

SPEKTROSKOPIE REAKTIVER SAUERSTOFFSPEZIES IM EFFLUENTEN EINES ATMOSPÄRENDRUCKPLASMAS

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruhr-Universität Bochum

Bachelorarbeit

im
Studiengang
"Bachelor of Science"
im Fach Physik

von
Robin De Minke
aus
Bochum

September 2023

Themenstellerin: Prof. Dr. Judith Golda

1 Abstract

Durch eine kapazitiv gekoppelte RF-Entladung unter Atmosphärendruck werden reaktive Spezies hergestellt [1]. Wird Sauerstoff in kleinen Mengen dem Trägergas Helium beigefügt, werden reaktive Sauerstoffspezies wie atomarer Sauerstoff und Ozon sowie angeregte Moleküle wie Singulett-Delta-Sauerstoff (SDO) produziert [2][3].

SDO stellt einen angeregten Zustand von molekularem Sauerstoff dar, sodass die Aktivierungsenergie von oxidativen Prozessen im Vergleich zu üblichem O_2 herabgesetzt ist [2]. Die reaktiven Sauerstoffspezies eignen sich für die Oxidation von Oberflächen wie Metallen, um dessen katalytische Wirkung auf Reaktionen zu verbessern [4][5]. Ozon und SDO können eine Reaktion eingehen, in der angeregter atomarer Sauerstoff gebildet wird, der sich ebenfalls für die Oberflächenbehandlung eignet [6].

Die relative Langlebigkeit von Ozon und SDO ermöglichen ein Aufsammeln der beiden Spezies in einer Gasflusszelle. Durch die Verwendung der Gasflusszelle wird via Absorptionsspektroskopie die Ozondichte im Effluenten eines Plasmajets und dessen Abhängigkeit von den Plasmaparametern Sauerstoffbeimischung, Gasfluss und Plasmaleistung gemessen.

Aus den Ergebnissen der Ozondichten zwischen keiner messbaren Dichte und $2,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ wird der Einfluss der Vernichtungsreaktion zwischen SDO und Ozon unter Verwendung eines Ratenkoeffizienten abgeschätzt, sodass durch optische Emissionsspektroskopie die Dichte von SDO im Effluenten und dessen Abhängigkeiten von den Plasmaparametern bestimmt wird. Die gemessenen SDO-Dichten liegen zwischen $0,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $2,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Reactive species can be generated by a capacitively coupled RF discharge at atmospheric pressure [1]. When small amounts of oxygen are introduced into the carrier gas helium, reactive oxygen species such as atomic oxygen and ozone, as well as excited molecules like singlet delta oxygen (SDO), are produced [2][3].

SDO represents an excited state of molecular oxygen, which reduces the activation energy of oxidative processes compared to regular O_2 [2]. The reactive oxygen species are suitable for the oxidation of surfaces like metals to enhance their catalytic effects on reactions [4][5]. Ozone and SDO can undergo a reaction to produce excited atomic oxygen, which is also suitable for surface treatment [6].

The relative longevity of ozone and SDO allows for the collection of both species in a gas flow cell. Using the gas flow cell, the ozone density in the effluent of a plasma jet and its dependence on plasma parameters such as oxygen admixture, gas flow, and plasma power are measured via absorption spectroscopy.

From the results of ozone densities ranging from non-measurable levels to $2.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, the impact of the annihilation reaction between SDO and ozone is estimated using a rate coefficient. Consequently, the density of SDO in the effluent and its dependencies on plasma parameters are determined by optical emission spectroscopy.

The measured SDO densities range from $0.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ to $2.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Dankessagung

Die Einarbeitung in das wissenschaftliche Arbeiten sowie der Umgang mit Plasmen sind für Einsteiger nicht einfach. Neben dem Fachlichen ist auch die Stimmung in einer Arbeitsgruppe für die Forschungsergebnisse und das seelische Wohlbefinden essentiell.

Aus diesem Grund möchte ich mich an dieser Stelle bei den Mitarbeitern des EP2 Lehrstuhls und der Arbeitsgruppe in Bochum für die exzellente Einarbeitung bedanken. Ohne diese wären mir viele zündende (Plasma)Ideen nicht gekommen. Ich möchte mich insbesondere bei Sascha Chur für die tadellose Betreuung und Judith Golda für die Ermöglichung dieser Arbeit bedanken.

Nicht bedanken möchte ich mich bei der Kollimatorlinse und dem Ratenkoeffizienten, die mich bei dieser Arbeit nur zögerlich unterstützt haben. Diese Arbeit lässt sich erfahrungsgemäß am besten mit einem heißen Schwarztee mit Milch genießen.

Ich als Autor wünsche Ihnen, dem Leser, gute Unterhaltung.

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	1
2	Einleitung	6
3	Grundlagen	7
3.1	Atmosphärendruckplasmen	7
3.2	COST-Jet	9
3.3	Produktion reaktiver Sauerstoffspezies	10
3.4	Optische Emissionsspektroskopie	13
3.5	Optische Absorptionsspektroskopie	15
4	Versuchsaufbau und Messung	17
4.1	Versuchsaufbau Emissionsspektroskopie	17
4.2	Aufnahme der Emissionsspektren	19
4.3	Kalibrierung des optischen Aufbaus	20
4.4	Versuchsaufbau Absorptionsspektroskopie	23
5	Auswertung und Ergebnisse	27
5.1	Bestimmung der Ozondichten aus den Absorptionsspektren	27
5.2	Ergebnisse der Ozondichten	29
5.2.1	Sauerstoffvariation	29
5.2.2	Gasflussvariation	33
5.2.3	Leistungsvariation	35
5.3	Auswertung der Emissionsspektren	37
5.4	Ergebnisse der SDO-Dichten	39
5.4.1	Sauerstoffvariation	39
5.4.2	Gasflussvariation	43
5.4.3	Leistungsvariation	45
6	Fazit	47
6.1	Zusammenfassung	47

6.2	Ausblick	49
7	Anhang	55
7.1	Ergebnisse	55

2 Einleitung

Niedertemperaturplasmen unter Atmosphärendruck sind ein aktuelles und industriell interessantes Forschungsfeld, da sie ermöglichen, Oberflächeneigenschaften von Werkstoffen zu verändern, die bei anderen Verfahren aufgrund von den zu hohen Temperaturen nicht möglich wären [7].

Da sie bei Atmosphärendruck betrieben werden, müssen keine aufwendigen Niederdruckkammern verwendet werden, sodass in manchen Anwendungen der Umgang mit Atmosphärendruckplasmen deutlich einfacher ist als mit beispielsweise Niederdruckplasmen [8].

Das in dieser Arbeit verwendete Atmosphärendruckplasma produziert reaktive Sauerstoffspezies wie atomaren Sauerstoff, welcher im Effluenten zu weiteren reaktiven Sauerstoffspezies wie Ozon reagiert [3]. Ebenfalls wird metastabiler Sauerstoff wie Singulett-Delta-Sauerstoff (SDO) produziert [2]. Mit diesen reaktiven Spezies lassen sich Oberflächen oxidieren, um ihre Eigenschaften zu verändern. Beispielsweise lassen sich mit Kupfer beschichtete Siliziumplatten oxidieren, um ihre katalytische Wirkung auf chemische Reaktionen zu verbessern.

Durch Atmosphärendruckplasmen lassen sich in der Plasmachemie außerdem chemische Verbindungen wie Nitrat, Nitrit, Ammoniak und Wasserstoffperoxid synthetisieren [9].

In dieser Arbeit wird die Dichte der reaktiven Sauerstoffspezies SDO im Effluenten eines Atmosphärendruckplasmajets mittels optischer Emissionsspektroskopie bestimmt.

SDO kann durch Ozonmoleküle vernichtet werden [2], weshalb auch die Dichte von Ozon mittels Absorptionsspektroskopie bestimmt wurde. Der Plasmajet wird mit Helium als Trägergas betrieben, während eine kleine Sauerstoffbeimischung die Produktion der reaktiven Spezies bewirkt [6].

3 Grundlagen

3.1 Atmosphärendruckplasmen

Um reaktive Spezies in einer Entladung zu produzieren, muss erst einmal eine stabile Entladung gezündet werden. Dazu muss das Plasma künstlich erzeugt werden.

Um ein Plasma zu erzeugen wird zwischen zwei Elektroden eine Spannung angelegt.

Bei einer kleinen Spannung werden Atome durch äußere Effekte wie z.B. durch natürliche UV-Strahlung ionisiert. Die durch die Spannung beschleunigten Elektronen können die Elektroden erreichen. Es kann ein kleiner Strom gemessen werden. Wenn die Spannung hoch genug ist, können alle freien Elektronen detektiert werden und der Strom steigt bei einer Spannungserhöhung nicht an. Bei weiterer Erhöhung der Spannung kommt es zur Townsendentladung. Die Elektronen haben nun genügend kinetische Energie, um durch Stöße mit Atomen weitere Elektronen zu erzeugen. Dies führt zu Elektronenlawinen und der Strom steigt exponentiell an. Die leichten Elektronen werden von den Elektroden eher absorbiert als die Ionen, sodass sich um die Elektroden Randschichten ausbilden.

Ein wichtiges Kriterium für die Entladung zwischen beiden Elektroden ist das Townsendkriterium:

$$\gamma \cdot (\exp(\alpha \cdot d) - 1) = 1 \quad (3.1.1)$$

Dabei bezeichnet α den gasabhängigen 1. Townsend-Koeffizienten, der die Zahl der Ionisationen pro Elektron und Einheitslänge beschreibt, und γ den materialabhängigen 2. Townsend-Koeffizienten, mit welchem die Wahrscheinlichkeit für das Herauslösen von Sekundärelektronen an der Elektrode bezeichnet wird.[10]

Mithilfe des Paschengesetzes lässt sich die Durchbruchspannung U_D charakterisieren:

$$U_D = \frac{B \cdot p \cdot d}{\ln(A \cdot p \cdot d) - \ln\left(\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right)} \quad (3.1.2)$$

A und B stehen für gasabhängige Konstanten.

Die Durchbruchspannung gibt an, wann die Ionen ausreichend beschleunigt sind, um Sekundärelektronen aus den Elektroden herauszulösen und durch Stöße weitere Elektronen zu erzeugen. Es fällt auf, dass hoher Druck und ein großer Elektrodenabstand die Durchbruch-

spannung erhöht. Das bedeutet, dass für eine bei Atmosphärendruckentladung mit großer Ausdehnung eine hohe Spannung angelegt werden muss. Aus diesem Grund sind Atmosphärendruckentladungen meist nur wenige mm weit ausgedehnt, um sie ohne Hochspannung betreiben zu können.[10]

Die freien Elektronen können durch Stöße Atome ionisieren und anregen. Moleküle werden dissoziiert und angeregt. Ebenfalls kommt es im Plasma zu Rekombination und Relaxion. Durch die Relaxion werden Photonen ausgesendet, sodass das Plasma ein charakteristisches Spektrum aussendet. Dieses lässt sich untersuchen, um Rückschlüsse über die Gaszusammensetzung, Besetzungszustände und andere Plasmaeigenschaften zu ziehen.[10]

Wird die Spannung zwischen den Elektroden weiter erhöht, kommt es zur Bogenentladung. Die Elektroden erwärmen sich, sodass Elektronen über den glühelektrischen Effekt die Elektroden verlassen. Diese zusätzlichen Elektronen erhöhen den Strom, was die Elektroden weiter erhitzt, sodass noch mehr Elektronen freigesetzt werden. Wegen dieses selbstverstärkenden Effekts kommt es zu hohen Strömen.[10]

Damit auch hitzeempfindliche Oberflächen behandelt werden können, muss das Plasma "kalt" sein. Bei einer DC-Entladung werden die Ionen im Plasma beschleunigt, sodass eine hohe Temperatur vorliegt. Um das zu verhindern, wird eine RF-Wechselspannung an die Elektroden angelegt.

Ein wichtiger Parameter eines Plasmas ist die Ionen-/Elektronenfrequenz ω :

$$\omega_{i,e} = \sqrt{\frac{n_{i,e} \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_{i,e}}} \quad (3.1.3)$$

Dabei beschreibt $n_{i,e}$ die Dichte der Ionen/Elektronen, e die Elementarladung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und $m_{i,e}$ die Ionen/Elektronenmasse. Da Elektronen deutlich leichter als Ionen sind, besitzen sie eine deutlich höhere Plasmafrequenz.

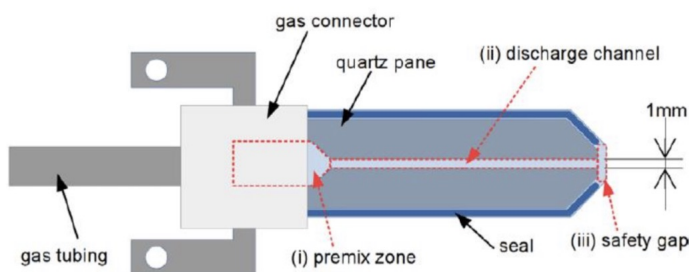
Die Wechselspannung wird so gewählt, dass $\omega_e < \omega < \omega_i$ ist. Das heißt, die Elektronen folgen dem resultierenden elektrischen Feld und oszillieren zwischen den Elektroden. Die Ionen sind zu massereich, um der schnellen Oszillation des Feldes zu folgen, sodass sie kaum beschleunigt werden. Damit werden nur die Elektronen beschleunigt, also geheizt, während die Ionen kalt bleiben. Aufgrund der hohen Ionenmasse, besitzen diese einen sehr hohen Massenanteil am Plasma. Die kalten Ionen dominieren damit das thermodynamische Verhalten des Plasmas, sodass es trotz heißer Elektronen bei Berührung kalt erscheint.

