

Vergleich der atomaren Sauerstoffdichten in einem coplanaren Plasmajet mit ns- oder RF-Anregung

**Comparison of Atomic Oxygen Densities in a Coplanar Plasma Jet
with ns or RF Excitation**

Masterarbeit im Studiengang
„Master of Science“ im Fach Physik
an der Fakultät für Physik und Astronomie
der Ruhr-Universität Bochum

von Alexander Böddecker
aus Dortmund

Bochum 2019

Erklärung

Versicherung gemäß § 20 Nr. 1 Master-Prüfungsordnung 2015

Hiermit versichere ich, dass ich meine Masterarbeit selbständig angefertigt und verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Ich habe meine Masterarbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Fakultät der Ruhr-Universität Bochum oder bei einer anderen Hochschule eingereicht.
Bochum, den 27. September 2019

(Alexander Böddecker)

1. Gutachter: Dr. Volker Schulz-von der Gathen
2. Gutachter: Prof. Dr. Achim von Keudell

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die atomare Sauerstoffdichte in dem Effluenten eines neuartigen Nanosekunden (ns) gepulsten Plasmajets gemessen und mit der eines COST-Jets verglichen. Zur Bestimmung der Teilchendichte wurde ein Aufbau für die Zweiphoton laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie wiederaufgebaut und verwendet. Der ns gepulste Plasmajet wurde grundlegend mit Strom- und Spannungsmessungen sowie Kameraaufnahmen charakterisiert. Es zeigt sich, dass je nach Spannung und Beimischung von molekularem Sauerstoff unterschiedliche Entladungsmodi auftreten. Dabei ist ein Modus, bei dem eine kontrahierte Entladung an der Jetspitze zündet für die atomare Sauerstoffproduktion förderlich. Wenn die Entladung nicht kontrahiert, ist die Produktion geringer. In dem COST-Jet Effluenten konnten maximale Dichten von $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gemessen werden. Zeitgemittelt ergeben sich bei dem ns gepulsten Jet Dichten von $5,45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei einer elektrischen Leistung von 0,125 W. Das Neutralgas hat dabei eine Temperatur von 304 K und ist kühler als das des COST-Jets.

Summary

In this work the atomic oxygen density was measured in the effluent of a novel nanosecond pulsed plasmajet and was compared to the COST-Jet. The setup for the two photon laserinduced fluorescence spectroscopy was reconstructed and used for measuring the atomic oxygen density. A basic characterization was done for the ns pulsed jet with electrical current and voltage measurements which got coupled with camera images. There are different operation modes which depend on the applied voltage and the helium oxygen mixture. One of the modes is a constricted discharge at the tip of the jet, that favours the atomic oxygen production. If the discharge is not constricted the production is lower. In the effluent of the COST-Jet a maximal density of $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ was found. The ns pulsed jet produces a time-averaged density of about $5,45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ with a power of 0,125 W. The gastemperature is about 304 K and is lower than in the COST-Jet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Zündung bei Atmosphärendruck	3
2.2	Kapazitativ gekoppelte RF-Plasmen bei Atmosphärendruck	6
2.2.1	Entladungsmodi im COST-Jet	8
2.2.2	Optische Emissionsspektroskopie am COST-Jet	9
2.3	Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie	10
2.3.1	Theoretische Grundlagen der TALIF Diagnostik	12
2.3.2	Das Ratenmodell	13
2.3.3	Kalibrierung	17
2.3.4	Atomarer Sauerstoff	20
2.3.5	Bisherige Ergebnisse	21
2.4	Stickstoff Rotationstemperaturen	23
3	Versuchsaufbau	27
3.1	Aufbau des TALIF Systems	27
3.1.1	Das Lasersystem	28
3.1.2	Die optischen Komponenten	28
3.1.3	Das Photomultipliersystem	29
3.1.4	Steuer- und Auslesesysteme	30
3.1.5	Das Vakuumsystem	30
3.2	COST-Jet	32
3.3	Aufbau der Schaltung für den ns gepulsten Jet	32
4	Ergebnisse und Interpretation	37
4.1	Charakterisierung des ns gepulsten Jets	37
4.1.1	Optische Emissionsspektroskopie	53
4.2	Vorbereitende Messungen für TALIF	55
4.2.1	Die Kalibrierung	61
4.3	TALIF-Messungen an dem COST-Jet	66
4.4	TALIF-Messungen an dem ns gepulsten Jet	68
4.4.1	Synchronisierung	68
4.4.2	Variation der Beimischung	71

4.4.3	Räumliche Variation	73
4.4.4	Zeitliche Variation	78
4.4.5	Spannungsvariation	80
4.5	Temperaturbestimmung	82
5	Zusammenfassung und Ausblick	87
	Literaturverzeichnis	93

1 Einleitung

1.1 Motivation

Nicht-thermische Plasmen sind in der Mikroelektronik und der Beschichtungsindustrie weit verbreitet. Die meisten dieser Plasmen werden im Niederdruckbereich betrieben. Jedoch gibt es zahlreiche Anwendungen, die nicht für die Behandlung im Vakuum geeignet sind und die Benutzung von Atmosphärendruckplasmen erfordern. Aufgrund des Paschengesetzes bieten sich hierfür Elektrodenkonfigurationen im Mikrometerbereich an (Mikroplasmen). Das Interesse an diesen Mikroplasmen hat wegen ihrer technologischen und biologischen Vorzüge in den letzten Jahren stark zugenommen. In führenden Zeitschriften sind Übersichtsartikel über die aktuellen Herausforderungen zu finden [1–3].

Mikroplasmen können eine Vielzahl von unterschiedlichen reaktiven Spezies und hoch-energetischen Photonen produzieren. Dabei sind atomarer Sauerstoff und UV-Photonen für die antibakterielle Behandlung maßgeblich verantwortlich [4, 5].

Für die Erzeugung von atomarem Sauerstoff wurden mikro-skalierte Atmosphärendruck-Plasmajets (μ -APPJ) bereits untersucht [6–8]. Eine Herausforderung ist, dass die Entladung im stabilen und reproduzierbaren Dauerbetrieb reaktive Spezies erzeugen kann, weil Instabilitäten auftreten können [9]. Beispiele sind hierfür die thermische Instabilität und der α - γ Übergang, die den Arbeitsbereich von μ -APPJ einschränken [10, 11]. Beide können zu lokalisierten kontrahierten Entladungen führen, die hohe Temperaturen entwickeln und die μ -APPJ zerstören können [12].

Der COST-Jet ist ein μ -APPJ, der für Referenzzwecke entwickelt worden ist. Er ist eine kapazitativ gekoppelte Entladung, die bei einer Frequenz von 13,56 MHz angeregt wird [13]. Die maximale Sauerstoffdichte wird in dem Betrieb mit Helium (He) bei einer molekularen Sauerstoffbeimischung (O_2) von 5 % erreicht [8]. Daher wird er üblicherweise mit einer Gasmischung von 1000 sccm He und 5 sccm O_2 bei maximal 1,5 W betrieben [8].

Der COST-Jet wird allerdings bei hohen Leistungen instabil, weil die Entladung kontrahiert. Welche Instabilität zu der Kontraktion führt, ist noch nicht vollständig geklärt. Ein von D. Schroeder entwickelter selbstpulsender μ -APPJ (SP- μ -APPJ) konnte bis zu Leistungen von etwa 20 W betrieben werden, ohne von der kontrahierten Entladung zerstört zu werden [14]. Allerdings lagen die Gastemperaturen auch deutlich über denen des COST-Jets, sodass er nicht für biologische Anwendungen geeignet ist [15, 16].

Dabei stellt sich die Frage, ob es Betriebsarten für μ -APPJ gibt, die noch effizienter reaktive Spezies wie zum Beispiel atomaren Sauerstoff produzieren. Dazu ist die Effizienz der Teilchenumwandlung und die Leistungseffizienz wichtig. Da die elektrische Energie beim COST-Jet oder beim SP- μ -APPJ auch in der Erwärmung des Arbeitsgases umgewandelt wird, könnte durch die Nutzung von Strompulsen auf einer Nanosekunden-Zeitskala mehr elektrische Energie in der Dissoziation von molekularem Sauerstoff umgesetzt werden.

1.2 Zielsetzung

Diese Masterarbeit ist Teil des Projekts B2 des SFB 1316 “Transient atmospheric plasmas - from plasmas to liquids to solids”. Das Projekt behandelt die simultane Wechselwirkung von laserbestrahlten Oberflächen und den Reaktivteilchen im Effluenten eines μ -APPJ. Wegen der hohen Reaktivität ist insbesondere die atomare Sauerstoffdichte von großem Interesse. Ziel des Projektes ist es, Oberflächenstrukturen zu modifizieren und somit die Effizienz von Katalysatoren zu erhöhen.

Ziel dieser Arbeit ist die Messung der atomaren Sauerstoffdichte in dem Effluenten zweier μ -APPJ mittels der Zweiphoton laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (TALIF). Für diese Arbeit wird ein μ -APPJ entwickelt, dessen Entladungen Lebensdauern im Bereich von Nanosekunden (ns) haben. Durch den Vergleich mit neuen TALIF-Messungen im COST-Jet Effluenten soll geklärt werden, welche elektrische Anregung effizienter für die Produktion von atomarem Sauerstoff ist.

Sollte sich herausstellen, dass die ns gepulste Anregung effizienter ist, lohnt sich die weitere Untersuchung für die Erzeugung der Reaktivgasflüsse und deren Variation für die Oberflächenmodifikation innerhalb des Projektes B2.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Zündung bei Atmosphärendruck

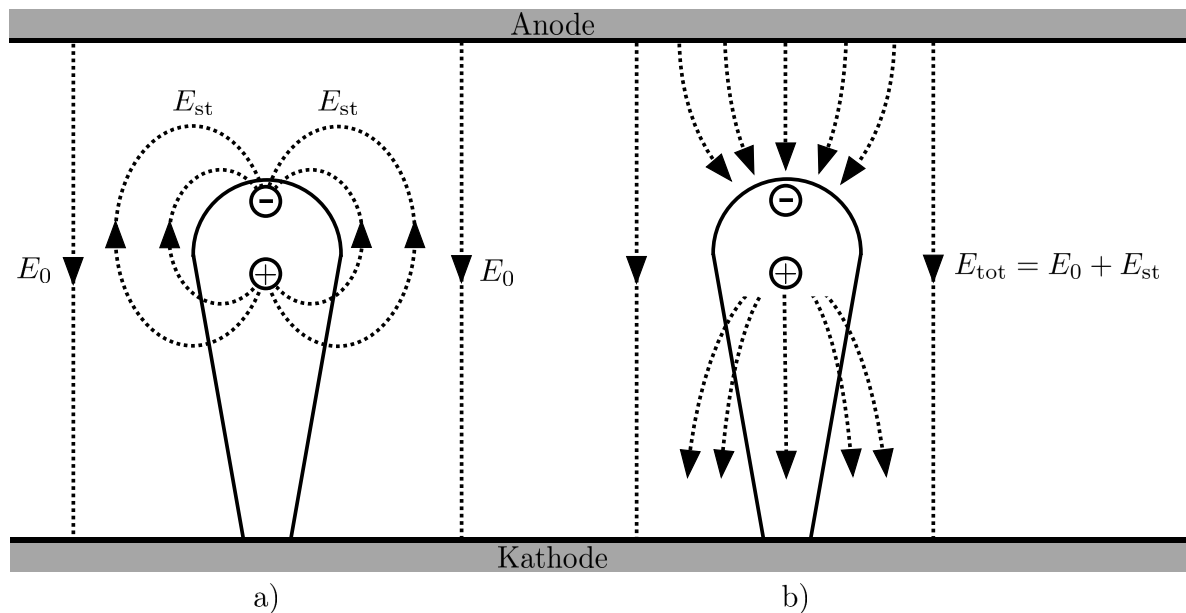


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Elektronenlawine und der Raumladungseffekte. Zu sehen sind: a) Das Feld des Streamers E_{st} und separat das externe Feld E_0 , b) das überlagerte Feld von Streamer und externem Feld E_{tot} . Angelehnt an Raizer [17].

Mikro-skalierte Atmosphärendruck-Plasmajets (μ -APPJ) werden bei einem so hohen Druck gezündet, dass die Zündung durch den Streamermechanismus stattfinden kann [18, 19]. Bei Atmosphärendruckentladungen entsteht in der Elektronenlawine eine deutlich höhere Ladungsträgerdichte als in Niederdruckplasmen. Die Elektronendichte wird so hoch, dass sie das externe Feld beeinflusst. Die Überlagerung der elektrischen Felder

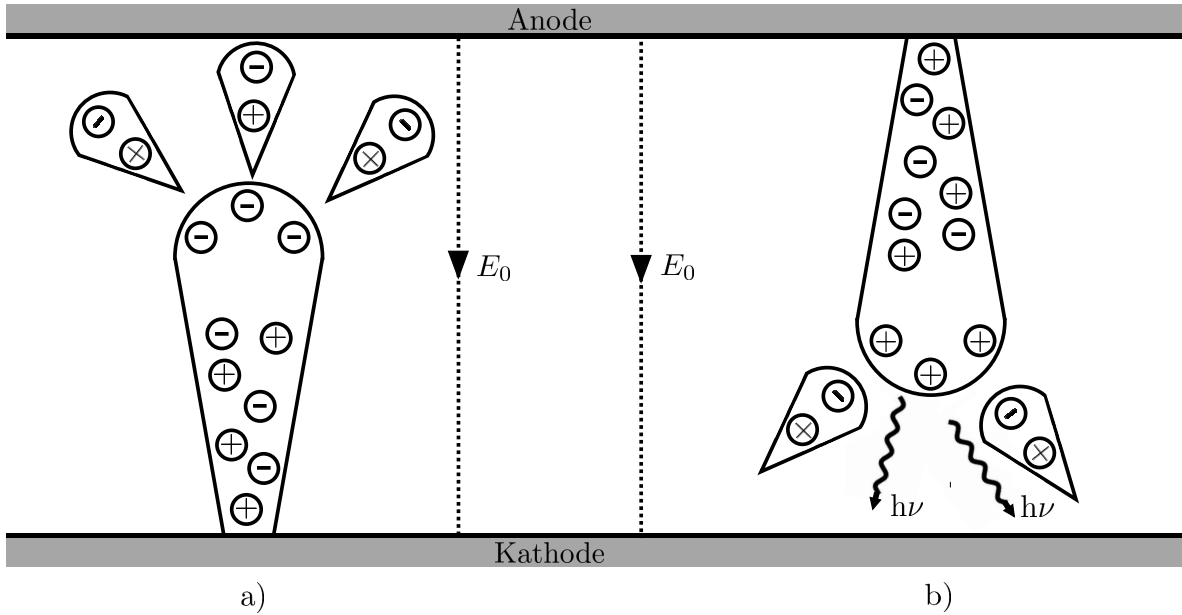


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Streamermechanismus: a) für negative Streamer, b) für positive Streamer. Angelehnt an Raizer [17].

ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Der obere Teil ist der Streamerkopf. Direkt über dem Streamerkopf addieren sich das externe Feld E_0 und das Feld des Streamerkopfes E_{st} zu einem stärkeren Feld E_{tot} . Zwischen den beiden gezeichneten Ladungen sind die unterschiedlichen Felder entgegengesetzt, wodurch sich das lokale elektrische Feld reduziert [17]. Der Streamerkanal hinter dem Streamerkopf ist quasineutral und beeinflusst nicht das elektrische Feld. Das Feld in der Nähe eines Streamerkopfes ist so hoch, dass es sekundäre Elektronenlawinen induziert. Bei einem negativen Streamer ist der Kopf negativ geladen und die Propagation findet zur Anode statt. Die Ionisation wird hauptsächlich durch die hohe lokale Feldstärke in der Nähe des Kopfes verursacht. Die Ionisation erfolgt auf der Zeitskala der Driftgeschwindigkeit der Elektronen, sodass die Zündung schneller als im Niederdruck erfolgt. Typische Geschwindigkeiten von Streamern liegen in der Größenordnung von 10^6 ms^{-1} [20]. Die Ionen können der Elektronenlawine nicht folgen und verbleiben im sogenannten Streamerkanal. Das kleinere elektrische Feld des Kanals zieht Elektronen an und der Kanal wird quasineutral.

Wenn der Streamerkanal beide Elektroden erreicht, bildet sich eine Ionisationswelle aus, die von der Anode bis zu der Kathode propagiert, weil die elektrische Feldstärke an der Anode am größten ist (Return Stroke). Die Ionisationswelle breitet sich mit einer

typischen Geschwindigkeit von 10^4 ms^{-1} bis 10^5 ms^{-1} aus [21]. Wenn sich die Ionisationswelle durch den Entladungskanal ausgebreitet hat, fließt ein hoher Strom, den man als Funken bezeichnet.

Ein schematischer Vergleich zwischen positivem und negativem Streamer ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Ein positiver Streamer propagiert in die Richtung der Kathode und hat einen positiv geladenen Streamerkopf aus Ionen. In dem Streamerkopf entstehen hochenergetische Photonen, die über den photoelektrischen Effekt das Gas um den Kopf herum ionisieren. Die Elektronen werden in dem elektrischen Feld des Streamers beschleunigt und erzeugen sekundäre Elektronenlawinen. Die Elektronen bewegen sich durch das Feld E_{st} in die Richtung der ursprünglichen Elektronenlawine und bilden einen quasineutralen Streamerkanal. Es werden erneut Spezies in der primären Elektronenlawine angeregt, die hochenergetische Photonen emittieren. Außerdem erhöhen die Ionen, die durch die sekundären Elektronenlawinen in Richtung der Kathode erzeugt wurden, die lokale Raumladung. Das resultierende elektrisch Feld beschleunigt Elektronen und es bilden sich neue Elektronenlawinen. Der Prozess wiederholt sich und der positive Streamer propagiert in die Richtung der Kathode [17].

Es ist zu beachten, dass die Rolle der Photoionisation bei Streamern noch nicht vollständig geklärt ist [22]. Spezies können maßgeblich nur durch Photonen ionisiert werden, deren Energie über der Ionisierungsenergie der beteiligten Spezies liegen. Somit müssen Atome oder Moleküle in dem Gas vorhanden sein, deren Anregungsenergien über den Ionisationsenergien anderer Spezies liegen. Für Entladungen die in Luft gezündet werden, ist der Prozess durch Stickstoff- (N_2) und Sauerstoffmoleküle (O_2) denkbar. Da die Ionisationsenergie von N_2 mit $E_{\text{ion},\text{N}_2} \approx 15,58 \text{ eV}$ [23] größer als die von O_2 mit $E_{\text{ion},\text{O}_2} \approx 12,07 \text{ eV}$ [24] ist, ist die Photoionisation von O_2 durch die N_2 -Emission möglich. Hinzu kommt, dass molekularer- und atomarer Sauerstoff elektronegativer sind [25]. Die Bindungsenergien angelagerter Elektronen an Sauerstoffspezies liegt weit unter der Ionisierungsenergie von O_2 , wodurch die Photoionisation begünstigt wird [26].

Werden keine Gegenmaßnahmen getroffen, kann die Entladung aus einem Funken heraus in einen Lichtbogen übergehen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten den Übergang von einem Streamer zu einem Lichtbogen zu verhindern. Bei einer dielektrisch behinderten Entladung wird der Lichtbogen durch die Aufladung eines Dielektrikums zwischen den Elektroden verhindert. Eine andere Möglichkeit ist die Spannung schnell genug zu variieren, sodass der Stromfluss behindert wird. Daher dürfte sich bei dem ns gepulsten Jet kein Lichtbogen ausbilden.

2.2 Kapazitativ gekoppelte RF-Plasmen bei Atmosphärendruck

Eine weitere Möglichkeit die Bildung von Lichtbögen zu verhindern, ist das Anlegen einer sich periodischen schnell ändernden Anregungsspannung. Diese Methode wird bei dem COST-Jet ausgenutzt. Das erklärt sich größtenteils über den Vergleich von Anregungs- und Plasmafrequenz. Die Plasmafrequenz ist ein grundlegender Plasmaparameter und ist wie folgt definiert [27]:

$$\omega_p = \omega_{pe,i} = \sqrt{Z \frac{n_{e,i} e^2}{\epsilon_0 m_{e,i}}} \quad (2.1)$$

Der Index e steht für Elektronen und der Index i für Ionen als Ladungsträger. Z ist die Kernladungszahl, n_e ist die Ladungsträgerdichte, e die Elementarladung, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und m_e die Ladungsträgermasse. Die Plasmafrequenz gibt die Kreisfrequenz an mit der die Ladungsträger oszillieren, wenn ihre Gleichgewichtsposition gestört wurde. In der Literatur sind typische Zahlenwerte für die in dieser Arbeit verwendete RF-Entladung zu finden. Mit einer typischen Elektronendichte von $n_e \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [28] ergibt sich für die Plasmafrequenz der Elektronen $\omega_{pe} \approx 6 \text{ GHz}$ und für Ionen $\omega_{pi} \approx 70 \text{ MHz}$. Bei Atmosphärendruck liegt die Stoßfrequenz der Elektronen mit dem neutralen Hintergrundgas in der Größenordnung von $1,52 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ [17]. Die Stoßfrequenz ist deutlich höher als die Elektronen Plasmafrequenz, sodass kinetische Stöße langreichweitige elektrostatische Coloumb-Wechselwirkungen dominieren.

Kapazitativ gekoppelte RF-Plasmen werden durch das Anlegen einer oszillierenden Spannung an plan-parallele Elektroden mit einer Frequenz von 13,56 MHz betrieben. Während die Elektronen durch deren hohe Plasmafrequenz dem elektrischen Wechselfeld folgen, können die Ionen in der Regel als unbeweglich angenommen werden. He kann aufgrund seiner geringen Masse dem elektrischen Feld trotzdem folgen. Die Annahme ist dennoch näherungsweise korrekt, weil He deutlich träger als die Elektronen ist. Das resultiert in einer hohen Elektronentemperatur. Weil die Elektronenmasse deutlich kleiner als eine Ionenmasse ist, findet kein thermischer Energietransfer statt und die Ionen bleiben kalt. Da ausschließlich die Ionen durch ihr Masseverhältnis ihre thermische

Energie an das Neutralgas übertragen können, bleibt das Neutralgas ebenfalls kalt. Es handelt sich also um ein Plasma im nicht-thermischen Gleichgewicht.

Ist ein RF-Atmosphärendruckplasma gezündet, muss zur Aufrechterhaltung der Entladung die Teilchen- und Energiebilanz im zeitlichen Mittel ausgeglichen sein. Dabei müssen die Verluste von Ladungsträgern durch Drift zu den Elektroden und durch Diffusion aus dem Volumen heraus im zeitlichen Mittel kompensiert werden.

In den Randbereichen zu den Wänden können die Elektronen aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit das Plasma leichter verlassen als Ionen. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld in der Randzone, welches den Verlust der Elektronen kompensiert. Der Raumbereich, in dem das elektrische Feld ist, wird Randschicht genannt. Der quasineutrale Raumbereich ist der Plasmabulk. Eine zusätzliche angelegte Spannung vergrößert die Randschichtspannung.

Da Atmosphärendruckplasmen im nicht-thermischen Gleichgewicht noch nicht so stark untersucht wurden wie Niederdruckplasmen, werden grundlegende Konzepte für die Heizung von Elektronen häufig übertragen. Für Gleichspannungs(DC)-Niederdruck Entladungen beschreibt J. Townsend das Zündkriterium, aus dem das Paschengesetz gefolgert wurde. Er beschreibt hauptsächlich die Ladungsträgererzeugung im Volumen (α) und die Elektronenvervielfältigung durch Oberflächeneffekte (γ) [29]. Als Volumeneffekte treten beispielsweise ionisierende kosmische Strahlung und Elektronenstöße mit dem Neutralgas auf. Oberflächeneffekte sind beispielsweise Ionen, die auf die Kathode treffen und Sekundärelektronen emittieren.

Anstelle des α -Modus führt Hemke et. al. für kapazitativ gekoppelte RF-Plasmen bei Atmosphärendruck den Ω - Modus ein. Er ist analog zum α -Modus bei niedrigen Eingangsleistungen zu beobachten und zeigt eine homogene Intensitätsverteilung. Ein hohes Driftfeld im Plasmabulk ist der dominierende Heizmechanismus. Dabei ist die Ionisationsrate maximal, wenn der Strom maximal ist. Aufgrund der hohen Stoßfrequenz ist die DC-Leitfähigkeit in Atmosphärendruckplasmen kleiner als in Niederdruckplasmen. Daraus resultiert das hohe Driftfeld, um den Elektronentransport zu gewährleisten. Analog zum γ -Modus wird der Penning-Modus verwendet [14, 30]. Der Penning Modus basiert auf der Penning-Ionisation. Die Penning-Ionisation ist die Ionisation durch Schwerteilchenstöße mit einem angeregten Stoßpartner, dessen Anregungsenergie über der Ionisationsenergie des anderen Stoßpartners liegt. He hat mit $E_{\text{ion,He}} \approx 24,6 \text{ eV}$ [31] die höchste Ionisationsenergie im Periodensystem und hat Anregungsenergien, die über

den Ionisationsenergien anderer Spezies liegen. Wenn die Penning-Ionisation in den Schichten stattfindet, werden Elektronen in den Plasmabulk und die Ionen zur Wand hin beschleunigt. Die Ionen können an den Elektroden Sekundärelektronen auslösen, die durch die Randschichtspannung stark in den Plasmabulk hinein beschleunigt werden und per Stoß ionisieren und anregen [32].

2.2.1 Entladungsmodi im COST-Jet

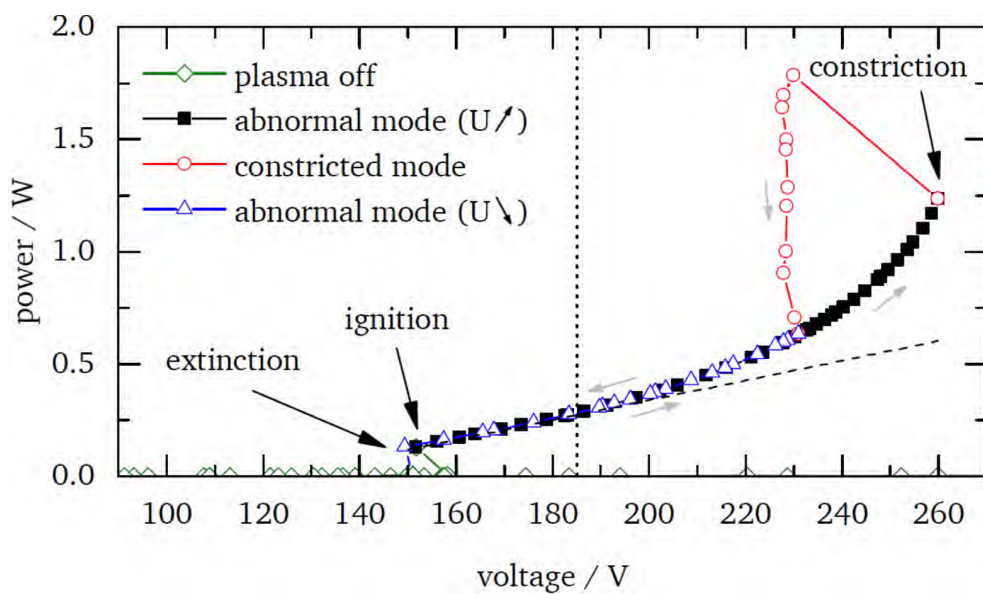


Abbildung 2.3: Leistung die im Helium Plasma dissipiert wird in Abhängigkeit von der Plasmaspannung (Druck von 900 mbar und Gasfluss von 1000 sccm). Von Golda [33].

Analog zu den Erzeugungsarten von freien Elektronen bei der Zündung einer DC-Niederdruck Entladung wird zwischen verschiedenen Betriebsmodi der COST-Jet Helium Operation unterschieden.

In Abbildung 2.3 ist die Abhängigkeit der im Plasma dissipierten Leistung von der Plasmaspannung zu sehen. Ab einer Spannung von etwa 150 V zündet das Plasma. Bei niedrigen bis mittleren Spannungen steigt die dissipierte Leistung linear mit der Plasmaspannung an (α). Bei höheren Spannungen weicht das lineare Verhalten durch einen exponentiellen Anteil ab, der ein Hinweis auf einen zusätzlichen Heizmechanismus (γ) ist. Dieser Modus könnte auch durch die neue Definition der RF Atmosphärendruck-plasmamodi als Penning-Modus bezeichnet werden. Ab einer Leistung von etwa 1,5 W

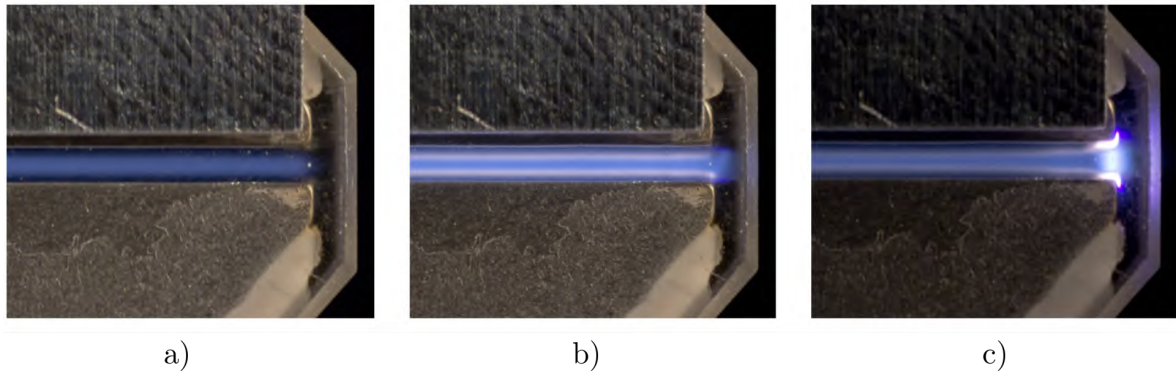


Abbildung 2.4: Fotos von dem COST-Jet im He-Betrieb Zu sehen sind: a) α – bzw. Ω –Modus bei niedrigen Spannungen, b) γ – bzw. Penning-Modus bei höheren Spannungen, c) kontrahierter Modus. Von Golda [33].

geht die Entladung in einen kontrahierten Modus über. Das ist ebenfalls auf den Fotos in Abbildung 2.4 zu erkennen. In Bild a) leuchtet hauptsächlich der Plasmabulk selbst. In b) ist die Emission in den Randschichten deutlich stärker. Das deutet auf γ –Effekte hin. Die an den Oberflächen erzeugten Elektronen werden in den Randschichten stark beschleunigt und regen Ionen und Neutralgasteilchen an. In Bild c) kontrahiert die Entladung an der Spitze. Die kontrahierte Entladung kann durch thermische Instabilitäten erklärt werden [33].

2.2.2 Optische Emissionsspektroskopie am COST-Jet

Mithilfe der optischen Emissionsspektroskopie kann die Stabilität und Reproduzierbarkeit einer Entladung überprüft werden. Zusätzlich können Produkte von Reaktionen, die in der Entladung stattfinden, sowie Verunreinigungen ermittelt werden.

In Abbildung 2.5 ist ein gemessenes Übersichtsspektrum des COST-Jets gezeigt. Der COST-Jet wurde mit einer 1000 sccm (Standardkubikzentimeter/min) He und 5 %_o O₂ Gasmischung bei 0,4 W betrieben. Am dominantesten sind die Emissionslinien von atomarem Sauerstoff bei 777 nm und 844 nm. Die Heliumlinien bei 706 nm, 587 nm und 668 nm sind weniger stark ausgeprägt. Die schwache Emission von dem zweiten positiven Band von molekularem Stickstoff sind bei 336 nm und 357 nm und die Emission von Hydroxid bei 308 nm sind Verunreinigungen zuzuordnen.

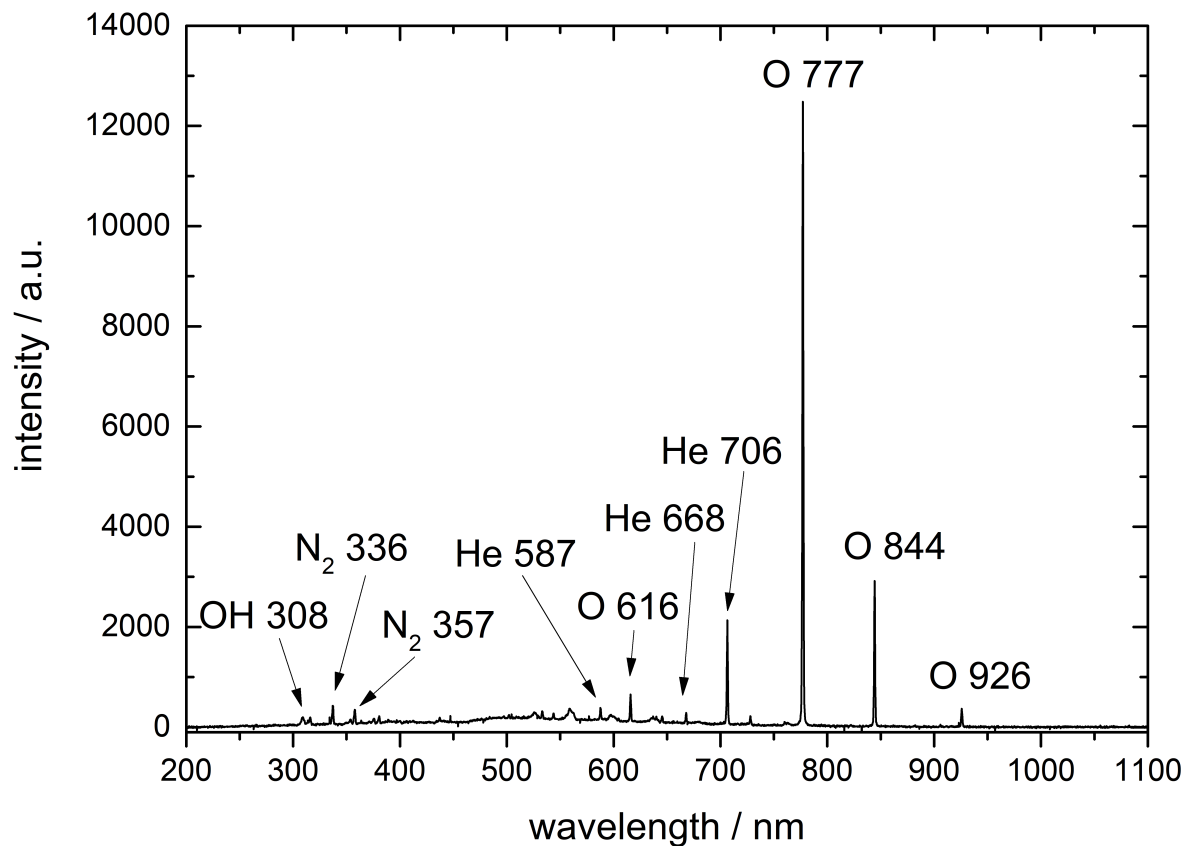


Abbildung 2.5: Gemessenes Übersichtsspektrum des COST-Jets mit einer 1000 sccm He und 5 % O₂ Gasmischung bei 0,4 W. Von Golda et. al [13].

2.3 Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Die Messung der atomaren Sauerstoffdichte kann beispielsweise mit der Aktinometrie, der Massenspektrometrie oder mit laserdiagnostischen Verfahren bestimmt werden. Die Aktinometrie hängt von der Elektronenenergieverteilungsfunktion ab, die für den ns gepulsten Jet nicht bekannt ist. Außerdem ist die Aktinometrie nur innerhalb des Entladungskanals anwendbar, weil sie auf der optischen Emissionsspektroskopie beruht. Die Massenspektroskopie kann hingegen ausschließlich im Effluenten des Jets angewendet werden, um die Entladung nicht zu beeinflussen. Daher bietet sich für diese Arbeit eine laserdiagnostische Methode an, die innerhalb und außerhalb der Entladung die atomare Sauerstoffdichte zeitlich- und räumlich aufgelöst messen kann.

In dieser Arbeit wird für die Messung die Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenzspek-

trooskopie (TALIF) verwendet. Die Diagnostik basiert auf einem Fluoreszenzexperiment, das in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt ist [34]:

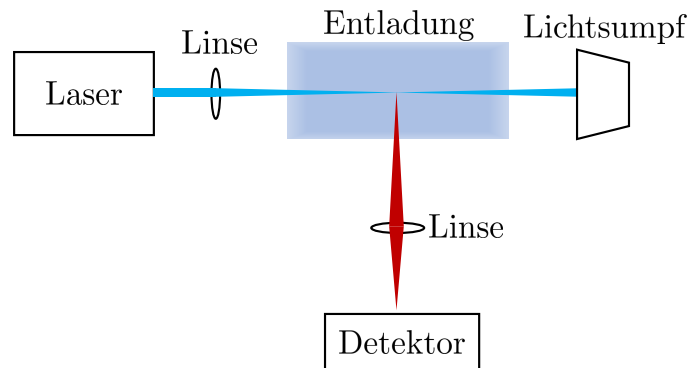


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzexperimentes. Angelehnt an Niemi [34].

