Grashof fue aumentado variando las dimensiones del reactor, pero manteniendo la relación  $L/R_T=2.5$ .

Para el caso C1 el número de Grashof es igual a 107 y para D1 es igual a 544,

es decir,  $Gr_{D1} \cong 5Gr_{C1}$ . Debe recordarse que el número de Grashof relaciona los efectos de flotación con los efectos inerciales y que cuando  $Gr$  es grande el proceso que domina es la flotación; y que cuando  $Gr$  es pequeño dominan los efectos inerciales, por lo cual se espera que en el caso D1 la convección sea más importante.

Los resultados coinciden con las predicciones y pueden observarse en las figuras 5.3b y 5.3d. Se advierte que para D1 el centro del vórtice formado se encuentra en una posición más elevada, ya que la flotación es mayor. adicionalmente los valores de la función corriente son aproximadamente diez veces mayores para el caso D1.

Por otra parte, si analizamos las figuras 5.4a y 5.4c encontramos que para D1 las isothermas están más inclinadas y forman curvas más pronunciadas que las formadas en C1. Si comparamos los frentes de temperatura se observa que para C1 es más fácil que el frente caliente avance, pues al haber menos convección el mezclado es mejor. En el caso D1 se observa con facilidad que la zona de mayor inclinación de las isothermas coincide con la zona donde es formado el vórtice en el flujo.

Comparando las figuras 5.3b y 5.3d, observamos que el vórtice para el caso C1 está ligeramente cargado hacia la izquierda y para D1, dicho vórtice se encuentra más centrado. Es decir, en C1 la zona en que el gas asciende es mayor a la correspondiente en D1, esto se debe a que la zona caliente es mayor en C1.

En cuanto a los perfiles de la fracción de A, estos se encuentran en la figura 5.5a y 5.5b. Recordemos que lo que hace diferentes a C1 y D1 es el número de Grashof. Los valores de las fracciones de A para ambos casos son aproximadamente iguales. Sin embargo la forma de los perfiles es muy diferente; si observamos la figura correspondiente a C1, en la parte adyacente al alambre (en  $\xi=0$ ), las líneas de fracción constante son prácticamente rectas, lo que indica que en esta zona el transporte de materia es esencialmente difusivo y conforme nos alejamos de esta sección, los perfiles se deforman, lo que denota que el transporte convectivo se hace más importante. La sección donde se deforman los perfiles coincide con la sección

del vórtice. En la zona baja del reactor se observa que los cambios son menos abruptos, lo cual se origina porque lo que hace el cambio en las concentraciones en el gas está alejado; tanto la zona de depósito como el vórtice.

Para el caso D1 los perfiles que se presentan están mucho más deformados, incluso en la zona cercana al filamento, esto indica que la convección es importante para el transporte de materia en el gas y cerca del alambre la difusión se hace más importante. Los perfiles están más deformados en la zona del vórtice. Puede observarse en la zona inferior del reactor que la difusión se da primero en la dirección  $\xi$ , luego se presenta un cambio en los perfiles debido a la convección y posteriormente se presenta difusión pero en dirección  $\zeta$ .

Los perfiles para la especie B pueden consultarse en las figuras 5.6a y 5.6b. Aunque los perfiles son parecidos a los correspondientes a la especie A, los cambios en las tendencias son más débiles. Siendo la difusión mucho más importante para ambos casos; es decir el mecanismo impulsor más importante es la diferencia de concentraciones.

La forma en que A se adsorbe puede observarse en las figuras 5.8b y 5.8d; y el depósito de S en las figuras 5.9b y 5.9d. Aunque ambos fenómenos son semejantes para C1 y D1, se encuentra que en D1 no son tan uniformes como en C1. Al inicio del alambre, en la parte baja del reactor, la adsorción y el depósito son mayores que en la parte superior. Esto puede deberse a que en C1 el reactivo está más tiempo en contacto con el alambre y por tanto existe mayor uniformidad. Este fenómeno es descrito mejor si se comparan los casos C2 y D2.

### 5.2.3. CASOS C1 Y C2

Se ha dicho que el caso base es C1, y ya que se deseaba observar el efecto del depósito en transporte en el gas, surgió el caso C2. En este caso las propiedades del gas son las mismas que para el caso C1; lo que los hace diferentes es la constante de velocidad de depósito, que es un orden mayor para el caso C2.

Las figuras 5.3b y c, correspondientes a la función corriente, muestran que el flujo en el gas no es afectado por un depósito más rápido, lo cual es de esperarse pues las diferencias de concentraciones no son un mecanismo impulsor del

movimiento, ya que se ha propuesto que las propiedades del gas no dependen de la concentración del mismo.

Las isothermas son semejantes en ambos casos; muy planas, figuras 5.4a y b, lo que indica que la conducción es dominante. Las gráficas son prácticamente iguales.

Si observamos las gráficas para la distribución de A en el gas, figuras 5.5a y b, encontramos que si bien los valores de las fracciones en el gas son diferentes, las tendencias son semejantes. En la sección cercana al filamento el transporte es principalmente difusivo y conforme nos alejamos de esta zona se presenta convección que altera los patrones difusivos.

Para el caso C2 los valores de  $y_A$  son menores ya que el consumo en la reacción de depósito es mayor. Aunque las gráficas son semejantes puede advertirse que en la correspondiente a C1, figura 5.5a, las líneas están ligeramente más inclinadas, de lo que se deduce que la convección es más importante para este caso. Los números de Damkhöler;  $Da_{aA}$ , que relaciona la velocidad de adsorción de A con respecto a la velocidad de difusión de A en el gas y  $Da_{dA}$ , que relaciona la velocidad de desorción de A con la velocidad de difusión de A en el gas, son para ambos casos iguales. Lo que podría explicar esta diferencia en el comportamiento es que para el caso C2 de acuerdo con las condiciones de frontera el flux de A hacia el filamento debe ser mayor que para C1, por lo que la diferencia de concentraciones en el gas se hace más importante y por ello la difusión aumenta.

Desde luego las diferencias más notables se encuentran en las gráficas correspondientes a la placa. En las figuras 5.8b y c y las figuras 5.9b y c pueden observarse tanto la adsorción de A como el depósito de S para ambos casos. Se observa que para C1 la especie A se acumula en la placa; y en C2 el consumo aumenta y la fracción de A adsorbida disminuye, el comportamiento no puede atribuirse al transporte pues para ambos casos los números de Damkhöler son los mismos.

Puede observarse también que el depósito de S es aproximadamente un orden mayor para C2, lo que corresponde al aumento en la constante de velocidad de depósito.

#### 5.2.4. CASOS C2 Y D2

Estos casos son comparables con los casos C1 y D1. se diferencian en que el  $Gr$  para D2 es cinco veces mayor, sin embargo todas las propiedades del sistema son iguales, incluyendo la constante de velocidad de depósito.

Al igual que en el análisis realizado para C1 y D1, puede observarse que en general el transporte es mucho más convectivo para D2; compárense las figuras 5.3c y e, 5.4b y d, 5.5b y d, 5.6b y d.

Pero el principal interés al comparar estos casos es que al ser el depósito más rápido, pueden observarse los efectos del transporte en el depósito más pronunciados en un tiempo menor; lo cual significa ahorro en el tiempo de cómputo.

En la figura 5.8c y e, podemos observar que la adsorción de A para ambos casos no es uniforme a lo largo del filamento. Para ambos casos existe una cantidad adsorbida que conforme el tiempo avanza, disminuye por el consumo para la producción de S. Los perfiles de A adsorbida son mucho más uniformes para C2 y por tanto el depósito de S en este caso es también más uniforme que para D2. Se había dicho en la comparación de C1 y D1 que la explicación al comportamiento anteriormente descrito debe encontrarse en el transporte, tanto en el gas como en la interfase.

De los patrones de flujo puede decirse que en D2 el flujo es más rápido y por tanto la capa que contiene al reactivo que es adyacente al filamento se renueva constantemente.

Adicionalmente los números de Damkhöler,  $Da_{aA}$  y  $Da_{dA}$ , que relacionan la tasa de adsorción y desorción de A con respecto a la tasa de difusión; muestran que para D2 la difusión es más lenta que las reacciones de adsorción-desorción y para C2 la difusión es más rápida que la reacción, es decir se adsorbe y desorbe A mejor en D2 que C2, por lo cual el depósito está más favorecido. Los perfiles se ilustran en la figura 5.10.

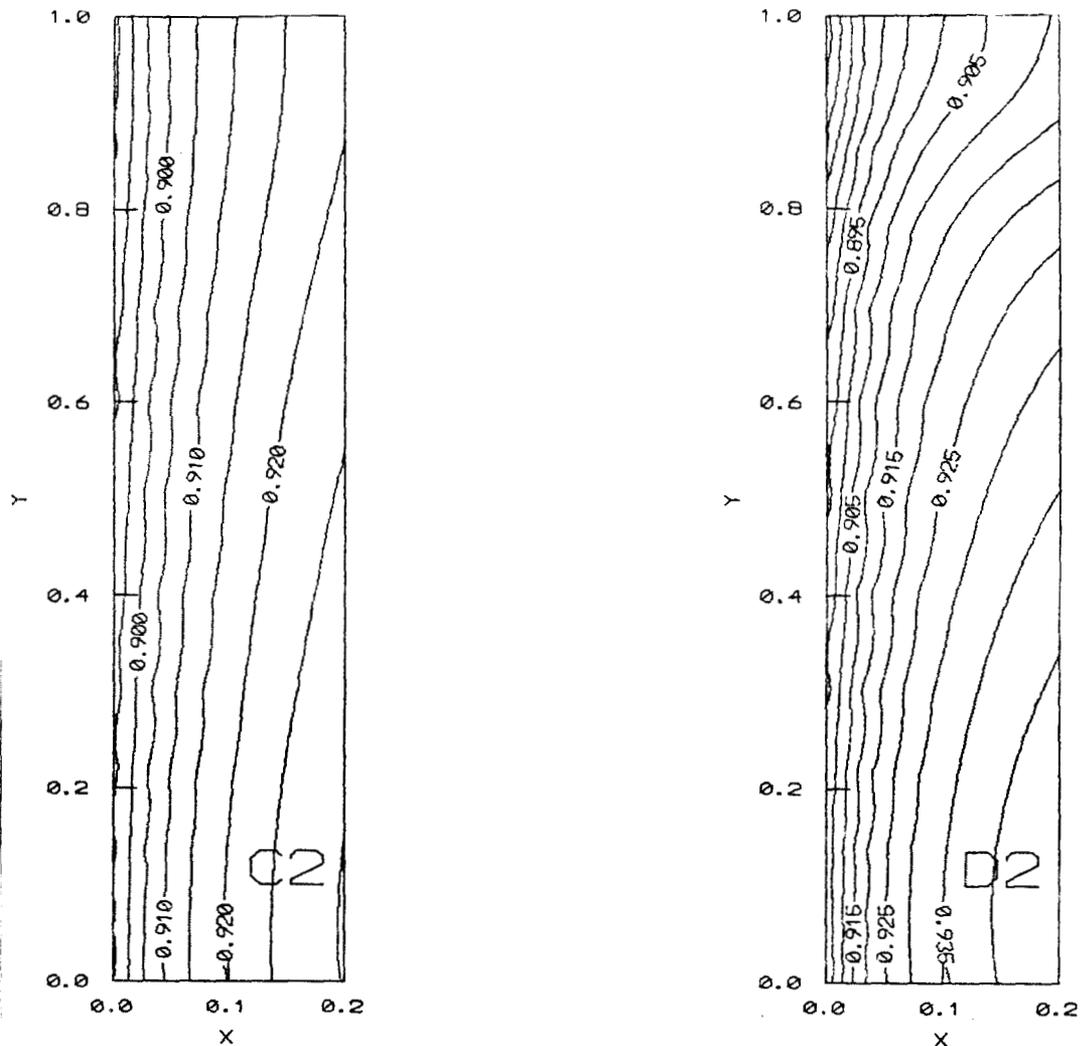


Figura 5.10. Detalle de los perfiles de fracción de A en la zona adyacente al filamento. (a) Caso C2, (b) Caso D2

El depósito es mayor al inicio del filamento ya que la concentración en el gas es mayor en esta zona y se "agota" conforme el gas asciende y se adsorbe.

### 5.2.5. CASOS A1, A2 Y B

Estos casos pueden compararse con el caso C1 pero las principales diferencias está en el transporte. Los casos A1, A2 y B surgieron para estudiar un aspecto del problema que el modelo no considera; el calentamiento de la pared del reactor. Los casos A1 y A2 corresponden a una etapa inicial y el caso B corresponde a una etapa intermedia entre A1 y C1. Los casos A1 y A2 tienen las mismas propiedades, pero la

constante de velocidad de depósito para A2 es 10 veces más alta.

Podemos observar las gráficas para la función corriente en las figuras 5.3f, g y h; y de la temperatura en las figuras 5.4e, f, g. Si el calentamiento de la pared del reactor se diera, se observaría que al inicio la convección libre, debida a la flotación, es muy importante, caso A1. Nótese como en ese momento el vórtice formado se encuentra mucho más alto que para B y C1, además las isothermas denotan una mayor deformación, ya que la convección es mayor; así mismo vemos que dada la convección que se presenta la temperatura en el gas se homogeneiza más fácilmente que en B o C1. Se observa que B, tal como se planteó, tiene un comportamiento intermedio entre A1 y C1.

Las líneas de fracción de A constante se encuentran en las figuras 5.5e, f, g. Aunque no pueden compararse en cuanto a la magnitud de concentración, pues se está suponiendo que son etapas sucesivas, si pueden compararse la forma en los perfiles. Para A1 la convección es mucho más importante que para B y C1; puede decirse que en A1 las concentraciones son casi las mismas a lo ancho del reactor, lo cual difiere sobre todo con los resultados para C1, donde la difusión es más importante.

Los casos A1 y A2 son comparables en cuanto al transporte en el gas (semejante a C1 con C2), las diferencias importantes están en el depósito. El caso A2 nos servirá para hacer un análisis global posteriormente.

Así mismo podemos ver que los casos A1 y A2 son parecidos a D1 y D2, respectivamente, ya que aunque las propiedades que tiene cada pareja son distintas, los números de Grashof son altos, 544 para los casos D y, 732 para los casos A.

#### 5.2.6. CASOS E Y F

Ambos casos son comparables con el caso C1 pero se cambió la relación  $L/R_1$  que hasta ahora se había mantenido. Los resultados del caso E para la función corriente que se encuentran en la figura 5.3j; son diferentes a los del caso C1 pues los valores de la función corriente son mucho menores, esto se debe a que dado que las tapas son más anchas para el caso E existe un área mayor para que el gas se

enfríe y por tanto pierda velocidad, ya que la convección libre, debida a la flotación disminuye. El vórtice central que se forma está justo en el centro del reactor, en contraparte en C1 el vórtice está ligeramente elevado. El depósito y la adsorción son semejantes en ambos casos, véanse las figuras 5.8i y 5.9i, como se explico en la comparación de C2 con D2, cuando la velocidad en el gas es pequeña la capa límite adyacente al filamento tarda más en tener reactivo fresco y por eso el depósito es menor que en los casos donde la velocidad es mayor.

En el caso F los valores alcanzados por la función corriente, que se encuentran en la figura 5.3i, son ligeramente mayores que en el caso C1 y la convección es más importante, véase también la figura 5.4h. En cuanto a el depósito puede decirse que es la misma que en el caso C1, figura 5.9j.p

