



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ  
ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Προσομοίωση πλάσματος τύπου τζετ σε αντιδραστήρα  
χωρητικής σύζευξης**

**Δημήτριος Α. Πολιτάκης**

**Επιβλέπων :**

**Γεώργιος Κόκκορης, Συνεργαζόμενος Ερευνητής,  
ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΙΟΥΛΙΟΣ 2017**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Προσομοίωση πλάσματος τύπου τζετ σε αντιδραστήρα χωρητικής σύζευξης

**Δημήτριος Α. Πολιτάκης**

**A.M.: MM249**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ :** **Γεώργιος Κόκκορης**, Συνεργαζόμενος Ερευνητής,  
ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:** **Αγγελική Τσερέπη**, Διευθύντρια Ερευνών,  
ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»  
**Ευάγγελος Γογγολίδης**, Διευθυντής Ερευνών,  
ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»  
**Γεώργιος Κόκκορης**, Συνεργαζόμενος Ερευνητής,  
ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Ιούλιος 2017

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι αντιδραστήρες πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης (και χαμηλής θερμοκρασίας) χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια σε πληθώρα εφαρμογών βιοϊατρικής, επεξεργασίας υλικών και απόθεσης λεπτών υμενίων. Μία ειδική κατηγορία αντιδραστήρων ατμοσφαιρικής πίεσης είναι οι αντιδραστήρες πλάσματος τύπου τζετ.

Με στόχο τον υπολογισμό των πυκνοτήτων των δραστικών συστατικών που παράγονται σε πλάσμα τύπου τζετ και το σχεδιασμό αντιδραστήρων, στην παρούσα εργασία αναπτύσσεται λεπτομερές μαθηματικό πρότυπο (μοντέλο) και γίνεται προσομοίωση πλάσματος τύπου τζετ σε αντιδραστήρα χωρητικής σύζευξης (ΧΣ) ραδιοσυχνότητων. Το ηλεκτρικό πεδίο στον αντιδραστήρα ΧΣ είναι κάθετο στη ροή του αερίου, είναι κάθετο στην κατεύθυνση του τζετ.

Το λεπτομερές μοντέλο αποτελείται από δύο μοντέλα, το μοντέλο πλάσματος και το μοντέλο ουδετέρων συστατικών. Τα δύο μοντέλα επιλύονται αποσυζευγμένα για τη μείωση του υπολογιστικού κόστους. Αυτή η αποσύζευξη προϋποθέτει ότι ηλεκτρόνια και τα ιόντα δεν εξέρχονται από την περιοχή γέννησης του πλάσματος (το πεδίο είναι κάθετο στη ροή και μπορεί να κρατήσει ηλεκτρόνια και ιόντα στην περιοχή χωρητικής σύζευξης). Το μοντέλο πλάσματος αποτελείται από τις εξισώσεις διατήρησης των ηλεκτρονίων, της μάζας των βαριών συστατικών (ιόντων και ουδετέρων συστατικών) και της ενέργειας των ηλεκτρονίων, καθώς και την εξίσωση Poisson. Το μοντέλο ουδετέρων συστατικών αποτελείται από τις εξισώσεις συνέχειας, διατήρησης ορμής, διατήρησης της μάζας των ουδετέρων συστατικών και της διατήρησης της ενέργειας του αερίου μίγματος των ουδετέρων συστατικών. Χρειάζεται τους ρυθμούς παραγωγής των ουδετέρων συστατικών στην περιοχή γέννησης του πλάσματος από το μοντέλο πλάσματος. Η αριθμητική επίλυση και των δύο μοντέλων γίνεται με εμπορικό κώδικα.

Τα μοντέλα εφαρμόζονται σε πλάσμα Ηλίου με μικρές προσμίξεις Οξυγόνου (μέχρι 1.2%). Τα αποτελέσματα του μοντέλου πλάσματος (πυκνότητας ηλεκτρονίων και ιόντων, δυναμικό πλάσματος και θερμοκρασία ηλεκτρονίων) αξιολογούνται μέσω σύγκρισης με αποτελέσματα προσομοίωσης από τη βιβλιογραφία. Παράλληλα, μελετάται η επίδραση της πυκνότητας του υπολογιστικού πλέγματος, του πλήθους των περιόδων, της κατανομής ενέργειας ηλεκτρονίων και των ιχνών Αζώτου στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Προβλέπεται ότι αύξηση της πρόσμιξης του Οξυγόνου στην είσοδο πάνω από 1% δεν οδηγεί στη γέννηση πλάσματος. Το όριο αυτό αναμένεται να διαφοροποιηθεί ελαφρώς αν αυξηθεί το πλάτος ή/και η συχνότητα της εναλλασσόμενης τάσης στα ηλεκτρόδια του αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών, και πιο συγκεκριμένα οι πυκνότητες του ατομικού Οξυγόνου και του Όζοντος, αξιολογούνται μέσω σύγκρισης με πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα προσομοίωσης από τη βιβλιογραφία. Προκύπτει ότι το μοντέλο υπερεκτιμά την πυκνότητα του Όζοντος. Η διαφορά αυτή οφείλεται κυρίως στην έλλειψη αντιδράσεων παραγωγής και κατανάλωσης του Όζοντος στο δίκτυο αντιδράσεων του μοντέλου πλάσματος.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Προσομοίωση πλάσματος τύπου τζετ

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** πλάσμα τύπου τζετ, προσομοίωση, μοντέλο πλάσματος, αντιδραστήρας χωρητικής σύζευξης, πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης

## **ABSTRACT**

Atmospheric pressure (and low temperature) plasma reactors have been recently used in numerous applications, such as direct treatment of wounds in biomedicine, surface treatment of materials, and thin film deposition. A special category of atmospheric pressure reactors are plasma jet reactors.

Towards the design of plasma jet reactors, the aim of this work is the calculation of the densities of the active species produced in a plasma jet. For this, a detailed mathematical model is developed: Plasma jet is simulated in a radio frequency capacitive coupling (CC) reactor. The electric field in the CC plasma reactor is perpendicular to the gas flow, i.e. it is perpendicular to the direction of the jet.

The detailed model consists of two sub-models: The plasma sub-model, and the neutral species sub-model. The sub-models are solved decoupled to reduce computational cost. This decoupling is based on the approximation that the charged species, i.e. electrons and ions, do not escape the plasma area: The field is perpendicular to the gas flow and can hold electrons and ions in the area of capacitive coupling. The plasma sub-model consists of the electron balance, the mass balances of the heavy species (ions and neutral species), the electron energy balance, as well as the Poisson equation. The sub-model for the neutral species consists of the continuity equation, the momentum balance, the mass balances of neutral species, and the energy balance for the gas mixture; the production rates of the neutral species in the plasma area are inputs and are coming from the plasma sub-model. A commercial code is utilized for the numerical solution of both sub-models.

The model is applied to Helium plasma with low Oxygen impurity (up to 1.2%). The results of the plasma sub-model (electron and ion density, plasma potential, and electron temperature) are evaluated by a comparison with simulation results from the literature. The effects of the mesh density, the number of periods until steady state, the electron energy distribution function, and the traces of Nitrogen at the reactor inlet are investigated. It is predicted that more than 1% in Oxygen impurity at the inlet inhibits plasma generation. This critical level of impurity is expected to vary slightly if the amplitude and/or frequency of the alternating voltage in the electrodes of the reactor is increased. The results of the sub-model for the neutral species, and in particular the densities of the atomic Oxygen and Ozone, are evaluated by a comparison with experimental data and simulation results from the literature: The density of atomic Oxygen is overestimated, and this is mainly due to the lack of production and consumption reactions of Ozone in the reaction set of the plasma sub-model.

**SUBJECT AREA:** simulation of atmospheric pressure plasma jet

**KEYWORDS:** plasma jet, simulation, plasma model, capacitively coupled plasma reactor, atmospheric pressure plasma

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>11</b>
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>12</b>
1.1 Το πλάσμα.....	12
1.2 Πλάσμα στη φύση.....	13
1.3 Τεχνολογικοί τρόποι δημιουργίας πλάσματος .....	15
1.4 Αντιδραστήρες πλάσματος χαμηλής θερμοκρασίας .....	16
1.5 Χωρητικά συζευγμένο πλάσμα (Capacitively Coupled plasma – CCP).....	16
1.6 Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma – ICP).....	17
1.7 Αντιδραστήρες πλάσματος τύπου τζετ .....	18
1.7.1 Τάση τροφοδοσίας .....	18
1.7.2 Είδος αερίου .....	18
1.7.3 Διαμόρφωση ηλεκτροδίων .....	18
1.8 Σύγχρονες εφαρμογές ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης.....	20
1.9 Σκοπός εργασίας .....	21
<b>2. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ</b> .....	<b>22</b>
2.1 Γεωμετρία .....	22
2.2 Τα μαθηματικά μοντέλα.....	23
2.2.1 Μοντέλο πλάσματος.....	24
2.2.2 Μοντέλο ουδέτερων συστατικών.....	26
2.3 Υπολογισμός φυσικών παραμέτρων .....	30
2.4 Μέθοδος επίλυσης του μαθηματικού προβλήματος .....	31
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ – ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ</b> .....	<b>32</b>
3.1 Εισαγωγή.....	32
3.2 Περιγραφή της μελέτης περίπτωσης - συνθήκες εισόδου .....	32

<b>3.3</b>	<b>Δίκτυο αντιδράσεων του μοντέλου του πλάσματος .....</b>	<b>32</b>
<b>3.4</b>	<b>Φυσικοχημικές παράμετροι.....</b>	<b>35</b>
<b>3.5</b>	<b>Αποτελέσματα προσομοίωσης για το μοντέλο του πλάσματος .....</b>	<b>36</b>
3.5.1	Αποτελέσματα προσομοίωσης σε διαφορετικές χρονικές στιγμές σε μία περίοδο του RF .....	36
3.5.2	Μόνιμη κατάσταση .....	37
3.5.3	Επίδραση της πυκνότητας πλέγματος .....	40
3.5.4	Η επίδραση της κατανομής ενέργειας ηλεκτρονίων στα αποτελέσματα (Bolsig+ vs Maxwell) .	42
3.5.5	Σύγκριση με τα αποτελέσματα των Kelly & Turner .....	42
3.5.6	Η επίδραση της μικρής πρόσμιξης N <sub>2</sub> στη είσοδο .....	44
3.5.7	Η επίδραση της προσθήκης O <sub>2</sub> στην είσοδο.....	44
<b>4.</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ – ΜΟΝΤΕΛΟ ΟΥΔΕΤΕΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ</b>	
	<b>46</b>	
<b>4.1</b>	<b>Εισαγωγή.....</b>	<b>46</b>
<b>4.2</b>	<b>Περιγραφή της μελέτης περίπτωσης - συνθήκες εισόδου .....</b>	<b>46</b>
<b>4.3</b>	<b>Δίκτυο αντιδράσεων του μοντέλου των ουδέτερων συστατικών.....</b>	<b>47</b>
<b>4.4</b>	<b>Φυσικοχημικές παράμετροι.....</b>	<b>50</b>
<b>4.5</b>	<b>Αποτελέσματα προσομοίωσης για το μοντέλο των ουδέτερων συστατικών.....</b>	<b>52</b>
4.5.1	Αποτελέσματα με το δίκτυο των Ellerweg et al. ....	52
4.5.2	Σύγκριση με το δίκτυο αντιδράσεων των Kelly & Turner .....	53
4.5.3	Αποτελέσματα προσομοίωσης για διαφορετικές αποστάσεις στερεής επιφάνειας από το τζετ	55
4.5.4	Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με πειραματικές μετρήσεις .....	57
4.5.5	Επίδραση ταχύτητας στα σύνορα AB και CD .....	59
<b>5.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>61</b>
<b>5.1</b>	<b>Εισαγωγή.....</b>	<b>61</b>
<b>5.2</b>	<b>Συμπεράσματα .....</b>	<b>61</b>
	<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ .....</b>	<b>64</b>
	<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....</b>	<b>65</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση των διάφορων καταστάσεων του πλάσματος [4]. Οι δύο γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια του μήκους $Debye \lambda_D$ .....	13
Σχήμα 1.2: Αστέρες .....	14
Σχήμα 1.3: Ηλιακός άνεμος .....	14
Σχήμα 1.4: Ηλιακό στέμμα .....	14
Σχήμα 1.5: Κεραυνός.....	15
Σχήμα 1.6: Βόρειο Σέλας .....	15
Σχήμα 1.7: Αντιδραστήρας σύντηξης.....	15
Σχήμα 1.8: Τυπική διάταξη χωρητικά συζευγμένης εκκένωσης RF με γεωμετρία παραλλήλων πλακών [5] .....	16
Σχήμα 1.9: Τυπική διάταξη επαγωγικά συζευγμένης εκκένωσης RF με γεωμετρία παραλλήλων πλακών [5] .....	17
Σχήμα 1.10: Ομοαξονικά ηλεκτρόδια χωρίς διηλεκτρικό [9].....	19
Σχήμα 1.11: Ομοαξονικά ηλεκτρόδια με διηλεκτρικό σε σύστημα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (DBD) [10].....	19
Σχήμα 1.12: Διατάξεις ηλεκτροδίων [11] .....	20
Σχήμα 2.1: Φωτογραφία του $\mu$ -APPJ [42].....	22
Σχήμα 2.2: Γεωμετρία 2δ μοντέλου .....	23
Σχήμα 2.3: Μέθοδος επίλυσης.....	24
Σχήμα 2.4: Το υπολογιστικό πλέγμα 106010 στοιχείων που χρησιμοποιείται για τους υπολογισμούς του μοντέλο των ουδέτερων συστατικών. ....	31
Σχήμα 3.1: Πυκνότητες α) ηλεκτρονίων, β) ιόντων $O_2^+$ , γ) ιόντων $O^-$ και δ) ιόντων $O_2^-$ , ε) δυναμικό πλάσματος, στ) θερμοκρασία ηλεκτρονίων για τις χρονικές στιγμές $T/4$ , $T/2$ , $3T/4$ , $T$ της περιόδου 111. $T$ είναι η περίοδος. Οι συνθήκες για την επίλυση περιγράφονται στην παράγραφο 3.2. Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 1000 στοιχεία κατανεμημένα με γεωμετρική πρόοδο. ....	37
Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση του Πίνακα 3.4. ....	39
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση του Πίνακα 3.5 σε μορφή ιστογράμματος.....	39

Σχήμα 3.5: Μέσες πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των φορτισμένων συστατικών στην περίοδο 111 για διαφορετικό πλήθος στοιχείων του υπολογιστικού πλέγματος. ....	40
Σχήμα 3.6: Σχηματική απεικόνιση του Πίνακα 3.6. ....	41
Σχήμα 3.7: Μέσες πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των ιόντων Οξυγόνου σε μία περίοδο κατά μήκος του υπολογιστικού χωρίου αφού η λύση φτάσει στη μόνιμη κατάσταση. Σύγκριση αποτελεσμάτων για την κατανομή που προκύπτει από την επίλυση της Boltzmann (Bolsig+) και την κατανομή Maxwell. Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 300 στοιχεία κατανεμημένα με γεωμετρική πρόοδο. ....	42
Σχήμα 3.8: Μέσες πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των ιόντων Οξυγόνου σε μία περίοδο κατά μήκος του υπολογιστικού χωρίου αφού η λύση φτάσει στη μόνιμη κατάσταση (συνεχείς καμπύλες). Οι τιμές που υπολογίζουν οι Kelly & Turner [38] φαίνονται επίσης στο διάγραμμα (καμπύλες με τελείες). Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 1000 στοιχεία κατανεμημένα με γεωμετρική πρόοδο. ....	43
Σχήμα 3.8: Μέσες πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των ιόντων Οξυγόνου σε μία περίοδο κατά μήκος του υπολογιστικού χωρίου αφού η λύση φτάσει στη μόνιμη κατάσταση. Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ του δικτύου He-O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (συνεχείς καμπύλες) και He-O <sub>2</sub> (διακεκομμένες καμπύλες). Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 1000 στοιχεία κατανεμημένα με γεωμετρική πρόοδο. ....	44
Σχήμα 3.9: Μέση τιμή (σε μία περίοδο και στο υπολογιστικό χωρίο) της πυκνότητας ηλεκτρονίων για διαφορετικά ποσοστά O <sub>2</sub> στην είσοδο. Οι τιμές που υπολογίζουν οι Kelly & Turner [38] φαίνονται επίσης στο διάγραμμα. ....	45
Σχήμα 4.1: Ισοϋψείς α) πυκνότητας O (m <sup>-3</sup> ), β) πυκνότητας O <sub>3</sub> (m <sup>-3</sup> ), γ) πυκνότητας O <sub>2</sub> (α <sup>1</sup> Δ) (m <sup>-3</sup> ) και δ) θερμοκρασίας (K) όταν η απόσταση της στερεής επιφάνειας BC από την περιοχή του πλάσματος είναι 5 mm. Οι άξονες x και y των διαγραμμάτων είναι σε μέτρα. ....	53
Σχήμα 4.2: Πυκνότητες των α) O, β) O <sub>3</sub> , γ) O <sub>2</sub> (α <sup>1</sup> Δ) κατά μήκος του άξονα συμμετρίας της γεωμετρίας (άξονας του τζετ), για απόσταση 5 mm της στερεής επιφάνειας BC από την περιοχή του πλάσματος. Η μπλε γραμμή αναπαριστά την έξοδο της δέσμης από το τζετ. Ο άξονας x είναι σε mm. ....	55
Σχήμα 4.3: Πυκνότητες α) O, β) O <sub>3</sub> , γ) O <sub>2</sub> (α <sup>1</sup> Δ) κατά μήκος του άξονα του τζετ, για διαφορετικές αποστάσεις της στερεής επιφάνειας από το τζετ (2, 3, 5, 10, 15, 20 mm). Η μπλε γραμμή αναπαριστά την έξοδο της δέσμης από το jet. Ο άξονας x είναι σε mm. ....	57

Σχήμα 4.4: Πυκνότητες α) O, β) O<sub>3</sub> για διαφορετικές αποστάσεις (2, 3, 5, 10, 15, 20 mm) από την περιοχή του πλάσματος στο  $x=0$  όπως προκύπτουν από την προσομοίωση (μαύρα τετράγωνα) και όπως τα μέτρησαν οι Ellerweg et al. [39] με φασματογράφο μάζας.....58

Σχήμα 4.5: Πυκνότητες α) O, β) O<sub>3</sub>, γ) O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ) κατά μήκος του άξονα συμμετρίας της γεωμετρίας ( $x=0$ ), με και χωρίς ταχύτητα του αέρα στα σύνορα AB και CD. Η απόσταση της στερεής επιφάνειας από την περιοχή του πλάσματος είναι 5 mm. Η μπλε γραμμή αναπαριστά την έξοδο της δέσμης από το jet. Ο άξονας  $x$  είναι σε mm. ....60

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Τυπικές τιμές παραμέτρων λειτουργίας RF [6,7].....	17
Πίνακας 3.1: Δίκτυο αντιδράσεων σε πλάσμα He–O <sub>2</sub> –N <sub>2</sub> [38]. Η θερμοκρασία του αερίου, T <sub>g</sub> , και η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων, T <sub>e</sub> , είναι σε μονάδες K, εκτός από τις αντιδράσεις R <sub>18</sub> , R <sub>33</sub> και R <sub>34</sub> που η T <sub>e</sub> είναι σε eV.....	33
Πίνακας 3.2: Επιφανειακές αντιδράσεις για πλάσμα He–O <sub>2</sub> –N <sub>2</sub> . ....	34
Πίνακας 3.3: Παράμετροι Lennard-Jones των βαριών συστατικών [37] .....	35
Πίνακας 3.4: Μέση τιμή της πυκνότητας ηλεκτρονίων και των φορτισμένων συστατικών για μία περίοδο στο μέσο της απόστασης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Οι υπολογισμοί έγιναν για περιόδους 31, 51, 111, 161, 211 και 511. Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 300 στοιχεία κατανεμημένα με γεωμετρική πρόοδο. .	38
Πίνακας 3.5: Ποσοστιαίο σφάλμα μεταξύ των τιμών του πίνακα 3.4 σε διαφορετικές περιόδους. Οι περίοδοι μεταξύ των οποίων υπολογίζεται το σφάλμα φαίνονται στην πρώτη γραμμή.....	39
Πίνακας 3.6: Εύρεση ποσοστιαίου σφάλματος για διαφορετικά πλέγματα. Αρχική τιμή έχει θεωρηθεί, πλέγμα με 1000 στοιχεία.....	41
Πίνακας 3.7: Σύγκριση αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τους υπολογισμούς των Kelly & Turner [38] στο x=0. ....	43
Πίνακας 4.1: Δίκτυο αντιδράσεων μοντέλου ουδέτερων συστατικών [39]. Η θερμοκρασία του αερίου, T <sub>g</sub> , και η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων, T <sub>e</sub> , είναι σε μονάδες K. ....	47
Πίνακας 4.2: Δίκτυο αντιδράσεων μοντέλου ουδέτερων συστατικών [58]. Η θερμοκρασία του αερίου, T <sub>g</sub> , και η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων, T <sub>e</sub> , είναι σε μονάδες K. Το <sup>a</sup> M αναπαριστά τα αέρια He, N <sub>2</sub> και O <sub>2</sub> . ....	47
Πίνακας 4.3: Επιφανειακές αντιδράσεις στα σύνορα των ηλεκτροδίων. ....	49
Πίνακας 4.4: Επιφανειακές αντιδράσεις στη στερεή επιφάνεια BC. ....	49
Πίνακας 4.5: Παράμετροι Lennard-Jones των βαριών συστατικών [37] .....	50
Πίνακας 4.6: Θερμοδυναμικές παράμετροι των βαριών συστατικών [37] .....	51
Πίνακας 4.7: Συνέχεια- Θερμοδυναμικές παράμετροι [37].....	51

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους βοήθησαν με οποιονδήποτε τρόπο στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Γεώργιο Κόκκορη για την καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» κατά τη διάρκεια της φοίτησης στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Μικροηλεκτρονική με συμμετέχοντες φορείς το Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (Τμήματα Πληροφορικής και Τηλεπικοινωνιών, και Φυσικής), το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ερευνητικό Πανεπιστημιακό Ινστιτούτο Συστημάτων Επικοινωνιών και Υπολογιστών), το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» (Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας) και το Εθνικό Πολυτεχνικό Ινστιτούτο της Γκρενόμπλ.

Οι προσομοιώσεις στο πλαίσιο της εργασίας πραγματοποιήθηκαν στη συστοιχία υπολογιστών *Nessie* του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας. Χρησιμοποιήθηκε ο εμπορικός κώδικας *Comsol*.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Το πλάσμα

Το πλάσμα χαρακτηρίζεται ως η τέταρτη μορφή ύλης, μετά τα στερεά, τα υγρά και τα αέρια. Ο όρος πλάσμα (*plasma*) χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1928 από τον *Irving Langmuir* για να περιγράψουν το ιονισμένο αέριο μιας ηλεκτρικής εκκένωσης [1]. Ο όρος αυτός επικράτησε για κάθε αέριο που έχει κάποιο ποσοστό ατόμων ή μορίων και είναι μερικά ή ολικά ιονισμένο.

Κάθε ιονισμένο αέριο όμως δεν είναι πλάσμα και σήμερα ως πλάσμα ορίζεται ένα αέριο σχεδόν ηλεκτρικά ουδέτερο που περιέχει φορτισμένα και ουδέτερα σωματίδια και παρουσιάζει ιδιότητες συλλογικής συμπεριφοράς (*collective behaviour*).

Με τον όρο συλλογική συμπεριφορά (*collective behaviour*) εννοούμε την δυνατότητα των σωματιδίων του πλάσματος να επηρεάζουν το ένα το άλλο σε μεγάλες αποστάσεις σε σύγκριση με το μέγεθός τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η κίνηση των σωματιδίων στο πλάσμα μπορεί να προκαλέσει τοπικές συσσωρεύσεις θετικών και αρνητικών φορτίων, τα οποία δημιουργούν ηλεκτρικά πεδία μεγάλης εμβέλειας (*αλληλεπιδράσεις Coulomb*). Τα ηλεκτρικά πεδία αυτά μπορούν να επηρεάσουν την κίνηση φορτισμένων σωματιδίων που βρίσκονται πολύ μακρύτερα από το σημείο που συσσωρεύτηκαν τα αρχικά φορτία [2].

Βασική παράμετρος της φυσικής πλάσματος, είναι το *μήκος Debye*  $\lambda_D$  [m], που ορίζει την εμβέλεια των δυνάμεων *Coulomb* μέσα στο πλάσμα και δίνεται από τη σχέση:

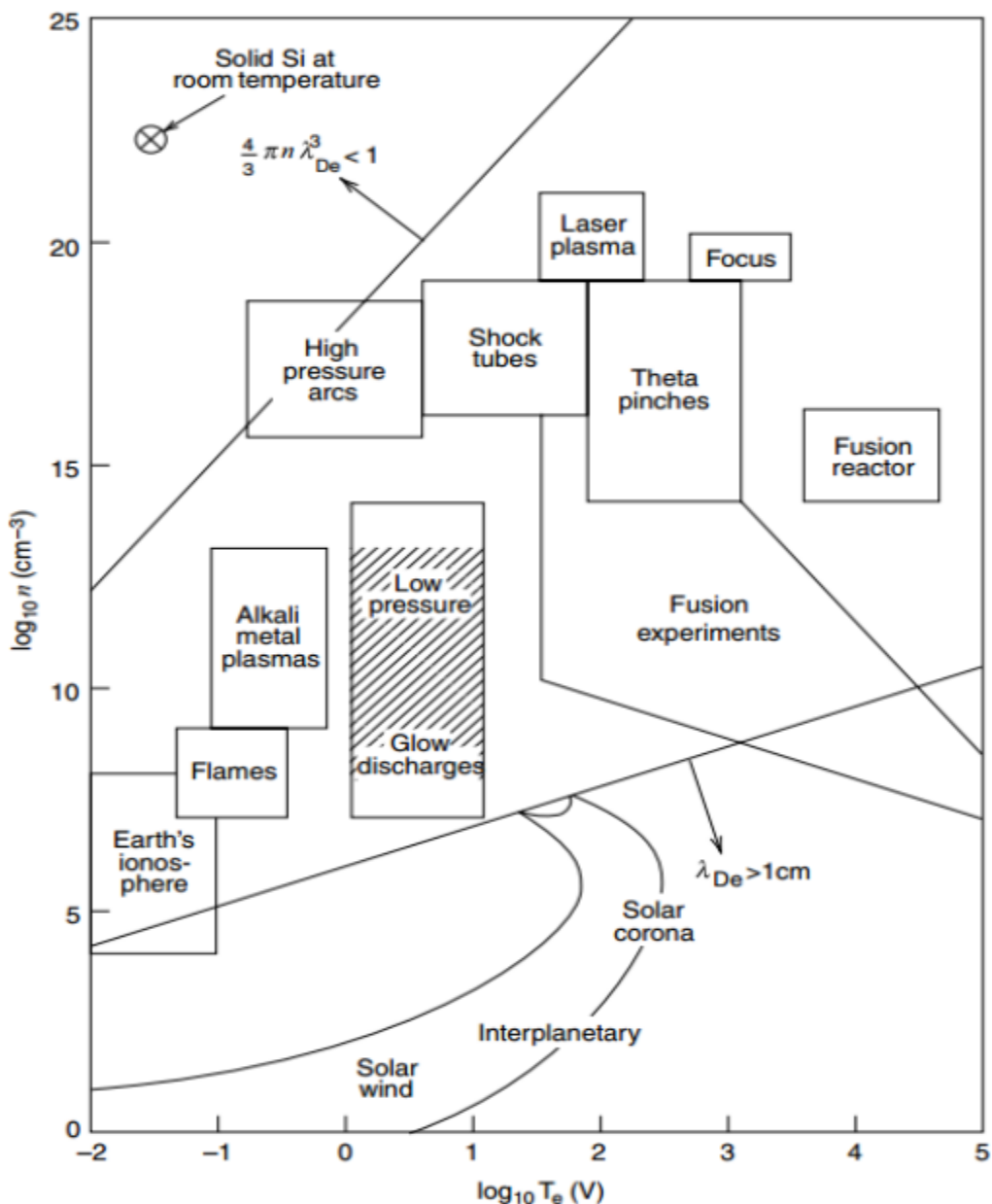
$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 k_b T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

όπου  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $e$  το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου [ $e=1.602 \times 10^{-19}$  C],  $k_b$  η σταθερά *Boltzmann* [ $k_b=1.380 \times 10^{-23}$  J/K],  $T_e$  η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων [eV] και  $n_e$  η πυκνότητα των ηλεκτρονίων [ηλεκτρόνια/m<sup>3</sup>].

Το πλάσμα διαχωρίζεται με βάση τη θερμοκρασία σε ψυχρό και θερμό πλάσμα. Το ψυχρό πλάσμα είναι ένα ασθενώς ιονισμένο αέριο, όπου τα ιόντα και τα ουδέτερα συστατικά παραμένουν σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτω από 1000 K ενώ τα ηλεκτρόνια διατηρούν θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 20000 K έως 150000 K. Το ψυχρό πλάσμα έχει εργαστηριακές ή/και βιομηχανικές εφαρμογές όπως η επεξεργασία και ενεργοποίηση επιφανειών, η εγχάραξη υλικών, η αποστείρωση, και η επούλωση πληγών. Το θερμό πλάσμα, είναι ένα πλήρως ιονισμένο αέριο όπου τα ιόντα και τα ουδέτερα συστατικά βρίσκονται σε θερμική ισορροπία με τα ηλεκτρόνια. Σε θερμοκρασίες πάνω από 3000 K (θερμικό πλάσμα) χρησιμοποιείται στη κοπή και συγκόλληση υλικών και για θερμοκρασίες πάνω από 1000000 K στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω θερμοπυρηνικής σύντηξης [3].

Το πλάσμα με το οποίο θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία είναι πλάσμα χαμηλής θερμοκρασίας ή «ψυχρό πλάσμα», σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, **ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης** (Atmospheric Pressure Plasma–APP).

Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζονται τα διάφορα είδη πλάσματος τα οποία κατατάσσονται με βάση την ενέργεια και την πυκνότητα των ηλεκτρονίων σε λογαριθμική κλίμακα.



