

Absorptionsmessungen von plasmaproduziertem Ozon

Bachelorarbeit

im

Studiengang

„Bachelor of Science“

in Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Martha Betta Finke

aus

Geseke

Bochum (2022)

Abstract

The climate crisis is one of the greatest challenges facing mankind. Greenhouse gases are the main culprit, solutions that reduce the greenhouse gas content in the atmosphere must be developed. One way to remove greenhouse gases, such as methane, from the air is to use plasma catalysts to convert atmospheric methane into less climate-damaging gases through oxidative processes. To simplify these processes and because oxygen is a very reactive gas whose reactions should be considered and understood separately for the reactions, in this work a helium plasma with small oxygen admixtures is analyzed for ozone formation in a micro-cavity plasma array (MCPA). The ozone produced is measured by absorption spectroscopy. These in-situ measurements lead to information on ozone production as a function of voltage, total gas flow, relative oxygen admixture, and pulse shape and frequency. The measurements have shown that one of the main influences is how much time the molecules inside the reactor have to react. Further, it is observed that with increasing voltage, more ozone is produced, as well as with higher relative admixtures. Results from these measurements will help improve the MCPA and better understand the processes within the reactor for ozone production.

Zusammenfassung

Die Klimakrise ist eine der größten Herausforderungen der Menschheit. Treibhausgase sind der Hauptverursacher, Lösungen, die den Treibhausgas-Gehalt in der Atmosphäre reduzieren, müssen entwickelt werden. Eine Möglichkeit, Treibhausgase, wie z.B. Methan aus der Luft zu ziehen, ist die Verwendung von Plasmakatalysatoren, um das atmosphärische Methan in weniger klimaschädliche Gase umzuwandeln, mithilfe von oxidativen Prozessen. Um diese Prozesse zu vereinfachen und weil Sauerstoff ein sehr reaktives Gas ist, dessen Reaktionen vorerst separat betrachtet und verstanden werden sollten, wird in dieser Arbeit ein Helium-Plasma mit kleinen Sauerstoffbeimischungen in einem Mikro-Kavitäten-Plasma-Array (MCPA) auf Ozonbildung untersucht. Das produzierte Ozon wird mittels Absorptionsspektroskopie gemessen. Diese in-situ Messungen führen zu Informationen über die Ozonproduktion in Abhängigkeit von Spannung, Gesamtgasfluss, relativer Sauerstoffbeimischung und Pulsform und -frequenz. Die Messungen haben gezeigt, dass einer der Haupteinflüsse darin besteht, wie viel Zeit die Moleküle innerhalb des Reaktors haben, um zu reagieren. Weiter wird beobachtet, dass mit steigender Spannung mehr Ozon, als auch mit höheren relativen Beimischungen, mehr Ozon produziert wird. Ergebnisse dieser Messungen helfen das MCPA zu verbessern und die Prozesse innerhalb des Reaktors zur Ozonproduktion besser zu verstehen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ziel	2
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Nichtgleichgewichtsplasmen	3
2.1.1	Dielektrisch behinderte Entladung	3
2.1.2	Metallgitter-Array	4
2.2	Plasmachemie	6
2.3	Absorptionsspektroskopie	7
3	Versuchsaufbau	9
3.1	Methode	9
3.1.1	Lampen	9
3.1.2	Auswertung der Spektren	10
3.1.3	COST-Jet	11
3.2	Array	13
3.3	Messvorgang	15
4	Ergebnisse	17
4.1	Gesamtflussvariation	17
4.2	Beimischungsvariation	19
4.3	Spannungsvariation	24
4.4	Frequenz- und Pulsvariation	27
5	Fazit	31
5.1	Zusammenfassung	31
5.2	Ausblick	32
5.2.1	Räumliche Auflösung der Ozonentstehung	32
5.2.2	Zeitlich aufgelöste Breitbandabsorptionsspektroskopie	34
A	Anhang	37
A.1	Zusätzliche Daten	37
	Referenzen	39

1 Einleitung

1.1 Motivation

Plasmen finden in unserem Alltag eine immer größere Anwendung [1]. So werden zum Beispiel Computerchips mittels Plasmen bearbeitet [2], als auch Wunden behandelt [3]. Von großem Interesse sind hierbei Niedertemperatur-Atmosphärendruckplasmen, da hierbei weder Pumpen noch Heizungen benötigt werden und sie so eine wesentlich kleinere und ungefährlichere Apparatur umfassen [1, 4].

Insbesondere Plasmakatalyse ist hierbei von besonderem Interesse [5]. Für ein besseres Verständnis der vielfältigen Prozesse der Plasmakatalyse (veranschaulicht in Abb. 1) wird dieser Prozess zunächst vereinfacht untersucht.

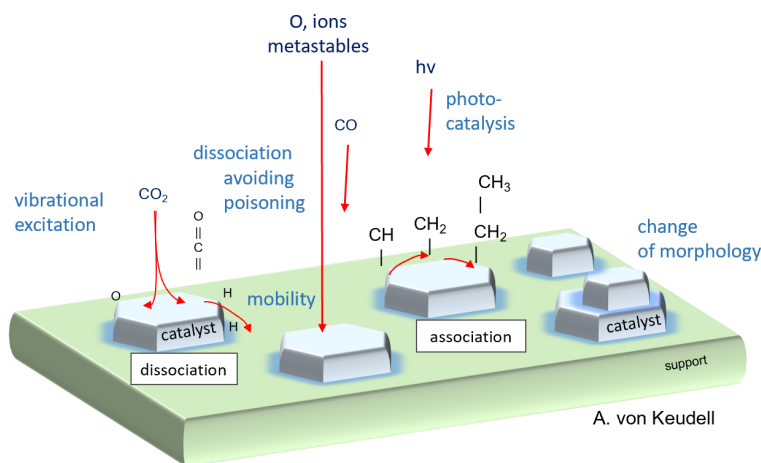


Abbildung 1: Veranschaulichung der verschiedenen Prozesse von Plasmakatalyse.

Zur Simplifikation der Plasmakatalyse und aufgrund vorheriger Sauerstoffmessungen [6], wird in dieser Bachelorarbeit die Sauerstoff (O₂) zu Ozon (O₃) Konversion untersucht.

Sauerstoff ist ein reaktives Gas, das in Zukunft in der Plasmakatalyse eingesetzt werden soll [4]. Plasmakatalyse lässt sich gut an dem COST-Jet und dem Micro Cavity Plasma Array (MCPA) untersuchen.

Der COST-Jet ist ein Plasmajet, in dem ein kaltes¹ Helium oder Argon Plasma bei Atmosphärendruck brennt [7]. Zu den Hauptgasen werden kleine Mengen von Sauerstoff (O₂) oder anderen Molekülgasen begemischt. Da der COST-Jet ein etabliertes Referenzplasma darstellt, eignet er sich gut für erste Messungen und eine Validation der Messmethode [8].

Das Micro Cavity Plasma Array (MCPA) ist ebenfalls ein Nichtgleichgewichtsplasma, welches jedoch dielektrisch behinderte Entladungen verursacht, auf größeren Skalen funktioniert, als der COST-Jet und sehr hohe elektrische Felder innerhalb der Kavitäten hat [9, 10]. Um die Reaktivität von Sauerstoff zu messen, wird Ozon als ein Abfallprodukt von Sauerstoffdissoziation gemessen.

¹ca. 300 K

1.2 Ziel

Das Ziel dieser Arbeit, ist es zu zeigen, wie die Produktion von Ozon mit verschiedenen Parametern des Plasmas zusammenhängt. So wird ein Anstieg der Ozondichte bei einer höheren Spannung oder eine geringere Ozondichte bei höheren Gasflüssen durch das MCPA erwartet.

Diese Messungen werden anhand von Absorptionsspektroskopie durchgeführt und sollen so weitere Aufschlüsse über die Reaktionen innerhalb des MCPA und ein besseres Verständnis von Mikroentladungen geben.

Um diese Messungen durchführen zu können, soll erst der Aufbau für eine Absorptionsspektroskopie entwickelt und anschließend an der Referenzplasmaquelle COST-Jet überprüft werden.

2 Physikalische Grundlagen

Zum besseren Verständnis werden zunächst einige Grundlagen über Plasmen erklärt, bevor der Plasmaarray-Reaktor erklärt wird. Für eine bessere Nachvollziehbarkeit der Prozesse innerhalb des Plasmas wird die Plasmachemie der vorhandenen Reaktionen diskutiert und anschließend die Methode erklärt.

2.1 Nichtgleichgewichtsplasmen

Nichtgleichgewichtsplasmen unterscheiden sich von Gleichgewichtsplasmen in der Ionen- und Elektronentemperatur - meist ist die Elektronentemperatur in Nichtgleichgewichtsplasmen höher als die Ionentemperatur [11].

Bekannt sind Nichtgleichgewichtsplasmen in Form von Auroren, beim Schweißen und der Kernfusion. Das Plasma, welches im Rahmen dieser Bachelorarbeit untersucht wurde, ist ein Nichtgleichgewichtsplasma, welches bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur gezündet werden kann. Entladungen beim Schweißen werden entweder bei Raumtemperatur mit erhöhtem Druck oder bei Atmosphärendruck mit erhöhter Temperatur gezündet [12]. Es wird eine Lösung gesucht, die wenig Energie benötigt und besser skalierbar ist, als eine Bogenentladung. Die Paschenkurve zeigt, dass bei Atmosphärendruck der Abstand zwischen Anode und Kathode so gering wie möglich sein muss, damit die Durchschlagsspannung gering bleibt [13].

Eine Lösung sind Mikroplasmen, die eine Größe im Mikro- bis Millimeter-Bereich einnehmen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei einer großen Bandweite an Drücken funktionieren und bereits Anwendung in der Medizin oder der Oberflächenbehandlung finden. [14]

2.1.1 Dielektrisch behinderte Entladung

Besonders energiearm ist es, in einem Plasma lediglich die Elektronen zu beschleunigen, wie es bei der folgenden Entladung der Fall ist.

Die Entladung des Metallgitter-Array Reaktors ist eine dielektrisch behinderte Entladung (DBD, engl.: dielectric barrier discharge), was bedeutet, dass eine Elektrode durch ein Dielektrikum abgeschirmt ist. Das Dielektrikum verhindert, dass es zu einer Bogenentladung zwischen Kathode und Anode kommt [15]. Bei dieser Art von Entladung verursacht ein Puls im Bereich von Nano- bis Mikrosekunden ein Plasma, sodass für ein konstant erscheinendes Plasma eine Wechselspannung im Kilohertz-Bereich angelegt werden muss [16]. Eine Simulation der Zündung einer einzigen Entladung ist in Abbildung 2 zu sehen.

Der Streamer aus Abbildung 2 bei 5 ns wird durch eine Elektronenlawine ausgelöst und ist in der Richtung entgegengesetzt. Das elektrische Feld, was durch das Auftreffen

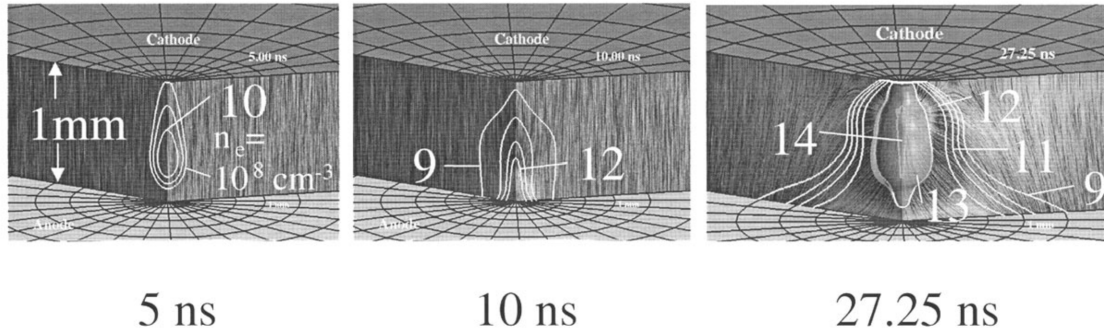


Abbildung 2: Simulation einer zweidimensionalen Mikroentladung in einem 80 % He und 20 % CO₂ Gas mit einer Spaltbreite von 1 mm [16].

des Streamers verursacht wird, verursacht eine Ionisationswelle mit Stromdichten von bis zu 1000 A cm^{-2} und Elektronendichten von 10^{10} cm^{-3} , durch welche sich Anode und Kathode wieder neutralisieren und das elektrische Feld abnimmt (Abbildung 2 10 ns und 27,25 ns).

Dielektrisch behinderte Entladungen werden meist in Molekulgasen, wie z.B. Sauerstoff oder Stickstoff verwendet oder mit Edelgasen wie Argon oder Helium mit Beimischungen von Molekulgasen untersucht [17]. Ebenso werden DBDs werden bei der industriellen Erzeugung von Ozon, Plasmabildschirmen und der Oberflächenbehandlung verwendet, desweiteren wird an Anwendungen für Gasumwandlungen von Treibhausgasen in weniger klimaschädliche Gase geforscht [18].

2.1.2 Metallgitter-Array

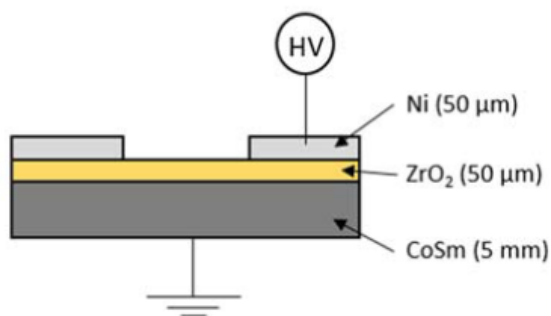


Abbildung 3: Der Aufbau einer einzelnen Kavität des Metallgitter-Arrays [9].

Für diese Arbeit wurde ein Metallgitter-Array verwendet, welches eine besondere Form der dielektrisch behinderten Entladung darstellt.

Das Metallgitter-Array zeichnet sich dadurch aus, dass es aus eine Vielzahl an Kavitäten besteht, die auf einer relativ kleinen Fläche brennen. Diese Kombination von Mikroplasmen führt dazu, dass das Metallgitter-Array in viel größeren Maßstäben anwendbar ist, als ein einziges Mikroplasma. Dies ist nicht bei allen Mikroplasmen der Fall, wie z.B. bei dem COST-Jet [7].

Ursprünglich wurde statt eines Metallgitters ein Silikongitter verwendet, das Metallgitter

verlängert die Lebensdauer eines Reaktors jedoch auf 400 Stunden Betriebslaufzeit, sodass in dieser Arbeit mit einem Metallgitter-Array oder auch Metallgitter-MCPA gearbeitet wird. Weitere Vorteile von einem Metallgitter sind, dass es sich besser untersuchen lässt, z.B. mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie und es ist besser mit Katalysatoren beschichtbar. Der Querschnitt, sowie die Dicke und Art der verschiedenen Schichten eines Metallgitter-Array sind anhand von einer Kavität in Abbildung 3 veranschaulicht. [9]

Die Mikroentladung wird in Kavitäten gezündet, die einen Durchmesser zwischen 50 μm

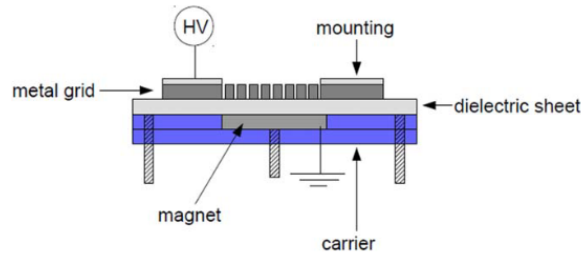


Abbildung 4: Die Anordnung der Kavitäten auf dem Metallgitter-Array [9].

und 200 μm haben. Abbildung 4 zeigt, wie die Kavitäten auf einem Träger angeordnet sind. Die Nickel-Folie und das Dielektrikum werden durch einen im Träger befestigten Magneten festgehalten. Der Magnet hat keinen Einfluss auf das Plasma, da die Radien der Drifts, die er auslösen könnte, weit über der Plasmagröße liegen [10].