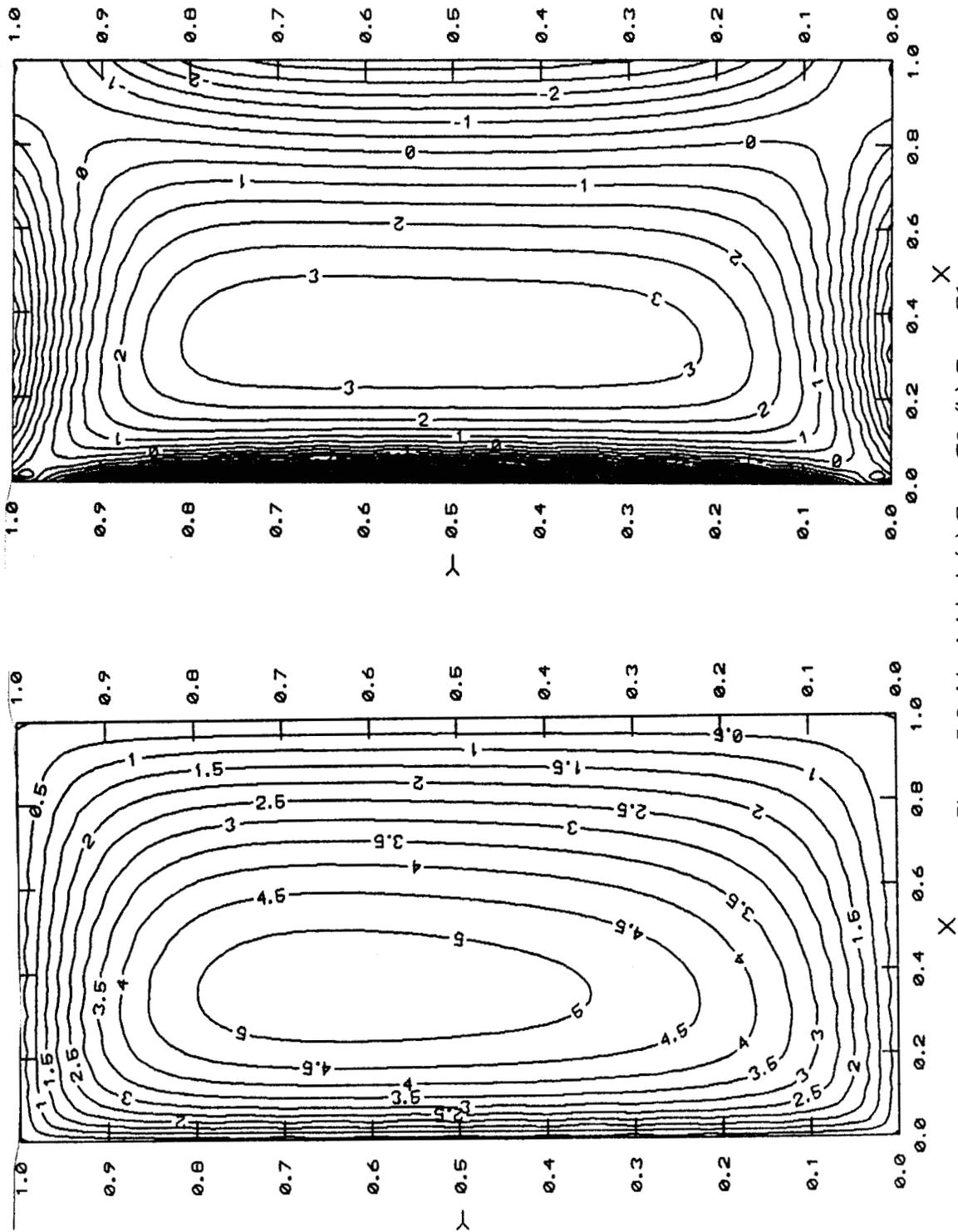


Figura 5.2. Vorticidad. (a) Caso C0, (b) Caso C1

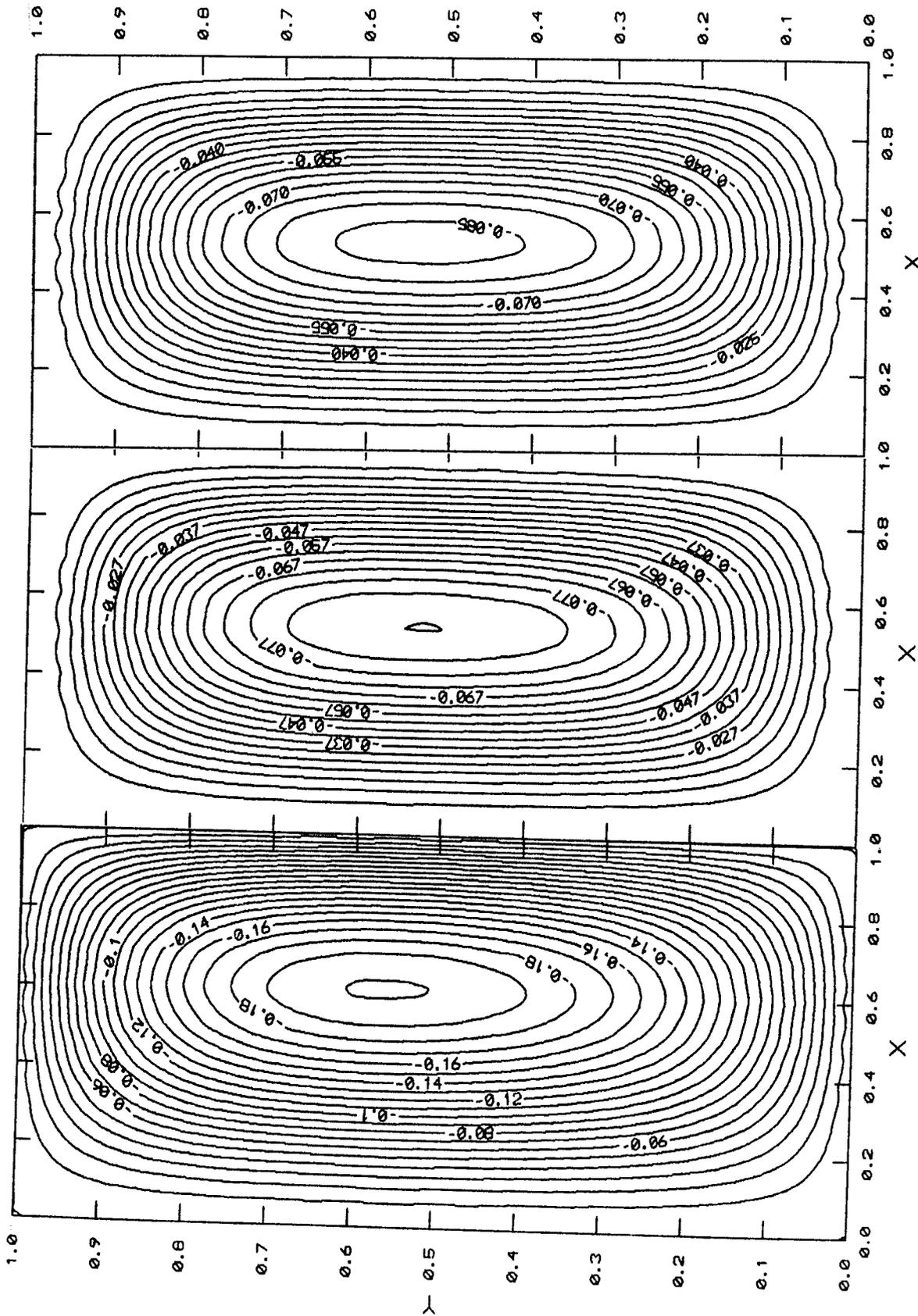


Figura 5.3. Función Corriente. (a) Caso C0, (b) Caso C1, (c) Caso C2

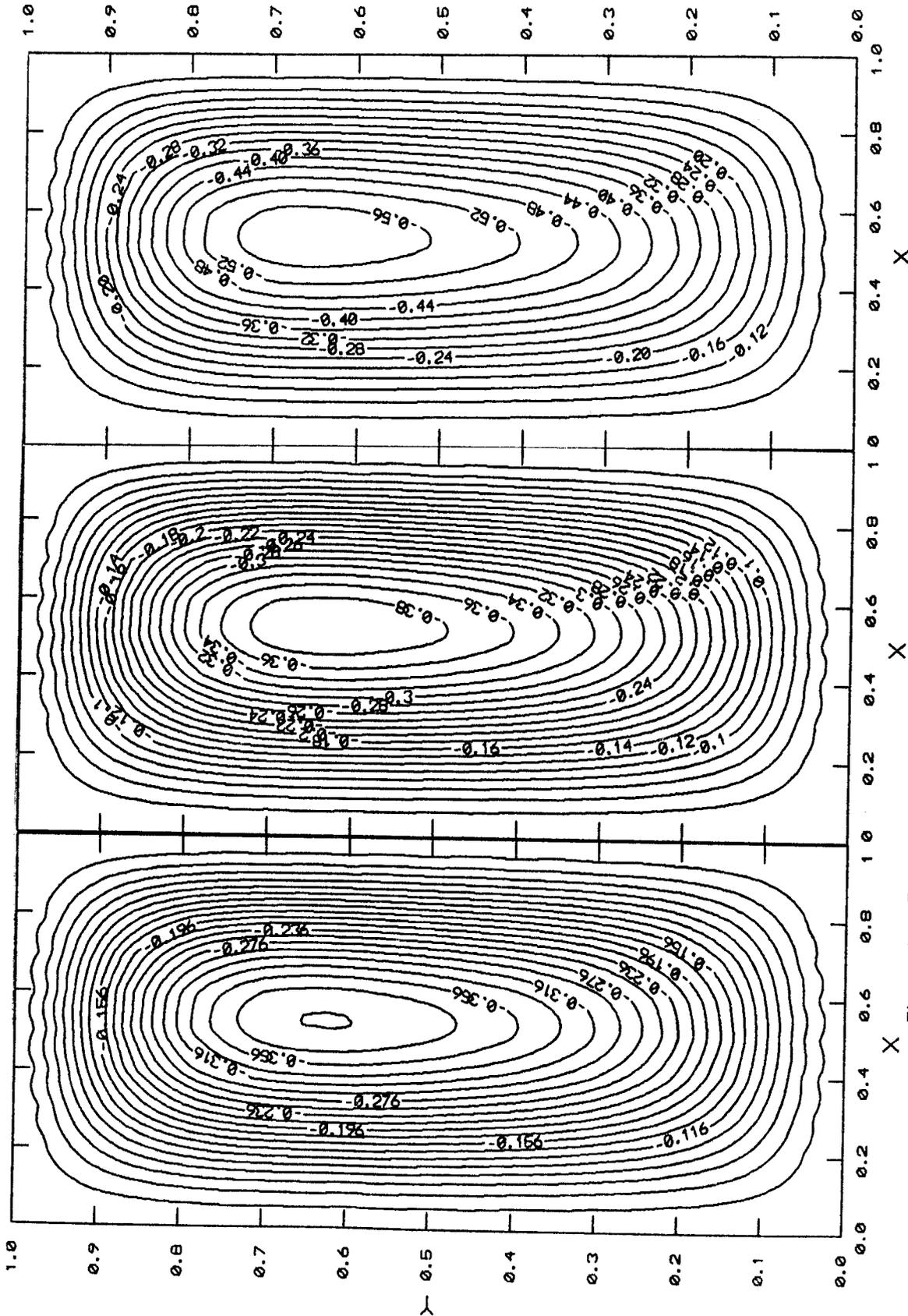


Figura 5.3. Función Corriente. (d) Caso D1, (e) Caso D2, (f) Caso A1

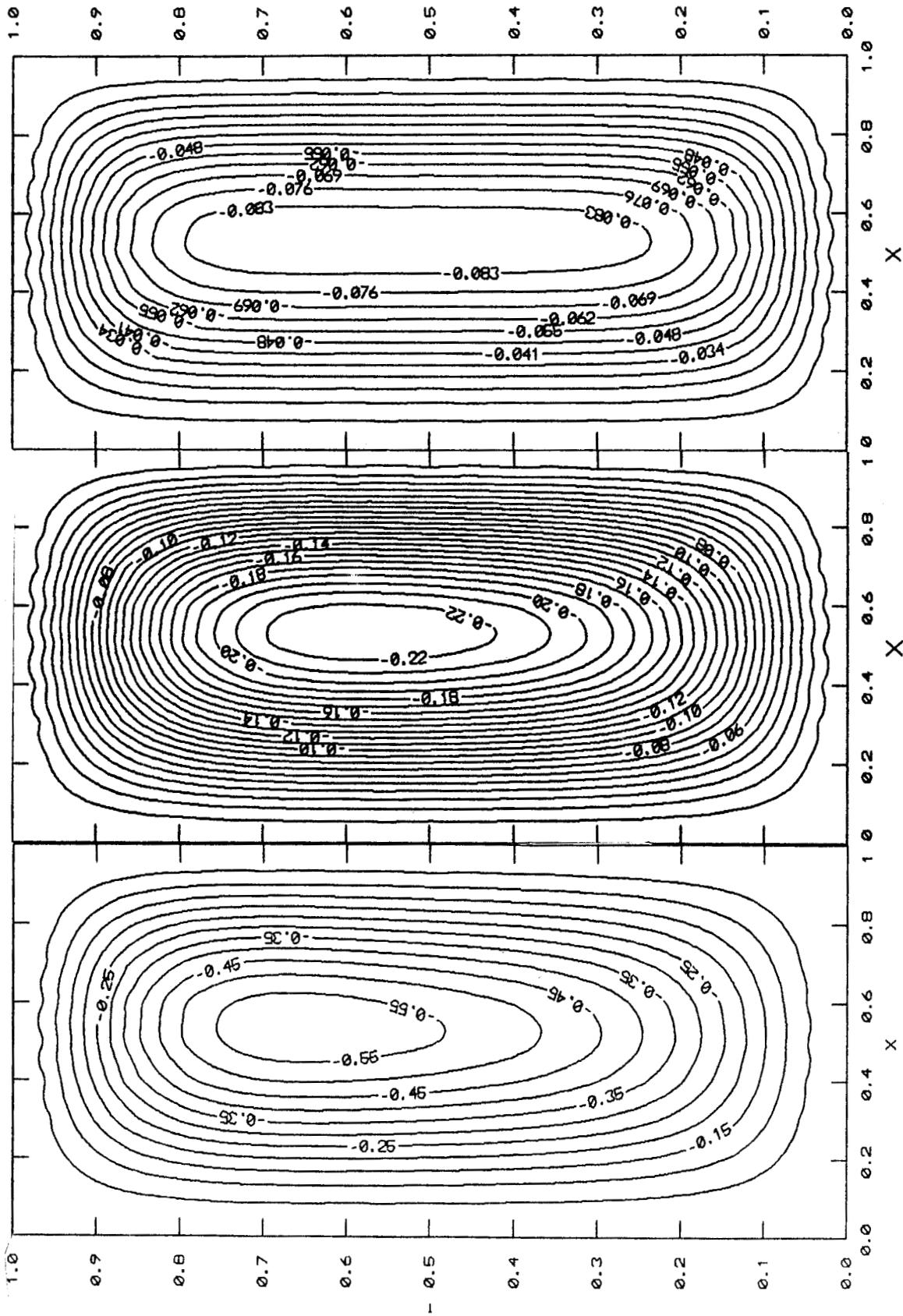


Figura 5.3. Función Corriente. (g) Caso A2, (h) Caso B, (i) Caso F

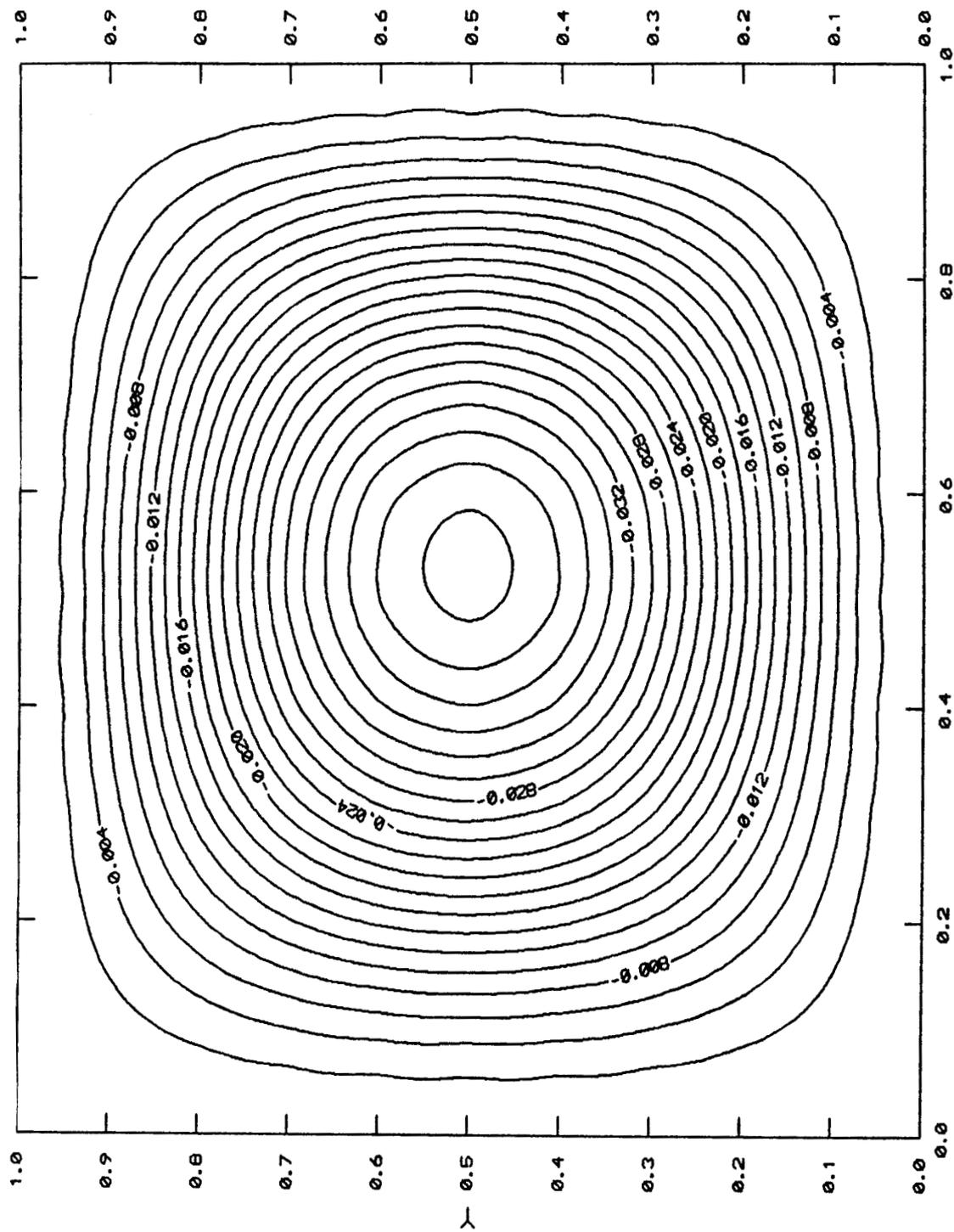


Figura 5.3. Función Corriente. (j) Caso E

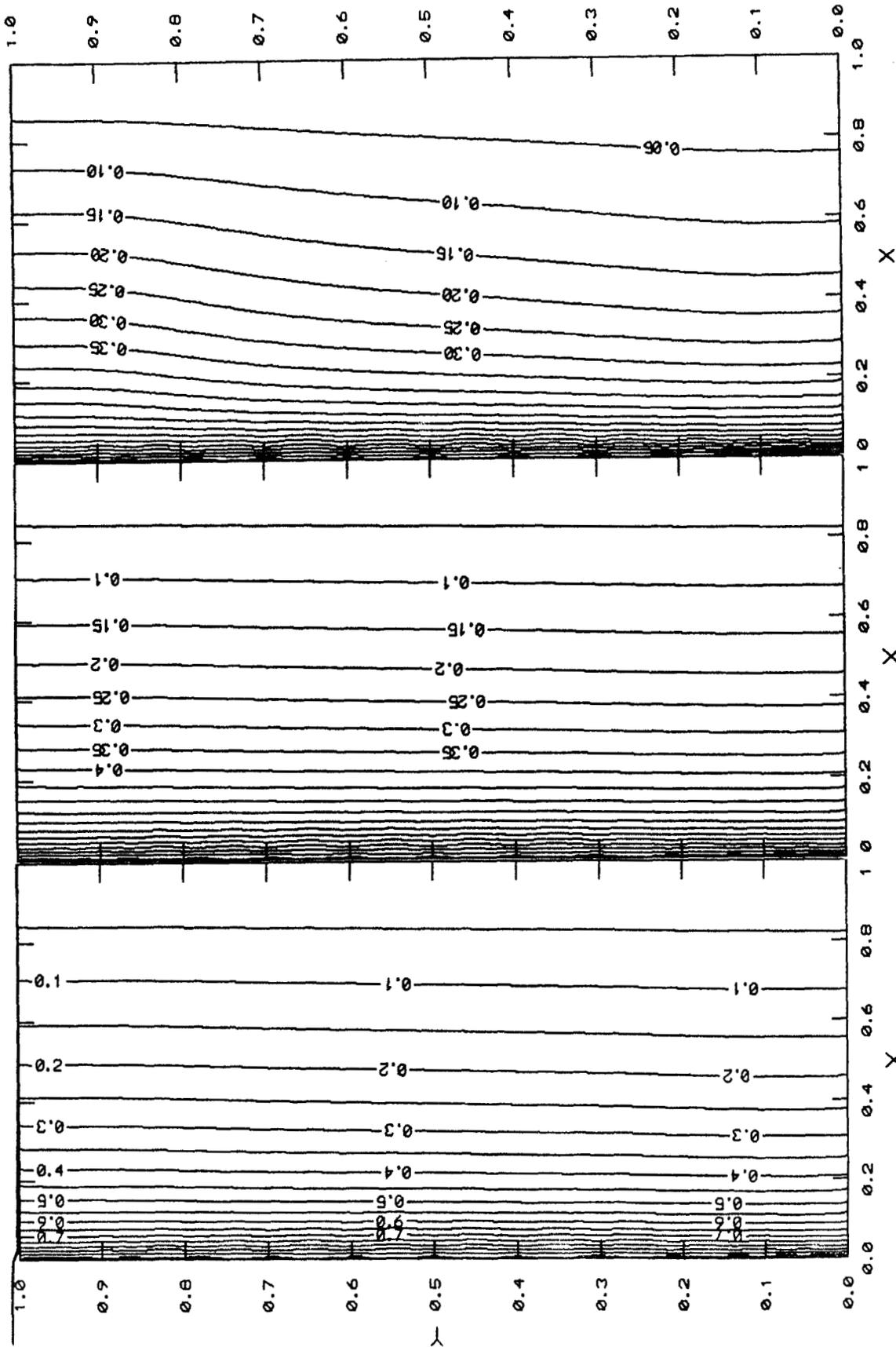


Figura 5.4. Temperatura adimensional. (a) Caso C1, (b) Caso C2, (c) Caso D1

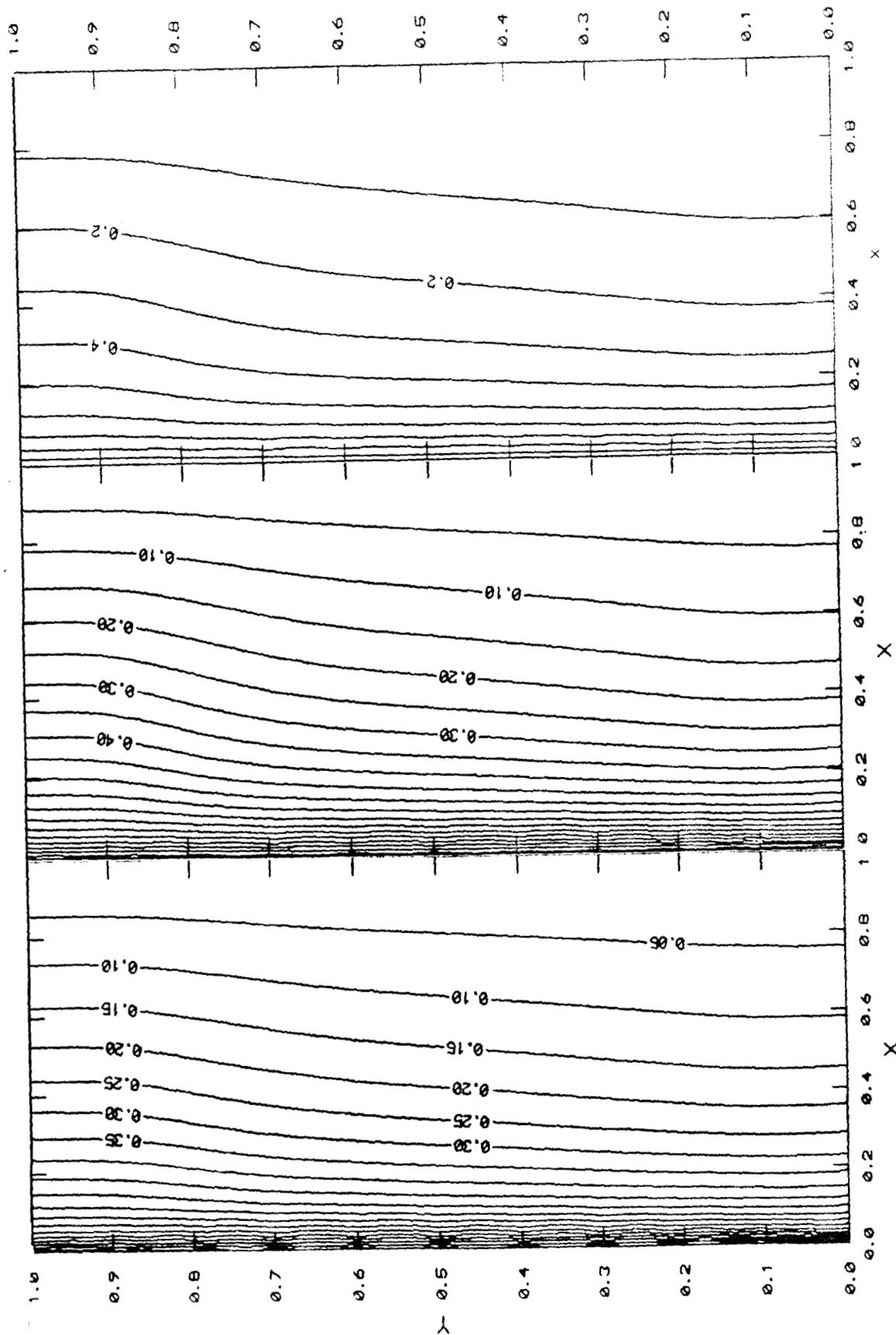


Figura 5.4. Temperatura adimensional. (d) Caso D2, (e) Caso A1, (f) Caso A2

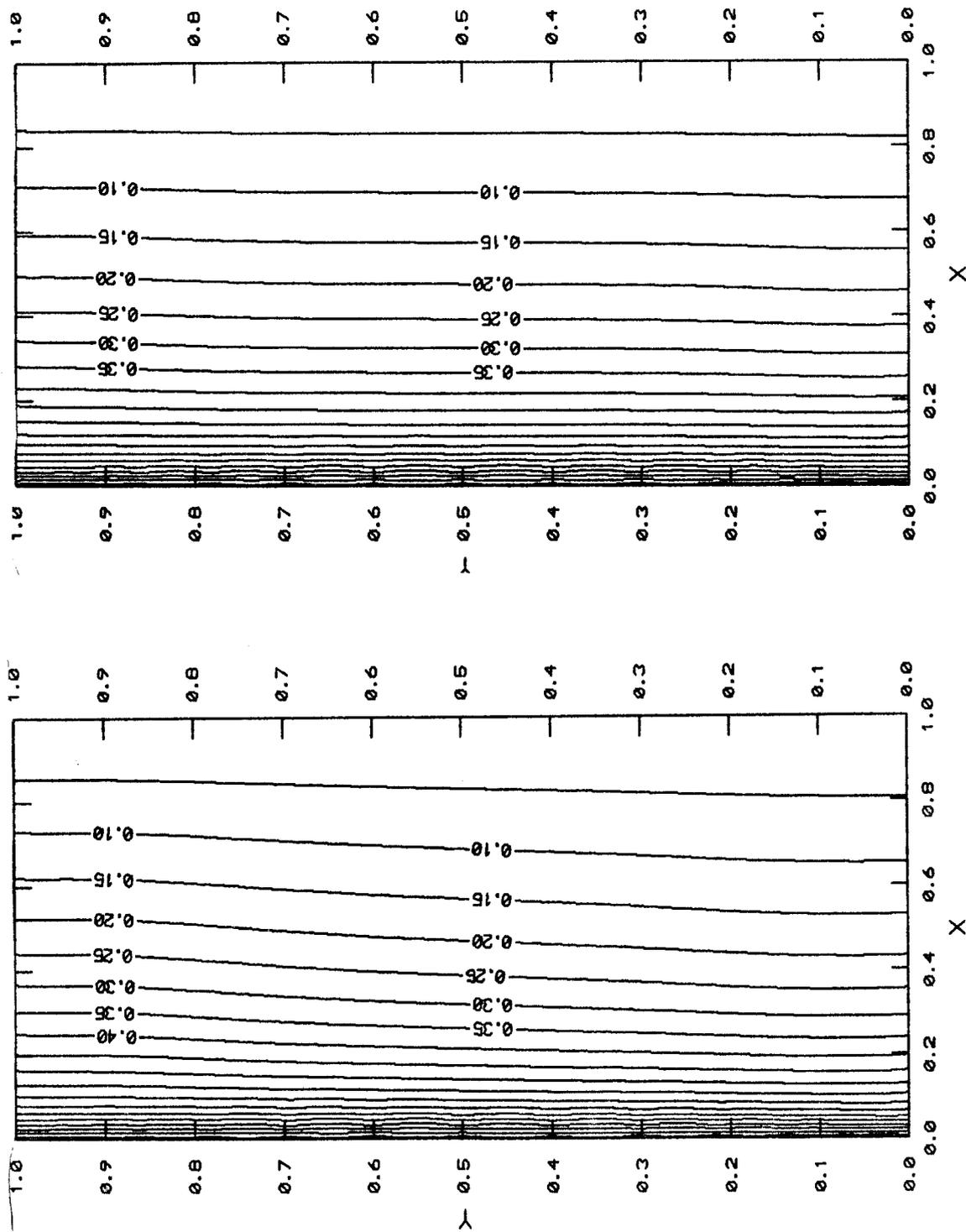


Figura 5.4. Temperatura adimensional. (g) Caso B, (h) Caso F

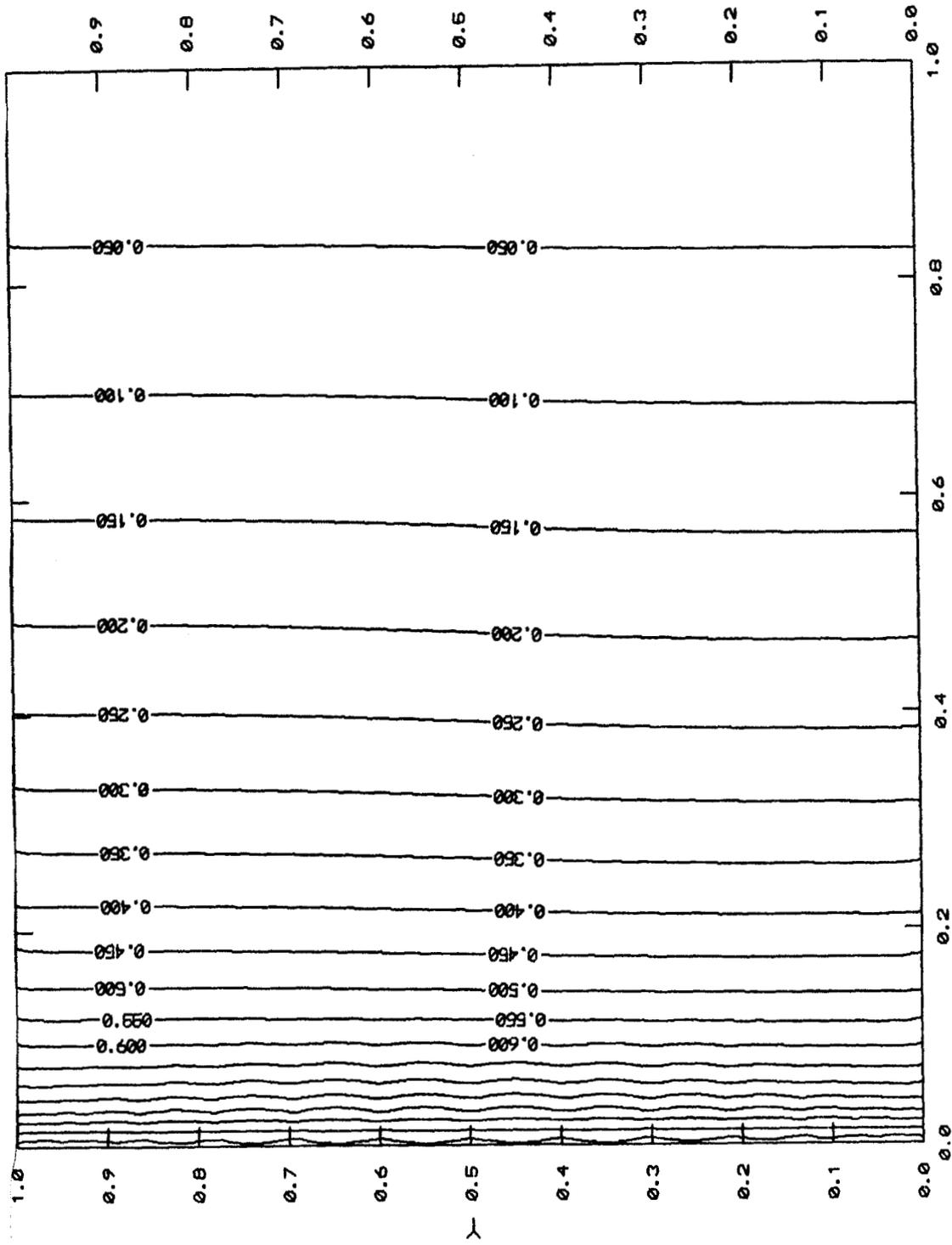


Figura 5.4. Temperatura adimensional. (i) Caso E

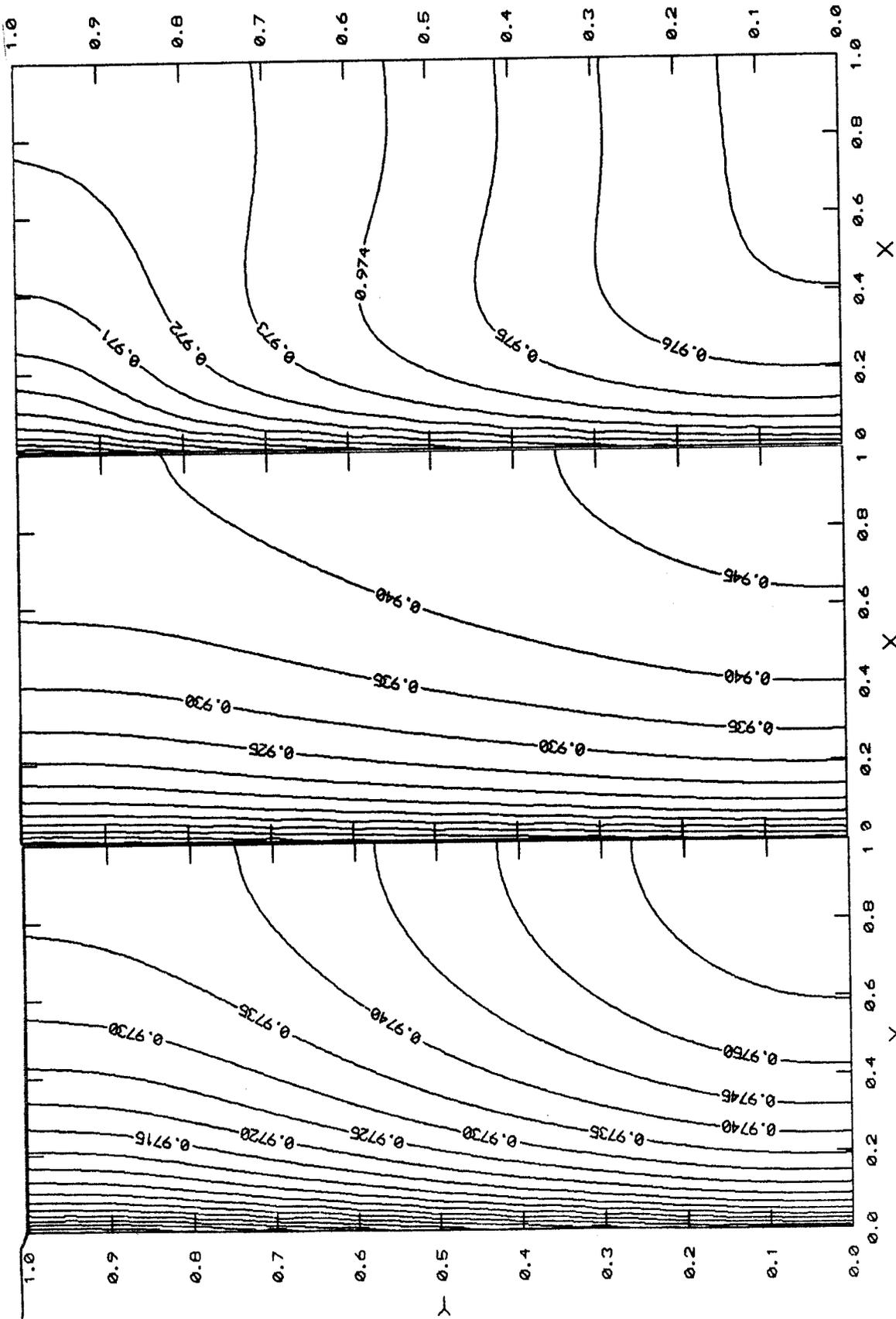