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση των διάφορων καταστάσεων του πλάσματος [4]. Οι δύο γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια του μήκους Debye  $\lambda_D$

## 1.2 Πλάσμα στη φύση

Το 99% του σύμπαντος βρίσκεται σε μορφή πλάσματος. Τα περισσότερα συστήματα στο σύμπαν βρίσκονται σε μια κατάσταση ηλεκτρισμένων αερίων όπου τα άτομα είναι χωρισμένα σε θετικά φορτισμένα ιόντα και σε ηλεκτρόνια. Το ίδιο συμβαίνει και στα υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας, όπως την ιονόσφαιρα. Το πλάσμα συναντάται στον Ήλιο, στους αστέρες (Σχήμα 1.2), στο μεσοαστρικό χώρο, στον ηλιακό άνεμο (Σχήμα 1.3) και στο ηλιακό στέμμα (Σχήμα 1.4) [2].

Στη Γη έχουμε ελάχιστα παραδείγματα με πλάσμα. Οι κυριότερες φυσικές μορφές πλάσματος στη Γη είναι ο κεραυνός (Σχήμα 1.5) και το Βορειοπολικό Σέλας (Σχήμα 1.6). Ο λόγος που στη Γη υπάρχει το πλάσμα σε τόσο μικρή ποσότητα οφείλεται στην πυκνότητα των σωματιδίων και στη θερμοκρασία. Η εξίσωση του *Saha* [6] μας δίνει τον κλάσμα ιονισμού σε ένα αέριο στην κατάσταση ισορροπίας

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2.4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_i} \exp\left(\frac{U_i}{K_b T}\right) \quad (1.2)$$

όπου  $n_i$  η πυκνότητα των ιονισμένων ατόμων [ $m^3$ ],  $n_n$  η πυκνότητα των ουδετέρων συστατικών [ $m^3$ ],  $T$  η θερμοκρασία του αερίου [K],  $K_b$  η σταθερά *Boltzmann* [ $K_b=1.38 \times 10^{-23}$  J/K] και  $U_i$  η ενέργεια ιονισμού [eV].

Για θερμοκρασία δωματίου  $T=300K$ , η πυκνότητα των ουδετέρων είναι  $n_n \approx 3 \times 10^{25} m^{-3}$  και για ενέργεια ιονισμού  $U_i=14.5$  eV (άζωτο). Το κλάσμα ιονισμού από την εξίσωση 1.2 θα ισούται με

$$\frac{n_i}{n_n} = 10^{-122} \quad (1.3)$$

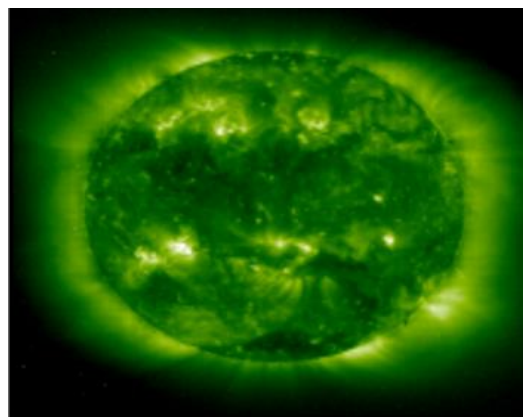
Το κλάσμα ιονισμού που προκύπτει είναι πολύ μικρό σε θερμοκρασία δωματίου. Αυξάνεται απότομα όταν η θερμοκρασία γίνεται ίδιας τάξης μεγέθους με την ενέργεια ιονισμού. Τότε το αέριο μεταβαίνει σε κατάσταση πλάσματος.



Σχήμα 1.2: Αστέρες



Σχήμα 1.3: Ηλιακός άνεμος



Σχήμα 1.4: Ηλιακό στέμμα



Σχήμα 1.5: Κεραυνός

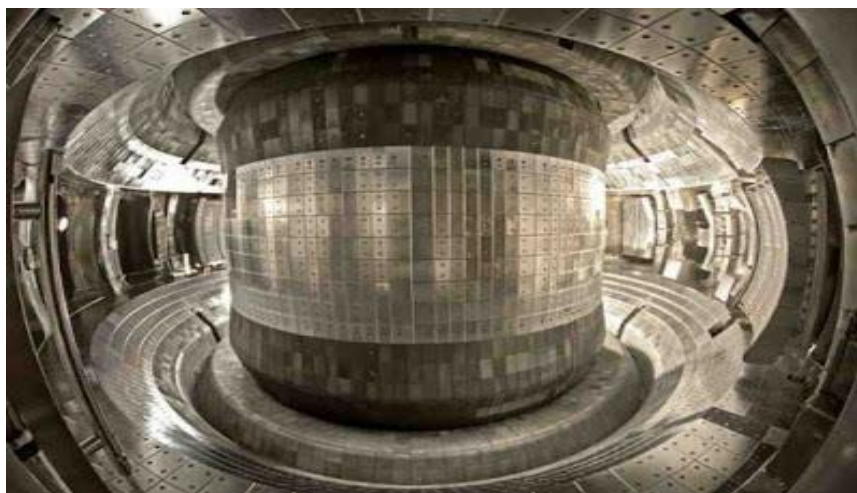


Σχήμα 1.6: Βόρειο Σέλας

### 1.3 Τεχνολογικοί τρόποι δημιουργίας πλάσματος

Στο εργαστήριο το πλάσμα δημιουργείται από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις. Όταν ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοσθεί σε αέριο, τα ηλεκτρόνια (κάθε αέριο περιέχει ένα πολύ μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων) επιταχύνονται και αποκτούν μεγάλες ταχύτητες. Όταν φορτισμένα σωματίδια με μεγάλη ταχύτητα συγκρούονται με άτομα ή μόρια, ελευθερώνουν τροχιακά ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα που δημιουργούνται με τη σειρά τους, επιταχύνονται και ιονίζουν άλλα άτομα ή μόρια. Το πλάσμα μπορεί να δημιουργηθεί και με θερμικό ιονισμό όταν η θερμική ενέργεια του αερίου είναι ίση με την ενέργεια ιονισμού του.

Υπάρχουν διατάξεις που ξεκινούν από τους σωλήνες φθορισμού και φτάνουν μέχρι τους αντιδραστήρες πυρηνικής σύντηξης που χρησιμοποιούν ύλη που βρίσκεται σε κατάσταση πλάσματος. Σαν πλάσμα επίσης μπορούν να χαρακτηριστούν τα αέρια των πυραύλων και το εσωτερικό των ημιαγωγών στο οποίο βρίσκονται θετικά και αρνητικά φορτία. Σήμερα, γίνονται μελέτες με στόχο την παραγωγή πλάσματος υψηλής θερμοκρασίας και πυκνότητας για να προσδιοριστούν οι συνθήκες που θα έδιναν τη δυνατότητα ελεγχόμενης θερμοπυρηνικής σύντηξης (Σχήμα 1.7) που θα είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή απεριόριστων ποσών ενέργειας.



Σχήμα 1.7: Αντιδραστήρας σύντηξης

#### 1.4 Αντιδραστήρες πλάσματος χαμηλής θερμοκρασίας

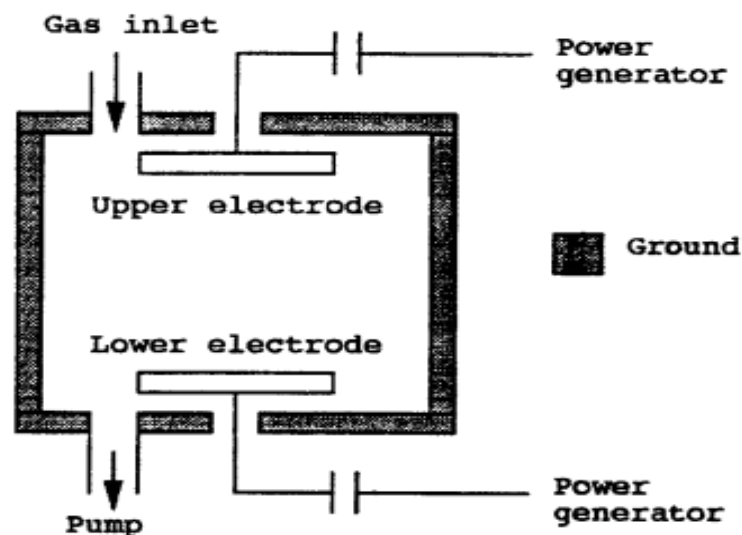
Οι αντιδραστήρες «ψυχρού πλάσματος» ή πλάσματος χαμηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών λόγω της ικανότητάς τους να παράγουν υψηλής πυκνότητας ενεργά σωματίδια, ηλεκτρόνια, ιόντα, άτομα, ελεύθερες ρίζες, μετασταθή, κ.α. Τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει πολλές μελέτες σε εφαρμογές στη βιοϊατρική, στην επεξεργασία υλικών και στην απόθεση λεπτών υμένων.

Οι αντιδραστήρες πλάσματος χαμηλής θερμοκρασίας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση την πίεση λειτουργίας τους, σε αντιδραστήρες χαμηλής και ατμοσφαιρικής πίεσης. Στους αντιδραστήρες πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης θα αναφερθούμε στη συνέχεια εκτενέστερα.

Γενικά, οι αντιδραστήρες πλάσματος διακρίνονται ως προς τον τρόπο δημιουργίας του πλάσματος. Έτσι, δύο μεγάλες κατηγορίες αντιδραστήρων είναι οι αντιδραστήρες πλάσματος χωρητικής σύζευξης (*Capacitively Coupled plasma – CCP*) και αντιδραστήρες πλάσματος επαγωγικής σύζευξης (*Inductively Coupled Plasma – ICP*).

#### 1.5 Χωρητικά συζευγμένο πλάσμα (*Capacitively Coupled plasma – CCP*)

Μία τυπική διάταξη παραγωγής χωρητικά συζευγμένου πλάσματος (*Capacitively Coupled plasma – CCP*) φαίνεται στο Σχήμα 1.8. Η τάση εφαρμόζεται στο πάνω ή στο κάτω ηλεκτρόδιο και συνήθως η συχνότητα είναι στα 13.56 MHz, γνωστή κι ως δίοδος ραδιοσυχνότητας *RF*, χρησιμοποιείται ευρύτατα στην επεξεργασία υλικών. Αυτό μοιάζει με τη λειτουργία του πυκνωτή σε ηλεκτρικό κύκλωμα. Αποτελείται από δύο παράλληλα επίπεδα ηλεκτρόδια σε απόσταση *L* που οδηγούνται από τροφοδοσία *RF*. Τα αέρια επεξεργασίας εισάγονται ώστε να ρέουν κάθετα στα ηλεκτρόδια και απομακρύνονται από την αντλία κενού. Τυπικές παράμετροι λειτουργίας δίνονται στον Πίνακα 1.2. Η ισχύς του πίνακα αντιστοιχεί σε τυπικές *RF* τάσεις οδήγησης  $V_{rf} = 100-1000$  V και η απόσταση μεταξύ των πλακών είναι  $L=2-10$  cm.



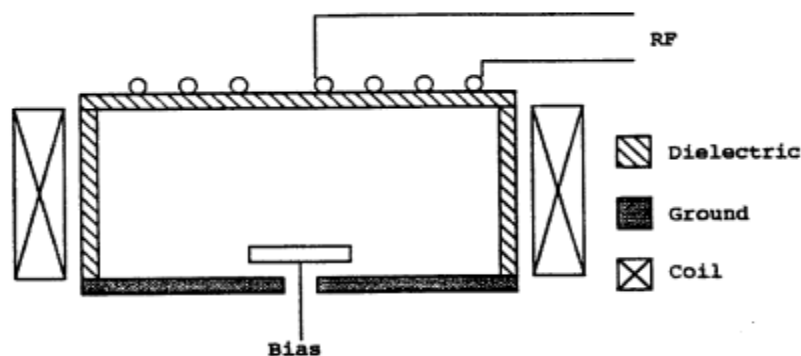
Σχήμα 1.8: Τυπική διάταξη χωρητικά συζευγμένης εκκένωσης *RF* με γεωμετρία παραλλήλων πλακών [5]

**Πίνακας 1.1: Τυπικές τιμές παραμέτρων λειτουργίας RF [6,7]**

Παράμετρος	Τιμή
Πίεση $p$	10 – 1000 mTorr
Ισχύς $P$	50 - 20000 W
Συχνότητα $f$	0.05 - 13.56 MHz
Όγκος $V$	1.0 – 10 L
Ενεργός διατομή $A$	300 – 2000 cm <sup>2</sup>
Μαγνητικό πεδίο $B$	0 kG
Πυκνότητα πλάσματος $n$	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup> cm <sup>-3</sup>
Θερμοκρασία ηλεκτρονίων $T_e$	1.0 – 5 eV
Ενέργεια ιοντικής επιτάχυνσης $E_i$	200 – 1000 V
Ποσοστό ιονισμού $\chi_{iz}$	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-3</sup>

### 1.6 Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma – ICP)

Μια τυπική πηγή πλάσματος επαγωγικής σύζευξης (*Inductively Coupled Plasma – ICP*) αποτελείται από ένα πηνίο (επαγωγικό στοιχείο) που τροφοδοτείται από *RF*, ρεύμα  $I$  και συνήθως διαχωρίζεται μέσω ενός διηλεκτρικού παραθύρου από το θάλαμο του αντιδραστήρα προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ηλεκτροστατική ζεύξη. Η *RF* παροχή ισχύος βρίσκεται σε σύζευξη με το πλάσμα μέσω μιας επιχαλκωμένης κεραίας (πηνίο) που ψύχεται με νερό και που περιβάλλει (ή βρίσκεται πάνω από την) πηγή. Η κεραία αυτή συνδέεται σε αυτόματο δίκτυο προσαρμογής ειδικής αντίστασης. Το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο που προκύπτει από την κεραία έχει μια συχνότητα στα 13.56 MHz. Η συχνότητα λειτουργίας στα 13.56 MHz προσφέρει το πλεονέκτημα υψηλότερης ιοντικής ενέργειας χωρίς περιπλοκές που προέρχονται από τη σύζευξη της εμπέδησης (*impedance matching*) και μεγαλύτερη απόδοση ισχύος σε σχέση με αντιδραστήρες που λειτουργούν σε χαμηλότερες συχνότητες. Μία τυπική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.9.



**Σχήμα 1.9: Τυπική διάταξη επαγωγικά συζευγμένης εκκένωσης RF με γεωμετρία παραλλήλων πλακών [5]**

## 1.7 Αντιδραστήρες πλάσματος τύπου τζετ

Η αυξανόμενη χρήση των αντιδραστήρων πλάσματος τύπου τζετ (*plasma jets*) σε ατμοσφαιρική πίεση οφείλεται στο χαμηλό κατασκευαστικό κόστος και την υψηλό βαθμό φορητότητας, σε σύγκριση με τα ακριβά συστήματα κενού. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται οι αντιδραστήρες πλάσματος τύπου τζετ, με τους οποίους θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία.

Γενικά, υπάρχουν πολλά είδη αντιδραστήρων που οδηγούν στην παραγωγή ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης. Υπάρχουν αντιδραστήρες πλάσματος με διαφορετικές τάσεις τροφοδοσίας (1.7.1), διαφορετικά αέρια (1.7.2) και διαφορετική διαμόρφωση ηλεκτροδίων (1.7.3). Έτσι, επιτυγχάνεται παραγωγή πλάσματος με διαφορετικές ιδιότητες, ανάλογα με την εφαρμογή ή τη μελέτη.

### 1.7.1 Τάση τροφοδοσίας

Η τάση τροφοδοσίας μπορεί να είναι [8]:

- Ημιτονοειδής στη ζώνη ακουστικών συχνοτήτων σε συχνότητες 5-25 kHz.
- Συνεχής παλμική (*Pulsed DC*) σε συχνότητες μερικών δεκάδων kHz.
- Ημιτονοειδής στη ζώνη ραδιοσυχνοτήτων (*RF*), 13.56 MHz και στα πολλαπλάσια αυτής.
- Μικροκύματα (*MW*) στη συχνότητα των 2.45 GHz.

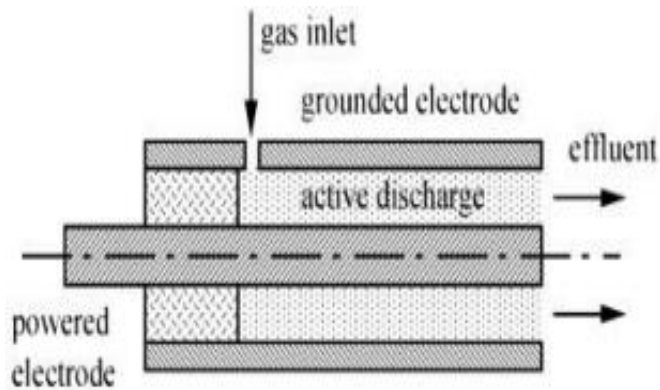
### 1.7.2 Είδος αερίου

Σημαντικό ρόλο στην παράγωγή του πλάσματος έχει το αέριο που χρησιμοποιείται. Στις περισσότερες διατάξεις παραγωγής πλάσματος τύπου τζετ χρησιμοποιούνται ευγενή αέρια, όπως Ήλιο (*He*), Αργό (*Ar*), Νέον (*Ne*), Κρυπτό (*Kr*) και μείγματα αυτών με ένα μικρό ποσοστό δραστικών αερίων, όπως το Άζωτο (*N<sub>2</sub>*) και το Οξυγόνο (*O<sub>2</sub>*). Διαφορετικά αέρια έχουν ως αποτέλεσμα διαφορετικές αντιδράσεις και παραγόμενα συστατικά. Επομένως, αλλάζοντας το αέριο παίρνουμε πλάσμα με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες.

### 1.7.3 Διαμόρφωση ηλεκτροδίων

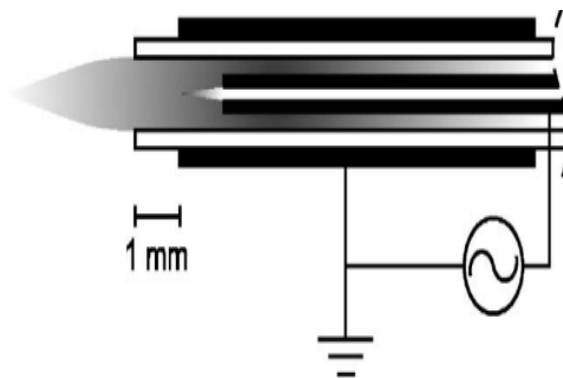
Στις διατάξεις παραγωγής πλάσματος τύπου τζετ, χρησιμοποιούνται ποικίλες διαμορφώσεις ηλεκτροδίων [3]. Οι διατάξεις διαφέρουν ως προς το σχήμα (ορθογώνιο, κυλινδρικό), το μέγεθος και το υλικό κατασκευής των ηλεκτροδίων (ανοξειδωτος χάλυβας, βολφράμιο, ορείχαλκος). Ο πιο σημαντικός παράγοντας διαφοροποίησής τους είναι η ύπαρξη ή όχι ενός διηλεκτρικού μέσου (γυαλί, αλουμίνιο) μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζεται διαμόρφωση ηλεκτροδίων χωρίς διηλεκτρικό. Αποτελείται από δύο ομοαξονικά ηλεκτρόδια όπου η υψηλή τάση εφαρμόζεται στο εσωτερικό ενώ το εξωτερικό ηλεκτρόδιο είναι γειωμένο, όπως είναι και το *micro atmospheric pressure plasma jet (μ-APPJ)* με το οποίο θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία.



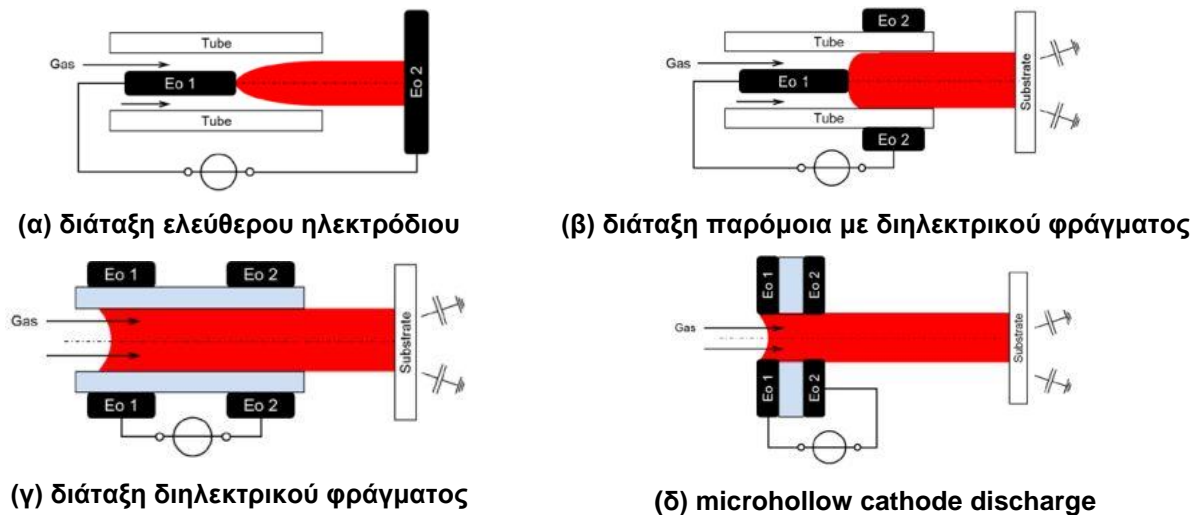
Σχήμα 1.10: Ομοαξονικά ηλεκτρόδια χωρίς διηλεκτρικό [9]

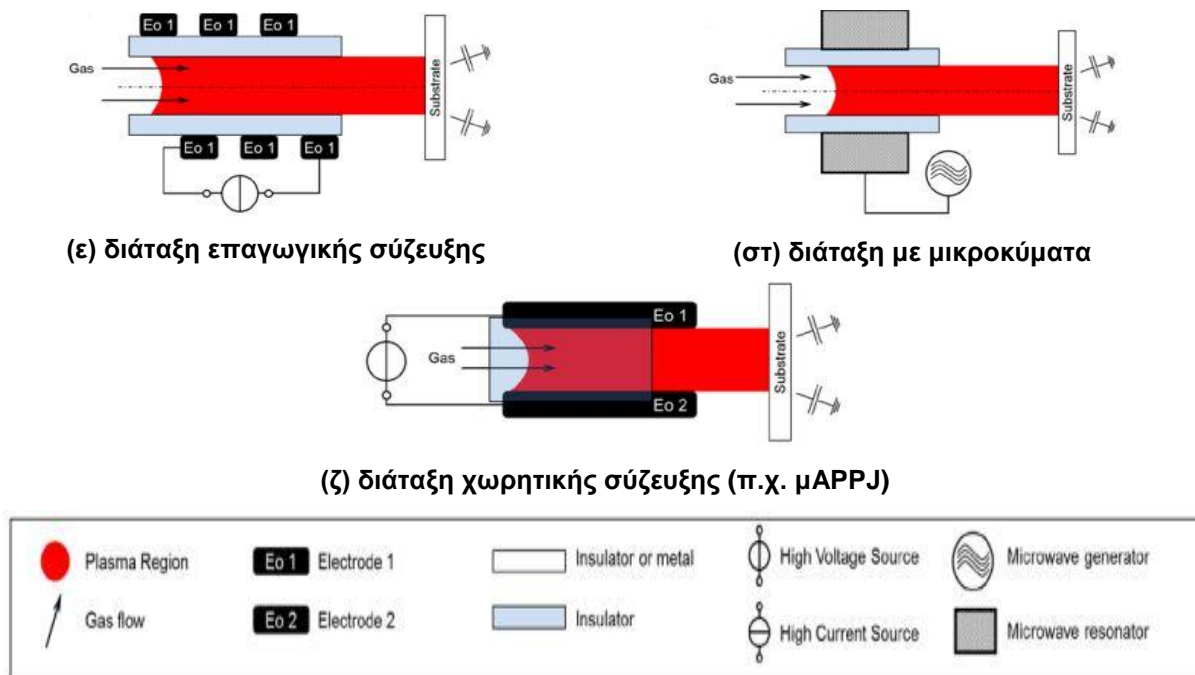
Οι περισσότεροι αντιδραστήρες πλάσματος βασίζονται σε ηλεκτρικές εκκενώσεις διηλεκτρικού φράγματος (*Dielectric-Barrier Discharge – DBD*) σε ευγενή αέρια, με στόχο τον περιορισμό του ρεύματος κι επομένως και της θερμοκρασίας (ηλεκτρικό τόξο). Εδώ, το ηλεκτρόδιο υψηλής τάσης τοποθετείται στο εσωτερικό του διηλεκτρικού ενώ γύρω από αυτό εφάπτεται το ηλεκτρόδιο γείωσης. Μία τυπική διάταξη εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (DBD) φαίνεται στο Σχήμα 1.11.



Σχήμα 1.11: Ομοαξονικά ηλεκτρόδια με διηλεκτρικό σε σύστημα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (DBD) [10]

Στο Σχήμα 1.12 παρουσιάζονται οι επτά βασικές διατάξεις ηλεκτροδίων με ή χωρίς διηλεκτρικό.





Σχήμα 1.12: Διατάξεις ηλεκτροδίων [11]

## 1.8 Σύγχρονες εφαρμογές ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης

Γενικά, το πλάσμα χρησιμοποιείται στην κοπή υλικών, στη δημιουργία δομών στη μικροηλεκτρονική, στη δημιουργία στρωμάτων επικάλυψης, στην εγχάραξη επιφανειών, στη βιομηχανία τροφίμων, στην κατασκευή φωτοβολταϊκών κελιών και στη βιομηχανία αυτοκινήτων.

Τα τελευταία χρόνια, η εξέλιξη της τεχνολογίας και των εφαρμογών του ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης είναι ραγδαία λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν. Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά του ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης είναι η ικανότητα που έχει να παράγει ενεργά φορτισμένα σωματίδια διατηρώντας τη θερμοκρασία του αερίου σε χαμηλές τιμές. Αυτή η ιδιαιτερότητά του έχει οδηγήσει σε εκτεταμένη χρήση του α) σε εφαρμογές που απαιτούν χαμηλές θερμοκρασίες, όπως η τροποποίηση κι επεξεργασία υλικών ευαίσθητων στην θερμότητα και β) στην Ιατρική (*plasma medicine*). Το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης χρησιμοποιείται στην απόθεση λεπτών υμενίων [10,12], στην επεξεργασία πολυμερών τροποποιώντας τις χημικές ιδιότητες της επιφάνειας (προσκόλληση, ύγρανση) καθώς και στον καθαρισμό υλικών [13].

Ο αντιδραστήρας πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης που καταπιάνεται η παρούσα εργασία χρησιμοποιείται σε εφαρμογές που αφορούν στον τομέα της Ιατρικής (*plasma medicine*). Η αλληλεπίδραση του ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης με βιολογικά συστήματα έχει δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Έχει δειχθεί ότι το ψυχρό πλάσμα μπορεί να έρθει σε άμεση επαφή με τον βιολογικό ιστό χωρίς να προκαλεί ανεπιθύμητες μεταβολές ή ακόμα και καταστροφή του ιστού. Επίσης, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης σε όζον, το ψυχρό πλάσμα που παράγεται υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης δεν είναι τοξικό. Τελευταίες έρευνες δείχνουν την συμβολή τους στην αδρανοποίηση βακτηρίων [14-18], στην οδοντιατρική θεραπεία (*dental treatment*) [19], στην απολύμανση και στην αποστείρωση θερμοευαίσθητων ιατρικών οργάνων [20]. Το γεγονός ότι το ψυχρό πλάσμα δεν προκαλεί καταστροφή του βιολογικού ιστού επιτρέπει την άμεση επαφή του με την οργανική ύλη και έχει ήδη εφαρμοστεί για καθαρισμό τραυμάτων και συντήρηση τροφίμων [21]. Μέχρι σήμερα έχουν δημιουργηθεί

αντιδραστήρες ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης που προσφέρουν νέες δυνατότητες στον τομέα της Ιατρικής, επιτυγχάνοντας επούλωση πληγών, πήξη του αίματος [22-25] κι αναδόμηση του δέρματος [26-29], χωρίς τον κίνδυνο πρόκλησης εγκαύματος πάνω σε οποιοδήποτε ιστό. Τέλος έχουν πραγματοποιηθεί εκτενέστερες μελέτες για την επίδραση του ψυχρού πλάσματος πάνω σε ευκαρυωτικά [30-33] και καρκινικά κύτταρα [34-36]. Έχει διαπιστωθεί ότι το πλάσμα επιτίθεται στα καρκινικά κύτταρα χωρίς να καταστρέφει τα υγιή.

## 1.9 Σκοπός εργασίας

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη λεπτομερούς μοντέλου και η προσομοίωση του αντιδραστήρα ατμοσφαιρικού πλάσματος *micro atmospheric pressure plasma jet* ( $\mu$ -AAPJ, Σχήμα 1.12ζ, [11]) με χρήση του εμπορικού κώδικα *Comsol* [37]. Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την επίτευξη των σκοπού περιγράφονται στη συνέχεια:

- 1) Η διατύπωση των εξισώσεων του μοντέλου. Αποτελείται από δύο μοντέλα, το μοντέλο πλάσματος και το μοντέλο των ουδετέρων συστατικών. Περισσότερες λεπτομέρειες περιέχονται στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο.
- 2) Η συγκέντρωση των απαραίτητων φυσικοχημικών δεδομένων του πλάσματος. Τέτοια δεδομένα είναι τα δίκτυα και οι συντελεστές (ενεργές διατομές για τις αντιδράσεις με ηλεκτρόνια) των αντιδράσεων, οι τιμές ευκινησίας των ιόντων, οι παράμετροι *Lennard-Jones* για τα συστατικά που συμμετέχουν στα δίκτυα των αντιδράσεων και οι θερμοδυναμικές παράμετροι των συστατικών.
- 3) Αξιολόγηση του μοντέλου πλάσματος, μέσω σύγκρισης με τα αποτελέσματα των *Kelly & Turner* [38]. Περισσότερες λεπτομέρειες περιέχονται στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο.
- 4) Αξιολόγηση του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών, μέσω σύγκρισης με τα αποτελέσματα των *Ellerweg* [39] και *Kelly & Turner* [38]. Περισσότερες λεπτομέρειες περιέχονται στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο.