Wird ein Plasma in dem Reaktor gezündet, so dehnt sich dieses aus, dass es auch

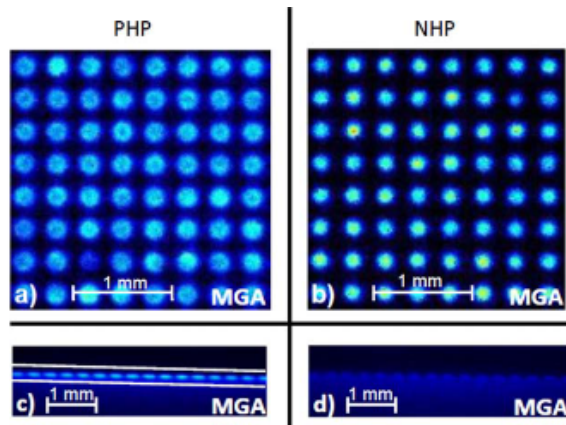


Abbildung 5: Emissionsaufnahmen eines Metallgitter-Arrays bei positiver Phasenhälfte (PHP) (a, c) und negativer Phasenhälfte (NHP) (b, d) in der Draufsicht (a, b) und von der Seite (c, d). Hellere Regionen bedeuten, dass eine höhere Emission vorliegt [9].

oberhalb der Kavitäten brennt, wie Abbildung 5 c) zeigt. Die positive Phasenhälfte bezeichnet hierbei den Teil, in dem die Spannung des Pulses positiv ist, die negative

Phasenhälfte den Teil, in dem die Spannung des Pulses negativ ist. Die Seitenansicht aus Abbildung 5 (c, d) ist die Perspektive, die auch in Abbildung 4 zu sehen ist. Es wird die Spannung angegeben, da der Zusammenhang zwischen Spannung und Leistung in diesem Reaktor nichttrivial ist [6].

2.2 Plasmachemie

Obwohl in dem Plasma, was in dieser Arbeit untersucht wurde, lediglich Helium und molekularer Sauerstoff gezündet werden, gibt es über 100 verschiedene Reaktionen, die auftreten können [19]. Helium ist das leichteste, existierende Edelgas. Es besteht aus jeweils zwei Elektronen und Protonen, als auch (in seiner häufigsten Konfiguration) zwei Neutronen. Helium geht unter Atmosphärendruck keine Bindungen ein, Sauerstoff ist hingegen ein sehr reaktives Gas. Es besitzt eine Elektronegativität von 3,44, was die zweithöchste Elektronegativität im Periodensystem ist. Dies kann zur Folge haben, dass Elektronen sich an der Außenhülle des Moleküls oder des Atoms ablagern.



Da Sauerstoff als zweiatomiges Molekül zusätzlich sechs Freiheitsgrade hat, gibt es viele verschiedene Anregungen. [20]

Der Prozess, dessen Ergebnis in dieser Arbeit beobachtet wird, ist die Produktion von Ozon. Hierbei rekombinieren ein molekularer und ein atomarer Sauerstoff zu Ozon. Hierfür müssen einige der Sauerstoffmoleküle aufgespalten werden in atomaren Sauerstoff.



Da der Prozess zur Erzeugung von Ozon aus Formel (4) kein einfacher Stoß, sondern ein Dreikörperstoß ist, gibt es eine weitere Masse (hier meist Helium), die dazu beiträgt, dass die Energie von 1,48 eV, die für die Produktion eines Ozonmoleküls aufgebracht werden muss, übertragen werden kann. Ebenso gibt es auch Reaktionen mit positiv oder negativ geladenem Sauerstoff, hierbei handelt es sich jedoch um Zweikörperstöße. Da das Plasma jedoch nicht nur Disauerstoff dissoziiert, sondern auch andere Sauerstoffverbindungen, wie Ozon, gibt es neben der Erzeugung von Ozon auch Verlustprozesse, wie zum Beispiel Prozess 5. [19]



Die Dauer beider Prozesse beträgt in reinem Sauerstoff ca. 10 μs und in Luft (also mit der Anwesenheit von Stickstoff) das zehnfache [18]. In einem Helium-Plasma mit

Sauerstoffbeimischungen lassen sich wesentlich mehr Prozesse, als die hier aufgeführten, für die Dissoziation von Sauerstoff und die Produktion von Ozon, sowie der Verlust von atomarem Sauerstoff, als auch Ozon, identifizieren. Diese Prozesse sind von Waskoenig et al [19] tiefergehend untersucht worden. In dieser Veröffentlichung werden 116 Reaktionen in einem Helium-Plasma mit kleinen Sauerstoffbeimischungen festgestellt.

2.3 Absorptionsspektroskopie

Um die O_3 -Dichte zu messen, wurde Absorptionsspektroskopie verwendet. Neben der Massenspektrometrie ist sie eine typische Diagnostik, um die Ozonkonzentration in Gasen zu bestimmen [8]. Im Vergleich zur Massenspektroskopie benötigt es keine Pumpen, da diese nicht bei Atmosphärendruck funktioniert, was den Aufbau kostengünstiger und kompakter macht.

Hierbei wird eine Absorptionslinie des zu beobachtenden Stoffes betrachtet. Eine geeignete Linie des O_3 -Spektrums ist eine des Hartley Bandes von 257,3 nm. Da die Linie im Ultravioletten liegt, muss mit einer Lampe mit hinreichendem Spektrum gearbeitet werden. Die gemessene Absorption lässt sich mittels des Lambert-Beerschen Gesetzes

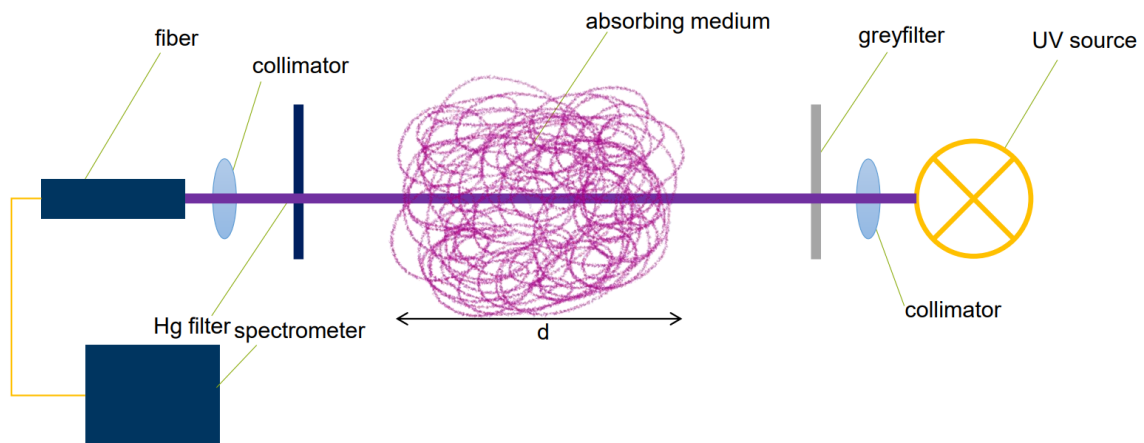


Abbildung 6: Der Aufbau der Absorptionsspektroskopie.

quantifizieren. Es besagt, dass das Verhältnis der Urintensität der Lichtquelle I_0 im Verhältnis zu der durch ein absorbierendes Medium transmittierten Intensität I_T in folgendem Zusammenhang mit der Absorptionslänge d (veranschaulicht in Abbildung 6), dem stoffspezifischen Absorptionskoeffizienten k und der Konzentration des Stoffes c steht:

$$\frac{I_T}{I_0} = 10^{-kdc} \quad (6)$$

h

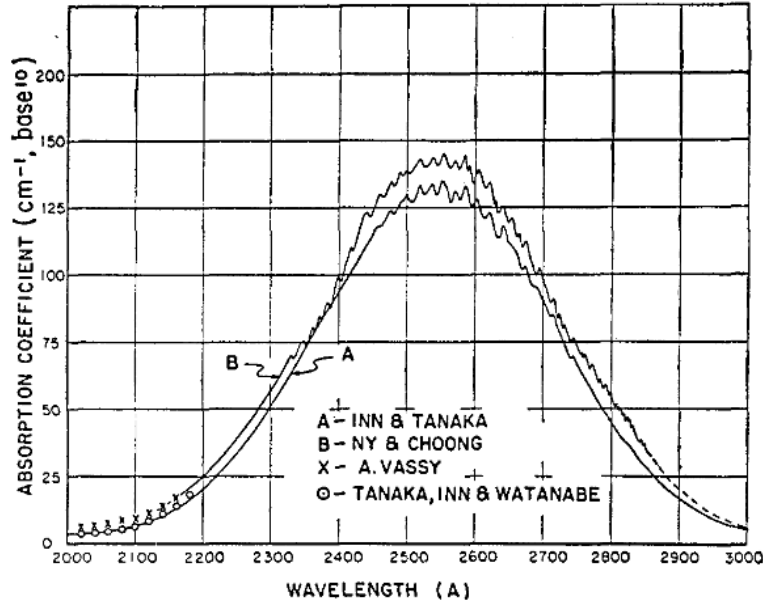


Abbildung 7: Der Absorptionskoeffizient von Ozon im Bereich des Hartley-Bandes [21].

Die Absorption ist in diesem Fall definiert, wie folgendermaßen beschrieben:

$$\log \frac{I_0}{I_T} = A_\lambda \quad (7)$$

Formel (7) lässt sich zu dem Lambert-Beerschen Gesetz umformulieren zu:

$$A_\lambda = kcd \quad (8)$$

In der Chemie wird häufig ein stoffspezifischer Absorptionskoeffizient k in der Einheit mol/m^3 verwendet, während Tanaka et al [21] den Absorptionskoeffizienten von Ozon im Bereich von 200-300 nm in der Einheit $\text{atm}^{-1}\text{m}^{-1}$ angibt.

Dies bedeutet, dass die errechnete Konzentration c aus Formel (9) ein relativer Druck ist.

$$c = \frac{A_\lambda}{kd} \quad (9)$$

Die Teilchendichte n in m^{-3} lässt sich unter der Annahme des idealen Gasgesetzes wie in Formel (10) berechnen.

$$n_{O_3} = n_{ges}c = \frac{A_\lambda}{kd} \frac{p}{k_B T} \quad (10)$$

Der Absorptionskoeffizient von Ozon in dem beobachteten Wellenlängenbereich aus, ist in Abbildung 7 gezeigt.

Der Wert für die Boltzmann-Konstante k_B wurde NIST entnommen [20].

3 Versuchsaufbau

3.1 Methode

Der Aufbau für die Absorptionsmessungen ist in Abbildung 6 zu sehen.

Das emittierte Licht einer UV-Quelle wird von einem Kollimator (Edmund Optics 88-173, UV/VIS-Faseroptikkollimator, 4 mm Apertur, SMA) und zwei Graufiltern (Thorlabs Box NUK01, reflektierende Filter mit einem Durchmesser von 25 mm, optische Dichte von 0,6 und 2,0) erst auf das absorbierende Medium und anschließend von einem Quecksilberfilter (Edmund Optics 39-312, 254,0 nm, hart beschichteter Bandpassfilter OD4, FWHM 10 nm) und einem Kollimator (Edmund Optics SMA 88-173, UV/VIS-Faseroptikkollimator, 4 mm Apertur) auf die Faser, welche mit dem Spektrometer (AvaSpec ULS-TEC-EVO, Spektrum 200-1160 nm, Auflösung 0.09-20 nm) verbunden ist, fokussiert.

Die Daten des Spektrometers werden mit Hilfe eines Laptops und dem zugehörigen Programm (AvaSoft8.11) ausgewertet. Das Programm kann ein Dunkelspektrum, als auch ein Referenzspektrum aufnehmen und damit bereits ein Absorptionsspektrum zur Verfügung stellen. Dieses Absorptionsspektrum lässt sich mit dem Verzug einer Messdauer in dem Programm ansehen. Quecksilber hat eine Emissionslinie bei 253,6 nm, welche um 0,1 nm von der Ozon-Linie verschoben ist.

Der verwendete Filter transmittiert elektromagnetische Strahlung zwischen 249 nm und 259 nm, was dem oberen Bereich der breiten Absorptionskurve von Ozon entspricht, wie aus Abbildung 7 hervorgeht.

3.1.1 Lampen

Zur ersten Justage wurde eine Deuteriumlampe (Hamamatsu L879-01) verwendet.

Da jedoch die Intensität der Lampe zufälligen Schwankungen unterliegt, wurde eine andere Lampe verwendet.

Die andere Lampe (EQ-99X-FC-S) ist eine LDLS (Laser-Driven-Light-Source), welche ein durch einen Laser stabilisiertes Plasma ist. Aufgrund der kurzen Pulse muss die Belichtungszeit der Lampe bei mindestens 500 ms liegen, sodass eine Variation der Spektren aufgrund von pulsabhängigen Prozessen des Arrays ausgeschlossen werden kann. Da das Plasma der LDLS ein annäherndes Schwarzkörperspektrum hat (sh. Abb. 8 links), wurde ein Quecksilberfilter verwendet. Der Quecksilberfilter hat jedoch eine zu hohe Transmission in dem Bereich von 249 nm bis 264 nm, sodass das Spektrometer gesättigt ist, wie in Abbildung 8 Mitte zu sehen ist, sodass eine Korrektur von Quecksilber- und zwei Graufiltern zusammen verwendet wurde. Mit beiden Filter lässt sich nun eine Sättigung des Spektrometers vermeiden, wie Abbildung 8 rechts zeigt.

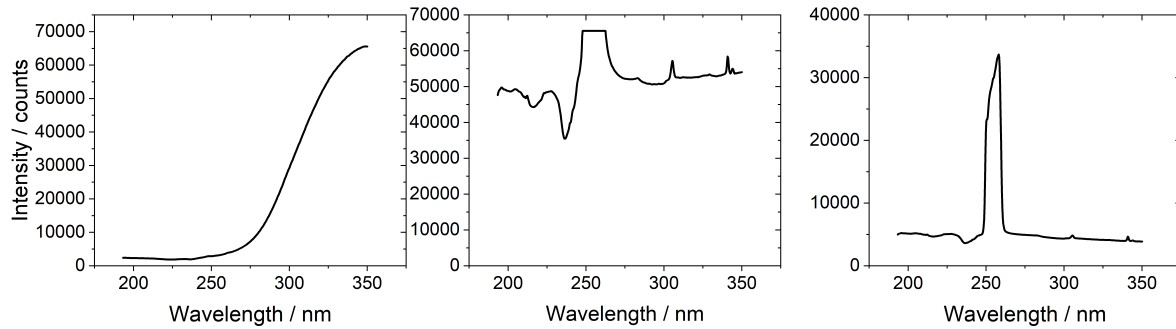


Abbildung 8: Das Spektrum der Lampe mit einem Graufilter, einem Quecksilber-Filter und Quecksilber, als auch Graufilter (v.l.n.r.).