Figura 5.5. Fracción de A en el gas. (a) Caso C1, (b) Caso C2, (c) Caso D1

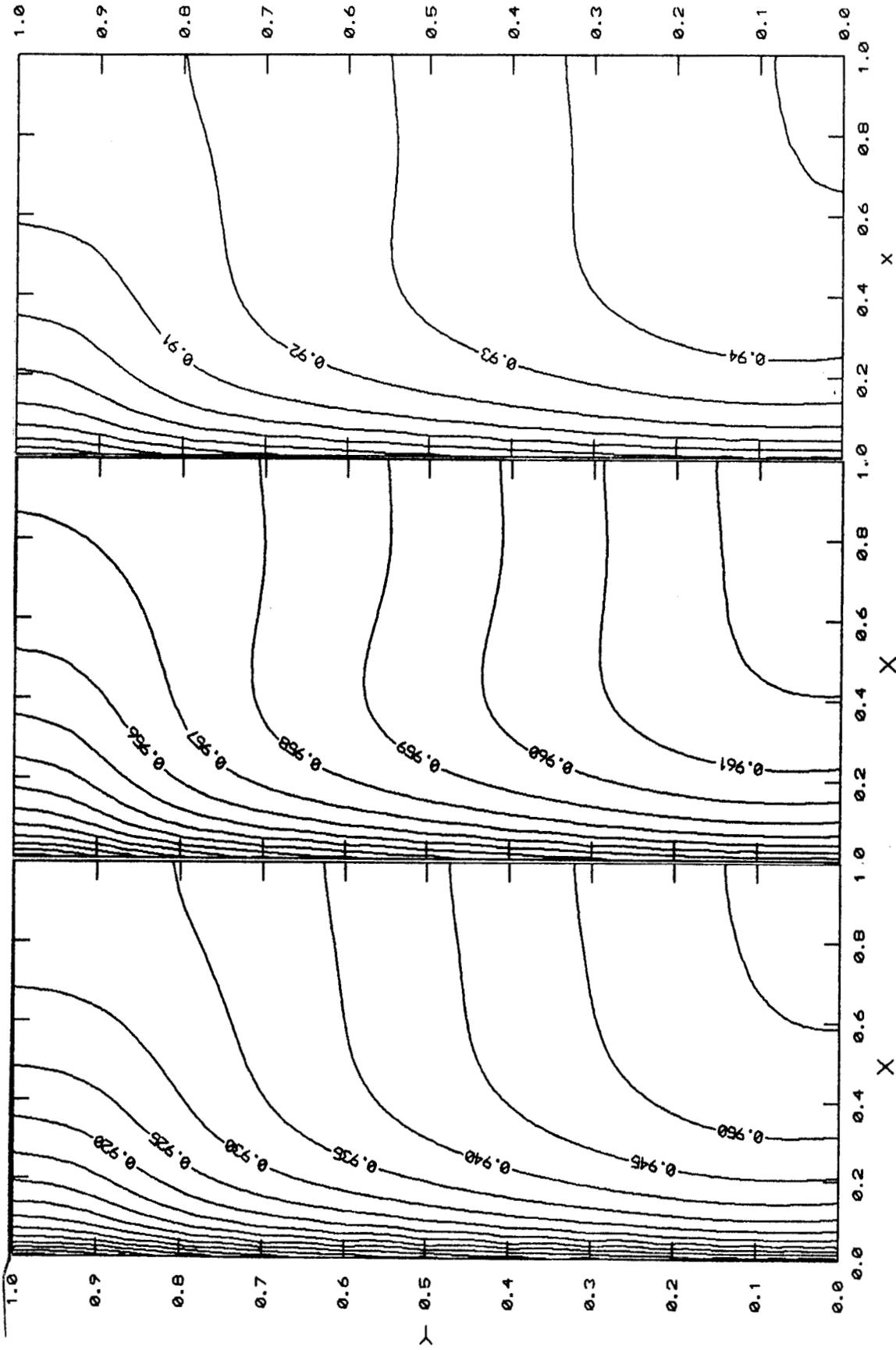


Figura 5.5. Fracción de A en el gas. (d) Caso D2, (e) Caso A1, (f) Caso A2

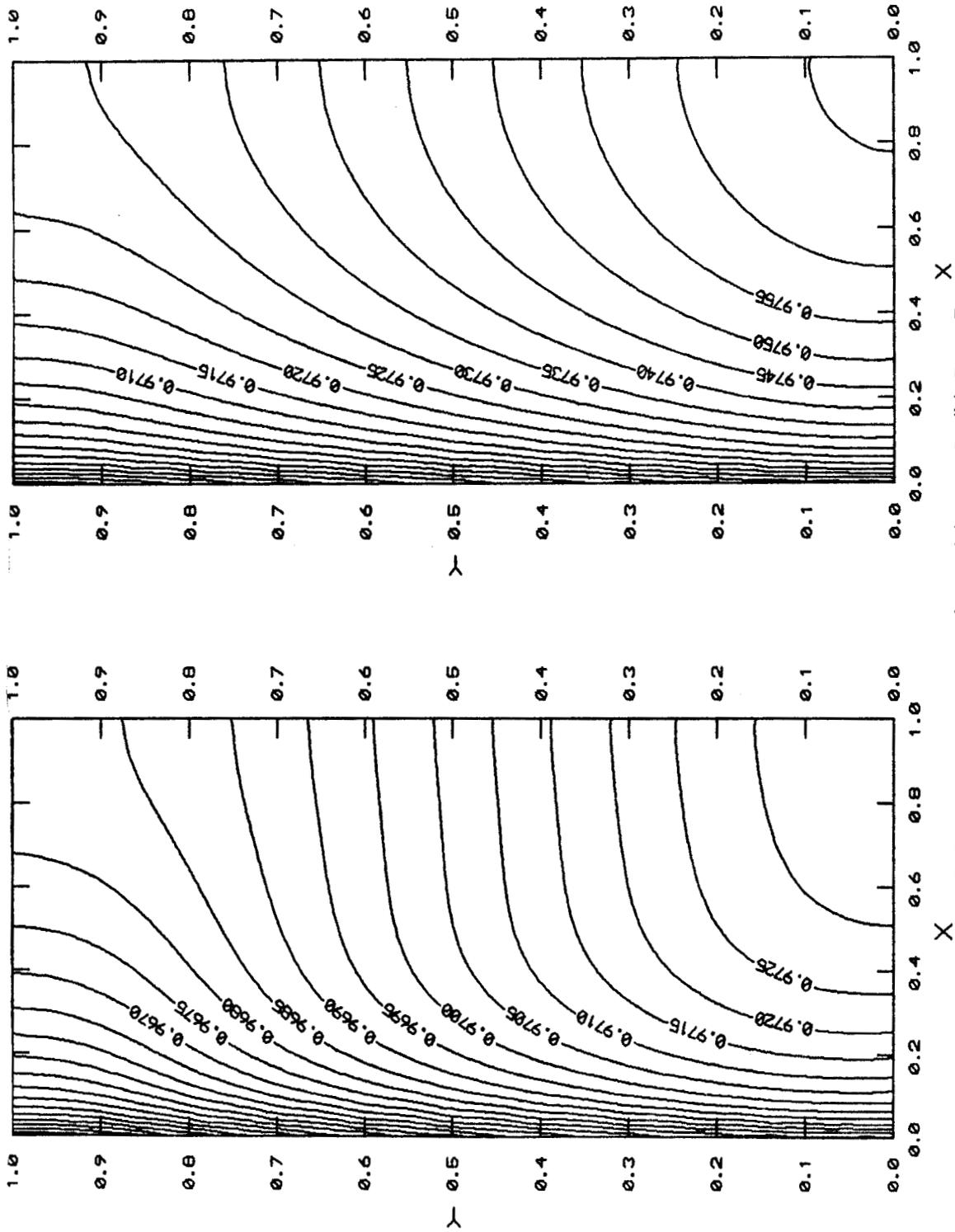


Figura 5.5. Fracción de A en el gas. (g) Caso B, (h) Caso F

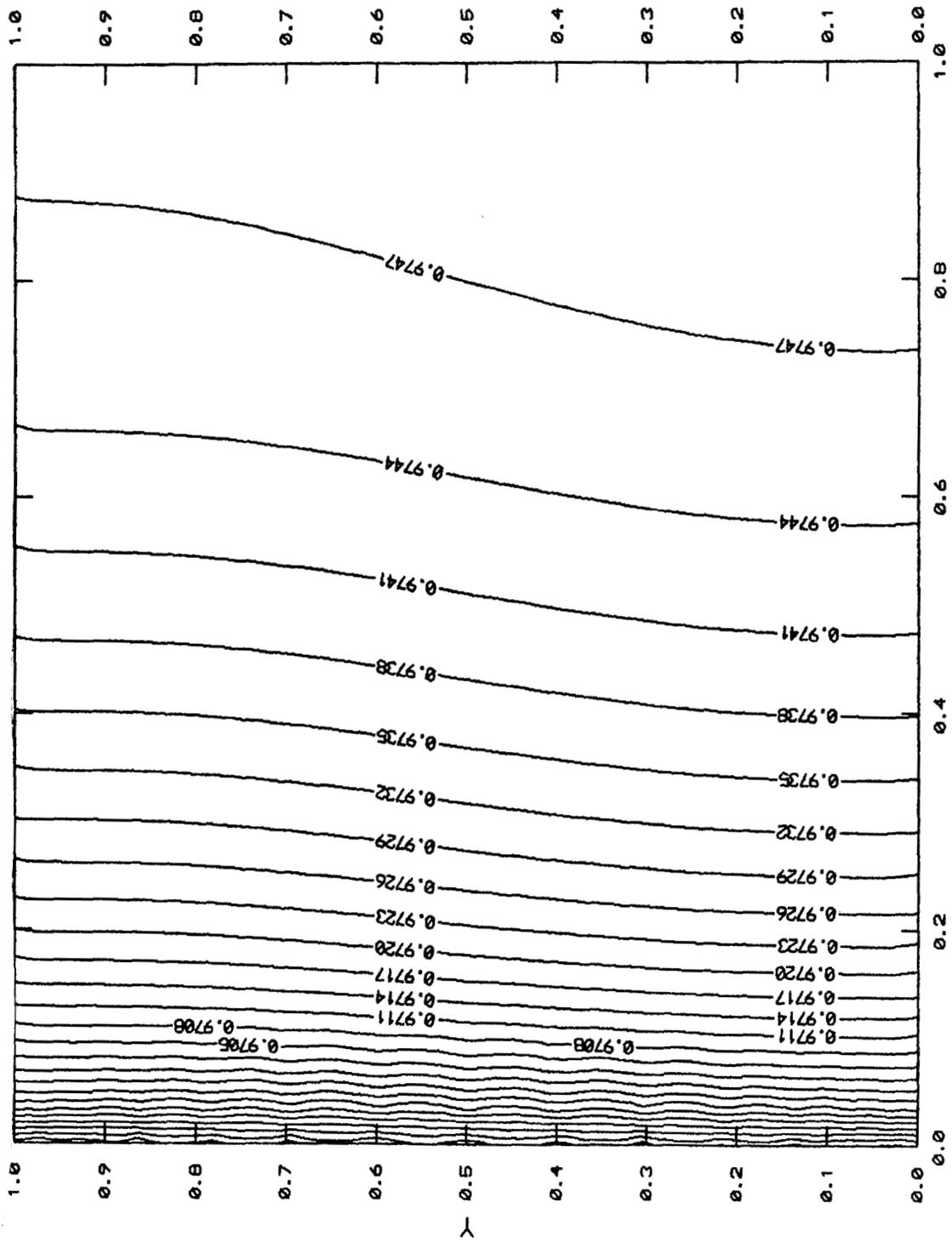


Figura 5.5. Fracción de A en el gas. (i) Caso E

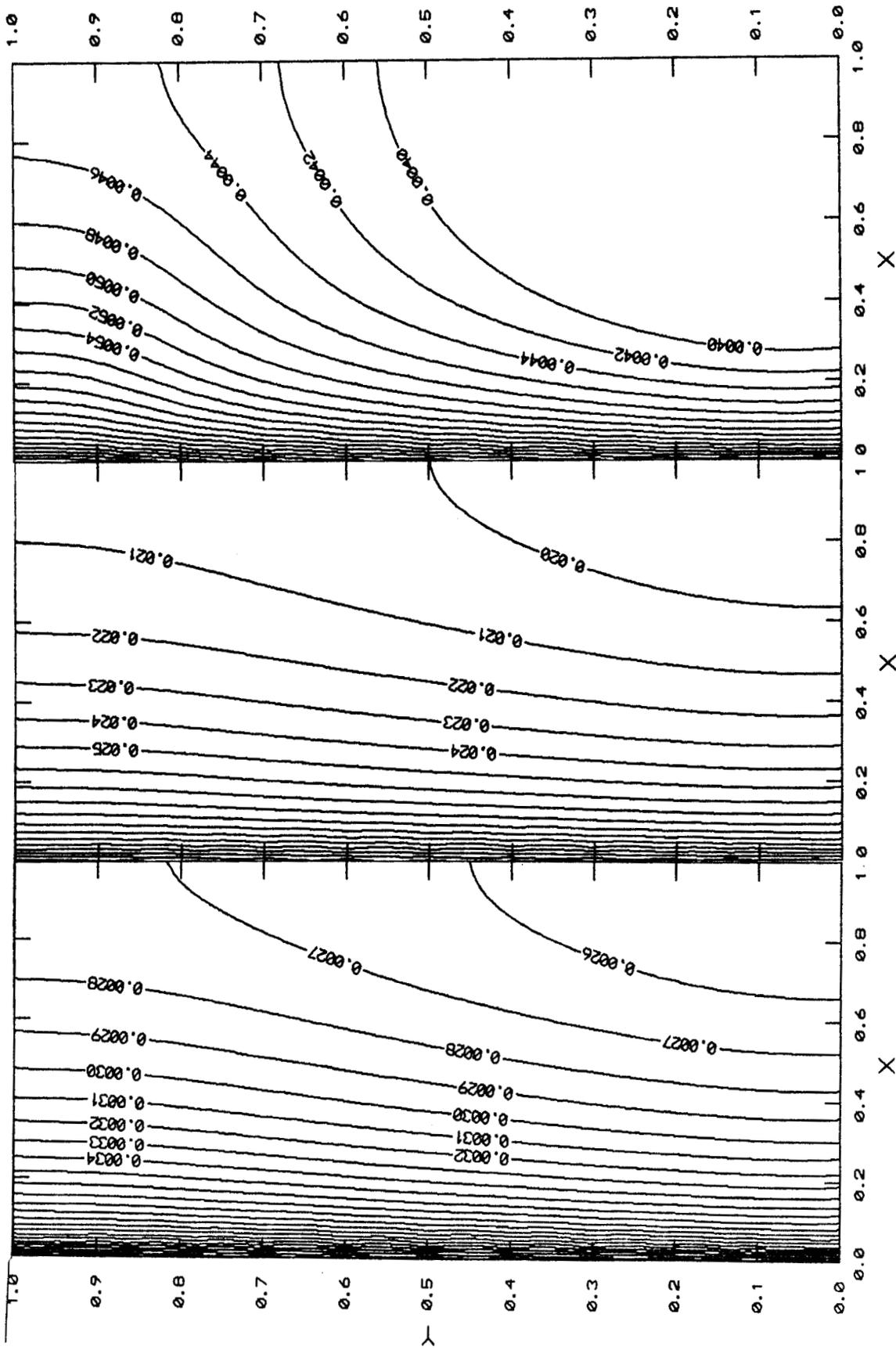


Figura 5.6. Fracción de B en el gas. (a) Caso C1, (b) Caso C2, (c) Caso D1

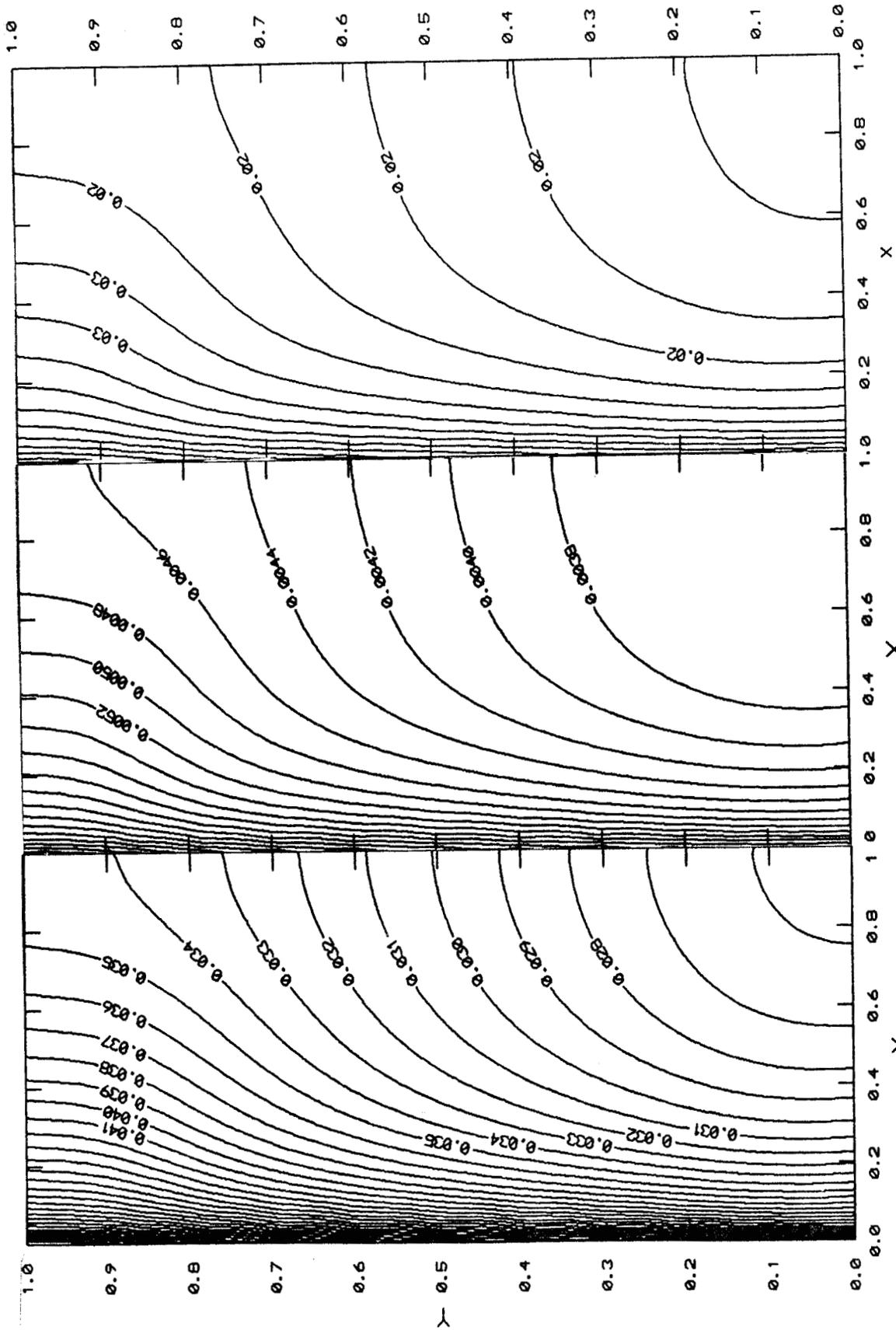


Figura 5.6. Fracción de B en el gas. (d) Caso D2, (e) Caso A1, (f) Caso A2

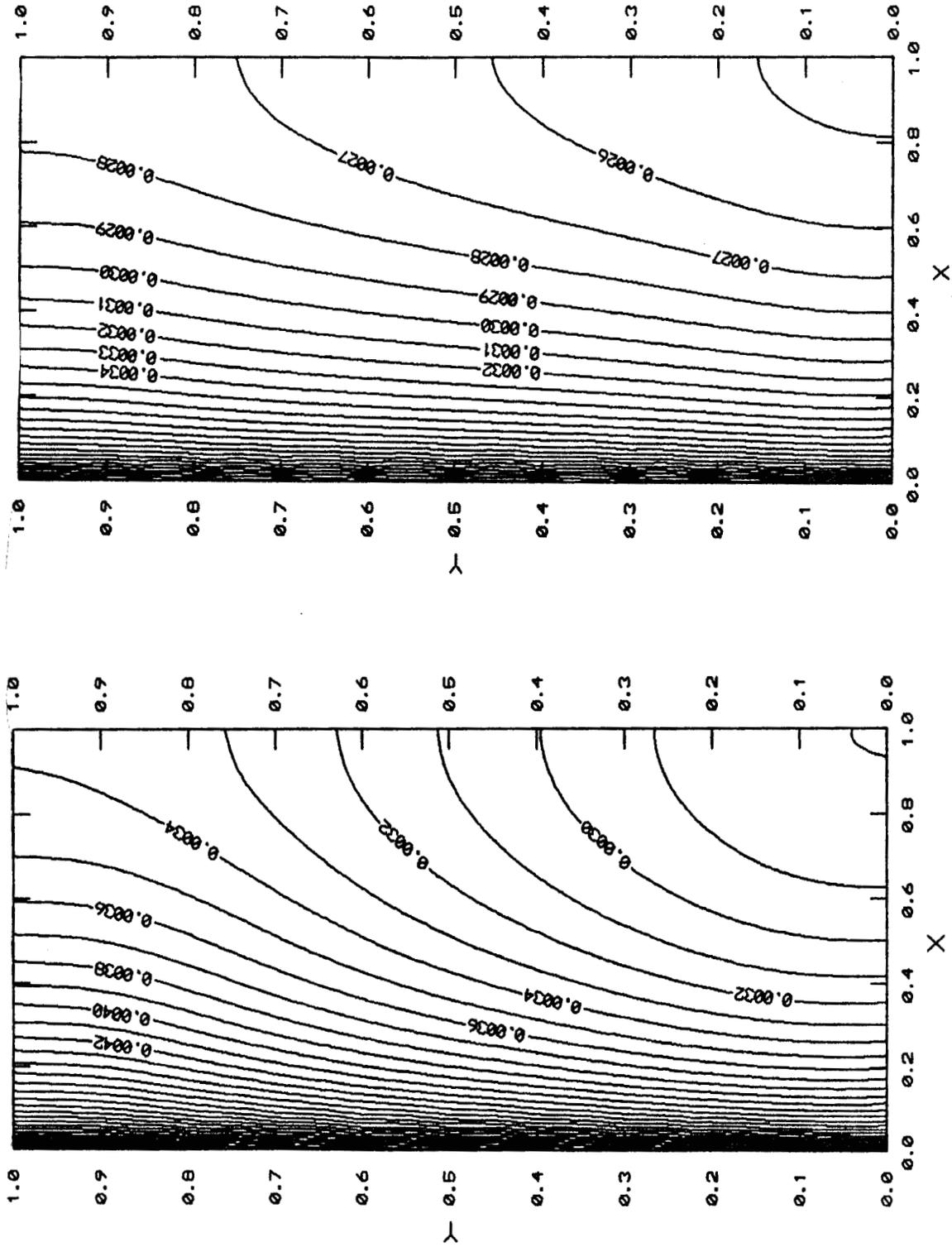


Figura 5.6. Fracción de B en el gas. (g) Caso B, (h) Caso F

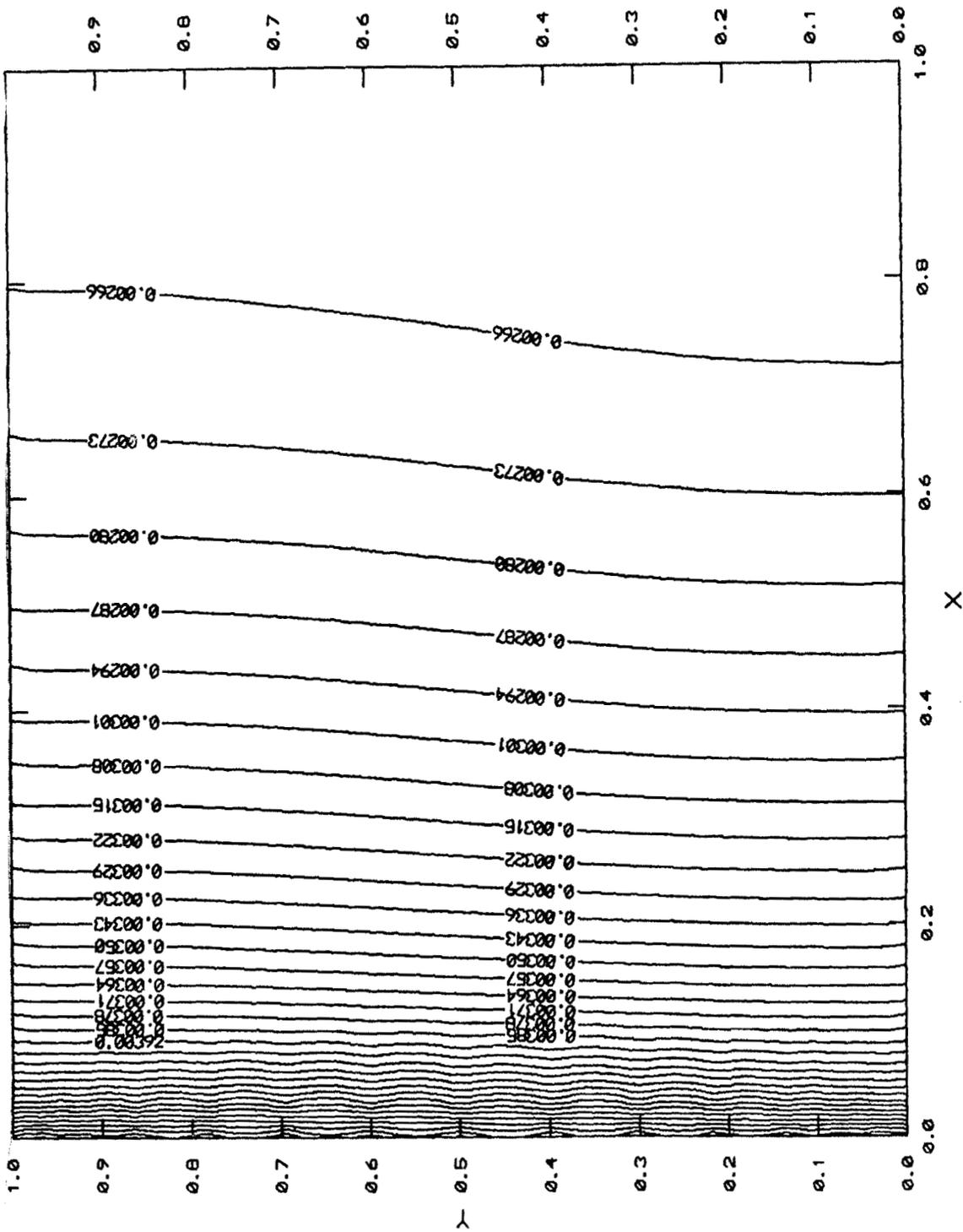


Figura 5.6. Fracción de B en el gas. (i) Caso E

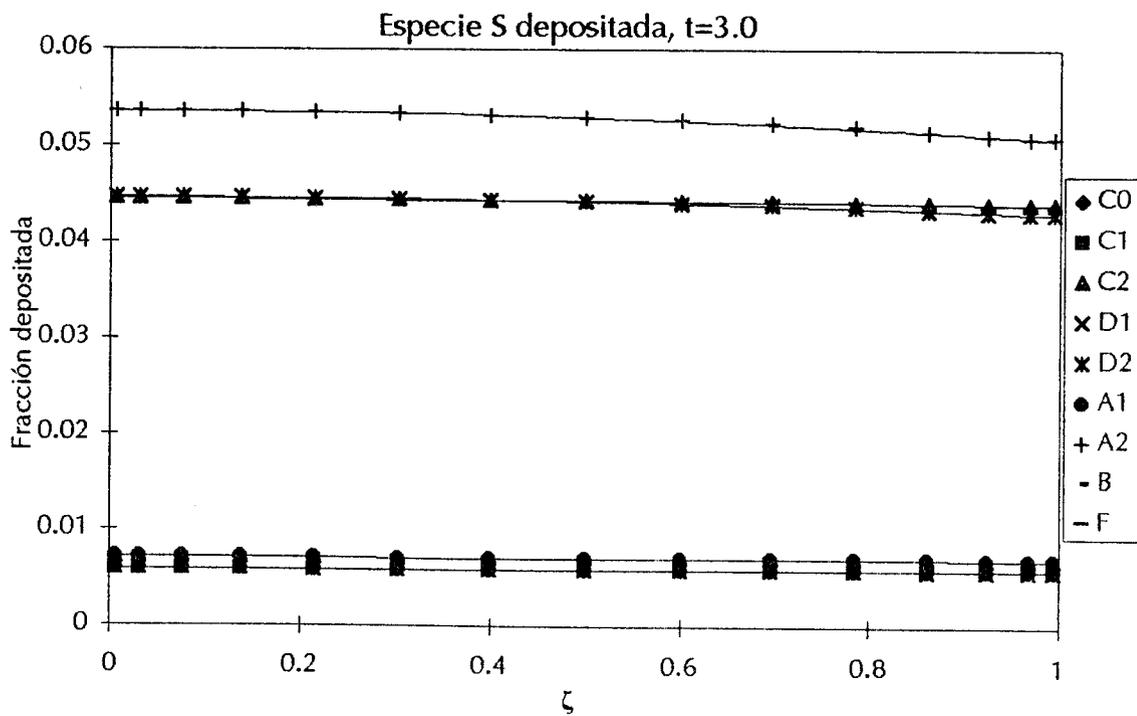
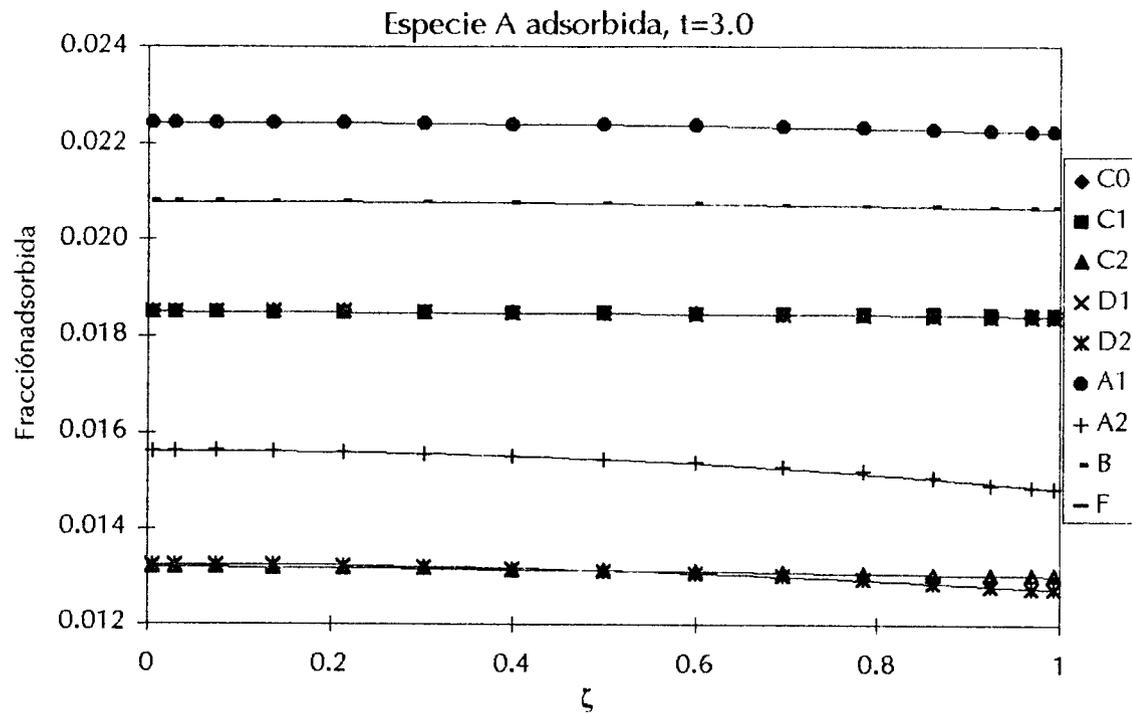


Figura 5.7. (a) Adsorción A y (b) depósito de S para el filamento al tiempo  $t=3.0$