Ein Laser emittiert abstimmbares quasi-monochromatisches Licht das mittels einer Linse in das Entladungsvolumen fokussiert wird. Die Laserstrahlung kann Spezies aus dem Grundzustand in einen energetisch höheren Zustand anregen. Die durch spontane Emission erzeugte Fluoreszenzstrahlung wird gemessen und korreliert mit der Grundzustandsdichte der angeregten Spezies. Durch die Fokussierung der Laserstrahlung und der Abbildung des Detektionssystems erhält man Ortsauflösung. Die zeitliche Auflösung kann durch einen gepulsten Laser erfolgen. Eine Bedingung ist, dass die Anregungswellenlänge des Lasers und die Fluoreszenzwellenlänge der Spezies das beobachtete Volumen durchdringen können. Hierfür muss die Entladung optisch transparent sein. Zusätzlich darf die angeregte Spezies auf der Zeitskala der Lebensdauer des angeregten Energieniveaus nicht das Beobachtungsvolumen verlassen. Sind die Bedingungen erfüllt, skaliert das Fluoreszenzsignal mit der Laserintensität. Dafür müssen weitere Stoßabregungsmechanismen und Sättigungseffekte berücksichtigt werden, die im folgenden Abschnitt ausgeführt werden. Zur Bestimmung absoluter Grundzustandsdichten ist zusätzlich eine Kalibrierung erforderlich [34].

2.3.1 Theoretische Grundlagen der TALIF Diagnostik

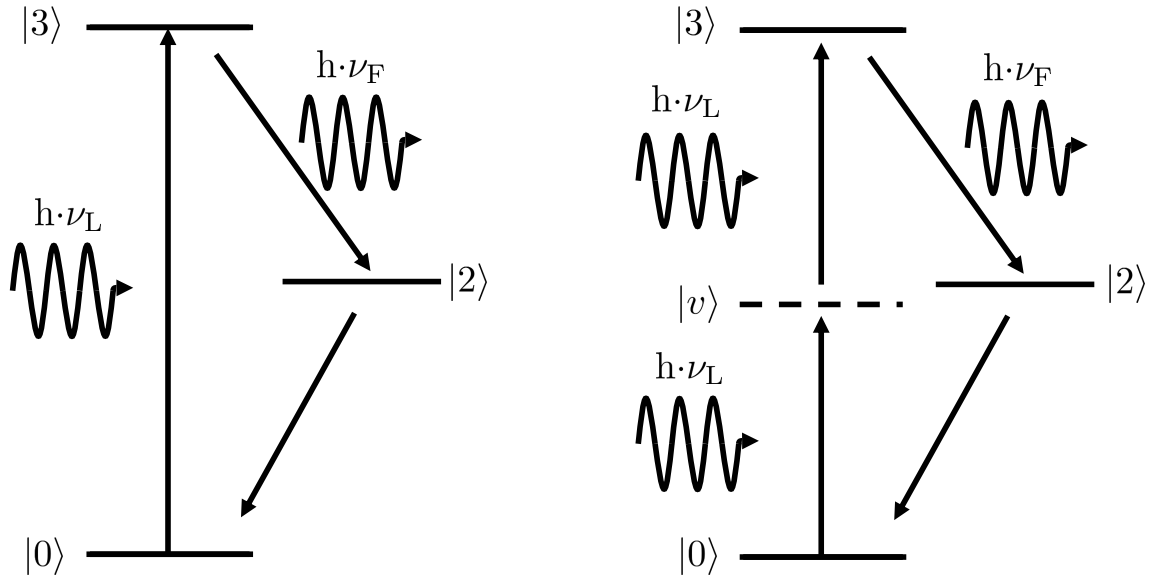


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Einphoton- (links) und der Zweiphoton laserinduzierten Fluoreszenz (rechts). Hier ist ν_L die Laserfrequenz, ν_F die Fluoreszenzfrequenz und h das Plancksche Wirkungsquantum. Die energetischen Zustände sind in der Dirac-Notation angegeben und $|v\rangle$ ist ein virtueller Zwischenzustand.

In Abbildung 2.7 ist der Vergleich zwischen der Einphoton- (LIF) und der Zweiphoton laserinduzierten Fluoreszenz abgebildet. Im Fall der Einphotonanregung, erfolgt die Anregung aus dem Grundzustand $|0\rangle$ mit einem Photon, dessen Energie der Energiedifferenz der beteiligten Übergänge entspricht. Durch spontane Emission aus dem angeregten Zustand $|3\rangle$ in einen energetisch niedrigeren Zustand $|2\rangle$ wird ein Fluoreszenzphoton mit einer anderen Wellenlänge emittiert, da die Abregung nicht in den Grundzustand erfolgt. Danach können Abregungsmechanismen, wie strahlungslose Abregung, die Spezies in den Grundzustand abregen.

Bei der Zweiphoton laserinduzierten Fluoreszenz erfolgt die Anregung durch die simultane Absorption von zwei Photonen. Dafür muss der Zustand $|0\rangle$ nichtresonant mit dem Zustand $|3\rangle$ über einen virtuellen Zwischenzustand $|v\rangle$ gekoppelt sein. Der virtuelle Zwischenzustand ist kein Eigenwert der stationären Schrödingergleichung für dieses System. Daher besitzt das virtuelle Niveau im Vergleich zu den anderen Niveaus eine deutlich kleinere Lebenszeit. In dieser Zeitspanne ist es für ein zweites Photon

möglich weiter aus dem virtuellen Zustand in das Niveau $|3\rangle$ anzuregen. Aus der kurzen Lebenszeit resultiert ein kleinerer Anregungsquerschnitt für die Zweiphotonenanregung als für die Einphotonenanregung [35]. Der niedrigere Anregungsquerschnitt erfordert höhere Photonenflüsse und damit höhere Laserenergien, die durch gepulste Lasersysteme generiert werden können. Die Abregung über die spontane Emission erfolgt bei TALIF wie im Fall der Einphotonanregung.

Leichte Atome wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder auch Chlor haben große Energiedifferenzen zwischen ihrem Grundzustand und höheren Niveaus [34]. Das bedingt für die Einphotonanregung die Nutzung von Photonen mit Wellenlängen im VUV-Spektralbereich. Dieser Spektralbereich ist eine große Herausforderung für die Lasertechnologie [36, 37] und erfordert Vakuumtechnik, weil der in der Luft enthaltene molekulare Sauerstoff VUV-Strahlung absorbiert [38]. LIF ist durch die Forderung der optischen Transparenz nur bei geringen Dichten (bis zu 10^{11} cm^{-3}) einsetzbar [34]. Für Medien mit höheren Dichten, die im VUV-Spektralbereich optisch dick sind, wie beispielsweise Luft, wurde die Zweiphotonanregung entwickelt. Dadurch, dass simultan zwei Photonen für die Anregung des gleichen energetischen Übergangs verwendet werden, haben die einzelnen Photonen bei TALIF eine größere Wellenlänge als bei LIF, weshalb sie dem UV-Spektralbereich zuzuordnen sind [34]. In dem UV-Spektralbereich ist die Umgebungsluft optisch transparent und die Lasererzeugung einfacher.

2.3.2 Das Ratenmodell

Alle Prozesse die bei TALIF möglich sind, können durch ein geeignetes Ratenmodell beschrieben werden, welches die Fluoreszenz mit der Grundzustandsdichte verknüpft. Eine Übersicht der Prozesse für eine atomare Spezies ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Durch die simultane Absorption von zwei Photonen wird ein Atom aus dem Grundzustand $|0\rangle$ in einen energetisch höheren Zustand $|3\rangle$ mit der Rate R_{03} angeregt. Relaxiert das Atom in einen energetisch niedrigeren Zwischenzustand $|2\rangle$ durch spontane Emission, mit der Rate A_{32} , wird Fluoreszenzstrahlung im nahen infraroten- oder sichtbaren Spektralbereich emittiert. Das Niveau $|3\rangle$ kann zusätzlich durch Photoionisation Γ_3 , induzierte Zweiphotonenemission R_{30} und Stoßabregung Q_3 bei höheren Drücken entleert werden. Die zeitliche Änderung der Besetzungsdichte n_3 des Niveaus $|3\rangle$ ergibt sich wie folgt [34]:

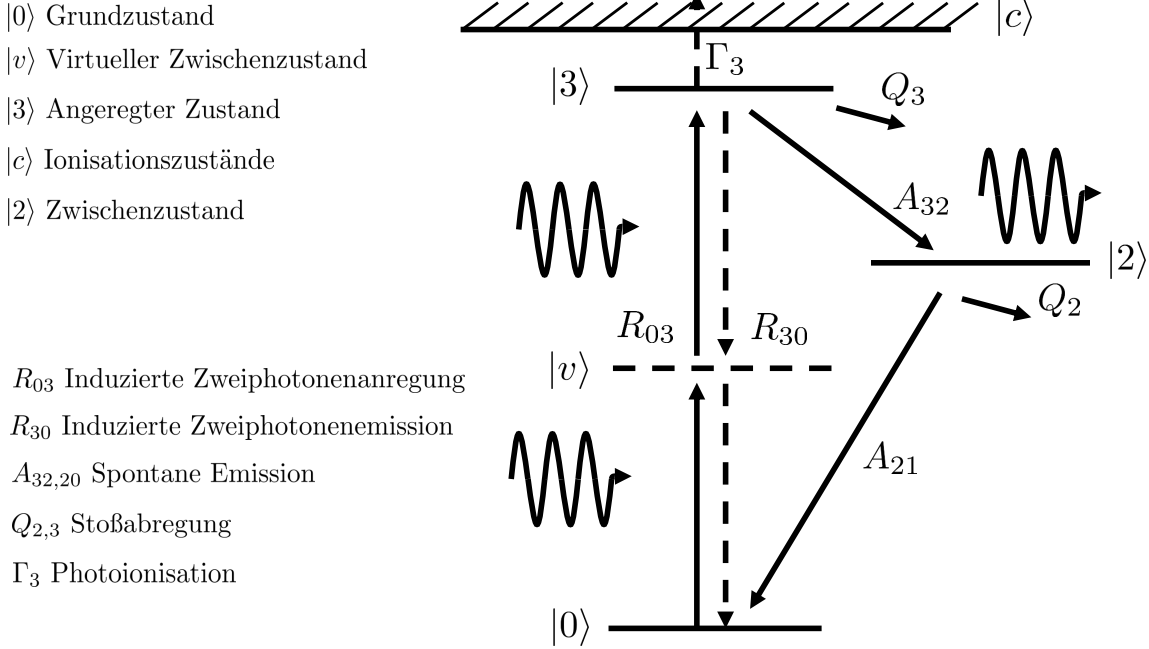


Abbildung 2.8: Schematische Übersicht der an TALIF beteiligten Prozesse und Zustände. Die auftretenden Prozesse sind durch Pfeile gekennzeichnet. Von Niemi [34].

$$\frac{d}{dt}n_3 = R_{03}(t)n_0 - (A_3 + Q_3)n_3 \quad (2.2)$$

Hierbei wurden die Prozesse der induzierten Zweiphotonenemission R_{30} und der Photoionisation Γ_3 vernachlässigt. Die Vernachlässigung ist korrekt, wenn bei niedrigen Laserintensitäten gearbeitet wird. Diesen Arbeitsbereich nennt man den ungesättigten Bereich, weil es zu keinen laserinduzierten Prozessen kommt, die den Grundzustand bemerkbar bevölkern. Die Stoßabregung dürfte nur bei niedrigerem Druck als Atmosphärendruck vernachlässigt werden, was in dieser Arbeit nicht gegeben ist. Zusätzlich kann bei hohen Laserintensitäten die Photodissoziation das Ergebnis verfälschen, weil ausschließlich das Dissoziationsvermögen der Entladung gemessen werden soll [39, 40]. Die Zweiphotonenanregungsrate R_{03} setzt sich wie folgt zusammen [34]:

$$R_{13} = \sigma^{(2)} G^{(2)} g(\delta\nu) \frac{I_1}{h\nu_1} \frac{I_2}{h\nu_2} \quad (2.3)$$

Der Zweiphotonenanregungsquerschnitt $\sigma^{(2)}$ kann mithilfe der Störungstheorie berechnet werden [41]. Der photonenstatistische Faktor $G^{(2)}$ ist von der zeitlichen Korrelation der Strahlungsfelder abhängig und beträgt für den in dieser Arbeit verwendeten Laser $G^{(2)} = 2$ [42, 43]. I_1 und I_2 sind die Intensitäten der zwei Laserstrahlen, die eine unterschiedliche Frequenz ν_1 und ν_2 haben können. Das Linienprofil des Zweiphotonenübergangs g_H ist homogen verbreitert, weil die Wahrscheinlichkeit für die Anregung für alle Atome gleich ist. Das spektrale Linienprofil $g(\delta\nu)$ ist die Faltung aus dem Linienprofil des Zweiphotonenübergangs g_H , der Geschwindigkeitsverteilung der Atome g_D und den beiden Laserlinienprofilen g_{L1} und g_{L2} :

$$g(\delta\nu) = g_H * g_D * g_{L1} * g_{L2} \quad (2.4)$$

Da in dieser Arbeit zwei Photonen derselben Energie für die Zweiphotonenanregung verwendet werden, sind g_{L1} und g_{L2} sowie die Frequenzen ν_1 und ν_2 und die Intensitäten I_1 und I_2 identisch. Das homogene Linienprofil ist lorentzförmig und alle anderen Linienprofile in Gleichung 2.4 sind gaußförmig. Durch die Faltung hat das spektrale Linienprofil ein Voigt-Linienprofil. Somit errechnet sich die Anregungsrate über [34]:

$$R_{03} = \sigma^{(2)} G^{(2)} g(\delta\nu) \left(\frac{I}{h\nu} \right)^2 \quad (2.5)$$

Setzt man einen zeitlich beliebigen Laserpuls der Dauer T voraus, kann man durch Einsetzen von Gleichung 2.5 in Gleichung 2.2 die Differentialgleichung in integraler Form erhalten [34]:

$$n_3(t) = \begin{cases} n_0 \int_0^\infty R_{03}(t) \exp\{-(A_3 + Q_3)(t - t')\} dt' & \text{für } 0 < t < T \\ n_3(T) \exp\{-(A_3 + Q_3)(t - T)\} & \text{für } t > T \end{cases} \quad (2.6)$$

In der Zeit nach der Anregung $t > T$ sinkt die Besetzungsdichte des angeregten Zustands mit der effektiven Lebensdauer $\tau_3 = (A_3 + Q_3)^{-1}$. Aus diesen Zusammenhängen berechnet sich die Anzahl der Fluoreszenzphotonen N_F^{tot} [34]:

$$N_F^{\text{tot}} = A_{32} \int_V \int_0^\infty n_3(t) dt dV \quad (2.7)$$

$$= a_{32} \sigma^{(2)} G^{(2)} g(\delta\nu) n_0 \int_V \int_0^\infty \left(\frac{I_L}{h\nu_L} \right)^2 dt dV \quad (2.8)$$

Somit korreliert die Anzahl der Fluoreszenzphotonen linear mit der Grundzustandsdichte und dem Quadrat der Laserintensität I_L . Dieser Zusammenhang wird in dieser Arbeit ausgenutzt, um die Grundzustandsdichte zu bestimmen. Das reduzierte optische Verzweungsverhältnis a_{32} ergibt sich wie folgt [34]:

$$a_{32} = \frac{A_{32}}{\sum_j A_{3j} + \underbrace{\sum_q k_q n_q}_{Q_3}} \quad (2.9)$$

Die Entleerung des angeregten Niveaus findet durch alle möglichen optischen Übergänge in energetisch niedrigere Niveaus über spontane Emission $\sum_j A_{3j}$ und durch Stoßabregung Q_3 statt. Die Stoßabregung setzt sich aus den Stoßabregungskoeffizienten k_q und den Dichten der Stoßpartner n_q der Teilchensorte q zusammen.

Die Stoßabregungsraten lassen sich aus dem exponentiellen Abfall des Fluoreszenzsignals bestimmen, wenn ein Femtosekunden-Laser verwendet wird und die Detektionssysteme eine möglichst hohe Zeitauflösung haben. In dieser Arbeit steht ein Nanosekunden-Laser zur Verfügung. Dabei liegt die Abfallzeit des Fluoreszenzsignals in der Größenordnung der Laseranregung. Das erschwert die Bestimmung der Stoßabregungsraten oder verhindert die Bestimmung völlig [44].

Arbeitet man im ungesättigten Bereich, sodass Effekte wie Photoionisation etc. vernachlässigt werden können, bleibt bei konstanten Betriebsparametern der Quotient aus Fluoreszenzsignal und Quadrat der Laserintensität konstant. Eine Abweichung dieser Proportionalität führt zu der Ungültigkeit dieser Ratengleichungslösung.

2.3.3 Kalibrierung

Für die Bestimmung absoluter Grundzustandsdichten ist eine Kalibrierung erforderlich. Durch Gleichung 2.8 wird zur Auswertung der Zweiphotonenanregungsquerschnitt $\sigma^{(2)}$, das reduzierte optische Verzweigungsverhältnis a_{32} , sowie die Laserstrahleigenschaften $I(r, \nu)$ benötigt.

Das Fluoreszenzsignal wird in dieser Arbeit mit einem Photomultiplier gemessen. Zwischen dem gemessenen Spannungssignal $U(t)$ und der Anzahl an Fluoreszenzphotonen N_F besteht der folgende Zusammenhang [34]:

$$\int U(t) dt = \eta(\nu_F) G e R N_F \quad (2.10)$$

R ist der Messwiderstand, der typischerweise 50Ω beträgt. $\eta(\nu_F)$ ist die Quanteneffizienz der Photokathode des Photomultipliers bei der Fluoreszenzwellenlänge ν_F des verwendeten Übergangs. G ist der Verstärkungsfaktor des Photomultipliers und e bezeichnet hier die Elementarladung [34].

Zusätzlich hängen die detektierten Fluoreszenzphotonen N_F von der Transmission $T(\nu_F)$ der verwendeten Optiken, dem Raumwinkel $\Delta\Omega$ und der Fluoreszenzabstrahlcharakteristik $K_F(\Theta)$ (Θ ist der Winkel zwischen Polarisationsrichtung des Lasers und der Beobachtungsrichtung) ab [34]:

$$N_F = T(\nu_F) \frac{\Delta\Omega}{4\pi} K_F(\Theta) N_F^{\text{tot}} \quad (2.11)$$

Im stoßbestimmten Fall kann für die Fluoreszenzabstrahlcharakteristik $K_F(\Theta)$ von unpolarisierter Strahlung mit einer isotropen Abstrahlcharakteristik ausgegangen werden [45]. Setzt man Gleichung 2.11 in Gleichung 2.10 ein, erhält man zusammengefasst für das Spannungssignal:

$$\int U(t) dt = \eta(\nu_F) G e R T(\nu_F) \frac{\Delta\Omega}{4\pi} K_F(\Theta) N_F^{\text{tot}} \quad (2.12)$$

Die einzelne Bestimmung der oben genannten Größen ist aufwändig und fehleranfällig. Durch die quadratische Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der eingestrahlten Laserintensität sind Kalibriermethoden wie beispielsweise die Rayleigh-Kalibrierung für LIF nicht auf TALIF übertragbar. Eine Möglichkeit ist das relative TALIF Signal an einer Quelle mit bekannter atomarer Sauerstoffdichte zu kalibrieren. Dabei sind Strömungsreaktoren mit Mikrowellenentladungen weit verbreitet. Die atomare Sauerstoffdichte wird dazu in der Entladung erzeugt und durch eine Titrationstechnik bestimmt [34].

2.3.3.1 Edelgas Kalibrierung

Der Aufwand für die Kalibrierung mithilfe eines Strömungsreaktors ist hoch, da die Anlage nicht immer in das bestehende Experiment integriert werden kann. Allerdings ist eine Kalibrierung auch durch eine Vergleichsmessung mit einer anderen Spezies möglich, die eine möglichst ähnliche Zweiphotonenresonanz hat [34]. Die Methode der Absolutkalibrierung mit Edelgasen wurde an der Universität Essen entwickelt und in einer RF-Entladung erstmalig mit Xenon durchgeführt [47].

Dabei wird eine TALIF-Vergleichsmessung bei einem Edelgas mit möglichst ähnlichem Zweiphotonenübergang durchgeführt, das in definierbaren Mengen dem Detektionsvolumen zugeführt wird. Für die Kalibrierung der atomaren Sauerstoff Messung bietet sich als Edelgas Xenon (Xe) an [34]. Die verwendeten Übergänge für TALIF sind in der Abbildung 2.9 zu sehen.

Die Anregungswellenlängen unterscheiden sich lediglich um etwas mehr als 1,34 nm und die Fluoreszenzwellenlängen liegen 9,96 nm auseinander. Da die Anregungswellenlängen fast gleich sind, wird angenommen, dass die Strahleigenschaften des Lasers sich durch die Wellenlängenverschiebung nicht ändern. Die Transmission von den Detektionsoptiken und die Quanteneffizienz des Photomultipliers werden für die beiden Fluoreszenzwellenlängen ebenfalls sehr ähnlich sein. Die Differenz in der Fluoreszenzwellenlänge ist allerdings hoch genug, dass ein separater optischer Filter benötigt wird, dessen Transmission einzeln beachtet werden muss.

Führt man TALIF an beiden Spezies aus ergibt sich über Gleichung 2.12:

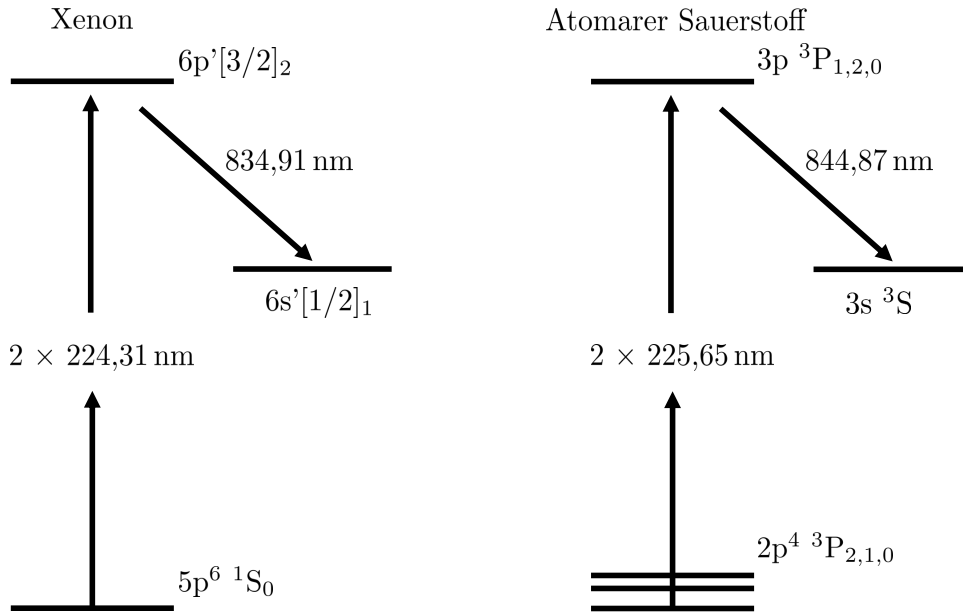


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung von TALIF an Xenon (links) und an atomarem Sauerstoff (rechts). Die beteiligten Energieniveaus sind benannt. Von Niemi et. al [46].

$$\frac{S_O}{S_{Xe}} = \frac{\eta_O GeRT_O \frac{\Delta\Omega}{4\pi} a_{32,O} \sigma_O^{(2)} n_{0,O} \int_V \int_0^\infty \left(\frac{I_L}{h\nu_L} \right)^2 dt dV}{\eta_{Xe} GeRT_{Xe} \frac{\Delta\Omega}{4\pi} a_{32,Xe} \sigma_{Xe}^{(2)} n_{0,Xe} \int_V \int_0^\infty \left(\frac{I_L}{h\nu_L} \right)^2 dt dV} \quad (2.13)$$

Durch die getroffenen Annahmen und die Auswahl von Xenon lassen sich viele Größen kürzen und die atomare Grundzustandsdichte berechnet sich über:

$$n_{0,O} = \underbrace{\frac{\eta_{Xe} T_{Xe} a_{32,Xe} \sigma_{Xe}^{(2)}}{\eta_O T_O a_{32,O} \sigma_O^{(2)}}}_{\chi} \cdot \frac{n_{0,Xe}}{S_{Xe}} \cdot S_O \quad (2.14)$$

Dabei ist χ der Kalibrierungsfaktor, mit dem das Signal S multipliziert werden muss, um die Grundzustandsdichte zu erhalten. S ist das auf das Quadrat der Laserpulsenergie normierte TALIF-Signal:

$$S = \frac{U}{\int_V \int_0^\infty \left(\frac{I_L}{h\nu_L} \right)^2 dt dV} \quad (2.15)$$

Die Xe-Dichte in der Vakuumkammer lässt sich über das ideale Gasgesetz mit einer Druckmessung bestimmen. In Abbildung 2.9 ist der dreifach entartete Grundzustand von atomarem Sauerstoff zu sehen. Um von der Besetzungsdichte eines Grundzustandsniveaus auf die Gesamtdichte zu schließen, kann eine Boltzmannverteilung benutzt werden [34]. Da das $J = 2$ Grundzustandsniveau am stärksten besetzt wird, wird dieses in dieser Arbeit angeregt, weil ein großes Signal das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert.

2.3.4 Atomarer Sauerstoff

Da in einem Plasma nicht-Gleichgewichtschemie stattfindet gibt es zahlreiche Reaktionen, die atomaren Sauerstoff produzieren und atomaren Sauerstoff reaktiv umsetzen. Daraus bildet sich ein großes Ratengleichungssystem. Wenn alle Prozesse bekannt sind, kann aus einem geeigneten Modell eine Gleichgewichtsdichte von atomarem Sauerstoff berechnet werden.

J. Waskoenig entwickelte ein Modell für die Erzeugung von atomarem Sauerstoff im Plasma des p-APPJ, der eine Vorversion des COST-Jets war, welches von N. Kna-ke experimentell bestätigt wurde [7]. Im Folgenden ist O_2 molekularer Sauerstoff im Grundzustand, O_3 Ozon im Grundzustand, O atomarer Sauerstoff im Grundzustand, He Helium im Grundzustand, O^* atomare Metastabile und e ist ein Elektron.

Die Produktion von atomarem Sauerstoff wird hauptsächlich durch Elektronenstoßdissoziation oder Stöße mit metastabilem atomarem Sauerstoff verursacht:



Die Verringerung der atomaren Sauerstoffpopulation wird hauptsächlich durch Schwer-
teilchenstöße verursacht:



Das Modell von Jeong et. al. [48] beschreibt die Teilchendynamik von atomarem Sauerstoff im Effluenten. Im Effluenten fehlen die Elektronenstoßdissoziationen und hauptsächlich langlebige O_2^* Spezies können per Stoß dissoziieren. Die wichtigsten Reaktionen unter Vernachlässigung der molekularen Sauerstoff Metastabilen sind in Tabelle 2.1 mit den dazugehörigen Ratenkoeffizienten aufgelistet [48]:

Nummer	Reaktion	Ratenkoeffizient / $\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$
R ₁	$2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$5,2 \cdot 10^{-35} \cdot \exp(900/T)$
R ₂	$2\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$1,85 \cdot 10^{-35} \cdot \exp(1057/T)$
R ₃	$2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2250/T)$

Tabelle 2.1: Dominante Reaktionen im Effluenten unter Vernachlässigung der molekularen Sauerstoffmetastabilen. Von Jeong et al. [48].

M ist hier ein unveränderter Stoßpartner. Die Raten haben alle eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur T . Die höchste Rate gehört zu Reaktion R₃. In Abbildung 2.10 ist das berechnete zeitliche Verhalten der atomaren Sauerstoffdichte aufgetragen. Hierbei wurden die Effekte von Metastabilen vernachlässigt.

Die atomare Sauerstoffdichte sinkt exponentiell mit der Zeit. Die Rekombination von atomarem Sauerstoff erfolgt nicht nur zu O_2 sondern auch zur O_3 [48].

2.3.5 Bisherige Ergebnisse

N. Knake hat an einem mikro-skalierten Atmosphärendruck Plasmajet, der vergleichbar mit dem COST-Jet ist, die atomare Sauerstoffdichte mit TALIF gemessen. Eine Beimischungsvariation von molekularem Sauerstoff, die in Abbildung 2.11 dargestellt

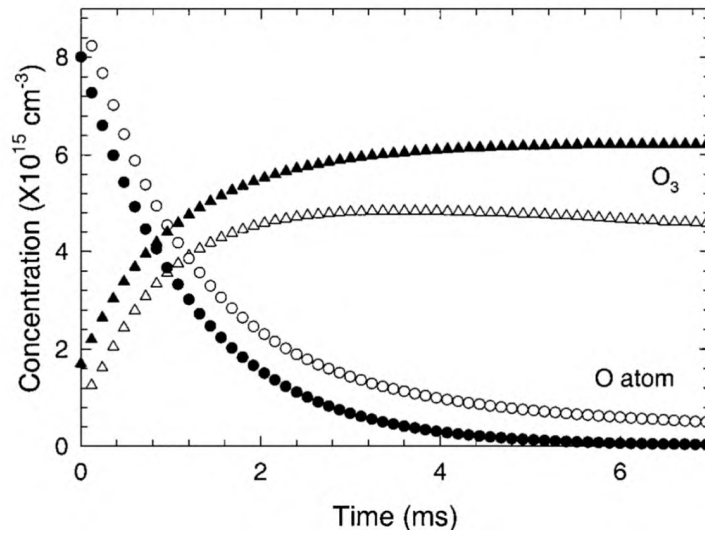


Abbildung 2.10: Die berechnete zeitliche Entwicklung von atomarem Sauerstoff und Ozon. Der Einfluss von Metastabilen wurden vernachlässigt. Von Jeong et. al. [48].

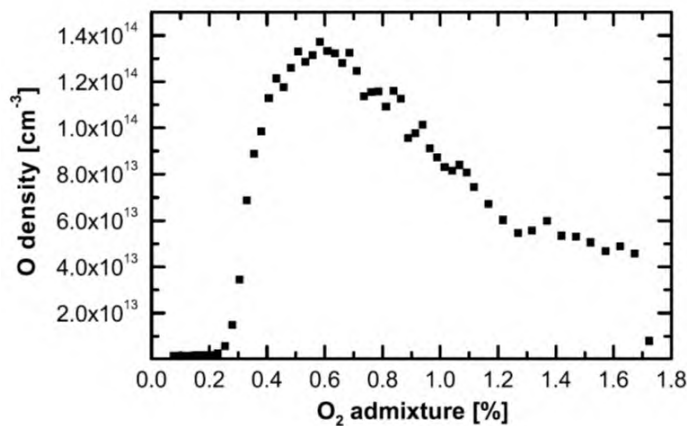


Abbildung 2.11: Abhängigkeit der atomaren Sauerstoffdichte von der molekularen Sauerstoffkonzentration beim μ -APPJ. 1,4slpm He, und 13 W Generatorleistung. Von Knake et. al. [8].

ist, zeigt die maximale atomare Sauerstoffproduktion bei einer Beimischung von etwa 0,5 % bis 0,6 %. Bei niedrigen Beimischungen moduliert der molekulare Sauerstoff die Elektronenenergieverteilung (EEDF) nicht und die Dissoziation steigt mit der Beimischung. Nach dem Maximum gehen Anteile der EEDF in die Anregung der Rotations- und Vibrationszustände über, sodass es weniger hochenergetische Elektronen gibt, die für die Dissoziation genügend Energie haben [8].

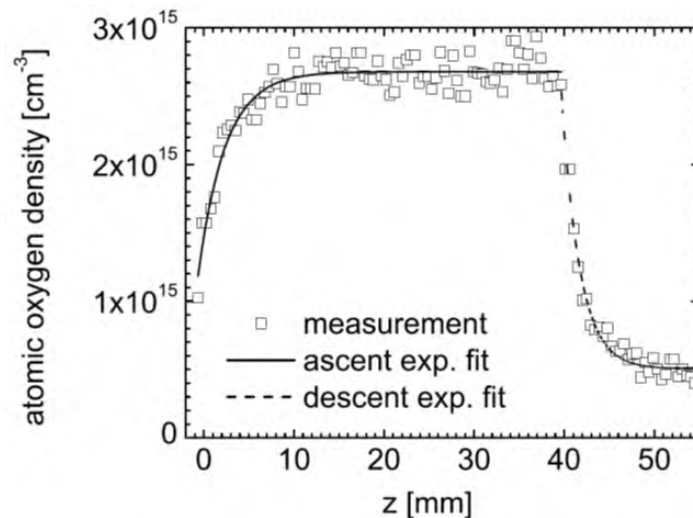


Abbildung 2.12: Profil der atomaren Sauerstoffdichte entlang des Gasflusses im und außerhalb des μ -APPJ. Bei 0 mm befindet sich der Gaseinlass und bei 40 mm ist die Jetspitze. 1,5 slpm He, 9 sccmm O_2 und 12 W Generatorleistung. Von Knake et. al. [49].

Zusätzlich hat N. Knake eine räumliche Messung entlang der Z-Achse erstellt, die in Abbildung 2.12 zu sehen ist. Im Anfangsbereich baut sich die atomare Sauerstoffdichte erst auf bis sie sich innerhalb des Plasmas in einem stationären Gleichgewicht befindet. Im Effluenten ist ein exponentieller Abfall mit hoher Übereinstimmung dargestellt. Je nach Gasfluss und Leistung unterscheidet sich die atomare Sauerstoffdichte. N. Knake hat eine maximalen Dichte von etwa $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ direkt hinter der Jetspitze gemessen [49].

2.4 Stickstoff Rotationstemperaturen

Die Gastemperatur von μ -APPJ darf für biologische Anwendungen einen Wert von 37°C nicht überschreiten. Um die Anwendbarkeit des COST-Jets mit dem ns gepulsten Jet zu vergleichen, muss die Gastemperatur beim ns gepulsten Jet bestimmt werden.

Die Gastemperatur eines Plasmas kann spektroskopisch mithilfe von vibronischen Übergängen zweiatomiger Moleküle nicht-invasiv bestimmt werden. Für diese Arbeit bietet sich molekularer Stickstoff (N_2) an, weil er bereits in ausreichend kleinen Mengen in dem Flaschengas enthalten ist und durch Diffusion aus der Luft in das Plasma und die Gasleitungen gelangt.

Moleküle haben mehr Freiheitsgrade als Atome. Dadurch setzt sich ihre Gesamtenergie E_{tot} zusätzlich durch verschiedene Vibrations- E_{vib} und Rotationszustände E_{rot} zusammen:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (2.23)$$

Die Energie eines Rotationslevels innerhalb eines Vibrationslevels v beträgt:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (2.24)$$

B_v und D_v sind die Rotationskonstanten, die für Moleküle wie N_2 katalogisiert worden sind [50]. J ist der quantisierte Drehimpuls. Die Rotationslinien werden in Gruppen (branches) einsortiert, die durch die Auswahlregeln bestimmt werden:

$$\Delta J = \begin{cases} -1 & P \text{ branch} \\ \pm 0 & Q \text{ branch} \\ +1 & R \text{ branch} \end{cases} \quad (2.25)$$

Hier bezeichnen die verschiedenen ΔJ die vibratorischen Übergänge mit der dazugehörigen Änderung in der Rotationsquantenzahl. Die Energiedifferenzen der Rotationszustände sind in der Regel so klein, dass die Besetzung der Rotationszustände im elektronischen Grundzustand durch Schwerkteilchenstöße bei Raumtemperatur thermalisiert. Dadurch folgt die Besetzung einer Boltzmannverteilung [51, 52]. Die Boltzmannverteilung wird durch die Rotationstemperatur T_{rot} als Parameter beschrieben. Durch das Franck-Condon-Prinzip bleibt die Rotationsquantenzahl bei der Elektronenstoßanregung erhalten, weil sich bei vibronischen Übergängen der Kernabstand nicht ändert. Damit entspricht die Verteilung in höheren Rotationslevels der Grundzustandsbesetzung. Sind die Kriterien erfüllt, kann die Rotationstemperatur als Gastemperatur angenommen werden.

Die emittierte Intensität eines Übergangs berechnet sich über:

$$I_{J'J''} = cv_{J'J''}^4 \cdot \exp\left(\frac{F(J')}{k_B T_{\text{rot}}}\right) S_{J'J''} \quad (2.26)$$

$F(J')$ ist der Rotationsterm, k_B die Boltzmannkonstante und $S_{J'J''}$ sind die Intensitätsfaktoren der Rotationsstruktur. Die Hönl-London Faktoren $S_{J'J''}$ geben die Verteilung der Gesamtintensität auf die verschiedenen Gruppen der Rotationslinien an. c ist eine Konstante, die die Übergangswahrscheinlichkeit für die elektronischen und vibronischen Zustände angibt. Misst man die relativen Intensitäten der Rotationslinien und berechnet:

$$f(F(J')) = \ln\left(\frac{cI_{J'J''}}{v_{J'J''}^4 S_{J'J''}}\right) \quad (2.27)$$

Dann ist die Rotationstemperatur die Steigung einer Ausgleichsgeraden durch die Messpunkte von Gleichung 2.27. Das Vorgehen wird in der Literatur auch als Boltzmann-Plot bezeichnet [53].