3.1.2 Auswertung der Spektren

In Abbildung 9 (links) ist ein Positivbeispiel und in Abbildung 9 (rechts) ist ein Negativbeispiel von einem Absorptionsspektrum des finalen Setups zu sehen. Auffallend hierbei ist, dass das Rauschen des Absorptionsspektrums sehr groß ist, sodass kleinere Signale innerhalb des Rauschens liegen, sowie dass der Offset des Absorptionsspektrums mit Einschalten des Plasmas sinkt, wie in Abbildung 9 (rechts) stärker deutlich wird. Aufgrund des Rauschens wurden für jeden einzelnen Messpunkt mehrere Spektren aufgenommen. Die Spektren wurden gemittelt, sodass das zufällige Rauschen minimiert wurde. Insbesondere in Wellenlängenbereichen mit kleinen Intensitäten ist das Rauschen des Absorptionsspektrums besonders groß, da hier eine kleinere Intensitätsänderung zu einer größeren Änderung in der Absorption führen kann, wie aus Formel (7) hervorgeht. Die gemittelte Absorption im Bereich von 251 nm bis 257 nm wird als A_1 , die

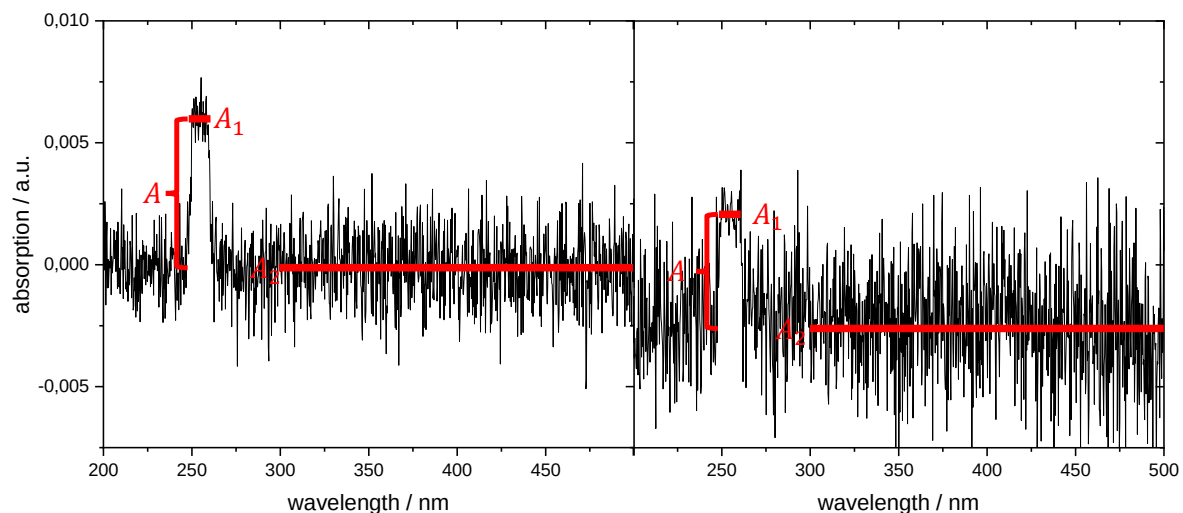


Abbildung 9: Ein Absorptionsspektrum von Ozon bei einem Gesamtfluss von 150 sccm und einer Beimischung von 10 % Sauerstoff, 15 kHz Wechselstrom und bei einer Spannung von 600 V (links), bzw. 700 V (rechts).

gemittelte Absorption im Bereich von 300 nm bis 500 nm wird als A_2 bezeichnet. Um zu berücksichtigen, dass der Offset A_2 (besonders gut in Abbildung 9 (rechts) zu sehen)

bei Einschalten des Plasmas sinkt, wird er nach Formel (11) vom gemessenen Signal A_1 abgezogen.

$$A = A_1 - A_2 \quad (11)$$

Die Abbildungen 9 verdeutlichen die Bedeutung von A , sowie A_1 und A_2 . Da neben dem Offset das Rauschen des Signals sehr groß ist, wird es über Formel (12) berücksichtigt mit der Anzahl an Messpunkten $n_{a:b}$ aus dem Wellenlängenintervall a bis b .

In diesem Fall werden für a und b die Grenzen gewählt, in denen auch A_1 gemittelt wird.

$$\Delta A_1 = \frac{1}{n_{a:b}} \sum_{\lambda=a}^b |A - A_\lambda| \quad (12)$$

Der Fehler für A_2 wird als so klein angenommen, dass er vernachlässigbar ist.

3.1.3 COST-Jet

Für die Validation der Methodik wurde ein weiteres Nichtgleichgewichtsplasma untersucht, der COST-Jet. Hierbei handelt es sich um eine gut erforschte Referenzplasmaquelle, bei der der komplette Gasfluss zwischen zwei Elektroden herströmt, sodass der Ionisationsgrad wesentlich höher als im Plasmaarray-Reaktor ist.

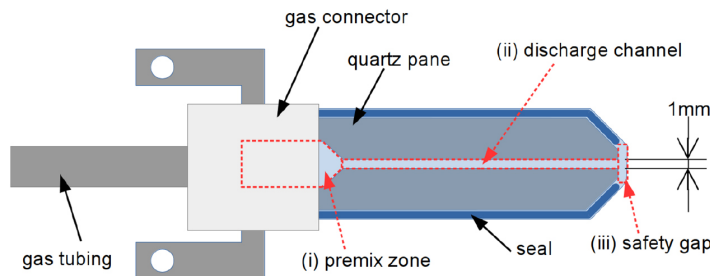


Abbildung 10: Skizze des COST-Jets [7].

Die Skizze des COST-Jets ist in Abbildung 10 zu sehen. Im Gegensatz zu dem Plasmaarray-Reaktor ist das vom COST-Jet erzeugte Plasma keine DBD. Weitere Informationen zum Aufbau des COST-Jets und dessen Funktionsweise lassen sich in der Veröffentlichung von Golda et al [7] finden.

Der Aufbau der Absorptionsspektroskopie wird angepasst, wie in Abbildung 11 skizziert ist.

Bereits vorliegende Daten mit einer weniger optimierten, aber sehr vergleichbaren Plasmaquelle, lassen darauf schließen, dass im Effluent des COST-Jets Ozon entsteht, wenn er mit einem Helium-Plasma mit geringen Sauerstoffbeimischungen brennt [8]. Die Produktion des Ozons aus dem Plasma wird durch verschiedene Parameter, wie z.B. Sauerstoffbeimischung oder Spannung beeinflusst. Da diese Daten jedoch mittels eines Massenspektrometers erhoben wurden, gilt es ähnliche Zusammenhänge mittels Absorptionsspektrometrie zu beobachten. Für alle folgenden Ergebnisse wurde ein Abstand von 3 mm zur Spitze des Jets gewählt. Erste Messungen mit der Deuteriumlampe

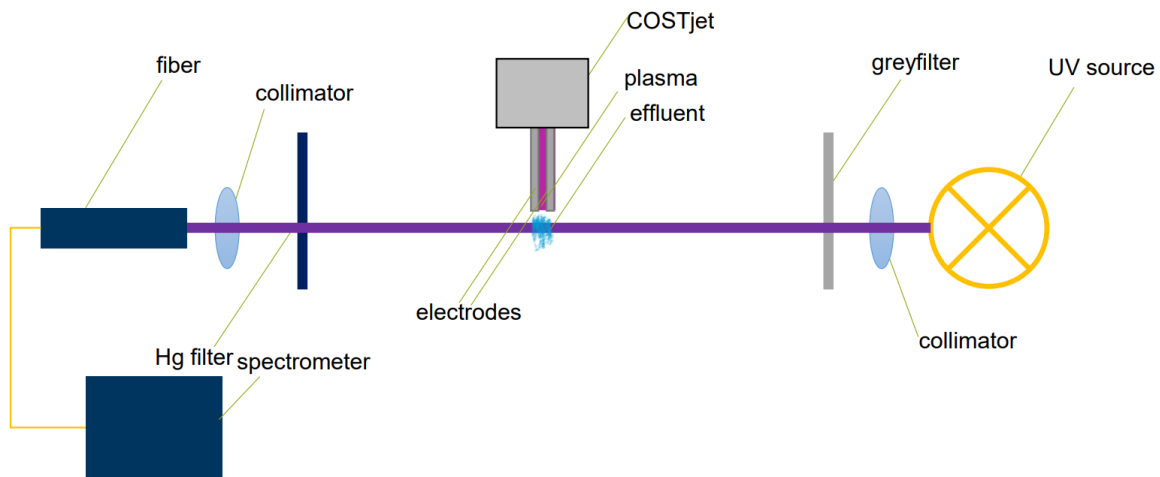


Abbildung 11: Skizze des Absorptionsaufbaus mit dem COST-Jet.

und dem COST-Jet zeigen, dass die gemessene Absorption eine signifikante Änderung aufweist, sobald das Plasma ein- bzw. ausgeschaltet wird. Dieser Unterschied wird in Abbildung 12 deutlich.

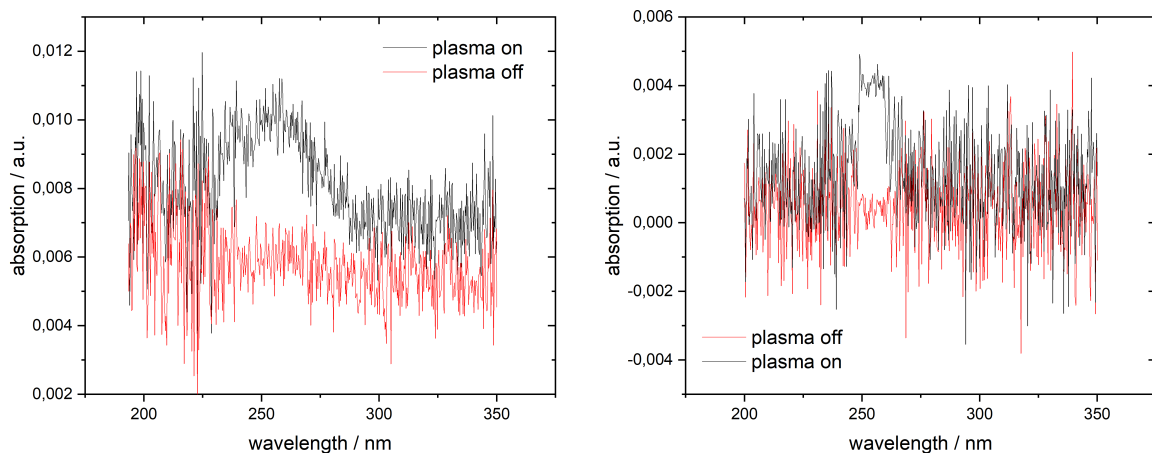


Abbildung 12: Ein Absorptionsspektrum von Ozon mit der Deuteriumlampe (links) und der LDLS mit Filter (rechts).

Wie Abbildung 13 (links) zeigt, ist ein Anstieg in der Ozondichte von $0,7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ auf $5,0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ bei erhöhtem Sauerstofffluss von 5 sccm zu 17 sccm zu erkennen. Aus Abbildung 13 (rechts) geht hervor, dass mit steigender Spannung die Ozondichte steigt. So ist bei einer Beimischung von 5 sccm Sauerstoff ein Anstieg von $0,5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ bei einer Spannung von 220 V auf bis zu $6,0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ Ozon bei 400 V zu erkennen. Bei einer Beimischung von 8 sccm ist ein Anstieg von $7,0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ bei einer Spannung von 300 V auf eine Ozondichte von $12,0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ bei einer Spannung von 420 V zu beobachten.

Die gemessenen Dichten liegen eine Größenordnung über denen, die Willems et al

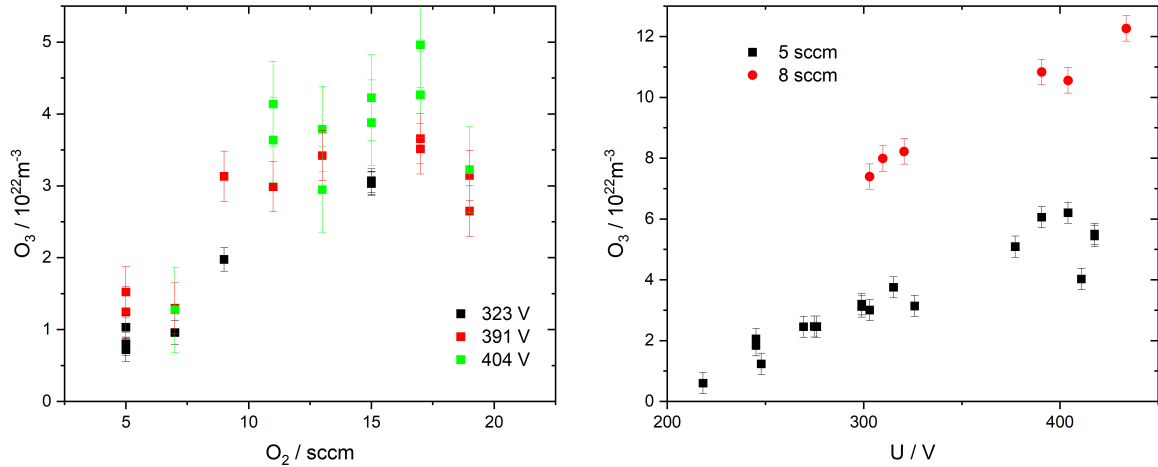


Abbildung 13: Eine Variation der Sauerstoffbeimischung bei einem Heliumfluss von 1000 sccm (links) und eine Variation der Spannung bei einer Beimischung von 5 sccm Sauerstoff (rechts).

[8] gemessen haben, was sich dadurch erklären lässt, dass der Plasma-Jet seitdem optimiert wurde, sodass mehr Ozon entsteht. Desweiteren muss diskutiert werden, ob die Absorptionslänge richtig abgeschätzt wurde. Bei diesen Werten wurde sie auf 2 mm geschätzt. Auffällig bei dem Aufbau ist auch gewesen, dass er sehr anfällig für Luftverwirbelungen ist, sodass er mittels eines Pappaufbaus um den Strahlengang herum, vor Luftverwirbelungen geschützt wurde.

Generell lassen sich die Werte als gut einordnen, da sie mit einem verbesserten Jet und einer anderen Methode aufgenommen wurden, aber dennoch ähnliche Zusammenhänge zeigen, wie ein weniger optimierter Jet mit einer anderen Messmethode.

3.2 Array

Anstelle des COST-Jets wird nun das Array eingesetzt, wie Abbildung 14 verdeutlicht. Das Array ist mit vier Gruppen von Kavitäten versehen, die sich entweder in Durchmesser oder Lochdichte unterscheiden. Die Spannungsversorgung des Reaktors wird mittels eines Funktionsgenerators (Tektronix AFG 3021B) und eines Verstärkers (Trek PZD700A M/S) gewährleistet. Der Funktionsgenerator kann drei Pulsarten erzeugen. Es sind ein Sinuspuls, ein Dreieckspuls und ein Rechteckpuls möglich.