Η εργασία ολοκληρώνεται με τη διατύπωση των συμπερασμάτων και των μελλοντικών εργασιών (5<sup>ο</sup> κεφάλαιο).

## 2. Μαθηματικό μοντέλο

Περιγράφεται το μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση του αντιδραστήρα *micro atmospheric pressure plasma jet* ( **$\mu$ -APPJ**) καθώς επίσης και ο τρόπος επίλυσης του μοντέλου.

### 2.1 Γεωμετρία

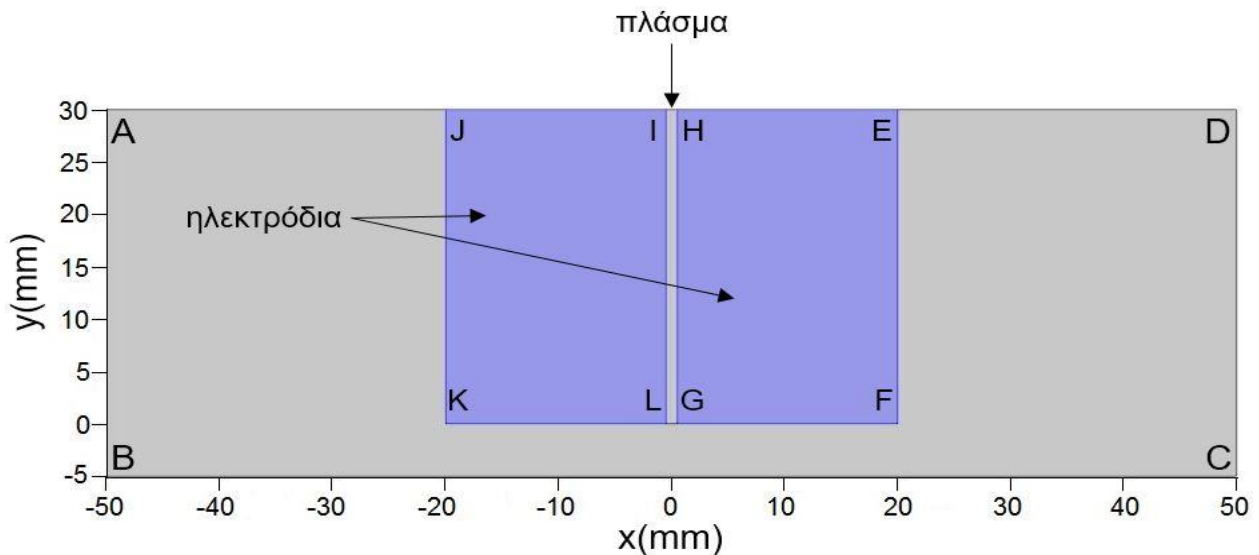
Στην παρούσα εργασία ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται είναι ο *micro atmospheric pressure plasma jet* ( **$\mu$ -APPJ**) [40,41], μία διάταξη παραγωγής χωρητικά συζευγμένου πλάσματος (*Capacitively Coupled Plasma*, CCP).

Ο αντιδραστήρας  **$\mu$ -APPJ** (Σχήμα 2.1) αποτελείται από δύο παράλληλα ηλεκτρόδια από ανοξείδωτο χάλυβα με μήκος 30 mm και πάχος 1 mm. Οι πλευρές είναι κατασκευασμένες από χαλαζία για να επιτρέπεται η οπτική πρόσβαση. Το ένα ηλεκτρόδιο είναι στη γείωση ενώ από το άλλο περνάει ημιτονοειδής τάση με συχνότητα ραδιοκυμάτων 13.56 MHz. Η ημιτονοειδής εφαρμοζόμενη τάση με συχνότητα  $f = 13.56$  MHz δίνεται από τη σχέση  $V_{\text{applied}} \times \sin(2\pi \cdot f \cdot t)$ , όπου  $V_{\text{applied}}$  είναι το πλάτος της εφαρμοσμένη τάσης. Το αέριο που περνάει μέσα από το  **$\mu$ -APPJ** είναι ένα μίγμα  $\text{He-O}_2$ .



Σχήμα 2.1: Φωτογραφία του  $\mu$ -APPJ [42]

Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται διατομή της γεωμετρίας η οποία και χρησιμοποιείται για την επίλυση του μαθηματικού μοντέλου. Σημειώνεται ότι η τρίτη διάσταση (κάθετη στο χαρτί) στην περιοχή μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 1 mm. Η χρήση γεωμετρίας 2D γίνεται για λόγους απλοποίησης του προβλήματος που θα επιτρέψουν ευκολότερη αριθμητική επίλυση. Στην είσοδο *HI*, εισέρχεται το μίγμα εισόδου (μίγμα He με μια μικρή ποσότητα  $\text{O}_2$ , π.χ. 0.6%  $\text{O}_2$ ). Το πλάσμα δημιουργείται στην περιοχή (*GHIL*), στο κενό που υπάρχει ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (*EFGH* & *JKLM*) και είναι απόστασης 1 mm, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Το μίγμα  $\text{He-O}_2$  και τα παραγόμενα συστατικά στο χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων αναμιγνύονται και αντιδρούν με τα συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα.



Σχήμα 2.2: Γεωμετρία 2δ μοντέλου

## 2.2 Τα μαθηματικά μοντέλα

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία για την επίλυση του προβλήματος είναι ίδια με αυτή των *Kelly & Turner* [38] και βασίζεται στην ξεχωριστή επίλυση δύο μοντέλων: Του μοντέλου πλάσματος και του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών. Το μοντέλο πλάσματος (παράγραφος 2.2.1) είναι 1δ και επιλύεται πάνω σε μια γραμμή που ενώνει τα δύο ηλεκτρόδια θεωρώντας ότι δεν αλλάζει σημαντικά η λύση κατά μήκος (από την είσοδο (*HI*) μέχρι την έξοδο (*LG*) της περιοχής του πλάσματος) (Σχήμα 2.2). Περιέχει την εξίσωση *Poisson*, τις εξισώσεις διατήρησης των ηλεκτρονίων και διατήρησης μάζας των βαριών συστατικών και το ισοζύγιο ενέργειας των ηλεκτρονίων. Η επίλυση γίνεται σε μεταβατική κατάσταση. Το μοντέλο των ουδετέρων συστατικών είναι 2δ και επιλύεται στο υπολογιστικό χωρίο του Σχήματος 2.2. Περιέχει τις εξισώσεις συνέχειας και διατήρησης της ορμής του αέριου μίγματος, το ισοζύγιο μάζας για τα ουδέτερα συστατικά και η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας του αέριου μίγματος. Επιλύεται σε μόνιμη κατάσταση.

Αρχικά επιλύεται το μοντέλο πλάσματος μέχρι τη μόνιμη κατάσταση (μερικές δεκάδες περιόδους της εναλλασσόμενης τάσης στα ηλεκτρόδια) και υπολογίζονται οι μέσοι ρυθμοί παραγωγής των ουδετέρων συστατικών καθώς και ο μέσος ρυθμός παραγωγής θερμότητας από το πλάσμα σε μία περίοδο κατά μήκος της γραμμής που ενώνει τα ηλεκτρόδια. Οι μέσοι ρυθμοί τροφοδοτούνται στο μοντέλο των ουδετέρων συστατικών.

Οι μεταβλητές εισόδου του μοντέλου του πλάσματος είναι η συχνότητα πηγής ημιτονοειδούς τάσης, το πλάτος εφαρμοζόμενης τάσης, η πίεση λειτουργίας και η θερμοκρασία του αερίου. Οι μεταβλητές εισόδου του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών (εκτός από τους μέσους ρυθμούς παραγωγής των ουδετέρων συστατικών και το μέσο ρυθμό παραγωγής θερμότητας από το πλάσμα) είναι η σύσταση του μίγματος και η παροχή στην είσοδο.

Οι μεταβλητές εξόδου του μοντέλου του πλάσματος είναι οι πυκνότητες ηλεκτρονίων, οι πυκνότητες φορτισμένων συστατικών, η θερμοκρασία ηλεκτρονίων και το δυναμικό πλάσματος. Οι μεταβλητές εξόδου του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών είναι οι πυκνότητες των ουδετέρων συστατικών.

Στο Σχήμα 2.3 φαίνεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην επίλυση του μοντέλου.



Σχήμα 2.3: Μέθοδος επίλυσης

Η αποσύνδεση των δύο μοντέλων γίνεται προκειμένου να μειωθεί ο χρόνος επίλυσης του προβλήματος. Ο συνδυασμός των μοντέλων επιτρέπει [38] να αποσυνδέσουμε την κλίμακα χρόνου στην οποία συμβαίνουν μεταβολές στο πλάσμα ( $\sim 0.1 \mu\text{s}$ ) από την κλίμακα χρόνου για μεταβολές στο μοντέλο ρευστού των ουδετέρων συστατικών ( $\sim 0.1 \text{ s}$ ). Για την αποσύνδεση των δύο μοντέλων θεωρούμε ότι δε βγαίνουν ηλεκτρόνια και φορτισμένα σωματίδια από την περιοχή του πλάσματος (περιοχή **GHIL**), επειδή το πεδίο είναι κάθετο στη ροή και τα κρατά μέσα στην περιοχή του πλάσματος.

### 2.2.1 Μοντέλο πλάσματος

Το μοντέλο πλάσματος περιέχει τις εξισώσεις διατήρησης των ηλεκτρονίων, τα ισοζύγια μάζας των βαριών (ουδετέρων και φορτισμένων) συστατικών, το ισοζύγιο ενέργειας των ηλεκτρονίων καθώς και την εξίσωση *Poisson*. Επιλύεται σε μία γραμμή (1δ) που ενώνει τα δύο ηλεκτρόδια στην περιοχή του πλάσματος (**GHIL** στο Σχήμα 2.2). Το ένα ηλεκτρόδιο είναι γειωμένο και από το άλλο διέρχεται ημιτονοειδής τάση με συχνότητα ραδιοκυμάτων 13.56 MHz.

Η εξίσωση διατήρησης των ηλεκτρονίων περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e) + \nabla \cdot \Gamma_e = R_e - (\mathbf{u} \cdot \nabla)n_e \quad (2.1)$$

όπου  $n_e$  η πυκνότητα των ηλεκτρονίων [ $1/\text{m}^3$ ],  $R_e$  ο ρυθμός δημιουργίας ή απώλειας της χημικής αντίδρασης [ $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ] και  $\mathbf{u}$  το διάνυσμα ταχύτητας του ρευστού [ $\text{m}/\text{s}$ ].

Το  $\Gamma_e$  είναι το διάνυσμα ροής και δίνεται από την εξίσωση ολίσθησης-διάχυσης για τα ηλεκτρόνια:

$$\Gamma_e = -(\mu_e \cdot \mathbf{E})n_e - \mathbf{D}_e \cdot \nabla n_e \quad (2.2)$$

Ο πρώτος όρος στο δεξί μέλος αναπαριστά τη «μετανάστευση» (migration) των ηλεκτρονίων λόγω του ηλεκτρικού πεδίου και ο δεύτερος όρος τη διάχυση των ηλεκτρονίων από περιοχές υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων σε περιοχές χαμηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων.

$\mu_e$  είναι η ευκινησία των ηλεκτρονίων [ $\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ],  $\mathbf{E}$  το ηλεκτρικό πεδίο [ $\text{V/m}$ ] και  $\mathbf{D}_e$  ο συντελεστής διάχυσης [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] των ηλεκτρονίων

Η συνοριακή συνθήκη του ισοζυγίου των ηλεκτρονίων σε στερεά τοιχώματα της γεωμετρίας (δηλαδή τα δύο άκρα του 1δ υπολογιστικού χωρίου) είναι:

$$-\mathbf{n} \cdot \Gamma_e = n_e(\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{E}) \cdot \mathbf{n} + \frac{1}{2} v_{e,\text{th}} n_e - (1-\alpha) \sum_i \gamma_i \Gamma_i \cdot \mathbf{n} \quad (2.3)$$

όπου  $\gamma_i$  ο συντελεστής δευτερεύουσας εκπομπής ηλεκτρονίων λόγω πρόσπτωσης ιόντων  $i$ , α ένας παράγοντας με τιμή 1 όταν η ροή έχει κατεύθυνση προς τα τοιχώματα

και τιμή 0 όταν η ροή έχει αντίθετη κατεύθυνση και  $v_{e,\text{th}} = \sqrt{\frac{8k_b T_e}{\pi m_e}}$  [ $\text{m/s}$ ] η θερμική

ταχύτητα. Το  $k_b$  είναι η σταθερά Boltzmann [ $k_b = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ],  $T_e$  η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων [ $\text{K}$ ] και  $m_e$  η μάζα των ηλεκτρονίων [ $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ].

Τα ισοζύγια μάζας για τα βαριά συστατικά διατυπώνονται ως εξής:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_i) + \nabla \cdot \Gamma_i = R_i - (\mathbf{u} \cdot \nabla)n_i \quad (2.4)$$

όπου  $n_i$  είναι η πυκνότητα [ $1/\text{m}^3$ ] και  $R_i$  ο καθαρός ρυθμός παραγωγής [ $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ] λόγω ομογενών χημικών αντιδράσεων του βαριού συστατικού  $i$  (ουδέτερο ή ιόν). Το  $\Gamma_i$  είναι το διάνυσμα ροής για τα βαριά συστατικά και ορίζεται ως:

$$\Gamma_i = -(\mu_i \cdot \mathbf{E})n_i - \mathbf{D}_i \cdot \nabla n_i \quad (2.5)$$

με  $\mu_i$  την ευκινησία [ $\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ],  $\mathbf{D}_i$  το συντελεστή διάχυσης [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] του βαριού συστατικού  $i$  και  $\mathbf{E}$  το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου [ $\text{V/m}$ ].

Για τα ουδέτερα και τα ιόντα ισχύουν αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες με αυτές των ηλεκτρονίων. Δεν υπάρχει δευτερεύουσα εκπομπή βαριού συστατικού ούτε ροή λόγω πεδίου για τα ουδέτερα.

$$-\mathbf{n} \cdot \Gamma_i = \frac{1}{2} v_{i,\text{th}} n_i - n_i(\mu_i \cdot \mathbf{E}) \quad (2.6)$$

Το ισοζύγιο ενέργειας των ηλεκτρονίων είναι:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e) + \nabla \cdot \Gamma_e + \mathbf{E} \cdot \Gamma_e = R_e - (\mathbf{u} \cdot \nabla)n_e \quad (2.7)$$

όπου  $n_e$  η πυκνότητα ενέργειας των ηλεκτρονίων [ $\text{eV}/\text{m}^3$ ] ( $n_e = n_e \bar{\epsilon}$ ) και  $R_e$  ο ρυθμός αύξησης της ενέργειας των ηλεκτρονίων λόγω ανελαστικών συγκρούσεων [ $\text{eV}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ].

$$R_e = \sum_j k_{ej} n_e n_j \Delta \epsilon_j \quad (2.8)$$

όπου  $\Delta \epsilon_j$  η απώλεια ενέργειας της αντίδρασης, από τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων. Το  $\Gamma_e$  είναι το διάνυσμα ροής της ενέργειας των ηλεκτρονίων και ορίζεται ως:

$$\Gamma_e = -(\mu_e \cdot \mathbf{E}) n_e - D_e \cdot \nabla n_e \quad (2.9)$$

όπου  $\mu_e$  η ευκινησία της ενέργειας των ηλεκτρονίων [ $\text{eV} \cdot \text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ] και  $D_e$  ο συντελεστής διάχυσης της ενέργειας των ηλεκτρονίων [ $\text{eV} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ ].

Η συνοριακή συνθήκη για το ισοζύγιο ενέργειας των ηλεκτρονίων στα στερεά τοιχώματα της γεωμετρίας είναι παρόμοια με αυτή του ισοζυγίου των ηλεκτρονίων:

$$-\mathbf{n} \cdot \Gamma_e = n_e (\mu_e \cdot \mathbf{E}) \cdot \mathbf{n} + \frac{5}{6} v_{e,th} n_e - (1 - \alpha) \sum_i \gamma_i \bar{\epsilon}_i \Gamma_i \cdot \mathbf{n} \quad (2.10)$$

Όπου το  $\bar{\epsilon}_i$  να αναπαριστά τη μέση ενέργεια των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται δευτερογενώς λόγω πρόσπτωσης ιόντων.

Τέλος, το ηλεκτροστατικό δυναμικό υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης *Poisson*:

$$\nabla \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \nabla V = q \left( \sum_i^N (z_i n_i - n_e) \right) \quad (2.11)$$

όπου  $\epsilon_0$  η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού [ $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ],  $\epsilon_r$  η σχετική ηλεκτρική διαπερατότητα,  $q$  το στοιχειώδες φορτίο [ $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Cb}$ ] και  $z_i$  το πλήθος των στοιχειωδών φορτίων.

## 2.2.2 Μοντέλο ουδετέρων συστατικών

Το μοντέλο ουδετέρων συστατικών περιέχει τις εξισώσεις συνέχειας και διατήρησης της ορμής του αέριου μίγματος, το ισοζύγιο μάζας για τα ουδέτερα συστατικά και την εξίσωση διατήρησης της ενέργειας. Το μοντέλο επιλύεται στο υπολογιστικό χωρίο **ABCD** του Σχήματος 2.2.

### 2.2.2.1 Εξισώσεις συνέχειας και διατήρησης ορμής

Εξίσωση συνέχειας:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2.12)$$

Διατήρηση ορμής αέριου μίγματος:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \left[ -p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] + \mathbf{F} \quad (2.13)$$

επιλύονται σε συνθήκες στρωτής ροής (μέσα στη σχισμή **GHIL** (Σχήμα 2.2) ο αριθμός *Reynolds* ισούται με  $Re = 179 < 2300$ ),  $\mathbf{u}$  είναι η ταχύτητα [m/s],  $\rho$  η πυκνότητα [kg/m<sup>3</sup>],  $p$  η πίεση [N/m<sup>2</sup>],  $\mu$  το δυναμικό ιξώδες του ρευστού [N/(m<sup>2</sup>·s)] και  $\mathbf{F}$  οι σωματικές δυνάμεις στο ρευστό [N/m<sup>3</sup>].

Η πίεση  $p$  και η πυκνότητα  $\rho$  του ρευστού συνδέονται μεταξύ τους με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$p = \rho RT \quad (2.14)$$

Οι σωματικές δυνάμεις στο ρευστό  $\mathbf{F}$  [N/m<sup>3</sup>] δίνονται από τη σχέση:

$$\mathbf{F} = g\rho \quad (2.15)$$

Θεωρούμε ότι στα τοιχώματα του Σχήματος 2.2, στην ηλεκτροδίων αλλά και στην επιφάνεια *BC* που αναπαριστά την επιφάνεια κατεργασίας (στερεή ή υγρή επιφάνεια) τη συνθήκη μη ολίσθησης. Στα *AB*, *CD*, *DE* και *AJ* που συνθέτουν τα αέρια σύνορα με το περιβάλλοντα ατμοσφαιρικό αέρα η συνοριακή συνθήκη διατυπώνεται ως εξής:

$$\left[ -p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] \mathbf{n} = -f_0 \mathbf{n} \quad (2.16)$$

$$p = f_0 = 1 \text{ N/m}^2$$

Για να βοηθήσουμε τη σύγκλιση θεωρούμε μια μικρή ταχύτητα στα σύνορα *AB* και *CD* [38,39].

Στην είσοδο *HI* η ροή του ρευστού δίνεται από το ρυθμό ογκομετρικής παροχής σε κανονικές συνθήκες (293 K, 1 atm),  $Q_0$  [m<sup>3</sup>/s], ο οποίος είναι:

$$Q_0 = - \int_{\partial\Omega} d_{inlet} \frac{\rho}{\rho_0} (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS \quad (2.17)$$

όπου  $\Omega$  είναι η διατομή της εισόδου,  $d_{inlet}$  (1 mm) η κάθετη στο χαρτί διάσταση της εισόδου και  $\rho_0$  η πυκνότητα του ρευστού [kg/m<sup>3</sup>].

Η πυκνότητα του ρευστού υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\rho_0 = \frac{M_{\text{mean}}}{V_0} \quad (2.18)$$

όπου το  $M_{\text{mean}}$  είναι η μέση μοριακή μάζα του ρευστού που εισέρχεται στην είσοδο και  $V_0$  είναι ο γραμμομοριακός όγκος ( $V_0=0.0246172 \text{ m}^3/\text{mol}$  για θερμοκρασία  $T=293 \text{ K}$  και πίεση  $p=10^5 \text{ N/m}^2$ )

Η μέση μοριακή μάζα  $M_{\text{mean}}$  για το μείγμα  $\text{He-O}_2$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$M_{\text{mean}} = (1 - \text{admixture}) * M_{\text{He}} + \text{admixture} * M_{\text{O}_2} \quad (2.19)$$

με  $M_{\text{He}}=0.0040026 \text{ kg/mol}$  και  $M_{\text{O}_2}=0.0319988 \text{ kg/mol}$ . admixture είναι το κλάσμα του  $\text{O}_2$  στην είσοδο.

### 2.2.2.2 Διατήρηση μάζας βαριών συστατικών

Το ισοζύγιο μάζας για τα βαριά συστατικά, που στην περίπτωση του μοντέλου βαριών συστατικών είναι μόνο ουδέτερα, διατυπώνεται ως εξής:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i \quad (2.20)$$

με

$$\Gamma_i = -D_i \nabla c_i + \mathbf{u} c_i \quad (2.21)$$

όπου  $c_i$  η συγκέντρωση [ $\text{mol/m}^3$ ] και  $D_i$  ο συντελεστής διάχυσης [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] του συστατικού  $i$ . Δεν υπάρχουν απώλειες συστατικών στα στερεά τοιχώματα  $JK$ ,  $KL$ ,  $LI$ ,  $HG$ ,  $GF$ ,  $EF$  και στην επιφάνεια κατεργασίας  $BC$  (Σχήμα 2.2):

$$\mathbf{n} \cdot \Gamma_i = 0 \quad (2.22)$$

Στα σύνορα  $AB$ ,  $CD$ ,  $DE$  και  $AJ$  ισχύει:

$$\text{Για } \mathbf{n} \cdot \mathbf{u} \geq 0 \text{ τότε } -\mathbf{n} \cdot D_i \nabla c_i = 0 \quad (2.23)$$

$$\text{Για } \mathbf{n} \cdot \mathbf{u} < 0 \text{ τότε } c_i = c_{0,i}$$

όπου  $c_{0,i}$  η συγκέντρωση των συστατικού  $i$  στον αέρα. Η  $c_{0,i}$  είναι διαφορετική από το 0 μόνο για το  $\text{N}_2$  και το  $\text{O}_2$  (συστατικά του αέρα).

Στην είσοδο  $HI$  οι συνοριακές συνθήκες είναι τα γραμμομοριακά κλάσματα (ή κλάσματα μάζας) των ουδετέρων συστατικών στο ρεύμα εισόδου.

### 2.2.2.3 Διατήρηση ενέργειας - μεταφορά θερμότητας

Θεωρείται ότι όλα τα ουδέτερα συστατικά είναι σε θερμική ισορροπία και έτσι επιλύεται μία μόνο εξίσωση διατήρησης της ενέργειας για το αέριο μίγμα συνολικά

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p (\mathbf{u} \cdot \nabla T) = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q_p \quad (2.24)$$

όπου  $\rho$  η πυκνότητα [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ],  $c_p$  η ειδική θερμότητα (υπό σταθερή πίεση) [ $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ],  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία [ $\text{K}$ ],  $k$  ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας [ $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ] του αέριου μίγματος και  $Q_p$  η θερμότητα από το πλάσμα [ $\text{W}/\text{m}^3$ ].

Για τα εξωτερικά όρια  $IJ$ ,  $EH$  και  $BC$  επιβάλλεται η συνοριακή συνθήκη:

$$\mathbf{n} \cdot (k \nabla T) = 0 \quad (2.25)$$

Η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας για το ηλεκτρόδιο (στερεό) είναι όμοια με την προηγούμενη (Εξίσωση 2.24) μόνο που η ταχύτητα είναι 0, και δεν υπάρχει ο όρος  $Q_p$ .

Η θερμότητα που παράγεται από το πλάσμα λειτουργεί ως πηγή θερμότητας για το αέριο μίγμα και διατυπώνεται ως εξής:

$$Q_p = \frac{1}{\tau_p} \int_0^{\tau_p} \left( \sum_i q_i \Gamma_i \cdot E + \sum_j \Delta \epsilon_j R_j + 3 \frac{m_e}{M_g} K_{el} k_b (T_e - T_g) \right) dt \quad (2.26)$$

όπου  $\tau_p$  είναι το χρονικό διάστημα μίας περιόδου (αφού έχει επιτευχθεί η μόνιμη κατάσταση),  $R_j$  ο ρυθμός απώλειας λόγω ανελαστικών συγκρούσεων και  $K_{el}$  οι απώλειες λόγω ελαστικών συγκρούσεων. Ο πρώτος όρος είναι από την επιτάχυνση ή επιβράδυνση των φορτισμένων σωματιδίων από το ηλεκτρικό πεδίο. Ο δεύτερος αφορά την ενέργεια που εκλύεται από τη θερμοχημεία των αντιδράσεων και ο τρίτος αφορά την ενέργεια που απορροφούν τα ουδέτερα συστατικά μέσω ελαστικών συγκρούσεων με τα ηλεκτρόνια.

Για τα σύνορα  $AB$ ,  $CD$ ,  $DE$  και  $AJ$  (Σχήμα 2.2) εφαρμόζεται η παρακάτω συνοριακή συνθήκη:

$$\text{Για } \mathbf{n} \cdot \mathbf{u} \geq 0 \text{ τότε } -\mathbf{n} \cdot \nabla T = 0 \quad (2.27)$$

$$\text{Για } \mathbf{n} \cdot \mathbf{u} < 0 \text{ τότε } T = T_0$$

όπου η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι ίση με  $T_0 = 293 \text{ K}$ . Ορίζουμε στην είσοδο  $HI$  την ίδια θερμοκρασία  $T_{inlet} = 293 \text{ K}$ .

### 2.3 Υπολογισμός φυσικών παραμέτρων

Οι σταθερές ρυθμού των αντιδράσεων μεταξύ ουδετέρων συστατικών υπολογίζονται από το νόμο του *Arrhenius*. Για την αντίδραση  $j$  η σταθερά ρυθμού είναι:

$$k_j = A_j T^{\beta_j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (2.28)$$

όπου  $A_j$  ο προεκθετικός συντελεστής της σταθεράς ρυθμού,  $\beta_j$  ο εκθέτης της θερμοκρασίας,  $E_j$  η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης  $j$ .  $R$  είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων [ $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ] και  $T$  η θερμοκρασία του αερίου [K]. Οι σταθερές ρυθμού των αντιδράσεων μεταξύ των βαριών συστατικών (ουδετέρων συστατικών και ιόντων) προέρχονται από τη βιβλιογραφία [38,39].

Οι σταθερές ρυθμού των αντιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και ουδετέρων υπολογίζονται μέσω επιλύτη της εξίσωσης *Boltzmann*, με βάση τις ενεργές διατομές των αντιδράσεων. Ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το *BOLSIG+* [43,44]. Το *BOLSIG+* υπολογίζει τις σταθερές ρυθμού των αντιδράσεων ηλεκτρονίων – ουδετέρων συστατικών σαν συνάρτηση της μέσης ενέργειας των ηλεκτρονίων.

Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων μεταφοράς (συντελεστής διάχυσης, ευκινησία) για τα ηλεκτρόνια, γίνεται με τη χρήση του κώδικα *BOLSIG+*. Πιο συγκεκριμένα γίνεται ο υπολογισμός της κινητικότητας των ηλεκτρονίων,  $\mu_e$ , και της κινητικότητας της ενέργειας των ηλεκτρονίων,  $\mu_\epsilon$ , συναρτήσει της μέσης ενέργειας των ηλεκτρονίων. Ο συντελεστής διάχυσης των ηλεκτρονίων  $D_e$  υπολογίζεται μέσω της σχέσης *Einstein* και ισούται με

$$\frac{D_e}{\mu_e} = \frac{k_b T_e}{q_e} \quad (2.29)$$

Η ευκινησία και ο συντελεστής διάχυσης της ενέργειας των ηλεκτρονίων υπολογίζονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν:

$$\mu_\epsilon = \frac{5}{3} \mu_e \quad (2.30)$$

και

$$D_\epsilon = \frac{5}{3} D_e \quad (2.31)$$

Η ευκινησία των ιόντων υπολογίζεται ως συνάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου, χρησιμοποιώντας δεδομένα από τους *Ellis et al.* [45]. Οι συντελεστές διάχυσης για τα ιόντα υπολογίζονται μέσω της εξίσωσης *Einstein* (2.29) και για τα ουδέτερα μέσω της θεωρίας *Chapman-Enskog*.