N_2 hat in Relation zu anderen diatomigen Molekülen sehr viele Rotationslinien, was den Boltzmann-Plot erschwert. Daher verwendet man oft die Methode, das reale Spektrum mit einem simulierten Spektrum zu vergleichen, welches aus einer Boltzmannverteilung errechnet wird.

In dieser Arbeit wird zur Bestimmung von T_{rot} das Programm N2Temp verwendet, das am Lehrstuhl für Experimentalphysik 2 entwickelt wurde. Zu beachten ist, dass das gemessene Spektrum durch Apparateprofile oder Druckverbreiterung von dem simulierten Spektrum abweichen kann. Das Programm ermöglicht dafür eine Faltung des simulierten Spektrums mit einer Lorentz- oder Gaußfunktion.

3 Versuchsaufbau

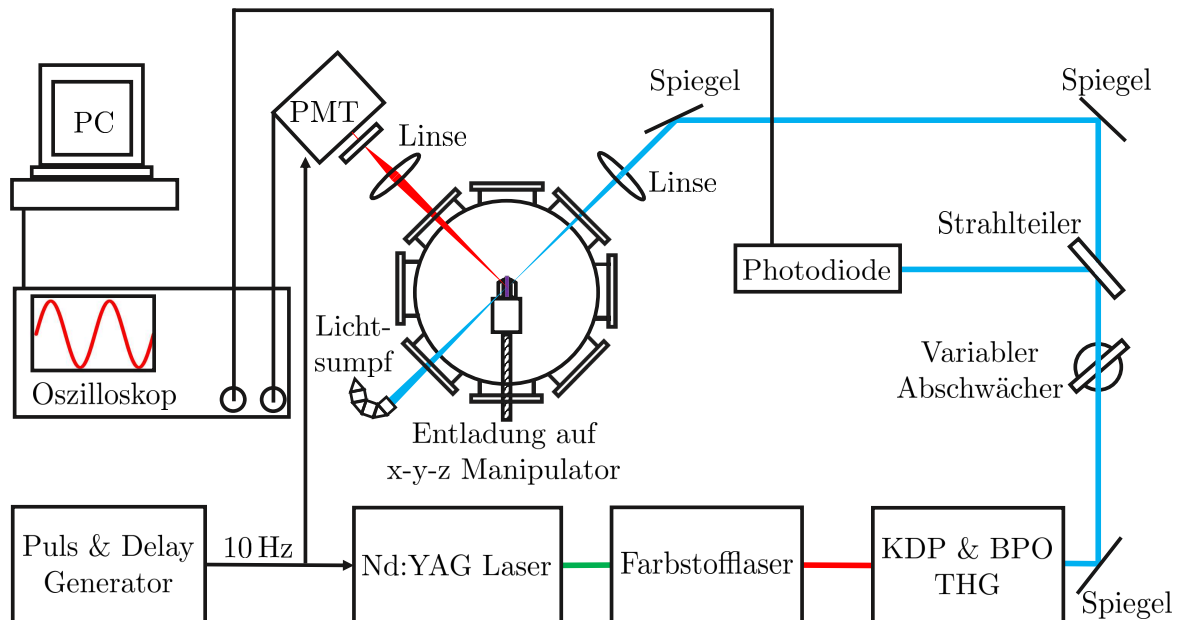


Abbildung 3.1: Schematische Zeichnung des optischen Versuchsaufbaus

3.1 Aufbau des TALIF Systems

In Abbildung 3.1 ist der TALIF Aufbau schematisch dargestellt. Zum besseren Verständnis werden die Komponenten im Folgenden in Laserstrahlrichtung erläutert.

3.1.1 Das Lasersystem

Das Lasersystem erzeugt die zur Anregung nötige Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von etwa 225 nm. Die erste Komponente ist ein Nd:YAG Laser (Continuum: Powerlite 8000). Der Festkörperlaser emittiert standardmäßig bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Ein frequenzverdoppelnder Kristall, der auf der nichtlinearen Optik beruht, verändert die Wellenlänge des Lasers zu 532 nm. Der Nd:YAG Laser hat eine Repetitionsfrequenz von 10 Hz und wird extern von einem Puls-Delay-Generator (Stanford Research Systems DG535) getriggert. Die Pulsenergie des Lasers beträgt bei 532 nm etwa 250 mJ. Der Nd:YAG Laser wird als Pumplaser für einen Farbstofflaser (Continuum: ND6000) verwendet. Dieser verwendet einen Farbstoff aus einer Ethanollösung aus Pyridin I und DCM. Damit hat der Laser eine Abstimmbarkeit der Emissionswellenlänge von etwa 650 nm bis 715 nm. Im Resonator befindet sich ein Gitter, das durch einen Schrittmotor (Dual 2400 1/mm) verfahren werden kann, um die Emissionswellenlänge zu selektieren. Die Wellenlänge kann in 1 pm Schritten durch eine Computersoftware variiert werden. Nach dem Farbstofflaser sind ein KDP (Kaliumdihydrogenphosphat) und ein BBO (Beta-Bariumborat) Kristall optisch in Reihe geschaltet, die beide für die nichtlineare Frequenzmischung eingesetzt werden. Überlagert man zwei Photonen der Farbstofflaseremissionswellenlänge (Grundmode) in dem KDP Kristall, wird deren Frequenz verdoppelt und man erhält einen Laserstrahl mit der Hälfte der ursprünglichen Wellenlänge (SHG für Zweite Harmonische). Dieser Prozess hat keine Effizienz von 100 %, sodass auch die Grundmode teilweise im Strahl erhalten bleibt. Durch weitere Überlagerung der Grundmode mit der zweiten Harmonischen wird ein Laserstrahl durch den BBO Kristall in dem notwendigen Spektralbereich von etwa 225 nm generiert (THG für Dritte Harmonische). Ein Pellin-Broca-Prisma koppelt die Laserstrahlung aus. Die Winkeländerung des Strahls ist dabei wellenlängenabhängig und alle unerwünschten Laserwellenlängen werden durch Lichtsümpfe geblockt.

3.1.2 Die optischen Komponenten

Nach dem Laseraustritt wird der Strahl von einem Spiegel um 90° reflektiert. Dann passiert der Strahl einen variablen Abschwächer. Der variable Abschwächer kann die Laserintensität minimieren, sodass die quadratische Abhängigkeit aus Gleichung (2.3) zwischen Fluoreszenzsignal und Laserintensität überprüft werden kann. Er ist aus einer Halterung mit einem Schrittmotor zusammengesetzt, die ein dünnes dielektrisch

beschichtetes Quarzglas-Substrat haltet. Über den Schrittmotor lässt sich der Winkel zwischen dem Abschwächer und dem Laserstrahl einstellen. Dabei ist die transmittierte Laserintensität von dem eingestellten Winkel abhängig. Ein Strahlteiler reflektiert einen kleinen Teil des Laserstrahls auf eine Photodiode, damit die Laserintensität bei jedem Schuss gemessen wird und als Referenzwert verwendet werden kann. Das ist für die Normierung des Fluoreszenzsignals auf das Lasersignal wichtig. Vor der Photodiode befindet sich eine Streuscheibe, die das Signal abschwächt, um Schäden zu vermeiden. Der von dem Strahlteiler transmittierte Laserstrahl wird über ein Spiegelsystem durch eine Linse gelenkt. Die Linse ist für die Laserwellenlänge geeignet (aus Suprasil) und hat eine Brennweite von $f = 300$ mm. Sie fokussiert den Laserstrahl in die Mitte der Vakuumkammer, in der ein Jet auf einem x-y-z Manipulator befestigt ist. Die Fokusslänge beträgt etwa 5 mm und der Durchmesser beträgt etwa 200 μ m. Für Positionsveränderungen kann die Entladung verschoben werden. Der durchgehende Strahl wird in einem Lichtsumpf eliminiert, um Reflexionen zu minimieren.

3.1.3 Das Photomultipliersystem

Im rechten Winkel zur einfallenden Laserstrahlung wird die Fluoreszenzstrahlung detektiert. Die Fluoreszenzstrahlung wird über eine Linse (aus BK7) mit einer Brennweite von $f = 300$ mm in den Photomultiplier (PMT) abgebildet. In dem Spektrum des COST-Jets in Abbildung 2.5 ist zu sehen, dass die Entladung auch bei 844 nm eine Emissionslinie hat. Die Fluoreszenzwellenlänge für TALIF liegt ebenfalls bei 844 nm. Um die Fluoreszenzstrahlung von der Emission der Entladung entlang der gesamten Länge des Entladungskanals zu selektieren, erfolgt die Abbildung in den Photomultiplier auf eine 0,5 mm breite Spaltblende. Da der Photomultiplier keine Wellenlängenselektion durchführen kann, befindet sich zwischen Linse und Photomultiplier ein 844 nm Filter, der die spektral breite Emission der Entladung reflektiert.

Der Photomultiplier (Burle: C31034A) ist für die Fluoreszenzwellenlängen von O und Xe geeignet, da er eine hohe Quanteneffizienz im nahen Infrarotbereich hat. Hinter der Spaltblende ist eine photoaktive Schicht, die über den photoelektrischen Effekt Ladungsträger erzeugt, die dann über eine Verstärkerschaltung (Dynoden) vervielfacht und am Ende detektiert werden. Der Photomultiplier wurde modifiziert, sodass er im gepulsten Betrieb arbeitet, damit die Photokathode und die Dynoden durch die kontinuierliche Emission der Entladung nicht überbeansprucht werden. Die Synchronisierung mit dem Laserpuls erfolgt über ein Trigger-Signal von dem Delay Generator. Sobald das

Trigger-Signal den Photomultiplier auslöst, detektiert er $9\text{ }\mu\text{s}$ lang. Zur Reduzierung des thermischen Rauschens wird er von einem Peltier-Element auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt.

3.1.4 Steuer- und Auslesesysteme

Die elektrischen Signale von Photodiode und Photomultiplier werden an einem Oszilloskop (HP 54510 A, 250 MHz, 1 GS/s) gemessen. Der Trigger erfolgt auf das Photodiodensignal. Die Analyse der Signale erfolgt mit einem Labview Programm auf einem Computer. Es normiert das Fluoreszenzsignal durch das quadrierte Photodiodensignal und lässt die Wellenlängensteuerung des Farbstofflasers, die Steuerung des Winkels des variablen Abschwächers und die Steuerung des x-y-z Manipulators zu. Der Manipulator kann in $100\text{ }\mu\text{m}$ Schritten reproduzierbar verfahren werden. Die Massenflussregler (3 slpm, 100 sccm, Analyt) werden über ein Herstellerprogramm von Analyt gesteuert. Sie haben eine relative Genauigkeit von 0,8 %.

3.1.5 Das Vakuumsystem

Der COST-Jet wird in der Regel mit He Gasmischungen und einem Fluss von 1000 sccm betrieben. He ist aufgrund seiner niedrigen Masse sehr empfindlich gegenüber Turbulenzen und Luftströmungen. Die resultierenden Störungen der Strömung des Effluenten können durch die Verwendung eines großen Gehäuses verhindert werden. Außerdem ist für die Edelgaskalibrierung mit Xe eine TALIF Messung an einer definierten Xe-Teilchendichte erforderlich, weshalb sich eine Vakuumkammer anbietet.

Das Pumpsystem besteht aus einer Membranpumpe (ABM-4EKF63CX), die als Vorpumpe für eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer DCU 100) dient. Es werden Gummidichtungen verwendet. Ein mechanisches Manometer gibt den Druck auf einer Skala von 1000 mbar bis zu 1 mbar an. Für den Vakuumbereich gibt ein Ionisationsvakuummeter (Edwards:WRG-S) den Druck von 1 mbar bis zu 10^{-6} mbar mit einer relativen Genauigkeit von 5 % an. In dieser Arbeit wurde ein minimaler Basisdruck von $3,0 \cdot 10^{-2}$ Pa erreicht.

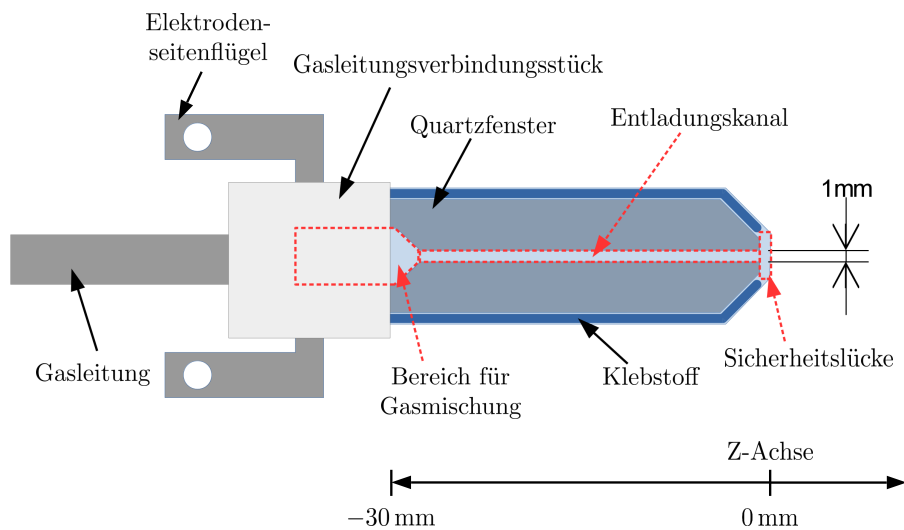


Abbildung 3.2: Detaillierte Zeichnung des COST-Jet Kopfes. Dargestellt sind die Edelstahl-elektroden mit Seitenflügeln. Die Quartzfenster bedecken die Elektroden beidseitig. Die blaue Linie kennzeichnet die Klebestelle. Das Gasleitungsverbindungsstück verbindet die Gasleitung mit dem Kopf. Von Golda et. al [13].

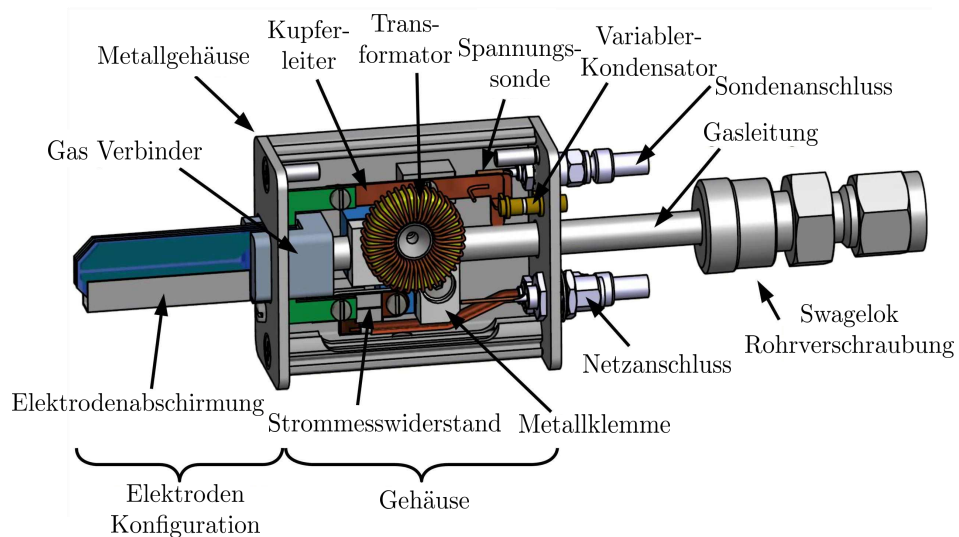


Abbildung 3.3: Zeichnung der vollständigen Anordnung von Kopf, Gehäuse und Gasanschluss. In dem Gehäuse sind die Führung des Kopfes, die Netzanschlüsse mit Matching Netzwerk, die variable Kapazität und die elektrischen Sonden dargestellt. Von Golda et. al [13].

3.2 COST-Jet

Der COST-Jet ist eine kapazitativ-gekoppelte RF-Entladung bei Atmosphärendruck. Er besteht aus einem sogenannten Kopf und einem Gehäuse. Der Kopf besteht aus einer planparallelen Elektrodenkonfiguration mit seitlichen Quartzfenstern und einer Gasleitung mit entsprechendem Verbindungsstück. Das Gehäuse enthält die elektrischen Anschlüsse und die Strom- und Spannungssonden. In Abbildung 3.2 ist der Kopf des COST-Jets dargestellt.

Die zwei Edelstahlelektroden formen zusammen mit den Quartzfenster einen $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ großen Entladungskanal. Die Quartzfenster ermöglichen den optischen Zugang für Diagnostiken ab einer Wellenlänge von 200 nm . An den Rändern der Quartzfenster bildet sich eine Fuge, da sie 1 mm breiter als die Elektroden sind. Diese Fuge wird mit Klebstoff befüllt, welcher die Glasplatten und die Elektroden zusammenhält und keinen Kontakt mit der Entladung selbst erhält. Durch Elektrodenseitenflügel wird der elektrischer Kontakt zum Gehäuse aufgebaut.

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen relativ zu der Geometrie des Kopfes angegeben. Die räumliche Position wird durch das Koordinatensystem in Abbildung 3.2 angegeben. Im Entladungskanal haben alle Positionen ein negatives Vorzeichen und außerhalb sind die Positionen positiv. Die gezeigte Achse wird fortlaufend Z-Achse genannt.

Eine Zeichnung des vollständigen COST-Jets aus Gehäuse und Kopf ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Spule und die variable Kapazität bilden ein LC-Schwingkreis-Matching-Netzwerk. Der variable Kondensator kann für die Resonanz bei der RF-Frequenz eingestellt werden. Bei optimaler Einstellung verdreißigfacht er die Eingangsspannung. Es sind Anschlüsse für eine Spannungs- und resistive Strommessung angebracht [33].

3.3 Aufbau der Schaltung für den ns gepulsten Jet

Die Verbesserung der Ausbeute der nicht-Gleichgewichtschemie in einem μ -APPJ ist durch höhere Elektronenenergien denkbar. Von daher soll der ns gepulste Jet mit Spannungen bis zu 10 kV angeregt werden können. Für den Fall, dass die dissipierte Leistung doch maßgeblich in Wärme umgewandelt wird, soll das Verhältnis aus Impuls- zu Periodendauer groß sein. Daher soll die Entladung mit einer Repetitionsfrequenz

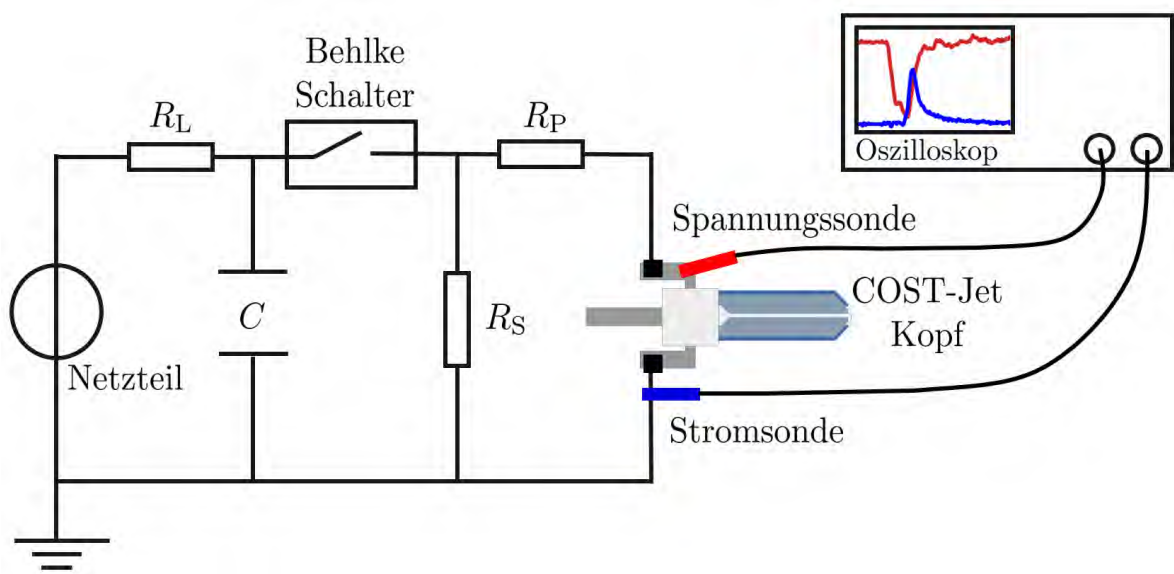


Abbildung 3.4: Ersatzschaltbild der Schaltung für den ns gepulsten Jet und der Aufbau für die Strom- und Spannungsmessung.

von 1 kHz gezündet werden. Die Spannungsversorgung wird durch ein Heinziger HNC 10000 gewährleistet. Es liefert maximal 10 kV und 5 mA. Eine Möglichkeit ist es mit dem Netzteil direkt die Jetelektroden aufzuladen und so die Entladung zu zünden. Allerdings besteht dann keine Möglichkeit des Triggerns und die Aufladezeit sowie die Pulsdauer wären unbekannt. Daher wird zur Triggerung ein Behlke Schalter (HTS 101-03) eingesetzt. Der Behlke Schalter ist ein hochspannungskompatibler Festkörperschalter, der schnell geschaltet werden kann. Der HTS 101-03 hat eine typische Anstiegszeit von 5 ns. Er kann bis zu 10 kV Gleichspannung und mit Strompulsen bis zu einem Maximum von 30 A betrieben werden. Die kürzeste Zeit, die der Schalter geschlossen bleibt, ist 100 ns [54]. Die Triggerung kann mit einem TTL- Signal erfolgen. Damit eine Entladung erzeugt werden kann, die kleinere Lebensdauern als 100 ns hat, wird vor dem Schalter eine Kapazität eingesetzt, die eine kürzere Entladungszeit hat.

In Abbildung 3.4 ist das elektrische Ersatzschaltbild für den Betrieb des ns gepulsten Jets dargestellt. Der Behlke Schalter wird von einem Funktionsgenerator mit einem 5 μ s langen TTL- Signal getriggert. Vor dem TTL-Signal ist der Schalter geöffnet. In dieser Zeit lädt das Netzteil den Kondensator mit Kapazität $C = 70$ pF über einen Ladewiderstand $R_L = 4$ M Ω auf. Die RC-Zeitkonstante des Ladesystems beträgt etwa $\tau = 200$ μ s, wodurch ein vollständiges Laden ($5 \times \tau$) pro Periode stattfinden kann. Der Plasmajet ist über einen Vorwiderstand $R_P = 55$ Ω mit dem Schalter verbunden. Parallel

zum Jet befindet sich ein Sicherheitswiderstand $R_S = 5 \text{ M}\Omega$. Als Elektrodenkonfiguration wird ein weiterer COST-Jet Kopf verwendet. Damit ist die Vergleichbarkeit durch die gleiche Geometrie der zu vergleichenden Jets erhöht. Der Jet-Kopf wird an den Elektrodenseitenflügeln elektrisch kontaktiert.

Nach dem Eingang des Triggersignals schließt der Schalter nach einer Verzögerungszeit von etwa 750 ns. Die RC-Zeitkonstante von R_P und C beträgt etwa 2,7 ns, sodass die Aufladezeit der Jetelektroden sehr kurz ist. Es ist dabei zu erwarten, dass der Stromfluss nach der Zündung zusätzlich durch die Entladung begrenzt wird. Wenn die Entladung nicht zündet und kein Strom fließt kann die Spannung langsam über den Sicherheitswiderstand R_S abgebaut werden. Dieser ist so hochohmig gewählt, dass er innerhalb einer Periode das System entladen kann ohne dabei die Elektroden zu schnell zu entladen.

Die verwendeten Widerstände haben Zerstörungsgrenzen, die durch eine maximal mögliche Leistung bei Dauerbelastung durch die jeweiligen Hersteller angegeben sind. Daher muss berechnet werden, wie hoch die elektrische Leistung des Systems sein kann, damit die Komponenten nicht zerstört werden. Für eine obere Leistungsabschätzung kann folgender Ausdruck verwendet werden:

$$P = \frac{1}{2}CU^2f \quad (3.1)$$

Hier ist C die Kapazität, U die Spannung und f die Repetitionsfrequenz. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Energie, die im Kondensator gespeichert ist, vollständig aufgebaut bzw. abgebaut werden muss. Mit einer maximal angenommenen Spannung von 10 kV und der verwendeten Kapazität von 70 pF ergibt sich bei einer Frequenz von 1 kHz eine elektrische Leistung von etwa 3,6 W. Die erforderliche Leistung ist relativ hoch und kann nicht von gewöhnlichen niederinduktiven Widerständen erfüllt werden. Deswegen werden mehrere Widerstände parallel und in Reihe geschaltet, sodass sich die obere Grenze für die elektrische Leistung der einzelnen Komponenten addiert.

Ursprünglich war zwischen dem TTL Eingang und der Erdung des Schalters zur Sicherheit ein 50Ω Widerstand eingebaut. Dieser hat die Verzögerung zwischen dem TTL Signal und tatsächlichem Schalten auf 1100 ns vergrößert. Allerdings reicht die Impedanz des Schalters von 100Ω aus. Eine kürzere Verzögerung als 750 ns ohne den zusätzlichen Widerstand konnte nicht erreicht werden.

In der ersten Version dieser Schaltung war ein Vorwiderstand mit $R_P = 280 \Omega$ verbaut, sodass die RC-Zeitkonstante etwa 13,5 ns war. Bei einer Plasmaspannung von

–1800 V wurde die Zeitkonstante des Spannungsanstiegs an den Jetelektroden auf etwa 150 ns bestimmt. Das könnte problematisch sein, weil die Zündung durch den Streamermechanismus durch die Umgebungsstrahlung statistisch verteilt erfolgt. Spannungen, die deutlich über der Zündspannung des Gases liegen, können dann nicht etabliert werden, weil die Entladung mit hoher Wahrscheinlichkeit bereits vorher zündet. Mit dem $R_P = 55 \Omega$ Vorwiderstand werden Aufladezeiten von etwa 40 ns erreicht. Allerdings ist ein exponentieller Fit an den Spannungsanstieg fraglich, wie in Kapitel 4.1 gesehen werden kann.

Bei einem Tastgrad von 0,5 % bleibt der Schalter 5 μ s lang geschlossen. Bleibt er deutlich länger als 5 μ s geschlossen, kann in der Zeit die Spannung an den Elektroden erneut so weit ansteigen, dass die Entladung wiederholt zündet. Da diese Zündungen ohne eine Triggerung erfolgen und damit unerwünscht sind, werden sie durch die Wahl eines geringen Tastgrades verhindert.

Die Plasmaspannung wurde in dieser Arbeit mit einer Spannungssonde (Tektronix P6015A) an einem der Elektrodenseitenflügel und der Strom mit einer Stromsonde (Pearson Current Monitor 2877) an der geerdeten Elektrode gemessen. Die Strommessung wird auf der geerdeten Elektrodenseite durchgeführt, weil es für den Anwender sicherer im Umgang ist. Außerdem können elektrische Reflexionen an dem elektrischen Kontakt von Kabel zu Elektrodenseitenflügel auftreten und die Messung verfälschen. Die Spannungssonde kann Frequenzen bis zu 75 MHz auflösen [55] und die Grenzfrequenz der Stromsonde beträgt laut Hersteller 200 MHz [56]. Als Oszilloskop kommt das Teledyne Lecroy waverunner 8404M-MS zum Einsatz. Es ist ein digitales Speicheroszilloskop und hat eine Grenzfrequenz von 4 GHz.

4 Ergebnisse und Interpretation

4.1 Charakterisierung des ns gepulsten Jets

Für den Effizienzvergleich beider μ -APPJ muss der optimale Betrieb für die Produktion von atomarem Sauerstoff bestimmt werden. Da es sich bei dem ns gepulsten Jet um einen neuartigen μ -APPJ handelt, sind elektrische Untersuchungen grundlegend wichtig, um die auftretenden Abhängigkeiten verstehen zu können.

Für die Vergleichbarkeit beider μ -APPJ wird der ns gepulste Jet in dieser Arbeit für verschiedene Gasmischungen mit Helium und Sauerstoff untersucht. Typische Strom- und Spannungsmessungen an dem ns gepulsten Jet sind in Abbildung 4.1 abgebildet. Der Gasfluss besteht hier aus 1000 sccm He mit 1 % O₂. Die Abbildung zeigt einzelne, ungemittelte Messungen. Für die drei Messungen gelten die gleichen Betriebsparameter. Die angelegte Spannung ist negativ. Die Zeit zwischen dem Anfang des Spannungsaufbaus und der Zündung beträgt etwa 40 ns. Die Zeit bis zur Zündung ist bei den gezeigten Messungen nahezu gleich. Wenn die Entladung zündet, fließt der Strom und die Spannung baut sich erwartungsgemäß ab.

Der Achsenversatz kann bis zur -140 V betragen. Das ist durch Streukapazitäten vorstellbar, die sich in der Zeit zwischen den Spannungspulsen entladen und somit die Elektroden aufladen. Die Phasenbeziehung zwischen dem Strom- und dem Spannungssignal ist unbekannt. Ein Problem ist, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit in Kabeln etwa 65 % bis 80 % der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum beträgt und daher unterschiedliche Kabellängen von mehreren Metern die Signale bereits gegeneinander verschieben [57]. Zusätzlich sind die erzeugten Phasenverschiebungen von der Stromsonde und der Spannungssonde unbekannt. Eine Messung der Phasenverschiebung an einem niederinduktiven Widerstand ist problematisch, weil die auftretenden elektrischen Störungen zu groß sind. Wegen des schnellen Anstiegs und Abfalls der elektrischen Spannung bei sehr hohen Strömen, emittieren hauptsächlich die Kabel zum Jet und die Elektroden des Jetkopfes elektromagnetische Strahlung. Die Strahlung induziert in den umliegenden

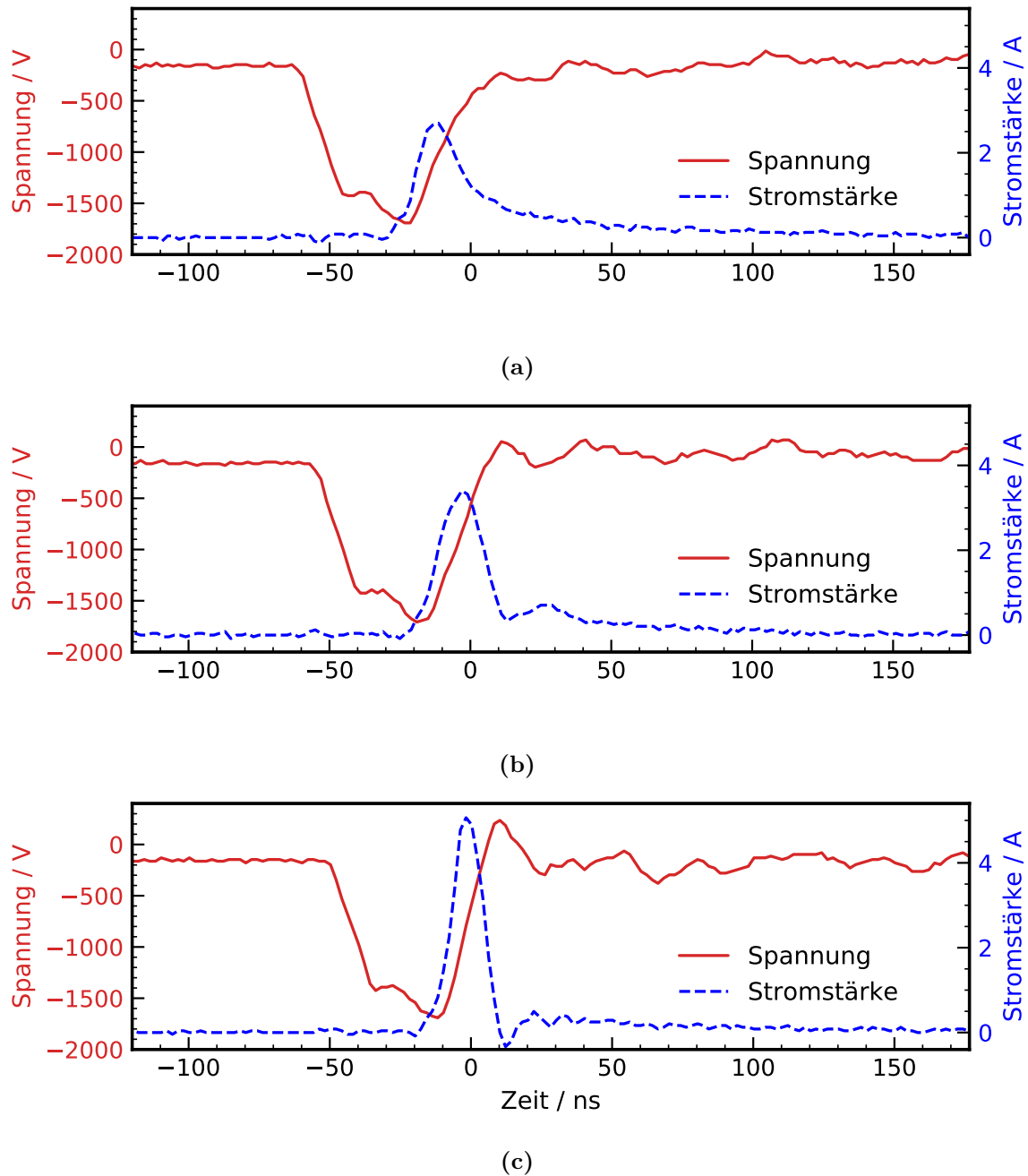


Abbildung 4.1: Einzelmessungen von Strom- und Spannungsverläufen beim ns gepulsten Plasmajet. Der Gasfluss besteht aus 1000 sccm He mit 1 ‰ O_2 .

Messgeräten elektrische Ströme und stört die Messung. Allerdings sieht man in Abbildung 4.1, dass der Stromanstieg etwa zur selben Zeit wie der Spannungsabbau beginnt und dies entspricht der Erwartung.

Die gemessenen Stromverläufe unterscheiden sich in den drei verschiedenen Messungen deutlich durch deren Pulsbreite und deren Maxima voneinander. In Diagramm

4.1a beträgt das Strommaximum etwa 2,2 A, während es in Abbildung 4.1c etwa 5 A entspricht. Der über die Messzeit integrierte Strom ist der Gleiche, weil die gleiche Spannung abgebaut wird. In Diagramm 4.1b ist ein weiterer Strompuls bei etwa 30 ns zu sehen, der kleiner als der frühere ausfällt. Der Strompuls in Abbildung 4.1c hat eine Halbwertsbreite (FWHM) von etwa 12 ns, wohingegen der in Abbildung 4.1a eine Halbwertsbreite von etwa 18 ns hat. Allerdings muss die Asymmetrie des Stromverlaufs bei Abbildung 4.1a und 4.1b beachtet werden, wodurch die Gesamtpulsbreite deutlich länger ausfällt.

Die elektrische Leistung lässt sich ohne Kenntnis der Phasenverschiebung zwischen Strom- und Spannungssignal nicht berechnen. Um eine Abschätzung für die Leistung anzugeben, wird für die Spannung ein Rechteckpuls von -1800 V mit der Dauer des Strompulses angenommen. Für den Strom wurde ein Durchschnittswert von $2,3\text{ A}$ über die Gesamtpulsbreite des Strompulses aus Abbildung 4.1c berechnet, die etwa mit 30 ns abgeschätzt wird. Dadurch berechnet sich die elektrische Leistung über:

$$P = 2,3\text{ A} \cdot 1800\text{ V} \cdot 30\text{ ns} \cdot 1\text{ kHz} \approx 0,125\text{ W} \quad (4.1)$$

Die Leistung von $0,125\text{ W}$ ist etwa um eine Größenordnung kleiner als die des COST-Jets kurz vor der Kontraktion in der reinen Heliumoperation.

Ohne den genauen Zündmechanismus zu kennen, könnten hier verschiedene Endladungsmodi zu sehen sein. Diagramm 4.1a ließe sich durch die längere Pulsbreite zu einer Entladung zuordnen, die nahezu zeitgleich und an verschiedenen Positionen gezündet wurde. Das würde den asymmetrischen Verlauf erklären. Durch die Bandbreite der Stromsonde (3 dB bei 200 MHz) können die einzelnen Entladungen aufgrund ihres zeitlichen Abstands dann nicht aufgelöst werden. Der zweite Peak in Abbildung 4.1b ließe sich durch mindestens zwei verschiedene Zündungen erklären, die einen so großen zeitlichen- und räumlichen Abstand voneinander haben, dass sie zeitlich aufgelöst werden können. Diagramm 4.1c könnte also einer Entladung zugeordnet werden, die durch eine einzelne Zündung entstanden ist. Das kann allerdings nicht bestätigt werden, weil die begrenzte Bandbreite der Stromsonde zu berücksichtigen ist.

Die verschiedenen Stromverläufe lassen sich bisher durch die Pulsbreite und die Strom-

maxima voneinander unterscheiden. Falls es sich um verschiedene Entladungsmodi handelt, werden sie vermutlich Abhängigkeiten von der angelegten Spannung und den Beimischungen zeigen. Dabei ist beispielsweise zu erwarten, dass eine höhere Sauerstoffbeimischung den Zündmechanismus erschwert, weil elektronegative Sauerstoffmoleküle die Elektronendichte herabsenken. Da die verschiedenen Stromverläufe bei unveränderten Betriebsparametern beobachtet wurden, bietet sich im Folgenden eine statistische Auswertung an, um die Stromformen mit eventuellen Entladungsmodi verknüpfen zu können.