3.2 COST-Jet

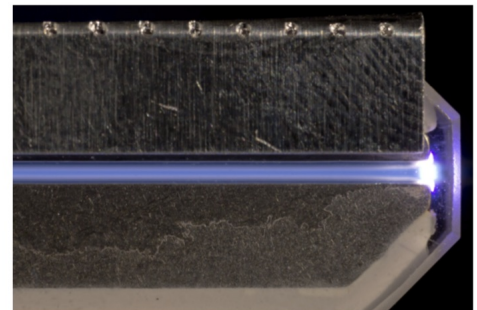
Da Plasmen erst durch geeignete Quellen erzeugt werden müssen, haben Wissenschaftler eine Vielzahl von unterschiedlichen Plasmaquellen entwickelt. Die unterschiedlichen Plasmaquellen weisen unterschiedliche Verhalten auf, sodass sich Erkenntnisse einer bestimmten Plasmaquelle kaum auf andere Quellen anwenden lassen. Um wissenschaftliche Ergebnisse vergleichbar zu machen, ist es notwendig einen Standard für die Plasmaerzeugung zu schaffen.

Als Plasmaquelle wird der COST Reference Microplasma Jet verwendet. COST ist eine Abkürzung für European Cooperation in Science and Technology. Durch detaillierte Veröffentlichungen zum Aufbau, Betrieb und Verhalten des Jets kann der COST-Jet von verschiedensten Forschern nachgebaut werden, sodass er ein Kandidat für eine standardisierte Plasmaquelle ist.[1]

In der aktuellen Version besteht der COST-Jet aus zwei 30mm langen parallelen Edelstahlelektroden. Diese sind mit zwei Quarzglasplättchen wie in Abb. 3.1 erkennbar zu einem Gaskanal mit einer Querschnittsfläche von ca. 1mm^2 verklebt. Dabei geschieht die Gasversorgung über einen Keramikadapter mit Edelstahl-Gaszuführung.[1]



(a) Schematische Skizze Elektroden



(b) Fotografie

Abbildung 3.1: Schematische Skizze und Fotografie des COST-Jet (mit Arcing an der Elektrodenspitze)[1]

Durch Anlegen einer RF-Wechselspannung ($f = 13,56\text{ MHz}$) findet zwischen den Elektroden eine kapazitiv gekoppelte RF-Entladung unter Atmosphärendruck statt. In dieser werden Atome ionisiert und angeregt. Ebenfalls werden Moleküle dissoziiert und angeregt, sodass reaktive Spezies produziert werden.[1]

Diese werden über den Gasfluss aus dem Jet geleitet, wo sie untereinander zu weiteren Spezies reagieren. Diese Zone außerhalb der Entladung wird als Effluent bezeichnet.

Der Gasfluss bestimmt die Gasgeschwindigkeit im Jet und Effluenten. Damit bestimmt er

die Verweilzeit des Gases in der Entladungszone. Außerdem hat er einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Effluenten, da eine Änderung des Gasflusses auch die Zeit, die für chemische Reaktionen, Anregung und Dissoziation zur Verfügung steht, verändert. Für den COST-Jet werden üblicherweise Gasflüsse um 1 slm verwendet [1].

Die Gaszusammensetzung ist ebenfalls ein bedeutender Parameter für den Jet. Neben dem Trägergas Helium können molekulare Gase wie O_2 oder N_2 zu einem Anteil von 0,5 bis 20 % beigemischt werden. Aufgrund der verschiedenen Anregungsenergien der Moleküle, dessen Bindungsenergien, Stoßwahrscheinlichkeiten und Reaktionsraten verändert die Gasbeimischung die Energieverlustmechanismen im Plasma. Durch unterschiedliche chemische Reaktionen und Dichten im Plasma und im Effluenten beeinflusst die Beimischung ebenfalls die Zusammensetzung des Effluenten. Soll der Jet für eine bestimmte Anwendung einen gewissen Stoff produzieren, ist es notwendig die Beimischung für die Anwendung zu optimieren.

Die im Plasma für Elektronenbeschleunigung, Dissoziation von Molekülen, Ionisation und Anregung von Atomen zur Verfügung stehende Energie wird durch die Plasmaleistung bestimmt. Da diese eingekoppelte Leistung die Energie für die Plasmaprozesse liefert, bestimmt sie ebenfalls die Vorgänge im Plasma. Durch den verwendeten Aufbau ist es möglich, die absorbierte Plasmaleistung im COST-Jet zu messen. Üblicherweise wird eine Leistung zwischen 0,2 und 1,7 W ins Plasma eingekoppelt.[11]

3.3 Produktion reaktiver Sauerstoffspezies

Obwohl das verwendete Atmosphärenplasma nur zu einem kleinen Teil aus Sauerstoff besteht, dominiert Sauerstoff die chemischen Reaktionen im Aufbau.

Das Trägergas Helium ist das leichteste Edelgas. Das bedeutet, dass es aufgrund seiner chemischen Konfiguration (mit zwei Elektronen voll besetztes Orbital) unter Atmosphärendruck keine chemischen Bindungen eingeht. Sauerstoff hingegen ist mit seiner hohen Elektronegativität von 3,44 sehr reaktiv, was sich im Alltag in Form von beispielsweise Oxidation und biologischem Stoffwechsel bemerkbar macht. Denn all diese Vorgänge sind Ursache der hohen Reaktivität von Sauerstoff.

In der Plasmaentladung werden Sauerstoffmoleküle dissoziiert, sodass reaktiver atomarer Sauerstoff produziert wird. Im Effluenten kommt es zu einer Vielzahl an möglichen Reaktionen bei denen Sauerstoff beteiligt ist. In diesen bilden sich viele verschiedene Sauerstoffspezies, dessen Dichte aufgrund von endlicher Lebensdauer und chemischen Reaktionen untereinander im Effluenten abfällt. Die Dichte von atomarem Sauerstoff fällt nahezu exponentiell ab (siehe Abb. 3.2), während die SDO-Dichte aufgrund der hohen Lebensdauer weniger stark abfällt. Ozon wird erst im Effluenten gebildet. Ähnlich wie SDO fällt auch die

Ozondichte nicht so schnell ab wie bei atomarem Sauerstoff.[12][6][13][14]

Angeregte Spezies können durch Stöße mit anderen Molekülen, Atomen oder Elektronen sowie chemische Reaktionen mit anderen Spezies abgeregt oder zerstört werden. Diese Prozesse bewirken, dass bei Dichtemessungen die detektierbare Anzahl einer Spezies verringert wird. Diese Prozesse, die den Abfall der Dichten von reaktiven Spezies beschleunigen, werden unter dem Begriff Quenching zusammengefasst.

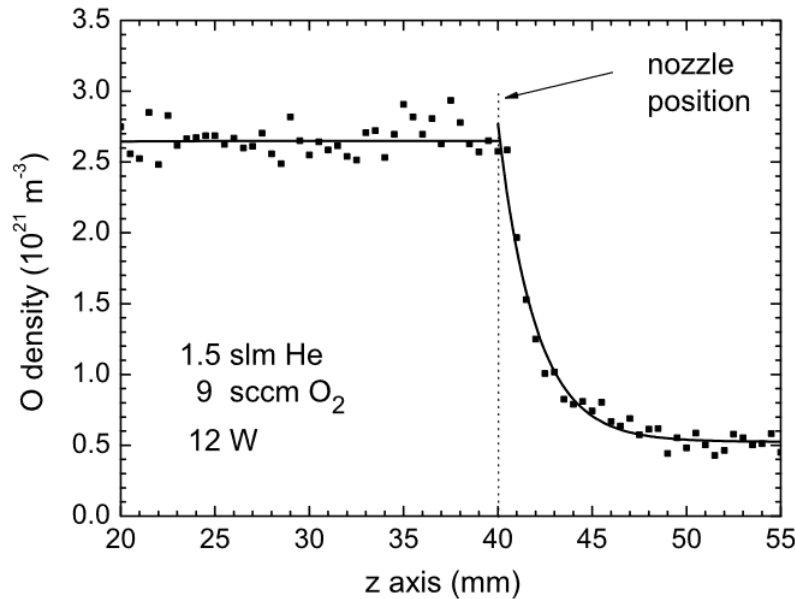


Abbildung 3.2: Axiales Profil einer gemessenen Dichte atomarem Sauerstoffs eines APP-Jets mit 6,0 % Sauerstoffbeimischung; Exponentieller Abfall der Dichte im Effluenten ($z > 40\text{mm}$) erkennbar [6].

In dieser Arbeit werden die Dichten von Ozon und Singulett-Delta-Sauerstoff (SDO) untersucht. Ozon ist ein Molekül, welches aus drei Sauerstoffatomen aufgebaut ist.

Für die Bildung von Ozon rekombinieren atomarer und molekularer Sauerstoff. Dazu wird in der Entladungszone der atomare Sauerstoff durch die folgende Reaktion gebildet [6]:



In einem Dreikörperstoß kann aus dem atomaren Sauerstoff und einem Sauerstoffmolekül Ozon gebildet werden [6].



Ein weiterer Stoßpartner (meist Helium) macht durch eine Energieübertragung von 1,48 eV die Bildung von Ozon möglich. Dieser Prozess findet sowohl in der Entladung als auch im Effluenten statt, sodass die atomare Sauerstoffdichte im Effluenten abfällt.[12]

Bei SDO handelt es sich um ein angeregtes zweiatomiges Sauerstoffmolekül. Bei üblichem Sauerstoff im Grundzustand befinden sich gemäß der Hundschen Regel die Bindungselektronen in einer Triplettkonfiguration, d.h. ihre Spins sind parallel zueinander ausgerichtet. Die Singulettkonfiguration, bei der die Spins der beiden Bindungselektronen antiparallel, also entgegengesetzt zueinander, stehen stellt einen energetisch angeregten Zustand dar. Die beiden Zustände besitzen eine Energiedifferenz von 1,63 eV. SDO befindet sich in der Singulettkonfiguration.[2]

Der Unterschied in der Elektronenkonfiguration der Bindung beider Moleküle lässt sich Abb. 3.3 entnehmen.

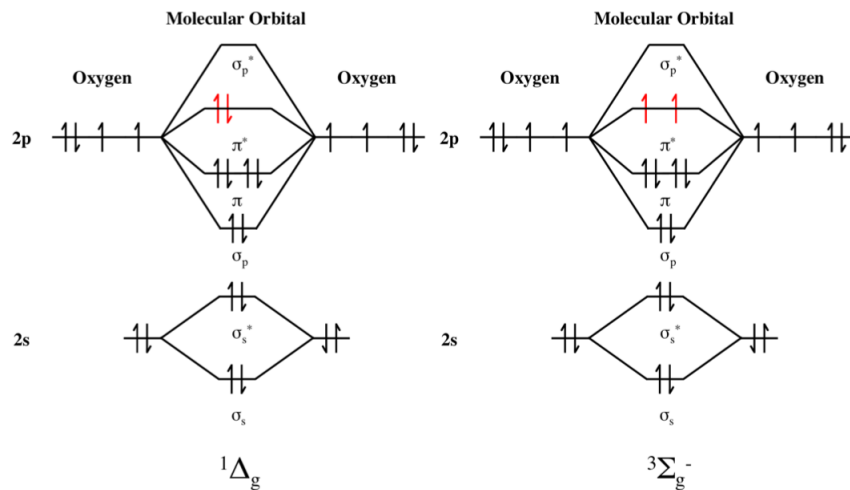


Abbildung 3.3: MO-Diagramm der Molekülbindung von SDO (links) und Triplet-Sauerstoff (rechts) [15]

Aufgrund der Energiedifferenz zum Grundzustand legt SDO ein reaktiveres Verhalten an den Tag als üblicher Sauerstoff O₂. Entsprechend hat es eine höhere oxidative Wirkung, sodass bei chemischen Reaktionen mit SDO die Aktivierungsenergie im Vergleich zur Reaktion mit üblichem Sauerstoff herabgesetzt ist. Dies bewirkt höhere Reaktionsraten und kann damit für oxidative Prozesse von Interesse sein.[2]

SDO wird durch einen Stoß zwischen O₂ und einem Elektron gebildet. Das Elektron überträgt Energie, sodass die Bildung von SDO ermöglicht wird [6]:



Aufgrund der Bildung durch Elektronenstöße findet dieser Prozess nur in der Entladung und nicht im Effluenten statt.

SDO kann durch verschiedene Prozesse zerstört werden. Eine Möglichkeit für die Vernichtung

von SDO ist die Abregung über Photonenemission. SDO kann zu einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch einen Übergang wieder zu üblichem O_2 reagieren.[2]

In diesem Fall ändert sich die Spinausrichtung eines Elektrons, sodass die Spinänderung $\Delta S = \frac{1}{2}$ beträgt. Aufgrund dieser Differenz ist der Übergang spinverboten und entsprechend unwahrscheinlich. Diese geringe Übergangswahrscheinlichkeit bewirkt die lange Lebensdauer von ca 4504 s [16]. Die Lebensdauer λ hängt maßgeblich von dieser Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang von einem höheren Zustand i (hier SDO) zu einem niedrigeren Zustand k (hier O_2) ab. Falls ein angeregter Zustand nur über einen Übergang abgeregt werden kann, sind die Lebensdauer und die Übergangswahrscheinlichkeit über den Ausdruck 3.3.4 verknüpft:

$$A_{ik} = \frac{1}{\lambda_{ik}} \quad (3.3.4)$$

Bei dem Übergang von SDO zu Triplett-Sauerstoff wird die Energiedifferenz von ca 1,63 eV in Form eines Photons frei. Dieses besitzt eine Wellenlänge von etwa $\lambda = 1270$ nm. Die Intensität dieses 1270-nm-Signal wird gemessen, um Rückschlüsse auf die Dichte von SDO ziehen zu können. Aufgrund des Spinverbots besitzt das Signal eine geringe Intensität, was die Detektion erschwert.

Neben der Abregung via Photonenemission kommt es zusätzlich zur Vernichtung durch Ozon [6]:



Ozon ist maßgeblich für das Quenching von SDO verantwortlich [6]. Bei der Reaktion wird angeregter elementarer Sauerstoff gebildet, sodass SDO eine Quelle für elementaren Sauerstoff ist. Dieser ist sehr reaktiv, sodass er für weitere Anwendungen verwendet werden kann. So lassen sich beispielsweise Oberflächen mit atomarem Sauerstoff behandeln, sodass Oxidschichten gebildet werden. Neben dem Ozonquenching kann SDO auch durch Stöße mit anderen Molekülen und Atomen in den Triplett-Grundzustand übergehen.