Τέλος, η πυκνότητα του αερίου μίγματος,  $\rho$ , δίνεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{p}{TR \sum_i \left( \frac{x_i}{M_i} \right)} \quad (2.32)$$

και το δυναμικό ιξώδες  $\mu$  από τη σχέση:

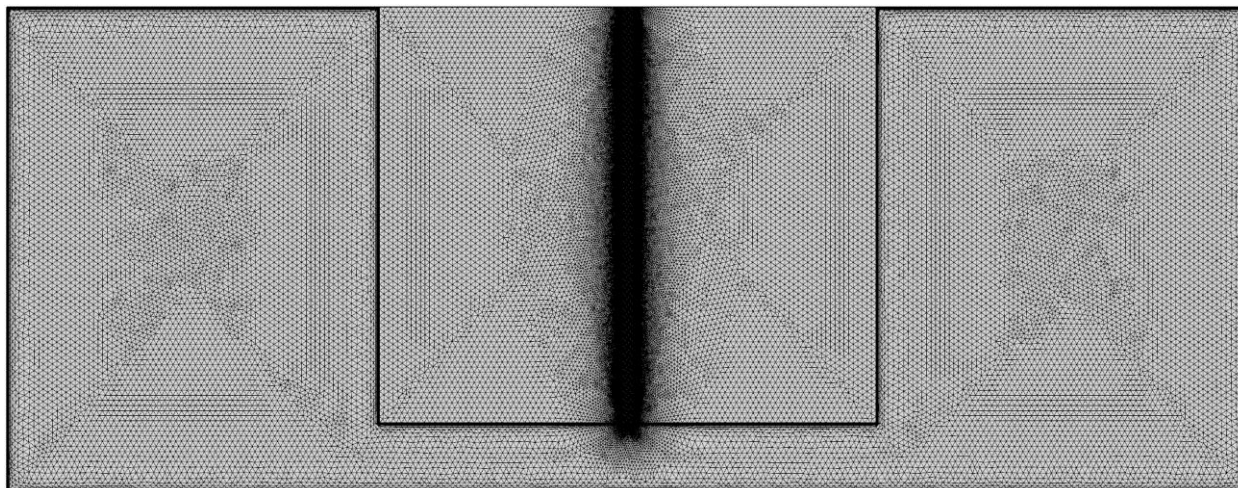
$$\mu = \sum_i \mu_i x_i \quad (2.33)$$

όπου  $x_i$ ,  $M_i$ ,  $\mu_i$  το γραμμομοριακό κλάσμα, το μοριακό βάρος και το δυναμικό ιξώδες του συστατικού  $i$ . Το  $\mu_i$  υπολογίζεται μέσω της θεωρίας *Chapman-Enskog*.

## 2.4 Μέθοδος επίλυσης του μαθηματικού προβλήματος

Στην παρούσα εργασία η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων γίνεται με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το *Comsol Multiphysics* [37]. Το *Comsol Multiphysics* είναι ένα εμπορικό λογισμικό προσομοίωσης για διάφορες εφαρμογές Φυσικής και Μηχανικής.

Το πλήθος των στοιχείων που χρησιμοποιήθηκε για το μοντέλο πλάσματος (1δ) είναι 1000, καταμετρημένα με γεωμετρική πρόοδο: Το πλήθος τους ανά μονάδα μήκους είναι πολύ μεγαλύτερο στα άκρα του υπολογιστικού χωρίου και μειώνεται προς το κέντρο. Για το μοντέλο των ουδέτερων συστατικών το πλήθος των στοιχείων είναι 106010 με μεγαλύτερη πύκνωση στη σχισμή (**GHIL** στο Σχήμα 2.2). Στο Σχήμα 2.4 φαίνεται το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο των ουδέτερων συστατικών.



Σχήμα 2.4: Το υπολογιστικό πλέγμα 106010 στοιχείων που χρησιμοποιείται για τους υπολογισμούς του μοντέλου των ουδέτερων συστατικών.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ – ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

#### 3.1 Εισαγωγή

Το μοντέλο του πλάσματος λύθηκε σε 1δ, χρησιμοποιήθηκε μίγμα  $He-O_2$  σε διάταξη παραγωγής χωρητικά συζευγμένου πλάσματος (*Capacitively Coupled plasma*). Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται το δίκτυο των αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση με τις σταθερές  $k_i$  των αντιδράσεων. Επιπλέον, παρουσιάζονται αποτελέσματα πυκνοτήτων ηλεκτρονίων και ιόντων, δυναμικού πλάσματος και θερμοκρασίας ηλεκτρονίων, καθώς και σύγκριση αυτών με τα αποτελέσματα των *Kelly & Turner* [38]. Τέλος, έγινε μελέτη της επίδρασης της πυκνότητας του υπολογιστικού πλέγματος, της κατανομής ενέργειας ηλεκτρονίων καθώς και την ύπαρξη μικρών ποσοστών  $O_2$  και  $N_2$  στην είσοδο της διάταξης στα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

#### 3.2 Περιγραφή της μελέτης περίπτωσης - συνθήκες εισόδου

Το μοντέλο του πλάσματος επιλύεται σε μεταβατική κατάσταση (μέχρι τη μόνιμη κατάσταση) σε μία γραμμή που ενώνει τα ηλεκτρόδια κατά τον άξονα  $x$  στην περιοχή **GHIL** (Σχήμα 2.2). Θεωρείται σταθερή θερμοκρασία αερίου ίση  $T_g = 293$  K και πίεση  $p = 1$  atm. Η εφαρμοζόμενη τάση στο ένα σύνορο του υπολογιστικού χωρίου είναι  $V = V_{\text{applied}} \times \sin(2\pi \cdot f \cdot t)$ , όπου  $V_{\text{applied}}$  είναι το πλάτος της εφαρμοσμένη τάσης και  $f = 13.56$  MHz η συχνότητα ραδιοκυμάτων. Στο άλλο σύνορο η τάση είναι 0.

Το δίκτυο των αντιδράσεων (35) φαίνεται στον Πίνακα 3.1. Συμμετέχουν σε αυτό 12 ουδέτερα συστατικά ( $He$ ,  $He^*$ ,  $He_2^*$ ,  $O_2$ ,  $O_2(\alpha^1\Delta)$ ,  $O$ ,  $O(^1D)$ ,  $N_2$ ,  $N_2(A^3\Sigma)$ ,  $N_2(B^3\Pi)$ ,  $N$  και  $N(^2D)$ ) και 6 ιόντα ( $He^+$ ,  $He_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$  και  $N_2^+$ ).

Η αρχική σύσταση του πλάσματος είναι 99.4%  $He$  με καθαρότητα 99.999% (το γραμμομοριακό κλάσμα του αέρα είναι  $10^{-5}$  με τις προσμίξεις να είναι 80%  $N_2$  και 20%  $O_2$ ) και 0.6%  $O_2$ . Η αρχική σύσταση προκύπτει από τις (συνοριακές) συνθήκες στην είσοδο της διάταξης ( $HI$  στο Σχήμα 2.2). Αυτή η παραδοχή για τα  $He$ ,  $N_2$  και  $O_2$ , που βρίσκονται στην είσοδο, σημαίνει ότι ο όρος εισόδου είναι ίσος με αυτόν της εξόδου. Για τα υπόλοιπα συστατικά σημαίνει ότι ο όρος εξόδου (δεν υπάρχει όρος εισόδου) είναι πολύ μικρότερος από τον όρο παραγωγής.

Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε για την αριθμητική επίλυση αποτελείται από στοιχεία με μήκη που ακολουθούν γεωμετρική πρόοδο. Τα στοιχεία με τα μικρότερα μήκη είναι στα σύνορα του υπολογιστικού χωρίου. Οι υπολογισμοί έγιναν με το μοντέλο πλάσματος χωρητικής σύζευξης του *COMSOL* σε υπολογιστές της συστοιχίας υπολογιστών *Nessie* του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Ναυτοτεχνολογίας του *ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος*.

#### 3.3 Δίκτυο αντιδράσεων του μοντέλου του πλάσματος

Τα δίκτυα των ογκομετρικών αλλά και των επιφανειακών αντιδράσεων σε πλάσμα  $He$ ,  $O_2$  και  $N_2$ , που χρησιμοποιήθηκαν στην επίλυση του μοντέλου του πλάσματος φαίνονται στους Πίνακες 3.1 και 3.2 αντίστοιχα.

**Πίνακας 3.1: Δίκτυο αντιδράσεων σε πλάσμα He–O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> [38]. Η θερμοκρασία του αερίου, T<sub>g</sub>, και η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων, T<sub>e</sub>, είναι σε μονάδες K, εκτός από τις αντιδράσεις R<sub>18</sub>, R<sub>33</sub> και R<sub>34</sub> που η T<sub>e</sub> είναι σε eV.**

	<b>Αντιδράσεις</b>	<b>Σταθερά αντίδρασης</b>	<b>Μονάδες</b>	<b>Αναφορές</b>
R <sub>1</sub>	$e+\text{He}\rightarrow\text{He}+e$	BOLSIG+	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[43, 46]
R <sub>2</sub>	$e+\text{He}\rightarrow\text{He}^*+e$	BOLSIG+	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[43, 46]
R <sub>3</sub>	$e+\text{He}\rightarrow 2e+\text{He}^+$	BOLSIG+	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[43, 46]
R <sub>4</sub>	$e+\text{He}^*\rightarrow e+\text{He}$	$2.9\times 10^{-15}$	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[47]
R <sub>5</sub>	$e+\text{He}_2^+\rightarrow\text{He}^*+\text{He}$	$5.3\times 10^{-15}/T_e^{0.5}$	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[48]
R <sub>6</sub>	$\text{He}^++2\text{He}\rightarrow\text{He}+\text{He}_2^+$	$1.1\times 10^{-43}$	$\text{m}^6\text{s}^{-1}$	[49]
R <sub>7</sub>	$\text{He}^*+2\text{He}\rightarrow\text{He}+\text{He}_2^*$	$2\times 10^{-46}$	$\text{m}^6\text{s}^{-1}$	[49]
R <sub>8</sub>	$\text{He}^*+\text{He}^*\rightarrow e+\text{He}_2^+$	$1.5\times 10^{-15}$	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[49]
R <sub>9</sub>	$\text{He}_2^*\rightarrow 2\text{He}$	$10^4$	1/s	[49]
R <sub>10</sub>	$\text{He}_2^*+\text{He}_2^*\rightarrow e+\text{He}_2^++2\text{He}$	$1.5\times 10^{-15}$	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[49]
R <sub>11</sub>	$e+\text{O}_2\rightarrow 2e+\text{O}_2^+$	BOLSIG+	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[43, 46]
R <sub>12</sub>	$e+\text{O}_2\rightarrow e+2\text{O}$	BOLSIG+	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[43, 50]
R <sub>13</sub>	$e+\text{O}_2\rightarrow e+\text{O}+\text{O}(^1\text{D})$	BOLSIG+	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[43, 50]
R <sub>14</sub>	$e+\text{O}_2^+\rightarrow 2\text{O}$	$6\times 10^{-11} T_e^{-1}$	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[51]
R <sub>15</sub>	$\text{He}^*+\text{O}_2\rightarrow\text{He}+\text{O}_2^++e$	$2.54\times 10^{-16}(T_g/300)^{0.5}$	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[52]
R <sub>16</sub>	$\text{He}_2^*+\text{O}_2\rightarrow 2\text{He}+\text{O}_2^++e$	$1\times 10^{-16}(T_g/300)^{0.5}$	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[53]
R <sub>17</sub>	$e+\text{O}_2\rightarrow\text{O}+\text{O}^-$	BOLSIG+	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[43, 46]
R <sub>18</sub>	$e+\text{He}+\text{O}_2\rightarrow\text{O}_2^-+\text{He}$	$3.6\times 10^{-43}T_e^{-0.5}$	$\text{m}^6\text{s}^{-1}$	[54]
R <sub>19</sub>	$\text{O}^-+\text{O}_2^+\rightarrow\text{O}+\text{O}_2$	$3.464\times 10^{-12} T_g^{-0.5}$	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	[51]

R <sub>20</sub>	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$3.464 \times 10^{-12} T_g^{-0.5}$	$m^3 s^{-1}$	[51]
R <sub>21</sub>	$O^- + O_2^+ + He \rightarrow O + O_2 + He$	$3.12 \times 10^{-31} T_g^{-2.5}$	$m^6 s^{-1}$	[51]
R <sub>22</sub>	$O_2^- + O_2^+ + He \rightarrow 2O_2 + He$	$3.12 \times 10^{-31} T_g^{-2.5}$	$m^6 s^{-1}$	[51]
R <sub>23</sub>	$O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$	$1.5 \times 10^{-18}$	$m^3 s^{-1}$	[54]
R <sub>24</sub>	$e + O_2 \rightarrow e + O_2(\alpha^1\Delta)$	BOLSIG+	$m^3 s^{-1}$	[43, 46]
R <sub>25</sub>	$e + N_2^+ \rightarrow 2N$	$4.8 \times 10^{-13} (T_g/T_e)^{0.5}$	$m^3 s^{-1}$	[55]
R <sub>26</sub>	$He^* + N_2 \rightarrow He + N_2^+ + e$	$5 \times 10^{-17}$	$m^3 s^{-1}$	[55]
R <sub>27</sub>	$He_2^* + N_2 \rightarrow 2He + N_2^+ + e$	$3 \times 10^{-17}$	$m^3 s^{-1}$	[55]
R <sub>28</sub>	$He_2^+ + N_2 \rightarrow He_2^* + N_2^+$	$1.4 \times 10^{-15}$	$m^3 s^{-1}$	[55]
R <sub>29</sub>	$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$	$1.04 \times 10^{-15} T_g^{-0.5}$	$m^3 s^{-1}$	[51]
R <sub>30</sub>	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(A^3\Sigma)$	BOLSIG+	$m^3 s^{-1}$	[43, 46]
R <sub>31</sub>	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(B^3\Pi)$	BOLSIG+	$m^3 s^{-1}$	[43, 46]
R <sub>32</sub>	$N_2(B^3\Pi) \rightarrow N_2(A^3\Sigma)$	$1.2 \times 10^5$	1/s	
R <sub>33</sub>	$e + N_2 \rightarrow e + N(^2D) + N$	$6.53 \times 10^{-14} \times \exp(-14.2/T_e)$	$m^3 s^{-1}$	[54]
R <sub>34</sub>	$e + N \rightarrow e + N(^2D)$	$2.74 \times 10^{-14} T_e^{-0.4} \times \exp(-3.35/T_e)$	$m^3 s^{-1}$	[54]
R <sub>35</sub>	$e + N_2^+ \rightarrow N(^2D) + N$	$1.5 \times 10^{-12} / T_e^{0.7}$	$m^3 s^{-1}$	[51]

Πίνακας 3.2: Επιφανειακές αντιδράσεις για πλάσμα He–O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>.

	Αντίδραση	Πιθανότητα	Αναφορά
S <sub>1</sub>	$He^+ + s \rightarrow He + s$	1	[37]
S <sub>2</sub>	$He_2^+ + s \rightarrow 2He + s$	1	[37]

S <sub>3</sub>	$\text{He}^* + \text{s} \rightarrow 2\text{He} + \text{s}$	1	[37]
S <sub>4</sub>	$\text{He}_2^* + \text{s} \rightarrow 2\text{He} + \text{s}$	1	[37]
S <sub>5</sub>	$\text{O}_2^+ + \text{s} \rightarrow \text{O}_2 + \text{s}$	1	[56]
S <sub>6</sub>	$\text{O}_2^- + \text{s} \rightarrow \text{O}_2 + \text{s}$	1	[56]
S <sub>7</sub>	$\text{O}^- + \text{s} \rightarrow \text{O} + \text{s}$	1	[56]
S <sub>8</sub>	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{s} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{s}$	0.15	[56]
S <sub>9</sub>	$\text{O} + \text{s} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{s}$	0.15	[56]
S <sub>10</sub>	$\text{O}_2(a^1\Delta) + \text{s} \rightarrow \text{O}_2 + \text{s}$	0.007	[56]
S <sub>11</sub>	$\text{N}_2^+ + \text{s} \rightarrow \text{N}_2 + \text{s}$	1	[57]
S <sub>12</sub>	$\text{N}_2(A^3\Sigma) + \text{s} \rightarrow \text{N}_2 + \text{s}$	1	[57]
S <sub>13</sub>	$\text{N}_2(B^3\Pi) + \text{s} \rightarrow \text{N}_2 + \text{s}$	1	[57]
S <sub>14</sub>	$\text{N}(^2D) + \text{s} \rightarrow \text{N} + \text{s}$	1	[57]

Οι επιφανειακές αντιδράσεις συμβαίνουν στα σύνορα του υπολογιστικού χωρίου του μοντέλου πλάσματος. Για τις επιφανειακές αντιδράσεις του He θεωρούμε ότι δεν υπάρχει κατανάλωση του στην επιφάνεια και για τα O<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> οι συντελεστές προέρχονται από τις αναφορές [56] και [57] αντίστοιχα. Ο συντελεστής της αντίδρασης επανασύνδεσης του N είναι πολύ μικρή για μεγάλες πιέσεις [57] και για αυτό δεν περιλαμβάνεται στο δίκτυο αντιδράσεων του Πίνακα 3.2.

### 3.4 Φυσικοχημικές παράμετροι

Η ευκινησία των ιόντων υπολογίζεται ως συνάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου, χρησιμοποιώντας δεδομένα από τους *Ellis et al.* [45]. Οι συντελεστές διάχυσης για τα ιόντα υπολογίζονται μέσω της εξίσωσης *Einstein* (2.29) και για τα ουδέτερα μέσω της θεωρίας *Chapman-Enskog*. Οι παράμετροι *Lennard-Jones* για τα βαριά συστατικά και για τα ιόντα φαίνονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Παράμετροι Lennard-Jones των βαριών συστατικών [37]

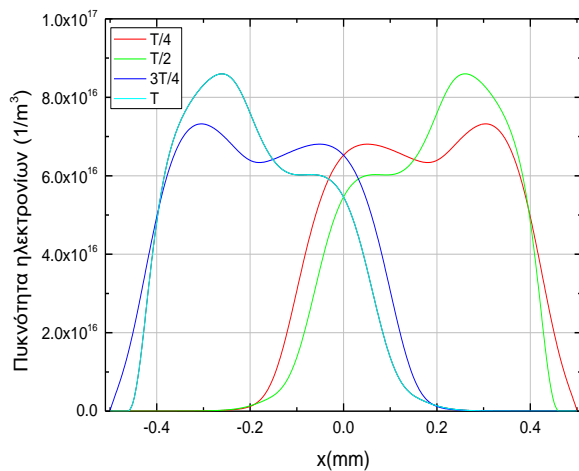
Είδος	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (K)
He	2.580	102.220
He*	2.580	102.220
He <sub>2</sub> *	2.580	102.220

He <sup>+</sup>	2.580	102.220
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.580	102.220
O <sub>2</sub>	3.458	107.400
O <sub>2</sub> (α <sup>1</sup> Δ)	3.458	107.400
O	2.750	80.000
O( <sup>1</sup> D)	2.750	80.000
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.458	107.400
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.458	107.400
O <sup>-</sup>	2.750	80.000
N <sub>2</sub>	3.621	97.530
N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ)	3.621	97.530
N <sub>2</sub> (B <sup>3</sup> Π)	3.621	97.530
N	3.298	71.400
N( <sup>2</sup> D)	3.298	71.400
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.621	97.530

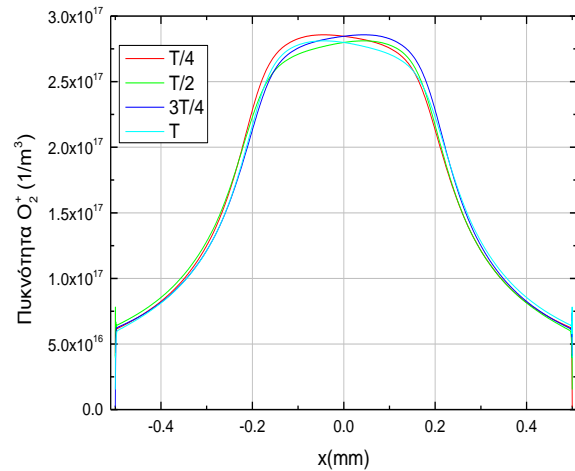
### 3.5 Αποτελέσματα προσομοίωσης για το μοντέλο του πλάσματος

#### 3.5.1 Αποτελέσματα προσομοίωσης σε διαφορετικές χρονικές στιγμές σε μία περίοδο του RF

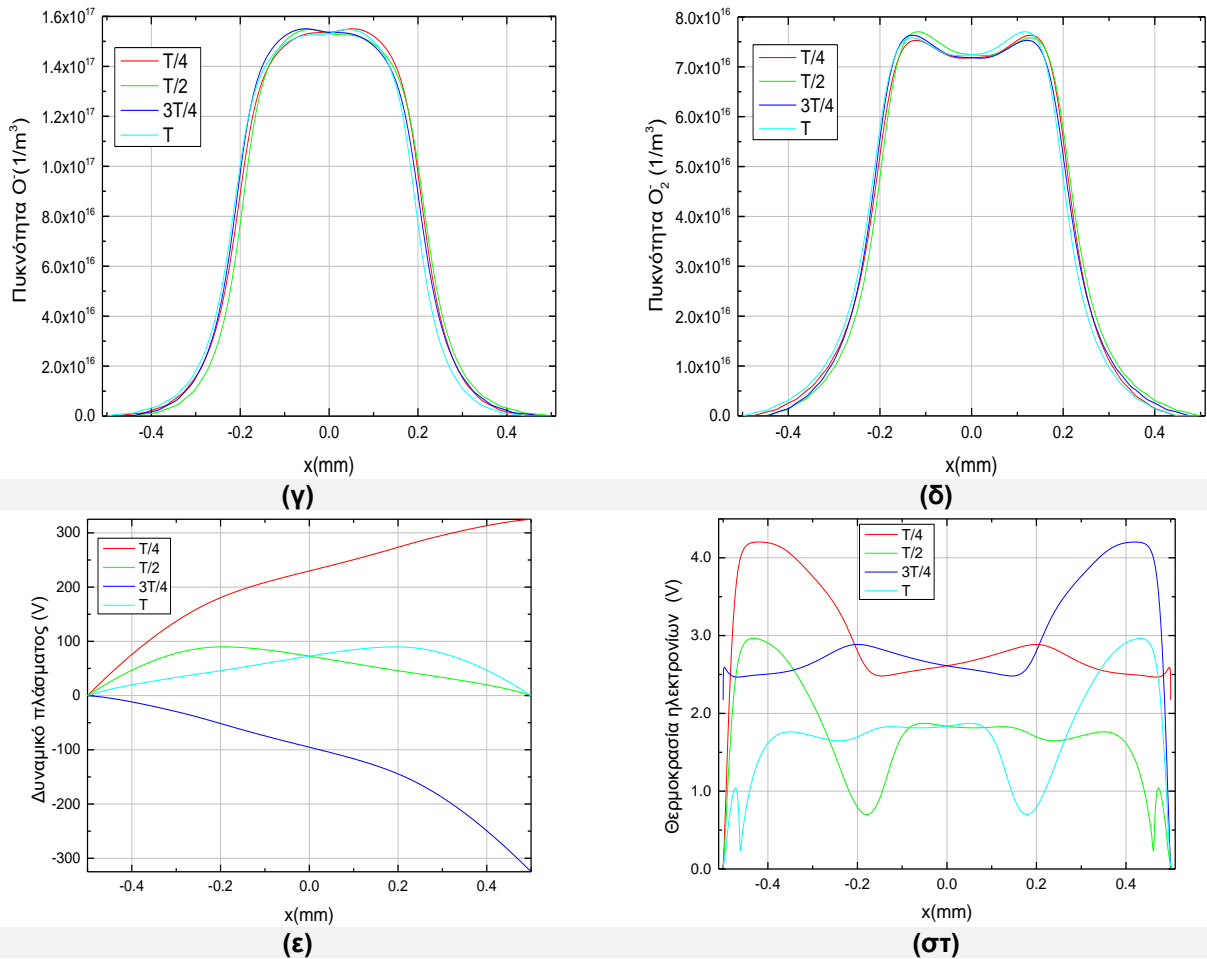
Στο Σχήμα 3.1 φαίνονται οι πυκνότητες των ηλεκτρονίων (Σχήμα 3.1(α)), των φορτισμένων συστατικών (Σχήμα 3.1(β)-(δ)), το δυναμικό πλάσματος (Σχήμα 3.1(ε)) και η θερμοκρασία ηλεκτρονίων (Σχήμα 3.1(στ)) σε διαφορετικές χρονικές στιγμές μίας περιόδου (T/4, T/2, 3T/4, T) στη μόνιμη κατάσταση. Η μόνιμη κατάσταση ορίζεται στην παράγραφο 3.5.2. Τα ιόντα του He και του N<sub>2</sub> είναι σε πυκνότητες μικρότερες από αυτές του O<sub>2</sub>, για αυτό και δεν παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.



(α)



(β)



**Σχήμα 3.1:** Πυκνότητες α) ηλεκτρονίων, β) ιόντων  $O_2^+$ , γ) ιόντων  $O^-$  και δ) ιόντων  $O_2^-$ , ε) δυναμικό πλάσματος, στ) θερμοκρασία ηλεκτρονίων για τις χρονικές στιγμές  $T/4$ ,  $T/2$ ,  $3T/4$ ,  $T$  της περιόδου 111.  $T$  είναι η περίοδος. Οι συνθήκες για την επίλυση περιγράφονται στην παράγραφο 3.2. Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 1000 στοιχεία καταμετρημένα με γεωμετρική πρόοδο.

Στο υπόλοιπο του κεφαλαίου παρουσιάζονται αποτελέσματα για τα μέσα μεγέθη των μεταβλητών στη διάρκεια μιας περιόδου.

### 3.5.2 Μόνιμη κατάσταση

Η εύρεση της μόνιμης κατάστασης αποτελεί βασικό παράγοντα για την εξαγωγή σωστών συμπερασμάτων. Για την εύρεση της μόνιμης κατάστασης έγιναν υπολογισμοί για διαφορετικό αριθμό περιόδων, από 31 έως 511. Εντοπίστηκε από ποια περίοδο και μετά δεν αλλάζουν οι μέσες πυκνότητες (σε μία περίοδο) των ηλεκτρονίων και των φορτισμένων συστατικών.

Πιο συγκεκριμένα, η μόνιμη κατάσταση ορίζεται με την ακόλουθη διαδικασία: Υπολογίζουμε τις μέσες τιμές των πυκνοτήτων ηλεκτρονίων και φορτισμένων συστατικών για μία περίοδο στο μέσο της απόστασης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Επαναλαμβάνουμε τους υπολογισμούς στις περιόδους με αύξοντα αριθμό 31, 51, 111, 161, 211 και 511. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.4 (στο Σχήμα 3.4 φαίνεται η σχηματική απεικόνιση). Στη συνέχεια υπολογίζουμε το % απόλυτο σφάλμα μεταξύ των μέσων πυκνοτήτων σε 51 και 31 περιόδους, σε 111 και 51, 161 και 211, 511 και 211. Το % απόλυτο σφάλμα για την πυκνότητα του συστατικού  $i$  ορίζεται ως:

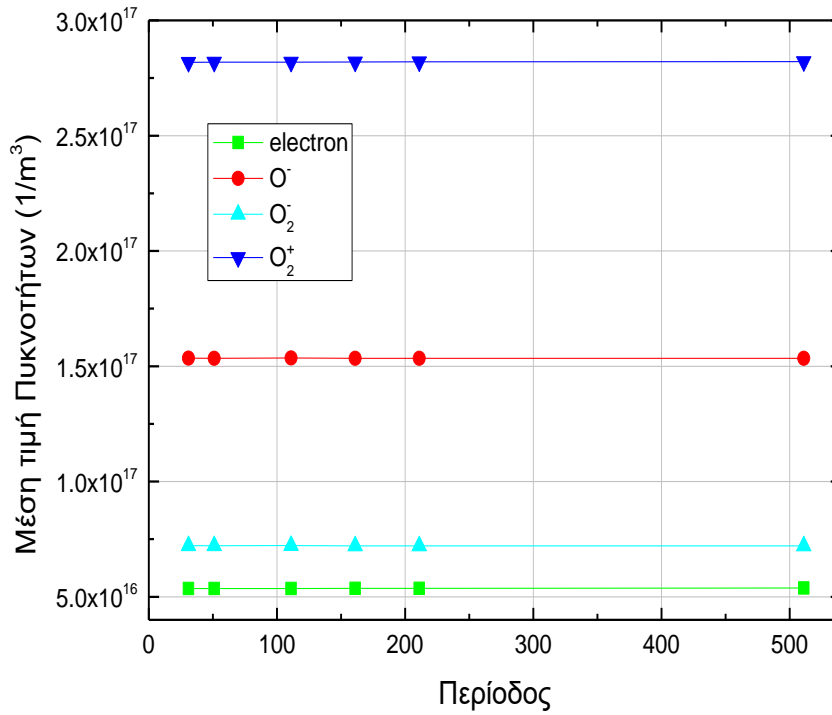
$$\sigma_i = |n_{i,x} - n_{i,y}| * 100\% / n_{i,x} \quad (3.1)$$

όπου  $n_{i,x(y)}$  η μέση συγκέντρωση στην περίοδο  $x$  ( $y$ ) στο μέσο της απόστασης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.

Οι διαφορές αυτές φαίνονται στον Πίνακα 3.5 (Σχήμα 3.3 φαίνεται η σχηματική απεικόνιση). Ουσιαστικά ελέγχουμε το μέγεθος της διαφοράς ανά περίπου 50 περιόδους εκτός από την πρώτη διαφορά (20 περίοδοι) και την τελευταία (300 περίοδοι). Από τον Πίνακα 3.5 φαίνεται ότι το % απόλυτο σφάλμα είναι μικρότερο από 0.25% για όλες τις περιπτώσεις. Βλέπουμε λοιπόν ότι για ένα σχετικά μικρό πλήθος περιόδων μπορούμε να θεωρήσουμε ότι έχουμε μόνιμη κατάσταση. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για το υπολογιστικό κόστος σε χρόνο της αριθμητικής επίλυσης. **Για την επίλυση μέχρι τις 511 περιόδους χρειάζονται 18 h όταν το υπολογιστικό πλέγμα έχει 300 στοιχεία. Ενώ για την επίλυση μέχρι τις 111 περιόδους χρειαζόμαστε 5 h. Οι μετρήσεις έγιναν σε υπολογιστή με επεξεργαστή i7 και 32Gb RAM.** Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε αυτό το πλήθος στοιχείων για το υπολογιστικό πλέγμα εξηγείται στην παράγραφο 3.5.3.