Für die statistische Untersuchung der verschiedenen Stromverläufe wurde in 100 V-Schritten die angelegte Spannung variiert und bei jeder eingestellten Spannung wurden 5000 Strom- und Spannungsmessungen durchgeführt. Die Triggerung erfolgte auf die steigende Flanke der Spannung. In Abbildung 4.2 ist ein Histogramm der Strommaxima gegen die Spannung aufgetragen. Außerdem wurden die FWHM der Strom- und der Spannungspulse von allen Daten ausgewertet und zusätzlich als Histogramme aufgetragen. Die FWHM der Spannungspulse kann annähernd mit der Zündzeit gleichgesetzt werden und sollte sich daher auch durch verschiedene Entladungsmodi ändern. Dabei ist zu beachten, dass die Zündzeiten erst ab -1000 V vertrauenswürdig sind. Als die Messungen aufgenommen wurden, wurden insbesondere die Stromverläufe untersucht und da die Zündzeiten bei niedrigen Spannungen wenige μs lang sein können, wurden sie durch die verwendete Zeitskala am Oszilloskop unvollständig aufgenommen. Sie sind trotzdem in dem Histogramm aufgetragen, weil sie eine Mindestzündzeit angeben.

Die Entladung zündet etwa bei -600 V Plasmaspannung. Zwischen -700 V und -1000 V gibt es diskrete Übergänge zwischen zwei verschiedenen Strommaxima, die sich nicht mit der Erhöhung der Spannung ändern. Dieser Übergang ist auch bei der Strompulsbreite beobachtbar. Während die Strompulse bei niedrigen Spannungen um die 100 ns lang sind, sind sie zwischen -700 V und 1000 V etwa 14 ns lang. Die Zündzeit ist in dem Spannungsbereich am häufigsten mindestens 500 ns lang. Allerdings sind auch seltener kürzere Zündzeiten zu beobachten.

In einem Bereich zwischen -1000 V und -1200 V finden keine Übergänge statt und man hat zu gegebenen Spannungen nahezu feste Strommaxima, welche sich mit steigender Spannung erhöhen. Während die Strommaxima steigen, sinkt die Halbwertsbreite der Strompulse. Die Zündzeit, die ab -1000 V vertrauenswürdig ist, wird ebenfalls reduziert. Ab einer Spannung von etwa -1200 V finden erneut Übergänge statt, die aber mit der Erhöhung der Spannung steigen. Synchron dazu, reduziert sich die FWHM der Strompulse von etwa 30 ns auf 14 ns . Die Zündzeit sinkt nahezu kontinuierlich ab.

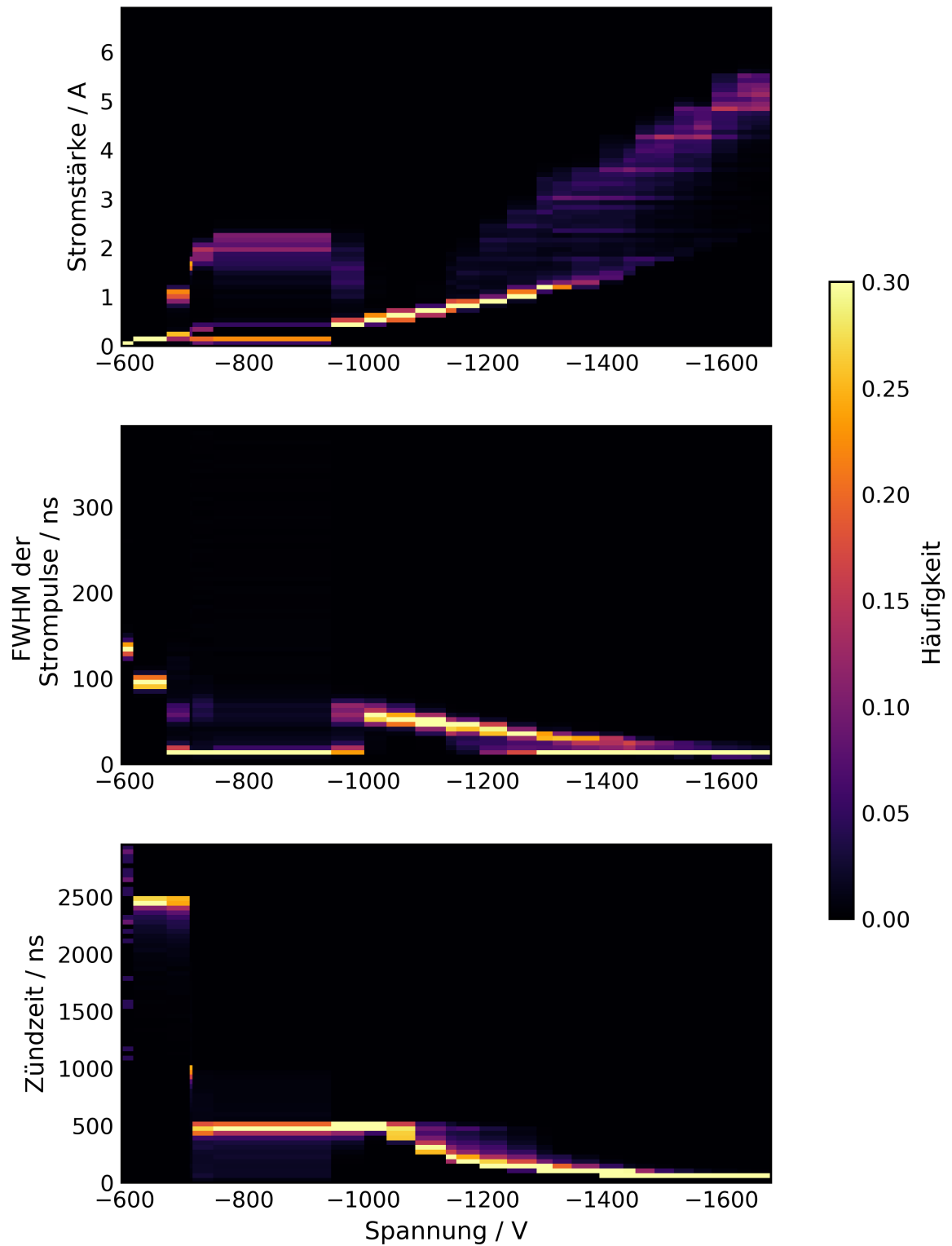


Abbildung 4.2: Histogramm der gemessenen Strommaxima (oben), der Halbwertsbreiten (FWHM) der Strompulse (Mitte) und der Zündzeiten (unten) in Abhängigkeit von der Plasmaspannung. Der Gasfluss besteht aus 1000 sccm He.

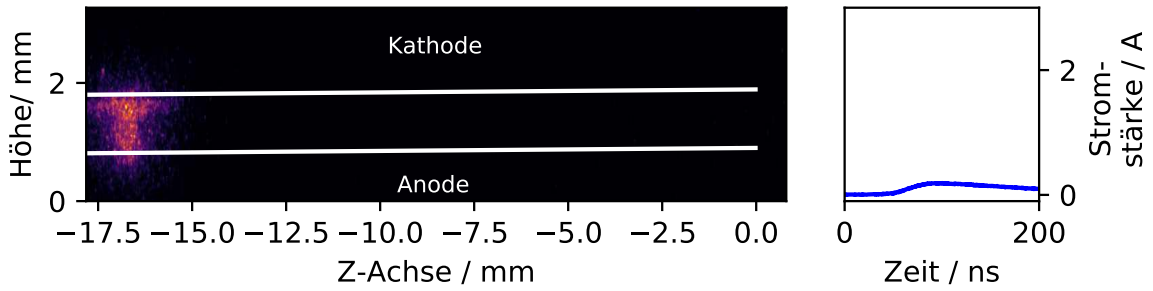
Ab -1500 V sind fast nur noch Stromformen mit sehr hohen Maxima erkennbar. Die FWHM der Strompulse behalten in dem Histogramm eine Breite von 14 ns und die Zündzeit erreicht einen minimalen Wert von etwa 40 ns .

Zwischen der Zündspannung und etwa -700 V sind einzelne Filamente im Entladungskanal zu beobachten. Die Filamente breiten sich bis zu einer Spannung von -700 V über den gesamten Entladungskanal aus. Bei einer weiteren Spannungserhöhung ist eine kontrahierte Entladung an der Jetspitze zu beobachten. Allerdings wird sie zwischen -1000 V und -1200 V unterdrückt, bis sie ab -1200 V kontinuierlich zu sehen ist. Da diese Beobachtung mit der Messung der hohen Strommaxima korreliert, wird die kontrahierte Entladung als Entladungsmodus für die hohen Strommaxima vermutet.

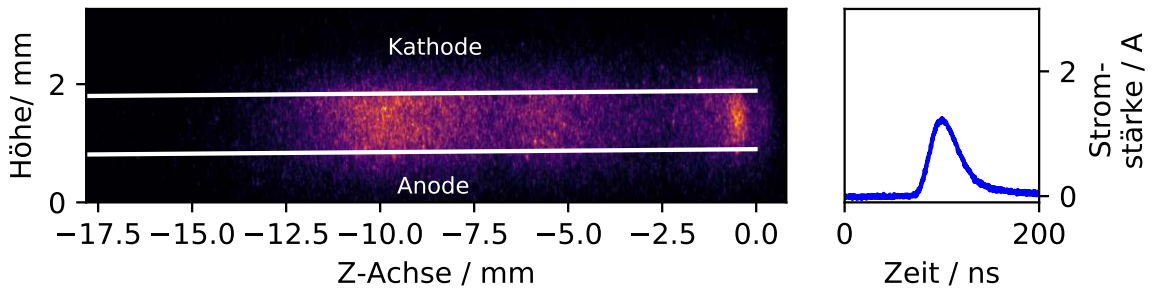
In den physikalischen Grundlagen (Kapitel 2.1) wurde erklärt, dass die Zündung bei Atmosphärendruck durch den Streamermechanismus erfolgt. Bei dielektrisch behinderten Entladungen, bei denen der Übergang in den Lichtbogen durch die Aufladung eines Dielektrikums zwischen den Elektroden verhindert wird, wurden bei Atmosphärendruck auch andere Zündmechanismen beobachtet. Dabei kann ein diffuser- und homogener oder ein filamentierter Modus erreicht werden. Die Entladungsmodi hängen dabei von verschiedenen Parametern wie der Spannung, der Gaszusammensetzung und der Frequenz ab [58]. Bevor weitere Erklärungen gegeben werden können, sollte daher der Zündmechanismus beim ns gepulsten Jet genauer untersucht werden.

Dafür wurden synchronisierte Kamerabilder (Anodor iStar) aufgenommen. Die Triggerrückmeldung erfolgte dabei auf die positive Spannungsflanke. Die verwendete Kamera ist für den UV-Spektralbereich optimiert und bei ihrem Objektiv ist die chromatische Aberration zu beachten. Dies führt dazu, dass der Fokus für ungefilterte Kamerabilder hauptsächlich den UV-Spektralbereich zeigt. In diesem Bereich emittiert N_2 dominant. Zu jedem Bild ist der dazugehörige Stromverlauf in Abbildung 4.3 aufgetragen. Der Entladungskanal ist von der Jetspitze bis zu einer Position von $-17,5\text{ mm}$ sichtbar.

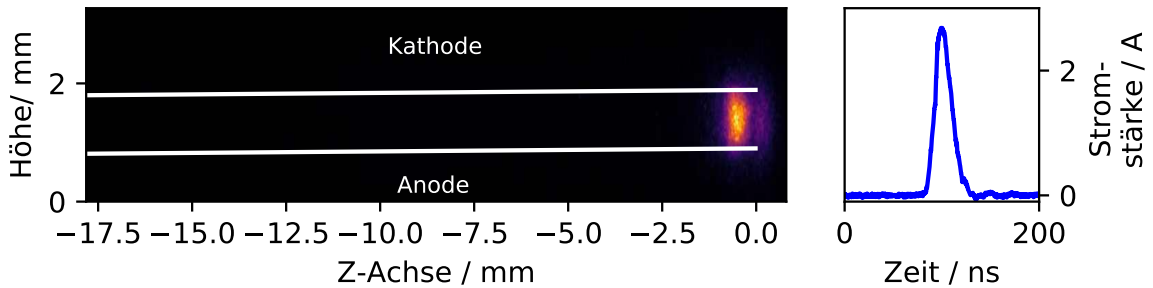
Ein exemplarisches Bild für den instabilen Bereich bei niedrigen Spannungen ist in Abbildung 4.3a dargestellt. Es ist ein einzelnes Filament zu sehen. Mit bloßem Auge sind mehrere Filamente zu sehen, die hauptsächlich in der Mitte des Entladungskanals zünden. Allerdings können die anderen Filamente nicht gezeigt werden, weil das Kamerabild nicht den vollständigen Entladungskanal zeigt. Es war in dieser Arbeit nicht möglich bei niedrigen Spannungen Aufnahmen mit hohen Strommaxima zu machen, weil deren Häufigkeit zu gering ist. Bei einer Spannung von -1300 V ist ein optischer Unterschied



(a) Messung bei -750 V Plasmaspannung. Die FWHM des Strompulses beträgt 132 ns.



(b) Messung bei -1300 V Plasmaspannung. Die FWHM des Strompulses beträgt 34 ns.



(c) Messung bei -1300 V Plasmaspannung. Die FWHM des Strompulses beträgt 19 ns.

Abbildung 4.3: Einzelne Kameraaufnahmen mit synchronisierten Strommessungen. Die weißen Linien kennzeichnen die Elektrodengrenzflächen. Der Gasfluss besteht aus 1000 sccm He. Die Belichtungszeit beträgt 50 ns.

zwischen den niedrigen Strommaxima 4.3b und den höheren Strommaxima 4.3c zu beobachten. Bei niedrigen Strömen ist eine nahezu homogen leuchtende Entladung von $-2,5$ mm bis -12 mm zu sehen. An der Jetspitze ist die Emission stärker. Bei höheren Strommaxima ist keine homogene Entladung mehr vorhanden. Die Entladung befindet sich ausschließlich an der Jetspitze. Es wird dabei deutlich, dass die Entladung kontrahiert. Die höheren Strommaxima können daher mit den Kamerabildern eindeutig der kontrahierten Entladung zugeordnet werden.

Um die verschiedenen Entladungsmodi erklären zu können, sind analog zu DBDs mehrere Prozesse zu beachten. Damit die Entladung in einem diffusen Modus zündet, muss der Streamermechanismus verhindert werden. He bildet bei Streamern im Vergleich zu anderen Arbeitsgasen sehr breite Streamerkanäle. Das führt zu einer Reduzierung des transversalen Gradienten des elektrischen Feldes und zu einer Überlappung der Elektronenlawinen, wodurch der Streamermechanismus erschwert wird [59]. He hat aufgrund seiner hohen Ionisationsenergie ($E_{\text{ion,He}} \approx 24,6 \text{ eV}$ [31]) auch hochenergetische Metastabile, was die Penning-Ionisation fördern kann [60]. Bei der Penning-Ionisation wird Anregungsenergie auf einen Stoßpartner übertragen, dessen Ionisationsenergie kleiner als die Anregungsenergie des Stoßpartners ist. Eine anschließende Relaxation kann zur Ionisation führen. Da dies ein Prozess ist, der über zwei Schritte abläuft, kann die Penning-Ionisation den Streamermechanismus verlangsamen. Zusätzlich kann die Sekundärelektronenemission den Streamermechanismus behindern, weil die Elektronen den transversalen Gradienten des elektrischen Feldes herabsenken [59]. Die Sekundärelektronenemission durch Ionen hängt im Wesentlichen von dem Ionisationspotential des auf die Wand einfallenden Ions und der Austrittsarbeit ab. Da He eine sehr hohe Ionisationsenergie hat, kann in der reinen He-Operation die Sekundärelektronenemission einen merklichen Einfluss haben. Dabei wird sich bei den DBDs hauptsächlich auf die Sekundärelektronenemission am Dielektikum bezogen [59]. Daher ist eine Übertragung des Effekts auf den ns gepulsten Jet kritischer als bei den anderen Effekten. Eine Vorionisation durch die vorherige Periode, kann auch die Überlappung der Elektronenlawinen verstärken und somit einen diffusen Entladungsmodus begünstigen [58]. Dafür muss allerdings geklärt werden, ob genug Ionen in der Zeit zwischen zwei Entladungspulsen erhalten bleiben. Das hängt innerhalb des Entladungskanals hauptsächlich von der Diffusion der Teilchen zu den Wänden ab. Zur Abschätzung der Diffusionslänge wird im Folgenden die kinetische Gastheorie wie bei J. Golda verwendet [61]. Die Diffusionskonstante D erhält man demnach über:

$$D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} v_{\text{th}} \quad (4.2)$$

Hier ist $\bar{\lambda}$ die mittlere freie Weglänge und v_{th} die mittlere Geschwindigkeit eines Gasteilchens nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Nach einigen Umformungen mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ergibt sich die Diffusionskonstante [61]:

$$D = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k_B^3}{\pi^3}} \frac{\sqrt{T^3/m}}{pd^2} \quad (4.3)$$

Hier ist T die Gastemperatur, m die Gasteilchenmasse, p der Druck und d der Durchmesser des Stoßwirkungsquerschnitts. Mit $T = 300 \text{ K}$, $m = 4 \text{ u (He)}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$ und mit $d = 1,128 \cdot 10^{-9} \text{ nm}$ für Stöße zwischen He-Ionen und He-Atomen [62] ergibt sich die Diffusionskonstante für He-Ionen zu $D = 3 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$. Für eine punktförmige Quelle ergibt sich mit Hilfe des zweiten Fick'schen Gesetzes die Diffusionslänge L [61]:

$$L = 2\sqrt{Dt} \quad (4.4)$$

Zwischen zwei Pulsen vergeht die Zeit $t = 1 \text{ ms}$. Damit errechnet sich die Diffusionslänge zu $L = 110 \mu\text{m}$. Da der Elektrodenabstand beim Jetkopf 1 mm beträgt, könnte eine Vorionisation nach dieser Abschätzung möglich sein. Es ist zusätzlich zu beachten, dass das angeregte Gas auch aus dem Entladungskanal herausströmt und damit der Ladungsträgerverlust deutlich erhöht wird. Die Gasgeschwindigkeit v berechnet sich über:

$$v = \frac{\Gamma}{A} \quad (4.5)$$

Γ ist der volumetrische Gasfluss (Gasvolumen/Zeit) und A die Querschnittsfläche der Gasleitung. Bei einem Fluss von 1000 sccm beträgt die Gasgeschwindigkeit etwa $16,7 \text{ ms}^{-1}$. Nach 1 ms ist demnach etwa die Hälfte des angeregten Gases aus dem Entladungskanal heraus transportiert worden. Daher kann die Vorionisation nur zwischen $-13,3 \text{ mm}$ und 0 mm angenommen werden.

Die genannten Gründe könnten erklären, wie es zur Ausbildung des diffusen, homogenen Entladungsmodus kommt. Allerdings ist die kontrahierte Entladung nicht durch die genannten Phänomene vorstellbar. Eine Möglichkeit könnte sein, dass es nur an der Spitze zur Ausbildung eines Streamers kommen kann. Niermann et. al [63] konnten zeigen, dass durch Diffusion N_2 aus der Umgebungsluft in den Entladungskanal eindringen kann. Da N_2 gegen die Gasströmung diffundiert, ist die Verunreinigung nur in einem Abstand von

wenigen mm von der Spitze innerhalb des Entladungskanals stärker ausgeprägt. Das bedeutet auch, dass molekularer Sauerstoff aus der Luft in den Jet eindringen kann. N_2 hat wegen seiner Metastabilen einen positiven Einfluss auf die Penning-Ionisation, was zu einer Behinderung des Streamermechanismus führt. Allerdings regt O_2 mit einer hohen Rate N_2 - [64] und He-Metastabile [65] durch Stoßabregung ab. Laut Dosoudilová et al. [65] reichen schon sehr kleine Mengen an O_2 (0,025 %) aus, um eine DBD im Heliumbetrieb aus dem diffusen Modus in den filamentierten Modus übergehen zu lassen, der auf dem Streamermechanismus beruht. Das würde auch erklären, wieso der zweite Entladungsmodus nicht schon bei -600 V zu sehen ist, weil eine andere Gaszusammensetzung eine höhere Zündspannung haben kann. Die genannten Effekte wie Vorionisation und Sekundärelektronenemission müssten dann eine starke Abhängigkeit von der Spannung haben, sodass der Streamermechanismus zwischen -1000 V und -1200 V unterdrückt wird und sich keine kontrahierte Entladung ausbilden kann. Ab -1200 V dominieren dann Prozesse, die an der Spitze wieder den Streamermechanismus zulassen. Zusätzlich ist das lokale elektrische Feld an den Elektrodenkanten erhöht, was den Streamermechanismus begünstigen kann. Wenn davon ausgegangen wird, dass es sich in Abbildung 4.3c um eine Entladung handelt, die von einem Streamer gezündet worden ist, ist noch unklar, ob es sich um einen Streamer, eine Ionisationswelle (Return Stroke) oder einen Funken handelt. Für eine Eingrenzung kann die Driftzeit der Elektronen durch den Entladungskanal betrachtet werden. Die Driftgeschwindigkeit der Elektronen ergibt sich über:

$$v_d = \frac{eE}{m_e \nu_m} \quad (4.6)$$

ν_m ist die mittlere Stoßfrequenz der Elektronen mit dem Neutralgas, E ist das elektrische Feld und m_e die Elektronenmasse. Für die Stoßfrequenz wird ein Wert von $1,52 \cdot 10^{12}$ Hz [17] angenommen. Das elektrische Feld berechnet sich analog zu einem Plattenkondensator über die angelegte Spannung und den Elektrodenabstand. Damit berechnet sich die Driftgeschwindigkeit zu $v_d(U = 600 \text{ V}) = 69,42 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$ und $v_d(U = 1800 \text{ V}) = 208,28 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$. Der Streamer muss dabei beide Elektroden verbinden und damit insgesamt eine Strecke von 1 mm zurücklegen. Damit ergeben sich die Driftzeiten zu $t_d(U = 600 \text{ V}) = 14,4 \text{ ns}$ und $t_d(U = 1800 \text{ V}) = 4,8 \text{ ns}$. Aus den physikalischen Grundlagen (Kapitel 2.1) ist bekannt, dass die Geschwindigkeit für die Ionisationswelle 10^5 ms^{-1} betragen kann [21]. Damit wäre die Ionisationswelle inner-

halb von 10 ns durch den Kanal propagiert. Da die Zeit zwischen dem Erreichen der Zündspannung und der eigentlichen Zündung immer länger als die Summe der Driftzeit und der Durchlaufzeit der Ionisationswelle ist, handelt es sich wahrscheinlich um die Ausbildung eines Funkens.

Für die Erzeugung von atomarem Sauerstoff ist die Gasmischung von Helium mit Sauerstoff interessant. Dazu wurde zunächst die kleinstmögliche Menge (1 %) an Sauerstoff hinzugefügt und die bisher gezeigten Messungen für diesen Fall wiederholt.

Durch einen Fehler in der Bedienung der Stromsonde, konnte noch bei leicht höheren Spannungen gemessen werden. In dieser Arbeit wurde aber nicht über einer Spannung von -1800 V gemessen, da ansonsten die elektrischen Störungen so groß werden, dass die Messgeräte gestört werden. Analog zu dem reinem He-Betrieb sind in Abbildung 4.4 die Histogramme für einen Gasfluss von 1000 sccm He mit 1 % O_2 zu sehen.

Bei dieser Beimischung wurde eine gesonderte Messung der Zündzeit durchgeführt, in der von Anfang an der gesamte Spannungspuls aufgenommen wurde. Die Messung fand direkt nach der Messung der Stromstärke der Strommaxima und derer Halbwertsbreite statt, damit möglichst übereinstimmende Betriebsparameter vorliegen.

Die Bereiche in denen der Jet während des Helium Betriebs instabil war, sind deutlich seltener zu sehen. Während in dem reinem He-Betrieb ein zweiter Entladungsmodus ab etwa -700 V einsetzt, setzt er hier erst ab etwa -900 V ein. Bei höheren Spannungen wird der Entladungsmodus mit den höheren Strommaxima häufiger. Während in dem reinen He-Betrieb ab -1500 V ausschließlich der Entladungsmodus mit den hohen Strommaxima zu sehen ist, sind selbst bei -1800 V bei der 1 % O_2 -Beimischung zwei Entladungsmodi gleichzeitig zu sehen. Die FWHM der Strompulse sinkt in dem Spannungsbereich kontinuierlich ab. Die Verteilung ist zwischen -900 V und -1300 V breiter, was zu dem Übergang in der Stromstärke passt. Die Zündzeit sinkt von etwa 2500 ns auf etwa 600 ns bei -900 V ab. Nach dem Einsetzen des zweiten Entladungsmodus ist die Verteilung der Zündzeit extrem breit verteilt und es ist keine Struktur erkennbar.

Durch das zusätzliche elektronegative O_2 wird vermutlich die Elektronendichte in der Entladung gesenkt. Daher könnten höhere Spannungen nötig sein, um die niedrigere Elektronendichte zu kompensieren. Dadurch würde die kontrahierte Entladung erst bei höheren Spannungen auftreten. Dass die Zündzeit am Anfang mit steigender Spannung sinkt, kann dadurch erklärt werden, dass die Zündspannung schneller bei höher angelegten Spannungen erreicht wird. Nach dem Erreichen der Zündspannung ist der Zündzeitpunkt statistisch verteilt, weil die Umgebungsstrahlung erst Ladungsträger erzeugen muss.

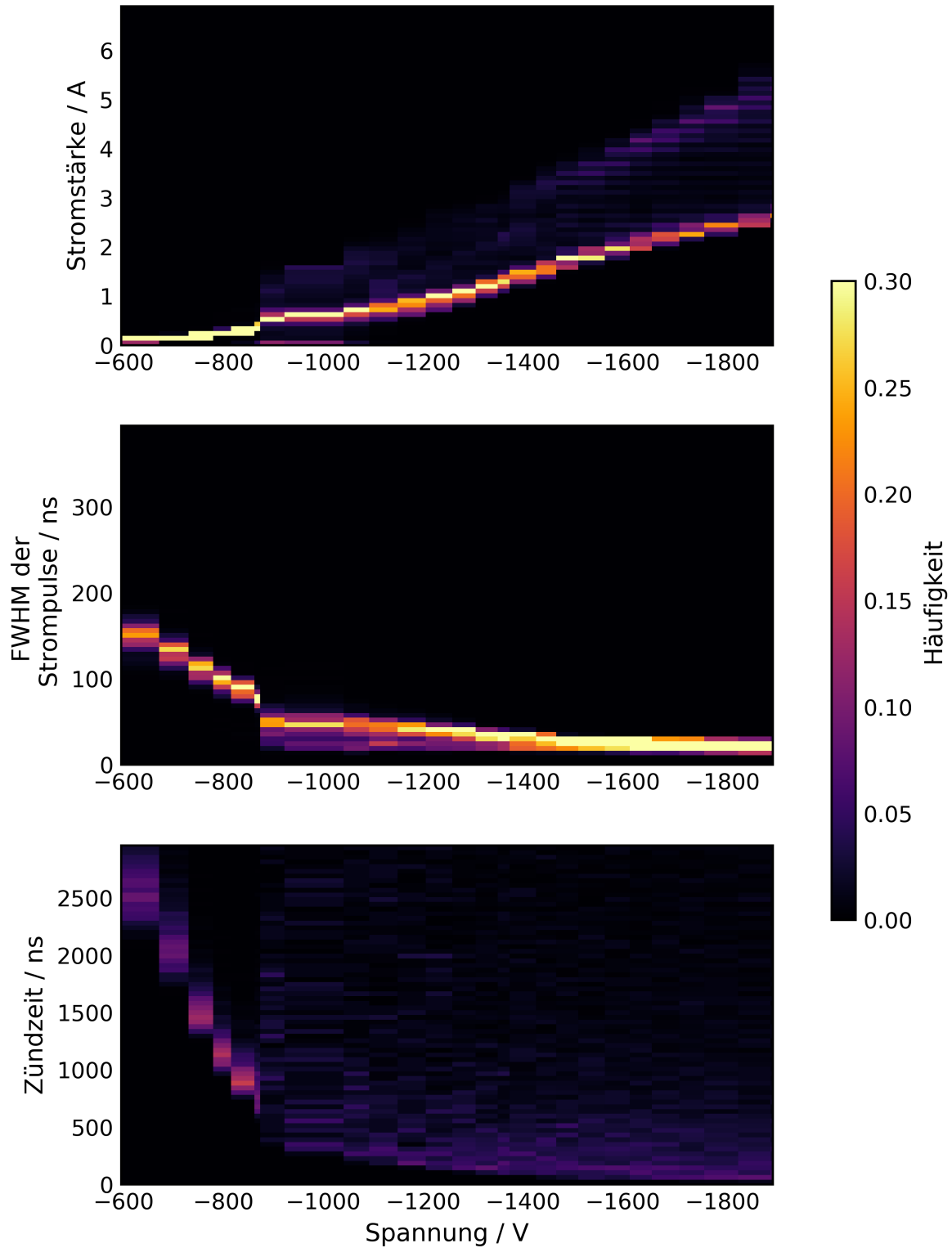
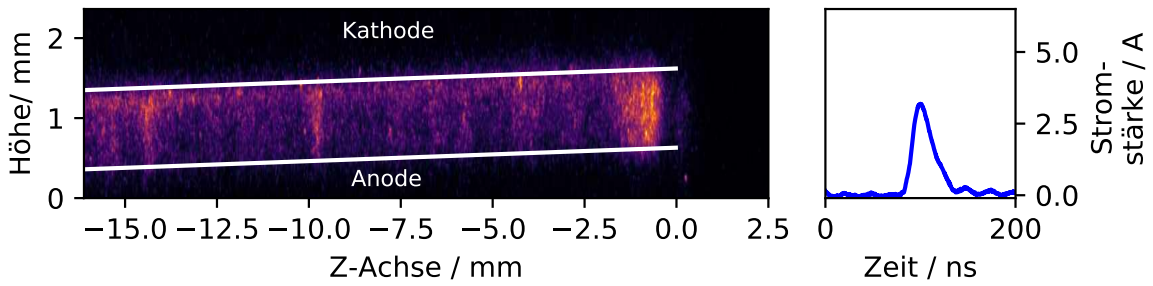
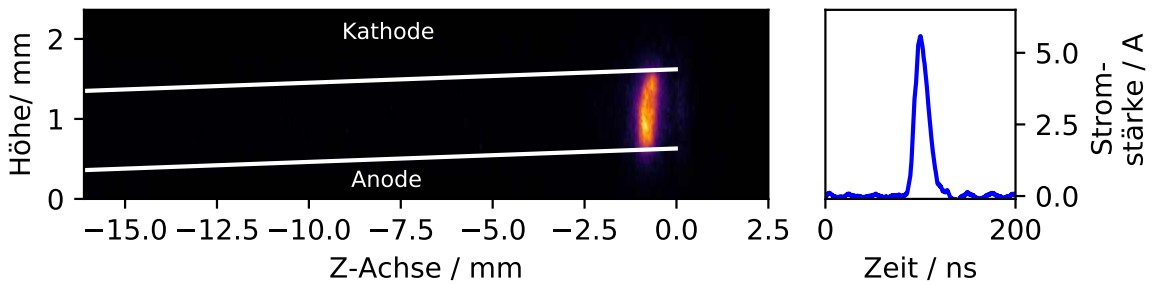


Abbildung 4.4: Histogramm der gemessenen Strommaxima (oben), der Halbwertsbreiten (FWHM) der Strompulse (Mitte) und der Zündzeiten (unten) in Abhängigkeit von der Plasmaspannung. Der Gasfluss besteht aus 1000 sccm He und 1 ‰ O₂.



(a) Messung bei -1800 V Plasmaspannung. Die FWHM des Strompulses beträgt 23 ns.



(b) Messung bei -1800 V Plasmaspannung. Die FWHM des Strompulses beträgt 16 ns.

Abbildung 4.5: Einzelne Kameraaufnahmen mit synchronisierten Strommessungen. Die weißen Linien kennzeichnen die Elektrodengrenzflächen. Der Gasfluss besteht aus 1000 sccm He und 1‰ O_2 . Die Belichtungszeit beträgt 50 ns.

Sauerstoffbeimischungen können Entladungen grundsätzlich verändern. Daher kann nicht sichergestellt werden, dass die gleichen Entladungsmodi des He-Betriebs auf den Betrieb mit 1‰ O_2 übertragbar sind. In Abbildung 4.5 sind, analog zu dem reinen He-Betrieb, synchronisierte Kameraaufnahmen bei -1800 V dargestellt. Für die Produktion von atomarem Sauerstoff sind die höheren Spannungen relevanter und daher werden niedrigere Spannungen hier nicht behandelt.

Der homogene Emissionsbereich bei dem reinem He-Betrieb (Abbildung 4.3b) ist für die Beimischung von 1‰ O_2 nicht beobachtet worden. In Abbildung 4.5a ist eine kontrahierte Entladung an der Jetspitze mit vielen schwach ausgeprägten filamentierten Entladungen entlang des gesamten Entladungskanals zu sehen. Dabei emittieren manche Filamente stärker, die ihre Position nicht beibehalten. Die hohen Strommaxima werden nur gemessen, wenn ausschließlich die kontrahierte Entladung an der Jetspitze vorliegt, wie in Abbildung 4.5b gezeigt ist.

Es reicht eine Beimischung von 1‰ O_2 aus, um von einem diffusen Entladungsmodus in einen filamentierten Modus überzugehen. Das bedeutet, dass die genannten Effekte, wie

Vorionisation und Sekundärelektronenemission, so weit reduziert werden müssen, dass die Zündung durch den Streamermechanismus stattfindet. Dadurch, dass die kontrahierte Entladung weiterhin nur an der Jetspitze zündet, kann der aus der Umgebungsluft in den Entladungskanal eindringende Sauerstoff nicht die Ursache sein. Entweder sind andere Verunreinigungen dafür verantwortlich oder die Felderhöhung an den Elektrodenkanten trägt maßgeblich dazu bei, dass die kontrahierte Entladung ausschließlich an der Jetspitze zündet.

Für den COST-Jet ist die optimale Sauerstoffbeimischung für die atomare Sauerstoffproduktion 5 ‰, wie bereits in den physikalischen Grundlagen (Abbildung 2.11) gezeigt wurde. Als erste Abschätzung wurde die optimale O₂-Beimischung von dem COST-Jet für den ns gepulsten Jet übernommen. Daher werden die bisherigen Untersuchungen auch für diese Gaszusammensetzung durchgeführt. Die dazugehörigen Histogramme sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

Die Strommaxima steigen durchgängig mit der Spannung an. Bei niedrigen Spannungen sind keine Modenübergänge mehr zu sehen. Ab -1600 V treten selten Übergänge zu höheren Strommaxima auf. Die FWHM der Strompulse sinkt mit zunehmender Spannung kontinuierlich und deren Verteilung ist klein. Die Zündzeiten sind ab -700 V vertrauenswürdig. Sie zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die FWHM der Strompulse. Im Vergleich zu dem Fall der 1 ‰ O₂ Gaszusammensetzung ist keine breite Verteilung mehr erkennbar.

Für die 1 ‰ O₂-Beimischung wurde angenommen, dass die Ausbildung des Modus mit den höheren Strommaxima durch die Zufuhr von O₂ erschwert wird. Diese Entwicklung setzt sich für die 5 ‰ O₂-Beimischung fort. Es kann nicht gesagt werden, ob das Auftreten des zweiten Entladungsmodus zu höheren Spannungen verschoben wird oder nur bis zu höheren Spannungen stärker unterdrückt wird. Es ist wahrscheinlich, dass die Beimischung mit 5 ‰ O₂ so hoch ist, dass die Verunreinigungen an der Spitze vernachlässigt werden können und Sauerstoff die Entladung dominiert.

Die Kamerabilder mit den gekoppelten Strommessungen zeigen bei hohen Spannungen keine einzelne kontrahierten Entladungen. Da die Messungen einzeln nacheinander aufgenommen wurden und die Ausbildung der hohen Strommaxima in diesem Fall so selten sind, war es nicht möglich diesen Modus zu fotografieren. Die gezeigten Stromverläufe sind nahezu deckungsgleich, obwohl die Entladung optisch unterschiedlich ist. In 4.7a sind einzelne Filamente zu sehen. Die höchste Emission hat die Entladung an der Spitze.