Um die Dichte reaktiver Spezies im Plasma und im Effluenten bestimmen zu können, müssen gewisse Techniken zur Diagnostik verwendet werden.

3.4 Optische Emissionsspektroskopie

Messungen von Plasmaparametern erweisen sich als äußerst schwierig. Bringt man ein Messgerät wie beispielsweise eine Langmuir-Sonde ins Atmosphärenplasma ein, so kann diese die Eigenschaften des Plasmas und damit auch Messwerte verändern. Eine kleine Ausdehnung eines Plasmas kann die Messung erschweren. Entsprechend ist eine genaue Vermessung von Atmosphärendruckplasmen auf diese Art sehr schwierig.[10]

Durch eine optische Emissionspektroskopie kann das Plasma untersucht werden, ohne es zu beeinflussen. Dabei wird das vom Plasma emittierte Licht, welches meist aus diskreten Emissionslinien besteht, untersucht. Aus den Intensitäten der verschiedenen Linien und deren relative Intensitäten lassen sich Rückschlüsse über Temperatur, atomare Zustände und Dichten des Plasmas ziehen.[17]

Im Plasma werden Atome oder Moleküle angeregt, d. h. sie werden in ein höheres Energieniveau überführt.[10]

Ein Atom im angeregten Energieniveau kann sich mit gewisser Wahrscheinlichkeit in den Grundzustand oder andere niedrigere Energieniveaus abregen. Die Energiedifferenz zwischen dem Ausgangs- und Endenergieniveau ΔE muss dabei freigesetzt werden. Dies kann durch das Aussenden eines Photons mit der Energiedifferenz ΔE geschehen. Wegen der diskreten charakteristischen Energiedifferenzen der angeregten Zustände sind diese Emissionsphotonen in ihrer Wellenlänge charakteristisch für verschiedene Elemente und als Emissionslinien im Spektrum des Plasmas zu erkennen.[17]

Moleküle lassen sich auf weitaus vielfältigere und komplexere Weise anregen. Sie lassen sich in Streckschwingungen, Deformationsschwingungen, Vibrationen und auch in Rotationen versetzen. Ebenfalls sind Veränderungen in der chemischen Konfiguration der Bindungen der Atome untereinander möglich, wie beispielsweise in der Orbitalbesetzung der Bindungselektronen in O_2 und SDO (siehe Abb. 3.3). Aufgrund dieser Vielfalt in ihrer Energie sind auch die Energiedifferenzen je nach Art des Moleküls kontinuierlich verteilt.[18]

Ein einfaches homonukleares Molekül wie O_2 lässt sich auch durch Schwingungen und Rotationen anregen, doch die Möglichkeiten sind durch die einfache Form des Moleküls bescheidener als bei komplexeren Molekülen. Dies bewirkt, dass das Emissionsspektrum von z.B. Singulett-Delta-Sauerstoff aus vielen Vibrations- und Rotationslinien besteht. Je nach Auflösung des verwendeten Spektrometers erscheinen diese als eine verbreiterte Emissionslinie bei 1270 nm.[2] Komplizierte Moleküle wie Proteine können Spektren aufweisen, welche sich aus so vielen verschiedenen Übergängen und Prozessen zusammensetzen, sodass sich die Spektren nur mit sehr großen Mühen analysieren lassen [17].

Da die Übergänge zwischen verschiedenen Energiezuständen statistischer Natur sind, charakterisiert man die durchschnittliche Verweilzeit in einem angeregten Zustand über die Lebensdauer λ oder die Übergangswahrscheinlichkeit. Die Lebensdauer gibt die Zeit an, nach der in einem Ensemble vieler angeregter Atome die Zahl dieser auf $\frac{1}{e}$ der ursprünglichen Anzahl gefallen ist.

Es gilt für die abgestrahlte Photoleistung P_{Photo} einer Emissionslinie:

$$P_{Photo} = A_{ik} \cdot \Delta E \cdot N_i = A_{ik} \cdot h \cdot \nu \cdot N_i \quad (3.4.1)$$

mit der Photonenfrequenz ν und der Besetzungsdichte des angeregten Zustands N_i .

Je nach Umgebung kann die Energie beim Übergang in einen niedrigeren Zustand auch via Stöße auf andere Atome, Moleküle oder auch Elektronen übertragen werden. Bei diesem Quenching wird kein Photon emittiert, sodass diese Prozesse miteinbezogen werden müssen, um die Dichte eines angeregten Zustandes durch Emissionsspektroskopie zu bestimmen.[17]

3.5 Optische Absorptionsspektroskopie

Neben der Abregung von SDO zu O_2 durch Lichtemission, kann SDO auch durch Ozon zerstört werden. Um abschätzen zu können wie groß der Einfluss von Ozon auf die SDO-Dichte ist, wird die Dichte von Ozon bestimmt.

Zur Messung der Dichte eignet sich die Absorptionsspektroskopie. Eine geeignete Linie des O_3 -Spektrums ist eine des Hartley Bandes von 257,3 nm [19].

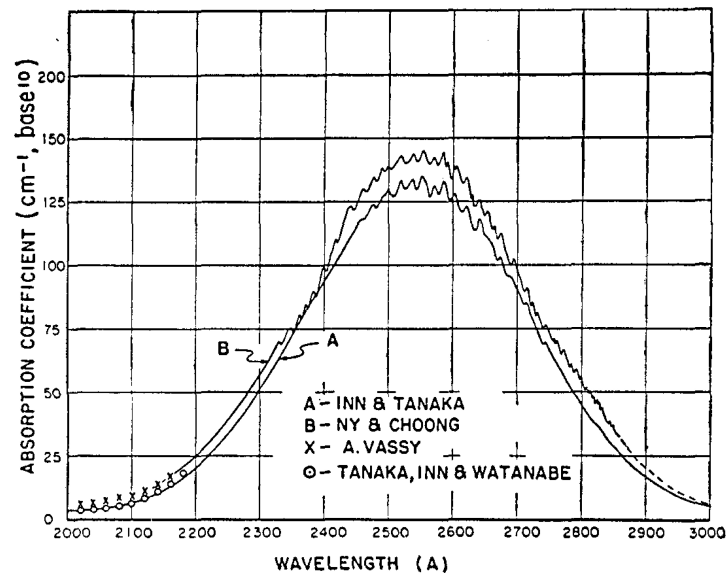


Abbildung 3.4: Stoffspezifischer Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Wellenlänge im Bereich von 200-300nm [19]

Strahlt Licht dieser Wellenlänge durch eine ozonhaltige Gasmischung, absorbiert das Ozon einen Teil des Lichts. Vergleicht man nun die Intensität des transmittierten Lichts I_T mit der Ausgangsintensität I_0 , so lässt sich mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes die Ozonkonzentration c bestimmen [18]:

$$\log\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -k \cdot c \cdot d \quad (3.5.1)$$

Dabei müssen der stoffspezifische Absorptionskoeffizient k und die optische Dicke d bekannt sein. Die optische Dicke entspricht der inneren Länge des Gasvolumens. Der stoffspezifische Absorptionskoeffizient k wurde in der Arbeit von Tanaka et al (3.4) bestimmt.

Für die Auswertung wurde der Absorptionskoeffizient von 133 cm^{-1} verwendet. Also folgt aus Gleichung 3.5.1 für die Ozonkonzentration c :

$$c = \frac{\log(\frac{I_0}{I_T})}{k \cdot d} \quad (3.5.2)$$

Um nun aus der Konzentration c eine Teilchendichte n zu erhalten wird das Gas in der Zelle als Ideal angenommen. Damit ergibt sich zusammen mit der Raumtemperatur T und der Boltzmannkonstante k_B die Ozonteilchendichte n :

$$n_{O_3} = n_{ges} \cdot c = \frac{p}{k_B \cdot T} \cdot \frac{\log(\frac{I_0}{I_T})}{k \cdot d} \quad (3.5.3)$$

Der Wert für die Boltzmann-Konstante k_B lässt sich aus NIST entnehmen [20].

4 Versuchsaufbau und Messung

4.1 Versuchsaufbau Emissionsspektroskopie

Um die geringe Intensität des 1270-nm-Signals des SDO messen zu können, wurde der folgende Aufbau verwendet. Dieser ist schematisch in Abb. 4.1 abgebildet.

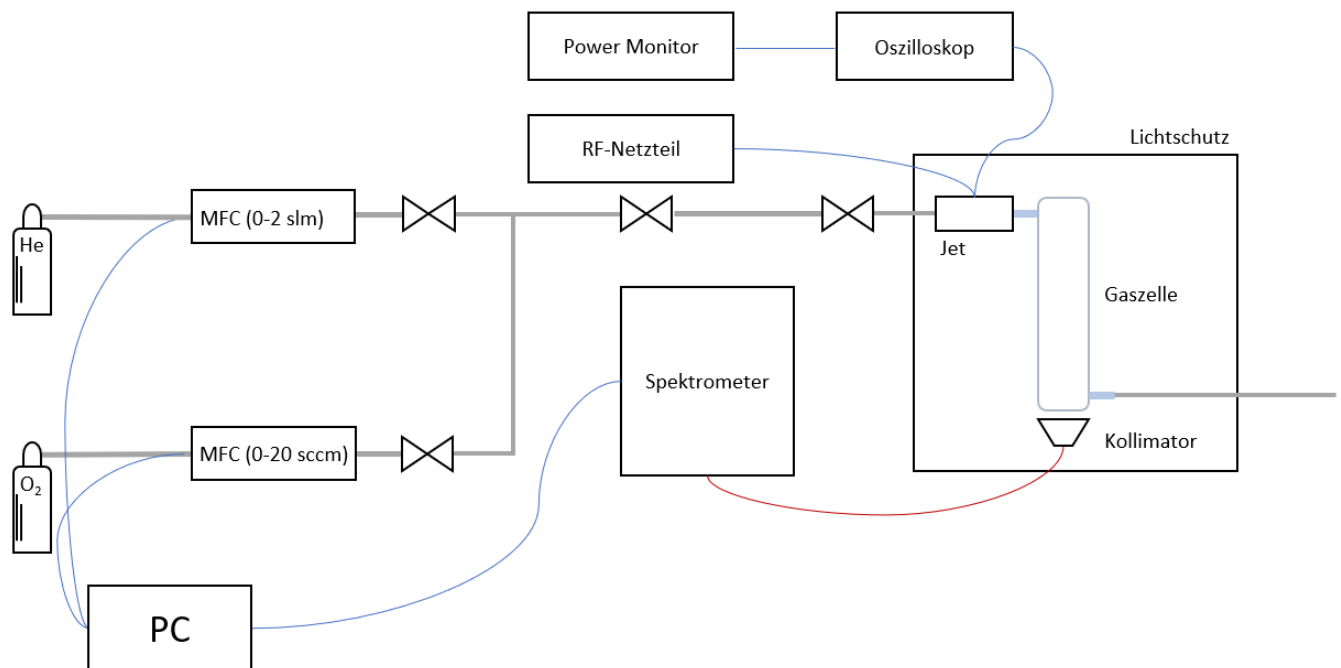


Abbildung 4.1: Schematischer Versuchsaufbau

Die Heliumgasflasche ist über einen Massflowcontroller (MFC) durch Gasleitungen mit dem Jet verbunden. Der MFC lässt sich über einen angeschlossenen PC steuern, sodass der He-Gasfluss zwischen 0 – 2 slm geregelt werden kann. Analog dazu ist die Sauerstoffgasflasche angeschlossen, nur dass der MFC für deutlich kleinere Flüsse (0 – 20 sccm) ausgelegt ist. Um den Gasfluss in Experimentierpausen einfacher regeln zu können sind hinter den MFCs ebenfalls klassische Ventile eingebaut.

Neben einem weiteren Ventil ist auch direkt vor dem Jet noch ein Ventil eingebaut, welches das Eindringen von Atmosphäre bei Nichtbetrieb des Aufbaus verhindern soll.

Um den Jet betreiben zu können, ist er über einen LC-Kreis an ein RF-Netzteil angeschlossen, sodass eine sinusförmige Wechselspannung ($f = 13,56$ MHz) an einer Elektrode anliegt. Die Höhe der angelegten Spannung kann manuell variiert werden. Die Spannung wird dabei durch ein kapazitives Spannungsmessgerät vermessen. Die andere Elektrode ist geerdet. Der Strom wird durch den Spannungsabfall über einen bekannten Widerstand in der Schaltung gemessen.[1]

Die Leistungsdiagnose findet über ein Oszilloskop statt. Bei diesem handelt es sich um das Oszilloskop Teledyne Lecroy HDO6104A 1 GHz. Dieses misst Strom und Spannung. Das Oszilloskop lässt sich per USB mit einem PC verbinden, auf dem das Programm COST Power Monitor läuft. Es misst die Phasenverschiebung und Höhe von Strom und Spannung, sodass die Plasmaleistung errechnet werden kann.

Der Ausgang des Jets ist über ein Verbindungsstück in die Gasflusszelle eingeklebt. Die Gasflusszelle ist ein zylinderförmiges Glasstück, wobei an dem Mantel der Enden zwei Glasverbindungstücke eingearbeitet sind, sodass Gas ein- und ausströmen kann. Die innere Länge der Zelle beträgt 7,6 cm. Der Innendurchmesser beträgt 1 cm.

Das Gas strömt in die Zelle und wird über eine lange Gasleitung aus der Zelle geleitet. Diese verhindert einen Rückfluss von Atmosphäre in die Gasflusszelle.