**Πίνακας 3.4: Μέση τιμή της πυκνότητας ηλεκτρονίων και των φορτισμένων συστατικών για μία περίοδο στο μέσο της απόστασης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Οι υπολογισμοί έγιναν για περιόδους 31, 51, 111, 161, 211 και 511. Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 300 στοιχεία κατανεμημένα με γεωμετρική πρόοδο.**

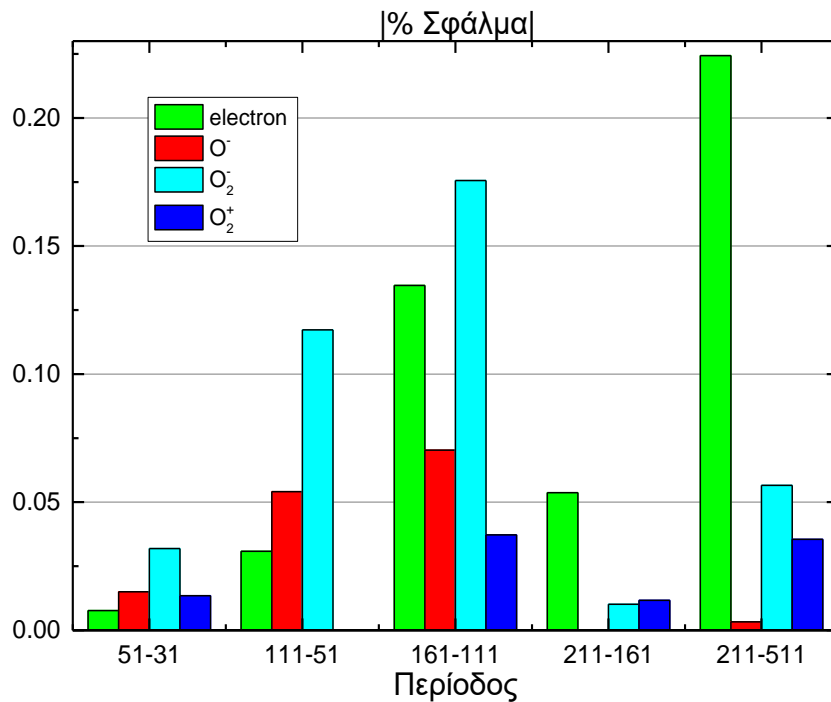
Περίοδοι	$n_e$ ( $m^{-3}$ )	$n_{O^-}$ ( $m^{-3}$ )	$n_{O_2}$ ( $m^{-3}$ )	$n_{O_2^+}$ ( $m^{-3}$ )
31	$5.35859 \times 10^{16}$	$1.53490 \times 10^{16}$	$7.21673 \times 10^{16}$	$2.81840 \times 10^{17}$
51	$5.35900 \times 10^{16}$	$1.53467 \times 10^{16}$	$7.21443 \times 10^{16}$	$2.81878 \times 10^{17}$
111	$5.35735 \times 10^{16}$	$1.53550 \times 10^{16}$	$7.22289 \times 10^{16}$	$2.81878 \times 10^{17}$
161	$5.36456 \times 10^{16}$	$1.53442 \times 10^{16}$	$7.21021 \times 10^{16}$	$2.81983 \times 10^{17}$
211	$5.36744 \times 10^{16}$	$1.53442 \times 10^{16}$	$7.20948 \times 10^{16}$	$2.82016 \times 10^{17}$
511	$5.37948 \times 10^{16}$	$1.53447 \times 10^{16}$	$7.20540 \times 10^{16}$	$2.82116 \times 10^{17}$



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση του Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.5: Ποσοστιαίο σφάλμα μεταξύ των τιμών του πίνακα 3.4 σε διαφορετικές περιόδους. Οι περίοδοι μεταξύ των οποίων υπολογίζεται το σφάλμα φαίνονται στην πρώτη γραμμή.

Περίοδοι	51-31	111-51	161-111	211-161	211-511
<b>electron</b>	0.00765	0.03079	0.13458	0.05369	0.22432
<b><math>O^-</math></b>	0.01498	0.05408	0.07034	0	0.00326
<b><math>O_2^-</math></b>	0.03187	0.11726	0.17555	0.01012	0.05659
<b><math>O_2^+</math></b>	0.01348	0	0.03725	0.01170	0.03546

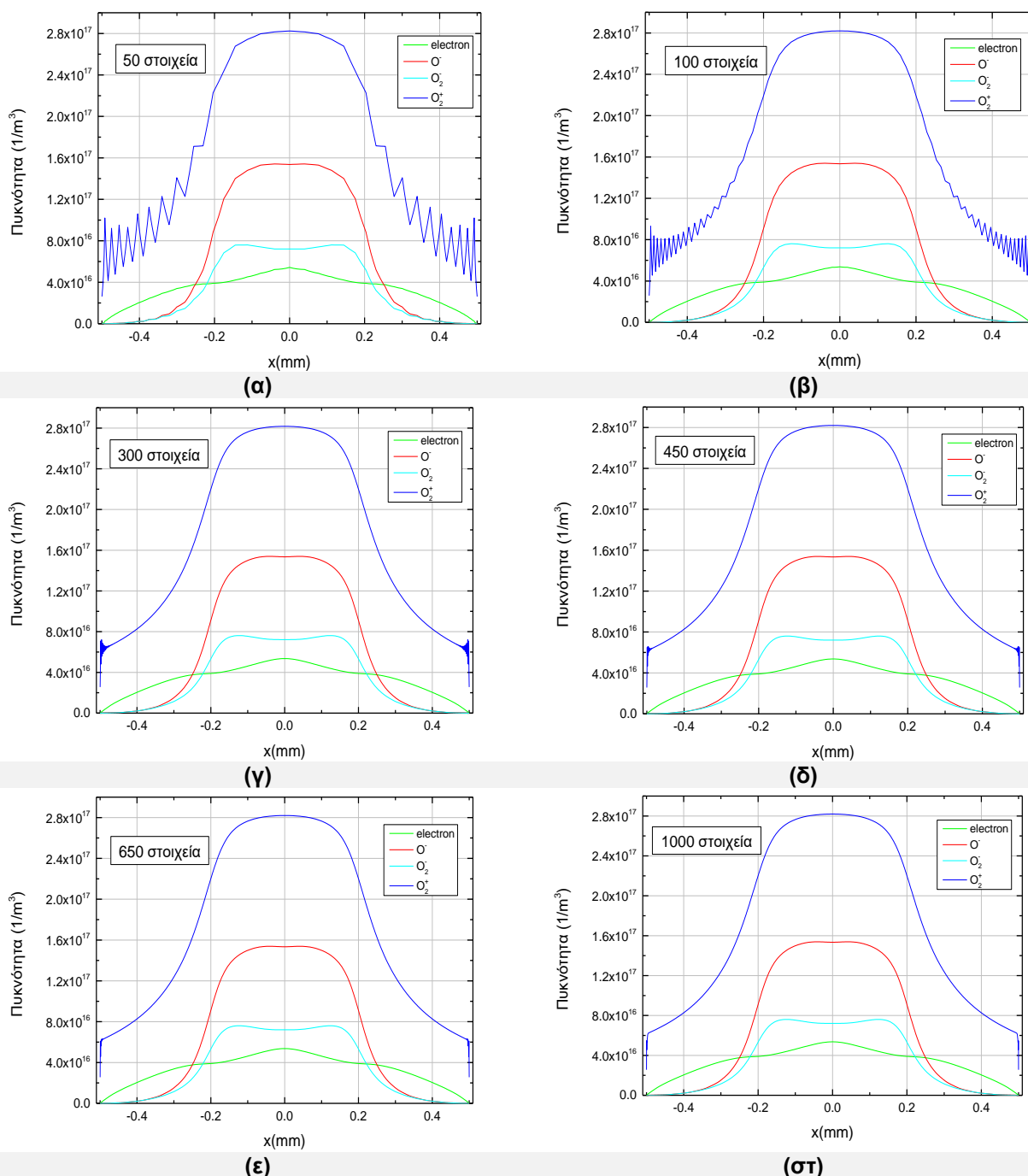


Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση του Πίνακα 3.5 σε μορφή ιστογράμματος.

### 3.5.3 Επίδραση της πυκνότητας πλέγματος

Η πυκνότητα του υπολογιστικού πλέγματος είναι επίσης σημαντική για το υπολογιστικό κόστος σε χρόνο. Για να βρεθεί η πυκνότητα του πλέγματος που δίνει λύση ανεξάρτητη από το πλέγμα δοκιμάστηκαν πλέγματα με 50, 100, 300, 450, 600, 800 και στοιχεία (elements) κατανομημένα με μήκη που ακολουθούν γεωμετρική πρόοδο. Τα μικρότερα σε μήκος στοιχεία είναι στα σύνορα του υπολογιστικού χωρίου δηλαδή στις περιοχές όπου εμφανίζονται συχνότερα πιο απότομες μεταβολές των πυκνοτήτων.

Στο Σχήμα 3.5 φαίνονται οι μέσες πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των φορτισμένων συστατικών στην περίοδο 111 για διαφορετικό πλήθος στοιχείων του υπολογιστικού πλέγματος. Για μικρό πλήθος στοιχείων έχουμε εμφάνιση ταλαντώσεων στα σύνορα του υπολογιστικού χωρίου κυρίως στην πυκνότητα του ιόντος  $O_2^+$ , οι οποίες περιορίζονται όταν το πλήθος των στοιχείων είναι 300 και εξαλείφονται όταν γίνουν 600.

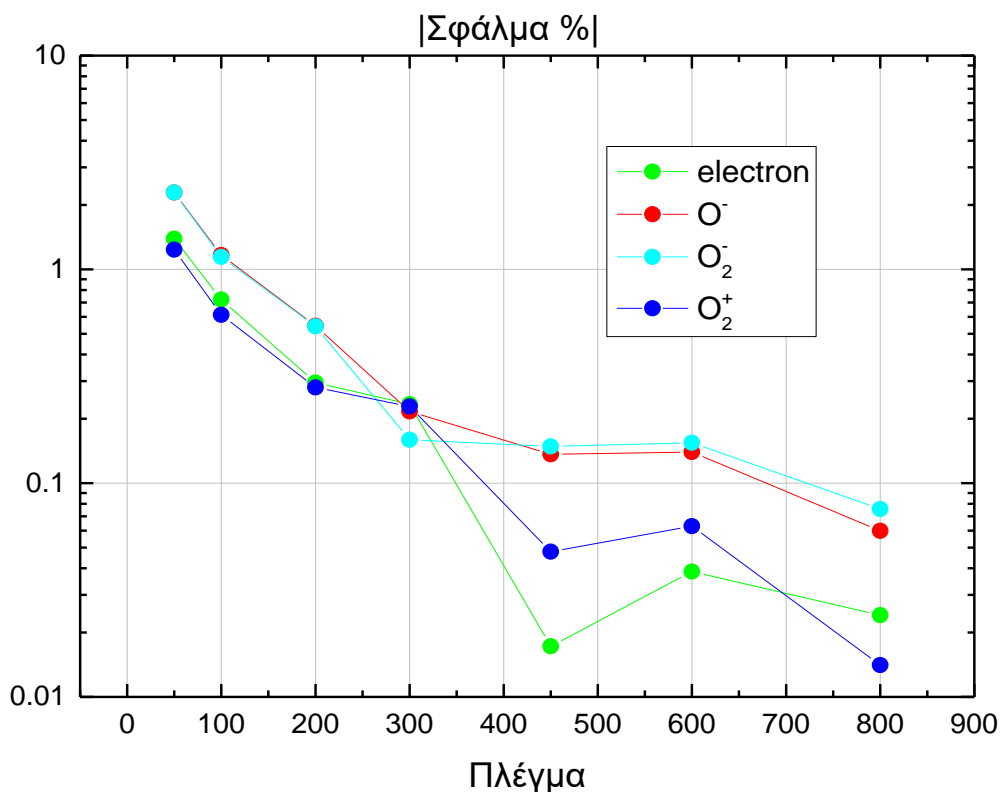


**Σχήμα 3.4:** Μέσες πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των φορτισμένων συστατικών στην περίοδο 111 για διαφορετικό πλήθος στοιχείων του υπολογιστικού πλέγματος.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.6 (και στο Σχήμα 3.6) το % απόλυτο σφάλμα στις μέσες πυκνότητες (σε μία περίοδο στη μόνιμη κατάσταση) στο μέσο της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ως τιμή αναφοράς θεωρήθηκε η τιμή πυκνότητας χρησιμοποιώντας την πυκνότερη διαμέριση (1000 στοιχεία). Παρατηρούμε ότι το σφάλμα για πλέγμα με 200 στοιχεία πέφτει κάτω από 1%. Λαμβάνοντας υπόψιν την ακρίβεια της λύσης και το υπολογιστικό κόστος της επίλυσης, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν 300 στοιχεία για τους υπολογισμούς με ποσοστιαίο σφάλμα κάτω από 0.3%. **Ο χρόνος επίλυσης για 111 περιόδους ήταν 5 h χρησιμοποιώντας 300 στοιχεία και 9 h χρησιμοποιώντας 1000 στοιχεία. Οι μετρήσεις έγιναν σε υπολογιστή με επεξεργαστή i7 και 32Gb RAM.**

Πίνακας 3.6: Εύρεση ποσοστιαίου σφάλματος για διαφορετικά πλέγματα. Αρχική τιμή έχει θεωρηθεί, πλέγμα με 1000 στοιχεία.

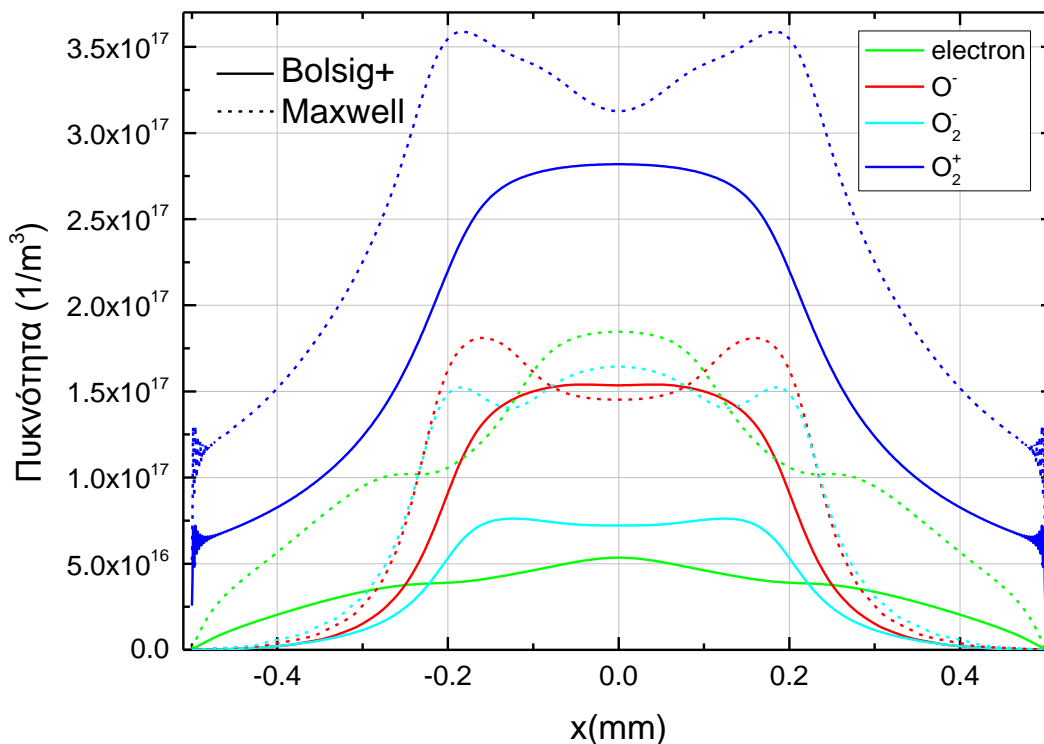
Πλέγμα	50	100	200	300	450	600	800	
Σφάλμα %	electron	1.39282	0.72247	0.29524	0.23404	0.01725	0.03860	0.02412
	O <sup>-</sup>	2.28983	1.16753	0.54415	0.21666	0.13653	0.13973	0.05979
	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.29073	1.14377	0.54185	0.15947	0.14841	0.15455	0.07560
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.23624	0.61328	0.28019	0.22836	0.04782	0.06287	0.01409



Σχήμα 3.5: Σχηματική απεικόνιση του Πίνακα 3.6.

### 3.5.4 Η επίδραση της κατανομής ενέργειας ηλεκτρονίων στα αποτελέσματα (Bolsig+ vs Maxwell)

Εξετάστηκε η επίδραση της κατανομής ενέργειας των ηλεκτρονίων στα αποτελέσματα του μοντέλου. Η κατανομή ενέργειας των ηλεκτρονίων επηρεάζει τους συντελεστές ρυθμού των αντιδράσεων ηλεκτρονίων με ουδέτερα συστατικά. Στο Σχήμα 3.7 φαίνονται οι μέσες πυκνότητες (για μία περίοδο στη μόνιμη κατάσταση) των ηλεκτρονίων και των ιόντων Οξυγόνου χρησιμοποιώντας κατανομή *Maxwell* και κατανομή όπως προκύπτει από την επίλυση της εξίσωσης *Boltzmann* (*BOLSIG+*). Τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.7 δείχνουν ότι η επίδραση της κατανομής ενέργειας ηλεκτρονίων είναι σημαντική για τα αποτελέσματα: Η θεώρηση κατανομής *Maxwell* θα μας οδηγούσε σε σημαντικές αποκλίσεις.



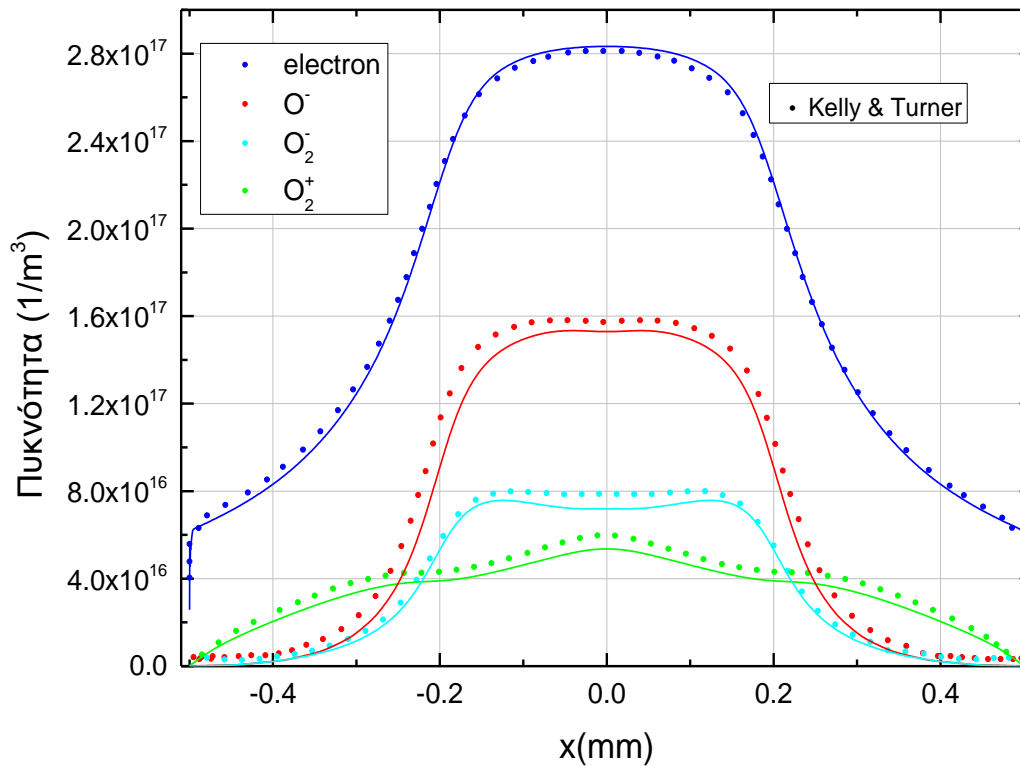
Σχήμα 3.6: Μέσες πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των ιόντων Οξυγόνου σε μία περίοδο κατά μήκος του υπολογιστικού χωρίου αφού η λύση φτάσει στη μόνιμη κατάσταση. Σύγκριση αποτελεσμάτων για την κατανομή που προκύπτει από την επίλυση της *Boltzmann* (*Bolsig+*) και την κατανομή *Maxwell*. Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 300 στοιχεία καταμεμημένα με γεωμετρική πρόοδο.

### 3.5.5 Σύγκριση με τα αποτελέσματα των Kelly & Turner

Στο Σχήμα 3.7 φαίνονται οι μέσες πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των φορτισμένων συστατικών στη διάρκεια μίας περιόδου κατά μήκος του υπολογιστικού χωρίου αφού η λύση φτάσει στη μόνιμη κατάσταση.

Τα μετασταθή του He ( $\text{He}^*$ ,  $\text{He}_2^*$ ) και το ιόν  $\text{He}_2^+$  δεν παίζουν σημαντικό ρόλο έξω από τη σχισμή του πλάσματος, περιοχή *GHIL* (Σχήμα 2.2) [38].

Τα φορτισμένα σωματίδια προέρχονται κυρίως από το οξυγόνο. Η πυκνότητα των θετικών ιόντων κυριαρχείται από  $\text{O}_2^+$ , το  $\text{He}^+$  είναι αμελητέο. Από τα αρνητικά ιόντα το κυρίαρχο ιόν είναι το  $\text{O}^-$ . Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκρίνονται στο ίδιο Σχήμα με τους υπολογισμούς των *Kelly & Turner* [38].



**Σχήμα 3.7:** Μέσες πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των ιόντων Οξυγόνου σε μία περίοδο κατά μήκος του υπολογιστικού χωρίου αφού η λύση φτάσει στη μόνιμη κατάσταση (συνεχείς καμπύλες). Οι τιμές που υπολογίζουν οι Kelly & Turner [38] φαίνονται επίσης στο διάγραμμα (καμπύλες με τελείες). Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 1000 στοιχεία κατανεμημένα με γεωμετρική πρόοδο.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι πολύ κοντά με αυτά των Kelly & Turner [38]. Στον Πίνακα 3.7 γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων στο κέντρο της διατομής και ποσοτικοποιείται η διαφορά τους με το % σφάλμα.

**Πίνακας 3.7:** Σύγκριση αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τους υπολογισμούς των Kelly & Turner [38] στο  $x=0$ .

	$n_e \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$n_{O^-} \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$n_{O_2^-} \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$n_{O_2^+} \text{ (m}^{-3}\text{)}$
<b>Προσομοίωση</b>	$0.54 \times 10^{17}$	$1.53 \times 10^{17}$	$0.76 \times 10^{17}$	$2.83 \times 10^{17}$
<b>Υπολογισμοί Kelly &amp; Turner</b>	$0.60 \times 10^{17}$	$1.58 \times 10^{17}$	$0.80 \times 10^{17}$	$2.81 \times 10^{17}$
<b>% Σφάλμα</b>	10	3	5	-0.7

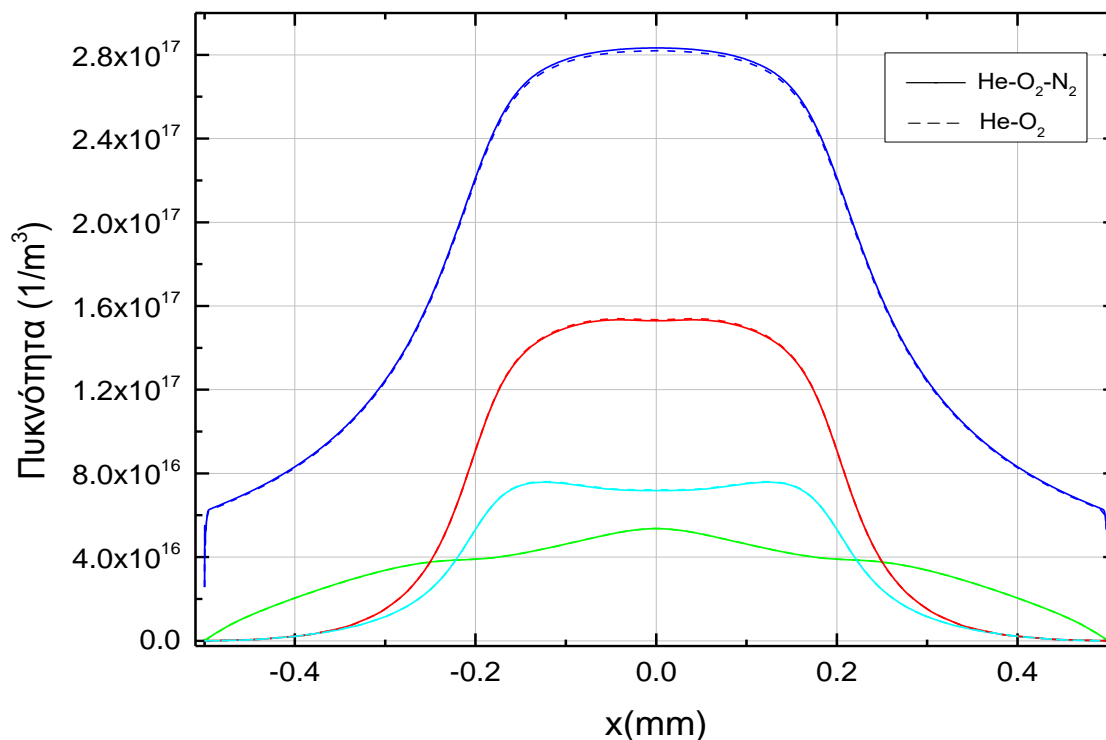
Οι μικρές αυτές διαφορές μπορεί να οφείλονται:

1. Στο δίκτυο των αντιδράσεων στην αέρια φάση. Οι Kelly & Turner [38] δεν διευκρινίζουν το δίκτυο αντιδράσεων (κυρίως αυτό που αφορά σε αντιδράσεις με το  $N_2$ ) που χρησιμοποίησαν.
2. Στις επιφανειακές αντιδράσεις  $He-O_2-N_2$ . Δεν αναφέρονται οι πιθανότητες προσκόλλησης (sticking probabilities) των συστατικών στην εργασία των Kelly & Turner [38].

### 3.5.6 Η επίδραση της μικρής πρόσμιξης N<sub>2</sub> στη είσοδο

Το N<sub>2</sub> συμμετέχει στο πλάσμα λόγω των προσμίξεων του He. Η καθαρότητα του He είναι στο 99.999% (γραμμομοριακό κλάσμα αέρα 10<sup>-5</sup>), οπότε η ποσότητα του N<sub>2</sub> είναι ελάχιστη και δεν επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα για τα ηλεκτρόνια και τα κυρίαρχα φορτισμένα συστατικά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.8, όπου φαίνονται τα αποτελέσματα με και χωρίς το N<sub>2</sub>.

Η εισαγωγή των αντιδράσεων του N<sub>2</sub> στο δίκτυο αντιδράσεων επηρεάζει το υπολογιστικό κόστος σε χρόνο. Το δίκτυο που περιέχει το N<sub>2</sub> οδηγεί σε 20020 βαθμούς ελευθερίας και ο χρόνος επίλυσης είναι περίπου 18 h για 111 περιόδους. Το απλουστευμένο δίκτυο (χωρίς το N<sub>2</sub>) οδηγεί σε 14014 βαθμούς ελευθερίας και ο χρόνος επίλυσης είναι περίπου 9 h για 111 περιόδους. Οι μετρήσεις έγιναν σε υπολογιστή με επεξεργαστή i7 και 32Gb RAM. Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 1000 στοιχεία καταναμημένα με γεωμετρική πρόοδο.



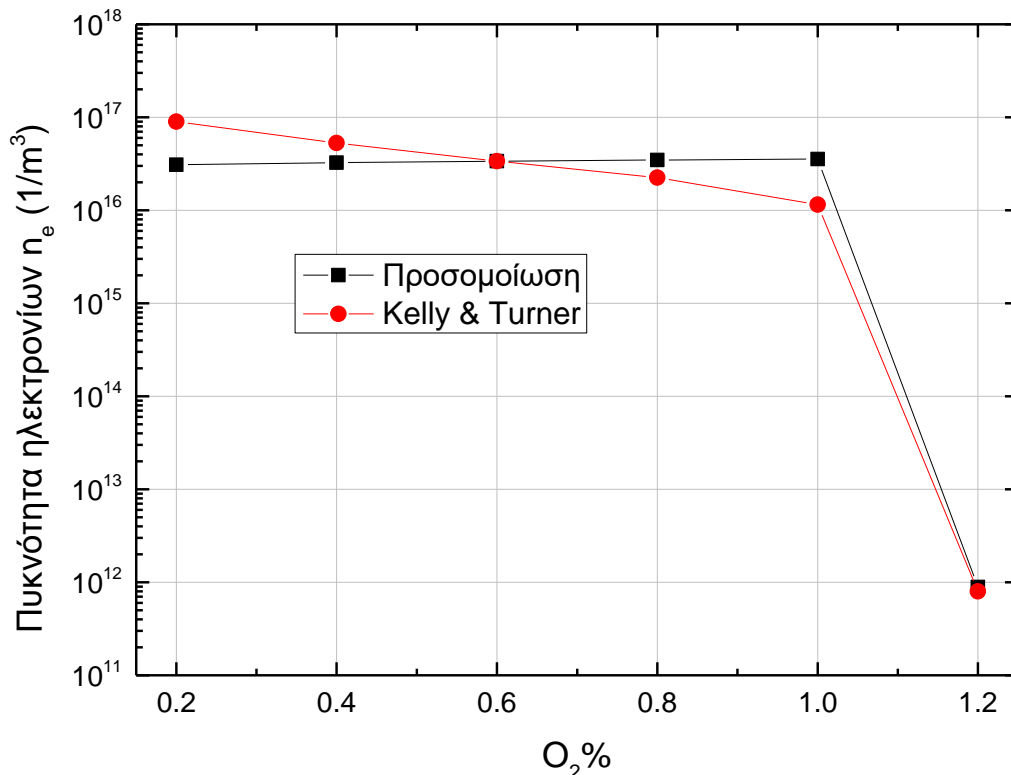
Σχήμα 3.8: Μέσες πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των ιόντων Οξυγόνου σε μία περίοδο κατά μήκος του υπολογιστικού χωρίου αφού η λύση φτάσει στη μόνιμη κατάσταση. Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ του δικτύου He-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (συνεχείς καμπύλες) και He-O<sub>2</sub> (διακεκομμένες καμπύλες). Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 1000 στοιχεία καταναμημένα με γεωμετρική πρόοδο.