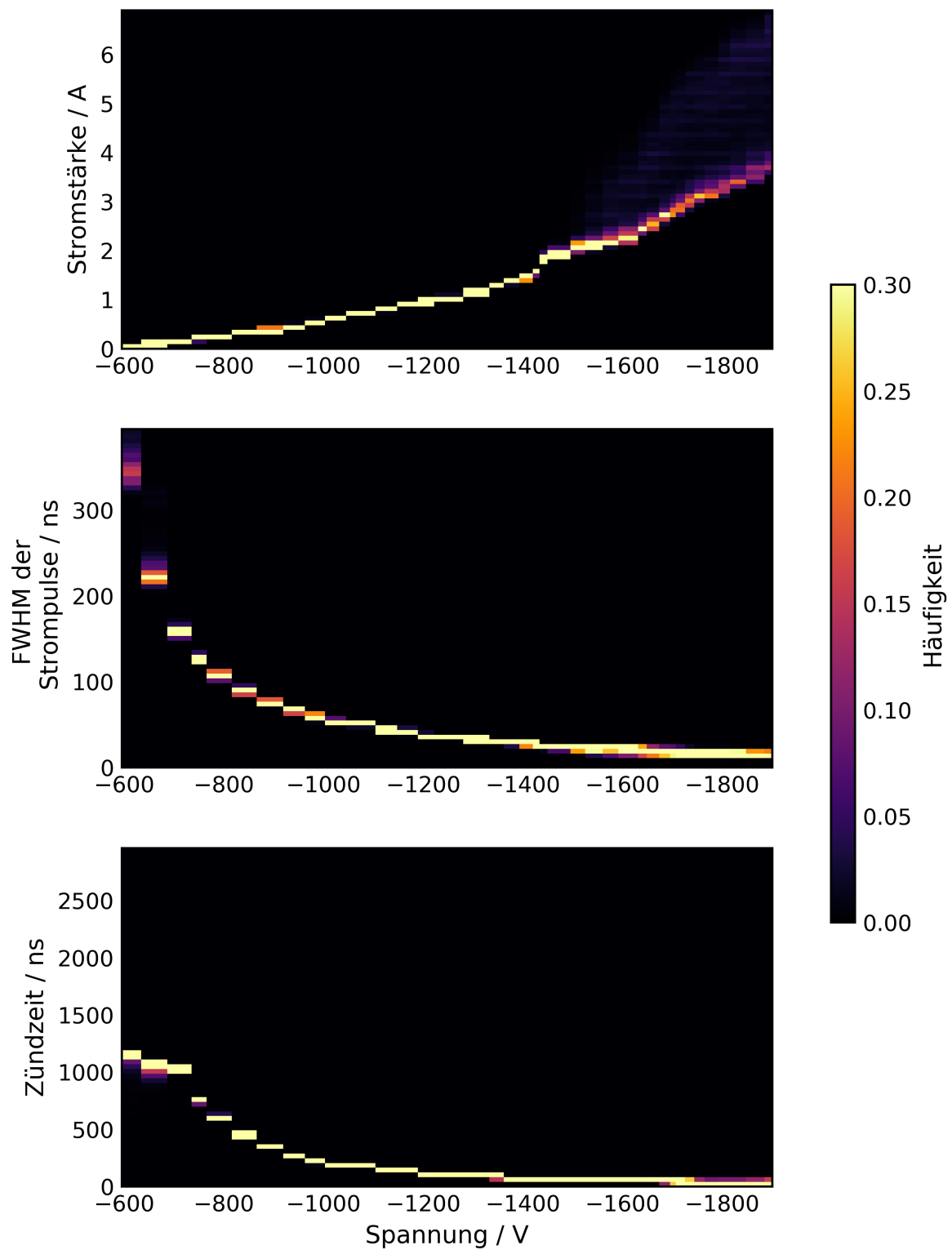
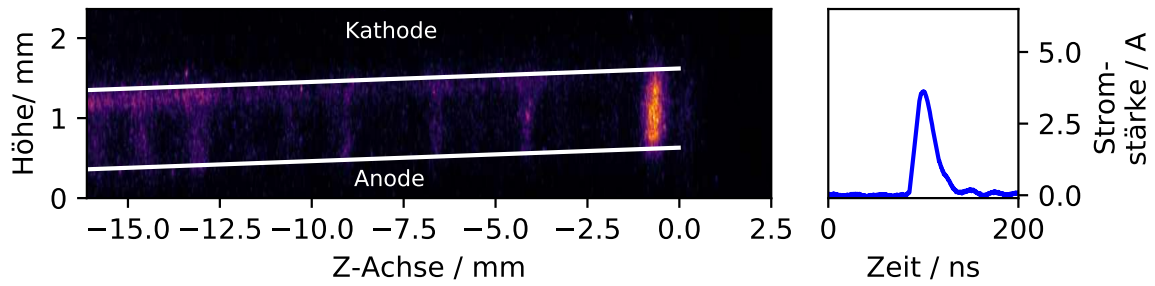
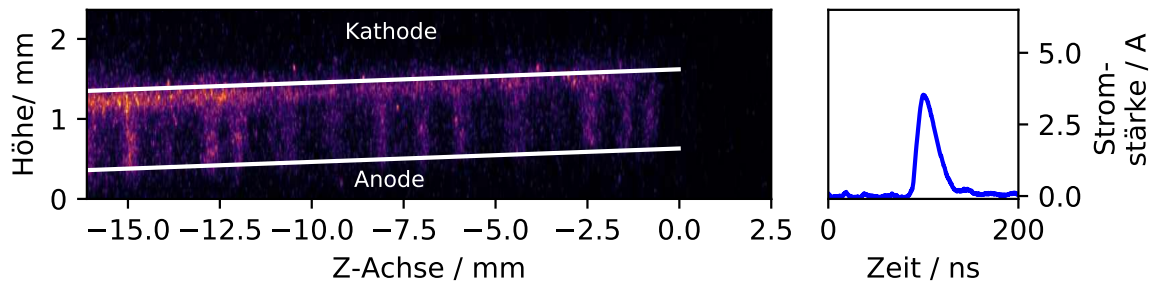


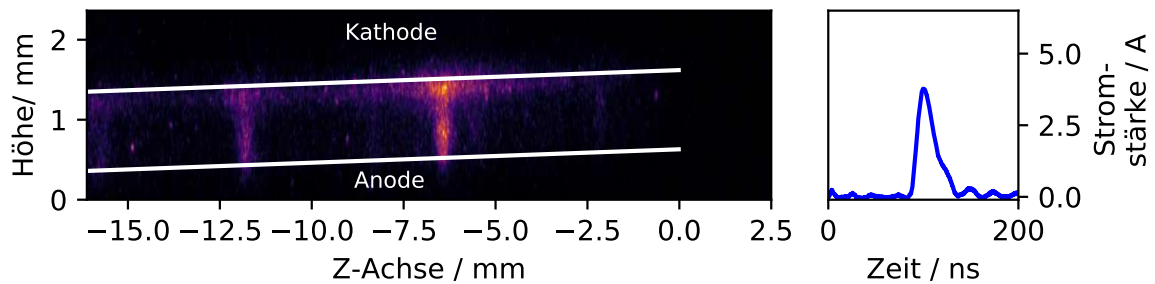
Abbildung 4.6: Histogramm der gemessenen Strommaxima (oben), der Halbwertsbreiten (FWHM) der Strompulse (Mitte) und der Zündzeiten (unten) in Abhängigkeit von der Plasmaspannung. Der Gasfluss besteht aus 1000 sccm He und 5 %_o O₂.



(a) Messung bei -1800 V Plasmaspannung. Die FWHM des Strompulses beträgt 21 ns.



(b) Messung bei -1800 V Plasmaspannung. Die FWHM des Strompulses beträgt 23 ns.



(c) Messung bei -1800 V Plasmaspannung. Die FWHM des Strompulses beträgt 20 ns.

Abbildung 4.7: Einzelne Kameraaufnahmen mit synchronisierten Strommessungen. Die weißen Linien kennzeichnen die Elektrodengrenzflächen. Der Gasfluss besteht aus 1000 sccm He und 5 % O_2 . Die Belichtungszeit beträgt 50 ns.

Da sich der Strom im Vergleich zu 4.7b nicht ändert, scheint es sich bei 4.7a nicht um eine vollständig ausgebildete kontrahierte Entladung zu handeln. Wenn nur wenige stärker ausgeprägte Filamente wie in 4.7c vorhanden sind, ändert das den Stromverlauf ebenfalls nicht merklich.

Für die Produktion von atomarem Sauerstoff stellt sich auch die Frage, welche Beimischung von O_2 die höchstmögliche Produktion ermöglicht. Dabei ist eine große Abhängigkeit von der Beimischung zu erwarten, weil sich das Auftreten der Entladungs-

modi je nach Beimischung anders verhält. Es muss die Frage beantwortet werden, ob die kontrahierte Entladung die atomare Sauerstoffproduktion fördert oder nicht.

4.1.1 Optische Emissionsspektroskopie

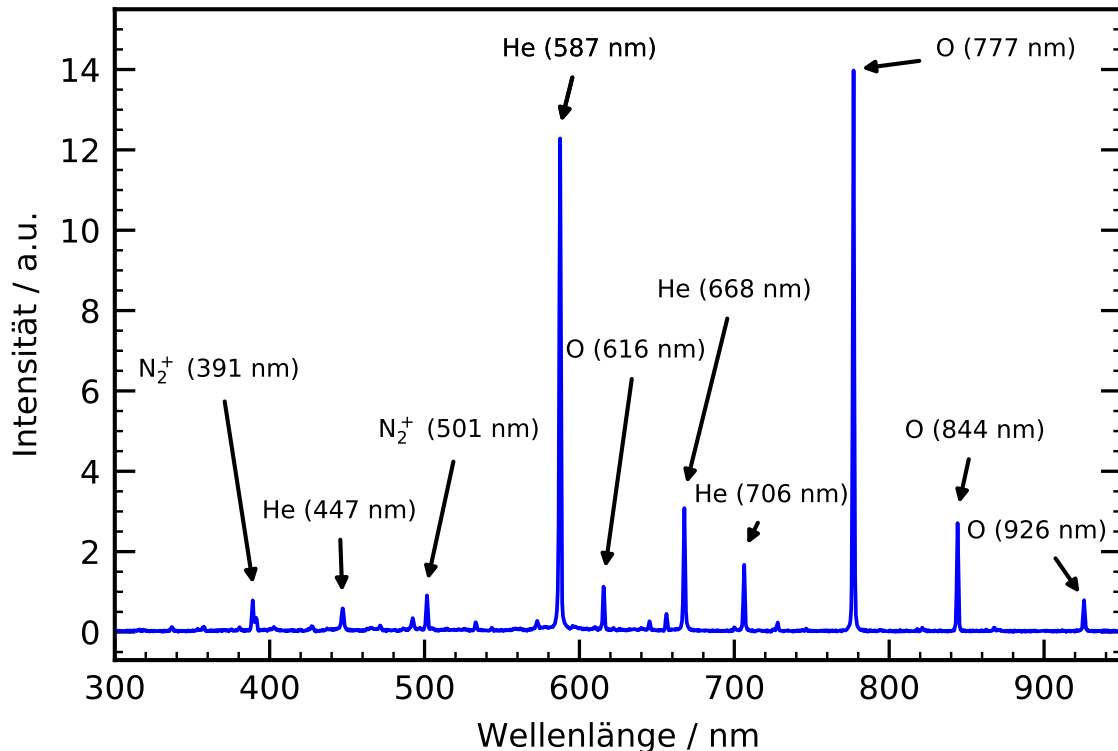


Abbildung 4.8: Gemessenes Übersichtsspektrum des ns gepulsten Jets mit einer 1000 sccm He und 1 ‰ O_2 Gasmischung bei einer Spannung von -1800 V an der Position 0 mm. Charakteristische Emissionslinien wurden identifiziert und gekennzeichnet. Die Integrationszeit beträgt 200 ms und es wurde über 100 Messungen gemittelt.

Mithilfe der optischen Emissionsspektroskopie können angeregte Spezies und Verunreinigungen identifiziert werden. Das Emissionsspektrum resultiert durch die Elektronenstoßanregung aus der Elektronenenergieverteilungsfunktion, weshalb ein relativer Vergleich zwischen den Anregungsformen beider μ -APPJ möglich ist.

In Abbildung 4.8 ist ein Übersichtsspektrum an der Spitze des ns gepulsten Jets dargestellt. Die Gasmischung ergibt sich aus 1000 sccm He mit 1 ‰ O_2 und die Spannung beträgt -1800 V. Die Emission wurde mit einem Breitbandspektrometer (HR 4000,

200 nm - 1100 nm, 3648 Pixel) aufgenommen. Die Integrationszeit beträgt 200 ms und es wurde über 100 Messungen gemittelt. Da es sich um das gleiche Spektrometer wie bei Golda et. al. [13] handelt, kann durch die gleiche Quanteneffizienz der Spektrometer, ein relativer Vergleich zwischen den Spektren beider μ -APPJ herangezogen werden. Es ergeben sich jedoch minimale Unterschiede durch die unterschiedliche Transmission der verwendeten Glasfasern. Da an der Position 0 mm gemessen wurde, ist das Spektrum eine Überlagerung aus der Emission der verschiedenen Entladungsmodi. Dabei wurde eine hohe Reproduzierbarkeit festgestellt, die auf eine stabile Häufigkeitsverteilung der Entladungsmodi hinweist.

Am dominantesten sind die Emissionslinien von He bei 587 nm und O bei 777 nm zu sehen. Die He Linien bei 447 nm, 668 nm und 706 nm, sowie die O Emissionslinien bei 844 nm, 616 nm und 926 nm sind weniger stark ausgeprägt. Zusätzlich ist die Emission von molekularen Stickstoffionen N_2^+ bei 391 nm und bei 501 nm auffällig. Die Emission von N_2^+ lässt auf N_2 als Verunreinigung zurückschließen. N_2 dringt wahrscheinlich durch die Verunreinigungen der verwendeten Gasflaschen und durch die Diffusion aus der Umgebungsluft in den Jet ein [63]. Da es sich dabei hauptsächlich gegen den He-Gasfluss fortbewegt, ist an der Jetspitze eine größere Verunreinigung als im Inneren zu erwarten.

Das Spektrum unterscheidet sich deutlich von dem Übersichtsspektrum des COST-Jets. Im Gegensatz zum COST-Jet sind Emissionslinien von N_2^+ -Ionen bei dem ns gepulsten Jet deutlich zu sehen. Da die Ionisierungsenergie von N_2 ($15,581 \pm 0,008$) eV [23] beträgt, kann N_2 hauptsächlich von hochenergetischen Elektronen ionisiert werden. Das lässt auf eine dementsprechend hochenergetische Elektronenenergieverteilung schließen.

Die He-Emissionslinie bei 587 nm, ist bei dem ns gepulsten Jet deutlich intensiver als beim COST-Jet. In Tabelle 4.1 wurden die dominantesten Übergänge für die 587 nm- und die 706 nm Emissionslinie miteinander verglichen. Die beteiligten Niveaus unterscheiden sich energetisch kaum. Von daher kann es nicht durch höher energetische Elektronen erklärt werden. Dadurch, dass sich die Niveaus nur durch ihren Gesamtspin voneinander unterscheiden, liegen keine Anregungsquerschnitte für die einzelnen Unterniveaus in der Literatur vor. N_2^+ besitzt einen Übergang bei 586,47 nm. Durch die vergleichsweise schlechte Auflösung des Spektrometers könnten sich die He-Linie und die N_2^+ -Bande überlagern und zu einer Erhöhung der Intensität bei 587 nm beitragen.

Wellenlänge / nm	unteres Niveau / eV	oberes Niveau / eV	A_{ik} / s ⁻¹
587,5621	20,96408703	23,07365115	$1,7673 \cdot 10^7$
587,5621	20,96408703	23,07365084	$7,0708 \cdot 10^7$
587,5621	20,96409651	23,07365663	$2,9462 \cdot 10^7$
587,5621	20,96409651	23,07365115	$5,3019 \cdot 10^7$
706,5190	20,96408703	22,71846655	$1,5474 \cdot 10^7$
706,5190	20,96409651	22,71846655	$9,2844 \cdot 10^6$

Tabelle 4.1: Beteiligte Niveaus und Raten der spontanen Emission A_{ik} der 587 nm Emissionslinie [66] und der 706 nm Emissionslinie [67] von Helium.

Die Elektronenenergieverteilung ist ausschlaggebend für die Dissoziationsrate von molekularem Sauerstoff. Die Dissoziationsenergie von molekularem Sauerstoff ist mit etwa 5,11 eV relativ hoch [68]. Daher ist eine hochenergetische Elektronenenergieverteilung für die Bildung von atomarem Sauerstoff förderlich. Somit ist mit den gegebenen Betriebsparametern ein hoher Dissoziationsgrad zu erwarten.

4.2 Vorbereitende Messungen für TALIF

In dem folgenden Unterkapitel werden die notwendigen Messungen für die Kalibrierung von TALIF aufgezeigt und auf Schwierigkeiten und Probleme eingegangen. Insbesondere wird die Auswertungsmethode für die Kalibrierung abgehandelt.

Für die TALIF Messungen wurde zunächst der COST-Jet in der Kammer auf dem x-y-z Manipulator fixiert. Dabei ist es schwierig, die Position zu finden in der das Fluoreszenz-Signal richtig auf die Spaltblende des Photomultipliers abgebildet wird. Zu Beginn des Experiments ist beispielsweise auch der Wellenlängenversatz des Lasers unbekannt. Das führt dazu, dass man an jeder möglichen Position einen Wellenlängenscan des Lasers durchführen müsste, um die richtige Position des Jets in der Kammer für die Abbildung zu finden. Das erhöht die Zeit für die Positionssuche so drastisch, dass das Experiment undurchführbar wird. Als Lösung diente ein reflektierendes Material, dass an der Oberseite der Elektroden befestigt wird, sodass es horizontal in der Kammer ausgerichtet ist. Der Jet wurde so positioniert, dass der Laserreflex auf dem reflektierenden Material in die Lochblende des Photomultipliers reflektiert wird. Der Laserreflex ist dabei hell genug, sodass er mit bloßem Auge auf dem Photomultiplier erkennbar ist. Die Justage in die Spaltblende kann mit der Verstellung der Linse vor dem Photomultiplier erfolgen. Durch

diese Methode wird angenommen, dass die Fluoreszenzstrahlung und der Laserreflex in dem gleichen Winkel detektiert werden sollen. Da der Laserstrahl mit einem Winkel von 45° zur Horizontalen in die Kammer einfällt und um 90° durch das reflektierende Material abgelenkt wird, ist diese Annahme auch gerechtfertigt.

TALIF Messungen innerhalb des Entladungskanals sind schwieriger als im Effluenten, weil beispielsweise die Vignettierung des Lasers durch die Elektrodenkanten und die Einflüsse der Quarzfenster berücksichtigt werden müssen. Da die atomare Sauerstoffdichte im Effluenten für das Projekt wichtiger ist, weil die Oberflächenmodifikation im Vordergrund steht, werden die folgenden Messungen ausschließlich im Effluenten der Jets durchgeführt.

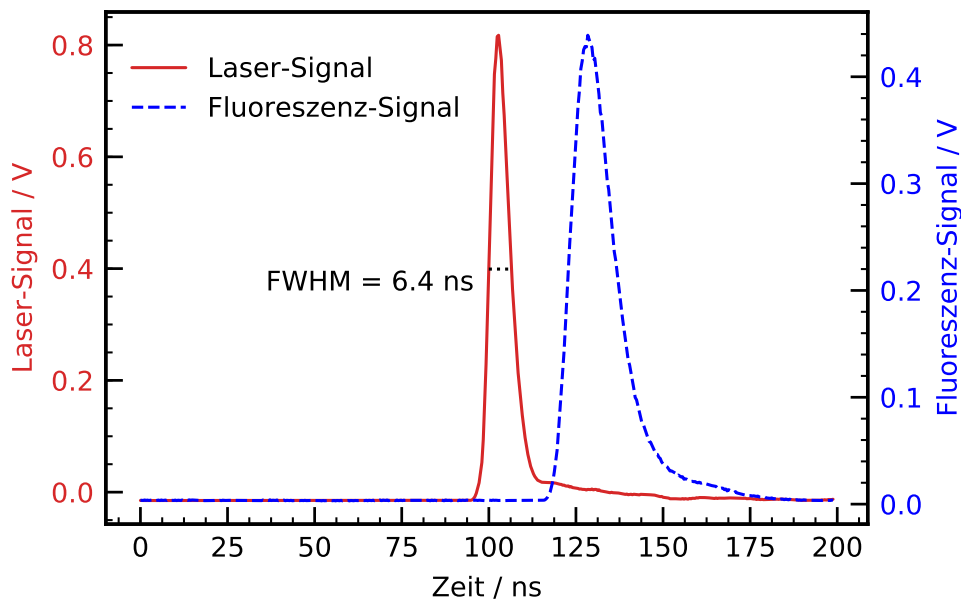


Abbildung 4.9: Vergleich zwischen dem gemessenen Laser-Signal der Photodiode und dem von dem Photomultiplier gemessenen Fluoreszenz-Signal beim COST-Jet an Position 1 mm. Der Gasfluss ist 1000 sccm He und 5 % O_2 bei einer Leistung von 1 W.

Das Fluoreszenz-Signal wird von dem PMT gemessen und das Laser-Signal wird mit der Photodiode gemessen. Der PMT hat während allen Messungen eine Verstärkerspannung von 2 kV, weil so ein großes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wurde. In Abbildung 4.9 sind die beiden Signale zum Vergleich dargestellt. Die Gasmischung ergibt sich aus 1000 sccm He mit 5 % O_2 . Das größte Fluoreszenz-Signal wurde etwa bei der Positi-

on 1 mm gemessen. Das entspricht der Erwartung, weil der exponentielle Abfall von Abbildung 2.10 an der Jetspitze beginnt. Die Phasenbeziehung zwischen den beiden Signalen ist unbekannt, weil die Verzögerung, die durch die Geräte hervorgerufen werden, bereits einige ns betragen können. Außerdem ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Signale durch unterschiedliche Kabellängen (65 % bis 80 % der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [57]) zu berücksichtigen. Die gemessene Halbwertsbreite (FWHM) des Lasers beträgt hier 6,4 ns. Die Pulsdauer des Lasers entspricht der Zeitauflösung für alle TALIF-Messungen. Das Signal könnte dabei von der Photodiode und dem Oszilloskop aufgrund deren Bandbreiten künstlich verbreitert sein. Da zum Beispiel für die Photodiode keine technischen Daten vorliegen, ist es ohne eine zeitliche Kalibrierung unmöglich, eine effektive Lebensdauer durch die Stoßabregung zu berechnen. Das Fluoreszenz-Signal ist etwas breiter als das Laser-Signal. Das ist auch zu erwarten, weil sich das gemessene Fluoreszenz-Signal aus der Faltung des realen Fluoreszenz-Signals und dem Laser-Signal ergibt. Der exponentielle Abfall des Fluoreszenz-Signals, der durch Gleichung 2.6 beschrieben wird, ist erkennbar.

Die Absorptionslinie der anregenden Spezies ist durch Mechanismen wie zum Beispiel Druckverbreiterungsmechanismen verbreitert. Vor jeder TALIF Messungen muss daher geprüft werden, ob sich die Anregungswellenlänge im Maximum der Resonanz des Übergangs befindet, um ein möglichst großes Signal zu erhalten. Das relative TALIF-Signal erhält man aus Division des zeitlichen Integrals des PMT-Signals durch das quadrierte zeitliche Integral des Photodioden-Signals.

Die Laserwellenlänge wird für die Lokalisierung der Resonanzwellenlänge in 1 pm-Schritten verfahren und das Fluoreszenz-Signal gemessen. Das relative TALIF-Signal erhält man durch Normierung auf das Quadrat der Laserpulsenergie. Der Wellenlängenscan ist in Abbildung 4.10 für atomaren Sauerstoff dargestellt. Die Resonanzwellenlänge entsprach nicht genau dem theoretischen Wert für das $J = 2$ Niveau [46]. Es wird angenommen, dass der Wellenlängenversatz ausschließlich durch eine fehlerbehaftete Wellenlängenkalibrierung des Farbstofflasers hervorgerufen wird. Durch eine nachträgliche Verschiebung der Messwerte auf die theoretische Resonanzwellenlänge, berechnet sich die Wellenlängenverschiebung des Farbstofflasers zu 233,8 pm.

Es ist vorteilhaft, das $J = 2$ Niveau anzuregen, um ein möglichst großes Signal zu erhalten. Um von dem $J = 2$ Niveau auf die gesamte Grundzustandsdichte zu schließen, wird eine Boltzmannverteilung für die Niveaus angenommen. Das Verhältnis der Besetzungsdichte

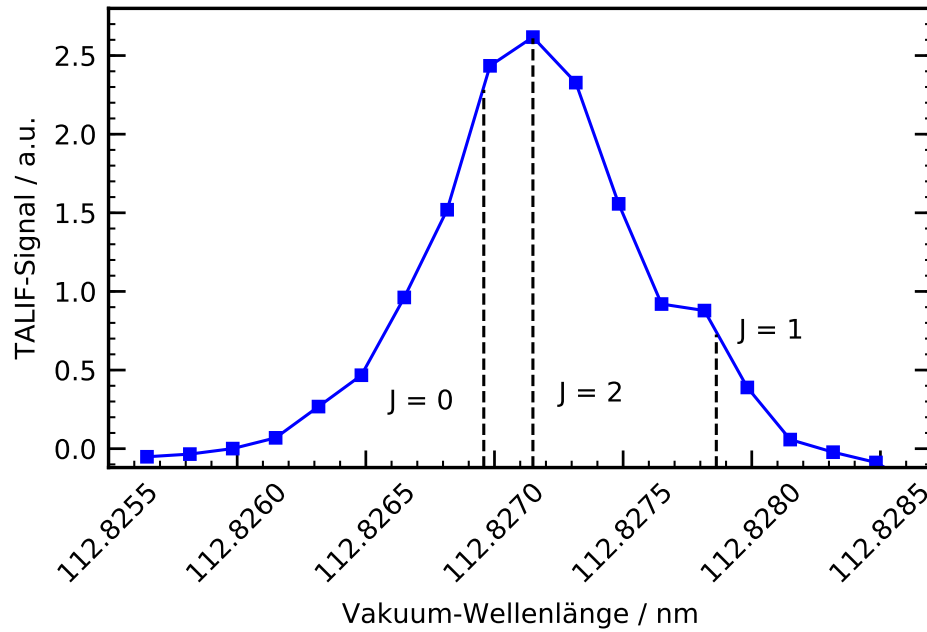


Abbildung 4.10: Wellenlängenscan des $2p^4 \ ^3P \rightarrow 3p^3P$ Übergangs von atomarem Sauerstoff im COST-Jet Effluenten. Die Aufspaltung des Grundzustands ist mit dem jeweiligen Drehimpuls J des Unterniveaus eingezeichnet. Der Gasfluss ist 1000 sccm He mit 5 ‰ O_2 bei einer Leistung von 3,0 W.

zwischen dem $J = 2$ Niveau $n_{0,J=2}$ und der gesamten Grundzustandsdichte berechnet sich wie folgt [46]:

$$\frac{n_{0,J=2}}{n_0} = \frac{(2J+1) \cdot \exp\left\{\frac{E_J}{k_B T}\right\}}{\sum_{J=0}^{J=2} (2J+1) \cdot \exp\left\{\frac{E_J}{k_B T}\right\}} \quad (4.7)$$

Drehimpuls J	Energie / eV
2	0
1	0,019 622 4
0	0,028 141 6

Tabelle 4.2: Aufspaltung des Grundzustands von atomarem Sauerstoff mit den dazugehörigen Energien. Von Moore [69].

E_J ist die Energie des jeweiligen Niveaus und ist in Tabelle 4.2 zu finden. Das Verhältnis berechnet sich mit einer Gastemperatur von $T = 300$ K zu 74,17 %. Das $J = 2$ Niveau ist am stärksten besetzt. Das zweitstärkste besetzte Niveau $J = 1$, könnte für die Ausbildung des lokalen Maximums bei etwa 112,8278 nm verantwortlich sein.

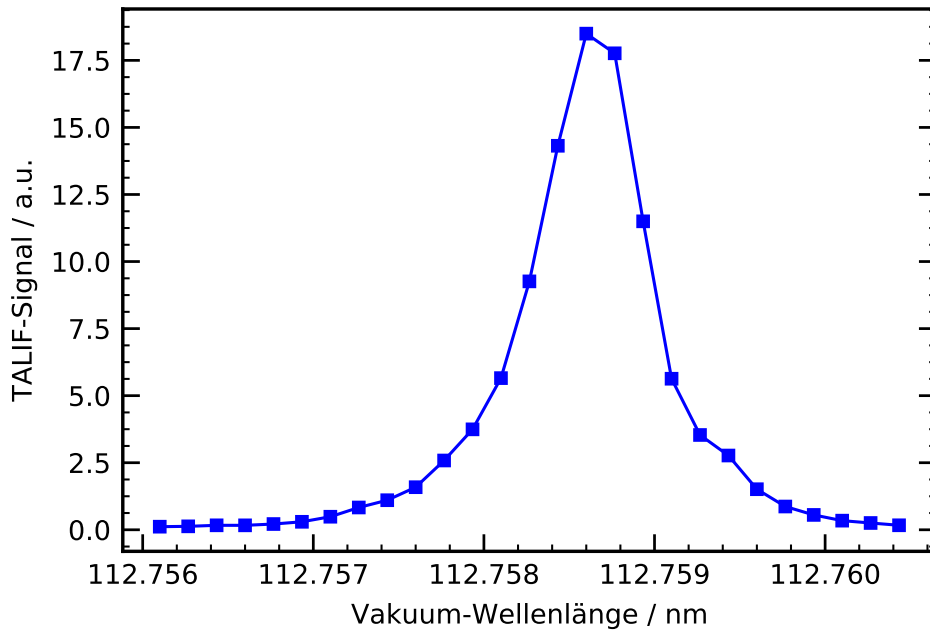


Abbildung 4.11: Wellenlängenscan des $5p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 6p' [3/2]_2$ Xe-Übergangs bei einem Druck von 3 Pa an der Position 1 mm.

Für Xenon ist die Resonanzwellenlänge ebenfalls leicht verschoben und ein Wellenlängenscan ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

Für die Resonanzwellenlänge wurde das Spektrum, um den Wellenlängenversatz des Farbstofflasers zu kompensieren, auf den theoretischen Wert verschoben [70]. Die Linienbreite des Absorptionsprofils von Xe ist deutlich schmaler als die von atomarem Sauerstoff. Das liegt daran, dass der Grundzustand von Xe im Gegensatz zu atomarem Sauerstoff nicht in Unterniveaus aufgespalten ist.

Durch Effekte wie die Photoionisation oder die induzierte Zweiphotonenemission kann die quadratische Abhängigkeit des Fluoreszenz-Signals von der Laserintensität (Gleichung 2.5) abweichen und die getroffenen Annahmen sind nicht gerechtfertigt. Diese Sättigungseffekte werden erst bei hohen Laserintensitäten hervorgerufen. Das wird aus-

genutzt, um die quadratische Abhängigkeit des Fluoreszenz-Signals unter einer Variation der Laserintensität zu testen. Solange es keine Abweichung von der quadratischen Abhängigkeit gibt, gilt die in Kapitel 2.3.2 aufgestellte Lösung der Ratengleichungen. Zur Variation der Laserenergie wird der Winkel des variablen Abschwächers geändert, damit die Strahleigenschaften nicht verändert werden. Dies wird im Folgenden Intensitäts-scan genannt. Durch eine Winkelkalibrierung bedeutet ein Winkel von 90° , dass das Quarzglas-Substrat vertikal angeordnet ist. Die Nutzung eines Winkels als Maß für die Abschwächung erleichtert die Erzeugung von reproduzierbaren Messungen. In Abbildung 4.12 ist das PMT-Signal gegen das Quadrat des Photodiodensignals aufgetragen.

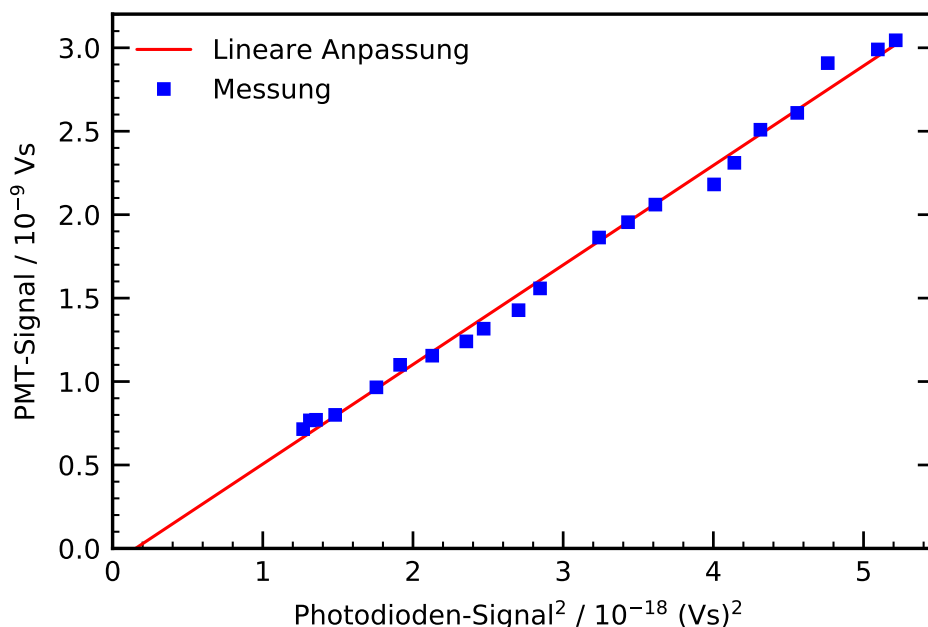


Abbildung 4.12: Fluoreszenz-Signal in Abhängigkeit von der Laserintensität. Der variable Abschwächer wird von 70° bis 80° variiert.

Die Messung zeigt einen linearen Verlauf. Die lineare Anpassung geht fast durch den Ursprung des Koordinatensystems. Wenn externes Streulicht vollständig eliminiert ist, stimmt das Verhalten mit der Erwartung überein. Eine negative Verschiebung des y-Achsenabschnitts ist unphysikalisch und kann nur durch Messfehler erklärt werden. Allerdings ist die Verschiebung klein. Messfehler könnten sich durch eine Änderung der Laserstrahlqualität während der Messung ergeben. Außerdem war ein frontaler Flansch an der Kammer meistens geöffnet, um den einfachen Zugang zu der μ -APPJ-Halterung

aufrechtzuerhalten, wodurch Luftströmungen den Effluenten beeinflussen konnten. Das lineare Verhalten zeigt, dass die Sättigungseffekte vernachlässigt werden können und die Auswertung mit den getroffenen Annahmen richtig ist.

4.2.1 Die Kalibrierung

Bisher kann die atomare Grundzustandsdichte nur relativ angegeben werden. Das ist ausreichend um Abhängigkeiten oder Verläufe aufzuzeigen, aber nicht geeignet um die beiden μ AAPJ hinsichtlich ihrer Effizienz zu charakterisieren. Absolute Werte lassen sich nur mit einer Kalibrierung bestimmen.

Für die Ermittlung der absoluten Sauerstoffdichte durch Gleichung 2.14 muss für den Kalibrierfaktor χ das Verhältnis der Zweiphotonenanregungsquerschnitte $\frac{\sigma_{\text{Xe}}^{(2)}}{\sigma_{\text{O}}^{(2)}}$ bekannt sein. Niemi et. al. [46] geben ihn mit dem Verhältnis von 1,9 an. Das Verhältnis gilt für spektral integrierte TALIF-Signale. Das erfordert bei jeder einzelnen Messung einen vollständigen Wellenlängenscan. Das ist problematisch, weil die Messzeit dadurch so hoch ist, dass beispielsweise räumliche Messungen undurchführbar werden.

Als Lösung bietet sich das folgende Vorgehen an. Am Anfang jeder TALIF Messung in dieser Arbeit wird ein Wellenlängenscan für atomaren Sauerstoff durchgeführt. Mit dem Wellenlängenscan lässt sich das Verhältnis von spektral integriertem Signal zum Signal, das bei der Resonanzwellenlänge für das $J = 2$ Niveau gemessen wird, bilden. Dabei wird die Resonanzwellenlänge für das $J = 2$ Niveau gewählt, weil es das maximale TALIF-Signal ergibt. Die Anregungswellenlänge des Lasers wird für alle folgenden Messungen auf die Resonanzwellenlänge des Übergangs eingestellt. Am Ende einer Messreihe können alle TALIF-Signale nachträglich mit dem vorher bestimmten Verhältnis multipliziert werden und man erhält für alle Messung die spektral integrierten Werte. Diese Vorgehensweise reduziert die Messzeit, sodass Messreihen, wie räumliche Positionsvariationen, durchführbar werden.

Das beschriebene Vorgehen beinhaltet die Annahme, dass sich der Wellenlängenscan während der Messzeit nicht ändert. Eine Verschiebung der Emissionswellenlänge des Lasers durch thermische Drift würde beispielsweise dazu führen, dass die Messwerte mit einem falschen Verhältnis multipliziert werden. Dabei wurde empirisch festgestellt, dass sich die Emissionswellenlänge des Lasers auf einer Zeitskala von mehreren Tagen um maximal ± 1 pm verschiebt. Daher reicht es aus, einen zweiten Wellenlängenscan am Ende jeder Messreihe durchzuführen. Gibt es zwischen den beiden Wellenlängenscans keine Unterschiede, so wird davon ausgegangen, dass sich das Absorptionsprofil bzw. die

Laserwellenlänge während der Messung nicht geändert hat.