Das Metallgitter wird durch einen Magneten über dem Dielektrikum festgehalten. Der Gaszufluss wird über zwei mass flow controller (MFC) gesteuert, sodass Gasflüsse zwischen 100 sccm und 2000 sccm Helium und 5 sccm und 50 sccm Sauerstoff möglich sind. Zum Schutz vor äußeren Einflüssen und zur besseren Quantifizierbarkeit der Messungen, ist über dem Array eine Quartzglashaube angebracht (siehe Abbildung 15). Die Kavitäten haben einen Durchmesser im Bereich von 50-200 μm sodass das effektiv

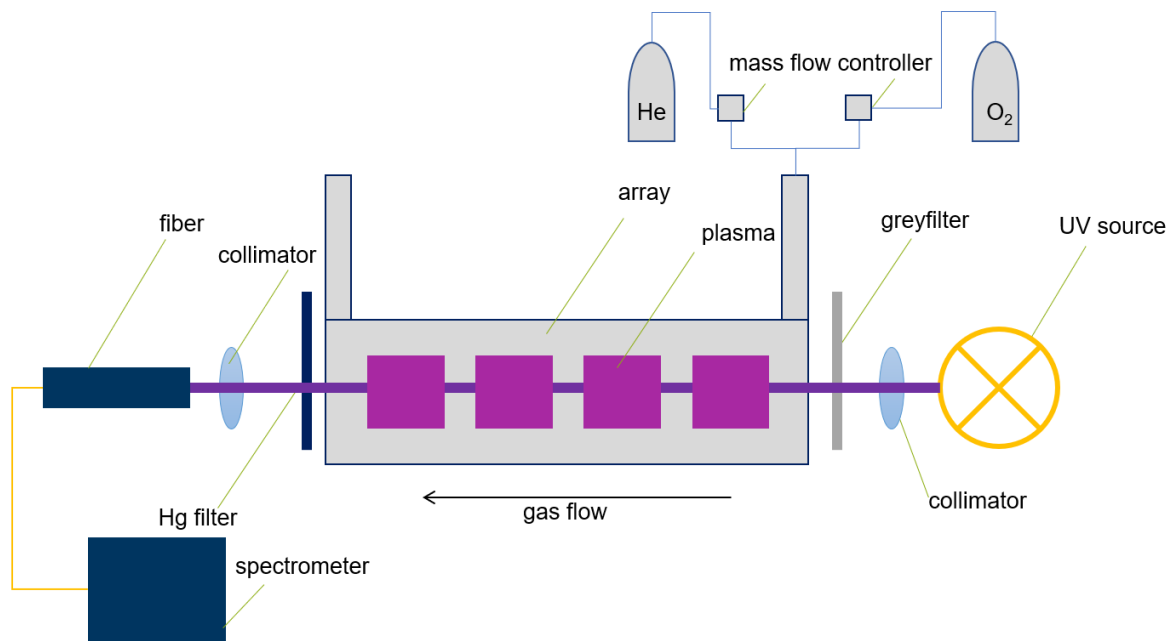


Abbildung 14: Skizze des Absorptionsaufbaus mit dem Plasmaarray-Reaktor.

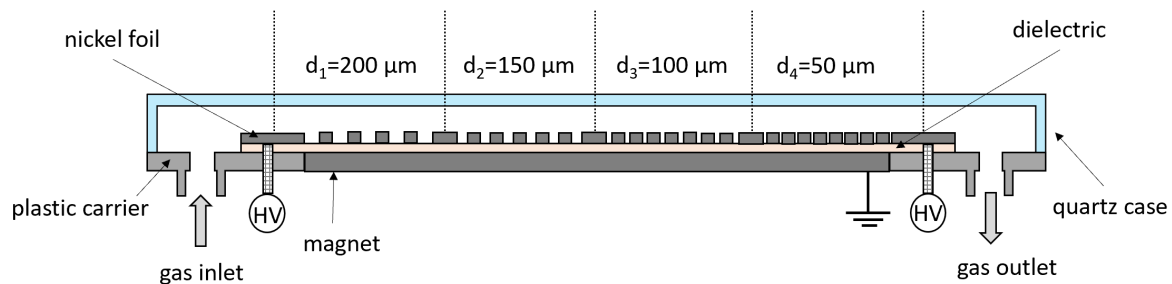


Abbildung 15: Eine Skizze des Metallgitter-Array-Reaktors [10].

brennende Plasma ein sehr kleines Volumen einnimmt. Desweiteren kommt ein Großteil des Gasflusses nicht in Kontakt mit dem Plasma, da das Volumen unter der Haube um ein vielfaches größer ist, als das der Kavitäten, in denen das Plasma brennt. Der Gasfluss, unter welchem das Array bisher betrieben wurde, beträgt 2000 sccm und kühlt den Aufbau gleichzeitig. Das Dielektrikum besteht aus Keramik. Betrieben wird der Metallgitter-Array-Reaktor mit Spannungen zwischen 200 V und 800 V und Frequenzen zwischen 5 kHz und 30 kHz.

Da der atomare Sauerstoff in den Kavitäten, in denen das Plasma brennt erzeugt wird und bei Kontakt mit dem Gasfluss oberhalb der Kavitäten zu Ozon reagiert, ist keine homogene Ozondichte innerhalb des Arrays zu erwarten. Deshalb muss bei der Justage darauf geachtet werden, dass der Lichtstrahl so nah wie möglich über dem Gitter hergeht, da hier das meiste Ozon erwartet wird.

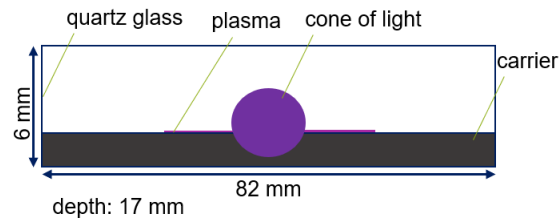


Abbildung 16: Skizze des Querschnittes des Strahlengangs. Zusätzlich sind die Dimensionen des Reaktors eingezeichnet, durch die das Gas strömt.

Wie der Lichtstrahl über dem Gitter hergeführt wird, ist in Abbildung 16 zu sehen. Hier wird ein möglichst kleiner Strahlkegel benötigt, da das Ozon sich oberhalb des Metallgitters mit dem Gasfluss vermischt und dies die Ozondichte verfälscht. In der Realität sieht der Aufbau aus, wie in Abbildung 17 gezeigt wird. Hier sind die vier Kavitätengruppen des Arrays gut erkennbar anhand des Plasmas.

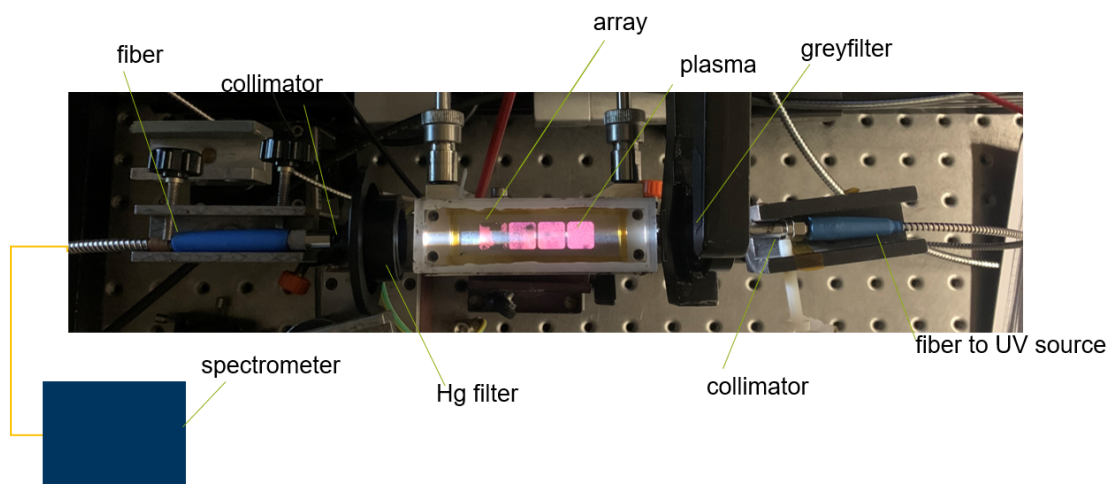


Abbildung 17: Foto des Absorptionsaufbaus mit dem Plasmaarray-Reaktor und einem Helium-Plasma mit Sauerstoffbeimischung.

3.3 Messvorgang

Aufgrund der Zeit, die das Plasma zwischen zwei Messpunkten braucht, um sich zu stabilisieren, wurde ein Vorgang für die einzelnen Messungen festgelegt. Da die Intensität der UV-Quellen, ebenso wie der Hintergrund, Schwankungen unterlag, musste vor jeder Messung ein neues Referenzspektrum aufgenommen werden. So wird auch das Ozon, welches durch UV-Strahlung der Lampe verursacht wird, wegkalibriert.

Vor Beginn jeglicher Messungen muss sowohl die UV-Quelle, als auch der Plasmaarray-Reaktor eingeschaltet werden und ca. 30 Minuten warmlaufen. So werden große Schwankungen seitens der Lampe und temperaturabhängige Effekte des Reaktors minimiert.

Die Messpunkte wurden folgendermaßen aufgenommen:

1. Das Plasma wird ausgeschaltet und mittels Lampe und Spektrometer wird ein Referenzspektrum aufgenommen.
2. Das Plasma wird direkt nach der Aufnahme des Spektrums wieder eingeschaltet.
3. Es wird eine Minute gewartet, damit sich das Plasma wieder stabilisieren kann und sich die Umgebungstemperatur wieder anpasst. Außerdem wurde beobachtet, dass direkt nach Einschalten des Reaktors die Ozondichte für eine kurze Zeit höher ist. Dieser Effekt kommt vermutlich durch eine Oxidation an Dielektrikum oder Metallgitter zustande, soll aber nicht Zustand dieser Arbeit sein.
4. Es werden mehrere Absorptionsspektren aufgenommen. Dies geschieht automatisiert mit dem Spektrometer und dem zugehörigen Programm.
5. Die neuen Parameter werden eingestellt, sobald die Messung abgeschlossen ist. Das Plasma wird hierfür nicht ausgeschaltet.
6. Bei einer Variation des Gases wird nun drei Minuten gewartet und bei 1. fortgefahren. Wird die Spannung, Frequenz oder Pulsform variiert, reicht eine Minute, bis wieder bei 1. fortgefahren werden kann. Ist dies der letzte Punkt einer Messreihe und sollen weitere Messreihen folgen, so wird eine Zeit von fünf Minuten gewartet, bis bei 1. fortgefahren werden kann.

Zur Überprüfung der Magnettemperatur wurde ein Fluoroptisches Thermometer verwendet (I652 von Luxtron), da die Curietemperatur des Magneten nicht überschritten werden durfte, weil er sonst seine magnetischen Eigenschaften verliert.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisse sollen helfen Prozesse, die innerhalb des Plasmaarray-Reaktors geschehen, besser zu verstehen, um in Zukunft aus den gesammelten Informationen einen optimierten Plasmaarray-Reaktor entwickeln zu können. In dem folgenden Kapitel werden die Ozondichten verschiedener Konfigurationen des Versuchsaufbaus betrachtet. Hierfür werden Gesamtfluss, relative Beimischung, Spannung, als auch die Pulsform und Anregungsfrequenz variiert und überprüft inwieweit dies die Ozonproduktion beeinflusst.

4.1 Gesamtflussvariation

Aufgrund der verschiedenen Transitzeiten, als auch der variierenden Energie pro Teilchen und der verschiedenen Elektronendichten, die während einer Gesamtflussänderung auftreten, lag die Vermutung nahe, dass die Ozondichte bei geringeren Flüssen höher ist, als bei größeren Flüssen. Diese Annahme ergibt sich daraus, dass bei geringeren Flüssen eine höhere Energie pro Teilchen, als auch eine größere Transitzeit zur Verfügung stehen. Da es sich hier um ein Niedertemperaturplasma handelt, lässt sich analog zu der Energie pro Teilchen die Elektronendichte und die Elektronentemperatur diskutieren. Steht den Sauerstoffmolekülen eine höhere Energie zu, steigt der Dissoziationsgrad. Diese höhere Energie kann entweder durch eine höhere Elektronendichte oder -temperatur in diesem Plasma Einfluss nehmen. Wie bereits in Kapitel 2 Physikalische Grundlagen beschrieben, ist die Erzeugung von Ozon eine Kettenreaktion, die sich in die Dissoziation von Sauerstoff und die Rekombination von dissoziiertem Sauerstoff mit molekularem Sauerstoff zu Ozon zerlegen lässt.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurde bei einer konstanten Spannung von 700 V, einem Dreieckspuls mit einer Frequenz von 15 kHz und einer Beimischung von 2,50 % Sauerstoff der Gesamtfluss Φ schrittweise von 100 sccm auf 2000 sccm erhöht.

Für einige Betrachtungen ist die Transitzeit von Relevanz. Die Transitzeit beschreibt die Zeit, die benötigt wird, bis Gas innerhalb des Reaktors ausgetauscht wurde. Der Zusammenhang zwischen Fluss Φ und Transitzeit t ergibt sich mittels des Arrayvolumens V_{array} .

V_{array} lässt sich mittels der Parameter aus Abbildung 16 bestimmen.

$$t = \frac{V_{array}}{\Phi} \quad (13)$$

In Abbildung 18 (links) ist zu sehen, wie die Dichte abhängig von dem Gesamtfluss abfällt. Bei Flüssen von unter 500 sccm ist die Ozondichte über $10 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$, wohingegen sie bei Flüssen von über 1500 sccm nicht über $8 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ steigt. Die gemessenen Dichten sind vergleichbar mit denen, die in anderen Mikroplasmen gemessen wurden

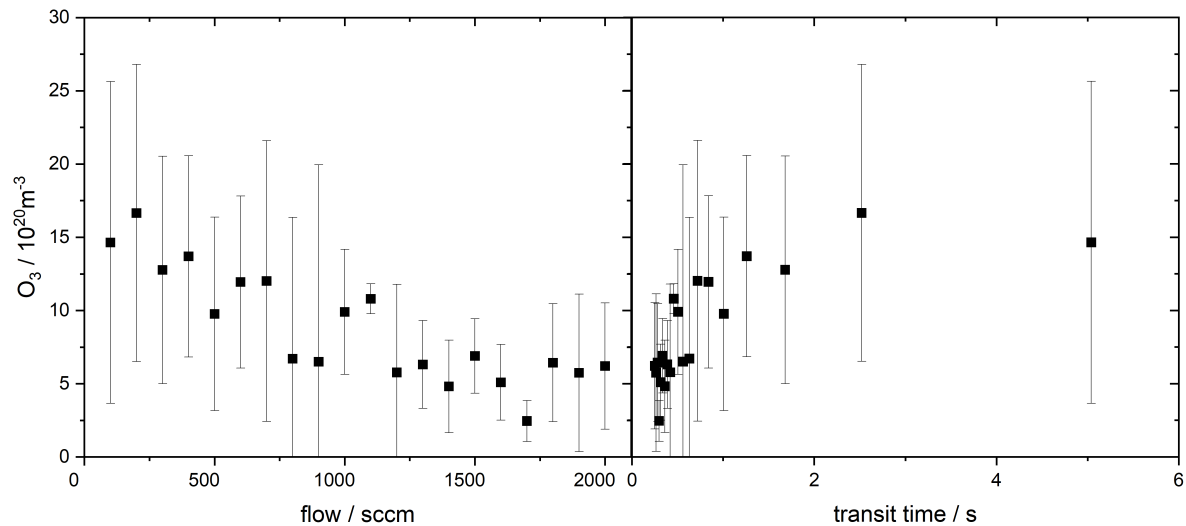


Abbildung 18: Links: Variation des Gesamtgasflusses bei einer konstanten Sauerstoffbeimischung von 2,50 %, Dreieckspuls mit einer Frequenz von 15 kHz und einer konstanten Spannung von 700 V.