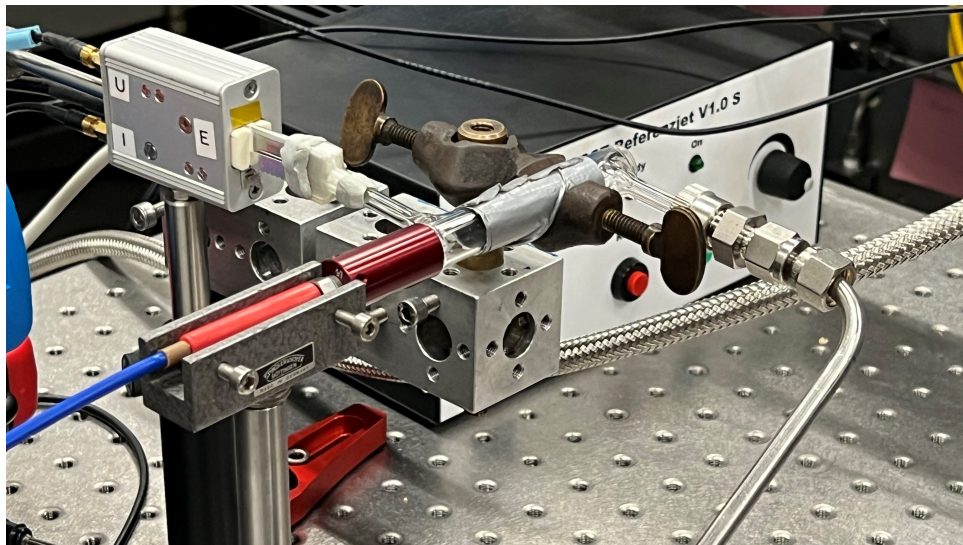


Abbildung 4.2: Befestigung der Gasflusszelle am Jet mit rotem Kollimator

An einem Ende der Zelle ist der Kollimator Molex's Fiberguide (Micro (10 mm), UV to IR-Faseroptikkollimator, 10 mm Apertur) eingebaut. Dieser sammelt das vom SDO emittierte Licht auf. Dieser Kollimator hat den Vorteil, dass sein Eingangsdurchmesser dem Durchmesser der Zelle entspricht, sodass er effektiv möglichst viel Signal einsammeln und in den Ocean Insight P600-5-VIS-NIR Lichtleiter leiten kann.

Jet, Zelle und Kollimator werden durch einen Karton von Umgebungslichtveränderungen geschützt. Zwar wird vor jeder Messung ein Dunkelspektrum aufgenommen und vom Spektrum abgezogen, jedoch reichen durch die geringen SDO-Intensitäten kleine Veränderungen im Umgebungslicht aus, um die Messung unbrauchbar zu machen.

Das Licht des Lichtleiters wird anschließend im Avantes AvaSpec-NIRLine Spektrometer vermessen. Dieses ist von 700 – 1700 nm sensitiv. Die Spektren lassen sich mit dem angeschlossenen PC speichern.

4.2 Aufnahme der Emissionsspektren

Um die SDO-Dichte im Effluenten zu bestimmen, wurden die Spektren mit folgender Methode aufgenommen.

Der Gasfluss der Gase Helium und Sauerstoff wird jeweils an den MFC eingestellt. Der Detektor des Spektrometers ist auf eine Temperatur von $-2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die Belichtungszeit des Detektors ist auf 5 s eingestellt. Vor dem Beginn jeder Messreihe wird ein Dunkelspektrum aufgenommen, damit Umgebungslicht das Spektrum nicht beeinflusst.

Um die Plasmaleistung zu messen, wird der COST Power Monitor eingerichtet. Dazu wird die Spannungsquelle so eingestellt, dass das Plasma zündet. Anschließend wird der Gasfluss unterbunden und der Power Monitor misst die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung als Referenz. Anschließend wird der Gasfluss wieder aktiviert und die Messung kann gestartet werden.

Dazu wird eine Messung durch die Spektrometersoftware gestartet, sodass 150 Spektren im Abstand von 5s aufgenommen und gespeichert werden. Dementsprechend wird das SDO-Signal für jede Messreihe über eine Gesamtmessdauer von 750 s gemessen. Nach dem Einschalten des Plasmas muss sich die Gasflusszelle über die Zeit vollständig mit SDO füllen. Gleichzeitig muss sich die Intensität erst stabilisieren, bis die Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse in der Gasflusszelle in Waage sind. Die Zeit von 750 s reicht aus, um in der Auswertung ein Gleichgewicht des SDO-Signals festzustellen. Das Plasma wird 10 s nach Beginn der Messung gezündet.

Aufgrund von Erwärmung der elektrischen Bauteile des Jets steigt die Plasmaleistung über die Zeit, sodass diese händisch nachgeregelt werden muss. Eine Automatisierung wäre wünschenswert, jedoch lässt sich das verwendete analoge Netzteil nicht durch die Software des COST Power Monitor steuern.

Es ist zu beachten, dass die Gasflusszelle zwischen jeder neuen Messung 2 min mit ausgeschaltetem Plasma gespült werden muss. Dadurch werden einerseits reaktive Spezies aus der Zelle entfernt, andererseits können sich Gasfluss und Sauerstoffbeimischung nach einer

Variation wieder neu einstellen.

Zuerst wurde bei gleichbleibendem Fluss von 1 slm und einer Plasmaleistung von 0,8 W die Sauerstoffbeimischung zwischen 0,5 ‰ und 8,0 ‰ variiert.

Testmessungen hatten gezeigt, dass für niedrige Sauerstoffbeimischungen um 2,0 ‰ die Intensität des SDO-Signals hoch ist, höher als für höhere Sauerstoffbeimischungen. Deswegen wurde für die Fluss- und Leistungsvariation die Sauerstoffbeimischung auf 2,0 ‰ fixiert.

Der Gasfluss wurde bei konstanter Leistung von 0,8 W zwischen 0,2 slm und 1,6 slm Gasfluss variiert. Anschließend wurde bei konstanter Sauerstoffvariation und konstantem Gasfluss die Leistung zwischen 0,2 – 1,8 W in 0,2 W Schritten variiert.

4.3 Kalibrierung des optischen Aufbaus

Mithilfe der in Abschnitt 5.2 zu bestimmenden Ozondichten kann die Gasflusszellenmessung von SDO kalibriert werden. Durch die Messung der Intensität des 1270-nm-Peaks lassen sich relative Aussagen über das SDO-Signal der Gasflusszelle treffen. Es fehlt noch ein Zusammenhang zwischen den Intensitäten und der absoluten SDO-Dichte. Um diesen herzustellen, müssen folgende Annahmen gemacht werden und Verluste an den verwendeten Bauteilen miteinbezogen werden.

Aufgrund der hohen Befülldauer der Gasflusszelle und der hohen Lebensdauer von SDO von 4504 s[16], wird davon ausgegangen, dass die SDO-Dichte in der Gasflusszelle keinen Gradienten aufweist. Das bedeutet, dass die Dichte in der Gasflusszelle konstant ist.

Außerdem wird angenommen, dass die 1270-nm-Photonen isotrop emittiert werden, da die SDO-Emission keine ausgezeichnete Richtung besitzt. Dementsprechend muss miteinbezogen werden, dass der Kollimator nur einen kleinen Raumwinkel der emittierten Strahlung einfängt, während die restlichen Photonen undetektiert bleiben.

Aus diesem Grund wird ein Korrekturfaktor $f(d\Omega)$ eingeführt, welcher das Verhältnis aus emittierten und detektierten Photonen wiedergibt.

$f(d\Omega)$ lässt sich durch eine Monte-Carlo-Simulation errechnen. In dieser werden isotrope Strahler im Volumen der Zelle simuliert. Es wird gemessen, welcher Anteil der Gesamtphotonen durch den Detektor aufgesammelt werden, was einen Wert von $f(d\Omega) = 0,0027$ ergibt. Dazu wurde angenommen, dass der maximale Einfallswinkel, den Photonen haben dürfen, um noch vom Kollimator in den Lichtleiter gesammelt werden zu können, 10° beträgt.

In einer Testmessung wurde der Abstand des Kollimators zur Gasflusszelle variiert. Dabei wurde bei Vergrößerung des Abstandes ein Abfall des 1270-nm-Signals festgestellt. Diese Abstandsvariation zur Gasflusszelle wurde ebenfalls in der Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Der maximale Einfallswinkel wurde dann so gewählt, sodass der simulierte Kollimator

den selben Abfall des Signals bei Abstandserhöhung aufweist wie der reale Kollimator des Versuchsaufbaus. Dadurch ergibt sich der maximale Einfallswinkel von 10° .

Ein weiterer Korrekturfaktor für die gemessene Intensität ist der Faktor g . An dem Außenfenster der Gasflusszelle, den Kollimatorlinsen und dem Lichtleiter gehen Photonen verloren, sodass die gemessene Intensität kleiner als die reale Intensität ist. Somit gilt:

$$I_{Real} = \frac{I_{gemessen}}{f(d\Omega) \cdot g} \quad (4.3.1)$$

Der Verlust durch das Fenster der Gasflusszelle wurde abgeschätzt, indem paralleles IR-Licht ($\lambda = 1275 \text{ nm}$) einer Laserdiode durch die Gasflusszelle geleitet wurde. Aus dem Vergleich der gemessenen Intensität mit und ohne eingebaute Gasflusszelle konnte der Verlust an einem Fenster der Zelle auf 20 % bestimmt werden.

Der Lichtleiter weist laut Hersteller einen Verlust von etwa 5 % auf [21]. Für die beiden Linsen des Kollimators aus BK7-Glas wurde nach Beratungen mit V. Schulz-von der Gathen ein Verlust des Signals von 9 % pro Linse verwendet [22].

Damit beträgt die Transmission an den Bauteilen g :

$$g = g_{Fenster} \cdot g_{Kollimator} \cdot g_{Leiter} = 0,8 \cdot 0,91^2 \cdot 0,95 = 0,629 \quad (4.3.2)$$

Um einen Zusammenhang zwischen der abgestrahlten Photoleistung und der am Spektrometer gemessenen Intensität herzustellen, wurde in einer Kalibrationsmessung das Spektrometersignal mit dem einer absolut kalibrierten Photodiode verglichen.

Die Diode wurde in die folgende Schaltung eingebaut:

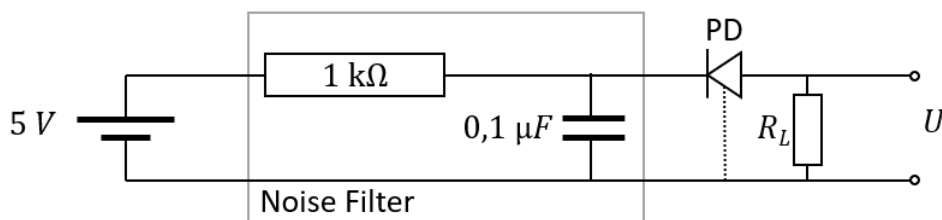


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der Photodiodenschaltung, zur Kalibration wird die die Höhe der Spannung U gemessen

Die Photodiode misst die abgestrahlte Photoleistung P_{photo} über einen Spannungsabfall $U_{Kalibration}$:

$$P_{photo} = \frac{U_{Kalibration}}{R_L \cdot R(\lambda)} \quad (4.3.3)$$

Dabei beschreibt R_L den in der Schaltung verbauten Widerstand und $R(\lambda)$ die wellenlängenabhängige Effizienz der Photodiode, die für 1270 nm 80 % beträgt.

Sowohl die Photodiode als auch das Spektrometer wurden mit IR-Licht einer Laserdiode be-
lichtet. Dadurch konnte ein Kalibrationsfaktor C zwischen der Intensität des Spektrometers
und der absoluten Photoleistung bestimmt werden, sodass

$$P_{photo} = I \cdot C \quad (4.3.4)$$

gilt, wobei für den Faktor C

$$C = \frac{U_{Kalibration}}{R_L \cdot R(\lambda) \cdot I_{Kalibration}} \quad (4.3.5)$$

gilt. Die Gleichung 3.4.1 wird mit der Gleichung 4.3.4 gleichgesetzt und nimmt die Form

$$P_{Photo} = N_{SDO} \cdot A \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} = I \cdot C \quad (4.3.6)$$

an. Da für die Kalibration die Gasflusszelle nicht verwendet wurde, müssen für die Intensität
 I die Verluste des Gasflusszellenaufbaus miteinbezogen werden. Dazu wird für die Intensität
 I die Gleichung 4.3.1 eingesetzt. Es gilt:

$$P_{Photo} = N_{SDO} \cdot A \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{I}{f(d\Omega) \cdot g} \cdot C \quad (4.3.7)$$

SDO kann durch die Reaktion 3.3.5 mit Ozon vernichtet werden. Sobald SDO-Moleküle
mit Ozon reagieren, emittiert SDO kein 1270-nm-Photon und wird nicht detektiert. Dieses
Ozonquenching muss für die Detektionseffizienz des Aufbaus miteinbezogen werden. Aus
diesem Grund wird der Faktor Q eingeführt [23]:

$$Q = \frac{A_{ik}}{A_{ik} + q} = \frac{A_{ik}}{A_{ik} + k \cdot n_{O_3}} \quad (4.3.8)$$

wobei q die Quenchrates beschreibt, die sich aus der Ratenkonstante k der Reaktion 3.3.5
und der Ozondichte n_{O_3} in der Gasflusszelle zusammensetzt. Die Ozondichten werden für
die verwendeten Plasmaparameter in Abschnitt 5.2 bestimmt.

Q gibt das Verhältnis zwischen dem Zerfall von SDO aufgrund der natürlichen Lebensdauer
und dem Zerfall durch Quenching an.

Es kommt zusätzlich noch zu Quenching von SDO durch Helium, Sauerstoffmoleküle und
die Außenwände der Gasflusszelle. Die Dichte von Helium und Sauerstoff wurden aus der
Gaszusammensetzung und dem Idealen Gasgesetz bestimmt.