Für die Messung mit Xe wird die Vakuumkammer abgedichtet und abgepumpt. Anschließend wird Xe in einem Druckbereich von 1 Pa bis 10 Pa in die Kammer gefüllt. In diesem Druckbereich ist die Teilchendichte von Xe in der gleichen Größenordnung von atomarem Sauerstoff im Jet-Betrieb. Dadurch ist das relative TALIF Xe-Signal ebenfalls in der gleichen Größenordnung wie das des Sauerstoffs und es können die gleichen Betriebsparameter, wie beispielsweise die Verstärkerspannung des PMT, benutzt werden. Für die Kalibrierung werden die normierten Flächen der Wellenlängenscans dividiert. Da dieser Vorgang für jede Messreihe wiederholt wird, ergeben sich unterschiedliche Kalibrierfaktoren für jede Messreihe. Die Verhältnisse der normierten Flächen liegen in dieser Arbeit immer in der Nähe von 2,0. Das Verhältnis wird mit dem Zweiphotonenanregungsquerschnitt zu einem effektiven Verhältnis für die Berechnung des Kalibrierfaktors multipliziert.

Für die Berechnung des Kalibrierfaktors ist das Verhältnis aus den einzelnen Quanteneffizienzen des PMT bei den verschiedenen Fluoreszenzwellenlängen zu beachten. Laut dem Hersteller liegen die Effizienzen bei $\eta_{\text{Xe}} = 13,1\%$ und bei $\eta_{\text{O}} = 12,5\%$. Damit ergibt sich das Verhältnis zu $\frac{\eta_{\text{Xe}}}{\eta_{\text{O}}} = 1,05$. Außerdem ist die unterschiedliche Transmission der verwendeten Filter zu beachten. Mit einer Transmission von $T_{\text{Xe}} = 75,5\%$ und $T_{\text{O}} = 84,5\%$ ergibt sich das Verhältnis zu $\frac{T_{\text{Xe}}}{T_{\text{O}}} = 0,8935$.

Für Gleichung 2.14 ist das Verhältnis der optischen Verzweigungsverhältnisse nötig. Dazu müssen die physikalischen Größen in Tabelle 4.3 bekannt sein:

Angeregter Zustand	Natürliche Lebensdauer / ns
O($3p^3P$)	$34,7 \pm 1,7$
Xe($6p'[3/2]_2$)	$40,8 \pm 2,0$
Stoßpartner	Stoßabregungskoeffizient für O($3p^3P$) / $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
O ₂	$9,4 \pm 0,5$
He	$0,017 \pm 0,002$
Stoßpartner	Stoßabregungskoeffizient für Xe($6p'[3/2]_2$) / $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Xe	$3,6 \pm 0,4$

Tabelle 4.3: Natürliche Lebensdauern und Stoßabregungskoeffizienten bei Raumtemperatur für O($3p^3P$)- und Xe($6p'[3/2]_2$)-Zustände. Von Niemi et. al. [46].

Für den atomaren Sauerstoffübergang $3p^3P \rightarrow 3s^3S$ ist das rein optische Verzweigungsverhältnis (A_{ik}/A_i) unter Vernachlässigung der Stoßabregung gleich 1 [46], wohingegen für den Xe-Übergang $6p'[3/2]_2 \rightarrow 6s'[3/2]_1$ der Wert 0,733 verwendet wird [71].

Für die Absolutkalibrierung ergibt sich ein Fehler durch die Ungenauigkeit der physikalischen Größen und die Ungenauigkeit des Verhältnisses der Zweiphotonenanregungsquerschnitte von 20 % [46]. Zusätzlich muss erwähnt werden, dass die Stoßratenkoeffizienten k_q^i und die Dichten der beteiligten Stoßpartner von der Gastemperatur T_g abhängen [46]:

$$k_q^i = \sigma_q^i \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi \mu}} \quad (4.8)$$

σ_q^i ist der Stoßquerschnitt und μ ist die reduzierte Masse [46]. σ_q^i hat eine schwache Temperaturabhängigkeit [72].

Bei dem ns gepulsten Jet, der im Schnitt etwa 50 ns lange Entladungen produziert, ist es schwierig eine Gastemperatur zu finden, die die Prozesse gut beschreibt.

In Kapitel 4.5 wird die Messung der Gastemperatur aufgezeigt und näher diskutiert. Die mittlere Gastemperatur konnte dabei auf etwa 304 K bestimmt werden, was gut zu der angenommen Gastemperatur von 300 K passt. Inwiefern aber eine mittlere Gastemperatur für die Beschreibung von Stoßreaktionen auf einer ns-Zeitskala geeignet ist, bleibt fraglich.

4.2.1.1 Das relative Xenon-Signal

Der Kalibrierfaktor χ aus Gleichung 2.14 erfordert für das relative Xe-Signals $\frac{S_{Xe}}{n_{0,Xe}}$ die TALIF Messung an Xe. Dazu wird ebenfalls vor und nach jeder Messung ein Wellenlängenscan durchgeführt. Um den statistischen Fehler zu reduzieren, wurde die Messung mit unterschiedlichen Xe-Partialdrücken durchgeführt. Für jeden Partialdruck wird ein Intensitätsscan durchgeführt. Aus der Steigung der Regressionsgerade an die Messpunkte erhält man das relative TALIF-Signal S_{Xe} . Die verschiedenen S_{Xe} aus der Druckvariation werden gegen die Xe-Teilchendichte aufgetragen, die sich über das ideale Gasgesetz berechnen lässt. Für diese Darstellung berechnet man erneut eine Regressionsgerade und deren Steigung ist das relative Xe-Signal $\frac{S_{Xe}}{n_{0,Xe}}$.

Die Kalibrierung ändert sich durch Reflexion und Streuung an Kabeln und veränderter Geometrie des Messaufbaus. Daher wird für den COST-Jet und für den ns gepulsten Jet in dieser Arbeit eine einzelne Kalibriermessung für den Effluenten vorgenommen. Die Kalibrierung für den COST-Jet ist in Abbildung 4.13 dargestellt und für den ns gepulsten Jet sieht man die Kalibrierung in 4.14.

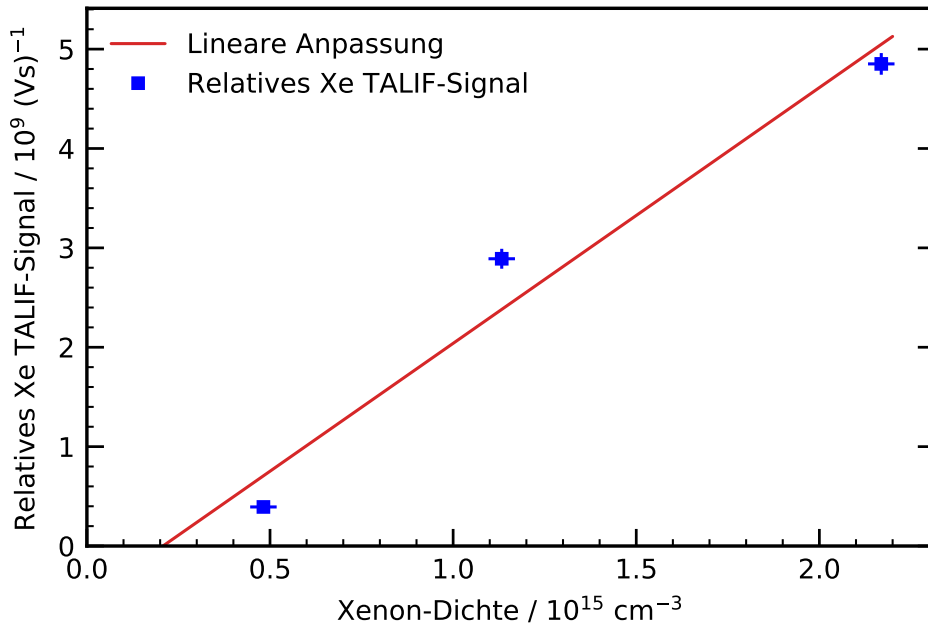


Abbildung 4.13: Auftragung des aus den Intensitätsscans berechneten relativen Xe TALIF-Signals gegen die Xenon-Dichte in der Vakuumkammer für den COST-Jet.

Für den COST-Jet sind drei Messpunkte zu sehen. Die Messfehler ergeben sich aus der Leckrate während des Einstromens und den Fehlern der linearen Anpassungen der Intensitätsscans. Ein Messpunkt wurde nachträglich entfernt, weil sichtbar war, dass dieser die gezeigte Ausgleichsgerade deutlich stört. Bei dem fehlenden Messpunkt wurde als einziger der Xe-Partialdruck erhöht ohne vorher die Kammer neu abzupumpen. Das führte höchstwahrscheinlich zu einem größeren Messfehler als bei den anderen Messungen. Die Regressionsgerade geht nicht durch den Ursprung, was auf die kleine Anzahl der Messpunkte zurückzuführen ist. Für den COST-Jet ergibt sich das relative Xe-Signal zu $\frac{S_{\text{Xe}}}{n_{0,\text{Xe}}} = 2,489 \cdot 10^{-6} (\text{Vs})^{-1} \text{cm}^3$. Wird eine Gastemperatur von $T = 300 \text{ K}$ angenommen ergibt sich über die Boltzmannverteilung eine Besetzung des $J = 2$ Niveaus

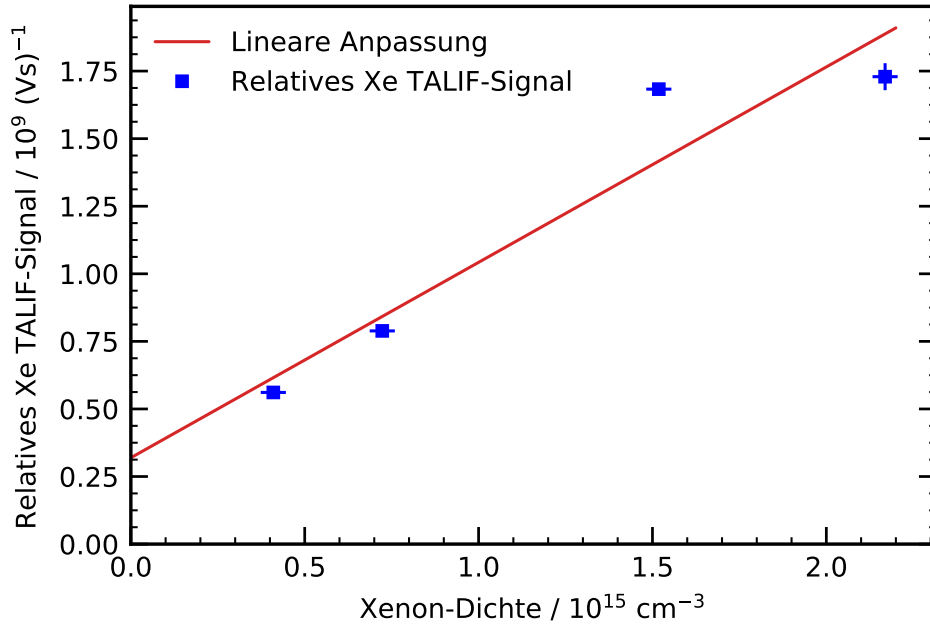


Abbildung 4.14: Auftragung des aus den Intensitätsscans berechneten relativen Xe TALIF-Signals gegen die Xenon-Dichte in der Vakuumkammer für den ns gepulsten Jet.

von 74,17% mit der der Kalibrierfaktor multipliziert werden muss. Der Kalibrierfaktor hängt zusätzlich von dem Verhältnis der normierten Flächen der Wellenlängenscans ab und ist für jede Messung verschieden. Ein typischer Kalibrierfaktor liegt in der Größenordnung von $1 \cdot 10^7 \text{ (Vs)}^{-1} \text{ cm}^3$.

Bei der Kalibrierung für die Messungen mit dem ns gepulsten Jet wurden alle vier Intensitätsscans mit den gleichen Voraussetzungen produziert und keine deutliche Abweichung ist erkennbar. Die Regressionsgerade geht ebenfalls nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems. Ein positiver Achsenabschnitt kann durch Streulicht hervorgerufen werden. Das Umgebungslicht bleibt während der Messung konstant und stört nicht die Steigung der Regressionsgeraden. Für den ns gepulsten Jet ergibt sich das relative Xe-Signal zu $\frac{S_{\text{Xe}}}{n_{0,\text{Xe}}} = 9,229 \cdot 10^{-7} \text{ (Vs)}^{-1} \text{ cm}^3$. Typische Kalibrierfaktoren liegen hier in der Größenordnung von $2 \cdot 10^7 \text{ (Vs)}^{-1} \text{ cm}^3$.

Der Unterschied der Absolutwerte des relativen Xe TALIF-Signals für beide Jets kann durch den Umbau der Halterung für den ns gepulsten Jet erklärt werden. Bei dem Einbau des ns gepulsten Jets musste die Abbildung in den Photomultiplier neu justiert

werden.

Die Vakuumkammer hatte während der TALIF Messungen an Xenon Lecks und nicht alle konnten eliminiert werden. Der Druck nahm in dem Messbereich etwa mit einer Geschwindigkeit von 25 mPa/s zu. Experimentell wurde ein Xe-Ventil 1 s bis 2 s lang geöffnet und der Druckunterschied wurde als Xe-Partialdruck angenommen. Das führt wegen der Lecks zu einer Verschiebung der Messpunkte zu höheren Teilchendichten. Strömt Umgebungsluft ein, tritt zusätzliche Stoßabregung auf und das optische Verzweigungsverhältnis für Xe ändert sich auf unbekannte Weise. Zusätzlich kann Xenon aus der Kammer entweichen und der Xe-Partialdruck wird reduziert, sodass die Zuordnung einer Dichte zu einer Messung verfälscht wird.

4.3 TALIF-Messungen an dem COST-Jet

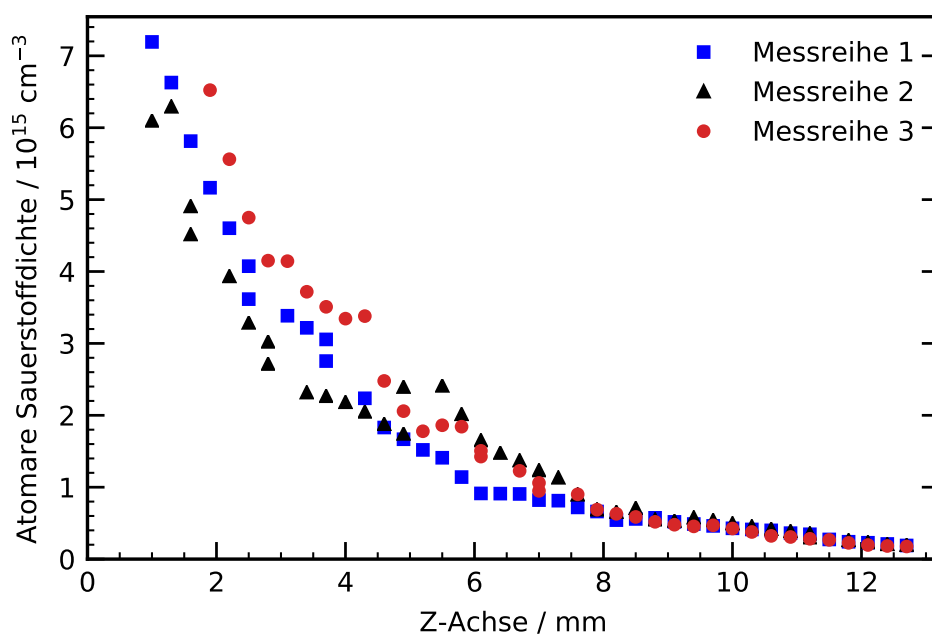


Abbildung 4.15: Gemessene atomare Sauerstoffdichte in Abhängigkeit von der Entfernung zur Jetspitze von dem COST-Jet. Die drei Messreihen sind für 1000 sccm He und 5 % O_2 bei einer Leistung von 3,0 W

Bisher liegen in der Literatur keine TALIF-Messungen zur Bestimmung der absoluten atomaren Sauerstoffdichte an dem COST-Jet vor. Von Knake et. al. [49] gibt es TALIF-

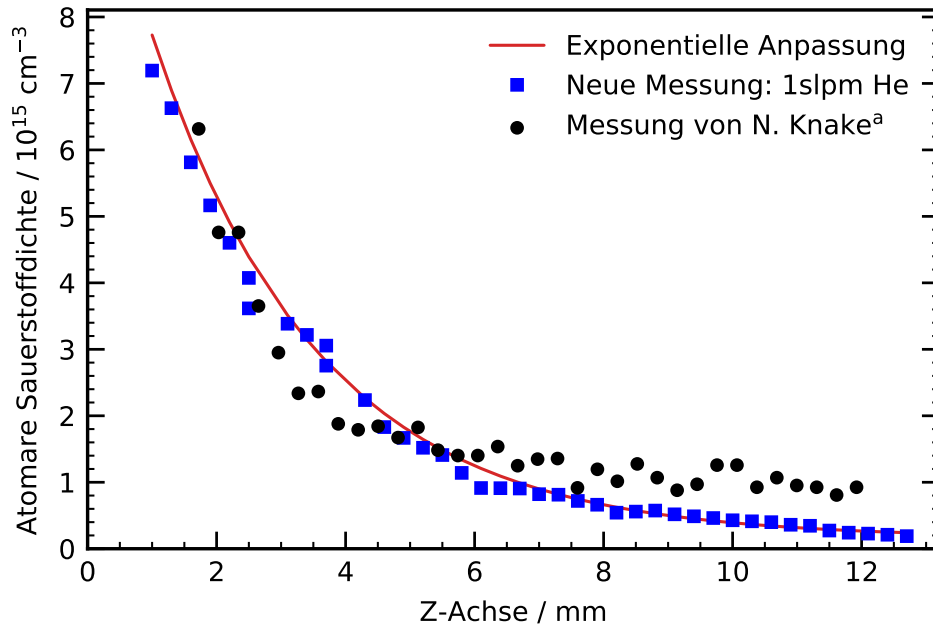


Abbildung 4.16: Gemessene atomare Sauerstoffdichte in Abhängigkeit von der Entfernung zur Jetspitze. Aufgetragen sind eine aktuelle Messung am COST-Jet bei 1000 sccm He und 5 % $_O_2$ bei einer Leistung von 3,0 W und eine exponentielle Anpassung an die Messung. ^a Die Messung von N. Knake an einem vergleichbaren μ -APPJ ist als Referenzmessung gezeigt [73].

Messungen an einem RF-angeregten μ -APPJ, der mit dem COST-Jet vergleichbar ist (Kapitel 2.3.5). Dadurch bietet es sich an, erstmalig TALIF-Messungen am COST-Jet durchzuführen und die Ergebnisse dann mit dem μ -APPJ von Knake et. al zu vergleichen. Da die Ergebnisse sich annähernd decken sollten, können die TALIF-Messungen dieser Arbeit zusätzlich auf unbekannte Fehler geprüft werden.

Für die Oberflächenmodifikation ist die atomare Sauerstoffdichte im Effluenten ausschlaggebend. Daher ist deren räumlicher Verlauf wichtig.

Aus Abbildung 2.11 ist bekannt, dass die maximale Sauerstoffdichte bei einer Beimischung von 5 % $_O_2$ bei dem μ -APPJ von Knake et. al produziert wird. Für die folgenden Messungen am COST-Jet beträgt daher die O_2 -Beimischung immer 5 % $_O_2$.

Es wurden am COST-Jet eindimensionale räumliche TALIF-Messungen entlang der Z-Achse (Z-Scans) durchgeführt. In Abbildung 4.15 sind drei Messreihen bei einem Gesamtfluss von 1005 sccm zu sehen. Direkt hinter der Jetspitze wird eine atomare Sauerstoffdichte von maximal $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Der exponentielle Abfall entspricht

den Erwartungen. Die drei Messreihen sind an einem Messtag, aber nicht direkt hintereinander, erfolgt, wodurch sie gut die Reproduzierbarkeit der Messungen angeben.

In Abbildung 4.16 ist ein exponentieller Abfall an Messreihe 1 aus Abbildung 4.15 angepasst. Die Funktion hat die Form:

$$n_{0,O} = y_0 + A \cdot \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \quad (4.9)$$

Die charakteristische Abfallslänge L beträgt 2,58 mm. Zusätzlich ist eine Messung von N. Knake aufgetragen. Sie wurde dabei aus seinen Messungen extrahiert und an das Koordinatensystem angepasst. Sie zeigt die atomare Sauerstoffdichte im μ -APPJ bei 1500 sccm He. Die Abfallslänge wurde von N. Knake zu $L = (3,39 \pm 0,24)$ mm bestimmt [6].

Der Unterschied in den Abfallslängen kann durch den erhöhten Gasfluss erklärt werden. Bei einem volumetrischen Gasfluss der 1,5 mal höher ist, ergibt sich auch die 1,5-fache Gasgeschwindigkeit und die Abfallslänge wird bei gleicher Abfallszeit länger. Dadurch ist die atomare Sauerstoffdichte auch bei größeren Entfernungen zur Jetspitze messbar. Zur Vereinfachung der Vergleichbarkeit wurde für Abbildung 4.16 der exponentielle Abfall in der räumlichen Achse um den Faktor 1,5 gestaucht. Das zeigt, dass die Messung in dieser Arbeit mit früheren Ergebnissen vergleichbar ist. Für die Messung in dieser Arbeit wurde der TALIF-Aufbau von N. Knake wiederaufgebaut. Das bedeutet, dass die Ergebnisse dieser Arbeit vertrauenswürdig sind und keine Fehler unbekannter Herkunft aufgetreten sind.

4.4 TALIF-Messungen an dem ns gepulsten Jet

4.4.1 Synchronisierung

Die TALIF-Messungen am COST-Jet sind in dieser Arbeit zeitlich gemittelt, weil die Entladung aufgrund des Dauerbetriebs eine stationäre Produktion an Sauerstoff liefert.

Die

chronisierung, weil das Ergebnis stark von dem Zeitpunkt der Laseranregung nach dem

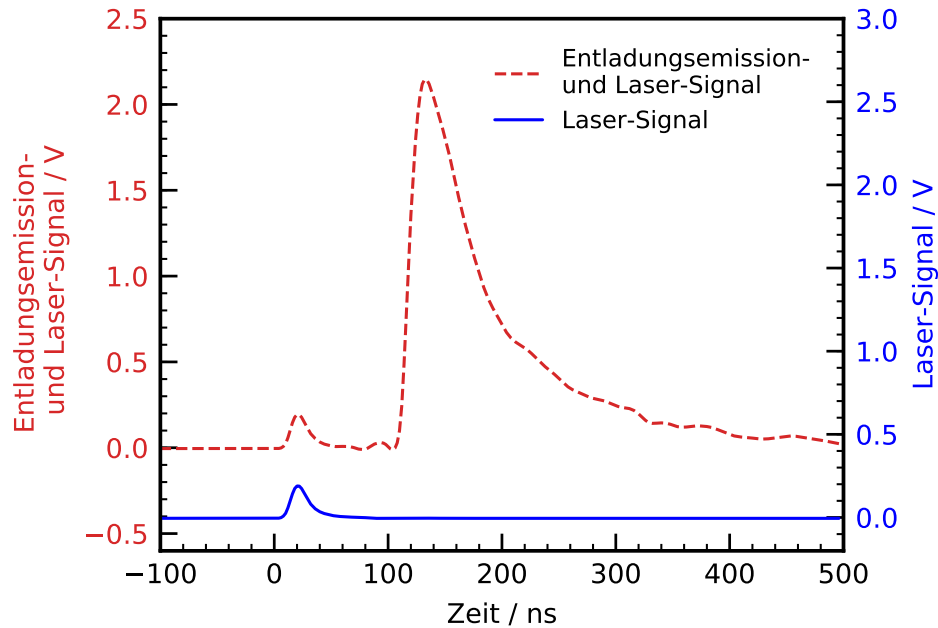


Abbildung 4.17: Photomultiplermessungen von der Kombination aus Entladung und Laserreflex und von dem Laserreflex ohne Entladung. Die eingestellte Gesamtverzögerung beträgt hier 260,67 μ s.

Strompuls abhängt. Dadurch, dass typische Strompulsbreiten 30 ns bis 40 ns lang sind und die Sauerstoffdissoziation hauptsächlich durch Elektronenstoß stattfindet, sollte die atomare Sauerstoffproduktion ebenfalls auf diese Zeit begrenzt sein. Folglich ist nach dem Entladungspuls ein exponentieller Abfall der atomaren Sauerstoffdichte zu erwarten.

Die Synchronisierung erfolgt dabei mit dem Delay Generator. Der Funktionsgenerator (RIGOL DG1022), der den Behlke Schalter triggert, hat einen zusätzlichen TTL-Ausgang, der mit dem Trigger Signal synchronisiert ist. Über diesen Ausgang wird der Delay Generator extern getriggert, damit er synchron zum Behlke Schalter getriggert wird. Ein Problem ist, dass die Verzögerung zwischen der Schaltung der Blitzlampen des Nd:YAG Lasers und der Güteschaltung des Lasers etwa 230 μ s lang sein muss. Das führt dazu, dass die Laseranregung nur nach dem Strompuls erfolgen kann. Daher wird die Verzögerung so gewählt, dass der jeweils nächste Entladungspuls mit dem Laser synchronisiert wird. Die Verzögerung des Lasers sollte dabei so gewählt werden, dass die Laseranregung wenige ns vor dem Entladungspuls stattfindet. Das hat den Vorteil, dass eine Erhöhung der Verzögerung eine Anregung während des Pulses zulässt. Die Ermittlung der notwendigen

Verzögerung kann wie folgt bestimmt werden:

Für die Synchronisierung wurde der Filter vor dem Photomultiplier entfernt und die Photomultiplierspannung reduziert. Das ist nötig, weil der Photomultiplier sonst überlastet wird. Mit einer Verstärkerspannung von 1,2 kV ist es möglich, die spektral breite Emission der Entladung mit dem Photomultiplier zu erfassen. Die Entladung wurde dabei bei -1800 V gezündet. Der Laser wird dabei auf die Quartzfenster des COST-Jet Kopfes ausgerichtet, sodass er durch den Entladungskanal strahlt. Dabei kann ein Anteil der Laserstrahlung an den Quartzfenstern in den Photomultiplier reflektiert werden. Diese Intensität der Laserreflexion reicht aus, um es mit dem Photomultiplier bei 1,2 kV erfassen zu können. Dadurch ist es möglich, die relative zeitliche Verschiebung der beiden Signale zueinander festzustellen. Die optimale Verzögerung wurde auf $260,67\text{ }\mu\text{s}$ bestimmt. Die dazugehörige Photomultiplier-Messung ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Dabei wurde einmal die Emission der Entladung mit der Laserreflexion an den Glasflächen und einmal ausschließlich die Laseremission an den Glasflächen gemessen. Aus dem Vergleich der beiden Messungen kann das erste Maximum bei etwa 10 ns eindeutig dem Laserreflex zugeordnet werden. Die hier gewählte Verzögerung des Lasers von $260,67\text{ }\mu\text{s}$ wird als zeitlicher Nullpunkt für die nächsten Messungen deklariert.

Der Anstieg der Entladungsemission wird wenige ns Verzögerung zu dem Beginn des elektrischen Strompulses haben, weil die Anregung von der Stoßfrequenz der Elektronen mit den Atomen und die Emission von der natürlichen Lebensdauer der Zustände abhängig sind. Daher wurde ein Abstand zwischen Laserpuls und Entladungs-Signal von etwa 90 ns gewählt um sicher zu gehen, dass der zeitliche Nullpunkt kurz vor dem Stromsignal deklariert ist.

Da der Jet mit einer Repetitionsfrequenz von 1 KHz betrieben wird und der Laser ausschließlich mit einer Frequenz von 10 Hz betrieben werden darf, wird an einem nicht verwendeten Ausgang des Delay Generators eine Verzögerung von nahezu $10^5\text{ }\mu\text{s}$ eingestellt. Obwohl der Ausgang nicht benutzt wird, wird die Verzögerung von dem Delay Generator ausgeführt. Dadurch wird der 10 Hz Betrieb des Lasers gewährleistet.

Ein Problem ist, dass die Synchronisierung nur für den Betrieb der Entladung bei -1800 V gewährleistet ist, da die Zündzeit relativ stabil ist. Bei niedrigeren Spannungen vergrößert sich durchschnittlich die Zündzeit und der deklarierte zeitliche Nullpunkt verschiebt sich. Außerdem schwanken die Zündzeiten bei niedrigen Spannungen mehr als bei höheren Spannungen. Das führt dazu, dass bei einer Messreihe mit fester Verzögerungszeit ungewollt über einen bestimmten Zeitraum zeitlich gemittelte Messwerte aufgenommen werden.

Ein weiteres Problem ist, dass die Entladung auch bei der Fluoreszenzwellenlänge (844 nm) emittiert. Das kann in dem Übersichtsspektrum in Abbildung 4.8 gesehen werden. Die Emission ist während des Entladungspulses so hoch, dass der Photomultiplier überbelichtet wird. Deswegen kann die atomare Sauerstoffdichte während des Entladungspulses innerhalb des Entladungskanals nicht bestimmt werden.

4.4.2 Variation der Beimischung

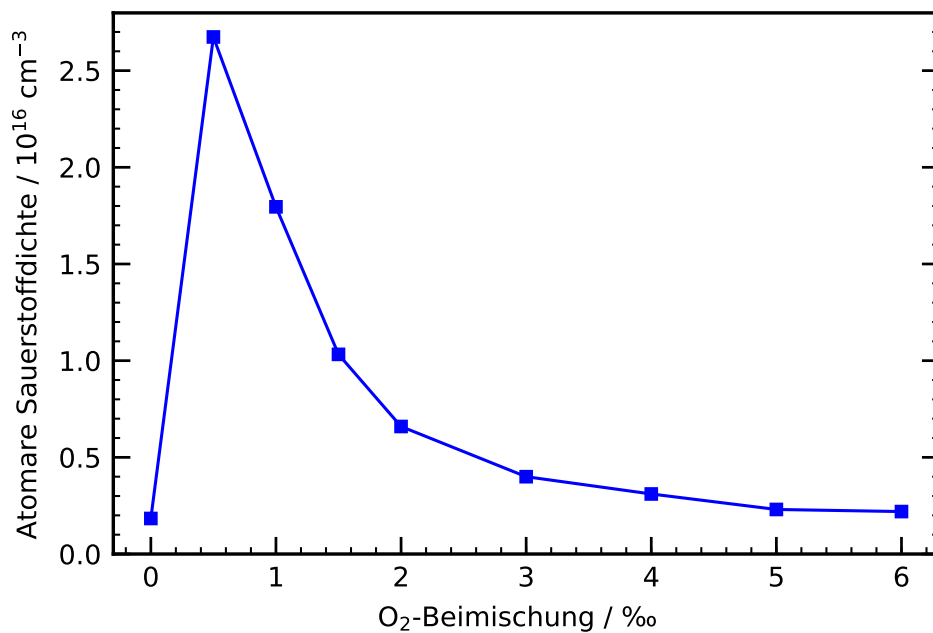


Abbildung 4.18: Atomare Sauerstoffdichte in Abhängigkeit von der Beimischung von molekularem Sauerstoff des ns gepulsten Plasmajets. Gemessen wurde bei 75 μ s und bei 1 mm. Die Plasmaspannung beträgt -1800 V.

Die Elektronenenergieverteilung ist im ns gepulsten Jet deutlich anders als im COST-Jet, wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt werden konnte. Es liegt die Vermutung nahe, dass mehr höher energetische Elektronen beim ns gepulsten Jet vorliegen. Daher ist zu erwarten, dass die optimale Beimischung von O₂ eine andere ist. Um den Vergleich mit dem COST-Jet hinsichtlich der Effizienz durchzuführen, muss deswegen die optimale Beimischung für den ns gepulsten Jet bestimmt werden.

Eine TALIF-Messung bei verschiedenen Beimischungen ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Der Zeitpunkt 75 μ s wurde gewählt, weil zu diesem Zeitpunkt das größte Signal

gemessen wurde. Eine Beimischung von 0 ‰ wurde erzeugt, indem das Ventil hinter dem Massenflussregler geschlossen wurde und 10 min gewartet wurde.

Zwischen 0 ‰- und 0,5 ‰ O_2 steigt das Signal stark an. Die maximale Dichte wird bei 0,5 ‰ O_2 produziert. Das Maximum ist scharf abgegrenzt und mit höheren O_2 -Beimischungen sinkt die atomare Sauerstoffdichte wieder.

Der verwendete Massenflussregler kann einen maximalen Fluss von 100 sccm regeln. Der Hersteller gibt die Grenze des Vertrauensbereichs dabei auf 1 % des Maximalflusses an. Daher kann die 0,5 ‰ O_2 -Messung einen sehr großen Fehler aufweisen.

Die Teilchendichte ist bei 75 μs so hoch, weil, wie in Kapitel 4.4.4 noch gezeigt wird, die erzeugte atomare Sauerstoffdichte hauptsächlich durch die kontrahierte Entladung erzeugt wurde. Für eine reale Beimischung von 0,5 ‰ O_2 wäre eine maximale atomare Sauerstoffdichte von $2,44 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei einer vollständigen Dissoziation möglich (ideale Gasgleichung). Das würde bedeuten, dass im Bereich der Messfehler der molekulare Sauerstoff bei 0,5 ‰ O_2 vollständig dissoziiert ist. Das deutet auf eine höhere Elektronendichte und eine höhere durchschnittliche Elektronenenergie in der kontrahierten Entladung hin. Da in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, dass die Häufigkeit des Auftretens der kontrahierten Entladung mit zunehmender O_2 -Beimischung sinkt, wird das mitverantwortlich für die niedrigere Produktion sein. Dadurch ist die durchschnittliche Leistungsdichte geringer, wenn die Entladung häufiger in dem ganzen Entladungskanal zündet. Das führt zu einer Senkung der Elektronendichte. Außerdem sinkt die Elektronendichte, weil die Verluste an Ladungsträgern durch Diffusion und Drift über den gesamten Kanal höher sind. Zusätzlich wird molekularer Sauerstoff durch dessen Elektronegativität die Elektronendichte weiter herabsenken. Da die Elektronendichte und die Leistungsdichte an der Jetspitze sinkt, sinkt auch die Produktion von atomarem Sauerstoff an der Jetspitze. Da bei dem festgelegten Zeitpunkt hauptsächlich die Produktion von der Spitze gemessen wird, erklärt sich der Abfall der Teilchendichte.

Aufgrund des hohen Messfehlers des Massenflussreglers bei 0,5 ‰ O_2 ist die genaue Teilchendichte unbekannt. Um für den Vergleich zwischen den beiden μ -APPJ eine möglichst hohe atomare Sauerstoffdichte zu erzielen, wird im Folgenden bei 1 ‰ O_2 gearbeitet. Damit ist die Angabe des Massenflussreglers vertrauenswürdiger und die atomare Sauerstoffdichte ist relativ hoch.

4.4.3 Räumliche Variation

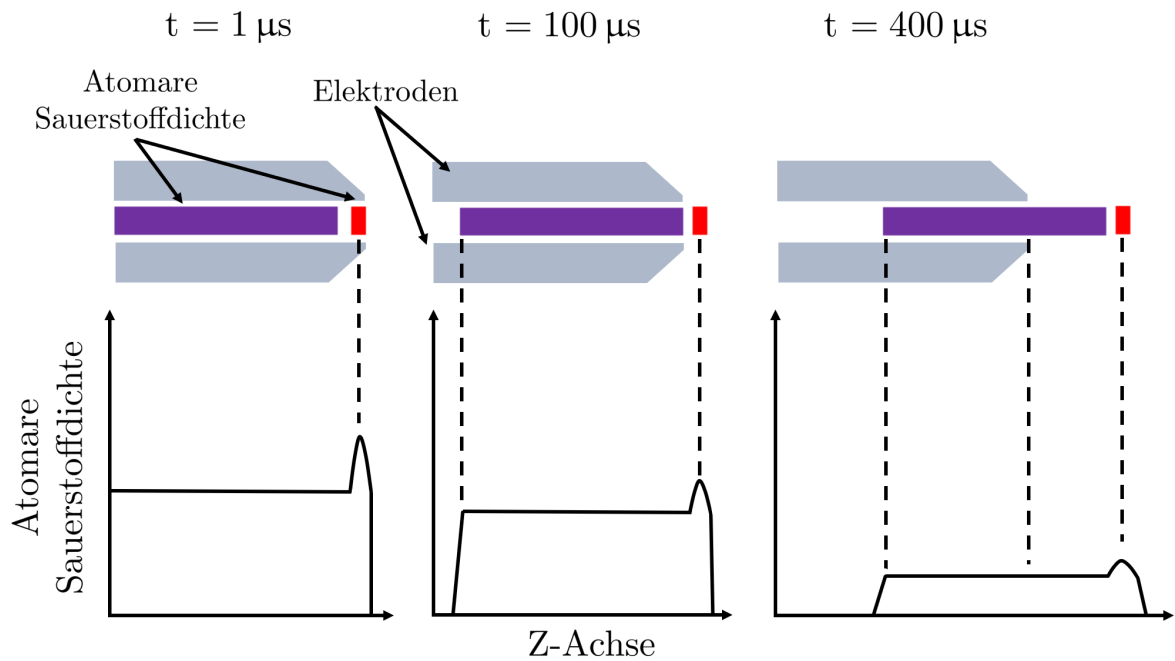


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung der zu erwartenden atomaren Sauerstoffdichte des ns gepulsten Plasmajets an verschiedenen Positionen entlang der Z-Achse und zu verschiedenen Zeitpunkten. Gezeichnet ist die atomare Sauerstoffdichte analog zu den beiden verschiedenen Entladungsmodi, wie sie für die Gaszusammensetzung aus 1000 sccm He mit 1 % O_2 bei -1800 V gemessen wurden (Abbildung 4.5).