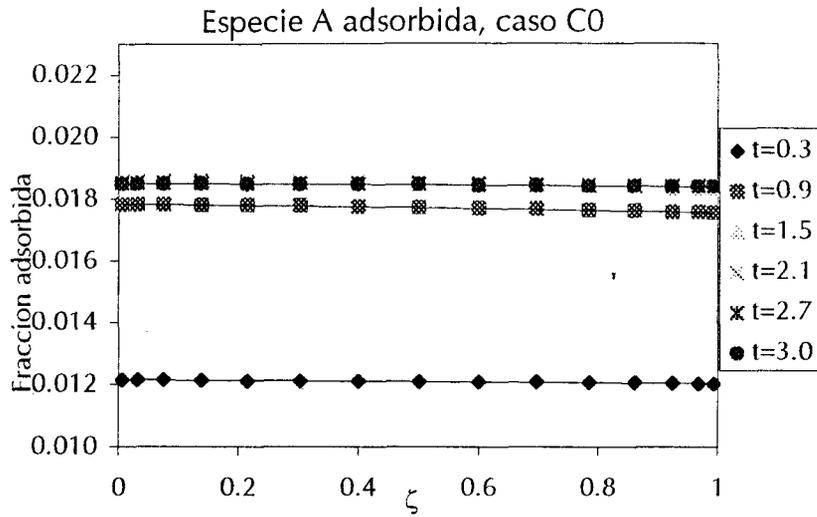


Figura 5.8. Adsorción de A en el filamento. (a). Caso C0

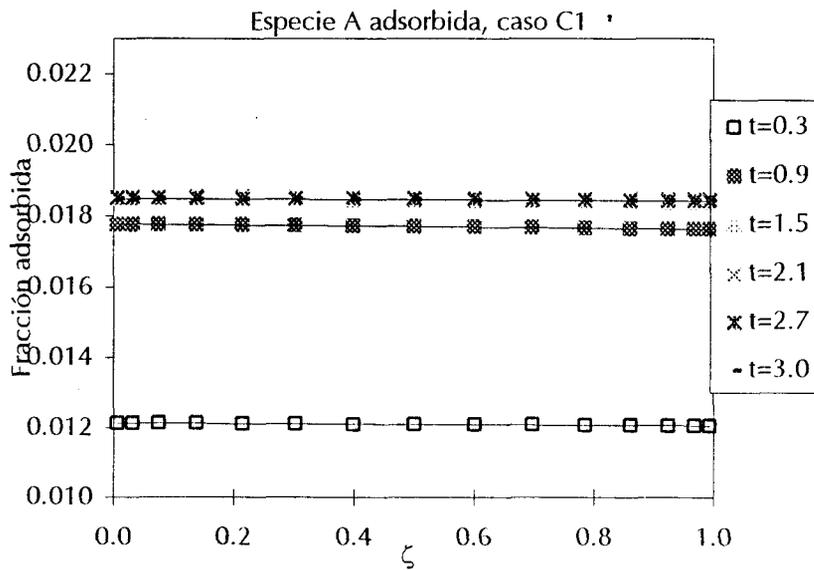


Figura 5.8. Adsorción de A en el filamento. (b) Caso C1

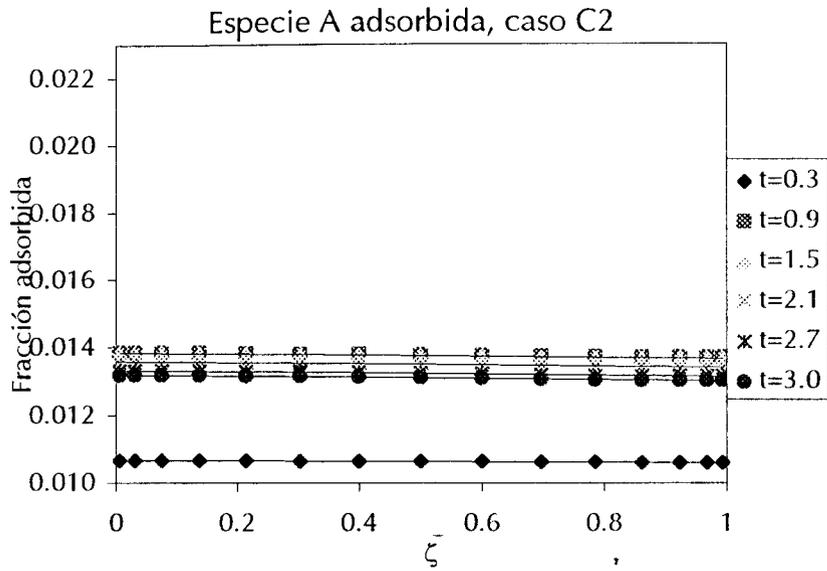


Figura 5.8. Adsorción de A en el filamento. (c) Caso C2

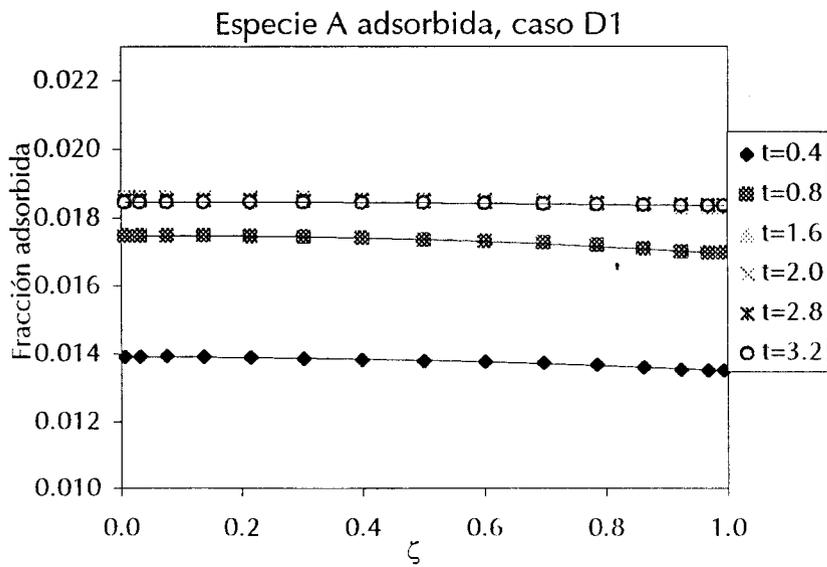


Figura 5.8. Adsorción de A en el filamento. (d) Caso D1

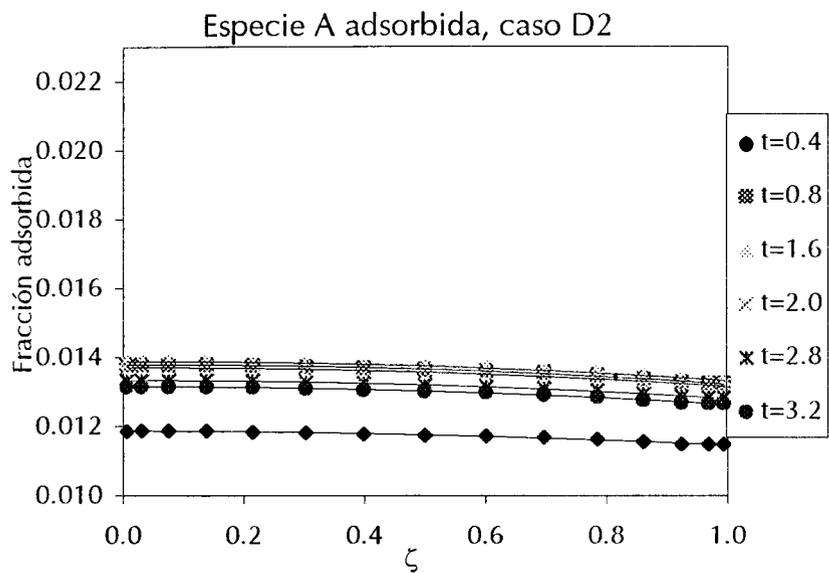


Figura 5.8. Adsorción de A en el filamento. (e) Caso D2

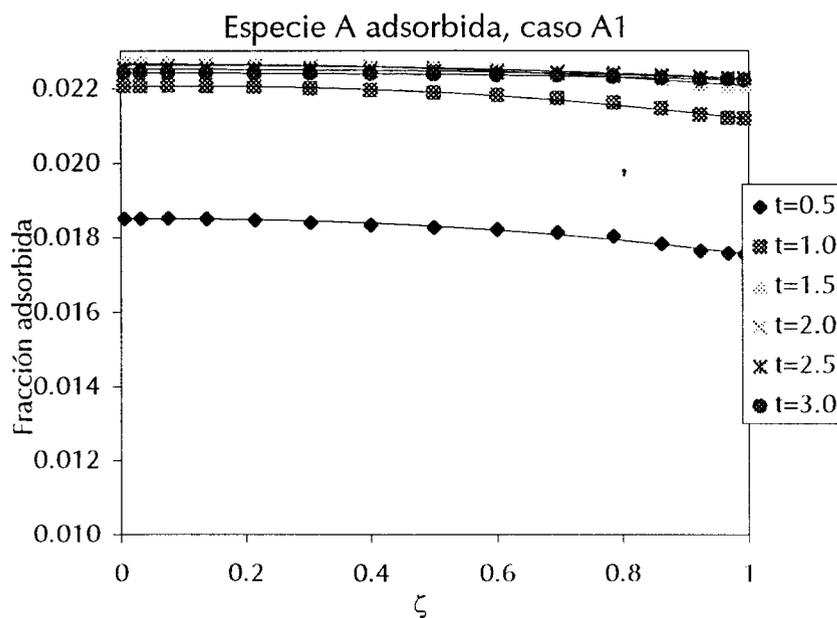


Figura 5.8. Adsorción de A en el filamento. (f) Caso A1

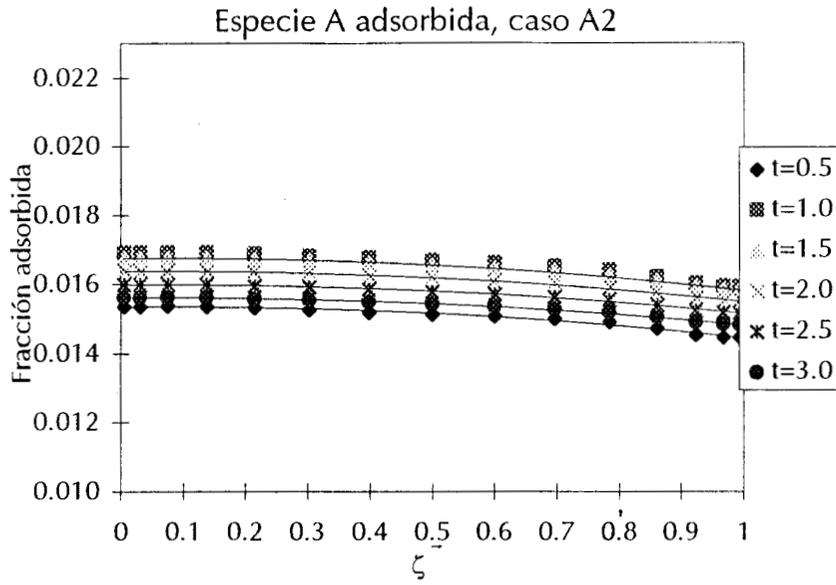


Figura 5.8. Adsorción de A en el filamento. (g) Caso A2

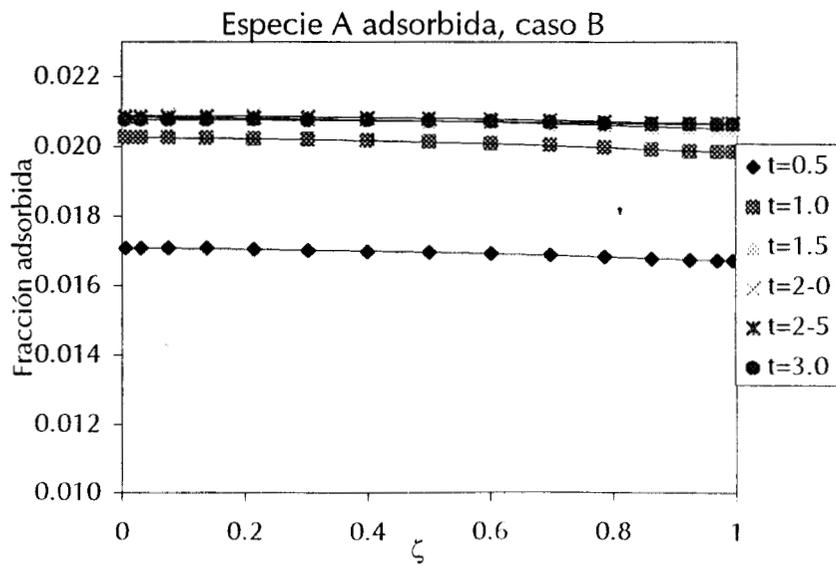


Figura 5.8. Adsorción de A en el filamento. (h) Caso B

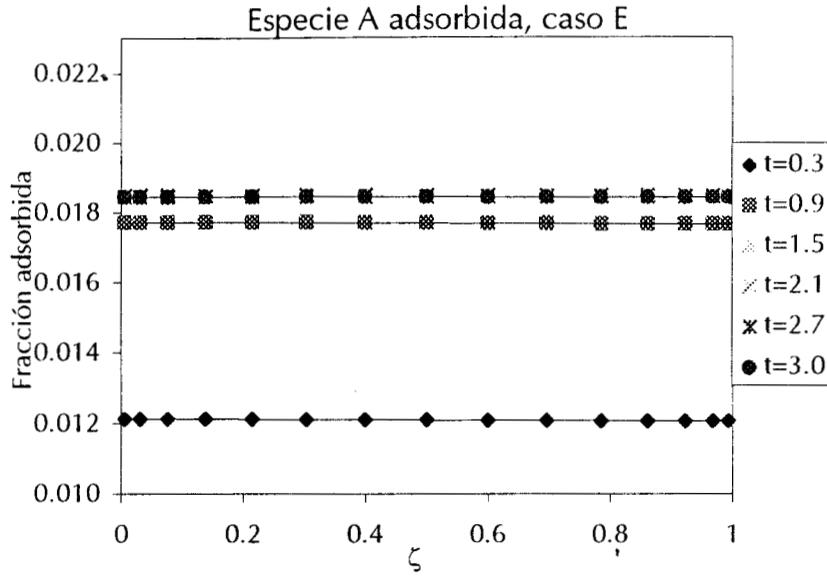


Figura 5.8. Adsorción de A en el filamento. (i) Caso E

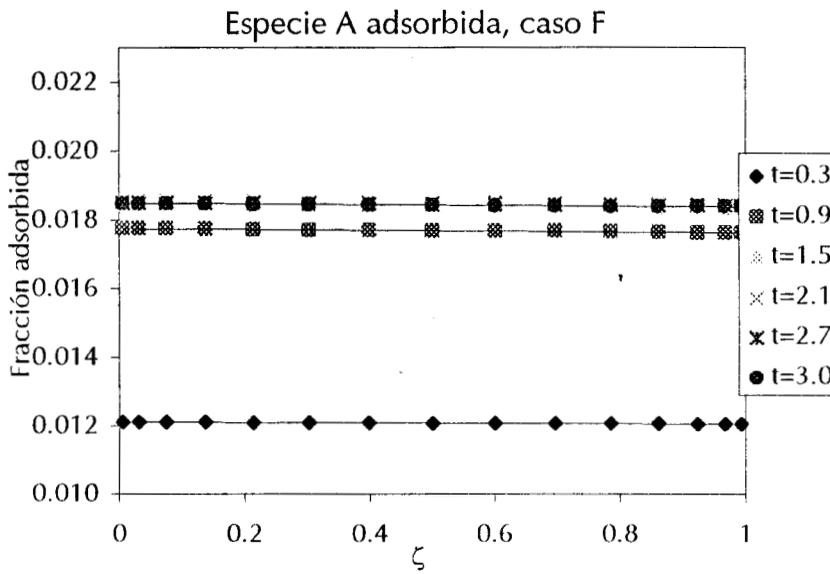


Figura 5.8. Adsorción de A en el filamento. (j) Caso F

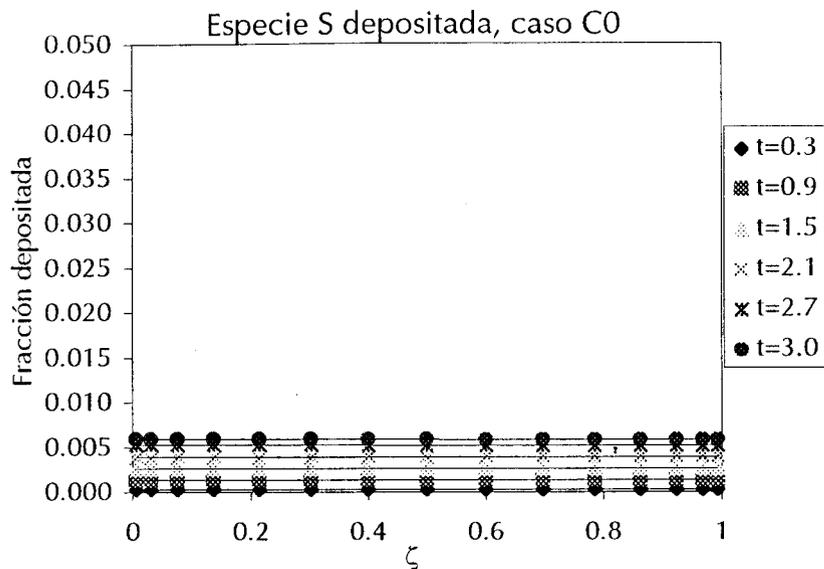


Figura 5.9. Depósito de Silicio en el filamento. (a) Caso C0

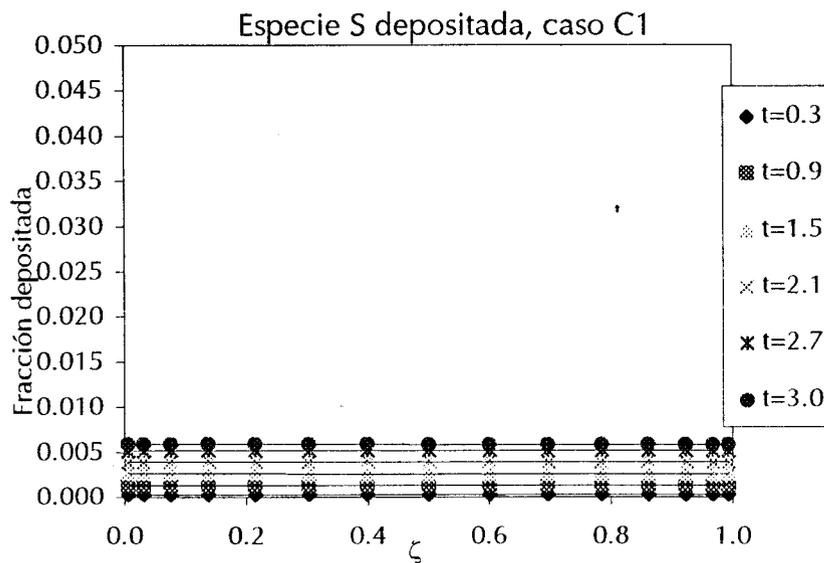


Figura 5.9. Depósito de Silicio en el filamento. (b) Caso C1

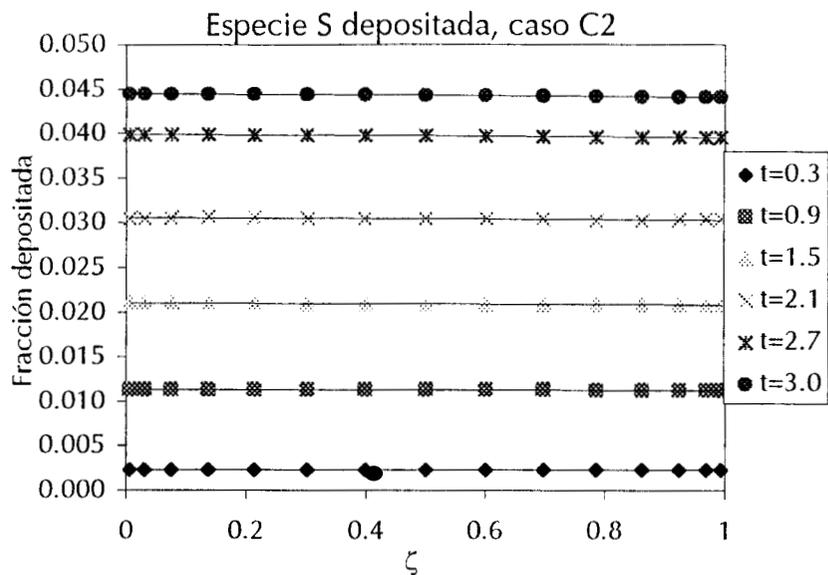


Figura 5.9. Depósito de silicio en el filamento. (c) Caso C2

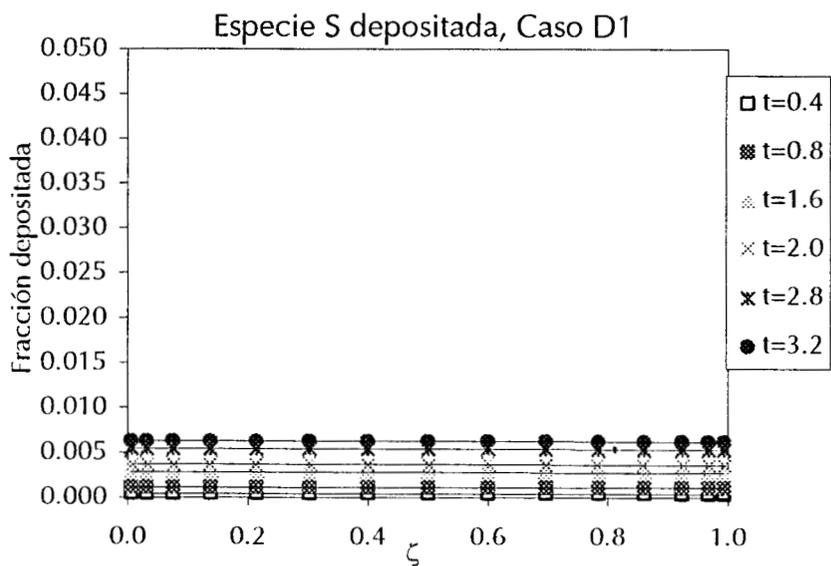


Figura 5.9. Depósito de silicio en el filamento. (d) Caso D1

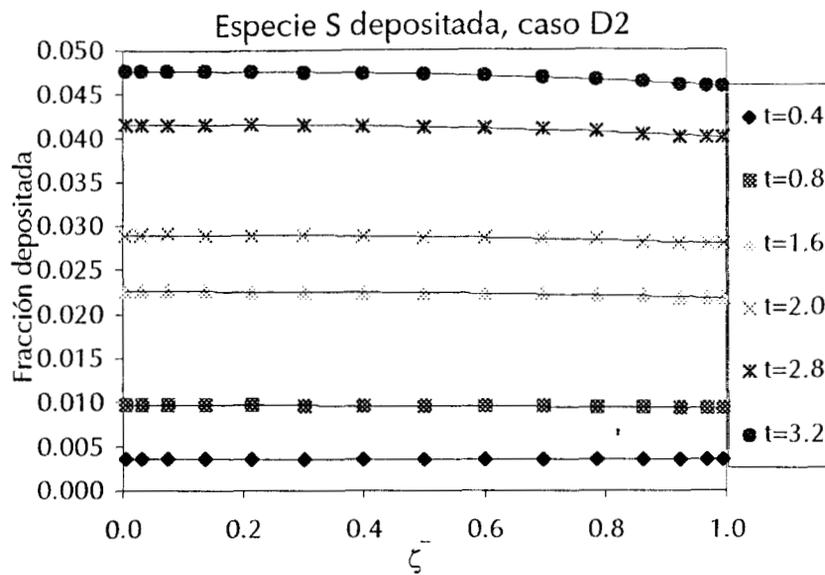


Figura 5.9. Depósito de silicio en el filamento. (e) Caso D2

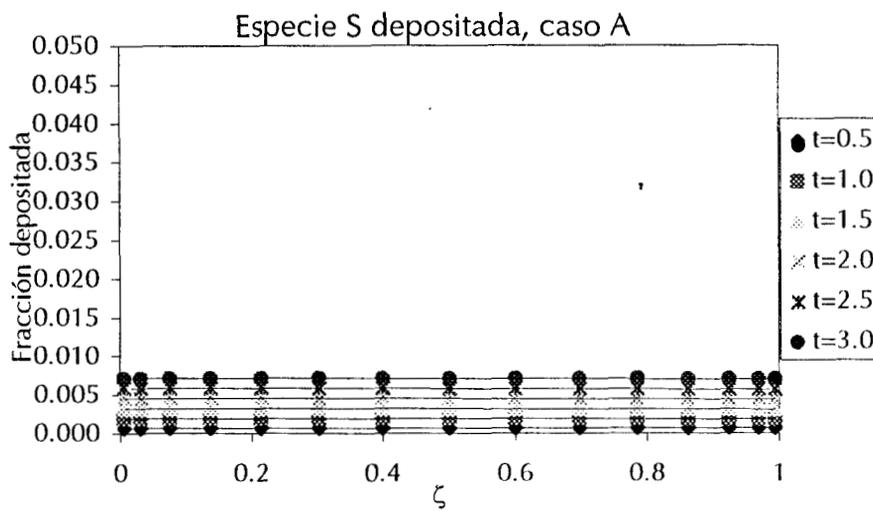


Figura 5.9. Depósito de silicio en el filamento. (f) Caso A1

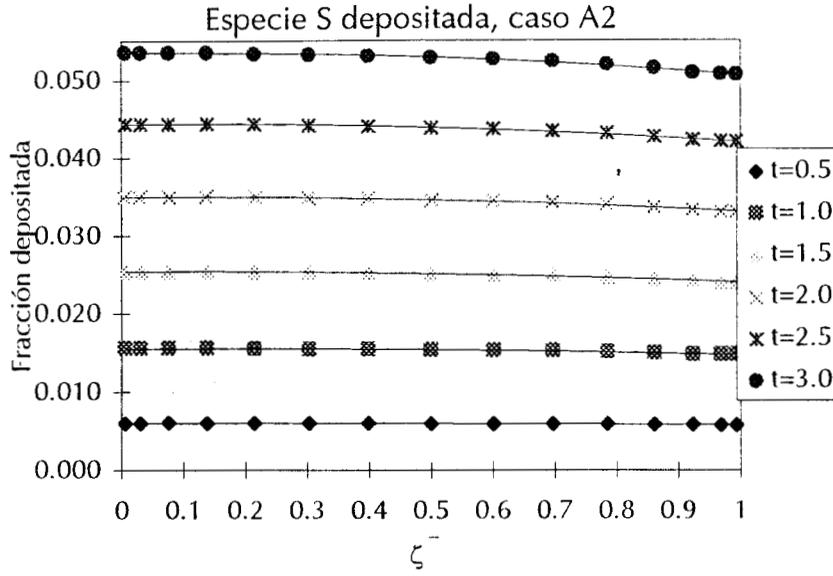


Figura 5.9. Depósito de silicio en el filamento. (g) Caso A2

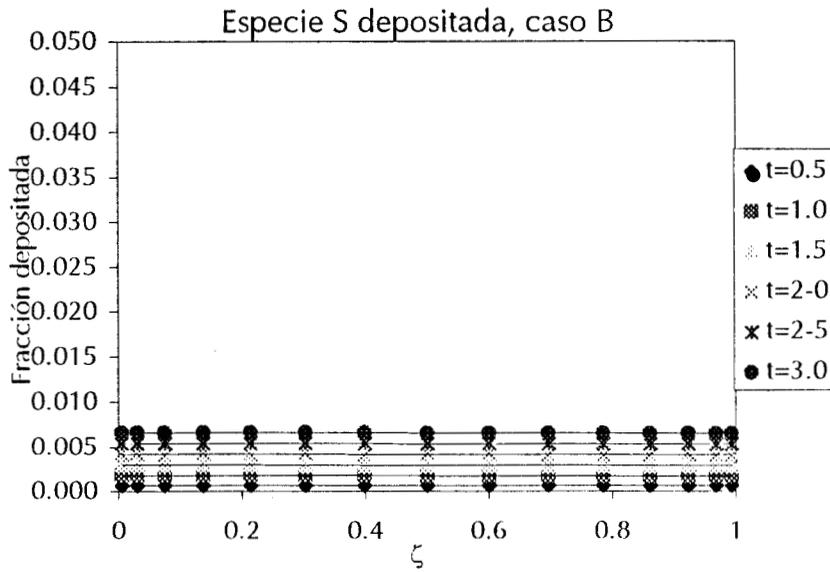


Figura 5.9. Depósito de silicio en el filamento. (h) Caso B

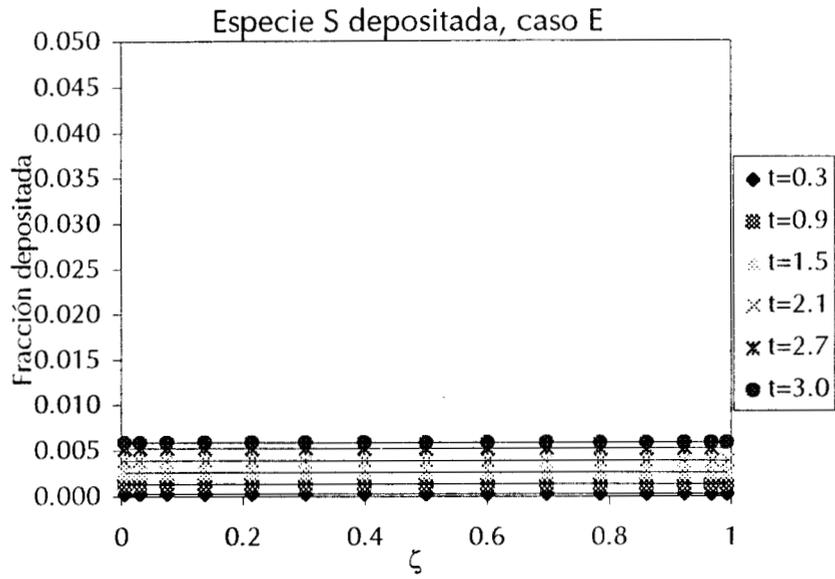


Figura 5.9. Depósito de silicio en el filamento. (i) Caso E

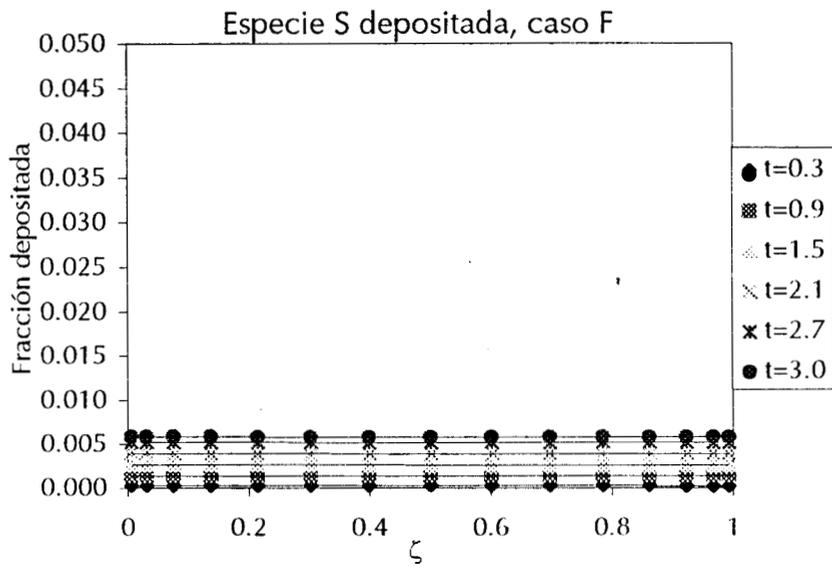


Figura 5.9. Depósito de silicio en el filamento. (j) Caso F

### 5.3. PROBLEMA DE EL DEPÓSITO EN LA PLACA HORIZONTAL PLANA. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para este problema la solución numérica es más rápida ya que las ecuaciones son más sencillas debido a la geometría. En el sistema de ecuaciones para el reactor, existe un término adicional con respecto al radio. Además las ecuaciones adimensionales y escritas en términos de la vorticidad y de la función corriente para el reactor tienen un término suplementario que surge del cambio de variables.

La solución ayudó a establecer las mejores condiciones de frontera para ambos problemas, sobre todo en lo referente a la vorticidad y la función corriente. Esto debido a que la solución es muy sensible a las condiciones de frontera para la vorticidad y la función corriente; y por tanto fue más fácil detectar los errores por dichas condiciones de frontera. Se encontró que utilizando las condiciones de frontera dadas en las ecuaciones (4-4), el problema no tenía una solución lógica, pues, como se explica más adelante, el gas no avanza sobre la placa, sino que parece regresarse.

El establecimiento de las condiciones de frontera es más sencillo en el caso del reactor debido a que se puede hacer a la función corriente igual a cero por la condición de no deslizamiento y aunque el flujo irrotacional en las paredes describe aparentemente bien al comportamiento del gas, existen una ligera deformación que no puede explicarse físicamente, como se explica en la sección 5.2.1. Las mejores condiciones de frontera fueron las de Thomas y Szewczyck, que fueron probadas primero en la placa.

Originalmente, los problemas de la placa y del reactor se habían resuelto independientemente. Es decir tenían propiedades distintas en el gas, aunque la cinética es la misma para ambos problemas. Posteriormente se vio la utilidad de relacionar ambos problemas. La comparación no es directa pues ambos sistemas son diferentes, y una comparación correcta debería haberse hecho con una placa vertical y no con una placa horizontal. Sin embargo se encontró que los resultados de la placa, en lo referente al depósito, pudieran aplicarse al reactor si este estuviera abierto y el gas entrara a una velocidad mayor que la que se desarrolla por la

convección libre, es decir, si la convección forzada fuese más importante que la libre.

Para obtener una relación entre ambos problemas, se resolvió el problema de la placa con las propiedades físicas del gas en los casos del reactor y haciendo el número de Reynolds en el seno del gas sobre la placa igual al máximo en el reactor. El valor de  $Re$  para el reactor depende de las propiedades y características del sistema, por lo tanto se desarrollaron tres casos con las propiedades de tres casos en el reactor, para, posteriormente, compararlos. De esta manera el análogo del caso C1 en el reactor, es el caso PC1 en la placa; ambos casos tienen propiedades iguales en el gas, los números adimensionales son los que corresponden a cada problema. Para el caso C1 se obtuvo la velocidad máxima en el gas y con el  $Re$  correspondiente se obtuvo una velocidad adimensional, que es la que se utiliza para la condición de frontera para el flujo en el seno del gas. De la misma forma los casos D1 y A1 en el reactor tienen casos análogos en la placa, estos son los casos PD1 y PA1, respectivamente.

Como se recordará los casos C1 y D1 tienen propiedades iguales y el caso A1 tiene una diferencia de temperaturas mayor entre el filamento y la pared, por lo tanto sus propiedades son diferentes.

Como se dijo anteriormente se estudiaron las condiciones de frontera para la vorticidad y la función corriente. Se analizaron dos condiciones de frontera para la ecuación de movimiento establecidas en la sección 4.3.1. Esto no se realizó para los tres casos citados anteriormente, únicamente se analizó el caso PC1. Utilizando las condiciones de frontera sencillas, ecuaciones (4-4), se creó el caso PC0, que tiene las mismas propiedades y parámetros que el caso PC1. El caso PC1 tiene las condiciones de frontera establecidas en las ecuaciones (4-5).

Los resultados para el caso PC0 fueron incorrectos, pues las líneas de corriente muestran que poco después de que el gas pasa sobre el inicio de la placa, este se eleva y esto es contrario a lo esperado. Todo esto se explica con mayor detalle en la sección 5.3.1.

En las condiciones de frontera para la vorticidad y la función corriente, de las

ecuaciones (4-5), se utiliza un esquema iterativo. Estas condiciones se deben a Woods, Thomas y Szewczyk. Se plantea que para la sección de gas corriente arriba el flujo es irrotacional y que el valor de la función corriente es el mismo que para el primer punto de colocación. En la placa se supone que la función corriente es igual a cero y que la vorticidad se calcula conforme se resuelve el problema. En la frontera superior se supone que la vorticidad es cero y que el gas tiene una cierta velocidad  $U_0$  constante; corriente abajo se propuso que cuando el gas abandona la placa la velocidad en la dirección  $\zeta$  no cambia con respecto  $\xi$  y el flujo es irrotacional. Estas condiciones corresponden a lo que comúnmente se llama canal abierto

Se presenta un caso adicional, el Q. Este caso posee las mismas propiedades y parámetros que el caso PC1. Difieren en que la velocidad adimensional en el seno del gas se consideró aproximadamente 50 veces mayor, siendo igual a 12. El flujo es laminar pues el número de Reynolds es también igual a 12.

La relación entre los casos estudiados puede observarse en la figura 5.11.

Se desea analizar el efecto de la convección forzada creada por la velocidad en el seno del gas en la uniformidad del depósito. En el caso PA1 se desea analizar el efecto de una diferencia de temperatura mayor y por tanto de una mayor convección libre.

Las gráficas 5.12 a 5.16 contienen los resultados para todos los casos, cada figura contiene los resultados para el transporte a dos tiempos adimensionales  $Fo=0.2$  y  $Fo=0.8$  y la adsorción de A y el depósito de S también a esos tiempos.

En la tabla 5.2 se indican los valores de los parámetros para el problema PC0, PC1 y Q. En el apéndice B, tabla B.2 se encuentran los valores correspondientes a los casos restantes y las correlaciones y consideraciones que se hicieron para su obtención.