Bei Betrachtung der Quenchraten (vgl. Tabelle 7.1) fällt auf, dass Ozon maßgeblich für
Quenching verantwortlich ist, während Helium, Sauerstoff und die Glaswände kaum zum

Stoff	Dichte/ $\frac{1}{\text{cm}^3}$	$k/\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$	$q/\frac{1}{\text{s}}$
He	$1 \cdot 10^{19}$	$8 \cdot 10^{-20}$	0,8
O_2	$5 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{-18}$	0,075
O_3	$\approx 3 \cdot 10^{14}$	$1,01 \cdot 10^{-11}$	≈ 3030
Glaswand	/	/	0,79

Tabelle 4.1: Quenchraten q für Helium, Triplett-Sauerstoff, Ozon und die Glaswand der Gasflusszelle; genaue Ozondichten sind Tabelle 7.1 im Anhang zu entnehmen; Ratenkoeffizienten k aus [6]; das Glasquenching wurde aus den Abmessungen der Gasflusszelle und einem Koeffizienten aus [24] berechnet

Quenching beitragen. Deswegen wurde nur das Ozonquenching in die Kalibration miteinbezogen. Dessen Einfluss wird mithilfe der in Abschnitt 5.2 gemessenen Ozondichten und dem Ratenkoeffizienten bestimmt. Unter Verwendung der Gleichung 4.3.7 gilt damit für die abgestrahlte Photoleistung der Gasflusszelle:

$$P_{\text{Photo}} = Q \cdot N_{\text{SDO}} \cdot A \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{I}{f(d\Omega) \cdot g} \cdot C \quad (4.3.9)$$

Diese Gleichung wird nach der Anzahl an SDO-Molekülen in der Gasflusszelle umgestellt:

$$N_{\text{SDO}} = I \cdot \frac{C}{Q \cdot A} \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot \frac{1}{f(d\Omega) \cdot g} \quad (4.3.10)$$

Für die Dichte muss N_{SDO} durch das Volumen der Gasflusszelle dividiert werden:

$$n_{\text{SDO}} = \frac{N_{\text{SDO}}}{V} = I \cdot \frac{C \cdot (A_{ik} + k \cdot n_{O_3})}{V \cdot A_{ik}^2} \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot \frac{1}{f(d\Omega) \cdot g} \quad (4.3.11)$$

Durch diese Formel lässt sich aus den aufgenommenen Spektren die SDO-Dichte bestimmen.

4.4 Versuchsaufbau Absorptionsspektroskopie

Um die SDO-Dichten mit Formel 4.3.11 bestimmen zu können, müssen die Ozondichten in der Gasflusszelle bekannt sein. Als diesem Grund werden die Ozondichten gemessen.

Für die Ozonmessung via Absorptionsspektroskopie wird der Aufbau verändert. Die Veränderungen sind in Abb. 4.4 schematisch dargestellt.

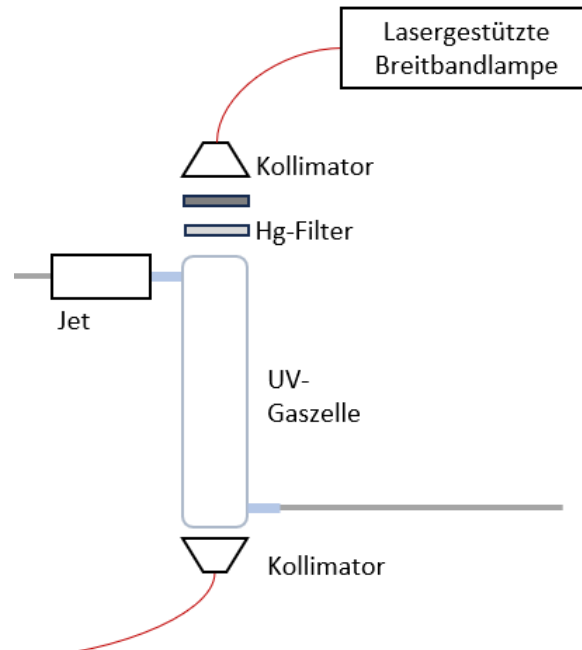


Abbildung 4.4: Schematische Veränderungen des Versuchsaufbaus für die Ozonmessung

Das Spektrometer wurde durch das Avantes AvaSpec-ULS-TEX-EVO ausgetauscht, welches Spektren von 200 – 700 nm aufnehmen kann. Der Lichtleiter wurde durch den Ocean Optics QP600-2-UV-BX ausgewechselt, welcher für UV-Transmission optimiert ist. Die Gasflusszelle wurde durch eine UV-Gasflusszelle ausgetauscht. Diese besteht aus Quarzglas, welches eine höhere Transmission von UV-Licht aufweist.

Als UV-Lichtquelle wurde eine lasergestützte Breitbandlampe (EQ-99X-FC-S) verwendet. Bei dieser handelt es sich um ein Plasma, welches durch Laserpulse stabilisiert wird. Aufgrund der kurzen Pulse muss die Belichtungszeit des Spektrometers bei mindestens 500 ms liegen. Während des Aufwärmens der Lampe verändert sich die Intensität und Form des emittierten Schwarzkörperspektrums, sodass die Lampe vor Messungen mindestens eine Stunde betrieben werden muss.[3]

Das Licht der Lampe wird durch einen Lichtleiter und einen Kollimator (Edmund Optics SMA 88-173, UV/VIS-Faseroptikkollimator, 4 mm Apertur) auf die Gasflusszelle und den Detektorkollimator abgebildet. Ein Graufilter (Thorlabs Box NUK01, optische Dichte von 0,6) ist zwischen Kollimator und Gasflusszelle im Strahlengang eingebaut. Hinter dem Graufilter befindet sich ebenfalls ein Hg-Bandpassfilter (Edmund Optics 39-312, 254,0 nm, hart beschichteter Bandpassfilter OD4, FWHM 10 nm). In Abb. 4.5 ist das Spektrum der Lampe ohne und mit den verwendeten Filtern dargestellt. Ohne Filter ist die Intensität der Lampe sehr hoch, sodass das Spektrum nur mit kurzer Belichtungszeit im ms Bereich aufgenommen werden könnte. In diesen kurzen Intervallen schwankt jedoch die Intensität der Lampe durch

die verwendeten Laserpulse, sodass Absorptionsspektroskopie mit diesem Aufbau nicht möglich wäre.

Der Graufilter reduziert die Intensität. Trotzdem besitzt das Lampenlicht einen zu hohen Anteil an Licht mit einer Wellenlänge über 300 nm, sodass eine Detektorsättigung eintreten würde. Durch den Einbau des Hg-Filters lässt sich dieses störende Licht aus dem Spektrum entfernen. Quecksilber hat eine Emissionslinie bei 253,6 nm, welche um 0,1 nm von der Ozon-Linie verschoben ist. Der verwendete Filter transmittiert Licht zwischen 249 nm und 259 nm, was dem oberen Bereich der breiten Absorptionskurve von Ozon entspricht. Damit transmittiert jenes Licht, welches für die Absorptionsspektroskopie geeignet ist, während Licht mit höherer Wellenlänge, welches das Spektrometer nur sättigt, absorbiert wird. Licht mit einer kleineren Wellenlänge kann durch Photodisintegration von molekularem Sauerstoff neues Ozon erzeugen[25]. Um zu verhindern, dass dieses Licht weiteres Ozon erzeugt, sodass die Ozondichte systematisch zu hoch gemessen würde, muss dieses Licht ebenfalls aus dem System entfernt werden. Dieses Licht wird durch den Hg- Filter ebenfalls reduziert.

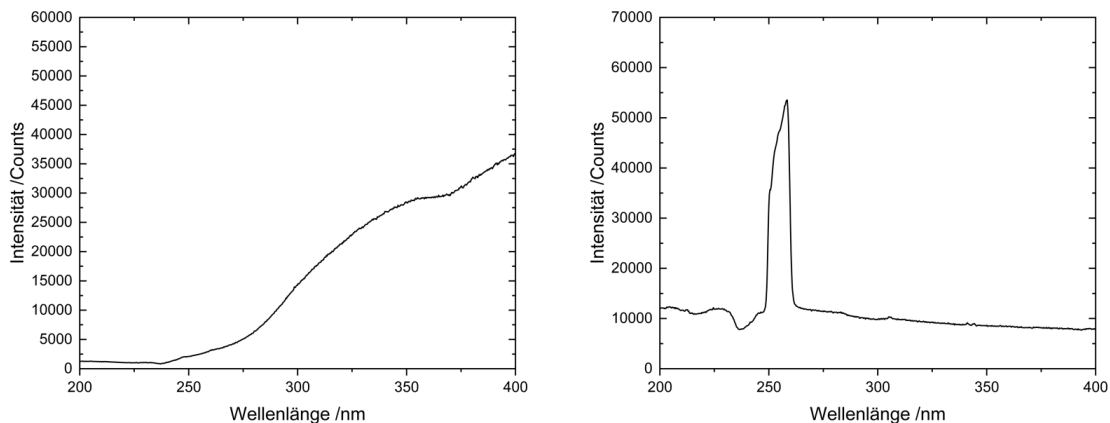


Abbildung 4.5: Spektrum der Lampe ohne Filter mit 40 ms Belichtungszeit (links) und mit Hg- und Graufilter mit 1,5 s Belichtungszeit (rechts)

Durch die Kombination beider Filter lässt sich ein Spektrum realisieren, welches eine hohe Intensität im Wellenlängenbereich der Ozonabsorption besitzt, während andere Wellenlängenbereiche eine geringere Intensität besitzen. Durch das Lampenprofil lassen sich Spektren mit einer Belichtungszeit von 1,5 s ohne Detektorsättigung aufnehmen. Das Spektrometer speichert im Abstand von 1,5 s 150 Spektren mit einer Detektortemperatur von $0,0^{\circ}\text{C}$ und einer Belichtungszeit von 1,5 s ab. Damit ist die Belichtungszeit höher als 500 ms. Die Gesamtmessdauer reicht aus, um in der Auswertung das Befüllen der Zelle und das Erreichen eines Gleichgewichts festzustellen. Das erste aufgenommene Spektrum (Plasma ausgeschaltet) dient für die Auswertung als Referenzspektrum.

Die Messung wird bis auf diese Veränderungen analog zur SDO-Messung in 4.2 durchgeführt. Dabei werden wieder Gasfluss, Sauerstoffbeimischung und Plasmaleistung variiert. Da die Ozondichte bei 2,0 ‰ gering ist, wurden alle Variationsmessungen zusätzlich mit einer Sauerstoffbeimischung von 8,0 ‰ durchgeführt. Da im Allgemeinen bei dieser Beimischung die Dichten höher sind, lassen sich zuverlässiger Aussagen über Trends treffen.

5 Auswertung und Ergebnisse

5.1 Bestimmung der Ozondichten aus den Absorptionsspektren

Um den Einfluss des Ozonquenching auf SDO zu bestimmen, müssen die Ozondichten in der Gasflusszelle bekannt sein. Um diese zu erhalten, werden die Absorptionsspektren ausgewertet.

Die Spektren der Absorptionsmessung lassen sich mithilfe von Gleichung 3.5.3 auswerten, um die Ozondichte in der Gasflusszelle zu bestimmen. Da die Intensitäten I_0 und I_T beide gleichermaßen von Verlusten an den Wänden der Gasflusszelle, den Kollimatorlinsen und dem Lichtleiter betroffen sind und für die Absorptionsmessung das Verhältnis beider Größen gebildet wird, müssen Verluste nicht miteinbezogen werden. Entsprechend kann auf die Abschätzung der Verluste an den Bauteilen verzichtet werden.

In Abb. 5.1 ist die Absorption von Ozon im Bereich zwischen 200 – 300 nm dargestellt. Um Spektren wie dieses auszuwerten, wurde ein Pythonskript verwendet, welches das Verhältnis $\frac{I_0}{I_T}$ im Wellenlängenbereich von 251 – 257 nm bestimmt und mittelt. Anschließend wird das Mittel von $\frac{I_0}{I_T}$ in Gleichung 3.5.3 eingesetzt, um die Ozondichte n_{O_3} zu ermitteln.

Die ermittelten Ozondichten lassen sich in Abhängigkeit der Zeit graphisch darstellen. Die Verläufe der Ozondichten über die Zeit sind im Anhang (Kapitel 7) zu finden.

Wie in Abb. 5.2 dargestellt lassen sich durch lineare Regression waagerechter Geraden die Gleichgewichtsdichten von Ozon bestimmen. Der Y-Achsenabschnitt der Geraden entspricht dem Mittelwert der Ozondichte. Dieser Mittelwert entspricht der Gleichgewichtsozondichte, die sich über längere Befüllauern der Gasflusszelle einstellt.

Datenpunkte, die zeitlich vor dem Erreichen der Solleistung gemessen wurden, werden nicht in die Regression mit einbezogen.