Die für die Oberflächenmodifikation wichtige atomare Sauerstoffdichte im Effluenten wurde bereits für den COST-Jet gemessen. Da bei dem ns gepulsten Jet andere Entladungsmodi als bei dem COST-Jet auftreten kann man mit einem deutlich anderen Verlauf der Z-Scans rechnen. Zusätzlich ist es ein sehr dynamisches System, wodurch die Verläufe stark von Ort und Zeitpunkt abhängen. Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 4.19 eine schematische Zeichnung dargestellt, in der die zu erwartenden Z-Scans dargestellt sind.

In der Zeichnung ist der Kopf des ns gepulsten Jets mit den zwei beobachteten Entladungsmodi gezeichnet, wie sie in den Kameraaufnahmen für den 1000 sccm He mit 1 % O_2 Betrieb bei einer Spannung von -1800 V beobachtet wurden (Abbildung 4.5). Die zu erwartende Messung der atomaren Sauerstoffdichte entlang der Z-Achse ist unterhalb der Jetköpfe aufgetragen. Die gezeigten theoretischen Verläufe etablieren sich hier zu den Zeitpunkten, die über den Jetköpfen angegeben sind. Die verschiedenen Entladungsmodi

können einzeln auftreten. Da allerdings jeder Z-Scan über mehrere Pulse gemittelt wird, werden in der Darstellung beide Modi gleichzeitig gezeigt.

Bei $t = 1 \mu\text{s}$ ist die Entladung bereits ausgeschaltet. Nach Gleichung 4.5 beträgt die Gasgeschwindigkeit bei einem Gesamtfluss von 1000 sccm etwa $16,7 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Somit legt das Gas in $100 \mu\text{s}$ einen Weg von 1,7 mm zurück. Das bedeutet, dass sich die atomare Sauerstoffdichte an annähernd derselben Position entlang der Z-Achse befindet, wie während der Erzeugung. Hierbei wird angenommen, dass die homogenere Entladung auch eine homogene Dichte an atomarem Sauerstoff erzeugt hat. Da zu erwarten ist, dass die kontrahierte Entladung durch eine höhere Elektronendichte und Elektronentemperatur mehr atomaren Sauerstoff erzeugt, ist in dem Diagramm an der Stelle ein Maximum eingezeichnet.

Bei $t = 100 \mu\text{s}$ hat sich das Gas soweit fortbewegt, dass sich der atomare Sauerstoff, der durch die kontrahierte Entladung erzeugt wurde, kurz hinter der Jetspitze befindet. Dadurch, dass die Elektronenstoßreaktionen fehlen, findet ausschließlich die Rückreaktion zu O_3 und O_2 statt. Damit nimmt die atomare Sauerstoffdichte exponentiell mit der Zeit ab und ist bei $t = 100 \mu\text{s}$ kleiner als bei $t = 1 \mu\text{s}$.

Zum Zeitpunkt $t = 400 \mu\text{s}$ hat sich das zuvor angeregte Gas deutlich aus dem Entladungskanal herausbewegt. Dabei ist die Dichte wieder durch den zeitlichen exponentiellen Abfall gesunken. Vermutlich sinkt die atomare Sauerstoffdichte des Teils, der von der kontrahierten Entladung erzeugt wurde, schneller, weil die Temperatur auch höher ist.

In Abbildung 4.20 ist ein Z-Scan bei $100 \mu\text{s}$ dargestellt. Bei 0 mm wird die höchste atomare Sauerstoffdichte von etwa $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ gemessen. Der Abfall der Teilchendichte erfolgt innerhalb von 1,5 mm und bleibt konstant niedrig.

Der gemessene Verlauf deckt sich annähernd mit der Erwartung aus Abbildung 4.19. $100 \mu\text{s}$ nach dem Entladungspuls hat sich das entladungsbehandelte Gas etwa 1 mm bis 1,5 mm aus dem Entladungskanal hinaus bewegt. Hinter 1,5 mm kann nur die atomare Sauerstoffdichte gemessen werden, die vom vorherigen Puls erzeugt worden ist. Da die Teilchendichte aus dem vorigen Entladungspuls etwa 1 ms alt ist, sind die zeitlichen Abbauprozesse soweit fortgeschritten, dass die Teilchendichte größtenteils abgebaut wurde.

Da bei $400 \mu\text{s}$ das zuvor angeregte Gas weit aus dem Kanal herausgeströmt sein sollte, bietet sich der Zeitpunkt für eine Messung an. Die Messung ist in Abbildung 4.21 zu sehen. Die maximale atomare Sauerstoffdichte beträgt an der Jetspitze $3,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Damit ist sie etwa eine Größenordnung kleiner als bei $100 \mu\text{s}$. Von 0 mm bis 5 mm ist ein

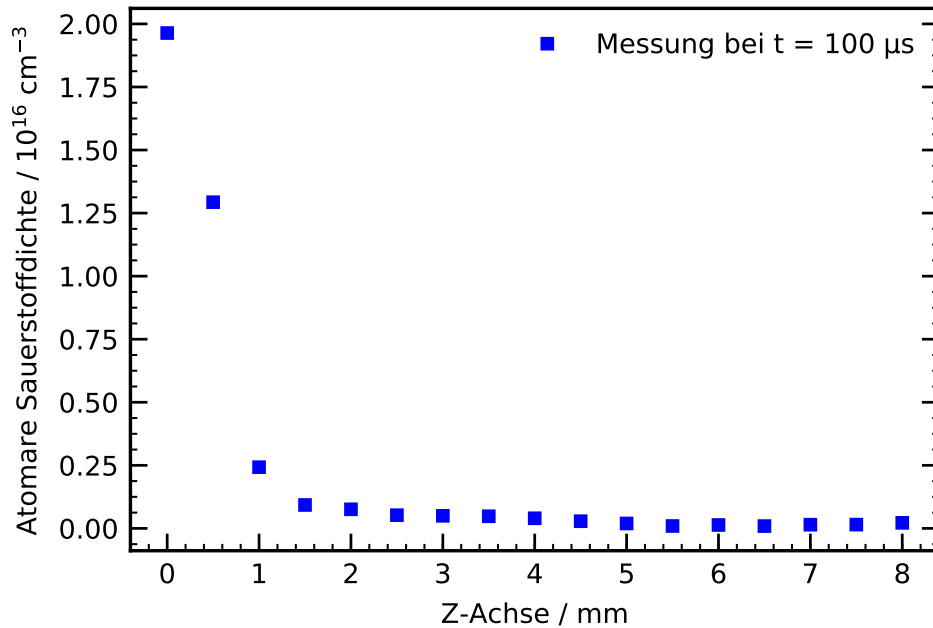


Abbildung 4.20: Atomare Sauerstoffdichte des ns gepulsten Jets in Abhängigkeit von der Entfernung zur Jetspitze. Gemessen wurde zum Zeitpunkt $t = 100 \mu\text{s}$. Die Gaszusammensetzung besteht aus 1000 sccm He mit 1 % O_2 und die Plasmaspannung beträgt -1800 V .

linearer Abfall zu sehen. Bei etwa 7 mm befindet sich ein lokales Maximum, das aber kleiner als die Teilchendichte an der Jetspitze ist.

Bei einer Gasgeschwindigkeit von $16,7 \text{ ms}^{-1}$ hat sich die atomare Sauerstoffdichte, die hauptsächlich von der kontrahierten Entladung erzeugt wurde, nach $400 \mu\text{s}$ etwa 6,7 mm weit von der Jetspitze entfernt. Damit kann das lokale Maximum eindeutig der Erzeugung durch die kontrahierte Entladung zugeordnet werden und entspricht dem erwarteten Verlauf der Dichte. Das lokale Maximum hat eine Gesamtbreite von etwa 3 mm. Da die kontrahierte Entladung in den Kameraaufnahmen (Abbildung 4.5) höchstens 0,5 mm breit ist, muss sich die Partition an atomarem Sauerstoff innerhalb von $400 \mu\text{s}$ verbreitert haben. Das ist durch eine erhöhte Temperatur durch die stärkere Anregung der kontrahierten Entladung vorstellbar.

Durch den linearen Abfall weicht die Messung von dem prognostizierten Verlauf ab. Eine Möglichkeit könnte sein, dass die Annahme einer homogenen Dichteverteilung in dem homogenen Teil der Entladung falsch ist. Das kann allerdings nicht untersucht werden, weil in dieser Arbeit ausschließlich verlässliche Messungen außerhalb des Endladungskanals durchgeführt wurden. Außerhalb sind auch mit zunehmender Entfernung zur

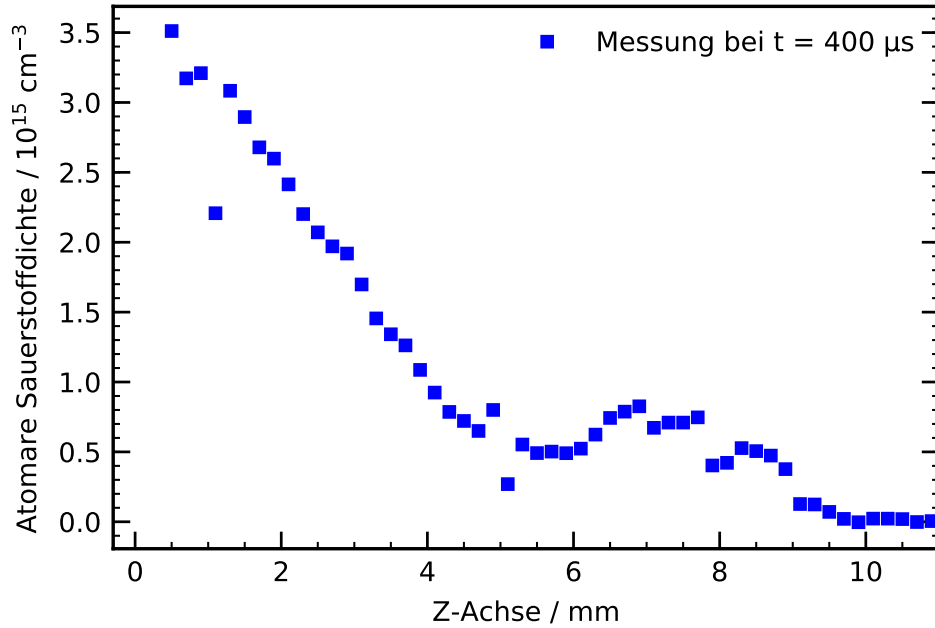


Abbildung 4.21: Atomare Sauerstoffdichte des ns gepulsten Jets in Abhängigkeit von der Entfernung zur Jetspitze. Gemessen wurde zum Zeitpunkt $t = 400 \mu\text{s}$. Die Gaszusammensetzung besteht aus 1000 sccm He mit 1 % O_2 und die Plasmaspannung beträgt -1800 V .

Jetspitze die Verluste der Sauerstoffatome durch Diffusion aus dem Effluenten heraus größer, was zu einer Abnahme der Teilchendichte führen würde. Reuter et al. [74] haben die Verunreinigung des Effluenten eines Atmosphärendruck-Plasmajets beschrieben, der Argon (Ar) als Arbeitsgas verwendete. Bei einem Abstand von 4 mm dringen Verunreinigungen durch den Kontakt mit der Umgebungsluft merklich in den Effluenten ein. Dadurch, dass He deutlich weniger Masse als Ar hat, wird bei He als Arbeitsgas der Gasstrahl vermutlich schon bei kürzeren Abständen zur Spitze verunreinigt. So erhöht sich mit dem Abstand zur Jetspitze die Stoßabregung durch N_2 und O_2 drastisch. Außerdem wird durch die Anwesenheit von mehr O_2 die Rückreaktionen von O zu O_2 und O_3 verstärkt. Jeong et. al [48] haben beispielsweise durch eine Modellrechnung gezeigt, dass in dem Effluenten eines μ -APPJ die Ozondichte steigt, während die atomare Sauerstoffdichte sinkt. Die genannten Gründe würden eine Abweichung von dem erwarteten Verlauf erklären.

Um die Fortbewegung des lokalen Maximums genauer zu untersuchen, wurden weitere Z-Scans von $100 \mu\text{s}$ bis $500 \mu\text{s}$ gemessen. Bei $500 \mu\text{s}$ war das lokale Maximum nicht mehr

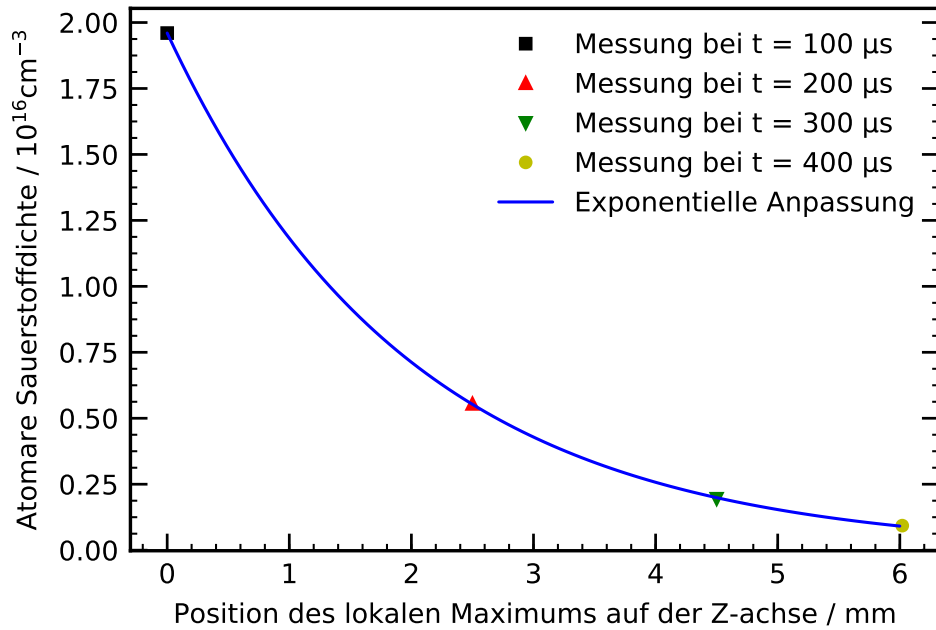


Abbildung 4.22: Position des lokalen Maximums der atomaren Sauerstoffdichte zu verschiedenen Zeitpunkten entlang der Z-Achse. Eine exponentielle Anpassung zeigt den zeitlichen und räumlichen Zerfall der Teilchendichte. Die Gaszusammensetzung besteht aus 1000 sccm He mit 1 % O_2 und die Plasmaspannung beträgt -1800 V .

vom Untergrund unterscheidbar. In Abbildung 4.22 sind die Positionen der lokalen Maxima mit ihren jeweiligen atomaren Sauerstoffdichten aufgetragen.

Einzel betrachtet zeigt deren Abbau exponentielles Verhalten. Die exponentielle Funktion hat die Form aus Gleichung 4.9 und hat eine Abfallslänge von $L = 1,983 \text{ mm}$. Die Abnahme erfolgt auf einer kürzeren Strecke als beim COST-Jet. Man würde eher im Gegenteil erwarten, dass der Abfall langsamer als beim COST-Jet ist, weil die Teilchendichte bei 1 % näher an der Dissoziationsgrenze liegt und weniger molekularer Sauerstoff vorliegt, der per Stoß reagiert. Eventuell liegt ein hoher Fehler aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten vor. Zusätzlich ist es subjektiv, wo genau die lokalen Maxima liegen, weil die Maxima nicht scharf abgegrenzt sind.

4.4.4 Zeitliche Variation

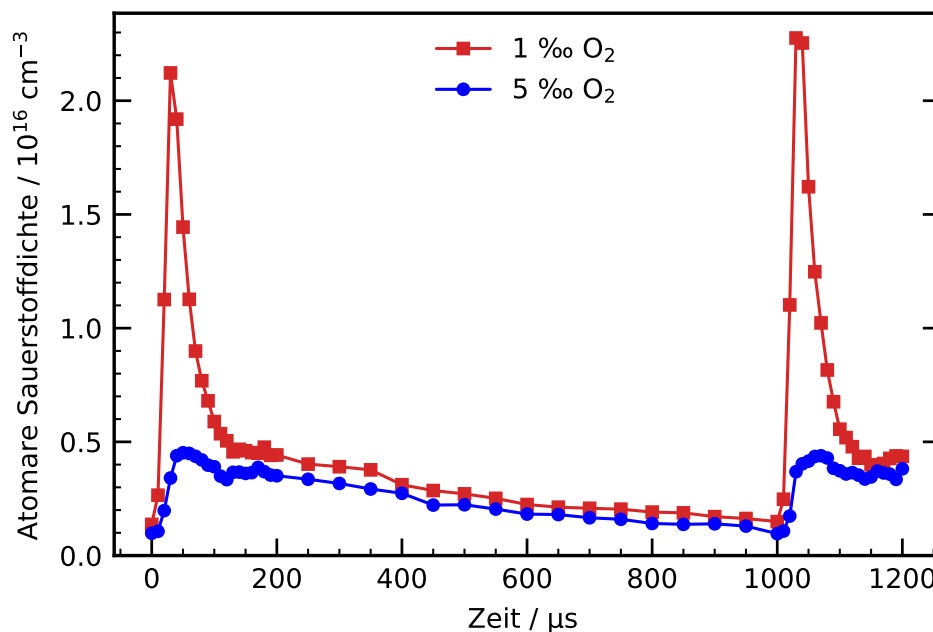


Abbildung 4.23: Atomare Sauerstoffdichte des ns gepulsten Jets in Abhängigkeit von der Beimischung von molekularem Sauerstoff. Gemessen wurde bei 1 mm. Die Plasmaspannung beträgt -1800 V .

Die räumliche Variation ist aufgrund der zeitlichen Abhängigkeit ungeeignet, um darüber zu entscheiden, welcher Jet besser für die Produktion von atomarem Sauerstoff geeignet ist. Es lässt sich bisher keine Aussage darüber treffen, wie viel atomarer Sauerstoff in einer Periode an einer Position im Effluenten produziert wird. Daher wurde eine zeitliche Variation an einer festen Position durchgeführt, die in Abbildung 4.23 dargestellt ist. Dabei wurde die Position 1 mm gewählt, weil für die Behandlung von Oberflächen eine kurze Distanz zwischen Substrat und Jet empfehlenswert ist, um dem räumlichen und zeitlichen Abfall der atomaren Sauerstoffdichte entgegenzuwirken. Die Messung wurde für 1 ‰ O_2 und 5 ‰ O_2 durchgeführt, damit Einflüsse der unterschiedlichen Entladungsmodi untersucht werden können. Die Zeitauflösung ergibt sich aus der Summe der Halbwertsbreite des Laser-Signals (6,4 ns in Abbildung 4.9) und der Ungenauigkeit der Zündzeit. Die Zündzeit kann aus dem Histogramm für die 1000 sccm He und 1 ‰ O_2 Gaszusammensetzung (Abbildung 4.4) zu etwa $(100 \pm 50) \text{ ns}$ abgeschätzt werden. Damit ist die Zeitauflösung so hoch, dass die Fehlerbalken in Abbildung 4.23 nicht dargestellt

werden können.

Die atomare Sauerstoffdichte liegt bei $t = 0 \mu\text{s}$ bei nahezu Null. Bei späteren Zeiten steigt die atomare Sauerstoffdichte stark an und erreicht ihr Maximum bei etwa $60 \mu\text{s}$. Dabei ist das Maximum der 5 ‰ O_2 Messung mit etwa $4,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ deutlich kleiner als das Maximum bei 1 ‰ O_2 mit etwa $2,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Danach sinkt die Dichte schnell ab und bei etwa $150 \mu\text{s}$ erreicht sie einen nahezu konstant niedrigen Wert. Der Wert ist für beide Messungen nahezu identisch und beträgt ungefähr $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Die atomare Sauerstoffdichte sinkt bis $1000 \mu\text{s}$ linear ab. Bei $1000 \mu\text{s}$ beginnt eine neue Periode. Im Durchschnitt wird bei der 1 ‰ O_2 Messung für eine Periode eine atomare Sauerstoffdichte von $5,45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ produziert. Für die 5 ‰ O_2 Messung liegt der Durchschnittswert für eine Periode bei $2,90 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Dass die Produktion von atomarem Sauerstoff bei einer 1 ‰ O_2 Beimischung effizienter ist als bei 5 ‰ O_2 ist schon durch die Beimischungsvariation in Abbildung 4.18 bekannt. Die zusätzliche Information ist, dass der Unterschied in der Produktion ausschließlich durch die Anfangsphase von $0 \mu\text{s}$ bis $150 \mu\text{s}$ gegeben ist. Aus den Histogrammen und den dazugehörigen Kameraaufnahmen in Kapitel 4.1 ist bekannt, dass die kontrahierte Entladung häufiger und stärker bei der 1 ‰ O_2 Beimischung als bei der 5 ‰ O_2 Beimischung auftritt. In einer Zeit von $150 \mu\text{s}$ kann größtenteils nur das Gas aus dem Entladungskanal gelangen, welches von der kontrahierten Entladung angeregt wurde. Dadurch findet die stärkste Dissoziation durch die kontrahierte Entladung statt. Dies kann durch höhere Elektronendichten und Elektronentemperaturen in kontrahierten Entladungen erklärt werden [15]. Die atomare Sauerstoffdichte, die die Jetspitze nach $150 \mu\text{s}$ passiert, wurde durch die Entladungen produziert, die nicht kontrahieren. Da beide Messungen dort nahezu deckungsgleich sind, scheint für die Entladungstypen keine oder eine sehr schwache Abhängigkeit von der Beimischung zu existieren.

Die Messung zeigt, dass die kontrahierte Entladung dem homogenen Entladungsmodus in Bezug auf die Produktion von atomarem Sauerstoff bevorzugt werden sollte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für den COST-Jet höhere atomare Sauerstoffdichten gemessen wurden. Allerdings beträgt die elektrische Leistung des ns gepulsten Jets nur etwa $0,125 \text{ W}$ während der COST-Jet mit $3,0 \text{ W}$ betrieben wurde. Zusätzlich produziert der ns gepulste Jet eine ähnlich hohe Teilchendichte bei einem Fünftel der Sauerstoffbeimischung des COST-Jets. Unter einer Berücksichtigung der Teilchenbilanz und der Leistungsbilanz, kann von einer höheren Effizienz der atomaren Sauerstoffproduktion beim ns gepulsten Jet ausgegangen werden.

4.4.5 Spannungsvariation

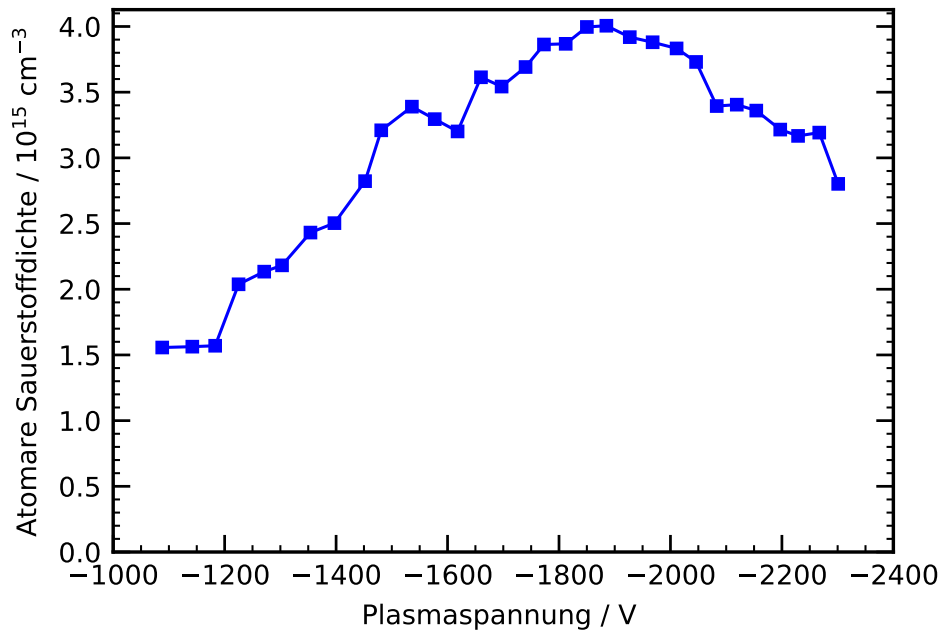


Abbildung 4.24: Atomare Sauerstoffdichte des ns gepulsten Jets in Abhängigkeit von der Plasma spannung für eine Gaszusammensetzung aus 1000 sccm He mit 1 % O_2 . Gemessen wurde bei 1 mm und zum Zeitpunkt $t = 340 \mu\text{s}$.

Die zeitliche Variation hat gezeigt, dass die kontrahierte Entladung eine höhere atomare Sauerstoffdichte erzeugt als der homogene Entladungsmodus. Da bei höheren O_2 -Beimischungen der kontrahierte Entladungsmodus zunehmend unterdrückt wird, stellt sich die Frage ob eine höhere Spannung die atomare Sauerstoffdichte weiter erhöhen kann.

Eine Spannungserhöhung führt zu einer Erhöhung des elektrischen Feldes. Dadurch kann sich die Elektronendichte und die mittlere Elektronenenergie erhöhen, was zu einer höheren Dissoziation führt. Daher ist bis zur Dissoziationsgrenze eine steigende atomare Sauerstoffdichte zu erwarten. Nach dem Erreichen der Dissoziationsgrenze würde eine weitere Erhöhung der Spannung wahrscheinlich zu einer Temperaturerhöhung führen, wodurch die Rückreaktionen zu O_2 und O_3 nach dem Entladungspuls gefördert werden würde. Daher ist zu erwarten, dass sich eine Spannungsvariation stark auf die Effizienz der atomaren Sauerstoffproduktion auswirkt. Allerdings treten bei der Spannungsvariation einige Probleme auf, die im Folgenden erläutert werden.

Ein Problem ist, dass die zeitliche Synchronisierung vor allem für die niedrigen Spannungen nicht mehr gültig ist. Bei niedrigeren Spannungen schwankt der Zündzeitpunkt stark. Wenn der Zündzeitpunkt innerhalb der Messzeit des Photomultipliers liegt, wird der Photomultiplier stark überbelichtet, weil die Entladung auch bei 844 nm Strahlung emittiert, wie in dem Übersichtsspektrum (Abbildung 4.8) zu sehen ist. Daher wurde für die Messung der Zeitpunkt $t = 340 \mu\text{s}$ gewählt, damit sichergestellt werden konnte, dass die Entladung vorher zündete. Eine gemessene Spannungsvariation bei 1 mm ist in Abbildung 4.24 dargestellt.

Die atomare Sauerstoffdichte steigt bis zu einem Wert von etwa $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei -1850 V linear an. Ab etwa -1900 V sinkt die gemessene atomare Sauerstoffdichte mit der Spannung.

Der lineare Anstieg ist durch die steigende Leistungsdichte vorstellbar. Dass eine Erhöhung der Spannung ab -1900 V zur Senkung der atomaren Sauerstoffdichte führt, kann damit erklärt werden, dass die kontrahierte Entladung durch die Erhöhung der Spannung häufiger zündet. Aus den Histogrammen für den 1000 sccm He mit 1 % O_2 Betrieb (Kapitel 4.1) ist bekannt, dass die Häufigkeit des homogenen Modus mit der Spannung sinkt. Da bei $340 \mu\text{s}$ nach der zeitlichen Variation (Abbildung 4.23) die atomare Sauerstoffdichte gemessen wird, die in dem hinteren Teil des Entladungskanals erzeugt wurde, sinkt die über mehrere Messungen gemittelte atomare Sauerstoffdichte mit zunehmender Spannung.

Um möglicherweise die Dissoziationsgrenze zu erreichen, müsste die Spannung weiter erhöht werden. Außerdem wäre in einem höheren Spannungsbereich die zeitliche Synchronisierung richtig und unter Vernachlässigung der Messungen bei niedrigen Spannungen könnte bei früheren Zeitpunkten gemessen werden. Damit könnte die Produktion der kontrahierten Entladung besser untersucht werden. Die Spannungsvariation konnte allerdings ausschließlich bis zu einer maximalen Spannung von -2300 V durchgeführt werden. Die elektrischen Störungen konnten bis zu -2300 V durch die Vakuumkammer gut genug abgeschirmt werden, dass die Geräte nicht zu stark beeinflusst werden. Ab -2300 V werden beispielsweise die Massenflussregler so sehr gestört, dass sie nicht mehr ansteuerbar sind. Zusätzlich werden die Störungen so groß, dass deren Signal in der Größenordnung des Photodiodensignals liegt und die Triggerung für die TALIF Messung nicht mehr erfolgen kann. Eine nachträgliche Erhöhung des Photomultipliersignals, würde eine neue Kalibrierung erfordern und wäre zeitaufwändig.

4.5 Temperaturbestimmung

Ein wichtiger Parameter ist die Gastemperatur, weil die meisten Schwerteilchenreaktionen eine Temperaturabhängigkeit besitzen. Zusätzlich darf die Gastemperatur für biologische Anwendungen einen Wert von 37 °C nicht überschreiten. Dafür bietet sich die Messung der Rotationstemperatur an, damit die Gastemperatur orts- und zeitaufgelöst bestimmt werden kann.

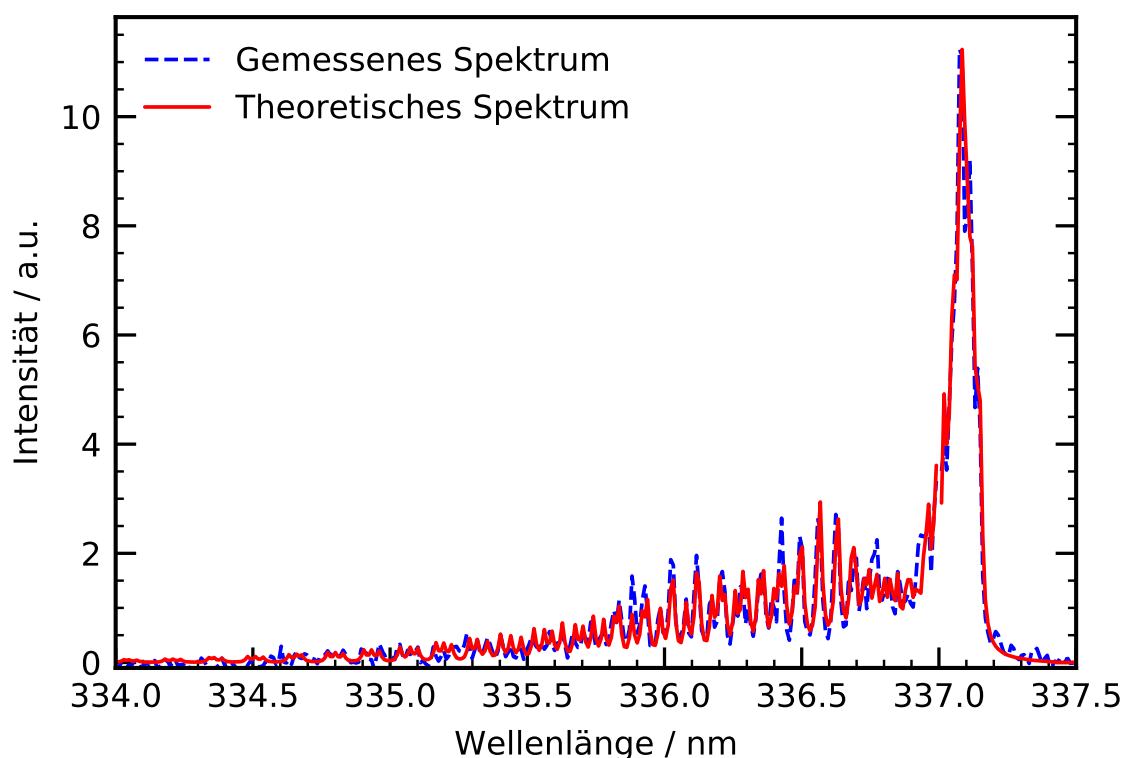


Abbildung 4.25: Anpassung eines theoretischen Emissionsspektrums an ein gemessenes Emissionsspektrums des N_2 Bands (C-B, $\nu' = 0$, $\nu'' = 0$). Die Anpassung liefert eine Rotationstemperatur von 450 K. Gemessen bei einer Gasmischung von 1000 sccm He mit 1 ‰ O_2 bei Position -2 mm und einer Plasmaspannung von -1800 V. Die Belichtungszeit beträgt 500 ns bei 600 Mittlungen.

Die N_2^+ -Bande bei 391 nm wurde nicht ausgewählt, weil ein zu großes unbekanntes Untergrundspektrum vorliegt. Abbildung 4.25 zeigt daher das gemessene Emissionsspektrum von dem Stickstoff N_2 -Band (C-B, $\nu' = 0$, $\nu'' = 0$). Das theoretische Emissionsspektrum wurde mit dem Programm N2Temp erzeugt. Die Messung erfolgte mit einem Plangit-

terspektrographen und einer intensivierten CCD Kamera (Andor iStar). Die Kamera wurde auf die negative Flanke des Spannungssignals getriggert und wurde 500 ns lang belichtet. Der Gasfluss besteht aus 1000 sccm He mit 1 % O₂ und die Plasmaspannung beträgt −1800 V.

Die Messung in Abbildung 4.25 ist an der Position −2 mm durchgeführt worden und zeigt damit hauptsächlich die Emission der kontrahierten Entladung. Das theoretische Spektrum liefert eine Rotationstemperatur von (450 ± 15) K. Die Anpassung ist fehlerbehaftet und dabei stark von der Wahl des Untergrundes abhängig. Dadurch, dass die Beobachtung auf der Zeitskala der Lebensdauer der Entladung stattfindet, ist es fraglich ob sich eine Temperatur in der Zeit ausbilden kann. Die Detektion der Emission findet auch während des Zündvorgangs statt und die zeitliche Änderung der Anregung ist groß. Daher überlagern sich wahrscheinlich einzelne Spektren, die nicht im Gleichgewicht sind. Dass die Rotationstemperatur mit einer Gastemperatur gleichgesetzt werden kann ist damit zweifelhaft. Zumindest kann sie als Maß für eine gemittelte Anregung verstanden werden.

Daher kann die Rotationstemperatur dazu verwendet werden, die unterschiedliche Anregung der verschiedenen Entladungsmodi darzustellen. Dafür zeigt Abbildung 4.26 die berechnete Rotationstemperatur an verschiedenen Positionen des Entladungskanals. Die Fehlerbalken sind dabei subjektiv aus der Variation des Untergrundes entstanden. Da die Gasgeschwindigkeit etwa $16,7 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ beträgt, muss ein Teil des Gases im Entladungskanal zweimal angeregt werden. Daher würde man etwa ab der Mitte des Kanals eine stufenförmige Änderung in der Rotationstemperatur erwarten. Außerdem sollte die kontrahierte Entladung eine höhere Temperatur als die anderen Entladungen aufweisen. Die stufenförmige Änderung ist in den Messungen nicht zu erkennen. Das könnte bedeuten, dass die Anregung zwischen zwei Pulsen, im Vergleich zu der Anregung direkt nach dem Puls, stark abnimmt. Wie im Folgenden noch gezeigt wird, beträgt die mittlere Gastemperatur etwa 304 K. Da das Gas kaum erwärmt wird, könnte die schnelle Abregung durch Strahlungsverluste erklärt werden. Das würde dazu führen, dass die erwartete stufenförmige Änderung zu klein ist, um sie zu messen. Die Rotationstemperatur ist an der Spitze erhöht, weil die kontrahierte Entladung dort zündet und durch eine höhere Ladungsträgerdichte und Elektronentemperatur stärker angeregt werden kann.

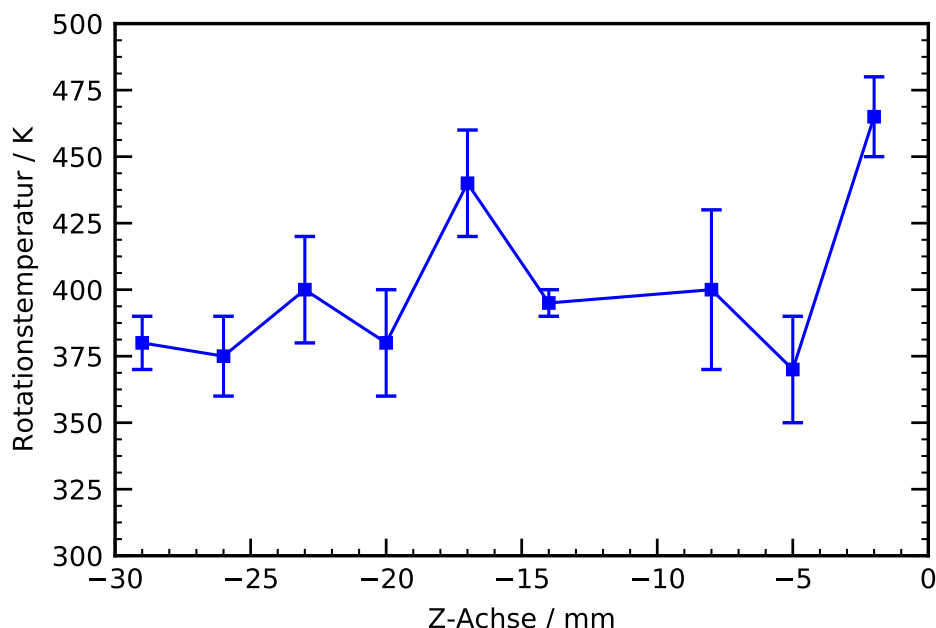


Abbildung 4.26: Rotationstemperatur an verschiedenen Positionen entlang der Z-Achse. Gemessen bei einer Gasmischung von 1000 sccm He mit 1 ‰ O₂ und einer Plasmaspannung von −1800 V. Die Belichtungszeit beträgt für jede Messung 500 ns bei 600 Mittlungen.