Rechts: Variation der Transitzeit des Gases bei einer konstanten Sauerstoffbeimischung von 2,50 %, Dreieckspuls mit einer Frequenz von 15 kHz und einer konstanten Spannung von 700 V aufgetragen gegen die gemessene Ozondichte.

[8], wenn auch etwas geringer. Das lässt sich doch gut begründen, da das produzierte Ozon direkt mit dem Gas, was nicht mit dem Plasma interagiert, verdünnt wird.

Auffallend bei den vorliegenden Daten ist, dass bei einem größeren Fluss die gemessenen Ozondichten um bis zu 20,00 % geringer sind.

Dies liegt daran, dass die Transitzeit eines Moleküls mit steigendem Fluss geringer wird. Dementsprechend fehlt den Teilchen die Zeit innerhalb der Haube des Arrays zu reagieren. Die Reaktion innerhalb des Arrays erfolgt mit atomarem Sauerstoff, welcher in den Kavitäten dissoziiert wurde und daraufhin in den Gasfluss gespült wird, wo er dann mit molekularem Sauerstoff zu Ozon reagieren kann. Wird der Fluss erhöht, so findet die Reaktion vermehrt nicht mehr im Reaktor selber statt, sondern beim Gasauslass des Reaktors oder der Raumluft. Ähnliches wurde auch bei dem COST-Jet beobachtet, dort führt eine Steigerung des Abstands zur Spitze des Jets zu einer erhöhten Ozondichte [8]. Dies ist auf eine höhere Reaktionsdauer zwischen molekularem und atomarem Sauerstoff zu Ozon zurückzuführen [8].

Abbildung 18 (rechts) zeigt daher die Teilchendichte in Abhängigkeit der Transitzeit. Aus der Abbildung geht hervor, dass bei höheren Transitzeiten, welche nach Formel (13) berechnet wurden, die Ozondichte ebenfalls höher ist. Bei geringen Transitzeiten von bis zu 1 s pro Teilchen, lässt sich ein Anstieg von $3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ auf $12 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ beobachten, welcher stark stagniert. So ist der Maximalwert bei 2,5 s Transitzeit bei ca. $16 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$.

Dennoch lässt sich kein linearer Zusammenhang zwischen der Transitzeit und der Ozondichte sehen, sodass ein weiterer Grund in Betrachtung gezogen wird.

Die Energie, die pro Teilchen zur Verfügung steht, sinkt mit einem höheren Fluss, sodass dies ebenfalls die Ozonproduktion beeinträchtigen könnte.

Bei einem Fluss von 100 sccm hat sich die Transitzeit im Vergleich zu 2000 sccm verzwanzigfacht.

Ähnliches gilt für die Energie pro Teilchen. Unter der Annahme, dass die Gesamtenergie konstant für alle Flüsse bleibt, so steht für den Fluss von 100 sccm eine zwanzigfach höhere Energie pro Teilchen zur Verfügung, als bei einem Gesamtfluss von 2000 sccm. Betrachtet man die Elektronentemperatur, so lässt sich davon ausgehen, dass sie bei einem höheren Gasfluss sinkt, da die Energie, die an Stoßpartner abgegeben werden kann, steigt, bzw. Mehrfachstöße von einem Gasmolekül und verschiedenen Elektronen unwahrscheinlicher werden. Da die angelegte Spannung konstant ist, sollte die Elektrodendichte jedoch konstant bleiben. Klar ist jedoch, dass ein Zusammenhang zwischen der Teilchendichte und dem inversen Fluss besteht.

Dennoch lassen die Fehlerbalken einen großen Interpolationsraum offen. So wurde beobachtet, dass bei kleineren Flüssen und geringeren Spannungen größere Instabilitäten in dem Reaktor zu beobachten sind, als bei größeren Flüssen und höheren Spannungen. Diese äußern sich dadurch, dass das Plasma in bestimmten Kavitäten nicht gleichmäßig brennt oder nicht bei jeder Periode zündet.

Aus den Daten geht jedoch hervor, dass bei kürzeren Transitzeiten die Ozonproduktion geringer ist, als bei höheren Transitzeiten, was auf die ebenfalls kürzere Zeit für eine Reaktion innerhalb des Plasmaarray-Reaktors zurückzuführen ist.

Die Abhängigkeit der Transitzeit und der Energie pro Teilchen, sowie der Elektronentemperatur war erwartbar, der Einfluss der Transitzeit war jedoch stärker als erwartet.

4.2 Beimischungsvariation

Die Flussvariation hat gezeigt, dass bei geringeren Flüssen höhere Ozondichten messbar sind. Da die Absorptionssignale relativ verrauscht sind, wie bereits in Kapitel 3 Versuchsaufbau diskutiert wurde (siehe Abbildung 9), wird das Augenmerk der Messungen auf kleinere Flüsse mit größeren Signalen gelegt, da so das Signal-zu-Rausch-Verhältnis besser ist. Um zu überprüfen, welchen Einfluss die relative Sauerstoffbeimischung auf die Ozonproduktion hat, wurden Sauerstoff- und Heliumfluss variiert. Da hier die Energie pro Teilchen, als auch die Transitzeit konstant sind, wird überprüft, wie stark der Einfluss der relativen Sauerstoffbeimischung ist, da in der Theorie mehr Stöße unter Sauerstoffmolekülen und -atomen wahrscheinlicher werden, aufgrund der höheren Beimischung. Die Elektronentemperatur sinkt vermutlich bei höheren Sauerstoffdichten, da die Sauerstoffmoleküle wesentlich mehr Anregungszustände (z.B. Vibration, Rota-

tion) annehmen können und so die Restenergie nach einem Stoß vermindern. Für die Elektronendichte gilt ähnliches. Sie nimmt vermutlich ab, da die Elektronegativität von Sauerstoff dazu führen kann, dass es lediglich Elektronen aufnimmt, anstelle von ihnen angeregt zu werden.

Bei großen Flüssen sind aufgrund der Limitierungen des MFCs auf einen Maximalfluss auf 50 sccm nur geringe relative Sauerstoffbeimischungen möglich (bei 2000 sccm nur 2,50 %), bei kleinen Flüssen (ein Gesamtfluss von 150 sccm) hingegen lassen sich so Beimischungen von bis zu 33,33 % erreichen. Es wird die Abhängigkeit der Ozonproduktion von verschiedenen relativen Flüssen bei kleinen Gesamtflüssen untersucht, da hierbei die Signale größer sind, als bei größeren Flüssen. Bei mehreren konstanten Gesamtflüssen zwischen 150 sccm und 2000 sccm wurde die Beimischung variiert. Hierbei wurden Sauerstoff- und Heliumfluss entsprechend angepasst, sodass relative Beimischungen zwischen 0,25 % und 33,33 % erreicht werden konnten.

Die Frequenz von 15 kHz, sowie der Dreieckspuls wurden beibehalten. Jedoch änderte sich die Spannung aufgrund eines Neubaus von dem Reaktor von 700 V zu 600 V, da der ehemalige Reaktor nach einigen Messreihen einen Defekt aufgewiesen hat, sodass ein Neubau nötig war. Um diesem Defekt vorzubeugen, wurde mit geringeren Spannungen gemessen.

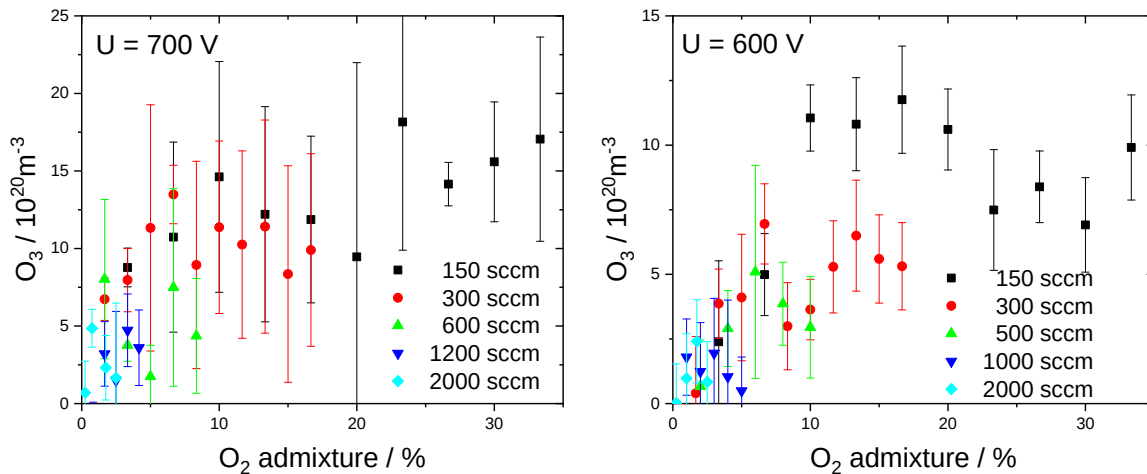


Abbildung 19: Die Ozondichte in Abhängigkeit des relativen Sauerstoffflusses anhand von verschiedenen Gesamtflüssen mit Dreieckspuls, einer Frequenz von 15 kHz und einer konstanten Spannung von 700 V (links) und 600 V (rechts).

Abbildung 19 (rechts) zeigt, dass bei geringeren relativen Sauerstoffkonzentrationen die Ozondichte ebenfalls gering ist. Bei einer relativen Sauerstoffbeimischung von 10,00 % Sauerstoff werden Ozondichten von $4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bei einem Gesamtfluss von 300 sccm, bzw. 500 sccm bis zu $11 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bei einem Gesamtfluss von 150 sccm erreicht.

Es gibt einen Trend nach oben - beginnend bei Ozondichten nahe null für sehr kleine

Beimischungen, der sich bis zu einer Beimischung von 10,00 % zeigt. Ab 10,00 % relativer Sauerstoffbeimischung bleiben die gemessenen Ozondichten von 150 sccm und 300 sccm auf einem nahezu konstanten Niveau. Für alle weiteren Gesamtflüsse war eine Beimischungsvariation von über 10,00 % nicht möglich, aufgrund der Limitierungen des MFC.

Der Fehler der einzelnen Werte bleibt recht vergleichbar, es lassen sich alle Messungen bis zu 5,00 % relativer Sauerstoffbeimischung nur sehr schwer interpretieren, da die gemessenen Werte im Rauschen liegen.

Abbildung 19 (links) zeigt ein ähnliches Verhalten wie Abbildung 19 (rechts). Es existiert auch hier ein steigender Trend - beginnend bei Ozondichten nahe null für sehr kleine Beimischungen, der sich bis zu einer Beimischung von 10,00 % zeigt. Es werden Konzentrationen von $11 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bei einem Gesamtfluss von 300 sccm bis zu $15 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bei einem Gesamtfluss von 150 sccm gemessen. Die Fehler der einzelnen Werte bleiben recht vergleichbar untereinander, es lassen sich alle Messungen bis zu 8 % relativer Sauerstoffbeimischung nur schwer interpretieren, da die gemessenen Ozondichten innerhalb des Rauschens liegen. Verglichen mit Abbildung 19 (rechts) sind die vorliegenden Fehler wesentlich größer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die linke Messung mit dem anderen Reaktor aufgenommen wurde und dieser generell ein niedrigeres Signal-zu-Rauschen Verhältnis aufweist.

Betrachtet man jeden Gesamtfluss für sich, so fällt auf, dass die Streuung der Werte recht klein ist, gemessen an der Streuung der Gesamtheit der Werte. Bei fast allen Gesamtflüssen fällt auf, dass sie in absteigender Reihenfolge mehr Ozon produzieren, was auch bereits in der Gesamtflussvariation (Abbildung 18 (links)) beobachtet wurde. So lässt sich auch hier schließen, dass die Transitzeit einen großen Einfluss auf die Ozonproduktion hat. Der Anstieg der Ozondichte, welcher zwischen 0 % und 10,00 % relativer Beimischung zu beobachten ist, lässt sich folgendermaßen erklären:

Steigt die relative Sauerstoffbeimischung, wird eine Wechselwirkung zwischen freien Elektronen und Sauerstoff wahrscheinlicher, sodass er dissoziiert werden kann. Dass der steigende Trend, der sich in beiden Messungen feststellen lässt, bei 10,00 % stagniert, ist darauf zurückzuführen, dass die Energie pro Sauerstoffmolekül sinkt. Ab einer gewissen Sauerstoffdichte kann nicht mehr Sauerstoff dissoziiert werden, da die Energie pro Sauerstoffmolekül so gering ist, dass eine Dissoziation nicht bei einer höheren Sauerstoffbeimischung wahrscheinlicher wird. Dies lässt sich gut über die Elektronentemperatur ausführen: Steigt die Sauerstoffbeimischung, so sinkt die Elektronentemperatur, welche jedoch essentiell ist, damit Sauerstoff dissoziiert werden kann. Ebenso sinkt vermutlich die Elektronendichte, da Sauerstoff aufgrund von seiner Elektronegativität ein Elektron aufnehmen kann, sodass insgesamt weniger und weniger energetische Elektronen in dem Plasma sind. Bei geringen Sauerstoffdichten steigt vorerst die Ozondichte, da es in dem Plasma eine sehr hohe Elektronentemperatur gibt, dass die Minderung der

Elektronentemperatur durch weitere Sauerstoffmoleküle vorerst keinen Einfluss hat, da die vorhandenen Elektronen nicht mit allen Sauerstoffmolekülen stoßen.

In die Sättigung läuft das Ozon, weil im Plasma nicht mehr Sauerstoff dissoziiert werden kann, sodass es mit dem übrigen Sauerstoff rekombiniert und die Ozondichte konstant wird. Diese Theorie würde aber auch beinhalten, dass bei höheren Gesamtflüssen mit hohen Sauerstoffbeimischungen die Ozondichte sinkt, da hierbei zu wenig Energie pro Teilchen vorliegt, sodass kein Sauerstoff mehr dissoziiert werden kann. Selbiges gilt für die Elektronentemperatur. Die Elektronenenergie die sich nach einem Stoß wieder aufbaut, könnte so gering werden, da das Elektron mit einem Sauerstoffmolekül nach kurzer Zeit wieder stoßen könnte, sodass die Elektronentemperatur zu gering ist, um Sauerstoffmoleküle zu dissoziieren. Außerdem könnte die hohe Elektronegativität von Sauerstoff Elektronen an das Molekül binden, sodass es lediglich geladen ist, aber nicht weiter reagiert. Möglich wäre aber auch, dass es den Prozess der Dissoziation nur verlängert, da die Sauerstoffmoleküle erst angeregt werden müssen, bevor sie dissoziieren. Bekräftigt wird diese These durch die Messungen von atomarem Sauerstoff von Henrik van Impel [6].

Dass große Sauerstoffbeimischungen die Entladungskinetik verändern, wird insbesondere bei großen relativen Beimischungen interessant, kann hier aber aufgrund der Limitierungen des Aufbaus, nicht weiter untersucht werden.