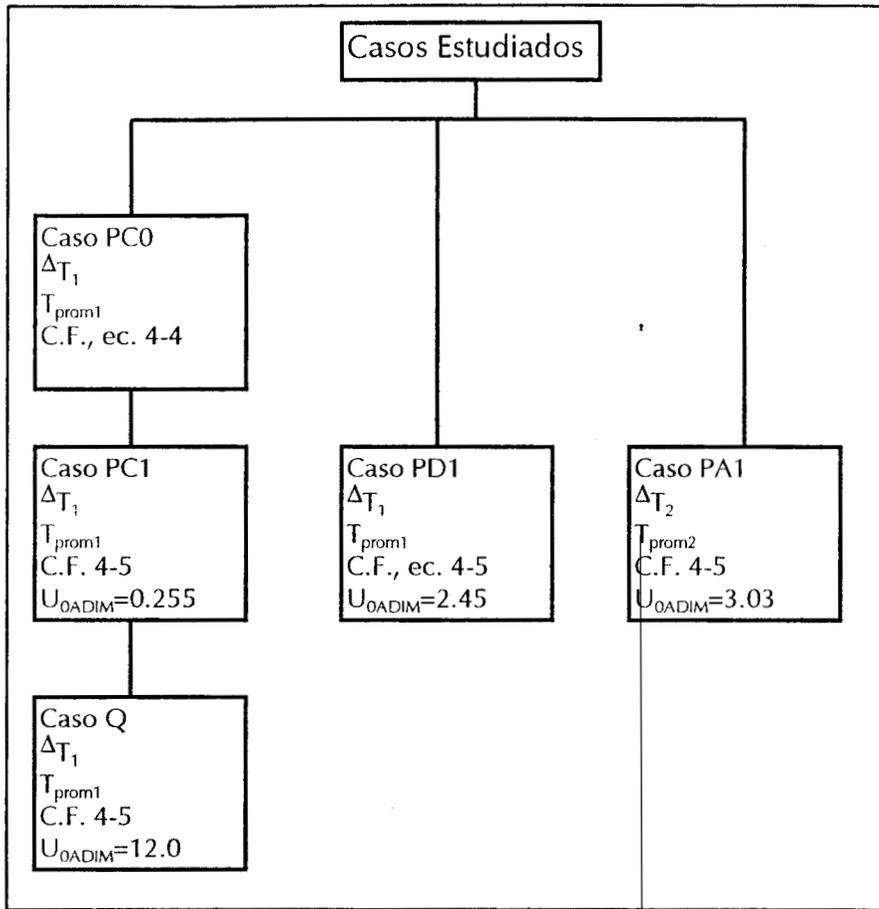


Figura 5.11. Relación entre los casos estudiados para el problema de la placa

Tabla 5.2. Parámetros para el problema de la placa. Casos PC0, PC1 y Q.

Parámetro	Valor
$U_{0ADIM}$ (caso PC1)	0.255
$U_{0ADIM}$ (caso Q)	12.0
$\lambda$	0.1
Pr	0.75
Ra	105.3
Gr	140.4
$Le_A$	2.669
$Le_B$	1.709
$Da_{aA}$	3.3536
$Da_{dA}$	156.71
$Da_{aB}$	2.147
$Da_{dB}$	11.997
$Da_{pB}$	1.460
$\eta_1$	$1.02 \cdot 10^4$

$\eta_2$	$4.76 \cdot 10^5$
$\eta_3$	$1.387 \cdot 10^4$
$\eta_4$	$2.039 \cdot 10^4$
$\eta_5$	$1.14 \cdot 10^5$

### 5.3.1. CASOS PC0 Y PC1

Como se dijo anteriormente PC0 y PC1 se diferencian en las condiciones de frontera de la vorticidad y de la función corriente. El caso PC0 tiene las condiciones simples descritas en las ecuaciones (4-4) y el caso PC1 tiene las correspondientes a las ecuaciones (4-5).

En la figuras 5.12 y 5.13 se encuentran los resultados para los casos PC0 y PC1, respectivamente. Puede observarse que las líneas de corriente son muy distintas para ambos casos. En PC0 el gas prácticamente no entra a la zona de la placa, esto se debe a las condiciones de frontera, ya que ambos sistemas tienen las mismas propiedades. En contraste en PC1 el gas pasa sobre la placa y aumenta el valor de la función corriente desde cero hasta un valor máximo en el seno del gas. Conforme el tiempo transcurre el gas se acelera, véase la gráfica a  $Fo=0.8$ . En ese momento PC0 ha avanzado en la placa y han aumentado los valores de la función corriente, pero se mantiene el mismo patrón; el gas avanza un poco y luego asciende para después regresar al inicio de la placa.

Las isotermas, figuras 5.12.A.b y 5.13.A.b son iguales prácticamente en magnitud y forma para ambos casos, y son muy planas, lo que significa que la conducción es mucho más importante que la convección. Aunque los flujos son diferentes para ambos casos, el valor de la  $u_{0ADIM}$  es muy bajo y por ello no hay diferencias.

Cuando  $Fo$  es igual a 0.8, el gas en el caso PC1 se ha acelerado por lo que las isotermas se deforman ligeramente antes de  $\xi=0.2$ .

La distribución de  $A$  en el gas es también muy diferente, pero está acorde con la manera en la que el flujo se está llevando a cabo; en los dos casos  $A$  avanza en la placa; en PC0 llega hasta donde las líneas de corriente han llegado, pero puede

observarse como el transporte es principalmente difusivo, pues los perfiles son casi planos y no siguen la forma del flujo (la deformación en los perfiles se debe a variaciones numéricas y a errores de interpolación del graficador). Este frente avanza en la placa de manera un poco más lenta en comparación con PC1. En este último la difusión también domina el transporte de A. Recuérdese que la condición de frontera para ambos casos es que la fracción de A en el gas antes de pasar por encima de la placa es igual a 1 y que a  $Fo=0$  en la sección del gas encima de la placa la fracción del A es cero.

Dada la adimensionalización que se hizo al modelo, el mismo  $Fo$  representa un tiempo pequeño para los fenómenos en el gas y uno muy largo para las reacciones en la superficie, por ello si observamos las figuras 5.13.C y D encontramos que la adsorción de A y el depósito de S se llevan a cabo rápidamente en comparación con el avance del gas. En la figura 5.13.D. se observa que la fracción de S depositado alcanza el valor de 1 en  $\xi \cong 0.04$  a  $Fo = 0.2$ . Cuando  $Fo=0.8$  es igual a uno en  $\xi \cong 0.18$ , pero en realidad el depósito no es uniforme. Dado que para la solución del problema no se consideran la acumulación de capas de S, que es lo que realmente sucede, el depósito se detiene en  $\theta_s=1$ , pero es importante notar que al inicio el depósito no es uniforme y si se hubiese modelado la acumulación, de la que se habló anteriormente, la uniformidad del material sería deficiente.

Se puede observar que, en ambos casos, el depósito coincide con la zona en la que se encuentra el reactivo A, y que el depósito es prácticamente igual en ambos casos.

Para observar el comportamiento de B en el gas, tiene que se debe observar las figuras 5.12.A.d y 5.12.B.d. Se encuentra que la especie B producida sale de la placa y se difunde en el gas. Este frente también avanza en la placa conforme el tiempo transcurre. Esto ocurre para ambos casos.

### 5.3.2. CASOS PC1 Y PD1

Aquí ambos casos tienen las mismas propiedades en el gas. El parámetro que

es diferente es la velocidad  $U_{0ADIM}$ . Como ya se dijo anteriormente, PC1 y PD1 tienen como  $U_{0ADIM}$  a la correspondiente a la máxima en el reactor. En realidad, como ya se dijo anteriormente, lo que elige es mantener el mismo número de Reynolds, pero como el Reynolds está definido de distinta manera en ambos casos, la  $U_0$  cambia.

En las figuras, 5.13.A.a y 5.14.A.a se encuentran las líneas de corriente para PC1 y PD1, respectivamente. Como es de esperarse, los valores de la función corriente para PC1 son menores, aproximadamente en un orden de magnitud, que los correspondientes a PD1. Puede observarse también que en PD1 el flujo está menos deformado que en PC1. Conforme el tiempo transcurre el gas se acelera, figura 5.14.B.a.

Si se observan las isothermas en las figuras 5.13.A.b y 5.14.A.b, se encuentra que son prácticamente iguales al tiempo adimensional  $Fo=0.2$ . Esto significa que la convección continúa siendo menos importante que la conducción. Sin embargo, cuando  $Fo=0.8$ , las isothermas para PD1 se han deformado ligeramente al inicio y al final de la placa, lo que corresponde al hecho de que el gas se ha acelerado, aumentando la convección. Sin embargo las magnitudes son similares pues la conducción sigue siendo el fenómeno principal.

Las gráficas para la fracción en el gas a  $Fo=0.8$  pueden observarse en las figuras 5.13.B.c y 5.14.B.c. Para el caso PD1 puede observarse que el frente de reactivo va avanzando sobre la placa. Se espera que conforme el tiempo transcurra, el reactivo A cubrirá toda la placa y será en ese momento cuando el depósito se de en toda la placa.

Las figuras 5.13.D y 5.14.D muestran que el depósito no será uniforme en toda la placa. Aunque puede observarse que si  $U_{0ADIM}$  es mayor, la uniformidad mejorará. Esto último puede observarse si se analizan la figura 5.16.D, como se explica en la sección 5.3.4.

### 5.3.3. CASO PA1

El caso PA1 constituye un caso irreal, pues la diferencia de temperatura entre la superficie de la placa y el seno del gas es muy grande, 850 K, para un diferencia

en distancias pequeña, 0.03 m. Sin embargo su estudio es de utilidad pues implica que la flotación aumenta y por lo tanto la convección libre también.

Para el caso del reactor, el aumento en la flotación significa que la velocidad es mayor. Para crear el caso PA1 se utilizaron las propiedades del gas en el reactor a la temperatura promedio correspondiente, 998 K.

Si se observan las figuras 5.14.B.a y 5.15.B.a, correspondientes a las líneas de corriente para  $Fo=0.8$  para PD1 y PA1 se puede observar que PA1 tiene valores para la función corriente ligeramente mayores, aproximadamente 20%, atribuibles tanto a la convección libre como forzada. Aunque esto no es fácil de estudiar, pues se están variando dos parámetros al mismo tiempo. La convección libre es más importante en el caso PA1.

Ya que en el caso PA1 la flotación es mayor, es de esperarse que la velocidad en el gas no aumente en proporción con el aumento en  $U_{0ADIM}$ , debido a que este fenómeno es perpendicular al flujo.

Debido a que la convección es mayor en el caso PA1, el frente de A en el gas avanza ligeramente más rápido, compárense los perfiles a  $Fo=0.2$  y a  $Fo=0.8$ , figuras 5.15.A.c y 5.15.B.c, para observar el avance de A. Esto repercute en el depósito de silicio en la placa, como se muestra en la figura 5.15.D.

### 5.3.4. CASO Q

El caso Q tiene todas las propiedades del gas y la placa iguales al caso PC1, pero la velocidad  $U_{0ADIM}$  en el seno del gas se eligió arbitrariamente igual a 12, esto es aproximadamente 50 veces la  $U_{0ADIM}$  correspondiente a PC1. Se corrió un caso con  $U_{0ADIM} = 120$ , pero resultaron inconsistencias numéricas y no se alcanzó la solución.

El propósito de presentar este caso, es el de analizar una situación en la que la convección forzada sea más importante. Se encontró que a esta velocidad la uniformidad mejora notablemente.

Tal y como se esperaba, la convección es mayor. Puede observarse en las figuras 5.13.B.a y 5.16.B., que el gas está más acelerado que en el caso PC1.

Aunque para el caso Q las líneas de corriente son más suaves, se encuentra que son casi dos ordenes de magnitud mayores.

Ya que la convección forzada es más importante que en el caso PC1, las isothermas en las figuras 5.16.A.b y 5.16.B.b se encuentran más deformadas, principalmente en  $0 < \xi < 0.3$ . Se puede observar sin embargo que la conducción continúa siendo importante.

Así mismo, el frente de reactivo avanza con mayor velocidad y los perfiles de concentración constante están deformados por la convección, figura 5.16.B.c. Por lo anterior, el depósito es más rápido en este caso y esto haría que el depósito fuese más uniforme, figura 5.16.D.

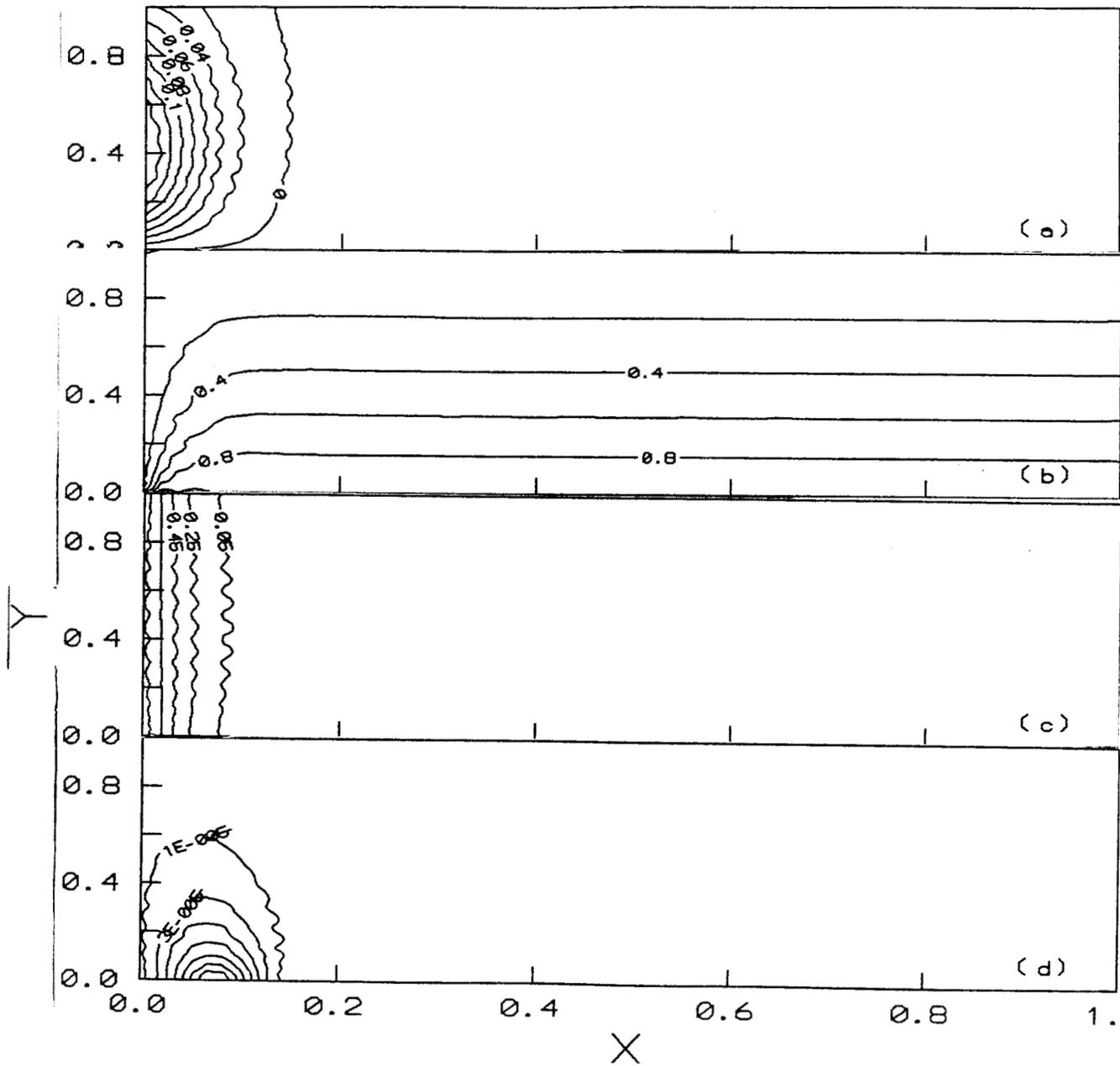


Figura 5.12.A. Caso PC0 a  $Fo=0.2$ . (a) Función corriente, (b) Temperatura, (c) Fracción de A en el gas, (d) Fracción de B en el gas

En todas las gráficas debería decir  $\zeta$  en lugar de Y y  $\xi$  en lugar de X

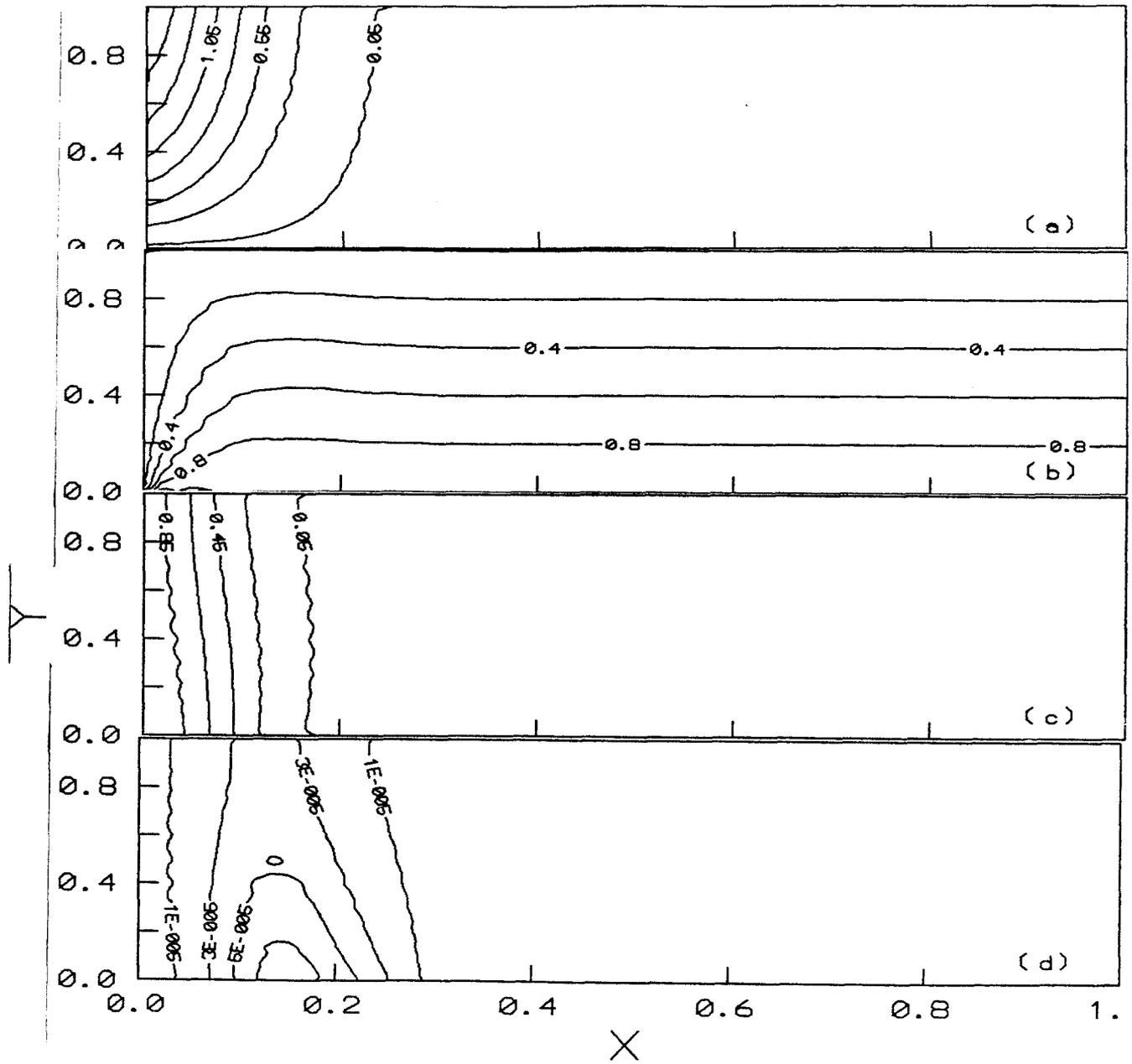


Figura 5.12.B. Caso PC0 a  $Fo=0.8$ . (a) Función corriente, (b) Temperatura, (c) Fracción de A en el gas, (d) Fracción de B en el gas

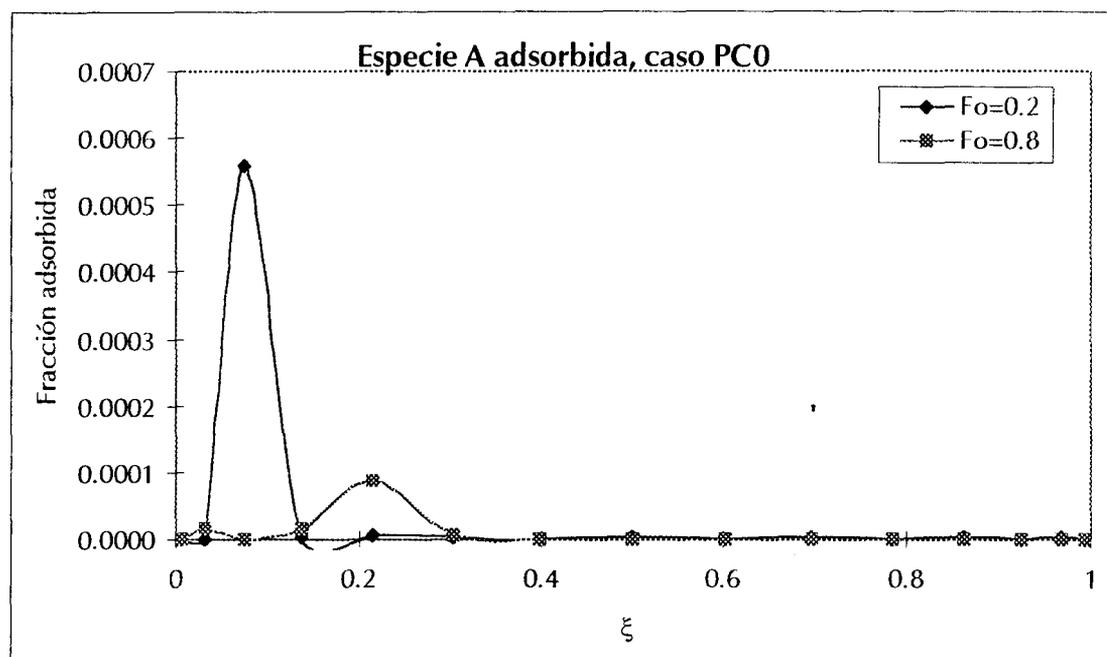


Figura 5.12.C. Adsorción de A en la placa, caso PC0

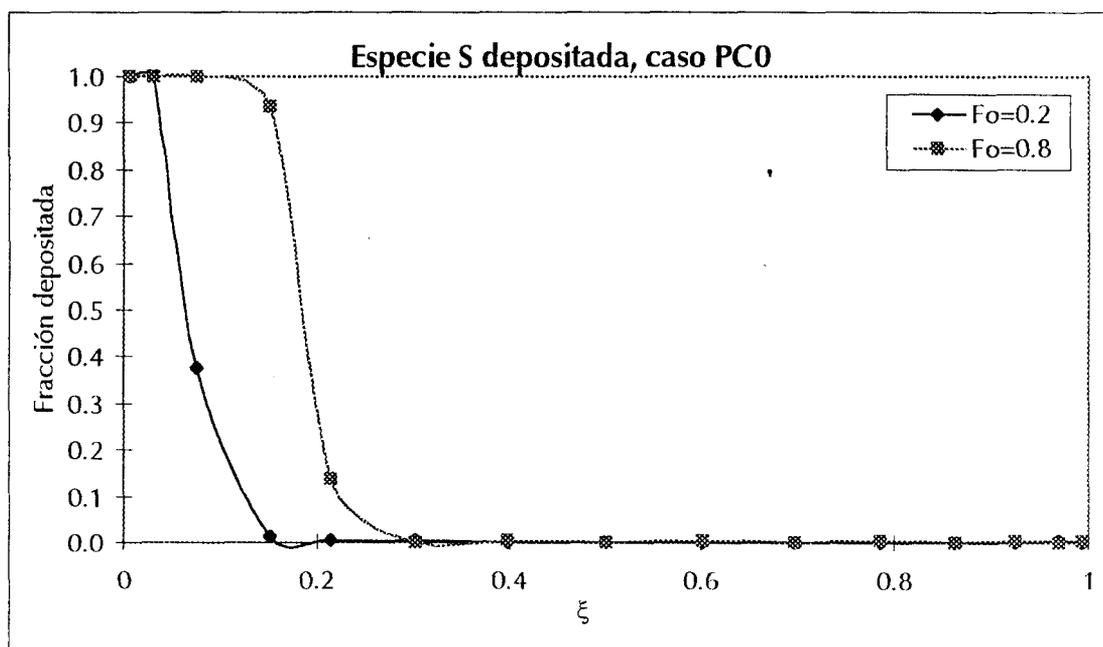


Figura 5.12.D. Depósito de S en la placa, caso PC0

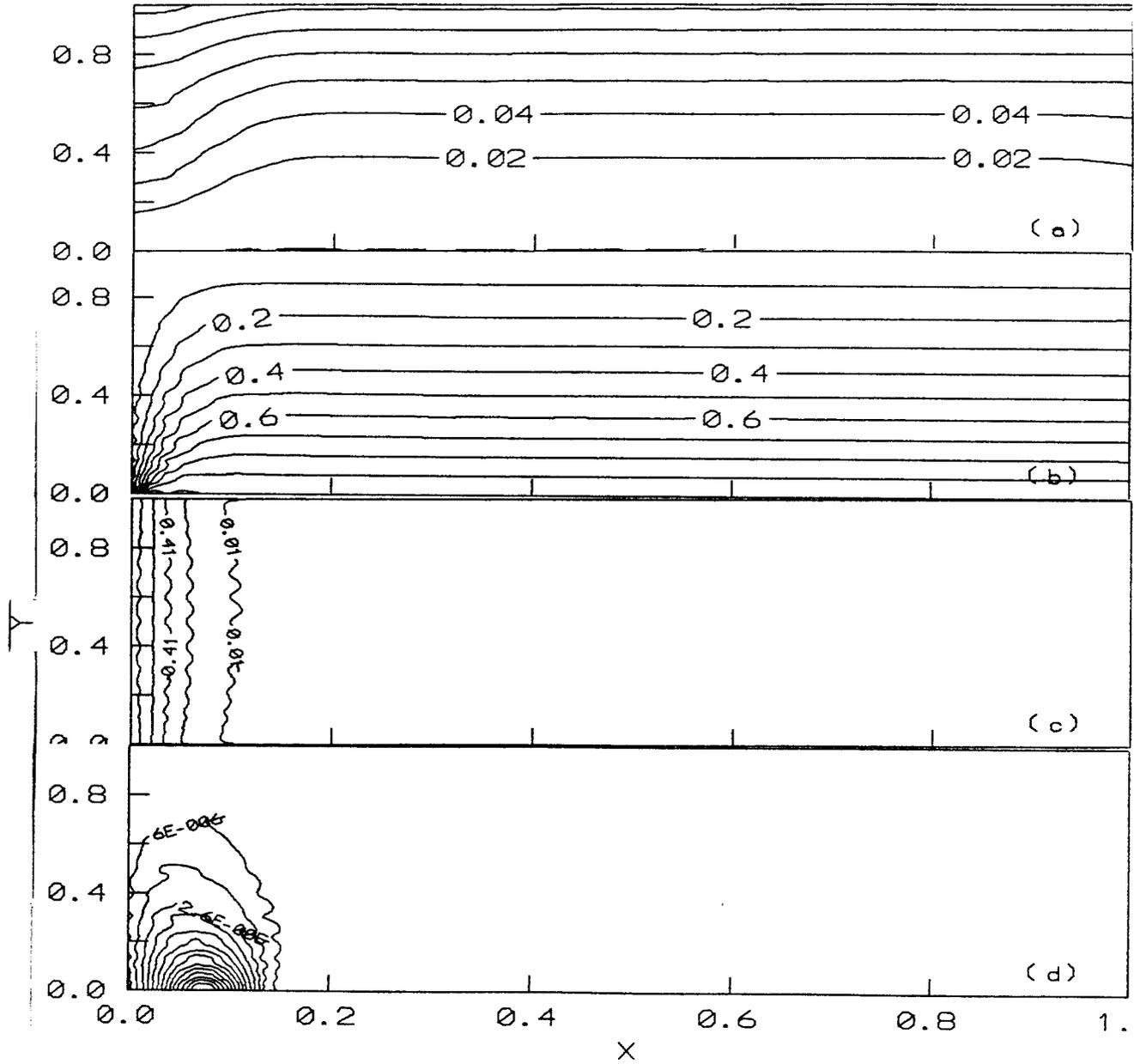


Figura 5.13.A. Caso PC1 a  $Fo=0.2$ . (a) Función corriente, (b) Temperatura, (c) Fracción de A en el gas, (d) Fracción de B en el gas

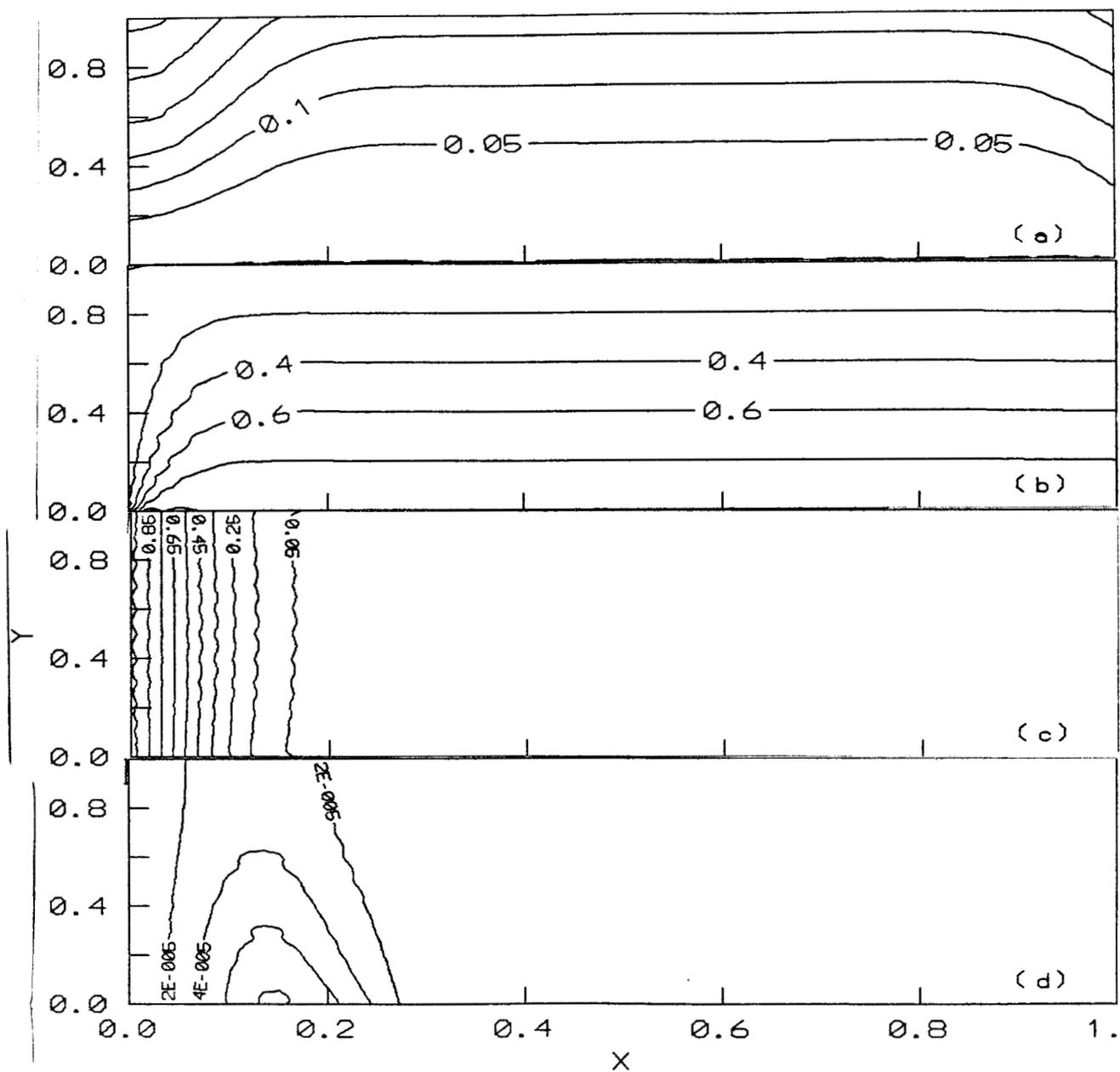


Figura 5.13.B. Caso PC1 a  $Fo=0.8$ . (a) Función corriente, (b) Temperatura, (c) Fracción de A en el gas, (d) fracción de B en el gas