### 3.5.7 Η επίδραση της προσθήκης O<sub>2</sub> στην είσοδο

Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές (σε μία περίοδο και σε όλο το υπολογιστικό χωρίο) της πυκνότητας των ηλεκτρονίων για διαφορετικά ποσοστά O<sub>2</sub> στην είσοδο. Στο ίδιο Σχήμα φαίνονται και τα αποτελέσματα των υπολογισμών των Kelly & Turner [38]. Οι υπολογισμοί μας δείχνουν ότι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων είναι σχεδόν σταθερή μέχρι περίπου 1% O<sub>2</sub> στην είσοδο. Αν το ποσοστό του O<sub>2</sub> στην είσοδο αυξηθεί περαιτέρω, τότε το πλάσμα θα «σβήσει». Αυτό οφείλεται στην αύξηση της παραγωγής αρνητικών ιόντων O<sub>2</sub> με την αύξηση του ποσοστού του O<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης προσάρτησης ηλεκτρονίου (*attachment*) που καταναλώνει τα ηλεκτρόνια.

Στο ίδιο ποσοστό  $O_2$  στην είσοδο προβλέπουν την εξάλειψη του πλάσματος οι *Kelly & Turner* [38]. Επιπλέον, οι διαφορές στα αποτελέσματα για διαφορετικά ποσοστά  $O_2$  μπορεί να οφείλονται στο μη σωστό υπολογισμό των σταθερών των αντιδράσεων  $k_i$  από τους *Kelly & Turner* [38]. Ο *Kelly* φαίνεται ότι δεν έχει υπολογίσει τις σταθερές των αντιδράσεων  $k_i$  για διαφορετικά ποσοστά του  $O_2$ . Για παράδειγμα κρατώντας τα ίδια  $k_i$  για ποσοστό  $O_2$  0.2%, παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων κατά μισή τάξη μεγέθους, τιμή που πλησιάζει τα αποτελέσματα των *Kelly & Turner* [38].

Το πλάσμα μπορεί να «ανάψει» και μόνο με το αδρανές αέριο, το He, αλλά χρειάζεται πολύ χρόνο για να φθάσει στη μόνιμη κατάσταση. Για παράδειγμα, στις 5000 περιόδους για τις αντιδράσεις  $R_{1-10}$  του Πίνακα 3.1 και 2107 βαθμούς ελευθερίας χρειαστήκαμε περίπου 31 h, χωρίς να φθάσουμε τελικά σε μόνιμη κατάσταση. Αυτή η τεράστια διαφορά τόσο στο χρόνο επίλυσης όσο και στον αριθμό των περιόδων μεταξύ του δικτύου του He και του δικτύου του He- $O_2$  ίσως οφείλεται στην ενέργεια ιονισμού του He και του  $O_2$ . Το He ως αδρανές αέριο έχει μεγάλη ενέργεια ιονισμού,  $E_i = 24.6$  eV, εν αντιθέσει με το  $O_2$  του οποίου η ενέργεια ιονισμού είναι  $E_i = 12.06$  eV: Η μικρή ενέργεια ιονισμού του  $O_2$  έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού παραγωγής, με συνέπεια να φθάνουμε πιο γρήγορα σε συνθήκες ισορροπίας.



Σχήμα 3.9: Μέση τιμή (σε μία περίοδο και στο υπολογιστικό χωρίο) της πυκνότητας ηλεκτρονίων για διαφορετικά ποσοστά  $O_2$  στην είσοδο. Οι τιμές που υπολογίζουν οι *Kelly & Turner* [38] φαίνονται επίσης στο διάγραμμα.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ – ΜΟΝΤΕΛΟ ΟΥΔΕΤΕΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

### 4.1 Εισαγωγή

Το μοντέλο των ουδετέρων συστατικών λύθηκε σε 2δ, χρησιμοποιώντας τους μέσους χρόνους παραγωγής των ουδετέρων συστατικών καθώς και τη θερμότητα που παράγεται από το μοντέλο του πλάσματος (περιοχή **GHIL**, Σχήμα 2.2). Στους υπολογισμούς μας δε λάβαμε υπόψιν τα ηλεκτρόνια και τα φορτισμένα σωματίδια από την περιοχή του πλάσματος (περιοχή **GHIL**), επειδή το πεδίο είναι κάθετο στη ροή και τα κρατά μέσα στην περιοχή του πλάσματος. Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται το δίκτυο των αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση με τις σταθερές  $k_i$  των αντιδράσεων. Ακόμη, παρουσιάζονται αποτελέσματα πυκνοτήτων των O, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ) και της θερμοκρασίας καθώς και σύγκριση αυτών με τα αποτελέσματα των *Ellerweg et al.* [39]. Παράλληλα, έγινε σύγκριση αποτελεσμάτων για διαφορετικά δίκτυα (*Ellerweg et al.* [39], *Kelly & Turner* [59]) και μελέτη επίδρασης μιας μικρής ταχύτητας. Τέλος, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων προσομοίωσης με πειραματικές μετρήσεις που προέκυψαν από φασματογράφο μάζας.

Βασικό πρόβλημα υπήρξε η δυσκολία σύγκλισης που επέφερε την αύξηση του υπολογιστικού κόστους σε χρόνο.

### 4.2 Περιγραφή της μελέτης περίπτωσης - συνθήκες εισόδου

Το μοντέλο των O<sub>2</sub> συστατικών επιλύεται στο υπολογιστικό χωρίο **ABCD** (Σχήμα 2.2). Η σύσταση του μίγματος στο μοντέλο των O<sub>2</sub> συστατικών αποτελείται από μίγμα He με μια μικρή ποσότητα O<sub>2</sub> (0.6%) και η παροχή στην είσοδο ισούται με 1400 sccm. Η θερμότητα που παράγεται από το πλάσμα και λειτουργεί ως πηγή θερμότητας για το αέριο μίγμα,  $Q_p$  ισούται με  $1.49 \times 10^7$  [W/m<sup>3</sup>] και υπολογίζεται από την εξίσωση 2.26 με ολοκλήρωση στο χώρο.

Τα ηλεκτρόδια είναι από χάλυβα. Για σταθερή πίεση  $p$  ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας ισούται με  $44.5$  [W/(m·K)], η πυκνότητα του υλικού είναι  $\rho=7850$  [kg/m<sup>3</sup>] και η ειδική θερμότητα του στερεού είναι  $c_p=475$  [J/(kg·K)] [37].

Για το μοντέλο των O<sub>2</sub> συστατικών χρησιμοποιήθηκαν 2 δίκτυα αντιδράσεων, που φαίνονται στους Πίνακες 4.1 και 4.2. Το δίκτυο του Πίνακα 4.1 προέρχεται από την εργασία των *Ellerweg et al.* [39] και αποτελείται από ένα δίκτυο 8 αντιδράσεων μεταξύ 7 ουδετέρων συστατικών (He, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ), O, O(<sup>1</sup>D), O<sub>3</sub>, και N<sub>2</sub>). Το δίκτυο των *Ellerweg et al.* αποτελεί ένα απλουστευμένο δίκτυο του δικτύου των *Kelly & Turner* [59]. Το δίκτυο αντιδράσεων των *Kelly & Turner* [59] αποτελείται από ένα σύνολο 39 αντιδράσεων μεταξύ 15 ουδετέρων συστατικών (He, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ), O, O(<sup>1</sup>D), O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ), N, N(<sup>2</sup>D), NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> και N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2.

Και στα δύο δίκτυα αντιδράσεων δε λαμβάνονται υπόψιν αντιδράσεις με ιόντα και ηλεκτρόνια. Οι πυκνότητες τους στην έξοδο του πλάσματος θεωρούνται αμελητέες [38,39] γιατί το πεδίο είναι κάθετο στη ροή και τα κρατά μέσα στην περιοχή του πλάσματος.

Το υπολογιστικό πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε για την αριθμητική επίλυση αποτελείται από 106010 στοιχεία (Σχήμα 2.4). Μεγαλύτερη πυκνωση του πλέγματος υπάρχει στη σχισμή και στην έξοδο από το πλάσμα και στη στερεή επιφάνεια BC. Το πρόβλημα επιλύεται σε μόνιμη κατάσταση. Οι υπολογισμοί έγιναν με το μοντέλο “*Reaction Engineering*” του COMSOL σε υπολογιστές της συστοιχίας υπολογιστών *Nessie* του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας.

### 4.3 Δίκτυο αντιδράσεων του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών

Τα δίκτυα των ογκομετρικών αντιδράσεων των *Ellerweg et al.* και *Kelly & Turner* φαίνονται στους Πίνακες 4.1 και 4.2 αντίστοιχα.

**Πίνακας 4.1: Δίκτυο αντιδράσεων μοντέλου ουδετέρων συστατικών [39].** Η θερμοκρασία του αερίου,  $T_g$ , και η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων,  $T_e$ , είναι σε μονάδες Κ.

	Αντίδραση	Σταθερά αντίδρασης	Μονάδες	Αναφορά
A <sub>1</sub>	$O+O_2+He \rightarrow O_3+He$	$3.4 \times 10^{-46} (300/T_g)^{1.2}$	$m^6 s^{-1}$	[52]
A <sub>2</sub>	$O+O_2+O_2 \rightarrow O_3+O_2$	$6 \times 10^{-46} (300/T_g)^{2.8}$	$m^6 s^{-1}$	[52]
A <sub>3</sub>	$O+O_2+N_2 \rightarrow O_3+N_2$	$6 \times 10^{-46} (300/T_g)^{2.8}$	$m^6 s^{-1}$	[52]
A <sub>4</sub>	$O+O+He \rightarrow O_2+He$	$3.8 \times 10^{-45}$	$m^6 s^{-1}$	[52]
A <sub>5</sub>	$O+O+O_2 \rightarrow O_2+O_2$	$2.56 \times 10^{-46} (300/T_g)^{0.63}$	$m^6 s^{-1}$	[52]
A <sub>6</sub>	$O+O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$	$2.56 \times 10^{-46} (300/T_g)^{0.63}$	$m^6 s^{-1}$	[52]
A <sub>7</sub>	$O+O_3 \rightarrow O_2+O_2$	$1.5 \times 10^{-17} \times \exp(-2250/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[59]
A <sub>8</sub>	$O_2(\alpha^1\Delta)+O_3 \rightarrow O+2O_2$	$6.01 \times 10^{-17} \times \exp(-2853/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[59]

**Πίνακας 4.2: Δίκτυο αντιδράσεων μοντέλου ουδετέρων συστατικών [58].** Η θερμοκρασία του αερίου,  $T_g$ , και η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων,  $T_e$ , είναι σε μονάδες Κ. Το <sup>a</sup>M αναπαριστά τα αέρια He, N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

	Αντίδραση	Σταθερά αντίδρασης	Μονάδες	Αναφορά
B <sub>1</sub>	$O+O+M^a \rightarrow O_2+M$	$3.8 \times 10^{-42} \times \exp(-170/T_g)/T_g$	$m^6 s^{-1}$	[60]
B <sub>2</sub>	$O+O_2+M \rightarrow O_3+M$	$6.9 \times 10^{-46} (300/T_g)^{1.25}$	$m^6 s^{-1}$	[60]
B <sub>3</sub>	$O+O_2+O \rightarrow O_3+O$	$2.15 \times 10^{-46} \times \exp(345/T_g)$	$m^6 s^{-1}$	[61]
B <sub>4</sub>	$O+O_2+O_3 \rightarrow 2O_3$	$4.6 \times 10^{-47} \times \exp(1050/T_g)$	$m^6 s^{-1}$	[60]

B <sub>5</sub>	$O+O_3 \rightarrow 2O_2$	$1.8 \times 10^{-17} \times \exp(-2300/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[60]
B <sub>6</sub>	$O+O(^1D) \rightarrow 2O$	$8 \times 10^{-18}$	$m^3 s^{-1}$	[61]
B <sub>7</sub>	$O(^1D)+M \rightarrow O+M$	$1 \times 10^{-19}$	$m^3 s^{-1}$	[52]
B <sub>8</sub>	$O(^1D)+O_3 \rightarrow 2O+O_2$	$1.2 \times 10^{-16}$	$m^3 s^{-1}$	[61]
B <sub>9</sub>	$O(^1D)+O_2(\alpha^1\Delta) \rightarrow O+O_2$	$1.0 \times 10^{-17}$	$m^3 s^{-1}$	[62]
B <sub>10</sub>	$O(^1D)+O_2 \rightarrow O+O_2(\alpha^1\Delta)$	$1.0 \times 10^{-18}$	$m^3 s^{-1}$	[61]
B <sub>11</sub>	$O_2(\alpha^1\Delta)+O_3 \rightarrow O+2O_2$	$5.2 \times 10^{-17} \times \exp(-2840/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>12</sub>	$O_2(\alpha^1\Delta)+M \rightarrow O_2+M$	$2.01 \times 10^{-26}$	$m^3 s^{-1}$	[64]
B <sub>13</sub>	$O_3+M \rightarrow O+O_2+M$	$1.56 \times 10^{-15} \times \exp(-11490/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[52]
B <sub>14</sub>	$O_3+O_3 \rightarrow O+O_2+O_3$	$1.65 \times 10^{-15} \times \exp(-11400/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[60]
B <sub>15</sub>	$N+O+M \rightarrow NO+M$	$6.3 \times 10^{-45} \times \exp(140/T_g)$	$m^6 s^{-1}$	[63]
B <sub>16</sub>	$N+N+M \rightarrow N_2+M$	$8.3 \times 10^{-46} \times \exp(500/T_g)$	$m^6 s^{-1}$	[61]
B <sub>17</sub>	$N+O_2 \rightarrow NO+O$	$1.5 \times 10^{-17} \times \exp(-3600/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>18</sub>	$N+NO \rightarrow N_2+O$	$2.1 \times 10^{-17} \times \exp(100/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>19</sub>	$N+NO_2 \rightarrow N_2O+O$	$5.8 \times 10^{-18} \exp(220/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[61]
B <sub>20</sub>	$N+OH \rightarrow H+NO$	$4.7 \times 10^{-17}$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>21</sub>	$N(^2D)+M \rightarrow N+M$	$5 \times 10^{-18} \times \exp(-1620/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>22</sub>	$N(^2D)+O_2 \rightarrow NO+O(^1D)$	$6 \times 10^{-18} (T_g/300)^{0.5}$	$m^3 s^{-1}$	[51]
B <sub>23</sub>	$N(^2D)+NO \rightarrow N_2O$	$6 \times 10^{-17}$	$m^3 s^{-1}$	[51]
B <sub>24</sub>	$N(^2D)+NO \rightarrow N_2+O$	$4.5 \times 10^{-17}$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>25</sub>	$N_2(A^3\Sigma)+M \rightarrow N_2+M$	$2.2 \times 10^{-20}$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>26</sub>	$N_2(A^3\Sigma)+O \rightarrow NO+N(^2D)$	$7 \times 10^{-18}$	$m^3 s^{-1}$	[51]
B <sub>27</sub>	$N_2(A^3\Sigma)+O_2 \rightarrow N_2+2O$	$2.54 \times 10^{-18}$	$m^3 s^{-1}$	[51]

B <sub>28</sub>	$N_2(A^3\Sigma)+N_2O\rightarrow N_2+N+NO$	$1\times 10^{-17}$	$m^3 s^{-1}$	[51]
B <sub>29</sub>	$N_2(A^3\Sigma)+NO_2\rightarrow N_2+NO+O$	$1.3\times 10^{-17}$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>30</sub>	$NO+O+M\rightarrow NO_2+M$	$1\times 10^{-43}(300/T_g)^{1.6}$	$m^6 s^{-1}$	[63]
B <sub>31</sub>	$NO+O_3\rightarrow NO_2+O_2$	$1.8\times 10^{-18}\times \exp(-1370/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>32</sub>	$NO_2+O_3\rightarrow NO_3+O_2$	$1.4\times 10^{-19}\times \exp(-2470/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>33</sub>	$NO_2+NO_3+M\rightarrow N_2O_5+M$	$2.8\times 10^{-42}(300/T_g)^{3.5}$	$m^6 s^{-1}$	[64]
B <sub>34</sub>	$NO_2+O\rightarrow NO+O_2$	$6.5\times 10^{-18}\times \exp(120/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>35</sub>	$NO_2+O(^1D)\rightarrow NO+O_2$	$7.2\times 10^{-17}$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>36</sub>	$N_2+O(^1D)+M\rightarrow N_2O+M$	$9\times 10^{-49}$	$m^6 s^{-1}$	[64]
B <sub>37</sub>	$N_2O+O(^1D)\rightarrow NO+NO$	$1.4\times 10^{-16}$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>38</sub>	$NO_3+O\rightarrow NO_2+O_2$	$1.7\times 10^{-17}$	$m^3 s^{-1}$	[63]
B <sub>39</sub>	$N_2O_5+M\rightarrow NO_2+NO_3+M$	$((300\times 10^{-9})/T_g)^{3.5}\times \exp(-11000/T_g)$	$m^3 s^{-1}$	[64]

Τα δίκτυα των επιφανειακών αντιδράσεων στα σύνορα των ηλεκτροδίων καθώς και στην στερεή επιφάνεια BC φαίνονται στους Πίνακες 4.3 και 4.4 αντίστοιχα.

**Πίνακας 4.3: Επιφανειακές αντιδράσεις στα σύνορα των ηλεκτροδίων.**

	<b>Αντίδραση</b>	<b>Πιθανότητα</b>	<b>Αναφορά</b>
H <sub>1</sub>	$O(^1D)+s\rightarrow 1/2O_2+s$	0.15	[56]
H <sub>2</sub>	$O+s\rightarrow 1/2O_2+s$	0.15	[56]
H <sub>3</sub>	$O_2(a^1\Delta)+s\rightarrow O_2+s$	0.007	[56]

**Πίνακας 4.4: Επιφανειακές αντιδράσεις στη στερεή επιφάνεια BC.**

	<b>Αντίδραση</b>	<b>Πιθανότητα</b>	<b>Αναφορά</b>
G <sub>1</sub>	$O(^1D)+s\rightarrow 1/2O_2+s$	0.001	[39]
G <sub>2</sub>	$O+s\rightarrow 1/2O_2+s$	0.001	[39]

Επειδή το  $O_2(a^1\Delta)$  “ζει” για μεγάλο χρονικό διάστημα έξω από το πλάσμα δεν υπάρχουν απώλειες του στην επιφάνεια [39].

#### 4.4 Φυσικοχημικές παράμετροι

Οι συντελεστές διάχυσης για τα ουδέτερα υπολογίζονται μέσω της θεωρίας *Chapman-Enskog*. Οι παράμετροι *Lennard-Jones* καθώς και οι θερμοδυναμικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στην επίλυση του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών φαίνονται στους Πίνακες 4.5, 4.6 και 4.7. Δεν βρέθηκαν οι παράμετροι *Lennard-Jones* των  $\text{NO}_3$  και  $\text{N}_2\text{O}_5$  και χρησιμοποιήθηκαν οι αντίστοιχες του  $\text{NO}_2$ . Οι θερμοδυναμικές παράμετροι των  $\text{NO}_3$  και  $\text{N}_2\text{O}_5$  δε βρέθηκαν.

Πίνακας 4.5: Παράμετροι Lennard-Jones των βαριών συστατικών [37]

Είδος	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (K)
He	2.580	102.220
$\text{O}_2$	3.458	107.400
$\text{N}_2$	3.621	97.530
O	2.750	80.000
$\text{O}(^1\text{D})$	2.750	80.000
$\text{O}_2(\alpha^1\Delta)$	3.458	107.400
$\text{O}_3$	4.002	400.000
N	3.298	71.400
$\text{N}(^2\text{D})$	3.298	71.400
$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$	3.621	97.530
NO	3.621	97.530
$\text{NO}_2$	3.500	200.000
$\text{N}_2\text{O}$	3.828	232.400
$\text{NO}_3$	3.500	200.000
$\text{N}_2\text{O}_5$	3.500	200.000

**Πίνακας 4.6: Θερμοδυναμικές παράμετροι των βαριών συστατικών [37]**

	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	o	O <sup>(1)D</sup>	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ)	
T <sub>lo</sub> [K]	200	200	300	200	200	200	200	
T <sub>mid</sub> [K]	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	
T <sub>hi</sub> [K]	6000	3500	5000	6000	3500	3500	3500	
Polynomial coefficients, a <sub>low,k</sub>	a <sub>low,1</sub>	2.50000000E+00	3.78245630E+00	3.29867700E+00	3.40738221E+00	3.16826710E+00	3.16826710E+00	3.78245630E+00
	a <sub>low,2</sub>	0.00000000E+00	-2.99673416E-03	1.40824024E-03	2.05379063E-03	-3.27931884E-03	-3.27931884E-03	-2.99673416E-03
	a <sub>low,3</sub>	0.00000000E+00	9.84730201E-06	-3.96322200E-06	1.38486252E-05	6.64306396E-06	6.64306396E-06	9.84730201E-06
	a <sub>low,4</sub>	0.00000000E+00	-9.68129509E-09	5.64151500E-09	-2.23311512E-08	-6.12806624E-09	-6.12806624E-09	-9.68129509E-09
	a <sub>low,5</sub>	0.00000000E+00	3.24372837E-12	-2.44485400E-12	9.76073226E-12	2.11265971E-12	2.11265971E-12	3.24372837E-12
	a <sub>low,6</sub>	-7.45375000E+02	-1.06394356E+03	-1.02089990E+03	1.58644979E+04	2.91222592E+04	2.91222592E+04	-1.06394356E+03
	a <sub>low,7</sub>	9.28723974E-01	3.65675730E+00	3.95037200E+00	8.28247580E+00	2.01593346E+00	2.01593346E+00	3.65675730E+00
Polynomial coefficients, a <sub>hi,k</sub>	a <sub>hi,1</sub>	2.50000000E+00	3.28253784E+00	2.92664000E+00	1.23302914E+01	2.56942078E+00	2.56942078E+00	3.28253784E+00
	a <sub>hi,2</sub>	0.00000000E+00	1.483080754E-03	1.48797680E-03	-1.19324783E-02	-8.59741137E-05	-8.59741137E-05	1.483080754E-03
	a <sub>hi,3</sub>	0.00000000E+00	-7.57966669E-07	-5.68476000E-07	7.98741278E-06	4.19484589E-08	4.19484589E-08	-7.57966669E-07
	a <sub>hi,4</sub>	0.00000000E+00	2.094705550E-10	1.00970380E-10	-1.77194552E-09	-1.00177799E-11	-1.00177799E-11	2.094705550E-10
	a <sub>hi,5</sub>	0.00000000E+00	-2.16717794E-14	-6.75335100E-15	1.26075824E-13	1.22833691E-14	1.22833691E-14	-2.16717794E-14
	a <sub>hi,6</sub>	-7.45375000E+02	-1.08845772E+03	-9.22797700E+02	1.26755831E+04	2.92175791E+04	2.92175791E+04	-1.08845772E+03
	a <sub>hi,7</sub>	9.28723974E-01	5.45323129E+00	5.98052800E+00	-4.08823374E+01	4.78433864E+00	4.78433864E+00	5.45323129E+00

**Πίνακας 4.7: Συνέχεια- Θερμοδυναμικές παράμετροι [37]**

	N	N <sup>(2)D</sup>	N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ)	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	
T <sub>lo</sub> [K]	200	200	300	200	200	200	
T <sub>mid</sub> [K]	1000	1000	1000	1000	1000	1000	
T <sub>hi</sub> [K]	6000	6000	5000	6000	6000	6000	
Polynomial coefficients, a <sub>low,k</sub>	a <sub>low,1</sub>	2.50000000E+00	2.50000000E+00	3.29867700E+00	4.21847630E+00	3.94403120E+00	2.25715020E+00
	a <sub>low,2</sub>	0.00000000E+00	0.00000000E+00	1.40824024E-03	-4.63897600E-03	-1.58542900E-03	1.13047280E-02
	a <sub>low,3</sub>	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-3.96322200E-06	1.10410220E-05	1.66578120E-05	-1.36713190E-05
	a <sub>low,4</sub>	0.00000000E+00	0.00000000E+00	5.64151500E-09	-9.33613540E-09	-2.04754260E-08	9.68198060E-09
	a <sub>low,5</sub>	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-2.44485400E-12	2.80357700E-12	7.83505640E-12	-2.93071820E-12
	a <sub>low,6</sub>	5.61046370E+04	5.61046370E+04	-1.02089990E+03	9.84462300E+03	2.89661790E+03	8.74177440E+03
	a <sub>low,7</sub>	4.19390870E+00	4.19390870E+00	3.95037200E+00	2.28084640E+00	6.31199170E+00	1.07579920E+01
Polynomial coefficients, a <sub>hi,k</sub>	a <sub>hi,1</sub>	2.41594290E+00	2.41594290E+00	2.92664000E+00	3.26060560E+00	4.88475420E+00	4.82307290E+00
	a <sub>hi,2</sub>	1.74890650E-04	1.74890650E-04	1.48797680E-03	1.19110430E-03	2.17239560E-03	2.62702510E-03
	a <sub>hi,3</sub>	-1.19023690E-07	-1.19023690E-07	-5.68476000E-07	-4.29170480E-07	-8.28069060E-07	-9.58508740E-07
	a <sub>hi,4</sub>	3.02262450E-11	3.02262450E-11	1.00970380E-10	6.94576690E-11	1.57475100E-10	1.60007120E-10
	a <sub>hi,5</sub>	-2.03609820E-15	-2.03609820E-15	-6.75335100E-15	-4.03360990E-15	-1.05108950E-14	-9.77523030E-15
	a <sub>hi,6</sub>	5.61337730E+04	5.61337730E+04	-9.22797700E+02	9.29097460E+03	2.31649830E+03	8.07340480E+03
	a <sub>hi,7</sub>	4.64960960E+00	4.64960960E+00	5.98052800E+00	6.36930270E+00	-1.17416950E-01	-2.20172700E+00

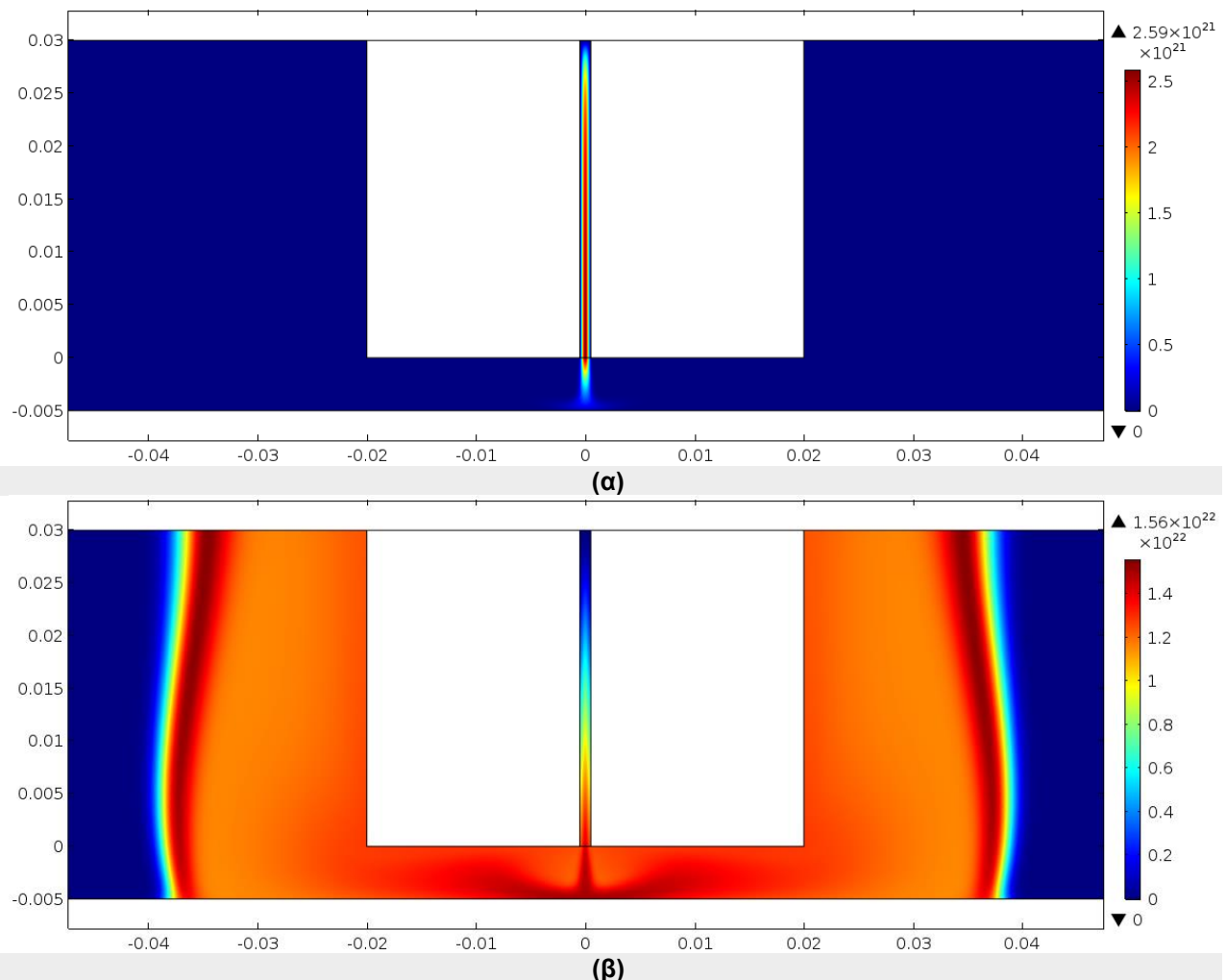
## 4.5 Αποτελέσματα προσομοίωσης για το μοντέλο των ουδετέρων συστατικών

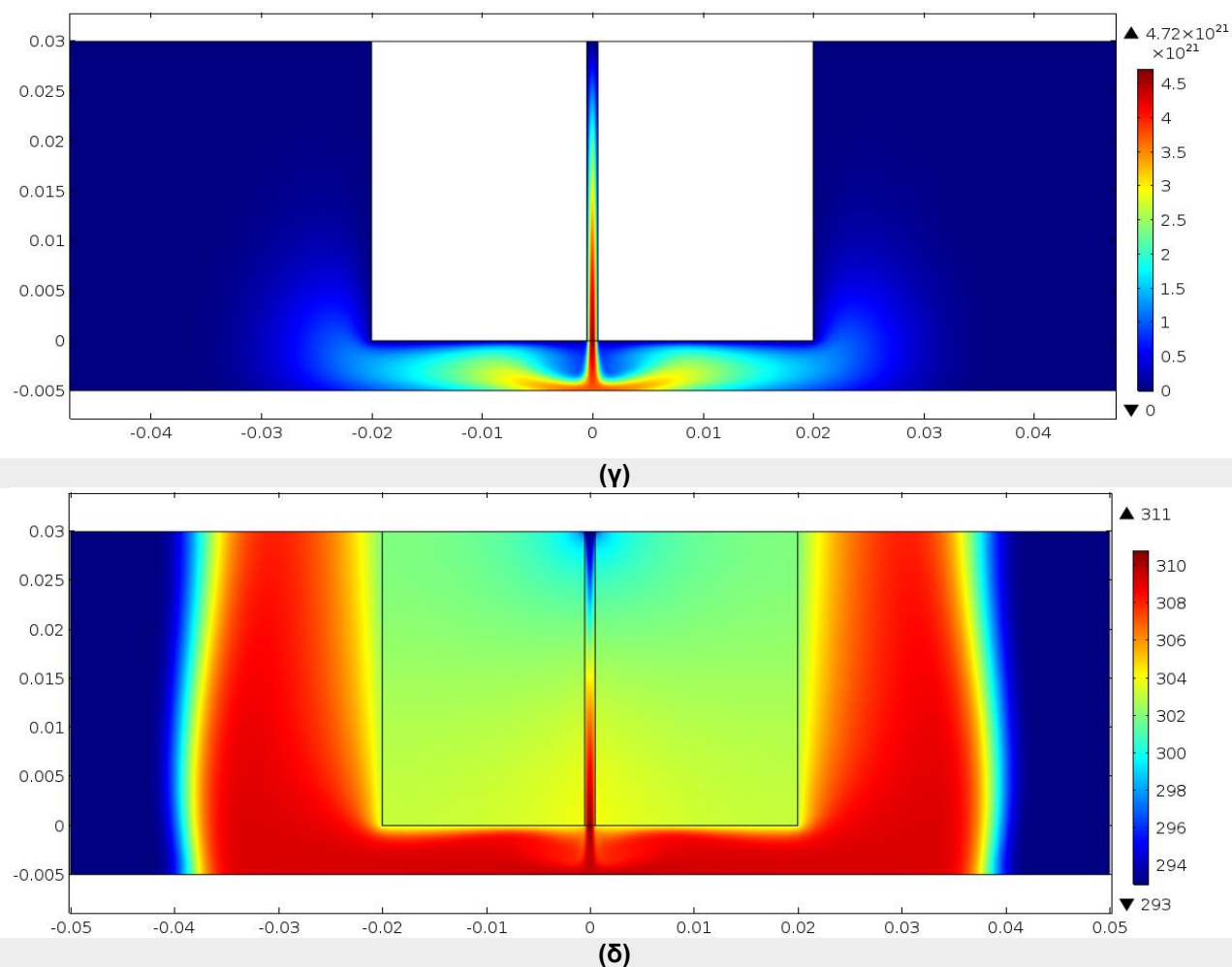
### 4.5.1 Αποτελέσματα με το δίκτυο των Ellerweg et al.