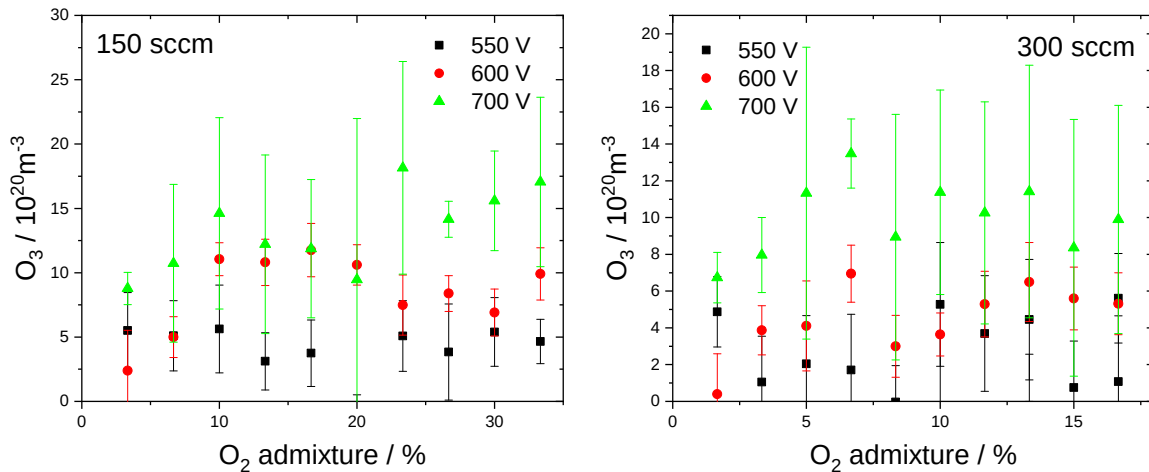


Abbildung 20: Die Ozondichte in Abhängigkeit des relativen Sauerstoffflusses bei einem konstanten Gesamtfluss von 150 sccm (links), bzw. 300 sccm (rechts) mit Dreieckspuls, einer Frequenz von 15 kHz und einer konstanten Spannung von 550 V, 600 V und 700 V.

Die Abbildungen 20 zeigen den Verlauf der Ozonkonzentration bei verschiedenen Spannungen, aber gleichbleibenden Gesamtflüssen. Links ist der Gesamtfluss bei 150 sccm, rechts ist der Gesamtfluss bei 300 sccm zu sehen.

Insgesamt sieht man, dass die Beimischungsvariation mit der höchsten Spannung mehr

Ozon zu produzieren scheint, als diejenigen mit einer niedrigeren Spannung. So werden bei einem Gesamtfluss von 150 sccm (links in Abbildung 20), sowie einer relativen Beimischung von 10,00 % Werte von $16 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bei einer Spannung von 700 V gemessen, während bei geringeren Spannungen Werte von $12 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ (600 V), bzw. $6 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ (550 V) gemessen werden.

Bei einem Gesamtfluss von 300 sccm lassen sich geringere Ozondichten als bei einem Gesamtfluss von 150 sccm messen, aber auch hier ist der Einfluss der unterschiedlichen Spannungen erkennbar. So wurde bei einer relativen Beimischung von 5,00 % eine Ozondichte von $12 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ (700 V), $4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ (600 V) und $2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ (550 V) gemessen.

Dies lässt sich (wie auch bei der Gesamtflussvariation) damit erklären, dass die Energie pro Teilchen mit einer höheren Spannung, steigt. Ähnliches gilt für die Elektronentemperatur, die bei einer höheren Spannung steigt. Somit steigt die Wahrscheinlichkeit, wenn eine höhere Spannung anliegt, für die Dissoziation von molekularem Sauerstoff in atomaren Sauerstoff, welcher eine essentielle Grundlage für die Produktion von Ozon darstellt.

Ebenso lässt sich in Abbildung 20 (links) erkennen, dass für 600 V und 700 V eine Sättigung ab 10,0% Beimischungsvariation eintritt, wie auch in den Abbildungen 19 beschrieben. Bei einer Spannung von 550 V bleibt die Ozonbeimischung auf einem konstanten Niveau von ca. $4.5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Die Sättigung bei 600 V und 700 V, sowie das konstante Niveau bei 550 V könnten darauf zurückzuführen sein, dass bei steigender Sauerstoffbeimischung die verfügbare Energie pro Sauerstoffmolekül sinkt, ebenso wie die Elektronentemperatur. Diese Aussage ist jedoch nur richtig unter der Annahme, dass die Energie pro Heliumatom nicht linear zu der Heliumbeimischung verläuft, was anhand der Elektronentemperatur und -dichte, welche wahrscheinlich bei steigender Sauerstoffbeimischung abnehmen, zutrifft.

Anfangs erhöht sich dabei die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation, aber ab einem gewissen Dissoziationsgrad von Sauerstoff wird ein Maximum an Sauerstoffmolekülen dissoziiert (worauf auch die Messungen von atomarem Sauerstoff aus [6] hindeuten), sodass während des Transites des Gases nicht noch mehr Sauerstoffmoleküle dissoziiert werden können.

Bei einer Spannung von 550 V sind die gemessenen Ozonkonzentrationen sehr nah an der Detektionsgrenze.

Eine Betrachtung der Gastemperatur war bei diesem Setup nicht möglich, hätte aber zu einer genaueren Beschreibung der Ozondichten beigetragen, da diese ebenfalls von der Gastemperatur abhängig sind, wie aus Formel (10) hervorgeht.

Um den sicherzustellen, dass der Reaktor nicht überhitzt, da dies den Magneten gefährden könnte, wurde die Temperatur des Magneten bei den Messungen überprüft. Es ist aufgefallen, dass die Temperatur des Magneten mit steigender Beimischung abnimmt

(siehe Anhang 1), sodass der Effekt von höheren Beimischungen höher sein könnte als vorerst angenommen, da eine niedrigere Gastemperatur eine höhere Dichte bedeuten würde. Bei Abbildung 20 (rechts) ist ebenfalls eine Sättigung, ggf. sogar ein leichtes Maximum ab 6,67 % für die 700 V-Kurve zu beobachten. Die 600 V-Kurve scheint jedoch erst bei Beimischungen ab 13,33 % in eine Sättigung oder ein Maximum zu laufen. Möglich ist auch, dass sie bereits bei 6,67 % ein Maximum erfährt, allerdings ist es auch möglich, dass der Wert lediglich ein Ausreißer ist. Die Stagnation, als auch der Anstieg lassen sich erklären, wie auch für den linken Teil der Abbildung.

4.3 Spannungsvariation

Aufgrund der Beobachtung, dass die Ozonproduktion spannungsabhängig ist, welche aus den Abbildungen 20 hervorgeht, werden Spannungsvariationen bei einer relativen Beimischung von 10,00 %, bzw. 33,33 % und einer absoluten Beimischung von 50 sccm Sauerstoff durchgeführt. Bei diesen relativen Beimischungen haben sich große Ozondichten ergeben, sodass das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis höher ist, als bei kleinen Variationen. Hierbei werden oben genannte Frequenz und Pulsform (Dreieck und 15 kHz) verwendet. Aufgrund des steigenden Dissoziationsgrades von Sauerstoff [6], wird erwartet, dass die Ozondichte ebenfalls steigt.

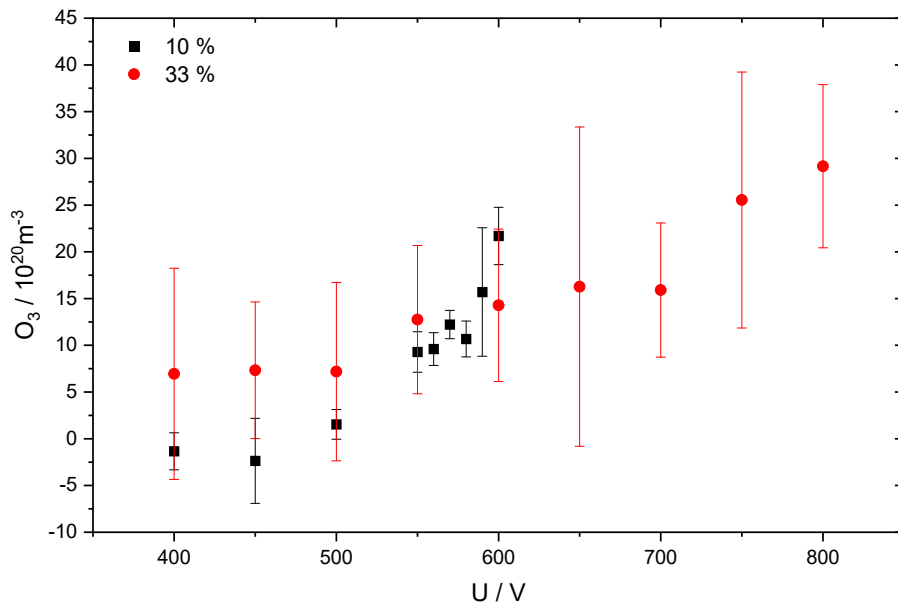


Abbildung 21: Die Variation der Spannung bei Beimischungen von 10,00 % und 33,33 % mit gleichem Gesamtfluss von 150 sccm mit Dreieckspuls und einer Frequenz von 15 kHz.

Abbildung 21 zeigt, dass die Beimischung von 10,00 % erst zwischen 500 V und 550 V

genug Ozon zu produzieren scheint, sodass das Signal nicht mehr im Rauschen liegt. Die gemessene Ozondichte liegt zwischen 400 V und 500 V um $7,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ für eine Beimischung von 33,33 % und nahe null für eine Beimischung von 10,00 %. Bei der Beimischung von 10,00 % brennt das Plasma auch bei diesen niedrigen Spannungen, das Rauschen des Signals ist aber so groß, dass sich Signale nicht eindeutig identifizieren lassen, da sie im Rauschen liegen.

Dies passt auch gut zu den Abbildungen 20, bei denen die Beimischungsvariationen von 600 V und 700 V über denen von 550 V liegen. Dass die Ozondichte bei einer höheren Spannung steigt, wird vermutlich durch die steigende Elektronendichte beeinflusst. Dass zwischen 500 V und 600 V die Beimischung von 10,00 % die Beimischung von 33,33 % so stark einzuholen scheint, könnte daran liegen, dass bei der 33,33 % Beimischung von Sauerstoff die Dissoziation von Sauerstoff so stark voranschreitet, dass eine Rekombination zu molekularem Sauerstoff wahrscheinlicher wird, als ein Dreikörperstoß mit der nötigen Energie von 1,48 eV für die Ozonproduktion.

Die Fehler, als auch die Ozonproduktion sind bei 580 V und 600 V recht hoch im Verhältnis zu den anderen Werten aus der Messreihe. Die 33,33 % Beimischung wurde mit dem ersten Reaktor aufgenommen, was zu größeren Fehlern führt, da die erneute Justage vermutlich präziser war, als die vorherige.

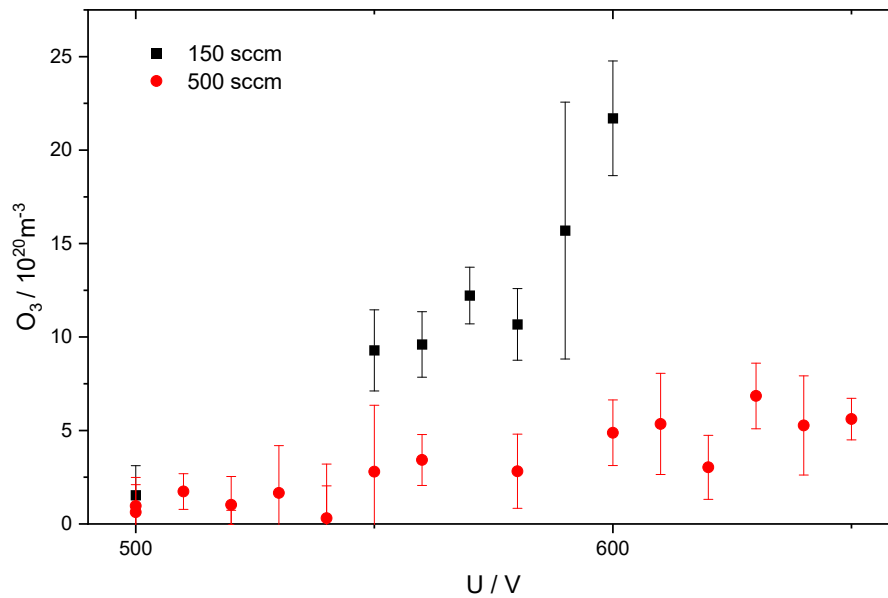


Abbildung 22: Die Ozondichte in Abhängigkeit der Spannung bei Gesamtflüssen von 150 sccm und 500 sccm mit gleicher relativer Beimischung von 10% mit Dreieckspuls und einer Frequenz von 15 kHz. Die Ozondichte beginnt bei $-10 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ aufgrund der Signale, die im Rauschen liegen und somit sonst nicht ersichtlich wäre, wie groß der entsprechende Fehler ist.

Abbildung 22 zeigt eine Spannungsvariation bei einer konstanten Beimischung von 10%. Es ist deutlich zu sehen, dass bei niedrigeren Gesamtflüssen eine geringere Ozonproduktion stattfindet. Bei einem Gesamtfluss von 150 sccm werden maximale Ozondichten von $23 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ festgestellt, während bei einem Gesamtfluss von 500 sccm lediglich Dichten von $5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ beobachtet werden. Für 150 sccm ist eine Veränderung von $2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bei 500 V auf $23 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bei einer Spannung von 600 V erkennbar. Bei 500 sccm Gesamtfluss ist die beobachtete Änderung zwar geringer, aber es lässt sich auch hier feststellen, dass die Dichte von $1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ auf bis zu $7 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bei einer Spannung von 630 V ansteigt.

Der Unterschied zwischen den Gesamtflüssen lässt sich, wie schon bei der Gesamtflussvariation diskutiert, vermutlich auf die kürzere Transitzeit und geringere Energie pro Teilchen mit steigendem Gesamtfluss zurückführen. Ebenso können Elektronendichte und -temperatur ein Einfluss sein.

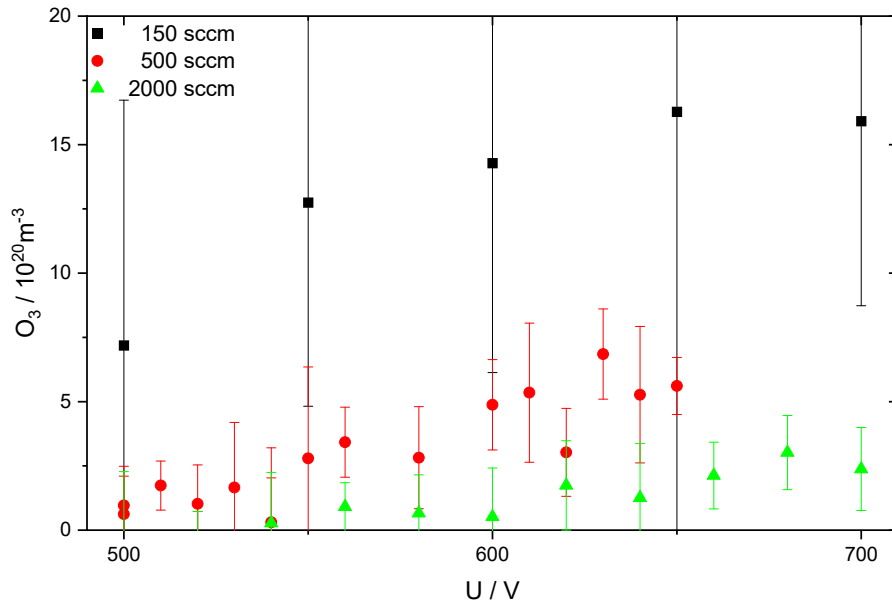


Abbildung 23: Die Variation der Spannung bei Gesamtflüssen von 150 sccm, 500 sccm und 2000 sccm mit gleichem absolutem Sauerstofffluss von 50 sccm mit Dreieckspuls und einer Frequenz von 15 kHz.