Für die Fehlerabschätzung der Gleichgewichtsdichten wird der statistische Fehler betrachtet. In den drei unterschiedlichen Variationsmessungen (Sauerstoffbeimischung, Gasfluss und Plasmaleistung) wurde jeweils die Messung für 1 slm Fluss, 2,0 % Sauerstoffbeimischung und 0,8 W Plasmaleistung durchgeführt. Aus diesen wurde der Mittelwert der Ozondichte und die Streuung anhand der Standardabweichung bestimmt. Damit ergibt sich ein absoluter

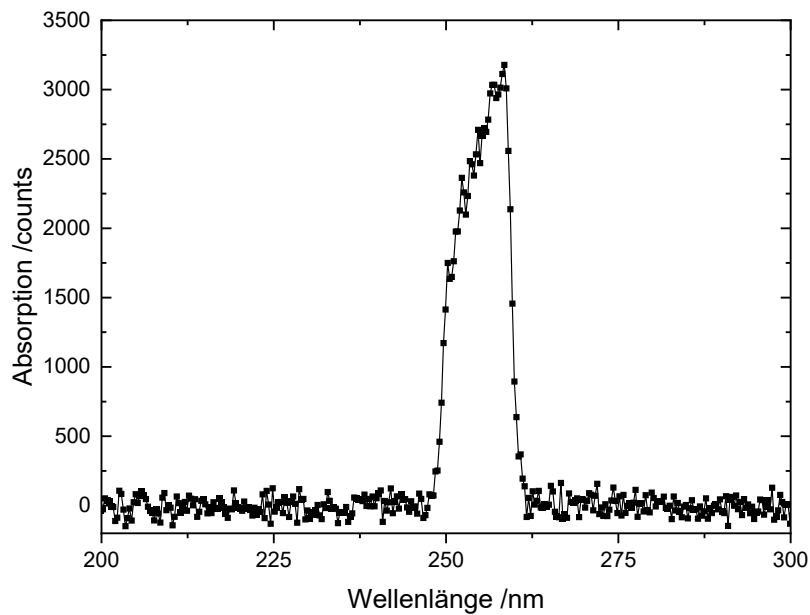


Abbildung 5.1: Gemessenes Absorptionsspektrum $I_0 - I_T$ im Bereich von 200 – 300 nm für 1 slm Gasfluss, 8,0 % Sauerstoffbeimischung und 0,8 W Plasmaleistung

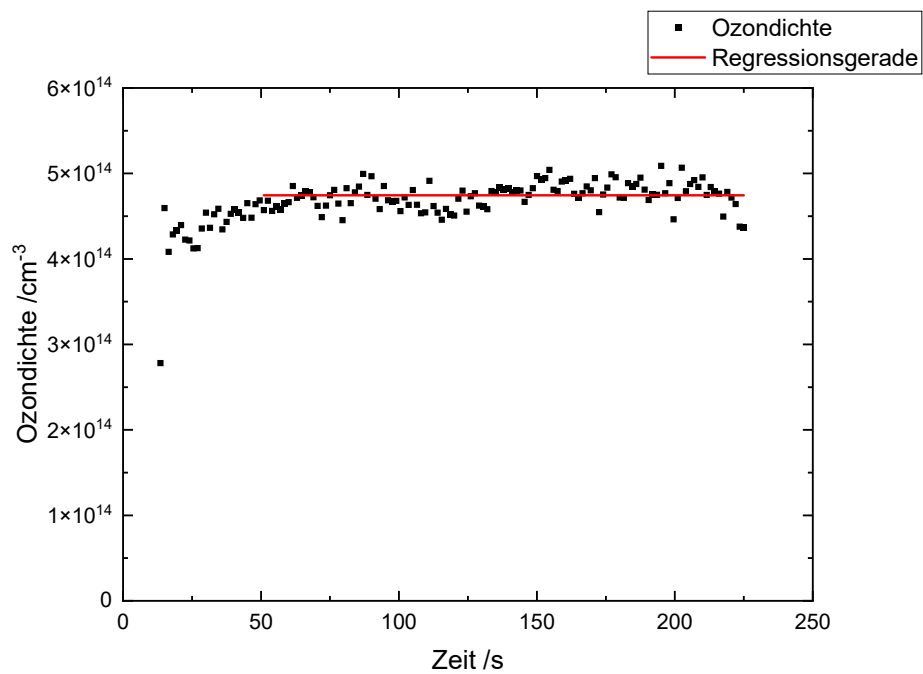


Abbildung 5.2: Ozondichte für 1 slm Gasfluss, 3,0 % Sauerstoffbeimischung und 0,8 W Plasmaleistung; Gerade mit Steigung 0 (rot), um Gleichgewichtsdichte zu bestimmen

Fehler für die Ozondichte von $1,03 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bei Messungen mit 2,0 ‰ Sauerstoffbeimischung, was einem relativen Fehler von 28,4 % entspricht.

Bei diesen Messungen mit der geringen Sauerstoffbeimischung von 2,0 ‰ ist die Ozondichte in der Gasflusszelle klein, was in der geringen Absorption messbar ist. Bei diesen geringen Unterschieden zwischen I_0 und I_T muss berücksichtigt werden, dass die Intensität der Lampe während der Messzeit schwankt. Vorherige Messungen haben ergeben, dass die Intensität um 650 counts schwankt. Dieser Fehler in der Lampenintensität ist die größte Fehlerquelle für die Ozondichte. Diese Ungenauigkeit ergibt mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung für die Ozondichte einen Fehler von $1,39 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Somit ist der Fehler durch die schwankende Lampenintensität höher als die Streuung, sodass im Folgenden für die Messungen mit 2,0 ‰ Sauerstoffbeimischung oder weniger dieser Fehler angenommen wird.

Für die Messungen mit 8,0 ‰ Sauerstoffbeimischung fällt dieser Fehler aufgrund der deutlich höheren Absorption und folgend auch der höheren Ozondichte kaum ins Gewicht. Vielmehr ist die Streuung der verschiedenen Messungen entscheidend. Aus diesen Messungen ergibt sich eine Standardabweichung von $3,89 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, was einem relativen Fehler von 30,4 ‰ entspricht. Dieser absolute Fehler ist deutlich höher als der absolute Fehler durch die Lampenintensität. Deswegen wird für Messungen über 2,0 ‰ Sauerstoffbeimischung, bei denen die Streuung absolut höher als der Lampenfehler ist, dieser relative Fehler für die Gleichgewichtsozondichten verwendet.

5.2 Ergebnisse der Ozondichten

5.2.1 Sauerstoffvariation

Die Veränderung der Sauerstoffdichte im Plasma verändert das Verhalten des Plasmas, da die Dissoziation und Anregung von Sauerstoffmolekülen ein Energieverlustmechanismus darstellt. Da Ozon für der Produktion von Ozon durch Reaktion 3.3.2 O_2 und atomarer Sauerstoff O benötigt werden, ist zu vermuten, dass die Veränderung der Sauerstoffdichte auch die Produktion von Ozon bestimmt. Um den Einfluss der Sauerstoffbeimischung auf die Ozonproduktion zu untersuchen, wurden Messungen mit verschiedenen Sauerstoffbeimischungen durchgeführt. Die Ozondichte wurde gemäß Gleichung 3.5.3 aus den Absorptionsspektren berechnet und für die verschiedenen Sauerstoffbeimischungen in Abhängigkeit der Zeit in Abb. 5.3 aufgetragen.

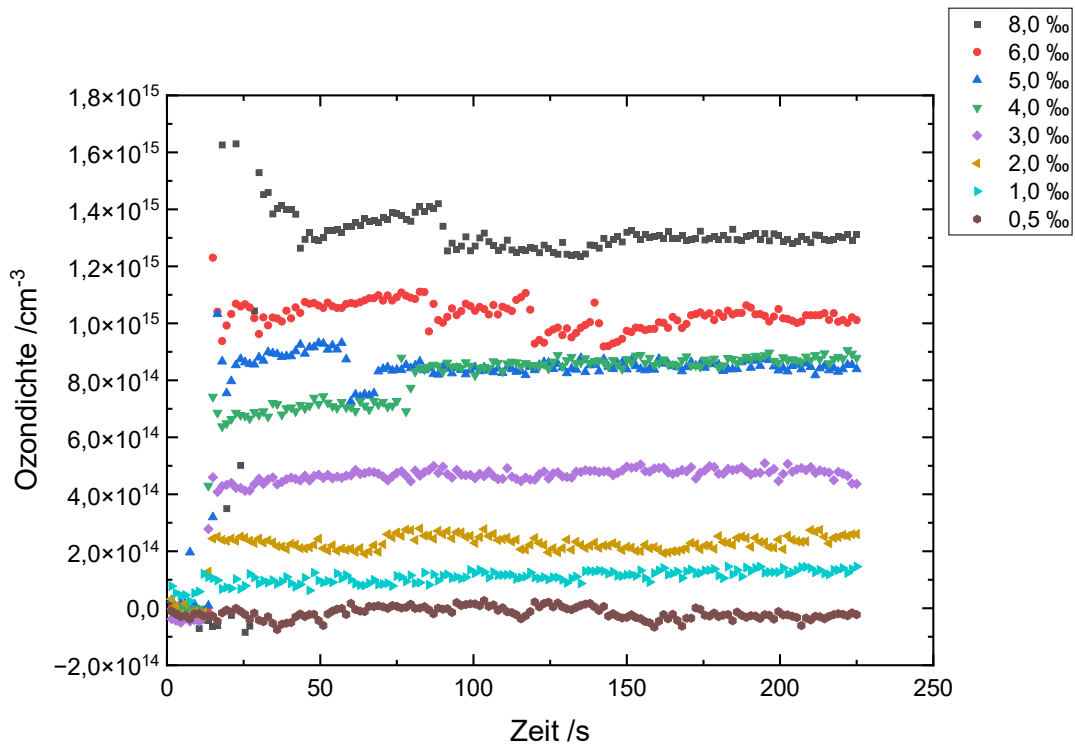


Abbildung 5.3: Gemessene Ozondichte für verschiedene Sauerstoffbeimischungen in Abhängigkeit der Zeit; 0,8 W Plasmaleistung, 1 slm Gasfluss

Abb. 5.3 zeigt, dass die Ozondichte in der Gasflusszelle für Sauerstoffdichten unter 4,0 ‰ ein konstantes Gleichgewicht einnimmt. Für über 4,0 ‰ Beimischung ist dieser Trend ebenfalls festzustellen, auch wenn sich ein Gleichgewicht erst ab einer Zeit von etwa 100 s einstellt. An diesen Stellen wurde die Leistung des Plasmas nachjustiert, um die Sollleistung von 0,8 W zu erreichen. Für 8,0 ‰ O_2 ist zwischen 50 und 80 s nach Beginn der Messung gut zu erkennen, wie sich die Ozondichte erhöht. Grund dafür ist, dass sich mit Betrieb des Jets die elektrischen Bauteile erwärmen. Dadurch erhöht sich die eingekoppelte Plasmaleistung, sodass die gemessene Ozondichte ansteigt. Ab 80 s wurde dann die Leistung wieder händisch reduziert, sodass ab dann die Ozondichte weitestgehend konstant blieb.

Aus dem Diagramm 5.3 wurde die Gleichgewichtsozondichte bestimmt und in Abhängigkeit der Sauerstoffbeimischung in Diagramm 5.4 aufgetragen.

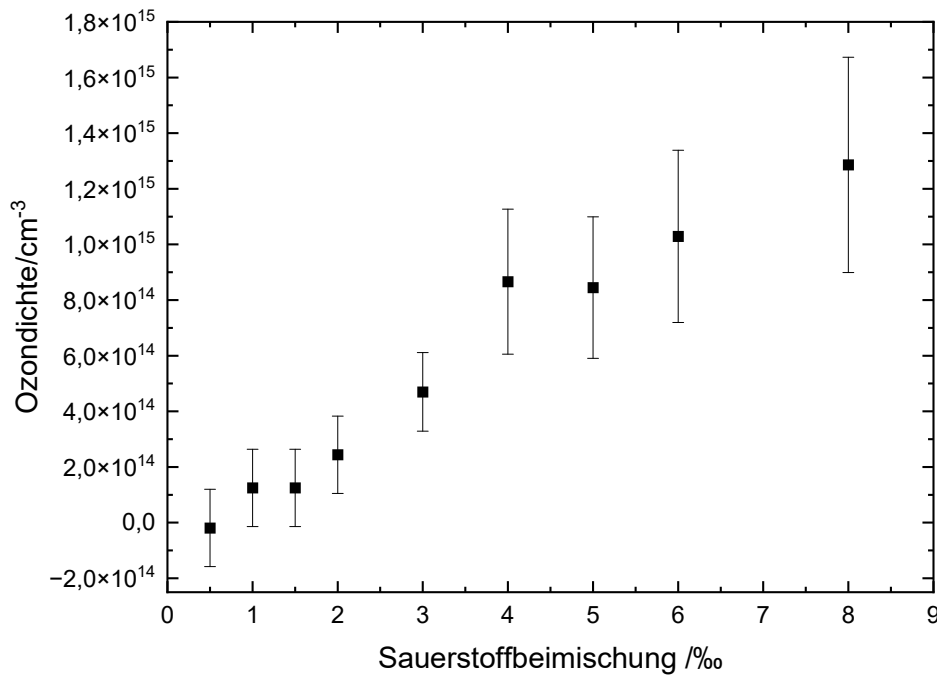


Abbildung 5.4: Gleichgewichtsoszondichte in Abhängigkeit der Sauerstoffbeimischung; 0,8 W Plasmaleistung, 1slm Gasfluss

Abb. 5.4 zeigt, dass die Ozondichte in der Gasflusszelle bei zunehmender Sauerstoffbeimischung steigt. Die Ozondichte erreicht für die maximale Sauerstoffbeimischung von 8,0 ‰ ihr Maximum bei etwa $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Die Ozondichte weist einen linearen Trend auf, sodass sie für höhere Beimischungen bei allen Messungen bis auf bei 4,0 ‰ ansteigt. Für 4,0 ‰ liegt die Ozondichte leicht höher als für 5,0 ‰, was aber in Anbetracht der Höhe des Fehlers keine starke Abweichung vom Trend darstellt.

Da Ozon in der Reaktion 3.3.2 aus O_2 und atomarem Sauerstoff O produziert wird, ist eine direkte Abhängigkeit zur Sauerstoffbeimischung erwartbar. D. Steuer konnte in seiner Arbeit zeigen, dass die optimale Sauerstoffbeimischung für die Produktion von atomarem Sauerstoff bei ca 5,0 ‰ bis 6,0 ‰ liegt [26]. Dieser atomare Sauerstoff reagiert anschließend im Effluenten mit molekularem Sauerstoff zu Ozon. Da der Effluent im verwendeten Aufbau erst mit Atmosphäre in Berührung kommt, sobald er den Aufbau verlässt, ist die Sauerstoffbeimischung des Plasmas die einzige Quelle für molekularen Sauerstoff zur Bildung von Ozon. Entsprechend ist für kleine Sauerstoffbeimischungen die Sauerstoffdichte sehr gering, sodass die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Ozon klein ist.

Durch Erhöhung der Sauerstoffbeimischung wird die molekulare Sauerstoffdichte im Efflu-

enten erhöht, sodass mehr atomarer Sauerstoff zu Ozon reagieren kann, was auch in den Ergebnissen sichtbar ist.

G. Willems et al hatten durch Massenspektrometrie die Ozondichte eines ähnlichen Jets gemessen [27]. Die Trends aus Diagramm 5.4 stimmen mit den Ergebnissen von G. Willems et al überein.