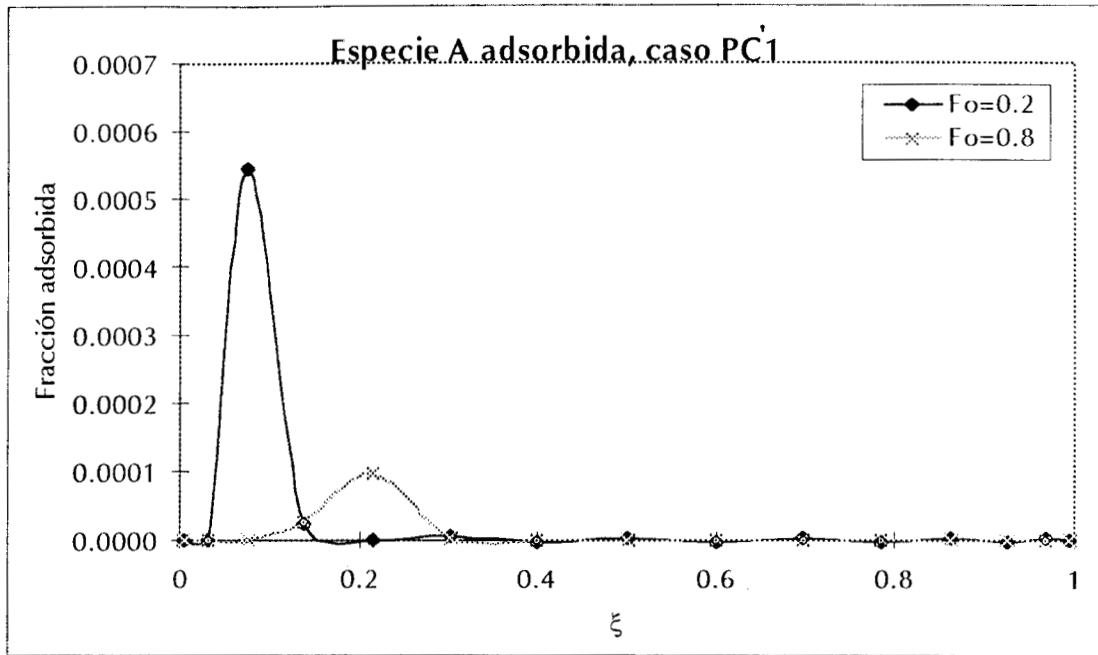


Figura 5.13.C. Adsorción de A en la placa, caso PC1

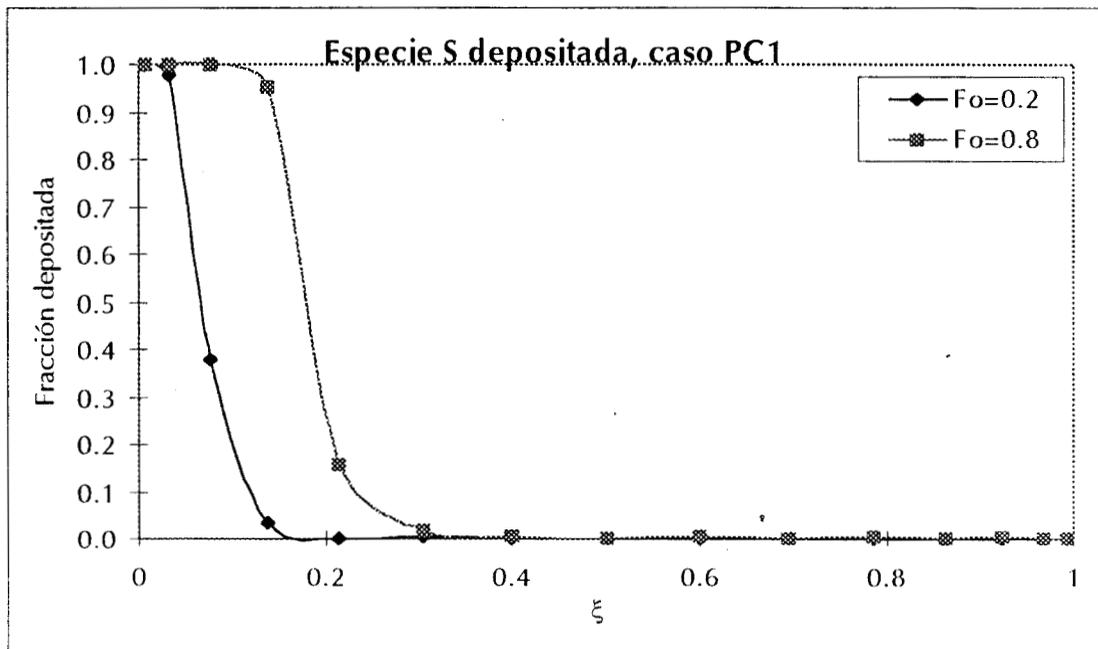


Figura 5.13.D. Depósito de S en la placa, caso PC1

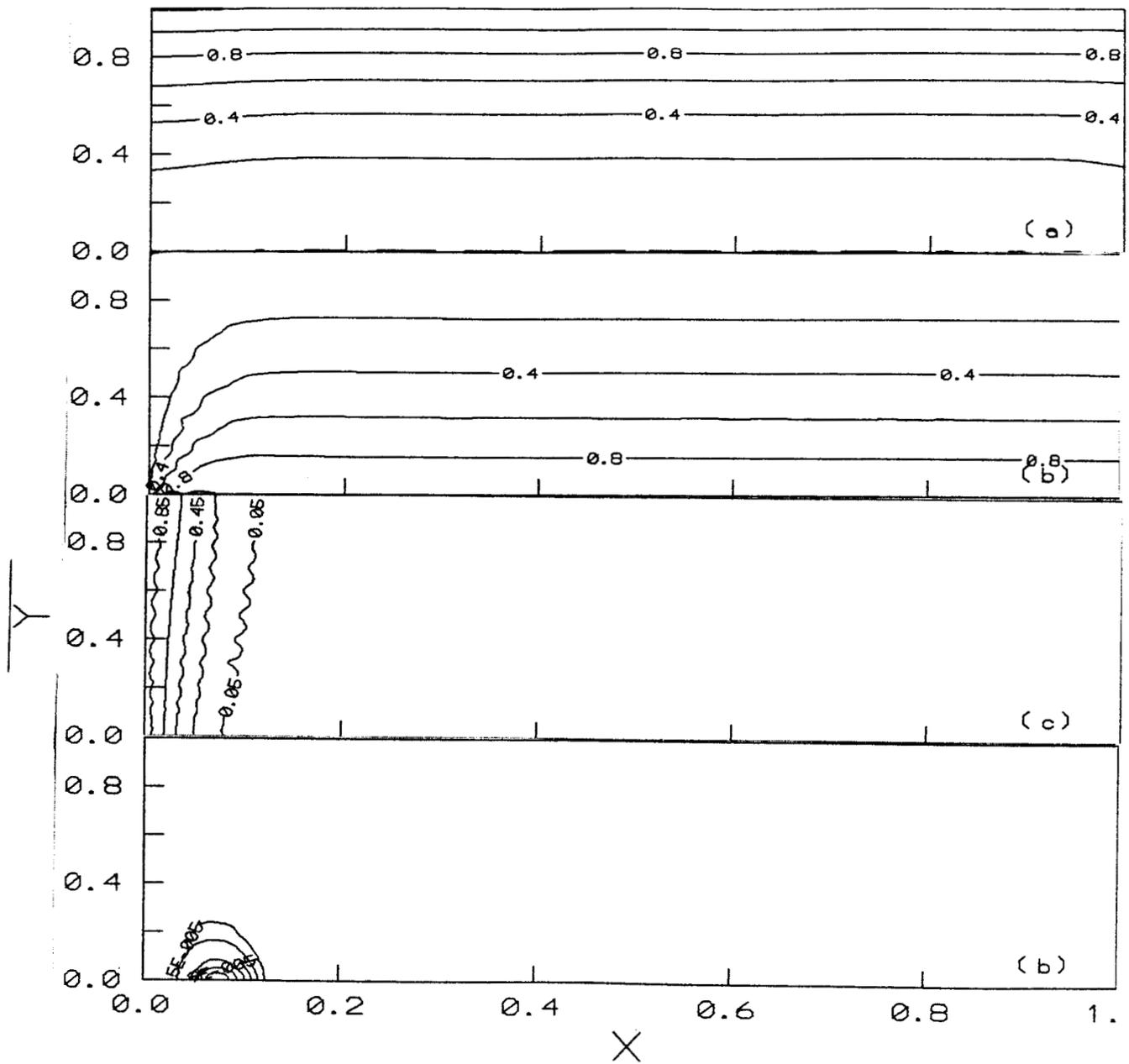


Figura 5.14.A. Caso PD1 a  $Fo=0.2$ . (a) Función corriente, (b) Temperatura, (c) Fracción de A en el gas, (d) Fracción de B en el gas

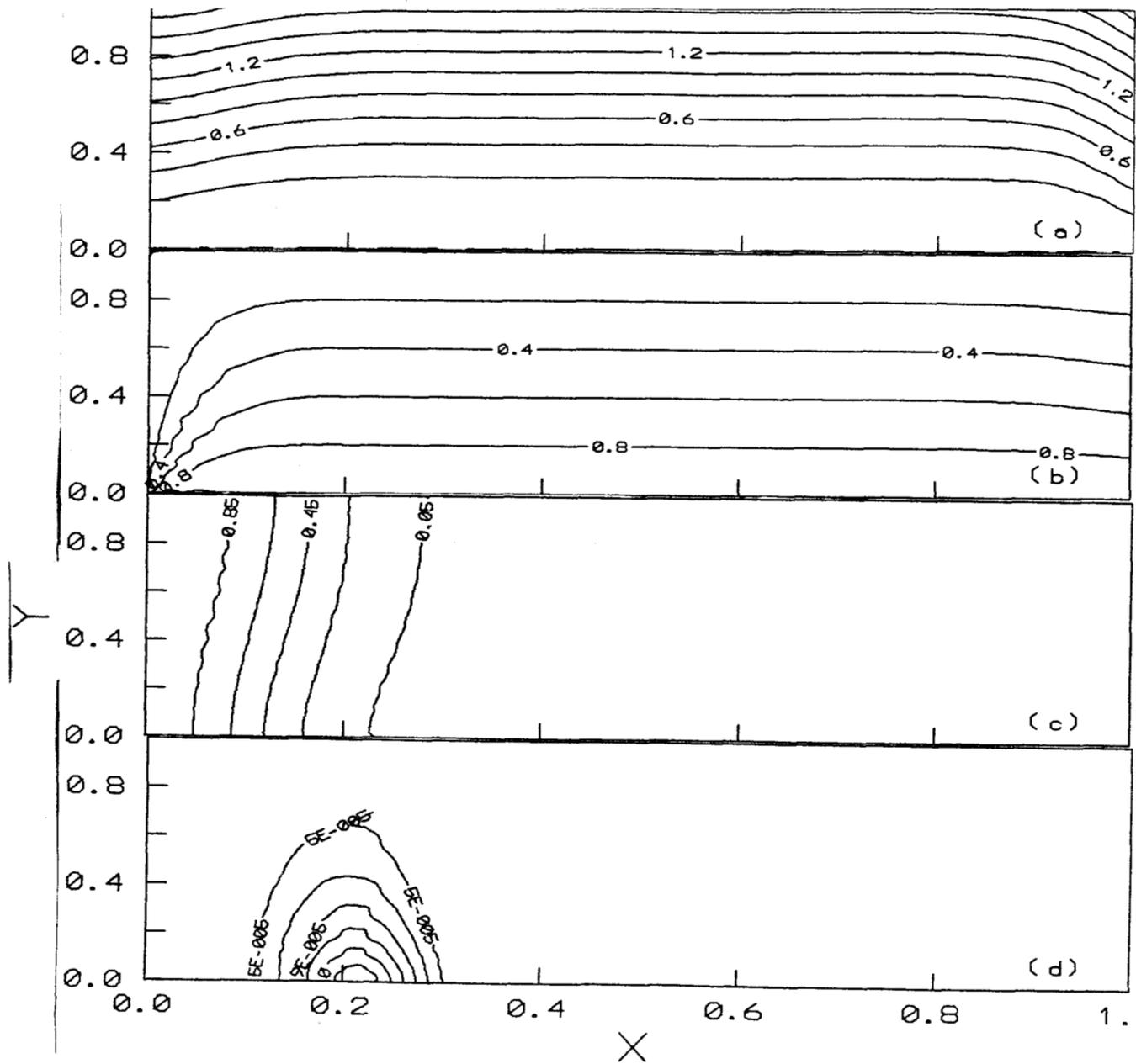


Figura 5.14.B. Caso PD1 a  $Fo=0.8$ . (a) Función corriente, (b) Temperatura, (c) Fracción de A en el gas, (d) Fracción de B en el gas

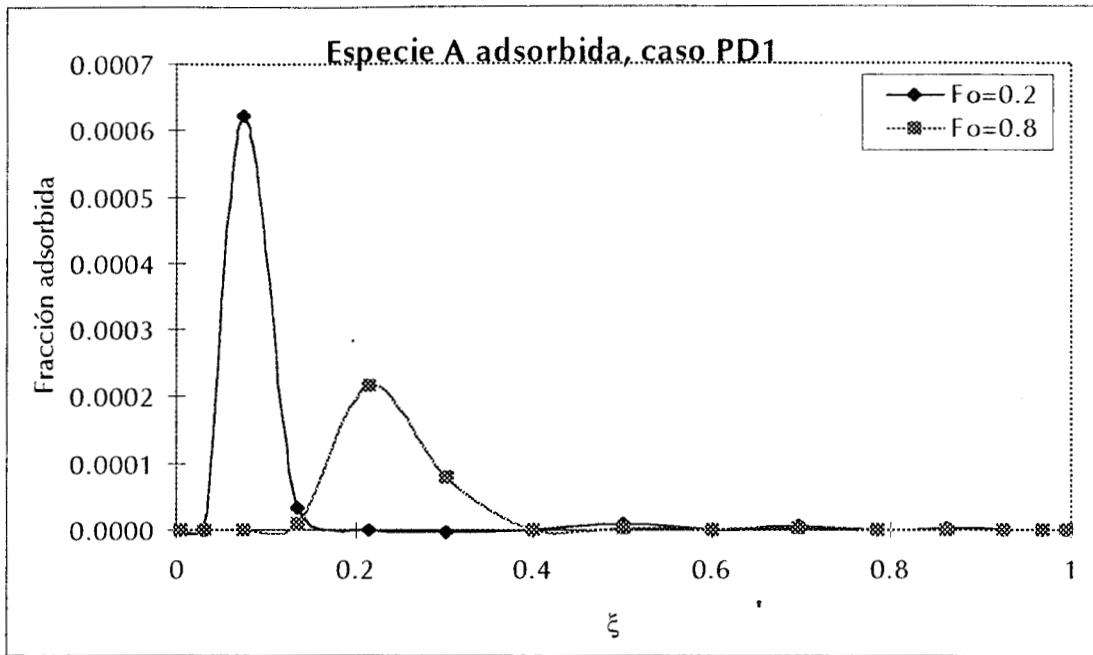


Figura 5.14.C. Adsorción de A en la placa, caso PD1

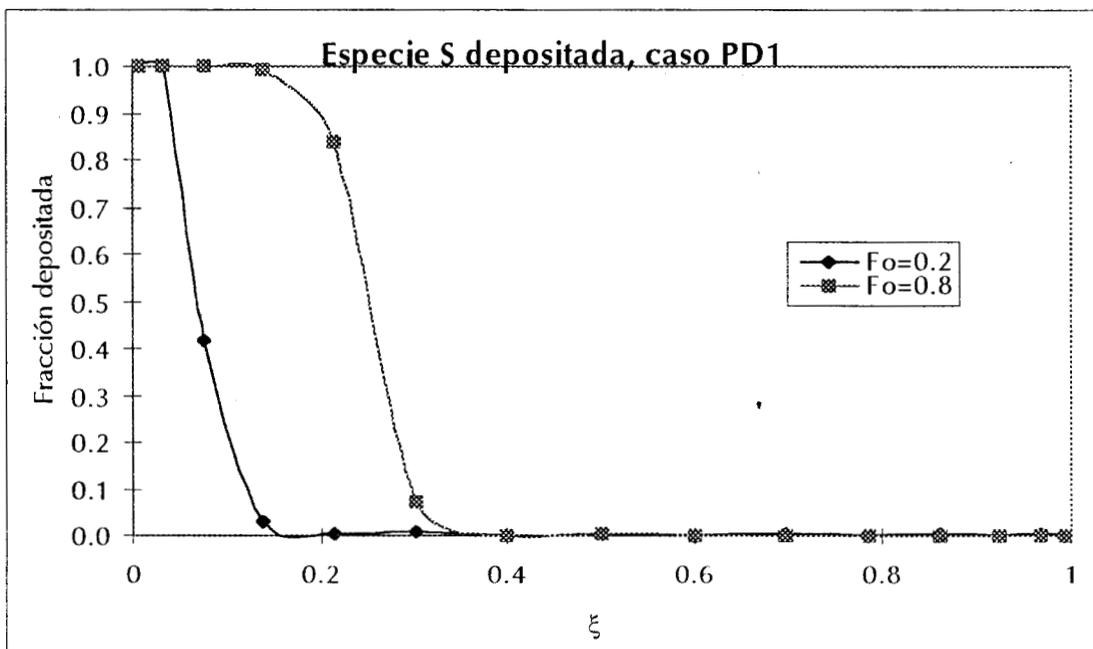


Figura 5.14.D. Depósito de S en la placa, caso PD1

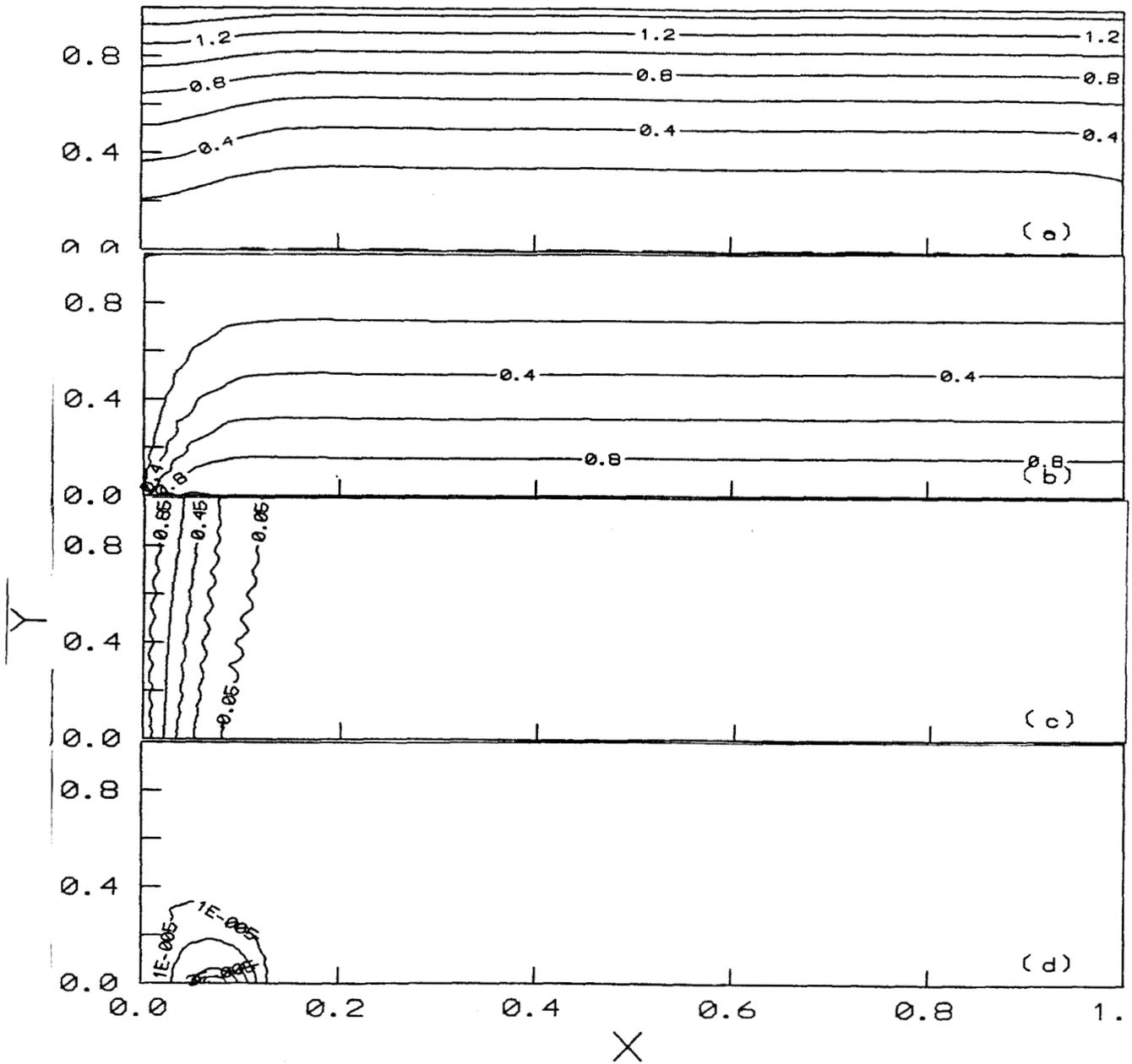


Figura 5.15.A. Caso PA1 a  $Fo=0.2$ . (a) Función corriente, (b) Temperatura, (c) fracción de A en el gas, (d) fracción de B en el gas

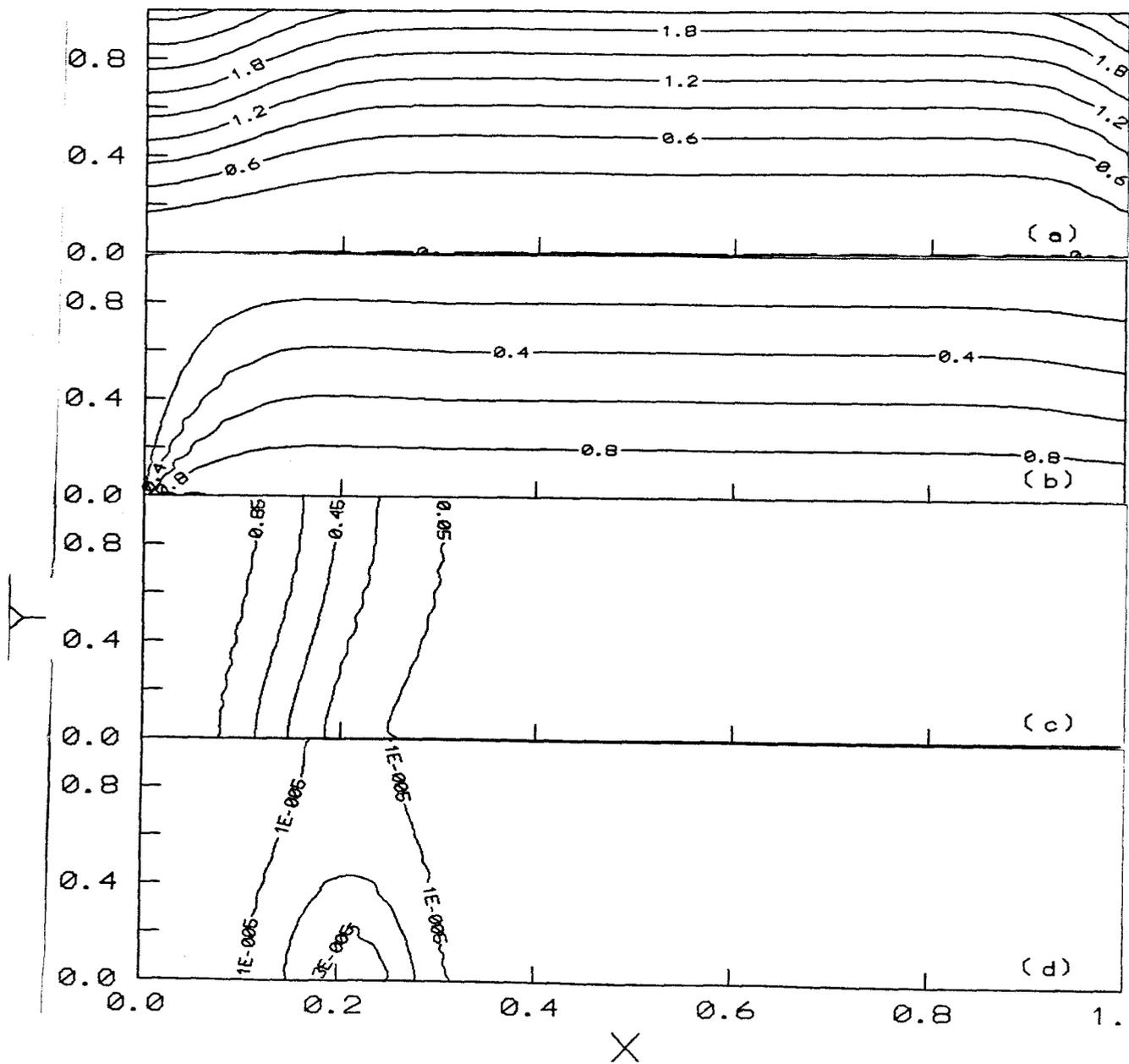


Figura 5.15.B. Caso PA1 a  $Fo=0.8$ . (a) Función corriente, (b) Temperatura, (c) fracción de A en el gas, (d) fracción de B en el gas