In Abbildung 23 ist zu sehen, wie sich die Ozonproduktion bei verschiedenen Gesamtflüssen, aber gleichbleibendem Sauerstofffluss verändert.

Für einen Gesamtfluss von 150 sccm werden Ozondichten zwischen $7,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ und $15,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ gemessen, was generell über den Werten für 500 sccm liegt. Für die Werte von 500 sccm ergeben sich Ozondichten zwischen $1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ und $7 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$, für den Fluss von 2000 sccm zwischen null und $3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Hierbei fällt ebenfalls auf, dass bei einem kleineren Gesamtfluss mehr Ozon gemessen wird, die Ozonproduktion

aber bei allen Messreihen mit der Spannung steigt.

Dies liegt einerseits daran, dass die Transitzeit des Gases bei einem geringeren Fluss größer ist und somit mehr Zeit bleibt, um atomaren Sauerstoff zu erzeugen, bzw. mit diesem Ozon zu erzeugen, andererseits ist die relative Sauerstoffbeimischung höher, sodass es wahrscheinlicher ist, dass ein Sauerstoffmolekül an einer Reaktion beteiligt ist. Ebenso bedeutet ein geringerer Gesamtfluss bei gleicher Spannung, dass die Energie, die pro Teilchen zur Verfügung steht, größer ist.

So steht für die Messungen von 500 sccm das vierfache an Elektronen pro Teilchen und Zeiteinheit zur Verfügung, wie bei 2000 sccm Gesamtfluss.

Somit könnte es sein, dass die Wahrscheinlichkeit die Energie für die Dissoziation eines Sauerstoffmoleküls in einem Stoß aufzubringen, höher ist. Selbiges gilt auch für den Dreikörperstoß, den es zur Ozonproduktion benötigt.

Die Messung mit dem Gesamtfluss von 150 sccm wurde mit dem alten Reaktor aufgenommen, sodass hierbei die Fehler größer sind.

Aus der Spannungsvariation wurde bestätigt, dass die Produktion von Ozon innerhalb des Arrays energieabhängig ist. Da der Dissoziationsgrad der Sauerstoffmoleküle mit höherer Spannung steigt [6], ist eine steigende Ozondichte naheliegend und konnte hier gezeigt werden.

4.4 Frequenz- und Pulsvariation

Da sich die Energie pro Teilchen auch variieren lässt, indem man die Frequenz der Plasmapulses verändert, wird mit selbigen Parametern wie bei der Spannungsvariation eine Pulsformvariation und eine Frequenzvariation durchgeführt. Aufgrund der verschiedenen starken Leistung, welche innerhalb einer Pulsform übertragen werden kann, ist es möglich, dass diese einen Einfluss auf die Elektronentemperatur hat. Hierbei wird vermutet, dass bei einer steigenden Frequenz die Ozondichte ebenfalls steigt, da das Plasma in einer Sekunde häufiger gezündet wird und so mehr Sauerstoff dissoziieren kann. Ebenfalls wird vermutet, dass die Pulsform einen Einfluss auf die Ozondichte hat, da die Durchbruchspannung verschieden lange überschritten wird und es zu Mehrfachzündungen kommen kann.

Die eingestellte Spannung liegt bei 600 V, die Beimischung bei 10,00 % und der Gesamtfluss bei 150 sccm. Es wird jeweils eine der drei möglichen Pulsformen (Ramp, Square und Sine) eingestellt und die Frequenz von 5 kHz bis zu 30 kHz variiert.

Die Frequenzvariation, welche in Abbildung 24 zu sehen ist, wurde an drei verschiedenen Pulsformen durchgeführt. Für alle Werte lässt sich eine Steigung zwischen 5 kHz und 15 kHz feststellen, deren Werte nah beieinander liegen. Die Werte liegen fast alle innerhalb der Fehlerbalken der anderen Pulsformen.

Bei einem Sinuspuls ist auffällig, dass es einen Maximalwert zwischen 10 kHz und 25 kHz

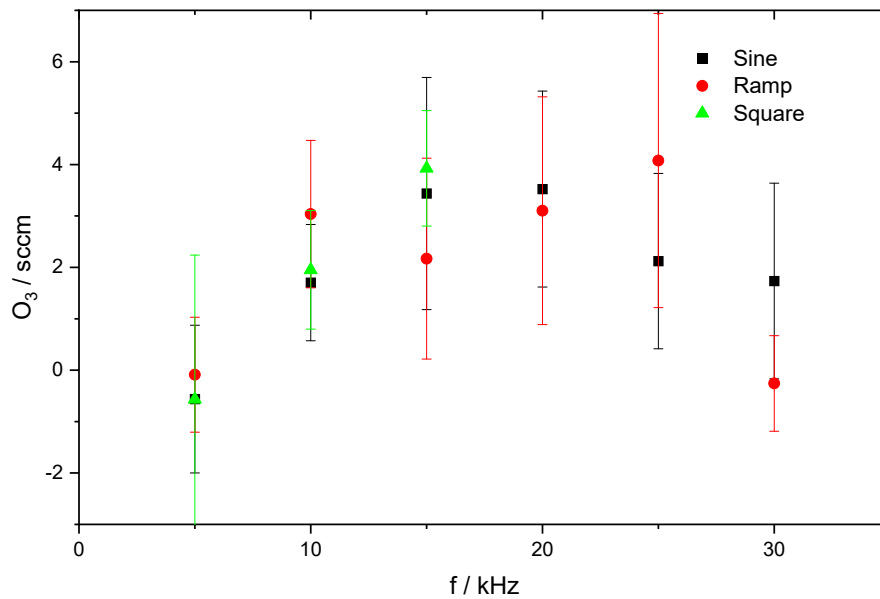


Abbildung 24: Die Ozondichte in Abhängigkeit der Frequenz anhand verschiedener Pulsformen bei 600 V bei einer konstanten Beimischung von 10,00 % und einem Gesamtfluss von 150 sccm. Die Ozondichte beginnt bei $-10 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ aufgrund der Signale, die im Rauschen liegen und somit sonst nicht ersichtlich wäre, wie groß der entsprechende Fehler ist.

gibt, der eine Ozonkonzentration von mindestens $3,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ aufweist. Bis 15 kHz wird ein Anstieg und ab 20 kHz ein Abfall der gemessenen Ozondichte beobachtet. Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei einem Dreieckspuls beobachten, jedoch stehen der Wert bei 25 kHz, welcher sich durch den überdurchschnittlich großen Fehler relativiert, als auch der Wert bei 10 kHz, welcher keinen größeren Fehler als die anderen Fehler aus dem Datensatz aufweist, im Widerspruch zu dieser These.

Die Quadratpulse zeigen eindeutig eine Steigung zwischen 5 kHz und 15 kHz. Der weitere Verlauf dieser Werte ließ sich schwer untersuchen, da hierbei der Magnet eine sehr hohe Temperatur erreicht hat und weitere Messwerte den Aufbau gefährdet hätten.

Eine Theorie, warum die Werte stagnieren, ist, dass die Reaktionskette, die es zur Ozonproduktion braucht, eine gewisse Reaktionszeit besitzt. Ist die Frequenz der Spannung zu hoch, liegt also die Zeit zwischen den Pulsen unter der Reaktionszeit für die Ozonproduktion, so wird die Ozonbildung reduziert. Der Dissoziationsgrad von Sauerstoff steigt vermutlich, allerdings werden so viele Sauerstoffmoleküle dissoziiert, dass es kaum molekularen Sauerstoff ist, der für die Erzeugung von Ozon wichtig ist. Dies steht jedoch im Widerspruch mit der Annahme, dass eine höhere Frequenz in einer höheren Ozondichte resultieren würde.

Eine andere These ist, dass der Verstärker, welcher an dem Funktionsgenerator angeschlossen ist, eine geringere Bandbreite hat und somit die hohen Frequenzen (ab 20 kHz)

nicht verstärken konnte.

Der Verlauf der Kurve ließ sich bei ähnlichen Messreihen reproduzieren.

Die Vermutung, dass die Pulsform einen Einfluss auf die Ozondichte hat, konnte nicht bestätigt werden. Es lässt sich jedoch sagen, dass zwei Geraden, die man zwischen 5 kHz und 15 kHz an den Sinuspuls und den Rechteckpuls anfitte, eine höhere Steigung bei dem Rechteckpuls aufweisen. Um diese Steigung validieren zu können, muss eine Messung mit geringeren Fehlern vorliegen. So kann es sein, dass die Pulsform trotzdem einen Einfluss auf die Ozondichte hat, aber diese Änderung so gering ist, dass sie im Fehler der Werte liegt.

5 Fazit

5.1 Zusammenfassung

Ein großer Bestandteil dieser Arbeit war es einen Aufbau für Absorptionsspektroskopie zu entwickeln und zu optimieren, sodass damit Ozon gemessen werden konnte. Der Aufbau wurde während dieser Arbeit stark weiterentwickelt. So wurde durch den Wechsel der Lampe, als auch durch eine eingehende Justage des Aufbaus, die Genauigkeit enorm verbessert. Der Pappaufbau, die die Messungen am COST-Jet vor äußeren Einflüssen geschützt haben, war elementar für die Qualifikation der Methode, da der Einfluss von Luftverwirblungen sehr groß war. Das hat die Wichtigkeit der Haube des MCPA unterstrichen, der den Pappaufbau hierbei ersetzt hat.

Mit dem verbesserten Aufbau wurde die Charakteristik des COST-Jets bestätigt, damit sich die Messmethode Absorptionsspektroskopie auf dem MCPA anwenden lässt. Die Bestätigung der Ergebnisse hat ebenfalls gut funktioniert, jedoch ist die Größenordnung der gemessenen Daten leicht verschieden (Faktor 10×10^1) der Vergleichsdaten von Willems et al [8]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Effluent des Jets gemessen wird, sodass eine Quantifizierung der Absorptionslänge schwierig ist, als auch, dass die Methode sich stark unterscheidet. Das Ziel der Arbeit war es, zu überprüfen, wie die Parameter Gesamtgasfluss, relative Sauerstoffbeimischung, Spannung und Frequenz-, als auch Pulsform die Ozonproduktion beeinflussen.

Wie die Gesamtflussvariation gezeigt hat, lässt sich hier bisher ein qualitativer Zusammenhang zwischen dem Gesamtfluss und der gemessenen Ozondichte finden. Ausschlaggebend scheint hier die Transitzeit des Gases durch den Reaktor, als auch die mögliche Variation von Elektronendichte und -temperatur. Diese Parameter können in einer weiteren Arbeit experimentell überprüft werden. Da die Werte für einen Gesamtfluss von 100 sccm und 200 sccm nah beieinander liegen, lässt sich die Absorptionslänge diskutieren. Da die Reaktion von Sauerstoff zu Ozon nicht instantan passiert, sondern eine Reaktionszeit benötigt wird, reagiert ein größerer Teil noch innerhalb des Strahlengangs zu Ozon, als bei höheren Gesamtflüssen. Ein weiteres Indiz dafür, dass sich bei höheren Gesamtflüssen Ozon erst außerhalb des Reaktors bildet, ist, dass der Dissoziationsgrad von Sauerstoff bei einem Fluss von 2 slm und einer Beimischung zwischen 0,05 % und 0,25 % bei annähernd 100 % liegt [6].

Die Variation der relativen Sauerstoffbeimischung hat gezeigt, dass bei kleinen Beimischungen weniger Ozon im Array messbar ist, sich aber einer konstanten Dichte ab Beimischungen von 10 % annähert. Für kleinere Signale mit größeren Gesamtflüssen lässt sich keine qualitativen Aussage treffen, da das Absorptionssignal hierbei im Rauschen liegt, ein steigender Trend lässt sich dennoch feststellen. Da das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis bei kleineren Gesamtflüssen besser ist, als bei größeren Flüssen, sich bei

größeren Flüssen aber nur kleinere Beimischungen messen lassen, wäre ein MFC mit einer größeren Durchflussrate sinnvoll. Wie stark sich die Ozondichten bei kleinen Sauerstoffbeimischungen verändern, ließe sich in einer weiteren Messreihe überprüfen, in der die Variation der Sauerstoffbeimischung kleinschrittiger ist.

Die Spannungsvariation ist eine gelungene Messung, da bei allen Beimischungen ein Anstieg in der Ozondichte messbar war. Diese Messungen bestätigen dass die Energie, die pro Molekül zur Verfügung steht, einen Einfluss hat. Eine Herausforderung der Spannungsmessungen war die Variation der brennenden Kavitäten im MCPA. Dadurch, dass einige Kavitäten bei geringeren Spannungen nicht immer zünden und somit entweder flackern oder erst bei höheren Spannungen brennen, ist das Volumen, welches das Plasma einnimmt, variabel. Um diesen Umstand zu berücksichtigen, kann man das Array von oben in jeder Konfiguration fotografieren und so das Plasmavolumen zu jeder einzelnen Messung angeben. Die Spannungsmessung lässt sich lediglich dadurch optimieren, dass die Leistung statt der Spannung gemessen wird, jedoch scheint der Zusammenhang, der zwischen Leistung und Ozondichte besteht, linear zu sein.

Die Variation von Pulsform und Frequenz lässt darauf schließen, dass die Pulsform kaum einen Einfluss zu haben scheint, die Frequenz hingegen aber schon. So lässt sich bei einer Frequenz von bis zu 20 kHz ein Anstieg beobachten, ab 25 kHz nehmen die Werte jedoch wieder ab. Dieser gegenläufige Trend sollte mittels eines anderen Verstärkers überprüft werden, sodass eine Abhängigkeit vom Verstärker ausgeschlossen werden kann. Für die Werte sprechen Messungen von Schücke et al [22], welche ebenfalls erst eine Zunahme der Ozondichte, als auch anschließend eine Abnahme der Ozondichte aufzeigt. Diese Messungen sind jedoch in mit anderen Gasmischungen, höheren Spannungen und geringeren Frequenzen, aufgenommen worden.

Abschließend lässt sich zu den Ergebnissen sagen, dass sie gezeigt haben, wie viele Faktoren die Ozonproduktion beeinflussen. Als besonders relevante Faktoren sind Gesamtfluss und Spannung aufgefallen. Ähnliche Zusammenhänge wurden für die Spannung auch bei den Ergebnissen des COST-Jets aus Abbildung 13 (rechts) beobachtet- auch hier hat eine Erhöhung der Spannung zu einer Erhöhung der Ozondichte geführt.

5.2 Ausblick

5.2.1 Räumliche Auflösung der Ozonentstehung

Ein Zusammenhang zwischen der Transitzeit des Gases und der Ozondichte wurde in den Ergebnissen gezeigt. Um den Einfluss dieser zu minimieren, wäre es sinnvoll im rechten Winkel zum Gasfluss zu messen. Aufgrund des Dissoziationsgrades, der innerhalb der Kavitäten des Reaktors sehr hoch ist, wie Henrik van Impel [6] gezeigt hat, ist klar, dass das Ozon nicht innerhalb des Plasmas entsteht, sondern der dissoziierte Sauerstoff außerhalb des Plasmas zu Ozon reagiert. Ähnliche Erkenntnisse zeigen auch

die Messungen von Willems et al [8], die gezeigt haben, dass bei steigender Entfernung zu einem Plasma-Jet die Ozonkonzentration steigt.

Da bei steigendem Gasfluss die Transitzeit des Gases sinkt, aber die Strecke, auf der potentiell das meiste Ozon erzeugt wird, konstant bleibt, ist anzunehmen, dass außerhalb der Haube des Reaktors mehr Ozon bei höheren Gasflüssen entsteht.