Στο Σχήμα 4.1 φαίνονται ισοϋψείς των πυκνοτήτων των O [Σχήμα 4.1(α)], O<sub>3</sub> [Σχήμα 4.1(β)], O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) [Σχήμα 4.1(γ)] και της θερμοκρασίας [Σχήμα 4.1(δ)] όταν η απόσταση της στερεής επιφάνειας **BC** (Σχήμα 2.4) από την έξοδο της περιοχής του πλάσματος είναι 5 mm.

Στα αποτελέσματα του Σχήματος 4.1 φαίνεται ότι οι πυκνότητες των O, O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) φθάνουν στη μέγιστη τιμή τους ακριβώς έξω από τη σχισμή και στη συνέχεια μειώνονται. Εν αντιθέσει με το O<sub>3</sub> όπου φθάνει στη μέγιστη τιμή του έξω από τη σχισμή. Τα αποτελέσματα συνάδουν με το δίκτυο των αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκε.

Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε το απλουστευμένο δίκτυο των *Ellerweg et al.* αντί του λεπτομερούς των *Kelly & Turner* προκύπτει από τη σύγκριση των δύο δικτύων που παρουσιάζεται στην Παράγραφο 4.5.2.

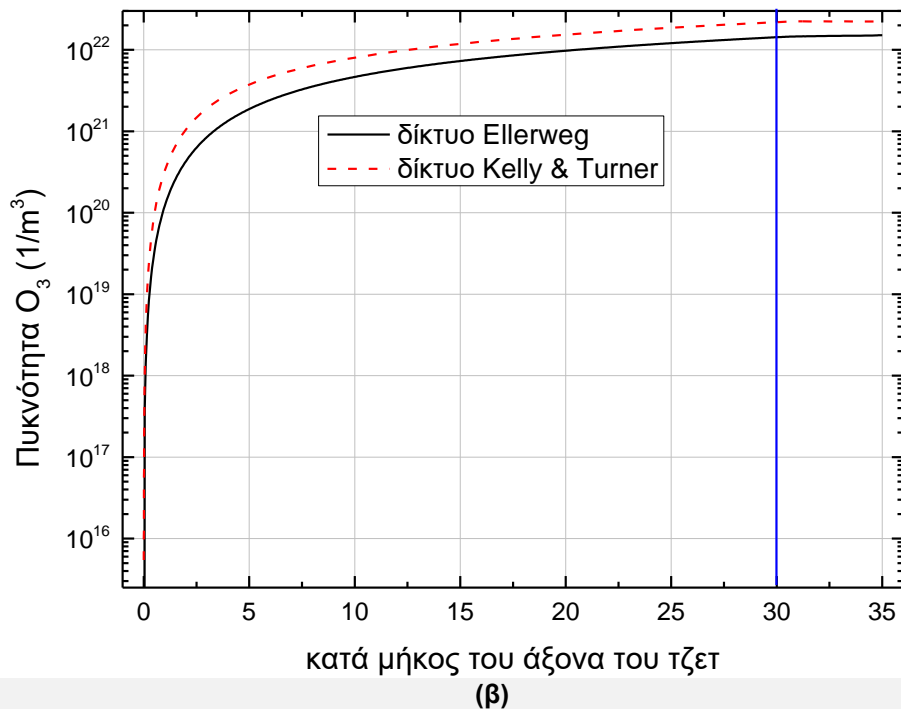
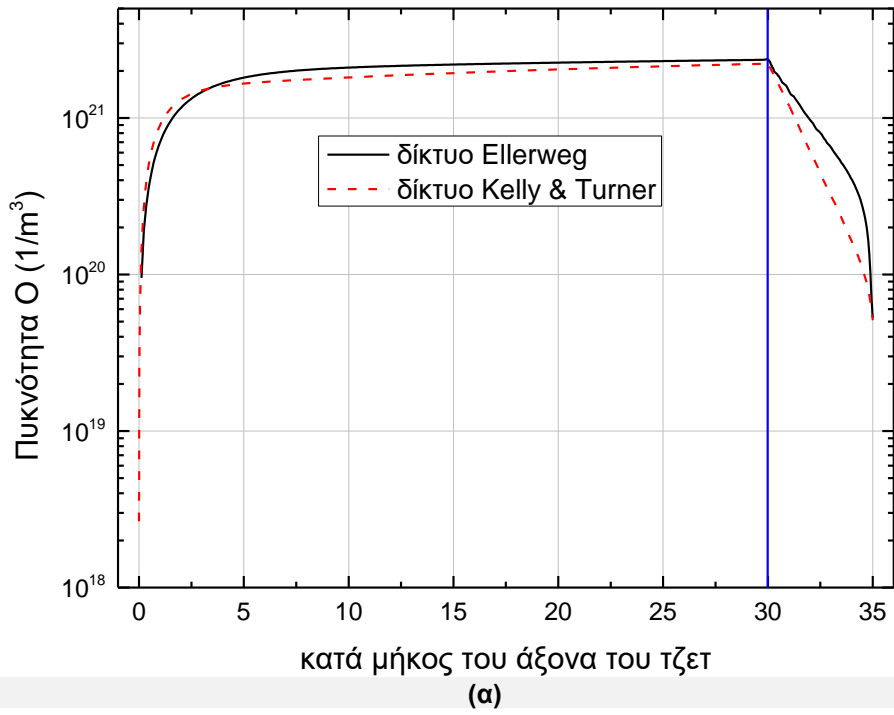


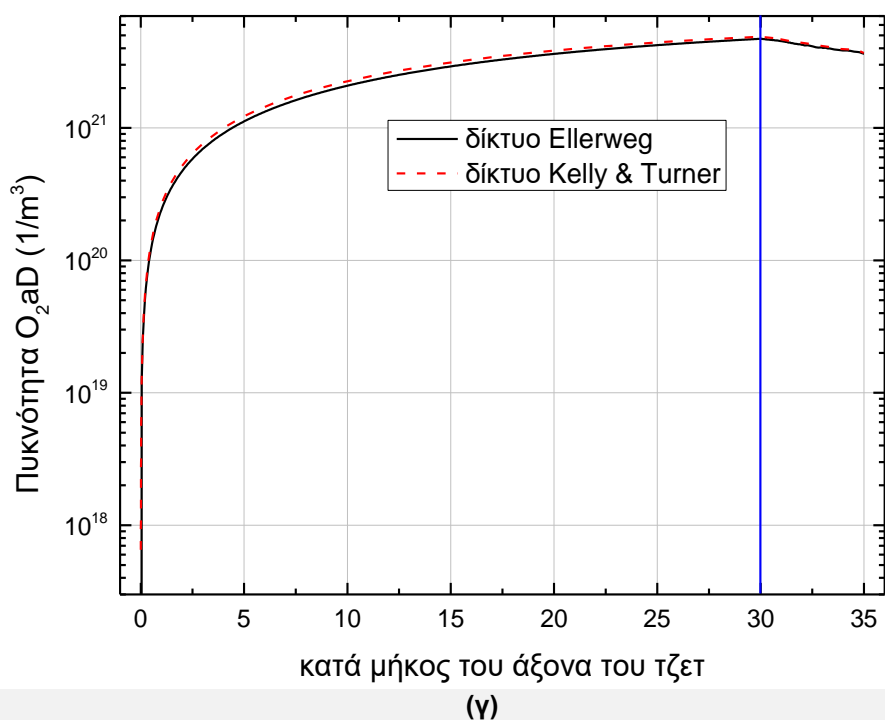


Σχήμα 4.1: Ισοϋψής θερμοκρασία (K) όταν η απόσταση της στερεής επιφάνειας BC από την περιοχή του πλάσματος είναι 5 mm. Οι άξονες x και y των διαγραμμάτων είναι σε μέτρα.

#### 4.5.2 Σύγκριση με το δίκτυο αντιδράσεων των Kelly & Turner

Στο Σχήμα 4.2 γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν χρησιμοποιώντας τα δίκτυα αντιδράσεων των *Ellerweg et al.* [39] και των *Kelly & Turner* [58]. Πιο συγκεκριμένα φαίνονται οι πυκνότητες των ουδετέρων συστατικών του O ( $O$ ,  $O_3$ ,  $O_2(\alpha^1\Delta_g)$ ) κατά μήκος του άξονα συμμετρίας της γεωμετρίας. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι για απόσταση της στερεής επιφάνειας BC (Σχήμα 4.2) από την περιοχή του πλάσματος ίση με 5 mm.





**Σχήμα 4.2:** Πυκνότητες των α) O, β) O<sub>3</sub>, γ) O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ) κατά μήκος του άξονα συμμετρίας της γεωμετρίας (άξονας του τζετ), για απόσταση 5 mm της στερεής επιφάνειας BC από την περιοχή του πλάσματος. Η μπλε γραμμή αναπαριστά την έξοδο της δέσμης από το τζετ. Ο άξονας x είναι σε mm.

Στο Σχήμα 4.2 φαίνεται ότι τα αποτελέσματα είναι αρκετά κοντά, παρόλο που το δίκτυο των *Ellerweg et al.* αποτελείται από ένα μικρότερο δίκτυο αντιδράσεων, με λιγότερα συστατικά από αυτό των *Kelly & Turner*. Οι αντιδράσεις με τα συστατικά του N<sub>2</sub> που υπάρχουν στο δίκτυο των *Kelly & Turner* δεν επηρεάζουν τις πυκνότητες των O, O<sub>3</sub> και O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ). Αυτό οφείλεται στις μικρές συγκεντρώσεις του N<sub>2</sub>, το οποίο υπάρχει στο πλάσμα λόγω μη καθαρότητας του He.

Η διαφορά που παρατηρείται στο O<sub>3</sub> (Σχήμα 4.2β) οφείλεται στις περισσότερες αντιδράσεις παραγωγής O<sub>3</sub> που υπάρχουν στο δίκτυο των *Kelly & Turner*.

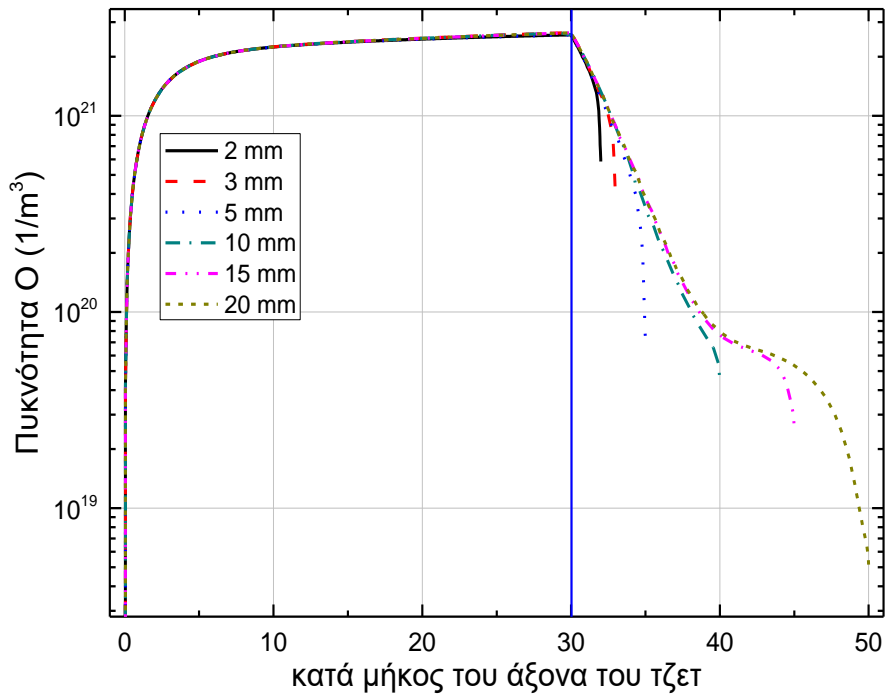
Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε το δίκτυο των *Ellerweg et al.* στην προσομοίωση του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών είναι ο μικρός χρόνος επίλυσης: 7.5 min για 512581 βαθμούς ελευθερίας. Με το δίκτυο των *Kelly & Turner* υπήρχαν προβλήματα σύγκλισης: Για να επιτευχθεί σύγκλιση, γινόταν προσθήκη αντιδράσεων ανά ομάδες ή ακόμη και μία-μία, αυξάνοντας σημαντικά το συνολικό χρόνο επίλυσης.

#### 4.5.3 Αποτελέσματα προσομοίωσης για διαφορετικές αποστάσεις στερεής επιφάνειας από το τζετ

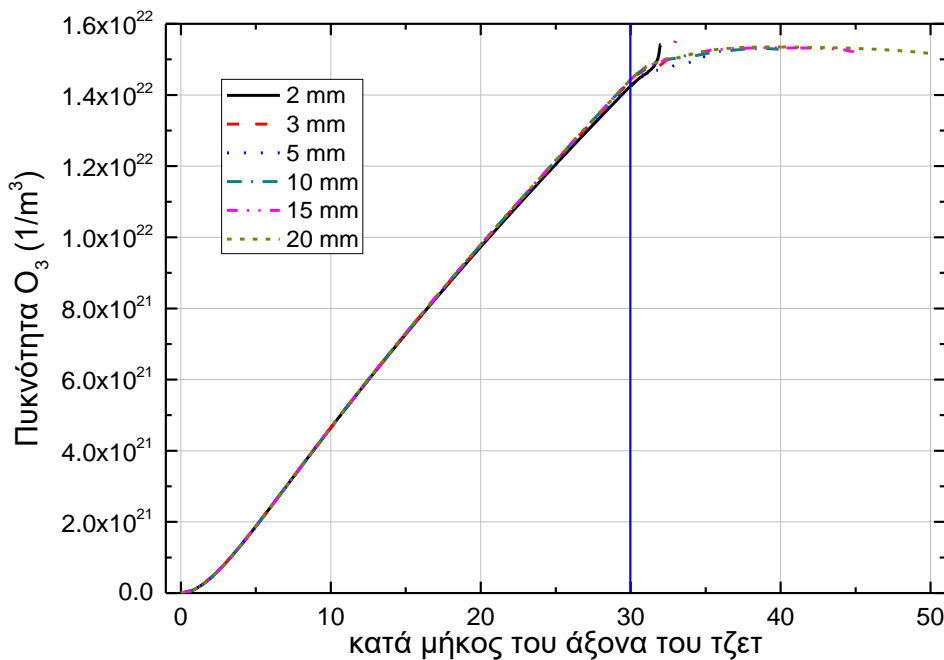
Στο Σχήμα 4.3 φαίνονται οι πυκνότητες των ουδετέρων συστατικών (O, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ)) κατά μήκος του άξονα του τζετ για διαφορετικές αποστάσεις της στερεής επιφάνειας από το τζετ (2, 3, 5, 10, 15 και 20 mm).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3, οι πυκνότητες των O και O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ) μειώνονται καθώς απομακρυνόμαστε από την έξοδο του τζετ (περιοχής του πλάσματος), ενώ η πυκνότητα του O<sub>3</sub> είναι περίπου σταθερή τουλάχιστον μέχρι τα 20 mm από την έξοδο. Δεν υπάρχουν αντιδράσεις δημιουργίας των O και O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ) και γι' αυτό υπάρχει αυτή η μείωση των πυκνοτήτων τους όσο απομακρυνόμαστε από το τζετ. Επιπλέον,

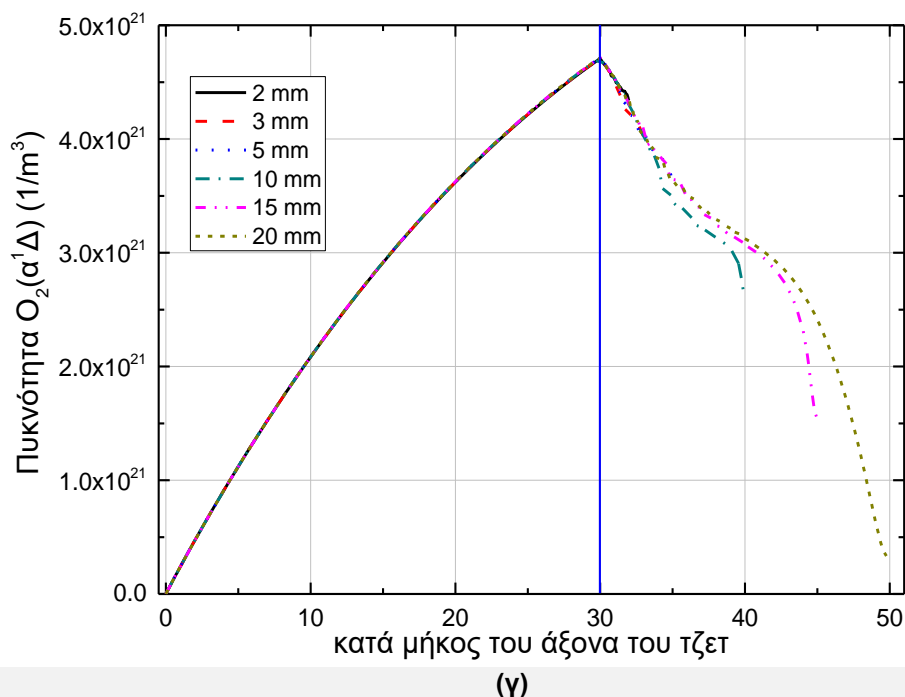
παρατηρείται η σημαντικότητα των αντιδράσεων δημιουργίας του  $O_3$ , καθώς για αποστάσεις από το τζετ μέχρι και 20 mm από την έξοδο του τζετ δε φαίνεται να υπάρχει επίδραση της απόστασης. Η ύπαρξη στερεής επιφάνειας φαίνεται να επηρεάζει τις πυκνότητες των συστατικών μόνο σε μικρή απόσταση (< 3 mm) από αυτή.



(α)



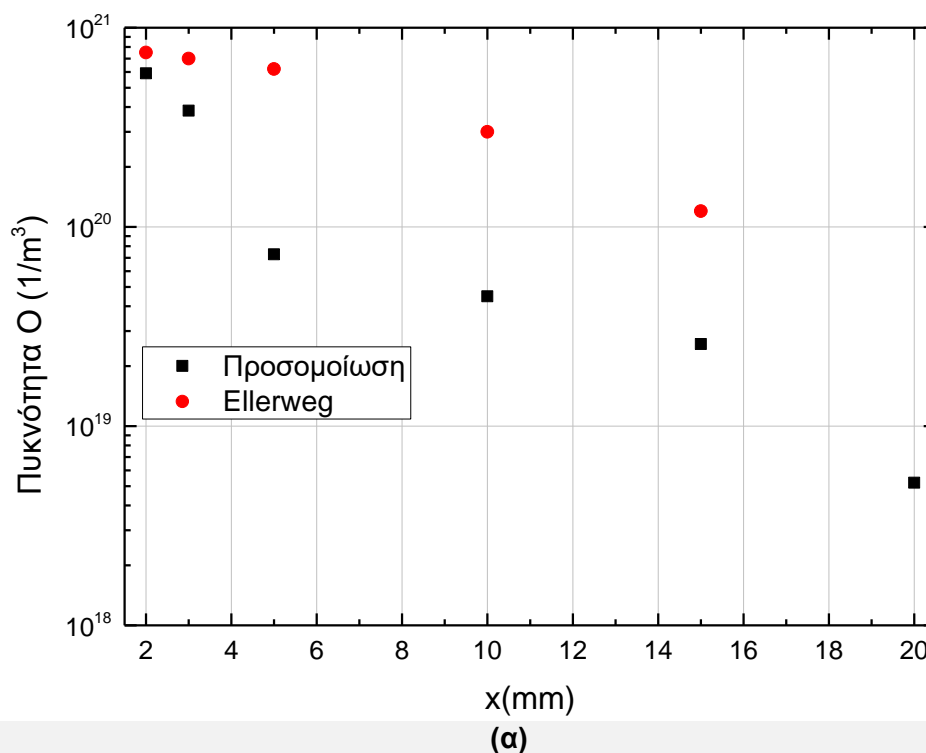
(β)

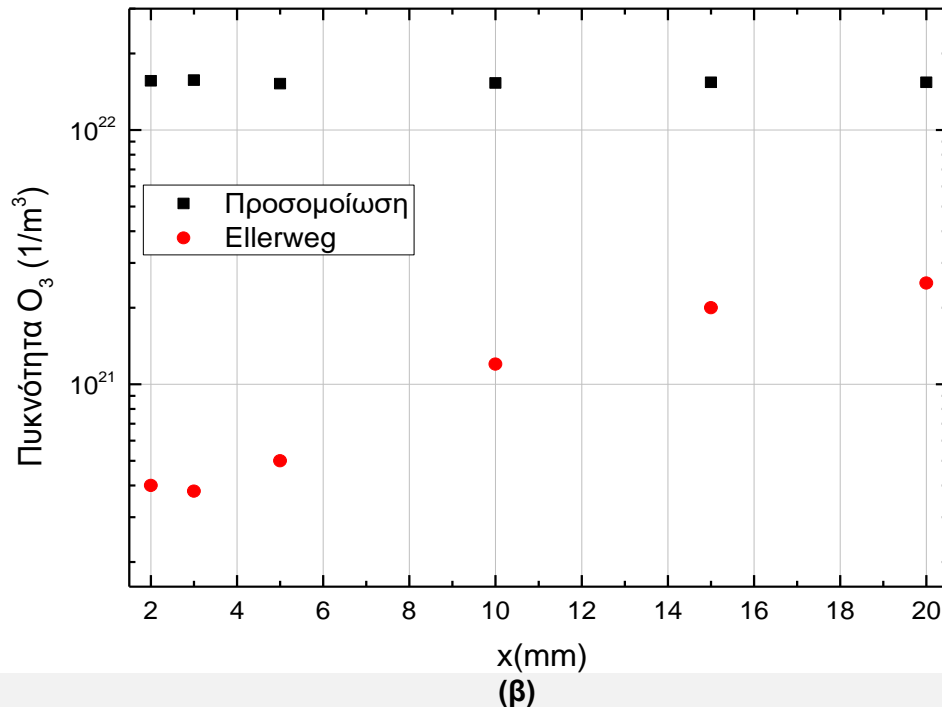


Σχήμα 4.3: Πυκνότητες α) O, β)  $O_3$ , γ)  $O_2(\alpha' \Delta)$  κατά μήκος του άξονα του τζετ, για διαφορετικές αποστάσεις της στερεής επιφάνειας από το τζετ (2, 3, 5, 10, 15, 20 mm). Η μπλε γραμμή αναπαριστά την έξοδο της δέσμης από το jet. Ο άξονας x είναι σε mm.

#### 4.5.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με πειραματικές μετρήσεις

Στο Σχήμα 4.4 γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων των πυκνοτήτων των ουδετέρων (O,  $O_3$ ) με τις πειραματικές μετρήσεις των *Ellerweg et al.* με φασματογράφο μάζας για αποστάσεις 2, 5, 10, 15, και 20 mm μακριά από την περιοχή του πλάσματος και πάνω στον άξονα συμμετρίας της γεωμετρίας (στο  $x=0$ ). Ο *Ellerweg* δεν έχει αποτέλεσμα για την πυκνότητα του O στα 20 mm μακριά από την περιοχή του πλάσματος.





Σχήμα 4.4: Πυκνότητες α) O, β) O<sub>3</sub> για διαφορετικές αποστάσεις (2, 3, 5, 10, 15, 20 mm) από την περιοχή του πλάσματος στο x=0 όπως προκύπτουν από την προσομοίωση (μαύρα τετράγωνα) και όπως τα μέτρησαν οι Ellerweg et al. [39] με φασματογράφο μάζας.