Auch Willems et al hatten für kleine Sauerstoffbeimischungen nahezu kein Ozon messen können. Erst ab einer Sauerstoffbeimischung von über 3,0 ‰ ist ein Anstieg der Ozondichte bemerkbar, der sich bis zur maximalen Sauerstoffbeimischung von 10,0 ‰ fortsetzt, sodass für diese Beimischung eine Ozondichte von ca $1,0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gemessen wurde.

Für eine Sauerstoffbeimischung von 8,0 ‰ wurde die maximale Ozondichte auf ca $0,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt, was nur eine geringe Abweichung zu der in dieser Arbeit gemessenen Ozondichte von $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bedeutet.

T. Hemke et al hatten die Ozondichte in der Entladungszone und den ersten 2 cm des Effluenten eines ähnlichen Jets simuliert [14]. Dieser andere Jet besaß einen mit 1 – 2 mm einen leicht breiten Entladungskanal als der COST-Jet. Ansonsten unterschieden sich die Jets nicht.

Für 5,0 ‰ Sauerstoffbeimischung wurde die maximale Ozondichte in den ersten 2 cm des Effluenten auf einen Wert von $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Damit liegt die simulierte Ozondichte höher als die in dieser Arbeit gemessene Dichte von $0,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und der von Willems et al Gemessenen. Die Simulation gibt die Dichte für bestimmte Positionen an. Dahingegen befüllt sich die Gasflusszelle über eine längere Zeit mit dem Effluenten bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Deswegen besitzt die Gasflusszelle eine völlig andere Geometrie als die Simulation und eine andere Gasdynamik als der freie Effluent der Simulation. Dieser Unterschied kann durchaus ein anderes Ergebnis für die Ozondichte erklären. Darüberhinaus wird z. B. in Reaktion 3.3.5, in der Ozon und SDO als Ausgangsmoleküle vorkommen, neben SDO auch Ozon zerstört. Deswegen ist mit einem Abfall der Ozondichte zwischen der Jetöffnung und der Gasflusszelle zu rechnen, weshalb die Dichten in der Gasflusszelle kleiner sind als direkt am Jetausgang in der Simulation.

Außerdem muss beachtet werden, dass die simulierte Plasmaleistung schwer mit der realen Plasmaleistung des COST-Jets zu vergleichen ist. Der reale Jet unterliegt vielen Verlustquellen, sodass die simulierte Leistung höher ist als die reale Leistung im Jet. Wenn also ein Prozess leistungsabhängig ist, kann auch der Leistungsunterschied Ursache für eine Abweichung der gemessenen und simulierten Dichte sein. Diese Überlegung stellt eine weitere Motivation für die Leistungsvariation in Abschnitt 5.2.3 dar.

5.2.2 Gasflussvariation

Der Gesamtgasfluss bestimmt die Gasgeschwindigkeit in der Entladungszone des Jets und im verwendeten Aufbau die Gasgeschwindigkeit des Effluenten durch die Gasflusszelle hindurch. Damit bestimmt der Fluss die Verweilzeiten im System, sodass durch eine Variation zeitliche Effekte im Aufbau besser verstanden werden können. Das Gleichgewicht der Ozondichte wurde für die verschiedenen Gasflüsse bestimmt und anschließend in Diagramm 5.5 geplottet.

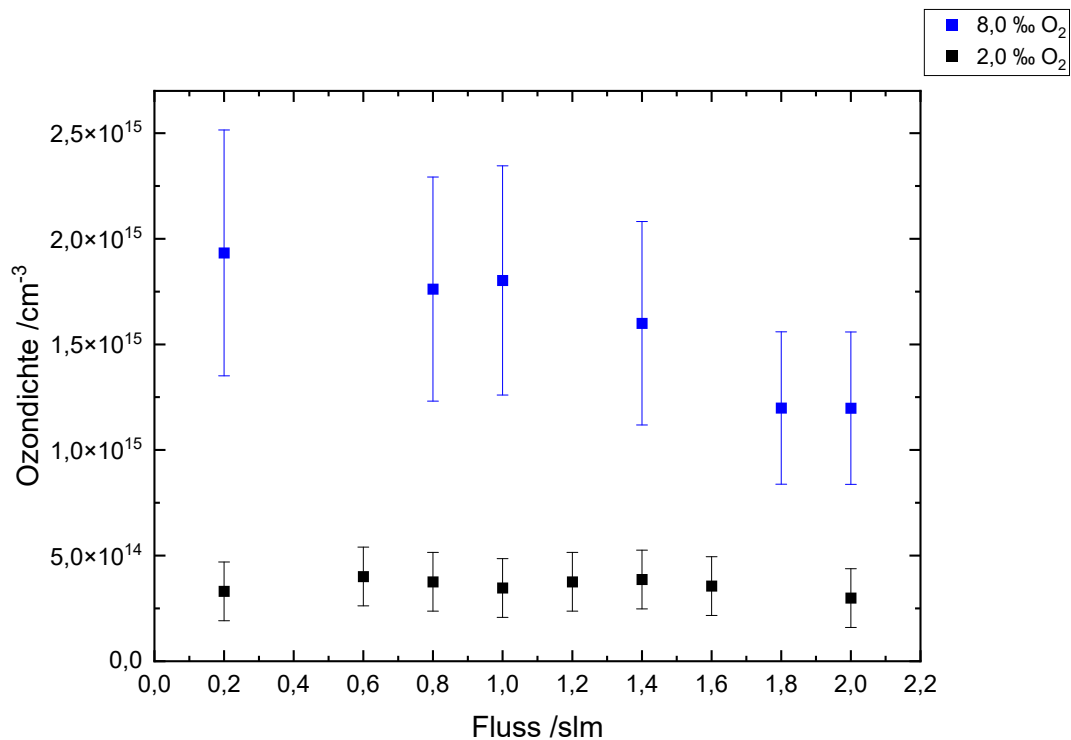


Abbildung 5.5: Gleichgewichtsozondichte in Abhängigkeit des Gasflusses; 0,8 W Plasmaleistung, 2,0 ‰ (schwarz) und 8,0 ‰ (blau) Sauerstoffbeimischung

In diesem ist die Gleichgewichtsozondichte in Abhängigkeit des Flusses aufgetragen. Da es sich um eine Messung mit geringer Sauerstoffbeimischung (2,0 ‰) handelt, sind die Dichten mit etwa $3,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ gering. Aufgrund dessen dominiert die Schwankung der Lampenintensität den Fehler und er fällt relativ zu der Dichte hoch aus. In Anbetracht dieser Fehlerbalken und der Konstanz der Ozondichten lässt sich klarer kein Trend der Dichte für verschiedene Gasflüsse feststellen. Einzig fällt die Dichte für den höchsten Gasfluss (2,0 slm) mit nur ca. $3,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ leicht aus der Reihe.

Die Unabhängigkeit der Ozondichte vom Gasfluss könnte darin begründet sein, dass die Ozonproduktion maßgeblich durch die geringe Sauerstoffbeimischung der Messung bestimmt und gehemmt wird. Sollte eine Abhängigkeit der Ozondichte vom Gasfluss vorhanden sein,

so kann dieser Trend in einer Messung mit einer geringer Sauerstoffbeimischung wie 2,0 ‰ nicht festgestellt werden. Die großen Fehler der Datenpunkte erschweren die Feststellung einer Abhängigkeit vom Gasfluss. Da für die Kalibration der SDO-Messungen, die überwiegend mit 2,0 ‰ Sauerstoff durchgeführt wurden, die Ozondichten zur Abschätzung des Quenchings benötigt werden, liefert diese Messung trotzdem Erkenntnisse und ist deswegen wichtig für diese Arbeit.

Um Trends für die Flussvariation festzustellen, wurde die Flussvariation mit einer höheren Sauerstoffbeimischung von 8,0 ‰ wiederholt. In der Sauerstoffvariation wurde bereits festgestellt, dass eine höhere Beimischung eine höhere Ozondichte bewirkt. Deswegen sollte der Fehler geringer ausfallen, sodass Trends eindeutiger erkennbar sein sollten.

Dazu wurden die Ozondichten im Anhang in Abb. 7.3 aufgetragen. Anschließend wurden die Gleichgewichtsdichten bestimmt. In den Abbildungen 7.3 und 7.5 im Anhang, bei denen eine Sauerstoffbeimischung von 8,0 ‰ verwendet wurde, sind Ausreißer mit besonders kleinen Ozondichten zu erkennen. Diese entstehen durch das händische Regeln der Leistung. Wie bereits erwähnt vergrößert sich während der Betriebsdauer des Jets die Plasmaleistung, sodass die Leistung händisch reduziert werden muss. Bei hohen Sauerstoffbeimischungen kann es passieren, dass die Spannung zu stark abgesenkt wird, sodass die Entladung erlischt. Dann muss die Spannung wieder erhöht werden, um die Entladung zu zünden und die richtige Leistung einzustellen. Die Ausreißer wurden in den Zeitpunkten aufgenommen, in denen die Entladung erloschen war. Diese Datenpunkte werden für die Regression nicht verwendet, sodass sie für die Gleichgewichtsdichten keinen Einfluss haben.

Im Vergleich zu der Flussvariation mit 2,0 ‰ Sauerstoffbeimischung (siehe Abb. 5.5) sind die Ozondichten höher und zeigen eine höhere Abhängigkeit vom Gasfluss.

Für Gasflüsse unter 1,0 slm bleibt die Ozondichte auf einem hohen Niveau konstant mit etwa $1,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Für höhere Gasflüsse fällt die Dichte ab, sodass sie für 1,8 und 2,0 slm $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Diese Dichten sind etwa um Faktor 4 höher als in Abb. 5.5, was auch dem Unterschied in der Sauerstoffbeimischung der beiden Messungen entspricht.

Da bei dieser Messung die Sauerstoffbeimischung hoch im Vergleich zur vorherigen Messung ist, kann davon ausgegangen werden, dass eine Hemmung der Ozonbildung durch eine zu geringe Dichte von molekularem Sauerstoff nicht auftritt. Falls die Hemmung der Grund für die Konstanz der Ozondichte für Flüsse bis 1,0 slm wäre, würden ähnlich die in Abb. 5.5 auch die hohen Flüsse diese Konstanz aufweisen. Entsprechend muss die Konstanz der Ozondichte für Flüsse bis 1,0 slm anders zu erklären sein.

D. Steuer hatte in seiner Arbeit die örtliche Verteilung der atomaren Sauerstoffdichte für verschiedene Gasflüsse in der Entladung des Jets vermessen[12].

Dabei hat er herausgefunden, dass die atomare Sauerstoffdichte bei längerem Weg in der

Entladungzone ansteigt, bis sich die Dichte einem Plateau annähert. Ab dort ist die Dichte in der weiteren Entladungszone konstant. Der Gasfluss hat zwar einen Einfluss auf die Position des Erreichens dieses Plateaus, aber beeinflusst dessen Höhe kaum. Da für die Messung in der Gasflusszelle und die Bildung von Ozon diese räumlichen Effekte in der Entladung keinen Einfluss haben, kann dieses Verhalten erklären, wieso auch die Ozondichte für Flüsse bis 1,0 slm unabhängig vom Gasfluss ist.

Für höhere Flüsse wie 1,8 und 2,0 slm ist der Gasfluss durch die Entladung höher, sodass das Gas nicht lang genug in der Entladung verweilt, um das Maximum der atomaren Sauerstoffdichte zu erreichen. Da Ozon über die Reaktion 3.3.2 gebildet wird, in der atomarer Sauerstoff beteiligt ist, kann diese geringere atomare Sauerstoffdichte die niedrigere Ozondichte für die hohen Flüsse erklären.

5.2.3 Leistungsvervariation

Die eingekoppelte Plasmaleistung bestimmt die Energie, die für Plasmaprozesse wie auch die Dissoziation von molekularem O_2 zu atomarem Sauerstoff zur Verfügung steht. Da Ozon aus diesem atomaren Sauerstoff gebildet wird, ist eine Leistungsabhängigkeit erwartbar.

Ähnlich wie bei der Gasflussvariation wurde auch die Leistungsvervariation für die niedrige und hohe Sauerstoffbeimischung durchgeführt. Die geringe Sauerstoffmischung liefert Ergebnisse der Ozondichte für die SDO-Messung. Die hohe Sauerstoffmischung liefert aufgrund der größeren Absorption größere und besser messbare Ergebnisse, sodass sich Trends deutlicher erkennen lassen sollten.

Um den Einfluss der Leistung zu erkennen, wird die Gleichgewichtsdichte in Abhängigkeit der Plasmaleistung in Abb. 5.6 geplottet.

Wie für Messungen mit niedriger Sauerstoffdichte üblich fallen auch hier die Ozondichten mit $3,0$ bis $5,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ klein aus. Die Dichte erreicht ein Maximum bei $0,8 \text{ W}$ Plasmaleistung und fällt für größere und kleine Leistungen von ca $5,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ auf ca $3,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ leicht ab. Für $0,4 \text{ W}$ fällt die Dichte mit $2,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ besonders klein aus und fällt im Vergleich zu den anderen Messwerten aus der Reihe.

Auch hier fallen die Fehler groß aus, sodass ein eindeutiger Trend nicht zu erkennen ist.

Dass bei dieser Messung die Ozondichte von der Leistung unabhängig zu sein scheint oder nicht klar zu erkennen ist, kann durch die geringe Sauerstoffbeimischung erklärt werden.

D. Steuer hat gezeigt, dass die Dichte von atomarem Sauerstoff durchaus bei einer Leistungserhöhung ansteigt [26]. Dieser Anstieg sollte Grund genug zur Annahme sein, dass sich die Ozondichte ebenso verhalten sollte, doch das tut sie nicht. Denn durch eine Leistungserhöhung wird zwar die Dichte von atomarem Sauerstoff erhöht, die von molekularem Sauerstoff hingegen nicht. In der Sauerstoffvariation konnte festgestellt werden, dass die Dichte von O_2

die Ozondichte maßgeblich bestimmt. Bei der geringen Bemischung steht für die Bildung von Ozon nur wenig O_2 zur Verfügung, sodass auch ein Anstieg der atomaren Sauerstoffdichte das Fehlen von ausreichend O_2 nicht kompensieren kann.