Zusätzlich wird angenommen, dass innerhalb des Plasmas mehr Ozon dissoziiert wird, als neu rekombiniert. Die Ozondichte in Abhängigkeit der Position des Reaktors, wird vermutet, wie in Abbildung 25 zu sehen ist. Um diese Theorie weiter zu untersuchen, muss die Messmethode weiter optimiert werden, da bei Messungen, die nur über eine Kavitätengruppe gehen, die Signale kleiner sind. Wie der Aufbau für entsprechende Messungen modifiziert werden müsste, ist in Abbildung 26 zu sehen.

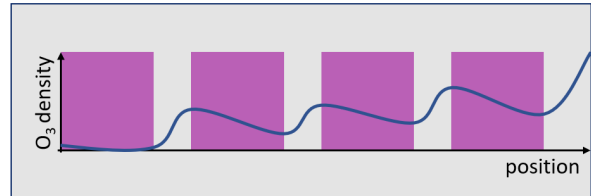


Abbildung 25: Skizze des angenommenen Verlaufes der Ozondichte im MCPA.

Die Modifikation des Aufbaus erfordert jedoch ein besseres Signal-zu-Rauschen-

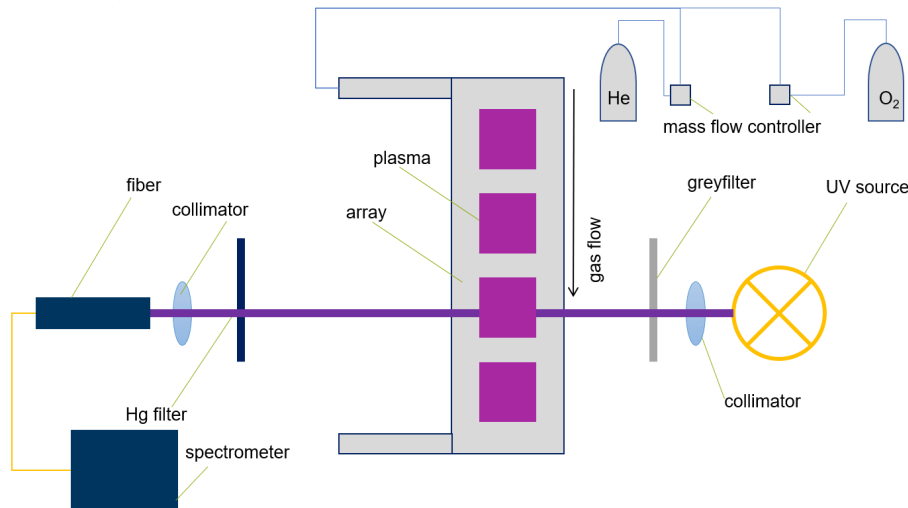


Abbildung 26: Eine Modifikation des Aufbaus.

Verhältnis, da hierbei die Absorptionslänge wesentlich kleiner würde und die Absorption geringer ist, als wenn man längst des Reaktors misst.

Alternativ kann man die Absorptionslänge künstlich verlängern, sodass der Strahlengang mehrfach durch den Reaktor reflektiert wird, dies führt allerdings zu einer weniger guten räumlichen Auflösung, da hier über mehrere Positionen im Reaktor integriert wird.

5.2.2 Zeitlich aufgelöste Breitbandabsorptionsspektroskopie

Da beobachtet wurde, dass bei Einschalten des Plasmas die Ozondichte kurz über dem zeitlichen Mittel liegt, wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, ist eine zeitaufgelöste Messung von Interesse. Um einen möglichst viele Reaktionen innerhalb des Reaktors beobachten zu können, wird das Plasma im Stand, also bei theoretisch unendlicher Transitzeit, gezündet. Helium eignet sich bei dieser Messung nicht, da es nach oben steigen würde und die Gaszusammensetzung innerhalb des Reaktors nicht mehr homogen wäre. Aus diesem Grund wird der Reaktor mit Raumluft geflutet.

Es wird erwartet, dass die Ozondichte zu Beginn des zeitlichen Verlaufes steigt und sich daraufhin Verbindungen mit Stickstoff bilden, da diese stabiler sind. Da die Deu-

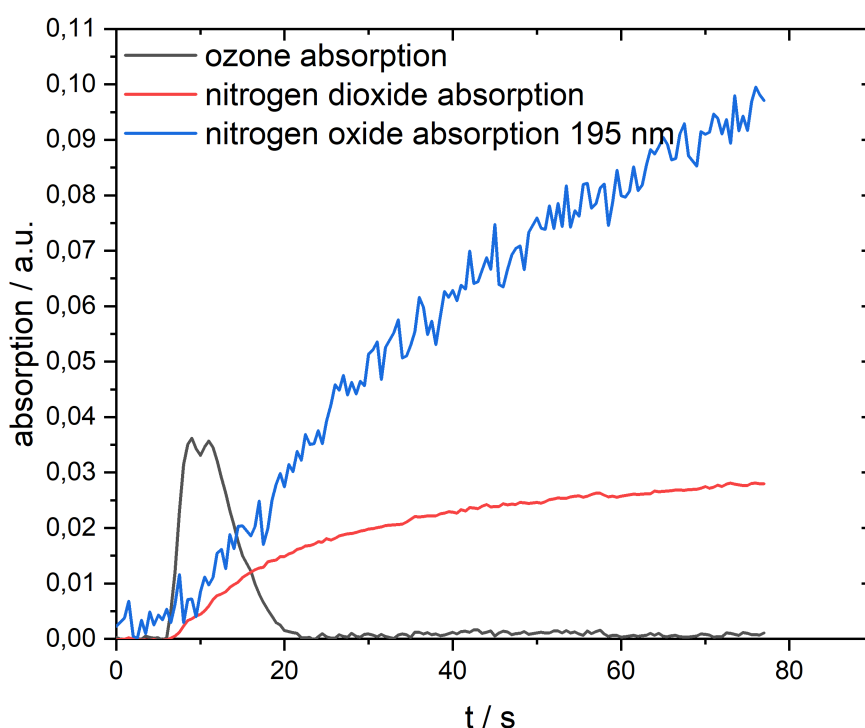


Abbildung 27: Der zeitliche Verlauf der Absorption von Stickstoffmonoxid 195 nm, Stickstoffdioxid und Ozon.

teriumlampe auch ohne Quecksilberfilter verwendet werden kann, wurden Messungen ohne diesen aufgenommen, um die Absorption von Stickoxiden aufzuzeichnen. Wie stark die Absorption für Stickstoffmonoxid, -dioxid und Ozon im zeitlichen Verlauf ist, ist in Abbildung 27 zu sehen. Auffallend hierbei ist, dass das Ozon recht kurzlebig ist und bereits nach 20s fast wieder komplett abgebaut wurde. Die Absorption von Stickstoffdioxid und den vier Stickstoffmonoxid-Peaks steigt², scheint sich aber für Kohlenstoffdioxid einem Maximum anzunähern. Dies liegt vermutlich daran, dass Ozon ein instabileres Molekül als Stickoxide.

²In der Abbildung ist nur ein Peak zu sehen, da die Stickstoffpeaks einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen, wie im Anhang in Abbildung 28 zu sehen ist.

Wurde selbige Messung direkt nach Ausschalten des Plasmas wiederholt, so waren die Effekte von Abbildung 27 nicht zu sehen. Dies lässt darauf schließen, dass der komplette vorhandene Sauerstoff erst dissoziiert wurde, und dann wieder rekombiniert ist. Teilweise ist der Sauerstoff zu Ozon rekombiniert, welcher wieder komplett dissoziiert wurde und daraufhin zu Stickoxiden umgewandelt wurde.

Weitere Messungen, die den zeitlichen Verlauf von im Plasma vorhandenen Spezies untersuchen, sind von großem Interesse, da so bestimmte Spezies vermieden oder erzeugt werden können.

A Anhang

A.1 Zusätzliche Daten

Tabelle 1: Der Verlauf der Temperatur des Magneten bei einem Gesamtfluss von 150 sccm, einer Spannung von 600 V und einem Dreieckspuls mit einer Frequenz von 15 kHz.

Sauerstoffbeimischung / sccm	Magnettemperatur / °C
5	57,2
10	51,8
15	49,8
20	48,4
25	47,0
30	46,5
35	46,0
40	46,7
45	48,2
50	46,1

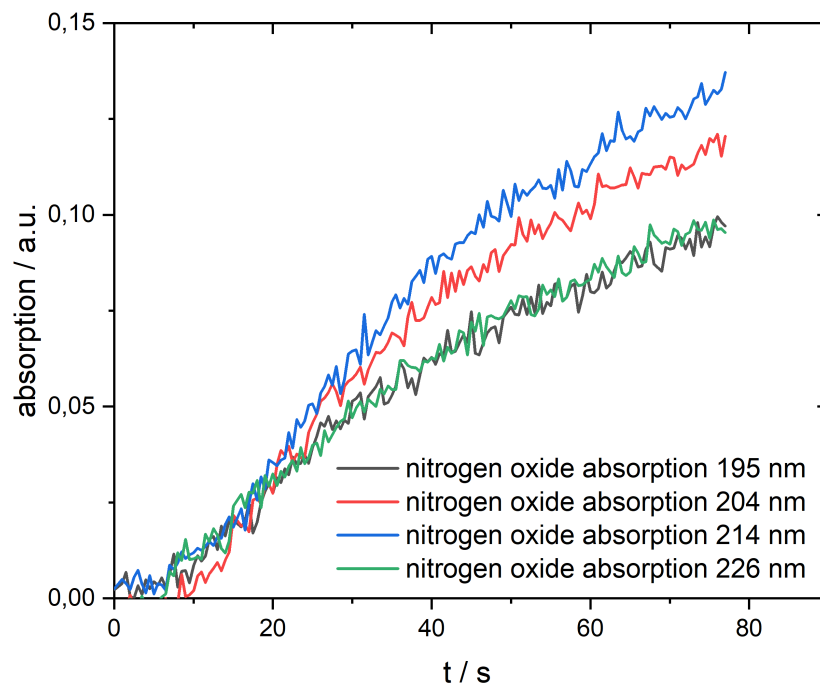


Abbildung 28: Der zeitliche Verlauf der Absorption aller Stickstoffmonoxid-Peaks.

Referenzen

- [1] I. Adamovich et al. „The 2022 Plasma Roadmap: low temperature plasma science and technology“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 55.37 (2022), S. 373001. DOI: 10.1088/1361-6463/ac5e1c.
- [2] K. V. Laer et al. „Etching of low-k materials for microelectronics applications by means of a NH plasma: modeling and experimental investigation“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 22.2 (2013), S. 025011. DOI: 10.1088/0963-0252/22/2/025011.
- [3] G. Fridman et al. „Applied Plasma Medicine“. In: *Plasma Processes and Polymers* 5.6 (2008), S. 503–533. DOI: 10.1002/ppap.200700154.
- [4] A. Bogaerts et al. „The 2020 plasma catalysis roadmap“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 53.44 (2020), S. 443001. DOI: 10.1088/1361-6463/ab9048.
- [5] X. Tu, J. C. Whitehead und T. Nozaki. *Plasma Catalysis*. Springer, 2019.
- [6] H. van Impel. *Diagnostik von atomarem Sauerstoff in einem Micro-Cavity-Plasmareaktor*. 2021.
- [7] J. Golda et al. „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet‘“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.8 (2016), S. 084003. DOI: 10.1088/0022-3727/49/8/084003.
- [8] G. Willems et al. „Corrigendum: Characterization of the effluent of a He/O₂ micro-scaled atmospheric pressure plasma jet by quantitative molecular beam mass spectrometry (2010 New J. Phys. 12 013021)“. In: *New Journal of Physics* 21.5 (2019), S. 059501. DOI: 10.1088/1367-2630/ab1dfc.
- [9] S. Dzikowski et al. „Modular constructed metal-grid arrays—an alternative to silicon-based microplasma devices for catalytic applications“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 29.3 (2020). DOI: 10.1088/1361-6595/ab71f6.
- [10] S. Dzikowski et al. „Electric field strengths within a micro cavity plasma array measured by Stark shift and splitting of a helium line pair“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 31.6 (2022), S. 065014. DOI: 10.1088/1361-6595/ac7820.
- [11] E. Preuss. „Bilanzgleichungen und Transportkoeffizienten für nichtthermische Bogenplasmen“. In: *Z. Physik* 239 (1970), S. 133–146.
- [12] *Schweißen und verwandte Prozesse – Liste der Prozesse und Ordnungsnummern*. 2011. DOI: 0.31030/1736984.
- [13] F. Paschen. *Ueber die zum funkenübergang in luft: wasserstoff und kohlendioxid bei verschiedenen drucken erforderliche potentialdifferenz...* JA Barth, 1889.

- [14] K. Tachibana. „Current status of microplasma research“. In: *IEEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering* 1.2 (2006), S. 145–155.
- [15] U. Kogelschatz. „Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23.1 (2003), S. 1–46. DOI: 10.1023/A:1022470901385.
- [16] U. Kogelschatz, B. Eliasson und W. Egli. „From ozone generators to flat television screens: History and future potential of dielectric-barrier discharges“. In: *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM* 71 (1999), S. 1819–1828. DOI: 10.1351/pac199971101819.
- [17] R. Brandenburg. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 26 (2017), S. 053001.
- [18] U. Kogelschatz, B. Eliasson und W. Egli. „Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications“. In: *Le Journal de Physique IV* 07 (C4 1997), S. C4–47–C4–66. DOI: 10.1051/jp4:1997405.
- [19] J. Waskoenig et al. „Atomic oxygen formation in a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 19.4 (2010), S. 045018. DOI: 10.1088/0963-0252/19/4/045018.
- [20] *NIST reference on constants, units and uncertainty*. 2019. URL: <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/>.
- [21] E. C. Y. Inn und Y. Tanaka. „Absorption Coefficient of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions“. In: *Journal of the Optical Society of America* 43.10 (1953), S. 870. DOI: 10.1364/JOSA.43.000870.
- [22] L. Schücke et al. „Optical absorption spectroscopy of reactive oxygen and nitrogen species in a surface dielectric barrier discharge“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 55.21 (2022), S. 215205. DOI: 10.1088/1361-6463/ac5661.

Danksagung

Obwohl ich bis hierhin schon fast eine ganze Bachelorarbeit geschrieben habe, fällt es mir nicht ganz leicht diese Worte würdig zu wählen. Ich bin vielen Leuten dankbar, dass sie mich bei dieser Arbeit unterstützt haben und versuche das nun in vernünftige Worte zu fassen.

Ein großes Dankeschön geht an David. Dafür, dass er immer ansprechbar war und nie gescheut hat, mir meine Fragen zu beantworten.

Ebenso möchte ich Volker, Marc und Judith dafür danken, dass sie mich in den Meetings so hilfreich und geduldig unterstützt haben und ihre Kritik zu jeglichen Vorversionen dieser Arbeit abgegeben haben.

Ich möchte Fatma, Maike, Lennart - ja im Prinzip allen Mitgliedern des Lehrstuhls - für die gute Arbeitsatmosphäre danken. Ebenso gebührt Jurek und Sumeja für die orthographischen und grammatikalischen Korrekturen der Arbeit, als auch meinen anderen Freunden für ihre emotionale Unterstützung ein enormer Dank.

Ohne die Unterstützung von meiner Familie und meinem Freund Maximilian wäre diese Arbeit wohl kaum möglich gewesen, dafür möchte ich ebenfalls einen riesigen Dank aussprechen.

Danke für eure Hilfe.