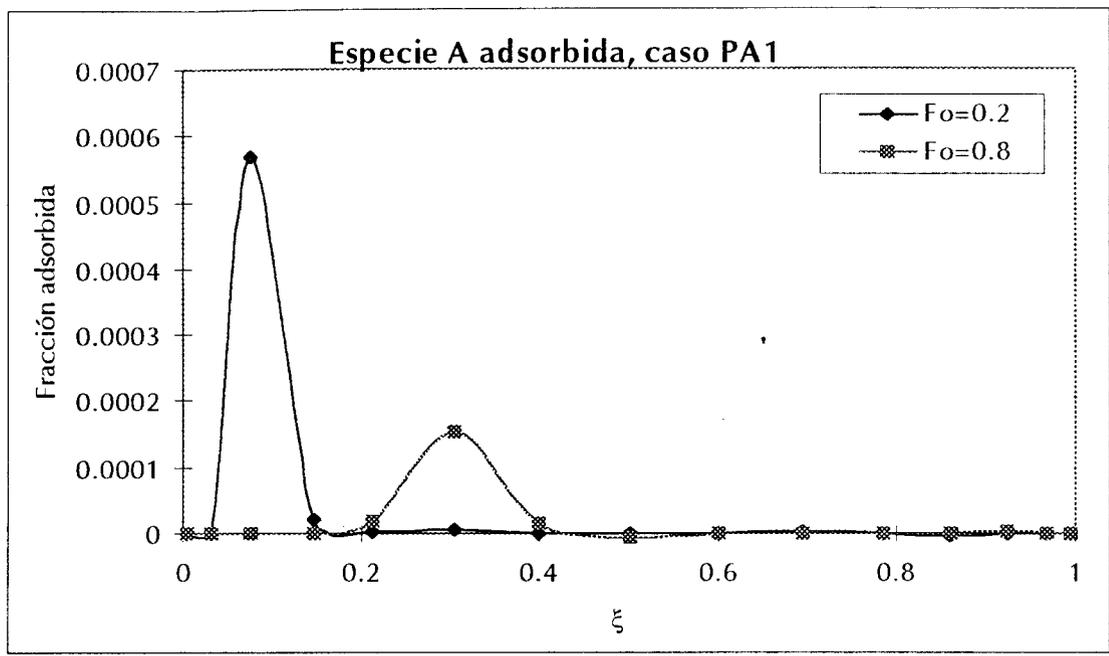


Figura 5.15.C. Adsorción de A en la placa, caso PA1

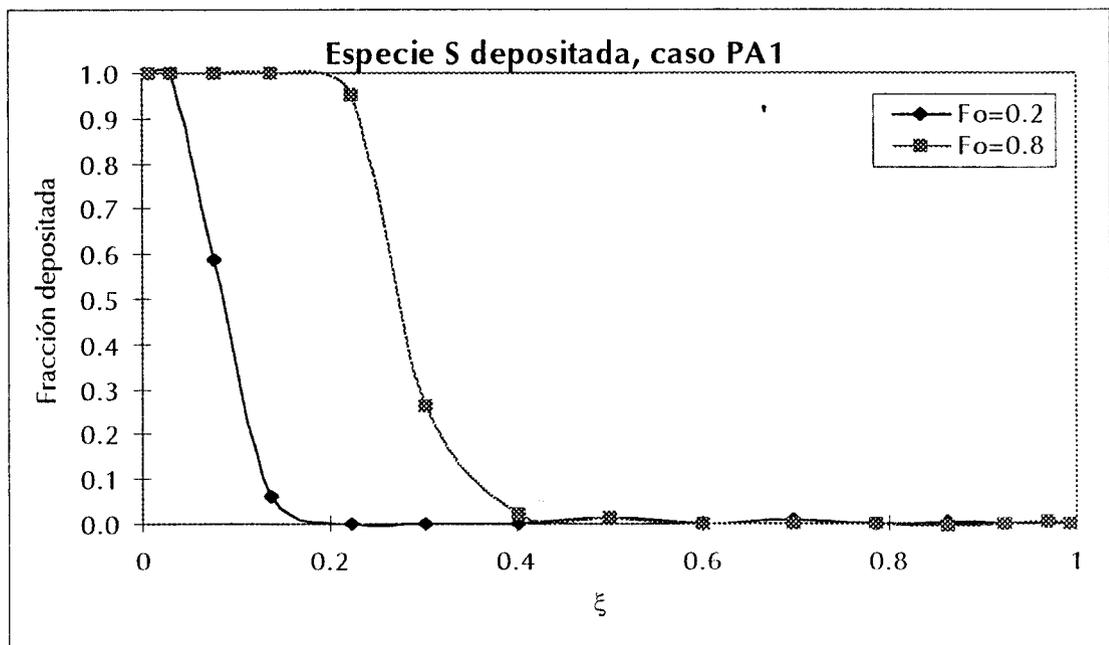


Figura 5.15.D. Depósito de S en la placa, caso PA1

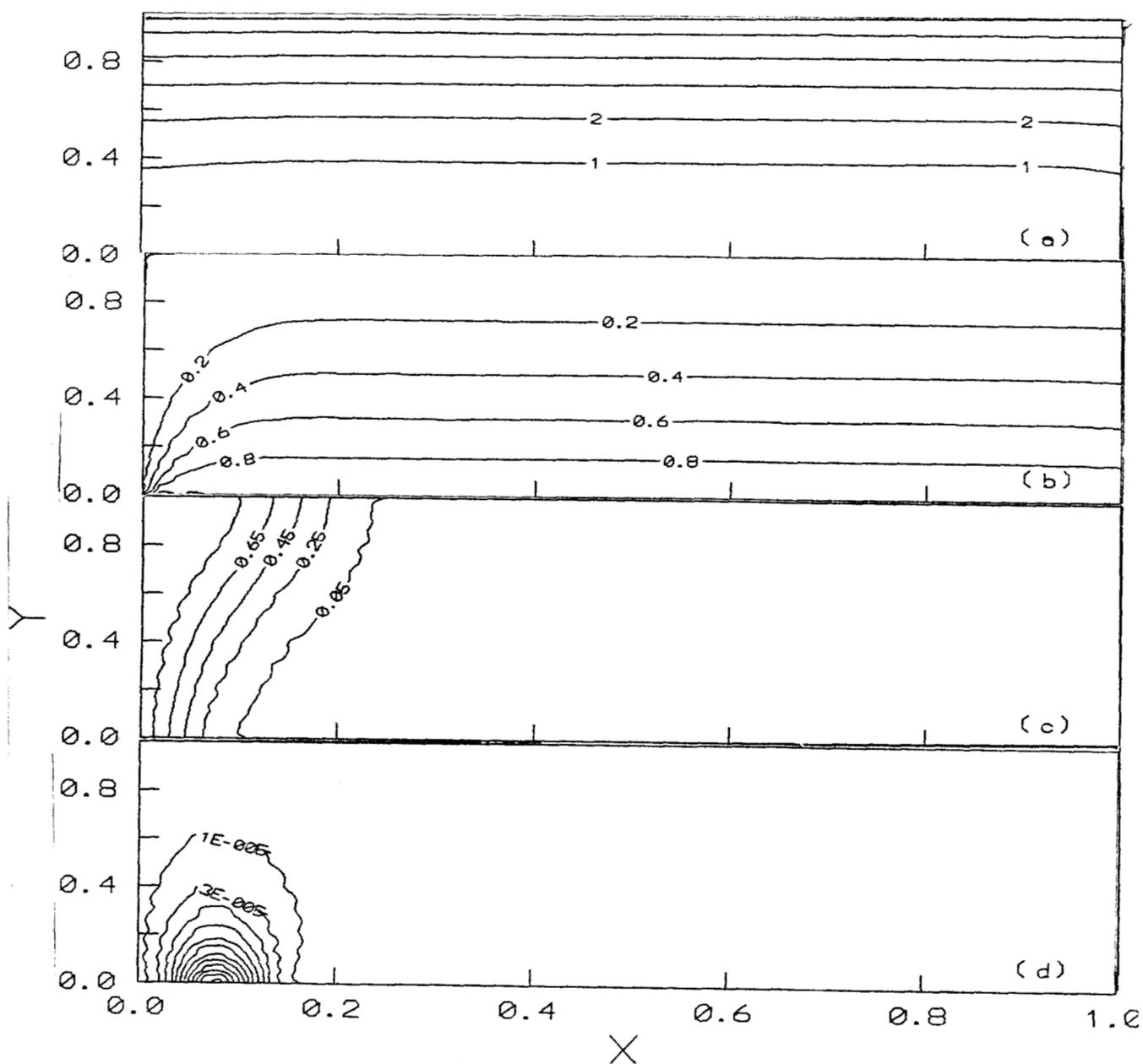


Figura 5.16.A. Caso Q a  $Fo=0.2$ . (a) Función corriente, (b) Temperatura, (c) Fracción de A en el gas, (d) Fracción de B en el gas

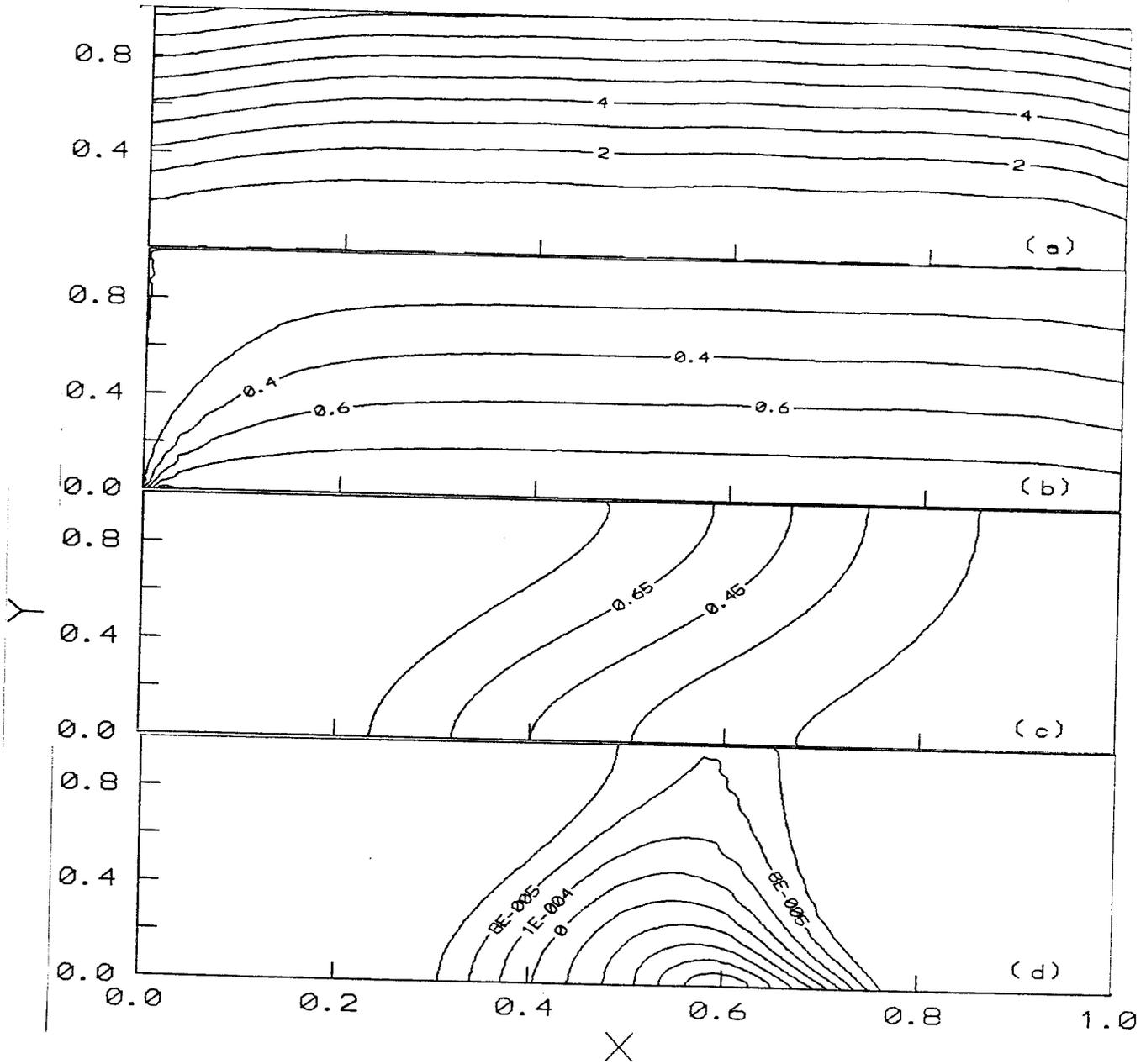


Figura 5.16.B. Caso Q a  $Fo=0.8$ . (a) Función corriente, (b) Temperatura, (c) Fracción de A en el gas, (d) Fracción de B en el gas

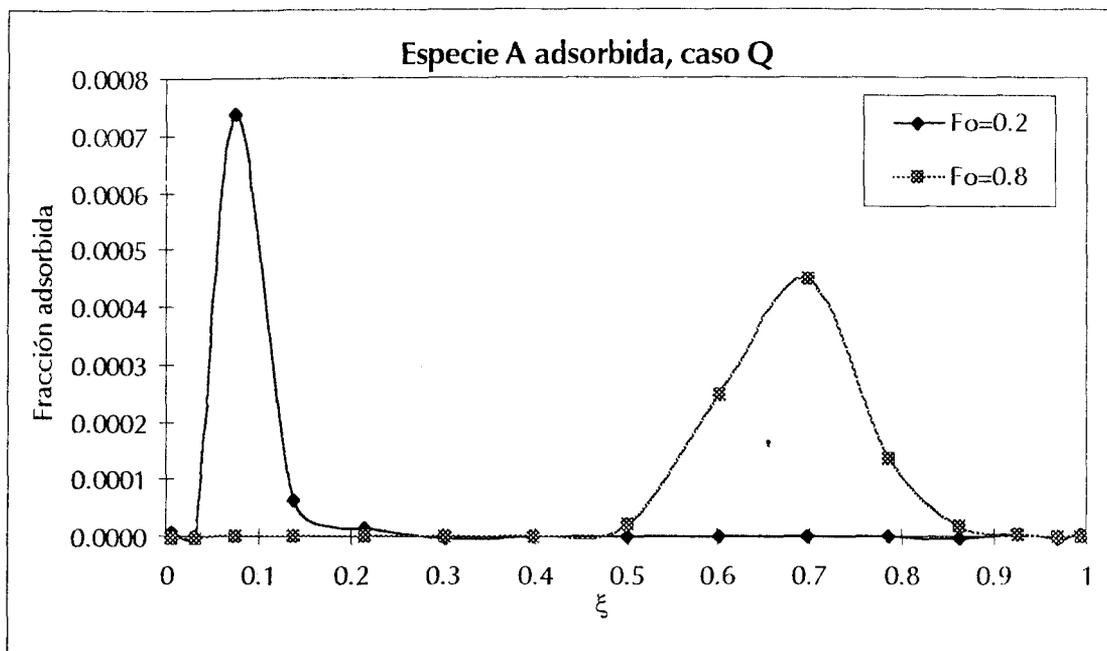


Figura 5.16.C. Adsorción de A en la placa, caso Q

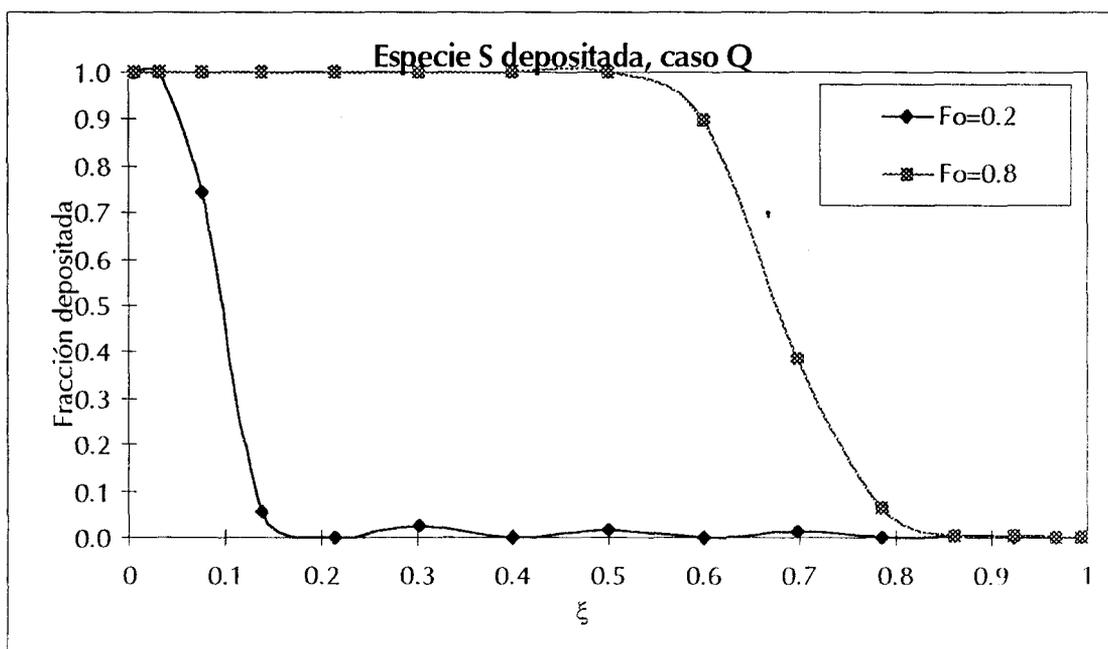


Figura 5.16.D. Depósito de S en la placa, caso Q

#### 5.4. RELACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS PARA EL REACTOR Y LA PLACA

Se dijo anteriormente que al plantear los casos de la placa se buscó que tuvieran parámetros semejantes a los casos para el reactor a fin de que pudieran ser comparados. De este modo surgieron los casos PC1 del C1, PD1 del D1 y el PA1 del A1.

Sin embargo no es fácil establecer una relación entre ambos sistemas pues las geometrías son diferentes y las condiciones de frontera también. Además, como se explicó en la sección 5.2, la comparación no es directa; pues en el reactor el filamento está en posición vertical y la placa está en posición horizontal.

Para hacer las simulaciones de la placa se tomaron las velocidades máximas para tres casos en el reactor.

Los casos D1 y A1 tienen mayor convección libre; D1 debido a las dimensiones del reactor y A1 por una diferencia de temperatura mayor, por lo tanto sus velocidades máximas son un orden de magnitud mayores a la correspondiente para el caso C1.

En el caso del reactor, la flotación origina convección libre. Pero en el caso de la placa, la convección libre se suma a la forzada.

Para estudiar la influencia de cada una de ellas se hará uso del criterio planteado por Acrivos [1958], el cual establece que si la relación  $Gr/Re^2 \ll 1$  la convección libre es despreciable y para  $Gr/Re^2 \gg 1$  la convección forzada no es importante. Al plantear los casos para la placa se hizo que el Re fuese igual al correspondiente a la velocidad máxima en el reactor. En la tabla 5.3 se encuentra cuanto vale  $Gr/Re^2$  para los siete casos.

Tabla 5.3. Relación de  $Gr/Re^2$  para el reactor y la placa

	C1	PC1	D1	PD1	A1	PA1	Q
$Gr/Re^2$	979.1	491.1	90.6	8.91	44.6	16.4	0.371

Se pueden observar a dos casos extremos para la placa, estos son PC1 y Q.

Estos dos casos sirven para inferir que pasaría si el reactor estuviera abierto y se hiciera pasar una corriente de velocidad constante.

Si esta velocidad fuera pequeña, como en el caso de PC1, la situación sería similar a la de C1, es decir, la convección forzada sería poco importante con respecto a la flotación y los patrones deberían ser muy parecidos a los de C1.

Por el contrario, si dicha velocidad fuera muy grande, tal como sucede en Q, la convección libre sería mucho menos importante que la forzada y por lo tanto se presentaría un comportamiento semejante al del gas sobre la placa en el caso Q. El depósito sería más uniforme en casos similares a Q, pues constantemente llegaría reactivo con fracción igual a uno al filamento.

## CAPITULO 6. CONCLUSIONES

Del análisis de resultados pudo estudiarse como influyen los fenómenos de transporte en el depósito de silicio en dos receptores de características diferentes, una placa horizontal plana y un filamento en un cilindro vertical.

Los resultados para el problema de el depósito en una placa plana sobre la cual se hace pasar una corriente gaseosa que contiene al reactivo muestran que la elección de las condiciones de frontera es determinante para el modelamiento. Las diferencias en las gráficas de función corriente para los casos estudiados, PI y PIIa, son claras. Las condiciones de frontera propuestas por Thomas y Szewczyk y Woods son buenas para el problema de transporte que se estudió, y el flujo se asemeja a los problemas de canal abierto; y si se disminuye la velocidad del gas fuera del sistema estudiado los resultados se parecen un poco más a capa límite. Debido a que el estudio del comportamiento de este sistema fue previo al correspondiente para el reactor cilíndrico este resultado es muy importante ya que condujo al uso de las condiciones de frontera de Woods para las condiciones de no deslizamiento en el reactor y como se mostró en el capítulo 5 los resultados obtenidos por este método son mejores.

Otra conclusión importante es que para los parámetros utilizados en los casos PII, PIII y Q el mecanismo impulsor más importante fue el de la convección tanto libre como forzada. Quedaría pendiente el estudio de casos en los cuales los parámetros de transporte orientaran a que la convección fuese completamente libre o forzada, esto se lograría haciendo uso de la relación propuesta por Acrivos [1958]; cuando  $Gr/Re^2$  tiende a infinito la convección forzada no es importante y si  $Gr/Re^2$  tiende a cero entonces la convección libre es despreciable, ya que este número relaciona los efectos de flotación con los efectos inerciales; todo esto con el fin de estudiar su influencia para la deposición.

Por otra parte si bien los resultados mostraron que el depósito es casi

---

uniforme en toda la placa conforme el tiempo transcurre, cabe recordar que el modelo no contempla la acumulación de capas de silicio, que es donde se apreciaría como se va afectando la uniformidad de la película, la cual es una de las especificaciones que se piden en este tipo de películas. Dado el planteamiento del problema los resultados muestran que la uniformidad mejora si se aumenta la velocidad con la que el gas pasa por encima de la placa.

Reconocemos que resolver un problema que involucrara un mecanismo detallado para el depósito con los fenómenos de transporte es excesivamente difícil, es por esto que los investigadores se ha orientado hacia uno u otro aspecto, pero consideramos que aquellos estudios en los que se detalla el mecanismo de depósito tendrán mejores resultados si consideran un capa de gas a una cierta velocidad constante o de distribución conocida.

En cuanto a los fenómenos de transporte consideramos que un estudio más detallado debería incluir otros fenómenos importantes tales como la radiación, el efecto Soret y la difusión superficial, principalmente.

Los resultados encontrados también para el depósito en el filamento fueron también muy interesantes. Después de haber examinado distintos casos en los que se variaron los parámetros que se consideraba tendrían efectos sobre el sistema se observó que la velocidad de formación de la capa de silicio y su uniformidad depende de los fenómenos de transporte que están ocurriendo en el gas. A diferencia del problema de la placa, las magnitudes de los valores para la función corriente son muy pequeños y el flujo se debe a la convección libre que se crea en el cilindro, sin embargo no es este el mecanismo más importante, ya que al ser las velocidades pequeñas la difusión y la conducción eran los principales mecanismos de transporte.

Si revisamos nuevamente la figura 5.3.8 y comparamos las curvas para C2 y A2 o D2 encontramos que esta convección influye de modo sobresaliente en el depósito ya que como se dijo anteriormente cuando la velocidad es más alta llega más reactivo a la zona de deposición.

Otro resultado importante es que el mecanismo de depósito si influye en el transporte de A y B en el gas pues recordando la comparación de C1 y C2, se encontró que en C2 la difusión era mayor por la diferencia de concentraciones y en C1 el transporte por convección era más importante.

Desde luego la conclusión más importante es que los fenómenos que ocurren en el gas si influyen en el depósito y tal como se vio en el problema de la placa esta influencia depende en gran parte de que tan rápidos sean unos con respecto a otros.

Entre las mejoras que se podrían hacer al problema de el depósito en el filamento sería incluir otros fenómenos importantes tales como el calentamiento de la pared por la radiación, el efecto Soret, y el regresar al esquema original del cilindro, es decir, agregar la entrada del gas a una cierta velocidad y la salida en el otro extremo.

Por lo tanto la principal contribución de este trabajo fue el realizar un modelo conjunto de los fenómenos de transporte y el mecanismo de depósito, demostrando la importancia de los primeros en la uniformidad de la placa. Se ha dicho que el problema de la deposición en un filamento ha sido poco estudiado no se encontró ningún trabajo que modelara ambos mecanismos; los trabajos en esta área suelen eliminar la importancia de alguno de estos mecanismos y en este trabajo utilizando una mecanismo muy sencillo para el depósito se ha encontrado que la etapa inicial de depósito puede ser decisiva en las características del receptor.

## REFERENCIAS

- Acrivos, A. 1958. Combined Laminar Free and forced convection, Heat transfer in external flows. *AICHE Journal*. **4**: 285- 289
- Bird, R.B., W. E. Stewart y E. N. Lightfoot. 1987. *Fenómenos de Transporte*. México: REPLA.
- Burden, R.L., J.D. Faires. 1985. *Análisis Numérico*. México: Iberoamérica.
- Chambré, P., A. Acrivos. 1956. On Chemical Surface Reactions in Laminar Boundary Layer Flows. *J. of Applied Physics*. **27**: 1322-1328
- Chambré, P., J., Young. 1958. On the diffusion of a chemically Reactive species in a Laminar Boundary Layer Flow. *The Physics of Fluids*. **4**: 48-54
- Coltrin, M.E., R.J. Kee, J.A. Miller. 1984. A Mathematical Model of the Coupled Fluid Mechanics and Chemical Kinetics in a Chemical Vapor Deposition Reactor. *J. Electrochem. Soc.* **131**: 1206-1213.
- Coltrin, M.E., R.J. Kee, J.A. Miller. 1986. A Mathematical Model of Silicon Chemical Vapor Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **133**: 425-434.
- Desatnik, N. 1991. Selective Epitaxial Growth. Tesis de Maestría. Universidad de Kansas
- Evans, G., R., Grief. 1987. A Numerical Model of the Flow and Heat Transfer in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor. *J. of Heat Transfer*. **109**: 928- 935
- Finlayson, B. A. 1972. *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles with Application in Fluid Mechanics, Heat and Mass Transfer*. N. Y.: Academic Press.

Fromment, G. F., K. B., Bischoff. 1990. *Chemical Reactor Analysis and Design*. Canada: Wiley.

Jasinski, T., M., Sheikholeslami, K., Fretz. 1988. Numerical Prediction of Deposition rate in a Vertical CVD Reactor. *A I C H E Symposium Series, Heat Transfer*. **84**: 79- 85

Jensen, K. F., E. O., Einset y D. I. Fotiadis. 1991. Flow Phenomena in Chemical Vapor Deposition on Thin Films. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **23**: 197-232.

Jensen, K.F. y D.B. Graves. 1983. Modeling and Analysis of Low Pressure CVD Reactors. *J. Electrochem. Soc.: SOLID-STATE AND TECHNOLOGY*. **130**:9. pp. 1950-1957

Jiménez Islas, H. 1994. Comunicación personal. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

Jiménez Islas, H. 1995. Comunicación personal. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

Jiménez Islas ,H. y López Isunza F. 1995. PAR-COL: Programa para resolver sistemas de Ecuaciones Diferenciales Parciales, parabólicas no lineales; por doble colocación ortogonal. Presentado XVI Encuentro Nacional AMIDIQ.

Juza, J. and J. Cermák. 1980. Model of epitaxial Chemical Vapor Deposition reactor for design and performance optimization. *Chem. Eng. Science*. **35**:429-436.

Kanury, A. M. 1988. A Generic Delineation of CVD Processes. *A I C H E Symposium Series, Heat Transfer*. **84**: 73-78.

Karki, K. C., P. S., Sathyamurthy, S. V., Patankar. 1993. Three- Dimensional Mixed Convection in a Horizontal Chemical Vapor Deposition Reactor. *J. of Heat*

*Transfer.* **115**: 803- 806

Kassem, M., S. A., Gokoglu, C. H. , Panzarella, L. C., Veitch. 1993. A Combined Heat- Transfer Analysis of a Single- Fiber CVD Reactor. *A I C H E Journal.* **39**: 1687- 1696

Kelly, C. M. 1988. The effects of Radiation on substrate temperature in CVD coating reactions. *A I C H E Symposium Series, Heat transfer.* **84**: 102- 107

Kreith, F. 1976. *Principles of Heat Transfer.* U.S.A.:Intex Educational

Lapidus, L. 1962. *Digital Computation for Chemical Engineers.* U.S.A.: McGraw-Hill

Lin, Y. T., M., Choi, R., Greif. 1981. A three- Dimensional Analysis of the flow and Heat Transfer for the modified Chemical Vapor Deposition Process including Buoyancy, Variable Properties, and Tube Rotation. *J. Heat Transfer.* **113**: 400-406.

López Isunza F. y Jiménez Islas, H.. 1994. ELI-COL: Programa para Resolver Sistemas de Ecuaciones Parciales Elípticas No Lineales, por Doble Colocación Ortogonal. *Avances en Ingeniería Química.* **1**:82-86.

López-Isunza, F., H. Islas-Jiménez, A. Ochoa-Tapia . 1994. Natural Convection in a Porous Media Enclosed in a vertical Cylinder: The Numerical solution by double orthogonal Collocation. Por publicarse.

Ping-Ho-Shih, Kuan Chen, Yaowu Liu. 1988. Finite Element Analysis of Circumferencial Flow and Temperature Characteristics in a Barrel Type CVD Reactor. *A I C H E Symposium Series, Heat transfer.* **84**: 96-101

Perry, R. H., D. W. Green y J. O. Maloney (ed). 1984. *Perry Chemical Engineer´s Handbook.* Sexta edición. USA: McGraw-Hill.

## Referencias.

---

- Roache, P. 1972. *Computational Fluid Dynamics*. E. U. Hermosa Publishers.
- Schechter, R. S., H. S. Isbin. 1958. Natural-Convection Heat Transfer in Regios of Maximum Fluid Density. *A I C H E Journal*. 4: 81-89.
- Schlichting, H. 1955. *Boundary- Layer Theory*. Nueva York . Capítulo 9
- Slattery, J.C.1972. *Momentum, Energy and Mass Trasfer in Continua*. Japan: McGraw-Hill.
- Smith, J. M. 1990. *Ingeniería de la Cinética Química*. México: CECSA.
- Smith-Van Ness. 1989. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Segunda Edición. México: McGraw-Hill.
- Thiart, J.J. and V. Hlavacek. 1995. Analysis of interface evolution and pattern formation during CVD. *AICHE Journal*. 41:1926-1942.
- Villadsen, J., M. L., Michelsen. 1978. *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Aproximations*. New Jersey: Prentice-Hall.

## APÉNDICE A. MÉTODOS DE SOLUCIÓN

Para resolver el sistema de ecuaciones resultantes se utilizará el método de colocación ortogonal.

La ecuación de continuidad es del tipo hiperbólico mientras que las de momento junto con la de energía y materia (por componente) para la fase gas tienen una parte parabólica y una parte hiperbólica y son no lineales. Los balances en la fase sólida dan origen a ecuaciones diferenciales ordinarias con respecto al tiempo. Evidentemente el problema es bidimensional y se utilizará doble colocación para resolver el sistema. La integración en el tiempo se realiza con el método de Runge-Kutta-Fehlberg.

### A.1. COLOCACIÓN ORTOGONAL

El método de colocación ortogonal es un caso especial del método de residuos ponderados (MRP). El MRP es un método para solucionar ecuaciones diferenciales. La solución desconocida es expandida en una serie de funciones de prueba, las cuales son especificadas, pero con constantes ajustables que son escogidas para dar la solución a las ecuaciones diferenciales. Si la función de prueba fuera la solución exacta de la diferencial al sustituirla, el residuo sería cero, lo que se hace es forzar a las constantes para que esto suceda.

El método de colocación ortogonal utiliza polinomios ortogonales como funciones de prueba para hacer que el residuo sea cero.

Considere la siguiente ecuación diferencial

$$L[y] = f(x) \quad (1)$$

$$b_i = g_i(x) \quad (2)$$

---

en donde  $L$  es un operador diferencial lineal y la  $b$  es la condición de frontera. Si la función prueba es

$$y(x) \approx y_N(x) = y_0(x) + \sum_{i=1}^N a_i y_i(x) \quad (3)$$

al sustituir la función de prueba en la diferencial se debe encontrar

$$f(x) - L[y_N(x)] = R[a, y(x)] \quad (4)$$

donde  $R$  es el residuo que debe ser cero en todo el dominio por lo que se integra

$$\int_{\Omega} W_k(x) \{f(x) - L[y_0(x) - \sum a_i y_i(x)]\} dx \equiv 0 \quad (5)$$

donde  $W_k$  son las funciones de ponderación. El método de colocación ortogonal utiliza polinomios ortogonales definidos por

$$\int_0^1 W(x) P_j(x) P_N(x) dx = 0 \quad j = 1, \dots, N-1 \quad (6)$$

donde

$$W(x) = x^\beta (1-x)^\alpha \quad (7)$$

al definir  $\alpha$  y  $\beta$  quedan definidos los polinomios, si encontramos las raíces la suposición anterior será válida sólo en dichas raíces. Ya que las incógnitas son los coeficientes se puede trabajar hasta llegar a las funciones que discretizan la ecuación diferencial

$$\frac{dy}{dx} = A \cdot y \quad (8)$$

$$\nabla^2 y = B \cdot y \quad (9)$$

donde A y B son matrices que están definidas según el número de puntos de colocación.

En el método de doble colocación ortogonal se usa una matriz para la diferencial de cada coordenada y se colocan puntos en ambas coordenadas, por lo que la solución sólo es válida en los nodos.

Para resolver ecuaciones como

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = 0 \quad (10)$$

con doble colocación ortogonal quedan discretizadas como

$$\sum_{k=1}^{N_x+2} B_{x_{ik}} T_{jk} + \sum_{k=1}^{N_y+2} B_{y_{jk}} T_{ik} = 0 \quad (11)$$

Para  $i = 2, 3, \dots, N_x + 1$ ;  $j = 2, 3, \dots, N_y + 1$

Los puntos de las aristas del cuerpo bidimensional, se estiman a partir de la media aritmética de los puntos adyacentes.