Um die Gastemperatur im Effluenten zu messen, wurde ein Thermocouple eingesetzt. Die Gastemperatur wurde durch das Thermocouple zeitgemittelt bei der Position 1 mm gemessen. Die Messung ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Die Messung zeigt ein asymptotisches Verhalten, an das eine exponentielle Funktion der folgenden Form angepasst wurde:

$$T = y_0 + A \left(1 - \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} \right\} \right) \quad (4.10)$$

Die Funktion bewegt sich asymptotisch gegen die Summe aus y_0 und A und beträgt 304 K. Das Verhalten stellt einen Aufwärmprozess dar. Da die Entladung von Anfang an mit einer konstanten Spannung von −1800 V betrieben wird, sieht man hier die Erwärmung von Elektroden- und Quartzfenstermaterial.

Die gemessene Rotationstemperatur eines selbst pulsierenden Plasmajets konnte von D. Schroeder auf 600 K bestimmt werden. Seine Rotationstemperatur passt zur gemessenen

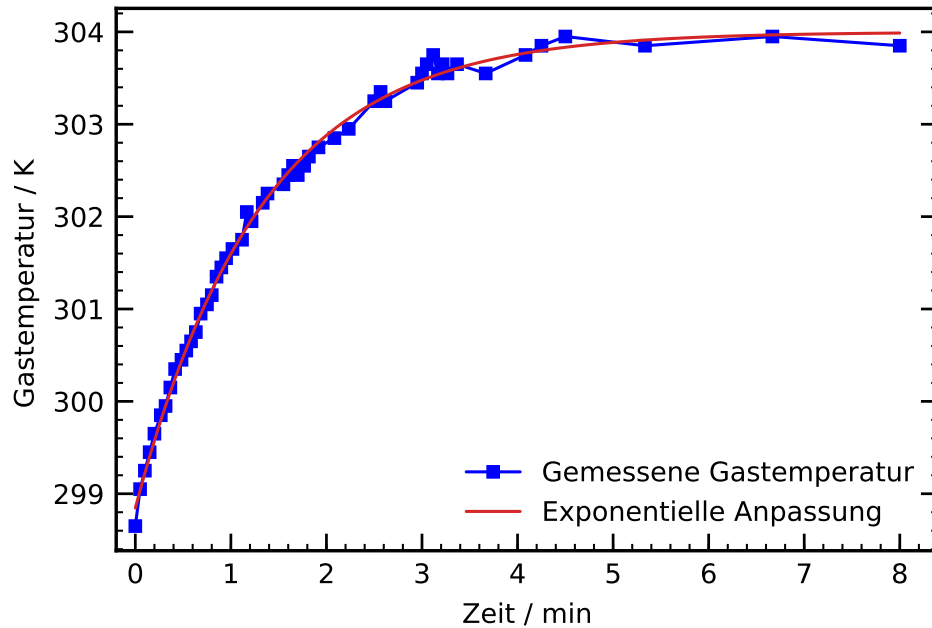


Abbildung 4.27: Zeitliche Entwicklung der Gastemperatur im Effluenten bei etwa 2 mm. Gemessen bei 1000 sccm He und 1 ‰ O₂ bei einer Plasmaspannung von −1800 V.

Gastemperatur. Dabei wurden atomare Sauerstoffdichten in der Nähe der Jetspitze von etwa $1,25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erreicht [15]. Gemessene Rotationstemperaturen im COST-Jet decken sich ebenfalls mit der gemessenen Gastemperaturen und betragen etwa 300 K bis 330 K [16, 75].

Da in den Messungen dieser Arbeit die Gas- und die Rotationstemperatur nicht identisch sind, kann eindeutig gesagt werden, dass die Rotationstemperatur keine Gastemperatur ist. Ein Grund kann sein, dass sich verschiedene Spektren überlagern, die sich ihrerseits nicht im Gleichgewicht miteinander befinden. Außerdem muss die Abkühlung des Gases berücksichtigt werden, weil das Thermocouple zeit-gemittelt misst. Das ist allerdings schwierig, weil die Rotationstemperatur am Anfang keiner Gastemperatur entsprechen muss. Eine hohe Rotationstemperatur ist aber gleichbedeutend mit einer starken Anregung. Eine Gastemperatur von 304 K liegt unter der Grenze für die biologische Anwendungen. Die Gastemperatur ist damit geringer als beim COST-Jet. Der ns gepulste Jet ist auch für biologische Anwendungen einsetzbar. Da im Vergleich zum selbst pulsenden Jet ähnliche atomare Sauerstoffdichten erzielen lassen, aber die Gastemperatur deutlich geringer ist, ist der ns gepulste Jet effizienter.

Für die TALIF-Kalibrierung müssen die Stoßratenkoeffizienten bekannt sein. Durch Gleichung 4.8 gibt es eine Abhängigkeit von der Gastemperatur T_g . Die TALIF Kalibrierung wurde für eine angenommene Gastemperatur von $T_g = 300$ K durchgeführt. Allerdings wird durch den Vergleich von Rotationstemperatur und Gastemperatur deutlich, dass es schwierig ist, die Prozesse der Entladungen mit einer Gastemperatur zu beschreiben. Somit werden alle Messungen in der Nähe des Pulses einen zusätzlichen Fehler aufweisen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die atomare Sauerstoffdichte in einem neuartigen ns gepulsten Plasmajet und dem COST-Jet mittels der Zweiphoton laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie bestimmt und miteinander verglichen. Die Idee ist, dass bei einer sehr kurzen und starken Anregung mehr elektrische Energie in die Erzeugung von reaktiven Spezies investiert wird und weniger Leistung in Wärme verloren geht.

Für den ns gepulsten Jet wurde wegen der besseren Vergleichbarkeit der Jetkopf eines COST-Jets verwendet, sodass der Elektrodenabstand und der Gasfluss gleich sind. Das elektrische Setup wurde vollständig in dieser Arbeit entwickelt. Bei der elektrischen Schaltung wird ein Kondensator über einen Widerstand innerhalb von 1 ms vollständig geladen. Damit kann der Jet maximal mit einer Frequenz von 1 kHz betrieben werden. Damit soll gewährleistet werden, dass im Falle einer unerwarteten thermischen Belastung das System genug Zeit hat, um sich abzukühlen. Durch ein Triggersignal wird ein Schalter geschlossen und die Jetelektroden werden durch das Entladen des Kondensators aufgeladen. Liegt die angelegte Spannung über der Zündspannung, kann der Strom durch den Entladungskanal fließen und die Spannung wird abgebaut. Der Schalter ist ein hochspannungskompatibler Festkörperschalter von Behlke, der eine Anstiegszeit von 5 ns hat. Die kurzen Strompulse werden durch eine sehr kurze RC-Entladezeitkonstante von etwa 2,7 ns gewährleistet.

Um den ns gepulsten Jet zu charakterisieren wurden Strom- und Spannungsmessungen bei verschiedenen Sauerstoffbeimischungen durchgeführt. Dabei wurden bei festen Spannungen unterschiedliche Strompulse gemessen, die sich in Breite und Höhe unterscheiden. Statistische Untersuchungen weisen auf eine Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Strommaxima hin. Damit konnten verschiedene Entladungsmodi festgestellt werden. Das konnte auch durch die statistische Auswertung der Strompulsbreiten und der Zündzeiten gefolgert werden.

Mit synchronisierten Kameraaufnahmen konnte gezeigt werden, dass die in Relation

kurzen und hohen Strompulse durch eine kontrahierte Entladung an der Jetspitze hervorgerufen werden. Die kontrahierte Entladung zündet vermutlich aufgrund der Verunreinigung an der Jetspitze und des lokal erhöhten Feldes an den Elektrodenkanten ausschließlich an der Jetspitze. In dem reinen Helium-Betrieb (He) zündet parallel oder anstelle der kontrahierten Entladung eine diffuse Entladung im restlichen Entladungskanal. Der unterdrückte Streamermechanismus ist durch Effekte und Prozesse, wie eine Vorionisation, Penning-Ionisation, Sekundärelektronenemission und überlagernde Elektronenlawinen durch hohe Streamerkanalbreiten bei He vorstellbar. Dabei wurden Vergleiche zu dielektrisch behinderten Entladungen gezogen. Durch die Zufuhr von molekularem Sauerstoff (O_2) findet die Zündung durch den Streamermechanismus statt und der diffuse Modus geht in einen filamentierten Modus über, weil die genannten Prozesse wahrscheinlich abgeschwächt werden. Die kontrahierte Entladung wird mit höherer Sauerstoffbeimischung zunehmend unterdrückt, was auf die Senkung der Elektronendichte durch die Elektronegativität von Sauerstoff zurückzuführen ist. Eine Abschätzung der Driftzeit der Elektronen durch den gesamten Entladungskanal zeigt auf, dass die Spannung lang genug an den Elektroden anliegt, dass sich Funken ausbilden können.

Mittels der optischen Emissionsspektroskopie wurden Spektren des ns gepulsten Jets aufgenommen. Die Emissionslinien von N_2^+ bei 391 nm und bei 501 nm deuten auf eine hochenergetische Elektronenenergieverteilung hin, die für die Dissoziation von atomarem Sauerstoff förderlich wäre. Da die 587 nm He-Linie um ein Vielfaches stärker als beim COST-Jet ausgeprägt ist, konnte nicht vollständig geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

Das TALIF-System konnte erfolgreich wiederaufgebaut werden. Die COST-Jet Messungen decken sich mit früheren Messungen von N. Knake an dem μ -APPJ.

Die TALIF-Kalibrierung wurde jeweils für die COST-Jet Messungen und die Messungen des ns gepulsten Jets erfolgreich durchgeführt. Der Fehler ist relativ groß, weil Lecks an der Vakuumkammer nicht vollständig eliminiert werden konnten. Die geringe Anzahl von Messpunkten bei der Kalibrierung für den COST-Jet vergrößert den Fehler. Die Kalibrierfaktoren liegen in der Größenordnung von früheren Experimenten mit dem gleichen Aufbau.

Für den COST-Jet wurde die atomare Sauerstoffdichte entlang der Gasflussachse gemessen. Dabei konnte eine gute Reproduzierbarkeit erzeugt werden. Die Teilchendichte fällt mit der Entfernung zu Jetspitze wie erwartet exponentiell ab. Es werden maximale

atomare Sauerstoffdichten von $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gemessen. Die COST-Jet Messungen decken sich mit älteren Messungen an vergleichbaren μ -APPJ und weisen eine hohe Reproduzierbarkeit auf.

Eine Beimischungsvariation von O_2 zu He bei dem ns gepulsten Jet hat gezeigt, dass die maximale atomare Sauerstoffdichte bei einer Beimischung von 0,5 % O_2 erzeugt wird. Dabei wird im Bereich der Messfehler die vollständige Dissoziation erreicht. Da bei 1 % O_2 die kontrahierte Entladung häufig auftritt und mit zunehmender O_2 -Beimischung seltener wird, wird die kontrahierte Entladung dafür verantwortlich sein. Für alle weiteren Messungen wurde allerdings mit einer Beimischung von 1 % O_2 gearbeitet, weil der Massenflussregler nicht für den Betrieb von 0,5 sccm geeignet ist.

Die zeitlich synchronisierten Messungen im Effluenten des ns gepulsten Jet zeigen eine deutliche Zeitabhängigkeit. An der Jetspitze bildet sich bei einem Gasfluss von 1000 sccm He und 1 % O_2 direkt nach dem Puls eine höhere atomare Sauerstoffdichte aus. Das bedeutet, dass die kontrahierte Entladung effizienter O_2 dissoziiert. Dadurch ergibt sich im Verlauf der atomaren Sauerstoffdichte entlang der Gasflussachse ein lokales Maximum, dass sich mit der Gasgeschwindigkeit fortbewegt.

Bei einer zeitlichen Variation wurde in einer festen Entfernung von 1 mm zur Jetspitze eine maximale Teilchendichte von $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ gemessen, die hauptsächlich durch die kontrahierte Entladung erzeugt wurde. Der Vergleich zwischen der Effizienz der verschiedenen Entladungsmodi hat gezeigt, dass die kontrahierte Entladung für die Produktion von atomarem Sauerstoff förderlich ist. Da der COST-Jet kontinuierlich atomaren Sauerstoff produziert, muss für einen Vergleich beider μ -APPJ die mittlere Produktion des ns gepulsten Jets betrachtet werden. Zeitlich gemittelt ergibt sich für einen Gasfluss von 1000 sccm He und 1 % O_2 eine Teilchendichte von $5,45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Die atomare Sauerstoffdichte ist beim ns gepulsten Jet ein wenig geringer als beim COST-Jet. Allerdings beträgt die Leistung des ns gepulsten Jets 0,125 W, während die des COST-Jets bei 3,0 W liegt. Zusätzlich wird bei dem ns gepulsten Jet eine ähnlich hohe Teilchendichte erzeugt, obwohl nur ein Fünftel der Sauerstoffbeimischung des COST-Jets verwendet wird. Betrachtet man daher zusätzlich die Teilchenbilanz und die Leistungsbilanz, ist die Effizienz des ns gepulsten Jets in der Produktion von atomarem Sauerstoff höher.

Die gemessene Rotationstemperatur bei dem ns gepulsten Jet ist deutlich höher als

bei früheren Messungen am COST-Jet und beträgt an der Jetspitze (465 ± 15) K. Da die Emission hauptsächlich während der Zündung aufgenommen wird, ist es allerdings fraglich, ob die Rotationstemperatur mit einer Gastemperatur direkt nach dem Entladungspuls gleichgesetzt werden kann. Die Rotationstemperatur kann aber zumindest als Maß für die Anregung verstanden werden, die somit stärker als beim COST-Jet ausfällt. Mit einem Thermocouple konnte die mittlere Gastemperatur im Effluenten bestimmt werden. Die mittlere Gastemperatur beträgt 304 K und damit ist der ns gepulste Jet auch für biologische Anwendungen geeignet.

Vermutlich können mit dem ns gepulsten Jet noch höhere Teilchendichten erzeugt werden. Der Lehrstuhl für Experimentalphysik 5 an der Ruhr-Universität Bochum hat aus unbekannten Gründen eine empirische Zerstörschwelle der Behlke Schalter bei -4000 V festgestellt. Da bei den verwendeten -1800 V bei $0,5\%$ O_2 bereits die Dissoziationsgrenze erreicht wurde, ist zu erwarten, dass sich das Optimum der Beimischungsvariation bei höheren Spannungen zu höheren Beimischungen verschiebt.

Problematisch sind die elektrischen Störungen die der Jet emittiert, die bei höheren Spannungen die umgebenden Messgeräte beeinflussen. Für die Untersuchung empfiehlt sich ein Metallkäfig. Allerdings schränkt ein Käfig auch die Anwendungsmöglichkeiten ein. Das Problem kann umgangen werden, indem man die Frequenz anstelle der Spannung des ns gepulsten Jets erhöht. Da die höchste Teilchendichte durch die kontrahierte Entladung erzeugt wird, könnte eine Frequenzerhöhung die Teilchendichte deutlich steigern.

Das TALIF-Messsystem kann weiter verbessert werden. Es empfiehlt sich alle Lecks an der Vakuumkammer zu eliminieren, weil dann die Kalibrierung weniger fehleranfällig ist. Zusätzlich sollte ein Massenflussregler eingebaut werden, der verlässlich kleinere Flüsse als 1 sccm steuert. Eine große Zeitersparnis würde durch den Wechsel der eindimensionalen zur zweidimensionalen TALIF Messung erfolgen, weil die zeitlich synchronisierten Messungen mit dem ns gepulsten Jet so besser aufgenommen werden können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der ns gepulste Jet aufgrund seiner höheren Effizienz eine Relevanz für das Projekt B2 des SFB 1316 hat. Allerdings wären weitere grundlegende Untersuchungen erforderlich, weil auch andere Spezies, wie zum Beispiel atomarer Stickstoff für die Oberflächenmodifikation wichtig sind. Außerdem stellt sich die Frage, wie gut sich der Reaktivgasfluss im laufenden Betrieb variieren lässt. Zusätzlich müssten die verschiedenen Entladungsmodi besser untersucht werden.

In dieser Arbeit sind zwar Erklärungen genannt, allerdings ist es noch ungeklärt, welche Prozesse eine dominante Rolle haben oder ob es noch weitere Einflüsse gibt. Da die Laserbehandlung aus Sicherheitsgründen ein Behältnis benötigt, wären auch die elektrischen Störungen bei einer metallischen Kammer handhabbarer. Allerdings müssten auch die Leitungen aus der Kammer heraus beachtet werden. Nach diesem Aspekt, ist der COST-Jet problemloser zu bedienen.

Literaturverzeichnis

- [1] K H Becker, K H Schoenbach, and J G Eden. Microplasmas and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(3):R55–R70, February 2006. doi:10.1088/0022-3727/39/3/R01.
- [2] Mounir Laroussi and Tamer Akan. Arc-Free Atmospheric Pressure Cold Plasma Jets: A Review. *Plasma Processes and Polymers*, 4(9):777–788, November 2007. doi:10.1002/ppap.200700066.
- [3] R. Foest, M. Schmidt, and K. Becker. Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology. *International Journal of Mass Spectrometry*, 248(3):87–102, February 2006. doi:10.1016/j.ijms.2005.11.010.
- [4] M Moravej, X Yang, M Barankin, J Penelon, S E Babayan, and R F Hicks. Properties of an atmospheric pressure radio-frequency argon and nitrogen plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(2):204–210, May 2006. doi:10.1088/0963-0252/15/2/005.
- [5] Joao Santos Sousa, Gerard Bauville, Bernard Lacour, Vincent Puech, Michel Touzeau, and Jean-Luc Ravanat. DNA oxidation by singlet delta oxygen produced by atmospheric pressure microdischarges. *Applied Physics Letters*, 97(14):141502, October 2010. doi:10.1063/1.3499362.
- [6] N Knake, D Schröder, J Winter, and V Schulz-von der Gathen. Investigations on the generation of atomic oxygen inside a capacitively coupled atmospheric pressure plasma jet. *Journal of Physics: Conference Series*, 227:012020, May 2010. doi:10.1088/1742-6596/227/1/012020.
- [7] J Waskoenig, K Niemi, N Knake, L M Graham, S Reuter, V Schulz-von der Gathen, and T Gans. Atomic oxygen formation in a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, 19(4):045018, August 2010. doi:10.1088/0963-0252/19/4/045018.
- [8] N Knake, S Reuter, K Niemi, V Schulz-von der Gathen, and J Winter. Absolute atomic oxygen density distributions in the effluent of a microscale atmospheric pressure plasma jet. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19):194006, October 2008. doi:10.1088/0022-3727/41/19/194006.

- [9] X Yang, M Moravej, G R Nowling, S E Babayan, J Panelon, J P Chang, and R F Hicks. Comparison of an atmospheric pressure, radio-frequency discharge operating in the α and γ modes. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(2):314–320, May 2005. doi:10.1088/0963-0252/14/2/013.
- [10] Alexander A. Fridman. *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, first paperback edition edition, 2012. ISBN 978-1-107-68493-5 978-0-521-84735-3.
- [11] A. V. Chirokov and A Fridman. *Stability of Atmospheric Pressure Glow Dis-Charges*. Drexel University, 2005.
- [12] J. J. Shi, X. T. Deng, R. Hall, J. D. Punnett, and M. G. Kong. Three modes in a radio frequency atmospheric pressure glow discharge. *Journal of Applied Physics*, 94(10):6303–6310, November 2003. doi:10.1063/1.1622110.
- [13] J Golda, J Held, B Redeker, M Konkowski, P Beijer, A Sobota, G Kroesen, N St J Braithwaite, S Reuter, M M Turner, T Gans, D O’Connell, and V Schulz-von der Gathen. Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet’. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(8):084003, March 2016. doi:10.1088/0022-3727/49/8/084003.
- [14] Daniel Schröder, Sebastian Burhenn, Teresa de los Arcos, and Volker Schulz-von der Gathen. Characteristics of a propagating, self-pulsing, constricted ‘ γ -mode-like’ discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(5):055206, February 2015. doi:10.1088/0022-3727/48/5/055206.
- [15] Daniel Schroeder. *Dynamic Processes in a Self-pulsing Microplasma Jet (SP- μ -APPJ)*. PhD thesis, Ruhr-Universitaet Bochum, 2015.
- [16] Seán Kelly, Judith Golda, Miles M Turner, and Volker Schulz-von der Gathen. Gas and heat dynamics of a micro-scaled atmospheric pressure plasma reference jet. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(44):444002, November 2015. doi:10.1088/0022-3727/48/44/444002.
- [17] Yuri P. Raizer. *Gas Discharge Physics*. Springer, Berlin; New York, 1997. ISBN 978-3-540-19462-0 978-3-642-64760-4. OCLC: 36159549.
- [18] L. B. Loeb and J. M. Meek. The mechanism of the electric spark. *Stanford University Press*, 1941.
- [19] H. Raether. Die Entwicklung der Elektronenlawine in den Funkenkanal: Nach Beobachtungen in der Nebelkammer. *Zeitschrift für Physik*, 112(7-8):464–489, July 1939. ISSN 1434-6001, 1434-601X. doi:10.1007/BF01340229.
- [20] T M P Briels, J Kos, G J J Winands, E M van Veldhuizen, and U Ebert. Positive and negative streamers in ambient air: Measuring diameter, velocity and dissipated energy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(23):234004, December 2008. doi:10.1088/0022-3727/41/23/234004.

- [21] S. I. Yakovlenko. Mechanism for the streamer propagation toward the anode and cathode due to background electron multiplication. *Technical Physics*, 49(9):1150–1157, September 2004. doi:10.1134/1.1800236.
- [22] U Ebert, C Montijn, T M P Briels, W Hundsdorfer, B Meulenbroek, A Rocco, and E M van Veldhuizen. The multiscale nature of streamers. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(2):S118–S129, May 2006. doi:10.1088/0963-0252/15/2/S14.
- [23] T. Trickl, E. F. Cromwell, Y. T. Lee, and A. H. Kung. State-selective ionization of nitrogen in the $X^2\Sigma^+_g v_+=0$ and $v_+=1$ states by two-color (1+1) photon excitation near threshold. *The Journal of Chemical Physics*, 91(10):6006–6012, November 1989. doi:10.1063/1.457417.
- [24] Russell G. Tonkyn, Jerry W. Winniczek, and Michael G. White. Rotationally resolved photoionization of O_2^+ near threshold. *Chemical Physics Letters*, 164(2-3):137–142, December 1989. doi:10.1016/0009-2614(89)85005-5.
- [25] Aijun Yang, Dingxin Liu, Mingzhe Rong, Xiaohua Wang, and Michael G. Kong. A dominant role of oxygen additive on cold atmospheric-pressure $He + O_2$ plasmas. *Physics of Plasmas*, 21(8):083501, August 2014. doi:10.1063/1.4884787.
- [26] S Pancheshnyi. Role of electronegative gas admixtures in streamer start, propagation and branching phenomena. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(4):645–653, November 2005. doi:10.1088/0963-0252/14/4/002.
- [27] I. Langmuir. Oscillations in Ionized Gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14(8):627–637, August 1928. doi:10.1073/pnas.14.8.627.
- [28] T Hemke, D Eremin, T Mussenbrock, A Derzsi, Z Donkó, K Dittmann, J Meichsner, and J Schulze. Ionization by bulk heating of electrons in capacitive radio frequency atmospheric pressure microplasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 22(1):015012, December 2012. doi:10.1088/0963-0252/22/1/015012.
- [29] John Townsend. *The Theory of Ionization of Gases by Collision*. Constable, London, 1912.
- [30] M Dünnbier, M M Becker, S Iseni, R Bansemer, D Loffhagen, S Reuter, and K-D Weltmann. Stability and excitation dynamics of an argon micro-scaled atmospheric pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, 24(6):065018, November 2015. doi:10.1088/0963-0252/24/6/065018.
- [31] G. L. Weissler, J. A. R. Samson, M. Ogawa, and G. R. Cook. Photoionization Analysis by Mass Spectroscopy. *Journal of the Optical Society of America*, 49(4):338, April 1959. doi:10.1364/JOSA.49.000338.

- [32] L Bischoff, G Hübner, I Korolov, Z Donkó, P Hartmann, T Gans, J Held, V Schulz-von der Gathen, Y Liu, T Mussenbrock, and J Schulze. Experimental and computational investigations of electron dynamics in micro atmospheric pressure radio-frequency plasma jets operated in He/N₂ mixtures. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(12):125009, December 2018. doi:10.1088/1361-6595/aaf35d.
- [33] Judith Golda. *Cross-Correlating Discharge Physics, Excitation Mechanisms and Plasma Chemistry to Describe the Stability of an RF-Excited Atmospheric Pressure Argon Plasma Jet*. PhD thesis, Ruhr-Universität Bochum, June 2018.
- [34] Kari Niemi. *Nachweis Leichter Atome in Reaktiven Plasmen Mittels Zweiphotonen Laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie Unter Besonderer Berücksichtigung Der Absolutkalibrierung: Zugl.: Duisburg-Essen, Univ., Diss., 2003*. Cuvillier, Göttingen, 1. Aufl. edition, 2003. ISBN 3-89873-832-9.
- [35] Nikolas Knake. *Build-up of Atomic Oxygen Densities in the Discharge Core of a Micro-Scaled Atmospheric Pressure Plasma Jet*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsbibliothek, 2011.
- [36] H F Döbele, U Czarnetzki, and Andreas Goehlich. Diagnostics of atoms by laser spectroscopic methods in plasmas and plasma-wall interaction studies (vacuum ultraviolet and two-photon techniques). *Plasma Sources Science and Technology*, 9(4), November 2000. doi:10.1088/0963-0252/9/4/304.
- [37] H F Döbele. Generation of coherent VUV radiation and its application to plasma diagnostics. *Plasma Sources Science and Technology*, 4(2), May 1995. doi:10.1088/0963-0252/4/2/006.
- [38] K. Watanabe, Edward C. Y. Inn, and Murray Zelickoff. Absorption Coefficients of Oxygen in the Vacuum Ultraviolet. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6), June 1953. doi:10.1063/1.1699104.
- [39] Won Zoo Park, Manabu Tanigawa, Toshinori Kajiwara, Katsunori Muraoka, Mitsuharu Masuda, Tatsuo Okada, Mitsuo Maeda, Atsushi Suzuki, and Akihisa Matsuda. Effect of Laser-Induced Dissociation during Measurements of Hydrogen Atoms in Silane Plasmas Using Two-Photon-Excited Laser-Induced Fluorescence. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31, September 1992. doi:10.1143/JJAP.31.2917.
- [40] Jesse D. Buck, Daniel C. Robie, A. P. Hickman, Douglas J. Bamford, and William K. Bischel. Two-photon excitation and excited-state absorption cross sections for H 2 E , F Σ g 1 (v=6): Measurement and calculations. *Physical Review A*, 39(8): 3932–3941, April 1989. doi:10.1103/PhysRevA.39.3932.
- [41] P. Lambropoulos, C. Kikuchi, and R. K. Osborn. Coherence and Two-Photon Absorption. *Physical Review*, 144(4):1081–1086, April 1966. doi:10.1103/PhysRev.144.1081.

- [42] Rodney Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford Science Publications. Oxford University Press, Oxford ; New York, 3 edition, 2000. ISBN 978-0-19-850177-0 978-0-19-850176-3.
- [43] M.G. Payne, C.H. Chen, G.S. Hurst, and G.W. Foltz. Applications of Resonance Ionization Spectroscopy in Atomic and Molecular Physics. *Advances in Atomic and Molecular Physics*. Academic Press, 1982. doi:[https://doi.org/10.1016/S0065-2199\(08\)60070-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2199(08)60070-6).
- [44] Jacob B Schmidt, Brian Sands, James Scofield, James R Gord, and Sukesh Roy. Comparison of femtosecond- and nanosecond-two-photon-absorption laser-induced fluorescence (TALIF) of atomic oxygen in atmospheric-pressure plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(5):055004, March 2017. doi:[10.1088/1361-6595/aa61be](https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa61be).
- [45] G Nienhuis. Correlation effects in collisional depolarisation and redistribution of radiation. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 16(1), January 1983. doi:[10.1088/0022-3700/16/1/003](https://doi.org/10.1088/0022-3700/16/1/003).
- [46] K Niemi, V Schulz-von der Gathen, and H F Döbele. Absolute atomic oxygen density measurements by two-photon absorption laser-induced fluorescence spectroscopy in an RF-excited atmospheric pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(2):375–386, May 2005. doi:[10.1088/0963-0252/14/2/021](https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/2/021).
- [47] A. Goehlich, T. Kawetzki, and H. F. Döbele. On absolute calibration with xenon of laser diagnostic methods based on two-photon absorption. *The Journal of Chemical Physics*, 108(22), June 1998. doi:[10.1063/1.476388](https://doi.org/10.1063/1.476388).
- [48] James Y. Jeong, Jaeyoung Park, Ivars Henins, Steve E. Babayan, Vincent J. Tu, Gary S. Selwyn, Guowen Ding, and Robert F. Hicks. Reaction Chemistry in the Afterglow of an Oxygen Helium Atmospheric-Pressure Plasma. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(34):8027–8032, August 2000. doi:[10.1021/jp0012449](https://doi.org/10.1021/jp0012449).
- [49] N. Knake and V. Schulz-von der Gathen. Investigations of the spatio-temporal build-up of atomic oxygen inside the micro-scaled atmospheric pressure plasma jet. *The European Physical Journal D*, 60(3):645–652, December 2010. doi:[10.1140/epjd/e2010-00240-3](https://doi.org/10.1140/epjd/e2010-00240-3).
- [50] Gerhard Herzberg and S. Mrozowski. Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. *American Journal of Physics*, 19(6):390–391, September 1951. doi:[10.1119/1.1932852](https://doi.org/10.1119/1.1932852).
- [51] L. S. Ornstein and W. R. van Wijk. Untersuchungen über das negative Stickstoff bandenspektrum. *Zeitschrift für Physik*, 49(5-6):315–322, May 1928. doi:[10.1007/BF01337921](https://doi.org/10.1007/BF01337921).
- [52] W. E. v. Wijk. Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Stickstoffs. *Zeitschrift für Physik*, 59(5-6):313–319, May 1930. doi:[10.1007/BF01339906](https://doi.org/10.1007/BF01339906).

- [53] Vladimir N. Ochkin and Sergey Kittell. *Spectroscopy of Low Temperature Plasma*. WILEY-VCH, Weinheim, 1. aufl edition, 2009. ISBN 978-3-527-40778-1.
- [54] BEHLKE. Description of Fast High Voltage Transistor Switches. URL https://www.behlke.com/pdf/151-02_3x.pdf.
- [55] P6015A Bedienungsanleitung. URL <https://de.tek.com/high-voltage-probe-manual/p6015a>.
- [56] Pearson Current Monitor Model 2877. URL <https://www.pearsonelectronics.com/pdf/2877.pdf>.
- [57] Leonhard Stiny. *Passive Elektronische Bauelemente: Aufbau, Funktion, Eigenschaften, Dimensionierung Und Anwendung*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2., überarbeitete und erweiterte auflage edition, 2015. ISBN 978-3-658-08651-0.
- [58] U. Kogelschatz. Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 30(4):1400–1408, August 2002. doi:10.1109/TPS.2002.804201.
- [59] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur. Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges. *The European Physical Journal Applied Physics*, 47(2):22805, August 2009. doi:10.1051/epjap/2009064.
- [60] Jaeyoung Park, I. Henins, H. W. Herrmann, and G. S. Selwyn. Gas breakdown in an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma source. *Journal of Applied Physics*, 89(1):15–19, January 2001. doi:10.1063/1.1323754.
- [61] Judith Golda. Emissionsspektroskopische Untersuchung der Wechselwirkung einzelner und mehrerer Entladungskavitäten von Mikroarrays, 2013.
- [62] A Chicheportiche, B Lepetit, M Benhenni, F X Gadea, and M Yousfi. Comparative study of collision cross-sections and ion transport coefficients from several He⁺/He interaction potentials. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 46(6):065201, March 2013. doi:10.1088/0953-4075/46/6/065201.
- [63] B Niermann, A Kanitz, M Böke, and J Winter. Impurity intrusion in radio-frequency micro-plasma jets operated in ambient air. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(32):325201, August 2011. doi:10.1088/0022-3727/44/32/325201.
- [64] I A Kossyi, A Yu Kostinsky, A A Matveyev, and V P Silakov. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures. *Plasma Sources Science and Technology*, 1(3):207–220, August 1992. doi:10.1088/0963-0252/1/3/011.
- [65] L Dosoudilová, R Tschiersch, M Bogaczyk, Z Navrátil, H-E Wagner, and D Trunec. Investigation of helium barrier discharges with small admixtures of oxygen. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(35):355204, September 2015. doi:10.1088/0022-3727/48/35/355204.

-
- [66] William C. Martin. Energy levels and spectrum of neutral helium (4He I). *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 64A(1):19, January 1960. doi:10.6028/jres.064A.003.
- [67] Paul W. Merrill. Wave-Lengths of the Stronger Lines in the Helium Spectrum. *The Astrophysical Journal*, 46:357, December 1917. doi:10.1086/142373.
- [68] P. Brix and G. Herzberg. Fine Structure of the Schumann-Runge Bands near the Convergence Limit and the Dissociation Energy of the Oxygen Molecule. *Canadian Journal of Physics*, 32(2):110–135, February 1954. doi:10.1139/p54-013.
- [69] Charlotte Emma Moore and Jean W. Gallagher. *Tables of Spectra of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, and Oxygen Atoms and Ions*. CRC Press, Boca Raton, 1993. ISBN 978-0-8493-7420-3.
- [70] Curtis J. Humphreys and Edward Paul. Interferometric Wavelength Determinations in the First Spectrum of ^{136}Xe . *Journal of the Optical Society of America*, 60(10):1302, October 1970. doi:10.1364/JOSA.60.001302.
- [71] H. Horiguchi, R. S. F. Chang, and D. W. Setser. Radiative lifetimes and two-body collisional deactivation rate constants in Ar for Xe(5p56p), Xe(5p56p), and Xe(5p57p) states. *The Journal of Chemical Physics*, 75(3):1207–1218, August 1981. doi:10.1063/1.442169.
- [72] M. B. Faist and R. B. Bernstein. Computational study of elastic and electronically inelastic scattering of Br by ground state I atoms: Role of potential curve crossing. *The Journal of Chemical Physics*, 64(7):2971–2984, April 1976. doi:10.1063/1.432556.
- [73] Knake N. *Build-up of Atomic Oxygen Densities in the Discharge Core of a Micro-Scaled Atmospheric Pressure Plasma Jet*. PhD thesis, Ruhr-Universität Bochum, 2010.
- [74] S Reuter, J Winter, A Schmidt-Bleker, D Schroeder, H Lange, N Knake, V Schulz-von der Gathen, and K-D Weltmann. Atomic oxygen in a cold argon plasma jet: TALIF spectroscopy in ambient air with modelling and measurements of ambient species diffusion. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(2):024005, April 2012. doi:10.1088/0963-0252/21/2/024005.
- [75] Isabel Pietka. Energiebilanz im COST-Mikroplasmajet bei Betrieb in Argon, 2017.

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung der Arbeit unterstützt und begleitet haben, besonders:

- Prof. Dr. Achim von Keudell für die Möglichkeit, meine Masterarbeit am Lehrstuhl für Experimentalphysik II zu schreiben.
- Dr. Volker Schulz-von der Gathen, für seine hervorragende Betreuung und für seine ununterbrochene Hilfsbereitschaft bei meiner Masterarbeit und darüber hinaus. Die fachlichen und auch die persönlichen Gespräche haben mich stets weitergebracht.
- Dr. Marc Böke für seine hilfreiche Unterstützung.
- Julian Held für dessen unerschöpflichen Ideenreichtum, seine sofortige Hilfsbereitschaft und die gute Büroatmosphäre.
- Patrick Preissing für all seine Lebensweisheiten, seine allseits hochmotivierte Unterstützung bei meiner Laborarbeit und der Korrektur meiner Arbeit.
- Sebastian Dzikowski für die gute Laboratmosphäre und seine Ratschläge.
- Meinen Mitstudierenden, Simon Kreuznacht für den ständigen Informationsaustausch und Philipp Maaß für den freundschaftlichen Umgang.
- Elaine Szesny für die sprachliche Korrektur meiner Arbeit.
- Anja Droste für die sprachliche Korrektur meiner Arbeit.
- Den Mitarbeitern des Lehrstuhls EP2 für das stets freundliche Miteinander.

Außerdem bedanke ich mich herzlich bei meiner Familie und meinen Freunden, deren Unterstützung für mich unverzichtbar war.