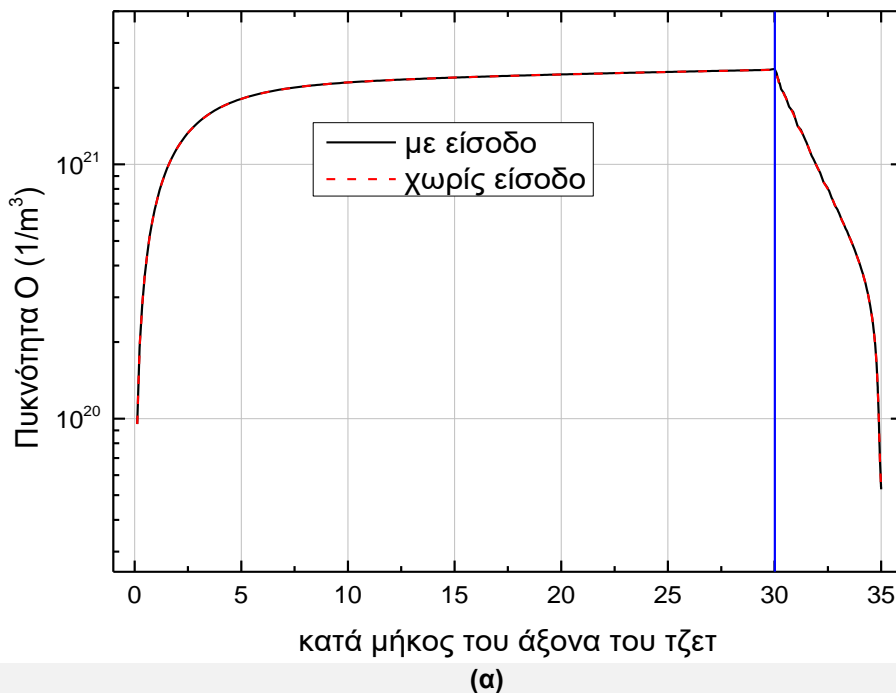
Στο Σχήμα 4.4 παρατηρούμε τη μείωση της πυκνότητας του O τόσο στην προσομοίωση όσο και στις πειραματικές μετρήσεις *Ellerweg et al.*, καθώς απομακρυνόμαστε από την περιοχή του πλάσματος. Η πυκνότητα του O υποεκτιμάται από την προσομοίωση. Η πυκνότητα του O<sub>3</sub> φθάνει σε μέγιστη τιμή έξω από την περιοχή του πλάσματος και στη συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερή για όλες τις αποστάσεις, εν αντιθέσει με τις πειραματικές μετρήσεις του *Ellerweg et al.* όπου το O<sub>3</sub> αυξάνεται όσο απομακρυνόμαστε από την περιοχή του πλάσματος. Η πυκνότητα του O<sub>3</sub> υπερεκτιμάται από την προσομοίωση. Οι διαφορές μεταξύ των μετρήσεων και της προσομοίωσης μπορεί να οφείλονται:

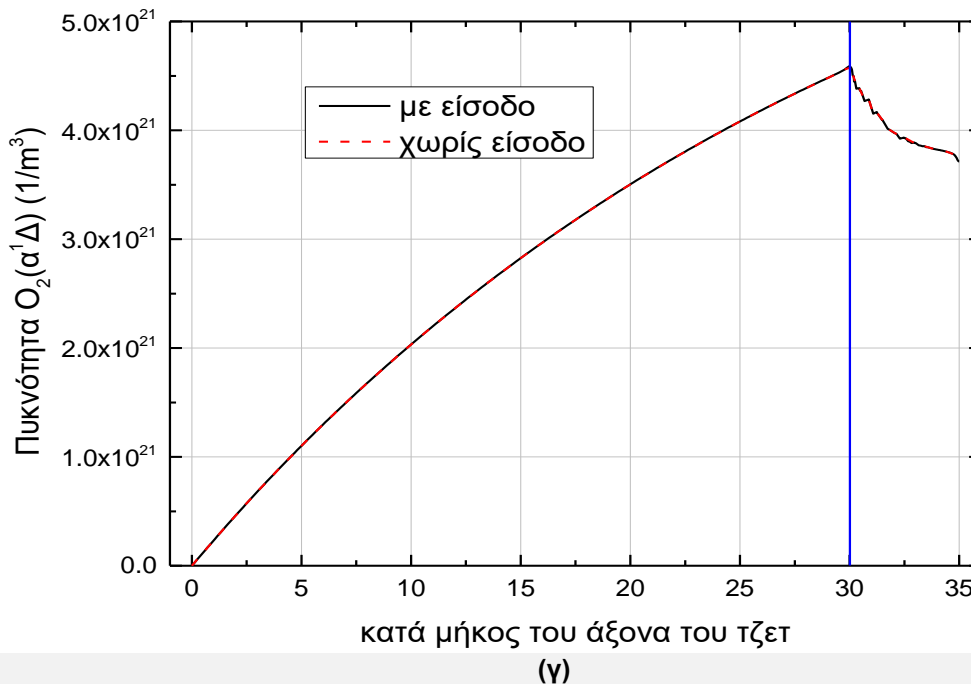
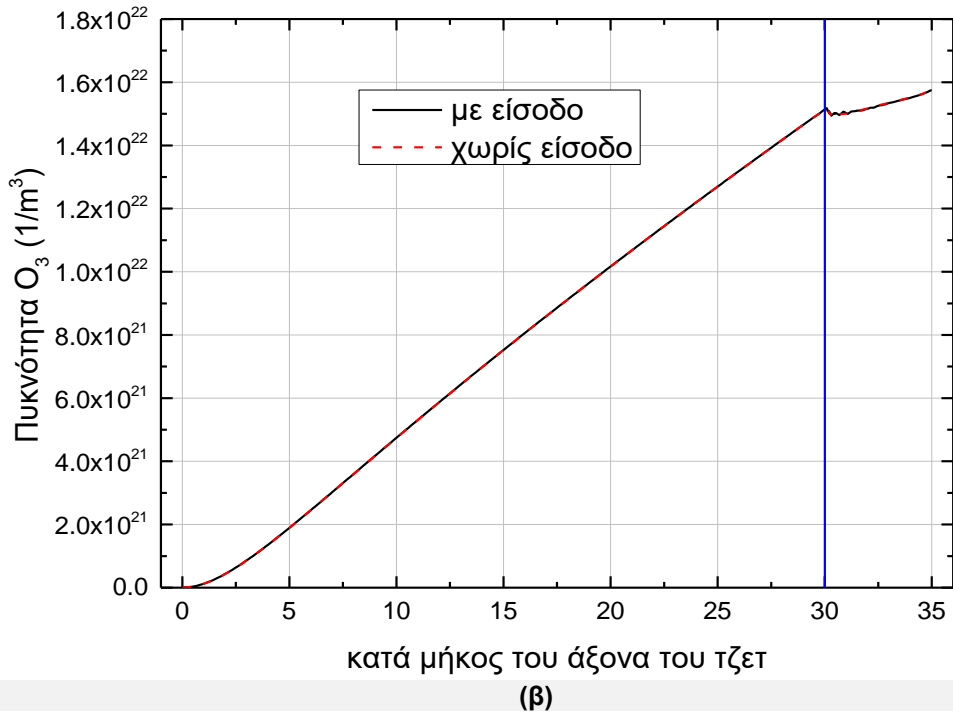
1. Στο δίκτυο αντιδράσεων στο 1δ μοντέλο πλάσματος. Το δίκτυο των αντιδράσεων των *Kelly & Turner* [38] που χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο του πλάσματος δεν περιέχει το O<sub>3</sub>. Οι αντιδράσεις παραγωγής και κατανάλωσης του O<sub>3</sub> θα μπορούσαν να διαφοροποιήσουν την πυκνότητα του O<sub>3</sub> στην περιοχή του πλάσματος και κατ' επέκταση και έξω από αυτή. Οι *Ellerweg et al.* [39] θεωρούν στο απλοποιημένο μοντέλο τους (το οποίο δεν λύνεται μέσα στην περιοχή του πλάσματος) ότι η πυκνότητα του O<sub>3</sub> στην έξοδο της περιοχής του πλάσματος είναι  $3.5 \times 10^{20} \text{ 1/m}^3$  ενώ το μοντέλο ουδέτερων συστατικών δίνει πυκνότητα ίση με  $1.45 \times 10^{22} \text{ 1/m}^3$  για το O<sub>3</sub>.
2. Στο δίκτυο του μοντέλου των ουδέτερων συστατικών. Δεν υπάρχει μηχανισμός κατανάλωσης του O<sub>3</sub>. Για παράδειγμα η αντίδραση διάσπασης (dissociation) του O<sub>3</sub>.
3. Στο δίκτυο των επιφανειακών αντιδράσεων. Οι συντελεστές προσκόλλησης των επιφανειακών αντιδράσεων του O<sub>2</sub>, τόσο στην επίλυση του μοντέλου του πλάσματος όσο και στο μοντέλο των ουδέτερων συστατικών πάρθηκαν από τον *Gudmundsson & Thorsteinsson*. [56]. Στην εργασία των *Liu et al.* [65] για παράδειγμα, οι συντελεστές των επιφανειακών αντιδράσεων είναι μικρότεροι από αυτούς του *Gudmundsson & Thorsteinsson*. [56].

4.  $O_2(\alpha^1\Delta)$  Στους συντελεστές διάχυσης. Οι συντελεστές διάχυσης των ουδετέρων συστατικών στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν μέσω της θεωρίας *Chapman-Enskog* (Εξίσωση 2.33), ενώ οι *Ellerweg et al.* τους έχουν πάρει από βιβλιογραφία.
5. Στη θερμοκρασία αερίου. Αν για παράδειγμα το μοντέλο ουδετέρων συστατικών υποεκτιμά τη θερμοκρασία του αερίου, τότε όλες οι ρυθμοί των αντιδράσεων είναι υποτιμημένοι (αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων).

#### 4.5.5 Επίδραση ταχύτητας στα σύνορα *AB* και *CD*

Για να βοηθήσουμε τη σύγκλιση θεωρήσαμε μια μικρή ταχύτητα του αέρα στα σύνορα *AB* και *CD* (βλέπε παράγραφο 2.2.2.1). Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζονται οι πυκνότητες των  $O$ ,  $O_3$ ,  $O_2(\alpha^1\Delta)$  πάνω στον άξονα συμμετρίας της γεωμετρίας ( $x=0$ ) για απόσταση της στερεής επιφάνειας ίση 5 mm από την περιοχή του πλάσματος ( για δύο περιπτώσεις συνοριακών συνθηκών στα σύνορα *AB* και *CD*: Με και χωρίς ταχύτητα του αέρα. Τα αποτελέσματα είναι ταυτόσημα. Η θεώρηση μιας μικρής ταχύτητας στα σύνορα *AB* και *CD*, που διευκόλυνε σημαντικά τη σύγκλιση, δεν επηρεάζει τελικά τα αποτελέσματα.





**Σχήμα 4.5:** Πυκνότητες α) O, β) O<sub>3</sub>, γ) O<sub>2</sub>(α<sup>1</sup>Δ) κατά μήκος του άξονα συμμετρίας της γεωμετρίας (x=0), με και χωρίς ταχύτητα του αέρα στα σύνορα AB και CD. Η απόσταση της στερεής επιφάνειας από την περιοχή του πλάσματος είναι 5 mm. Η μπλε γραμμή αναπαριστά την έξοδο της δέσμης από το jet. Ο άξονας x είναι σε mm.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 5.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε λεπτομερές μαθηματικό μοντέλο του αντιδραστήρα πλάσματος χαμηλής θερμοκρασίας  $\mu$ -APPJ (micro-Atmospheric Pressure Plasma Jet) [40,41]. Το μοντέλο λύθηκε με αποσύνδεση του μοντέλου του πλάσματος και του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών για μείωση του υπολογιστικού κόστους. Για την αποσύνδεση των δύο μοντέλων, έγινε η θεώρηση ότι δε βγαίνουν ηλεκτρόνια και φορτισμένα σωματίδια από την περιοχή του πλάσματος επειδή το πεδίο είναι κάθετο στη ροή και τα κρατά μέσα στην περιοχή του πλάσματος. Το μοντέλο έγκειται από τις εξισώσεις διατήρησης των ηλεκτρονίων και της ενέργειάς τους, συνέχειας, *Poisson*, διατήρησης ορμής και διατήρησης μάζας των βαριών συστατικών. Η αριθμητική επίλυση των εξισώσεων έγινε με τον εμπορικό κώδικα *Comsol*.

Τα συμπεράσματα της εργασίας και θέματα για μελλοντική εργασία περιγράφονται στην παράγραφο 5.2.

### 5.2 Συμπεράσματα

Γενικά, από τη προσομοίωση προέκυψε η ανάγκη επιλογής κατάλληλου δικτύου αντιδράσεων (ογκομετρικές, επιφανειακές) τόσο στο μοντέλο του πλάσματος αλλά και στο μοντέλο των ουδετέρων αντιδράσεων. Επιπλέον, βασικό συμπέρασμα της εργασίας ήταν η αναγκαιότητα αποσύζευξης του μοντέλου του πλάσματος και του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών για μείωση του υπολογιστικού χρόνου. Πιο συγκεκριμένα τα συμπεράσματα στα μοντέλα πλάσματος και ουδετέρων συστατικών περιγράφονται στη συνέχεια.

Συμπεράσματα μοντέλου πλάσματος:

- 1) Για χαμηλές πυκνότητες υπολογιστικού πλέγματος εμφανίζονται ταλαντώσεις στις τιμές πυκνοτήτων, στις περιοχές κοντά στα άκρα του υπολογιστικού χωρίου οι οποίες εξαλείφονται με πύκνωση του πλέγματος στις περιοχές αυτές.
- 2) Η κατανομή ενέργειας των ηλεκτρονίων είναι κρίσιμη για τα αποτελέσματα του μοντέλου. Αν αντί να υπολογιστεί η κατανομή με την επίλυση της εξίσωσης *Boltzmann* (με τον κώδικα *Bolsig+*) θεωρηθεί ότι είναι *Maxwell*, οι πυκνότητες των ηλεκτρονίων και των ιόντων Οξυγόνου υπερεκτιμούνται.
- 3) Η ύπαρξη ιχνών  $N_2$  στην είσοδο του αντιδραστήρα (ως αποτέλεσμα του ποσοστού καθαρότητας του He) υπολογίζεται ότι έχει ελάχιστη επίδραση στα αποτελέσματα του μοντέλου.
- 4) Αυξάνοντας το ποσοστό της πρόσμιξης μοριακού Οξυγόνου στην είσοδο του αντιδραστήρα, η πυκνότητα των ηλεκτρονίων παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι περίπου 1% Οξυγόνο. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του Οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα το πλάσμα να «σβήσει». Αυτό συμβαίνει λόγω αύξησης παραγωγής αρνητικών ιόντων Οξυγόνου με την αύξηση του ποσοστού του  $O_2$  μέσω της αντίδρασης προσάρτησης ηλεκτρονίου (*attachment*) που «καταναλώνει» τα ηλεκτρόνια.
- 5) Η επιβολή μικρής ποσότητας  $O_2$  στην είσοδο του αντιδραστήρα βοηθάει στο να φθάσουμε πιο γρήγορα στη μόνιμη κατάσταση. Η μικρή ενέργεια ιονισμού του  $O_2$  σε σχέση με το He έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού παραγωγής, με συνέπεια να φθάνουμε πιο γρήγορα στη μόνιμη κατάσταση.

- 6) Τα αποτελέσματα του μοντέλου είναι πολύ κοντά στα αποτελέσματα του μοντέλου των *Kelly & Turner* [38] (Σχήμα 3.8). Οι μικρές διαφορές που υπάρχουν στα αποτελέσματα μπορεί να οφείλονται:
- Στο δίκτυο των αντιδράσεων στην αέρια φάση. Οι *Kelly & Turner* [38] δεν διευκρινίζουν ποιο είναι το ακριβές δίκτυο αντιδράσεων (κυρίως αυτό που αφορά σε αντιδράσεις με το  $N_2$ ) που χρησιμοποίησαν.
  - Στις επιφανειακές αντιδράσεις  $He-O_2-N_2$ . Δεν αναφέρονται οι πιθανότητες προσκόλλησης (sticking probabilities) των συστατικών στην εργασία των *Kelly & Turner* [38].

Συμπεράσματα μοντέλου ουδετέρων συστατικών:

- 1) Η επιβολή μικρής ταχύτητας του αέρα στα σύνορα του υπολογιστικού χωρίου συνεισφέρει σημαντικά στη διαδικασία σύγκλισης της επαναληπτικής διαδικασίας επίλυσης του μοντέλου (οδηγεί σε σύγκλιση) χωρίς να επηρεάζει τα αποτελέσματα του μοντέλου.
- 2) Δοκιμάστηκαν 2 δίκτυα αντιδράσεων, ένα απλοποιημένο (8 ογκομετρικές και 3 επιφανειακές μεταξύ 7 ουδετέρων συστατικών) και ένα σύνθετο (39 ογκομετρικές και 3 επιφανειακές μεταξύ 15 ουδετέρων συστατικών). Τα αποτελέσματα του μοντέλου δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από την επιλογή του δικτύου με εξαίρεση το  $O_3$ .
- 3) Η απόσταση της στερεής επιφάνειας από την περιοχή του πλάσματος επηρεάζει τα αποτελέσματα του μοντέλου.
- 4) Μέσα από σύγκριση με μετρήσεις φασματογράφου μάζας προκύπτει ότι το μοντέλο υπερεκτιμά το  $O_3$  και υποεκτιμά το  $O$ . Οι διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των μετρήσεων οφείλονται κυρίως στην έλλειψη αντιδράσεων παραγωγής και κατανάλωσης του  $O_3$  στο δίκτυο αντιδράσεων του μοντέλου πλάσματος. Αυτές οι αντιδράσεις προτείνεται να περιληφθούν στην επόμενη έκδοση του μοντέλου πλάσματος.

Οι μελλοντικές εργασίες που θα μπορούσαν να επεκτείνουν τη μελέτη των αντιδραστήρων που παράγουν πλάσμα τύπου τζετ συνοψίζονται παρακάτω:

- Μία μελλοντική εργασία αφορά στην εύρεση του κατάλληλου δικτύου αντιδράσεων τόσο για το μοντέλο πλάσματος όσο και για το μοντέλο ουδετέρων συστατικών. Με τον όρο «κατάλληλο» νοείται το δίκτυο των σημαντικότερων αντιδράσεων. Αυτό μπορεί να γίνει με ανάλυση ευαισθησίας των αποτελεσμάτων στους συντελεστές ρυθμού των αντιδράσεων [66].
- Προκειμένου να μειωθεί περαιτέρω το υπολογιστικό κόστος, μία μελλοντική εργασία μπορεί να αφορά στη χρήση μοντέλων μηδενικής διάστασης (global models) [67] αντί του μοντέλου πλάσματος που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία.
- Το μοντέλο των ουδετέρων συστατικών μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση μοντέλου τυρβώδους ροής έξω από την περιοχή του πλάσματος. Αν και σε απόσταση 5 mm της στερεής επιφάνειας από την περιοχή πλάσματος, η επιλογή μοντέλου στρωτής ροής είναι ασφαλής, η αύξηση της απόστασης μπορεί να οδηγήσει σε τύρβη.

- Για να αυξήσουμε την ακρίβεια των υπολογισμών, μπορεί να δοκιμασθεί η επίλυση του μοντέλου των ουδετέρων συστατικών στις 3 διαστάσεις.
- Τέλος, το μοντέλο που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε προβλήματα όπου η προς επεξεργασία επιφάνεια προέρχεται από βιολογικό δείγμα ( $H_2O$ ).

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

μ-APPJ	micro-Atmospheric Pressure Plasma Jet
APP	Atmospheric Pressure Plasma
CCP	Capacitively Coupled Plasma
ICP	Inductively Coupled Plasma
RF	Radiofrequency
RIEs	Reactive Ion Etching Systems
DC	Direct Current
MW	Microwave
slm	standard liters per minute
DBD	Dielectric-Barrier Discharge
sccm	standard cubic centimeter per minute
ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος	Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών Δημόκριτος
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] I. Langmuir, "Oscillations in Ionized Gases," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 14, pp. 627-637, 1928.
- [2] Γ. Παντής και Γ. Ν. Θουρμουλόπουλος, Εισαγωγή στη Φυσική Πλάσματος, Σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1991.
- [3] Σ. Γεωργοπούλου, «Επίδραση ψυχρού πλάσματος πάνω σε βιοϋλικά και βιοσυστήματα», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Πάτρας, 2005.
- [4] Ahmad D. Hammad, «Χημική Εναπόθεση Μικροκρυσταλλικού Πυριτίου σε Αντιδραστήρες Πλάσματος: Μηχανισμοί Θέρμανσης Ηλεκτρονίων και Εναλλακτικές Τεχνικές Αύξησης Ρυθμού Εναπόθεσης», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πάτρας, 2005.
- [5] P. Verdonck, *Introduction to plasma etching*, Lecture Notes.
- [6] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd ed.: Wiley, 2005.
- [7] Ε. Γογγολίδης, «Διεργασίες πλάσματος στη Μικροηλεκτρονική», Επιθεώρηση Φυσικής Β περίοδος 21,43 (1992)
- [8] M. Laroussi, V. Puech, X. Lu, "On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets," *Plasma Sources Science Technology*, vol. 21, no. 3, p. 034005, Jun. 2012.
- [9] J. Laimer and H. Störi, "Recent Advances in the Research on Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jets," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, pp. 266\_274, 2007.
- [10] J. Benedikt, K. Focke, A. Yanguas-Gil and A. Von Keudell, "Atmospheric pressure microplasma jet as a depositing tool," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 251504, 2006.
- [11] J. Winter, R. Brandenburg, K-D. Weltmann, "Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions," *Plasma Sources Science Technology*, vol. 24, p. 064001, Oct. 2015.
- [12] V. Raballand, J. Benedikt, and a. von Keudell, "Deposition of carbon-free silicon dioxide from pure hexamethyldisiloxane using an atmospheric microplasma jet," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 9, p. 091502, 2008.
- [13] S. Förster, C. Mohr and W. Viöl, "Investigations of an atmospheric pressure plasma jet by optical emission spectroscopy," *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 827\_830, 2005.
- [14] M.K. Boudam, M. Moisan, B. Saoudi, C. Popovici, N. Gherardi and F. Massines, "Bacterial spore inactivation by atmospheric-pressure plasmas in the presence or absence of UV photons as obtained with the same gas mixture," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, pp. 3494\_3507, 2006.
- [15] R. Brandenburg, J. Ehlbeck, M. Stieber, T.V. Woedtke, J. Zeymer, O. Schlüter and K.D. Weltmann, "Antimicrobial Treatment of Heat Sensitive Materials by Means of Atmospheric Pressure Rf-Driven Plasma Jet," *Contrib. Plasma Physics*, vol. 47, pp. 1\_2, 2007.
- [16] N. Ekem, T. Akan, Y. Akgun, A. Kiremitci, S. Pat and G. Musa, "Sterilization of Staphylococcus aureus by atmospheric pressure pulsed plasma," *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 993\_997, 2006.
- [17] M. Laroussi and F. Leipold, "Evaluation of the roles of reactive species, heat, and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasmas at atmospheric pressure," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 233, pp. 81\_86, 2004.
- [18] M. Laroussi, O. Minayeva, F.C. Dobbs and Woods J. Spores, "Survivability after Exposure to Low-Temperature Plasmas," *IEEE Transaction on Plasma Science*, vol. 34, pp. 1253\_1256, 2006.
- [19] H.W. Lee, G.J. Kim, J.M. Kim, J.K. Park, J.K. Lee and G.C. Kim., "Tooth bleaching with nonthermal atmospheric pressure plasma", *American Association of Endodontists*, vol. 35, p. 587, 2009.
- [20] Y.F. Li, T. Shimizu, J.L. Zimmermann and G.E. Morfill, "Cold atmospheric plasma for surface disinfection", *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, p. 585, 2012.
- [21] N. Jiang, A. Ji and Z. Cao, "Atmospheric pressure plasma jet: Effect of electrode configuration, discharge behavior, and its formation mechanism," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, 13308, 2009
- [22] G. Fridman, M. Peddinghaus, H. Ayan, A. Fridman, M. Balasubramanian, A. Gutsol, A. Brooks and G. Friedman, "Blood Coagulation and Living Tissue Sterilization by Floating-Electrode Dielectric Barrier Discharge in Air," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 26, pp. 425\_442, 2006.
- [23] G. Fridman, G. Friedman and K. Barbee, "Direct Plasma Interaction with Living Tissue", 134, 2008.
- [24] S.U. Kalghatgi, G. Fridman, M. Cooper, G. Nagaraj, M. Peddinghaus, M. Balasubramanian, V.N. Vasilets, A.F. Gutsol, A. Fridman and G. Friedman, "Mechanism of Blood Coagulation by Nonthermal Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma," *IEEE Transaction on Plasma Science*, vol. 35, pp. 1559\_1566, 2007.
- [25] S.P. Kuo, O. Tarasenko, J. Chang, S. Popovic, C.Y. Chen, H.W. Fan, A. Scott, M. Lahiani, P. Alusta, J.D. Drake and M. Nikolic, "Contribution of a portable air plasma torch to rapid blood coagulation as a method of preventing bleeding," *New Journal of Physics*, vol. 11, p. 115016, 2009.

- [26] T.S. Alster and S. Konda, "Plasma Skin Resurfacing for Regeneration of Neck, Chest, and Hands: Investigation of a Novel Device," *Dermatologic Surgery*, vol. 33, pp. 1315\_1321, 2007.
- [27] M.J. Gonzalez, W.H. Sturgill, E.V. Ross and N.S. Uebelhoer, "Treatment of Acne Scars Using the Plasma Skin Regeneration (PSR) System," *Lasers in Surgery and Medicine*, vol. 40, pp. 124\_127, 2008.
- [28] S. Kilmer, N. Semchyshyn, G. Shah and R. Fitzpatrick, "A pilot study on the use of a plasma skin regeneration device in full facial rejuvenation procedures," *Lasers in Medical Science*, vol. 22, pp. 101\_109, 2007.
- [29] M. Marschewski, J. Hirschberg, T. Omairi, O. Hofft, W. Viol, S. Emmertand and W. Maus-Friedrichs, "Electron spectroscopic analysis of the human lipid skin barrier: cold atmospheric plasma-induced changes in lipid composition," *Experimental Dermatology*, vol. 21, pp. 921\_925, 2012.
- [30] G. Fridman, A. Shereshevsky, M.M. Jost, A.D. Brooks, A. Fridman, A. Gutsol, V. Vasilets and G. Friedman, "Floating Electrode Dielectric Barrier Discharge Plasma in Air Promoting Apoptotic Behavior in Melanoma Skin Cancer Cell Lines," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 27, pp. 163\_176, 2007.
- [31] W. Frey, J.A. White, R.O. Price, P.F. Blackmore, R.P. Joshi, R. Nuccitelli, S.J. Beebe, K.H. Schoenbach and J.F. Kolb, "Plasma Membrane Voltage Changes during Nanosecond Pulsed Electric Field Exposure," *Biophysical Journal*, vol. 90, pp. 3608\_3615, 2006.
- [32] I.E. Kieft, D.W. Slaaf and G.M.W. Kroesen, "Plasma needle: exploring biomedical applications of non-thermal plasmas," vol. 153, 2005.
- [33] I.E. Kieft, D. Darios, A.J.M. Roks and E. Stoffels, "Plasma Treatment of Mammalian Vascular Cells: A Quantitative Description," *IEEE Transaction on Plasma Science*, vol. 33, pp. 771\_775, 2005.
- [34] E.B. Garon, D. Sawcer, P.T. Vernier, T. Tang, Y. Sun, L. Marcu, M.A. Gundersen and H.P. Koeffler "In vitro and in vivo evaluation and a case report of intense nanosecond pulsed electric field as a local therapy for human malignancies," *International Journal of Cancer*, vol. 121, pp. 675\_682, 2007.
- [35] G.C. Kim, G.J. Kim, S.R. Park, S.M. Jeon, H.J. Seo, F. Iza and J.K. Lee, "Air plasma coupled with antibody-conjugated nanoparticles: a new weapon against cancer," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 32005, 2009.
- [36] H.J. Lee, C.H. Shon, Y.S. Kim, S. Kim, G.C. Kim and M.G. Kong, "Degradation of adhesion molecules of G361 melanoma cells by a non-thermal atmospheric pressure microplasma," *New Journal of Physics*, vol. 11, p. 115026, 2009.
- [37] Comsol Multiphysics 2016 [www.comsol.com](http://www.comsol.com).
- [38] S. Kelly and M.M. Turner, "Generation of reactive species by an atmospheric pressure plasma jet," *Plasma Sources Science Technology*, vol. 23, p. 065013, Aug. 2014.
- [39] D. Ellerweg, J. Benedikt, A. von Keudell, N. Knake and V. Schulz-von der Gathen, "Characterization of the effluent of a He/O<sub>2</sub> microscale atmospheric pressure plasma jet by quantitative molecular beam mass spectrometry," *New Journal of Physics*, vol. 12, p. 013021, 2010.
- [40] V. Schulz-von der Gathen, V. Buck, T. Gans, N. Knake, K. Niemi, St. Reuter, L. Schaper and J. Winter, "Optical diagnostics of micro-discharge jets," *Contrib. Plasma Physics*, vol. 47, p. 510, 2007.
- [41] V. Schulz-von der Gathen, L. Schaper, N. Knake, S. Reuter, K. Niemi, T. Gans and J. Winter, "Spatially resolved diagnostics on a microscale atmospheric pressure plasma jet," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 194004, 2008.
- [42] T. Hemke, A. Wollny, M. Gebhardt, R. P. Brinkmann and T. Mussenbrock, "Spatially resolved simulation of a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet and its effluent," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, p. 285206, 2011.
- [43] <http://fr.lxcat.net/solvers/BOLSIG+/>.
- [44] G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford, "Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 14, pp. 722-733, 2005.
- [45] H. W. Ellis, L. A. Viehland and E. A. Mason, "Transport properties of gaseous ions over a wide energy range: IV," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 60, pp. 37-95, 1995.
- [46] Phelps database. Generated on 27 September 2010 [www.lxcat.net](http://www.lxcat.net).
- [47] J. Stevefelt, J.M. Pouvesle and A. Bouchoule, "Reaction kinetics of a high pressure helium fast discharge afterglow," *Journal of Chemical Physics*, vol. 76, pp. 4006-15, 1982.
- [48] K.R. Stalder, R.J. Vidmar, G. Nersisyan and W.G. Graham, "Modeling the chemical kinetics of high-pressure glow discharges in mixtures of helium with real air," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, p. 093301, 2006.
- [49] Y.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J. Behnke and J.F. Behnke, "Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, p. 39, 2003.
- [50] TRINITY database. Retrieved 15 May 2011, [www.lxcat.net](http://www.lxcat.net).

- [51] I.A. Kossyi, A. Yu Kostinsky, A. Matveyev and V.P. Silakov, "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen–oxygen mixtures," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 1, p. 207, 1992.
- [52] D.S. Stafford and M.J. Kushner, "O<sub>2</sub>(Δ1) production in He/O<sub>2</sub> mixtures in flowing low pressure plasmas," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, p. 2451, 2004.
- [53] R.P. Cardoso, T. Belmonte, G. Henrion and N. Sadeghi, "Influence of trace oxygen on HE(2<sup>3</sup>s) density in a He/O<sub>2</sub> microwave discharge at atmospheric pressure: behaviour of the time afterglow," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 4178, 2006.
- [54] T. Murakami, K. Niemi, T. Gans, D. O'Connell and W.G. Graham, "Chemical kinetics and reactive species in atmospheric pressure helium–oxygen plasmas with humid-air impurities," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 22, p. 015003, 2013.
- [55] Y.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J. Behnke, and J.F. Behnke, "Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, pp. 39–49, 2003.
- [56] J.T. Gudmundsson and E.G. Thorsteinsson, "Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 16, pp. 399-412, 2006.
- [57] S.F. Adams and T.A. Miller, "Surface and volume loss of atomic nitrogen in a parallel plate rf discharge reactor," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, pp. 248-255, 2000.
- [58] S. Kelly and M.M. Turner, "Atomic oxygen patterning from a biomedical needle-plasma source," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, p. 123301, Sep. 2013.
- [59] J.Y. Jeong, J. Park, I. Henins, S.E. Babayan, V.J. Tu, G.S. Selwyn, G. Ding and R.F. Hicks, "Reaction chemistry in the afterglow of an oxygen–helium, atmospheric–pressure plasma," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 104 pp. 8027–32, 2000.
- [60] R. Peyrous, P. Pignolet, and B. Held, "Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 22, p. 1658, 1989.
- [61] M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, and A. I. Osipov, *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*, Springer Berlin, 2000.
- [62] V. M. Doroshenko, N. N. Kudryavtsev, and V. V. Smetanin, "Quenching mechanisms for electronically excited species in partially dissociated air," *High Energy Chemistry*, vol. 26, pp. 227–230, 1992.
- [63] J.T. Herron and D.S. Green, "Chemical kinetics database, predictive schemes for nonthermal humid air plasma chemistry: II. Neutral species reactions," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 21, pp. 459–81, 2001.
- [64] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, Jr., J.A. Kerr, M.J. Rossi, and J. Troe, "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 26, pp. 295–471, 1997.
- [65] D. Liu, M. Rong, X Wang, F. Iza, M.G. Kong and P. Bruggeman, "Main Species and Physicochemical Processes in Cold Atmospheric-pressure He+O<sub>2</sub> Plasmas," *Plasma Process and Polymers*, vol. 7, pp. 846–865, 2010.
- [66] <http://www.pumpkin-tool.org/>.
- [67] W. V. Gaens and A. Bogaerts. "Reaction pathways of biomedically active species in an Ar plasma jet," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 23, p. 035015, 2014.