## A.2. MÉTODO DE RUNGE-KUTTA-FEHLBERG

### A.2.1. GENERALIDADES DEL MÉTODO DE RUNGE-KUTTA

Esta técnica puede usarse para controlar el error de un método de diferencia de una manera eficiente escogiendo apropiadamente los puntos de red.

Debido a que generalmente no se puede determinar el error global de un método de diferencia, se trabaja con el error de truncamiento local del método. La técnica consiste en usar el método de Runge-Kutta de cuarto orden con error de truncamiento local de orden cinco.

Los métodos de Runge-Kutta utilizan el error de truncamiento local de orden

grande de los métodos de Taylor (entre estos últimos se encuentra el método de Euler) y al mismo tiempo eliminan el cálculo y la evaluación de las derivadas sucesivas del segundo miembro de la ecuación del problema de valor inicial:

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y) \tag{12}$$

con  $a \leq t \leq b, \quad y(a) = \alpha$

El método de Runge-Kutta que más se utiliza es el de orden cuatro y en forma de diferencia está dado por:

$$\begin{aligned} w_0 &= \alpha, \\ k_1 &= hf(t_i, w_i) \\ k_2 &= hf\left(t_i + \frac{h}{2}, w_i + \frac{1}{2}k_1\right) \\ k_3 &= hf\left(t_i + \frac{h}{2}, w_i + \frac{1}{2}k_2\right) \\ k_4 &= hf(t_{i+1}, w_i + k_3) \end{aligned} \tag{13}$$

$$w_{i+1} = w_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

para cada  $i=0, 1, \dots, N-1$  y tiene un error de truncamiento de  $O(h^4)$ , siempre y cuando la solución  $y(t)$  tenga cinco derivadas continuas. Esto se puede ver si se recuerda que la solución puede escribirse en general como:

$$\begin{aligned} y(t_{i+1}) &= y(t_i) + hf(t_i, y(t_i)) + \frac{h^2}{2} f'(t_i, y(t_i)) + \dots + \frac{h^n}{(n+1)!} f^{(n-1)}(t_i, y(t_i)) + \\ &+ \frac{h^{n+1}}{(n+1)!} f^{(n)}(\xi_i, y(\xi_i)) \end{aligned} \tag{14}$$

que puede reescribirse como:

$$y(t_{i+1}) - y(t_i) - hf(t_i, y(t_i)) - \frac{h^2}{2} f'(t_i, y(t_i)) - \dots - \frac{h^n}{(n+1)!} f^{(n-1)}(t_i, y(t_i)) = \frac{h^{n+1}}{(n+1)!} f^{(n)}(\xi_i, y(\xi_i)) \quad (15)$$

por tanto el error de truncamiento local en el  $(i+1)$ ésimo paso es

$$\tau_{i+1} = \frac{y_{i+1} - y_i}{h} - f(t_i, y_i) - \frac{h}{2} f'(t_i, y_i) - \dots - \frac{h^{n-1}}{n!} f^{(n-1)}(t_i, y_i) = \frac{h^n}{(n+1)!} f^{(n)}(\xi_i, y(\xi_i)) \quad (16)$$

para cada  $i = 0, 1, \dots, N-1$ . Si  $y \in C^{n+1}[a, b]$ , esto implica que  $y^{(n+1)}(t) = f^{(n)}(t, y(t))$  está acotada en  $[a, b]$ , y que  $\tau_i = O(h^n)$  para cada  $i = 1, 2, \dots, N$ .

El principal esfuerzo computacional al aplicar los métodos de Runge- Kutta, es la evaluación de  $f$ . En los métodos de segundo orden el error de truncamiento local es  $O(h^2)$ , pero el implica dos evaluaciones funcionales por paso. El método de Runge- Kutta de orden cuatro requiere cuatro evaluaciones funcionales por paso , pero el error de truncamiento local es  $O(h^4)$ . La relación entre el número de evaluaciones por paso y el orden del error de truncamiento local es mostrado en la tabla A.1.

Tabla A.1

Evaluaciones por paso	2	3	4	5	6	7	$n \geq 8$
El mejor posible error de truncamiento local	$O(h^2)$	$O(h^3)$	$O(h^4)$	$O(h^4)$	$O(h^5)$	$O(h^6)$	$O(h^{n-2})$

### A.2.2. CONTROL DEL ERROR Y EL MÉTODO DE RUNGE-KUTTA-FEHLBERG

Como consecuencia de esto son preferibles los métodos de Runge-Kutta con orden menor que cinco con un tamaño de paso más pequeño, a los métodos de orden mayor usando un tamaño de paso más grande.

Un método de ecuación de diferencia

$$w_{i+1} = w_i + h_i \phi(t_i, h_i, w_i), \quad i = 0, 1, \dots, N-1$$

(17)

ideal para aproximar la solución  $y(t)$  al problema de valor inicial

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y)$$

(12)

con  $a \leq t \leq b,$   $y(a) = \alpha$

tendría la propiedad de que cuando se diera una tolerancia  $\epsilon:0$ , se usaran el número mínimo de puntos de red para asegurar que el error global  $|y(t_i) - w_i|$ , no exceda a  $\epsilon$  para ninguna  $i = 0, 1, \dots, N$ . El método de Runge-Kutta-Fehlberg controla el error de un método de diferencia de una manera eficiente escogiendo apropiadamente los puntos de la red.

Ya que generalmente no se puede determinar el error global de un método de diferencia, se trabaja con el error de truncamiento local.

Para ilustrar la técnica de estimación del error de truncamiento local se utilizará el método de Euler

$$w_0 = \alpha,$$

$$w_{i+1} = w_i + hf(t_i, w_i)$$

(18)

un método con error de truncamiento local de orden  $O(h)$  dado por

$$\tau_{i+1} = \frac{y(t_{i+1}) - y(t_i)}{h} - f(t_i, y(t_i))$$

El método de Euler modificado,

$$\tilde{w}_0 = \alpha,$$

$$\tilde{w}_{i+1} = \tilde{w}_i + \frac{h}{2} \left[ f(t_i, \tilde{w}_i) + f(t_i, \tilde{w}_i + hf(t_i, \tilde{w}_i)) \right]$$

tiene un error de truncamiento local  $\tilde{\tau}_{i+1}$  de orden  $O(h^2)$

Si  $w_i \approx y(t_i) \approx \tilde{w}_i$ , entonces

$$\begin{aligned} y(t_{i+1}) - w_{i+1} &= y(t_{i+1}) - w_i - hf(t_i, w_i) \\ &\approx y(t_{i+1}) - y(t_i) - hf(t_i, y(t_i)) \\ &= h\tau_{i+1} \end{aligned}$$

así que

$$\begin{aligned} \tau_{i+1} &\approx \frac{1}{h} [y(t_{i+1}) - w_{i+1}] \\ &= \frac{1}{h} [y(t_{i+1}) - \tilde{w}_{i+1}] + \frac{1}{h} [\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1}] \\ &\approx \tilde{\tau}_{i+1} + \frac{1}{h} [\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1}] \end{aligned}$$

pero  $\tau_{i+1}$  es  $O(h)$  mientras que  $\tilde{\tau}_{i+1} = O(h^2)$ , así que la porción más importante de  $\tau_{i+1}$  se debe atribuir a  $(\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1})/h$ . Así, la ecuación

$$\tau_{i+1} \approx \frac{1}{h} (\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1}) \tag{19}$$

se puede usar para aproximar el error de truncamiento local del método de Euler.

Esta estimación puede utilizarse para aproximar el tamaño de paso óptimo para controlar el error global. Supongamos que hay dos métodos de diferencia disponibles para aproximar la solución del problema de valor inicial (12) y que uno de estos métodos,

$$\begin{aligned} w_0 &= \alpha \\ w_{i+1} &= w_i + h\phi(t_i, h_i, w_i) \end{aligned} \tag{20}$$

tiene un error de truncamiento local  $\tau_{i+1}$  de orden  $O(h^2)$ , mientras que el otro método

$$\begin{aligned} \tilde{w}_0 &= \alpha \\ \tilde{w}_{i+1} &= \tilde{w}_i + h\tilde{\phi}(t_i, h_i, \tilde{w}_i) \end{aligned} \tag{21}$$

tiene un error de truncamiento local  $\tilde{\tau}_{i+1}$  de orden  $O(h^{n+1})$ .

Del mismo modo que se hizo con el método de Euler, se tiene que

$$\tau_{i+1} \approx \frac{1}{h} (\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1}) \quad (22)$$

Sin embargo,  $\tau_{i+1}$  es de orden  $O(h^n)$ ; así que existe una constante  $k$  tal que

$$\tau_{i+1} \approx kh^n.$$

Para estimar  $\tau_{i+1}$  usamos las relaciones (21) y (22):

$$kh^n \approx \frac{1}{h} (\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1}) \quad (23)$$

La idea del procedimiento es usar esta estimación para escoger un tamaño de paso adecuado. Para ello consideraremos el error de truncamiento si reemplazamos a  $h$  por  $qh$  donde  $q$  es positivo pero superiormente acotado y no cerca de cero. Denotaremos a este error de truncamiento como  $\tau_{i+1}(qh)$ . De (22) y (23)

$$\tau_{i+1}(qh) \approx k(qh)^n = q^n(kh^n) \approx \frac{q^n}{h} (\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1})$$

para acotar  $\tau_{i+1}(qh)$  con  $\varepsilon$ , escogemos  $q$  tal que

$$\frac{q^n}{h} |\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1}| \approx |\tau_{i+1}(qh)| \leq \varepsilon; \quad (24)$$

esto es tal que

$$q \leq \left( \frac{\varepsilon h}{|\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1}|} \right)^{\frac{1}{n}}$$

El método de Runge-Kutta-Fehlberg utiliza la desigualdad (24) y consiste en usar el método de Runge-Kutta con error de truncamiento local de orden cinco,

$$\tilde{w}_{i+1} = w_i + \frac{16}{135}k_1 + \frac{6656}{12825}k_3 + \frac{2856}{56430}k_4 - \frac{9}{50}k_5 + \frac{2}{55}k_6,$$

para estimar el error local en el método de Runge -Kutta de orden cuatro,

$$w_{i+1} = w_i + \frac{25}{216}k_1 + \frac{1408}{2565}k_3 + \frac{2197}{4104}k_4 - \frac{1}{5}k_5$$

donde

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(t_i, w_i) \\ k_2 &= hf\left(t_i + \frac{h}{4}, w_i + \frac{1}{4}k_1\right) \\ k_3 &= hf\left(t_i + \frac{3h}{8}, w_i + \frac{3}{32}k_1 + \frac{9}{32}k_2\right) \\ k_4 &= hf\left(t_i + \frac{12h}{13}, w_i + \frac{1932}{2197}k_1 - \frac{7200}{2197}k_2 + \frac{7296}{2197}k_3\right) \\ k_5 &= hf\left(t_i + h, w_i + \frac{439}{216}k_1 - 8k_2 + \frac{3680}{513}k_3 - \frac{845}{4104}k_4\right) \\ k_6 &= hf\left(t_i + \frac{h}{2}, w_i - \frac{8}{27}k_1 + 2k_2 - \frac{3544}{2565}k_3 + \frac{1859}{4104}k_4 - \frac{11}{40}k_5\right) \end{aligned} \quad (25)$$

La ventaja radica en que sólo se requieren seis evaluaciones por paso de  $f$  mientras que si se usaran los métodos de Runge-Kutta arbitrarios de orden cuatro y cinco usados conjuntamente requerirían cuatro evaluaciones para el método de cuarto orden y seis evaluaciones adicionales para el método de quinto orden.

En la práctica, el valor de  $q$  a usarse se escoge a modo de que valga la pena el incremento del costo. El valor de  $q$  determinado en el  $i$ -ésimo paso se usa con dos propósitos:

- 1) Para rechazar la elección inicial de  $h$  en el  $i$ -ésimo paso si esto es necesario y repetir los cálculos usando  $qh$ , y
- 2) Para predecir una elección inicial apropiada de  $h$  para el paso  $(i+1)$ .

Dado que si se repiten muchos pasos se eleva el costo numérico, se tiende a escoger  $q$  muy conservadoramente; para el método de Runge-Kutta-Fehlberg con  $n=4$ , la elección usual es

$$q = \left( \frac{\varepsilon h}{2|\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1}|} \right)^{1/4} = 0.84 \left( \frac{\varepsilon h}{|\tilde{w}_{i+1} - w_{i+1}|} \right)^{1/4} \quad (26)$$

Este criterio tiende a desbordar el tamaño del intervalo y por lo tanto produce errores.

### A.3. APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS NUMÉRICOS EN LA SOLUCIÓN DEL PROBLEMA

Con los métodos numéricos anteriores Jiménez y López [1994] desarrollaron un programa que resuelve sistemas de ecuaciones del problema con valor inicial y diferenciales parciales no lineales. El programa se denomina PAR-COL. Permite capturar, discretizar y solucionar los sistemas y sus condiciones de frontera e inicial. Mediante el uso de este software es como se solucionó el sistema de ecuaciones del modelo.

Para el uso del programa las ecuaciones del problema se debieron escribir de acuerdo con la notación que utiliza el programa y se capturaban en archivos que posteriormente utiliza el programa PAR-COL llamados PDE\*.DYM que además de contener el sistema de ecuaciones debe tener las condiciones de frontera con la notación utilizada en el programa PAR-COL. También debe de escribirse un archivo con las condiciones iniciales. Cabe recalcar que para el problema del filamento la variación en el tiempo únicamente se da en este y no en el gas; sin embargo dada la estructura numérica se escribía todo el sistema variante en el tiempo y se ejecutaba el programa hasta el tiempo adimensional fijado, generalmente entre 3 y 4, aunque las variaciones en el tiempo para el gas eran mínimas desde que el tiempo adimensional era aproximadamente 30% del fijado.

El caso C0 se corrió con  $0 \leq t \leq 3$ . Las entradas posteriores que pide el programa fueron las mismas en todos los casos:

tolerancia = 0.005

Número inicial de pasos = 1000000

factor máximo de multiplicación de etapa = 1.05

factor mínimo de multiplicación de etapa = 1

factor de aceleración = 2

Todos los casos para ambos problemas fueron corridos en una computadora Indigo 2 con velocidad de reloj de 75 Mhz (230 Mflops pico teórico) y 128 Mbytes de memoria RAM. El programa se compilaba con la opción:

`f77 -O3 -OPT:fold_arith_limit=2200 nombre.f`

En la tabla A.3.1 se presentan los tiempos de ejecución y número de etapas utilizados en cada caso.

Tabla A.2. Cuestiones relativas a la ejecución del programa PAR-COL para el problema del filamento.

CASO	Intervalo de integración	Número de etapa de integración	tiempo de ejecución (total)	tiempo de ejecución (usuario)
C0	[0,3]	594700	124.26h	42.55h
C1	[0,3]	593235	71.92h	-
C2	[0,3]	-	-	-
D1	[0,4]	-	237.31h	-
D2	[0,4]	1265602	173.13h	94.45h
A	[0,5]	988920	175.76h	73.85h
B	[0,5]	989166	155h 9'51.5''	73.86h
E	[0,3]	978221	264.38h	73.38h
F	[0,3]	549916	168.66h	41.33h

## APÉNDICE B. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS

Al realizar las simulaciones de ambas deposiciones (tanto en el filamento como en la placa), se procuró utilizar parámetros reales obtenidos tanto de correlaciones como de datos directos de la bibliografía; sin embargo algunos de ellos tuvieron que ser supuestos ya que no fue posible encontrar nada referente a los mismos en la literatura. En el presente apéndice podrán encontrarse las fuentes de todos los datos utilizados en las simulaciones.

### B. 1. PROPIEDADES FÍSICAS DEL GAS

Ya que para los dos problemas resueltos el gas y los reactivos son los mismos, esta sección es útil para ambos casos.

#### B.1.1. DENSIDAD DEL GAS

Debido a que el gas se encuentra a 1 atm y a altas temperaturas se considera que la mezcla gaseosa se comporta como gas ideal y por tanto su densidad queda expresada como :

$$\rho = \frac{P \cdot PM}{RT}$$

donde P es la presión del gas, PM es el peso molecular del gas, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

Para ambos problemas se consideró que la densidad de la mezcla tiene como contribución principal la densidad del gas portador; hidrógeno, esto se supone válido y para asegurarlo, las concentraciones iniciales y máximas de los reactivos A (para los cálculos de propiedades  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) y B (HCl) se calcularon considerando que

$$\rho = \frac{P_{mezcla}}{10}$$

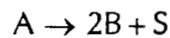
de este modo

$$C_A = \frac{P_A}{PM} = \frac{P_{mezcla}}{10 \cdot PM_{SiH_2Cl_2}}$$

y

$$C_B = 2C_A = \frac{P_{mezcla}}{5 \cdot PM_{HCl}}$$

donde se está considerando la relación estequiométrica de la reacción:



Como se dijo en los capítulos 4 y 5 las propiedades del gas se calcularon considerando una temperatura promedio entre el filamento o pared y la temperatura del reactor o del seno del gas.

### B.1.2. CAPACIDAD CALORÍFICA A PRESIÓN CONSTANTE

El  $C_p$  del gas se considera el mismo que para el  $H_2$  y se considera constante; fue calculado de acuerdo con [Smith-Van Ness, 1989] como:

$$\frac{C_p}{R} = 3.249 + 0.422 \times 10^{-3}T - 0.083 \times 10^{-5}T^2$$

donde la temperatura, T, está dada en Kelvin.

### B.1.3. VISCOSIDAD

Esta propiedad se considera constante en todo el problema y se calcula como la del gas portador, es decir, como la de Hidrógeno. Fue calculada utilizando la ecuación de Chapman-Enskog:

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{PM \cdot T}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$$

donde  $\sigma$  es el diámetro característico y  $\Omega$  es la función de desviación.

La viscosidad cinemática es calculada de acuerdo con la definición

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

[Bird, Stewart y Lightfoot, 1987]

#### B.1.4. DIFUSIVIDADES DE A Y B EN H<sub>2</sub>

Recordando que A representa a todos los compuestos derivados de la deposición de SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, que es el reactivo inicial que puede descomponerse en otros compuestos antes de formar Silicio depositado. Para calcular la difusividad de A en H<sub>2</sub> se calculó la difusividad de SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en H<sub>2</sub> y se supuso que sería la misma para el grupo A en H<sub>2</sub>.

Las difusividades se calcularon por medio de la siguiente correlación:

$$D_{iH} = \frac{10^{-3} T^{1.75} [(M_i + M_H) / M_i M_H]^{1/2}}{P [(\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_H)^{1/3}]^2}$$

donde la temperatura, T, está en Kelvin; M<sub>i</sub> y M<sub>H</sub> son los pesos moleculares de los compuesto A o B y del hidrógeno respectivamente; v's son los volúmenes de difusión atómica. Esta correlación es de Fuller-Giddings-Schetter y para un sistema binario es altamente precisa para compuestos no polares; se ha reportado que hay una diferencia dentro del 10% cuando las difusividades son calculadas usando esta correlación y se les compara con las obtenidas de otra tal como la de Fuller's, la cual es para gases polares.

#### B.2. CONSTANTES CINÉTICAS

El encontrar las constantes cinéticas o las energías de activación y los factores de frecuencia en la bibliografía no fue posible por lo que se tuvo que calcular estos valores de acuerdo con velocidades de reacción encontrados en la literatura.

Los valores usados en los casos base:

$$k_1\theta_T=0.0531 \text{ m/s}$$

$$k'_1\theta_T=0.0531 \text{ mol/m}^2\text{s}$$

$$k_2\theta_T=1.546 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2\text{s}$$

$$k_3\theta_T=0.0531 \text{ m/s}$$

$$k'_3\theta_T=0.0127 \text{ mol/m}^2\text{s}$$

En los casos en los que la deposición era más rápida el valor de  $k_2\theta_T$  fue elevado un orden.

Coltrin [1984] presenta entre otros resultados experimentales que la velocidad de deposición de silicio a 1323 K tiene un valor promedio de:

$$\frac{d\theta_s}{dt} = 0.5 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}} \cdot \frac{\rho_b}{PM_s}$$

si consideramos que  $\rho_b$  es la misma que para los gránulos de alúmina,  $\rho_b = 2.33 \text{ g/cm}^3$  y recordando que el peso molecular del silicio es  $PM_s = 28.09 \text{ g/mol}$ ; entonces:

$$\frac{d\theta_s}{dt} = 6.922 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$$

de acuerdo con el modelo

$$\frac{d\theta_s}{dt} = k_2\theta_T g_A \quad (1)$$

Si suponemos válida la aproximación de Arrhenius :

$$k_2 = A_{02} e^{(-E_A/RT)}$$

entonces (1) puede escribirse como

$$\frac{d\theta_s}{dt} = A_{02}\theta_T e^{(-E_A/RT)} g_A \quad (2)$$

si suponemos que  $g_A = 0.4$  y si recordamos que los valores de las energías de activación para los casos en los que la reacción domina son entre 20000 y 30000 cal/mol K; elegimos  $E_A = 30000$  cal/mol K; de este modo

$$A_{02}\theta_T = 62.69 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$$

y si tanto la energía de activación como el factor de frecuencia se consideran constantes a la temperatura en que se hicieron las simulaciones, 1423 K, entonces

$$k_2\theta_T = 1.546 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2\text{s}$$

Las demás constantes cinéticas fueron calculadas de la manera siguiente: se supuso que los valores numéricos de los siguientes factores de frecuencia eran iguales al de  $k_2$

$$A_{01}\theta_T = A_{01}\theta_T = A_{03}\theta_T = A_{02} = \theta_T 62.69$$

El valor de  $\theta_T$  fue calculado considerando que el silicio tiene un diámetro aproximado de 3.154 Å, es decir,  $3.154 \cdot 10^{-10}$  m.

Si consideramos que el átomo de silicio es esférico, entonces tendrá un área transversal máxima igual a  $\pi r^2$  y esto igual a  $7.81 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>.

Si la superficie donde se depositará el silicio es una placa no porosa con área igual a  $3.72 \cdot 10^{-3}$  m<sup>2</sup>, entonces el número máximo de átomos de silicio que pueden ocupar dicha área es de  $4.763 \cdot 10^{16}$ . Sabemos que en un mol existen 6.0223 átomos. Por lo tanto  $\theta_T$  es aproximadamente igual a  $7.91 \cdot 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>.

### B.3. PROPIEDADES Y NÚMEROS ADIMENSIONALES EN LAS SOLUCIONES.

En las tablas B.1 y B.2 pueden encontrarse los valores de los parámetros para las soluciones a los problemas del filamento y la placa, respectivamente.

Tabla B.1. Propiedades y números adimensionales para el problema del filamento

CASO	$T_0$ (K)	$\Delta T$ (K)	$T_{prom}$ (K)	$\mu$ (Kg/ms) $\cdot 10^{-5}$	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> ) $\cdot 10^{-2}$	$C_{AMAX}$ (mol/m <sup>3</sup> ) $\cdot 10^{-2}$	$C_{BMAX}$ (mol/m <sup>3</sup> ) $\cdot 10^{-2}$	$\nu$ (m <sup>2</sup> /s) $\cdot 10^{-3}$	$\beta$ (K <sup>-1</sup> ) $\cdot 10^{-4}$	$R_T$ (m)	$L$ (m)
C <sub>1</sub>	1023	400	1223	2.248	2.009	2.009	4.018	1.119	8.177	0.035	0.088
C <sub>2</sub>	1023	400	1223	2.248	2.009	2.009	4.018	1.119	8.177	0.035	0.088
D <sub>1</sub>	1023	400	1223	2.248	2.009	2.009	4.018	1.119	8.177	0.060	0.150
D <sub>2</sub>	1023	400	1223	2.248	2.009	2.009	4.018	1.119	8.177	0.060	0.150
A <sub>1</sub>	573	850	998	1.968	2.488	2.488	4.976	0.791	10.020	0.035	0.088
A <sub>2</sub>	573	850	998	1.968	2.488	2.488	4.976	0.791	10.020	0.035	0.088
B	773	650	1098	2.096	2.261	2.261	4.522	0.927	9.107	0.035	0.088
E	1023	400	1223	2.248	2.009	2.009	4.018	1.119	8.177	0.035	0.035
F	1023	400	1223	2.248	2.009	2.009	4.018	1.119	8.177	0.035	0.140

CASO	$L/R_T$	$C_p$ (J/KgK)	$k$ (J/msK)	$D_{AH}$ (m <sup>2</sup> /s) $\cdot 10^{-4}$	$D_{BH}$ (m <sup>2</sup> /s) $\cdot 10^{-4}$	$k_2\theta_T$ (mol/m <sup>2</sup> s) $\cdot 10^{-3}$	Gr	Pr	$Sc_A$	$Sc_B$	$\gamma$
C <sub>1</sub>	2.5	15520	0.451	5.307	8.287	1.546	106.6	0.774	2.109	1.350	1.029
C <sub>2</sub>	2.5	15520	0.451	5.307	8.287	15.460	106.6	0.774	2.109	1.350	1.029
D <sub>1</sub>	2.5	15520	0.451	5.307	8.287	1.546	544.0	0.774	2.109	1.350	1.017
D <sub>2</sub>	2.5	15520	0.451	5.307	8.287	15.460	544.0	0.774	2.109	1.350	1.017
A <sub>1</sub>	2.5	15136	0.399	3.718	5.806	1.546	731.7	0.746	1.854	1.187	1.029
A <sub>2</sub>	2.5	15136	0.399	3.718	5.806	15.460	731.7	0.746	1.854	1.187	1.029
B	2.5	15310	0.429	4.394	6.862	1.546	281.3	0.745	2.109	1.351	1.029
E	1.0	15520	0.451	5.307	8.287	1.546	106.6	0.745	2.109	1.351	1.029
F	4.0	15520	0.451	5.307	8.287	1.546	106.6	0.745	2.109	1.351	1.029

CASO	$\Gamma$	$\lambda$	$Da_{aA}$	$Da_{dA}$	$Da_{aB}$	$Da_{dB}$	$Da_{pB}$	$C_1$ *10 <sup>-2</sup>	$C_2$	$C_3$	$C_4$
C <sub>1</sub>	0.029	0.380	3.402	169.3	2.179	12.968	1.579	8.400	4.181	0.122	0.168
C <sub>2</sub>	0.029	0.380	3.402	169.3	2.179	12.968	15.789	8.400	4.181	1.217	0.168
D <sub>1</sub>	0.017	0.393	5.903	293.84	3.781	22.034	2.740	8.400	4.181	0.122	0.168
D <sub>2</sub>	0.017	0.393	5.903	293.84	3.781	22.034	27.394	8.400	4.181	1.122	0.168
A <sub>1</sub>	0.029	0.380	4.855	195.17	3.110	14.946	1.819	10.400	4.181	0.122	0.208
A <sub>2</sub>	0.029	0.380	4.855	195.17	3.110	14.946	18.194	10.400	4.181	1.217	0.208
B	0.029	0.380	4.109	181.72	2.631	13.916	1.694	9.453	4.181	0.122	0.189
E	0.029	0.971	4.109	181.72	2.631	13.916	1.694	9.453	4.181	0.122	0.189
F	0.029	0.243	4.109	181.72	2.631	13.916	1.694	9.453	4.181	0.122	0.189

El caso C0 no se presenta en las tablas, ya que tiene las mismas propiedades y parámetros que el caso C1. La diferencia entre ambos casos son las condiciones de frontera para la vorticidad y la función corriente.

Para todos los casos:

$$T_s = 1423 \text{ K}$$

$$R_A = 0.001 \text{ m}$$

$$k_1 \theta_T = 0.0531 \text{ m/s}$$

$$k'_1 \theta_T = 0.0531 \text{ mol/m}^2 \text{ s}$$

$$k_3 \theta_T = 0.0531 \text{ m/s}$$

$$k'_3 \theta_T = 0.0127 \text{ mol/m}^2 \text{ s}$$

$$\theta_T = 7.91 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2$$

Tabla B.2. Propiedades y números adimensionales para el problema de la placa

CASO	$T_0$ (K)	$\Delta T$ (K)	$T_{prom}$ (K)	$\mu$ (Kg/ms) $\cdot 10^{-5}$	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> ) $\cdot 10^{-2}$	$C_{AMAX}$ (mol/m <sup>3</sup> ) $\cdot 10^{-2}$	$C_{BMAX}$ (mol/m <sup>3</sup> ) $\cdot 10^{-2}$	$\nu$ (m <sup>2</sup> /s) $\cdot 10^{-3}$	$\beta$ (K <sup>-1</sup> ) $\cdot 10^{-4}$	$\alpha$ (m <sup>2</sup> /s) $\cdot 10^{-3}$
PC <sub>1</sub>	1023	400	1223	2.248	2.009	2.009	4.018	1.119	8.177	1.446
PD <sub>1</sub>	1023	400	1223	2.248	2.009	2.009	4.018	1.119	8.177	1.446
PA <sub>1</sub>	573	850	998	1.968	2.488	2.488	4.976	0.791	10.020	1.059

CASO	$U_0$ (m/s)	$U_{0ADIM}$	$C_p$ (J/KgK)	$k$ (J/msk)	$D_{AH}$ (m <sup>2</sup> /s) $\cdot 10^{-4}$	$D_{BH}$ (m <sup>2</sup> /s) $\cdot 10^{-4}$	Gr	Ra	Le <sub>A</sub>	Le <sub>B</sub>
PC <sub>1</sub>	0.012	0.255	15520	0.451	5.307	8.287	53.5	41.4	2.725	1.745
PD <sub>1</sub>	0.118	2.450	15520	0.451	5.307	8.287	53.5	41.4	2.725	1.745
PA <sub>1</sub>	0.107	3.030	15135	0.399	3.718	5.806	269.1	201.0	2.848	1.824

CASO	Re	$Da_{aA}$	$Da_{dA}$	$Da_{aB}$	$Da_{dB}$	$Da_{pB}$	$\eta_1$ $\cdot 10^3$	$\eta_2$ $\cdot 10^5$	$\eta_3$ $\cdot 10^4$	$\eta_4$ $\cdot 10^4$	$\eta_5$ $\cdot 10^4$
PC <sub>1</sub>	0.33	3.002	149.412	1.922	11.442	1.393	8.394	-4.178	1.217	1.679	9.993
PD <sub>1</sub>	3.16	3.002	149.412	1.922	11.442	1.393	8.394	4.178	1.217	1.679	9.993
PA <sub>1</sub>	4.05	4.285	172.209	2.744	13.188	1.605	14.194	5.705	1.661	2.838	1.364

Los valores de las constantes cinéticas son las mismas que para el caso C1

El caso PC0 tiene los mismos parámetros que PC1, se diferencian en las condiciones de frontera para la vorticidad y la función corriente.

El caso Q no se presenta en la tabla ya que, tiene los mismos parámetros que el caso PC1, excepto que  $U_{0ADIM} = 12.0$ . Este valor fue así seleccionado.

$$\theta_1 = 7.91 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2$$