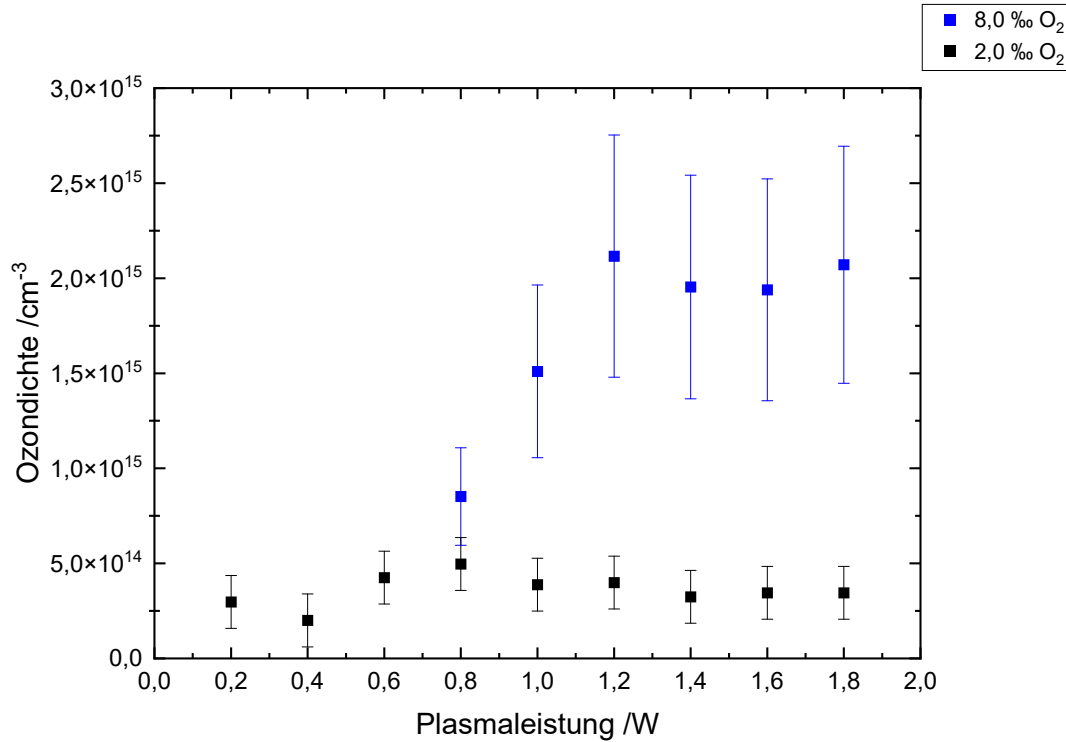


Abbildung 5.6: Gleichgewichtsozondichte in Abhängigkeit der Plasmaleistung; 1 slm Gasfluss, 2,0 % (schwarz) und 8,0 % (blau) Sauerstoffbeimischung

Um diesen Effekt auszuschließen, wurde auch die Leistungsveränderung für die höhere Sauerstoffbeimischung durchgeführt. Die Ozondichten in Abhängigkeit der Zeit wurden im Anhang in Abb. 7.5 geplottet. Die Gleichgewichtsdichte wurde bestimmt und ebenfalls in Abb. 5.6 eingefügt.

Die Dichten für die geringsten Leistungen 0,8 und 1,0 W sind deutlich kleiner als für höhere Leistungen, bei denen sich die Dichten einem Plateau annähern. Während die Ozondichte für 0,8 W bei einem Wert von $\text{ca } 0,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ liegt, steigt sie für 1,0 W auf $1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ an, bis sie ein Maximum von $2,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Leistung von 1,2 W erreicht, wo die Dichte ein Plateau erreicht. Für höhere Plasmaleistung steigt die Dichte nicht weiter an.

D. Steuer hatte in seiner Arbeit festgestellt, dass die Dichte von atomarem Sauerstoff im Plasma bis zu einer Leistung von 2,2 W linear ansteigt [26]. Diese Beobachtung stützt den Anstieg der Dichte in Diagramm 5.6, sodass bei höherer Leistung mehr atomarer Sauerstoff

produziert wird, sodass auch mehr Ozon messbar ist. Ab einer Leistung von 1,2 W steigt die Ozondichte nicht weiter an. Stattdessen fällt sie für höhere Leistungen leicht ab. Dieses Erreichen eines Plateaus könnte darauf hinweisen, dass ähnlich wie bei der Messung mit geringer Sauerstoffbeimischung zwar wie D. Steuer zeigen konnte mehr atomarer Sauerstoff produziert wird, dafür aber auch weniger molekularer Sauerstoff für die Bildung von Ozon verfügbar ist. Dementsprechend kann also nicht mehr Ozon gebildet werden. Durch die höhere Beimischung ist dieser Punkt erst später erreicht, sodass erst der Anstieg der Ozondichte messbar ist und anschließend die Ozondichte auf einem hohen Niveau nicht weiter ansteigt, sondern leicht abfällt.

Die Leistungsabhängigkeit der Ozonbildung könnte Grund für die Abweichung zwischen den gemessenen Dichten des COST-Jets und den simulierten Dichten sein. Durch fehlende Bauteilverluste besitzt der simulierte Jet eine effiziente Elektronenheizung, sodass höhere Leistungen eingekoppelt werden. Da für höhere Leistungen mehr Ozon produziert wird, sind höhere simulierte Dichten zu erwarten.

Aus den gemessenen Ozondichten kann nun der Einfluss des Ozonquenchings in die SDO-Messung miteinbezogen werden. Dazu werden die Emissionsspektren ausgewertet:

5.3 Auswertung der Emissionsspektren

Um die Messdaten auszuwerten, wurde mit der Software Python ein Skript verfasst, welches die Intensität des SDO-Peaks wie in Abb. 5.7 bestimmt.

Das Skript berechnet die durchschnittliche Höhe des Rauschens außerhalb des Peaks, den Background. Der Peak selbst ist durch den Background leicht in der Höhe verschoben, sodass der Background vom Peak abgezogen werden muss, da er sonst systematisch zu hoch gemessen wird.

Leider besitzt das Spektrometer eine für die Anwendung geringe Auflösung von ca. 1,6 nm/Pixel, sodass der gesamte Peak eine Breite von nur 14 Pixeln aufweist. Aus diesem Grund wurde entschieden, die Intensität des Peaks zu bestimmen, indem die maximale Höhe des Peaks im Spektrum bestimmt wird. Anschließend wird der Background von dieser Peakhöhe abgezogen. Dieses Verfahren wird durch das Skript auf alle Spektren angewendet, um die Höhe des Peaks zuverlässig zu bestimmen und gleichzeitig das Problem der geringen Auflösung zu umgehen.

Die Intensitäten des SDO-Signals werden anschließend ähnlich wie bei der Ozondichte in Abb. 5.2 in Abhängigkeit der Zeit geplottet. Die Verläufe der SDO-Intensität sind im Anhang 7 zu finden.

Wie im Plot 5.8 zu erkennen, befüllt sich die Gasflusszelle mit der Zeit mit SDO bis sich

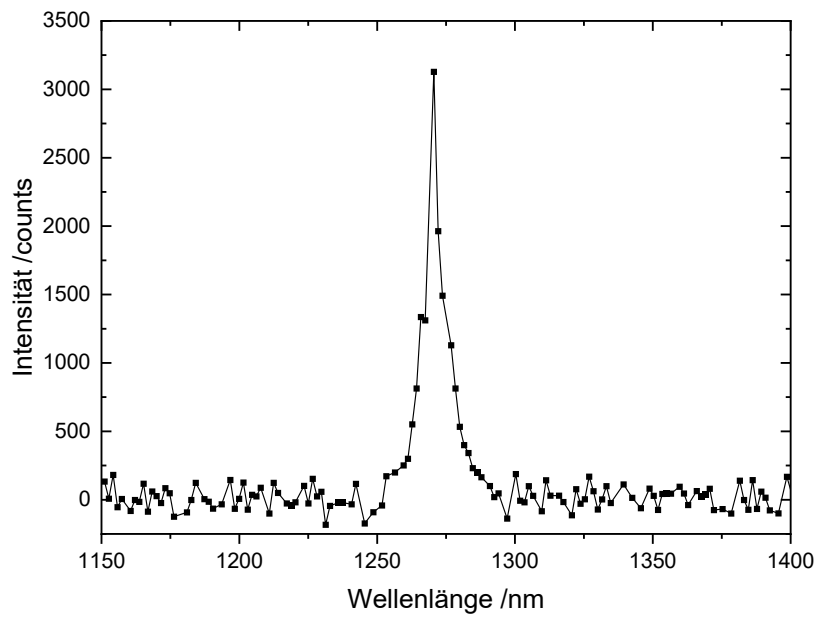


Abbildung 5.7: SDO-Peak eines aufgenommenen Spektrums

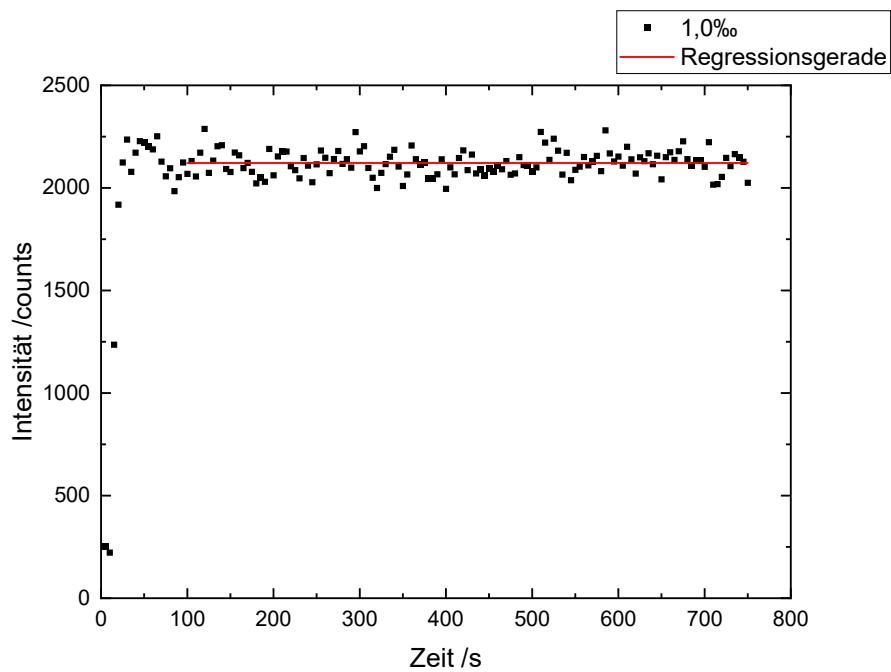


Abbildung 5.8: Intensität für 1 slm Gasfluss, 0,1 ‰ Sauerstoffbeimischung und 0,8 W Plasmaleistung; Gerade mit Steigung 0, um Gleichgewichtsintensität zu bestimmen

ein Gleichgewicht der Intensität eingestellt hat. Dieses Gleichgewicht lässt sich bestimmen, indem wieder eine waagerechte Regressionsgerade an die Datenpunkte angefitet wird. Die Regression errechnet die Gerade, die die geringste Abweichung zu den Datenpunkten aufweist. Also wird ein Mittelwert der Intensität berechnet.

Die Datenpunkte, die zeitlich vor dem Einstellen des Gleichgewichts liegen, werden nicht miteinbezogen. Aus dem Y-Achsenabschnitt der Geraden lässt sich anschließend die Gleichgewichtsintensität von SDO bestimmen.

Da bei der Emissionsspektroskopie keine Lampe verwendet wurde, muss im Gegensatz zur Ozonmessung keine Intensitätsschwankung einer Lampe miteinbezogen werden. Die Schwankung der Gleichgewichtsintensitäten des 1270-nm-Signals für die drei verschiedenen Messungen (1 slm Fluss, 2,0 ‰ Sauerstoffbeimischung und 0,8 W Plasmaleistung) bewirkt eine Standardabweichung von 95 counts, was einem relativen Fehler von 4,0 ‰ zum Mittelwert von 2372 counts entspricht.

Neben der Ungenauigkeit der Gleichgewichtsintensität hat wegen des Quenchings auch der Fehler der Ozondichte einen Einfluss auf den Fehler der SDO-Dichten. Die Anwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung auf Gleichung 4.3.11 liefert den Ausdruck

$$\Delta n_{SDO} = I \cdot \frac{C \cdot k \cdot \Delta n_{O_3}}{V \cdot A_{ik}^2} \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot \frac{1}{f(d\Omega) \cdot g} \quad (5.3.1)$$

für den Fehler Δn_{SDO} der SDO-Dichte durch den Ozonfehler Δn_{O_3} . Dieser Fehler ist deutlich größer als die Ungenauigkeit der Gleichgewichtsintensität (4,0 ‰).

Die anderen Größen in Gleichung 4.3.11 besitzen ebenfalls Ungenauigkeiten. Diese sind aber im Vergleich zum Fehler der Ozondichte deutlich kleiner. Deswegen wird für die Fehlerabschätzung der Fehler aus Formel 5.3.1 verwendet. Letztlich werden die Gleichgewichtsintensitäten in Formel 4.3.11 eingesetzt, um die SDO-Dichten zu erhalten.

5.4 Ergebnisse der SDO-Dichten

5.4.1 Sauerstoffvariation

Um den Einfluss der Sauerstoffdichte auf die Dichte von SDO zu untersuchen, wurde die Sauerstoffbeimischung variiert. Die Sauerstoffbeimischung kann einen Einfluss auf die Reaktionsraten im Plasma und im Effluenten haben, sodass auch die Dichte der reaktiven Spezies davon abhängt.

Die aufgenommenen Spektren wurden wie im Abschnitt 5.3 beschrieben ausgewertet. Somit ergibt sich für die verschiedenen Sauerstoffbeimischungen das Diagramm 5.9.

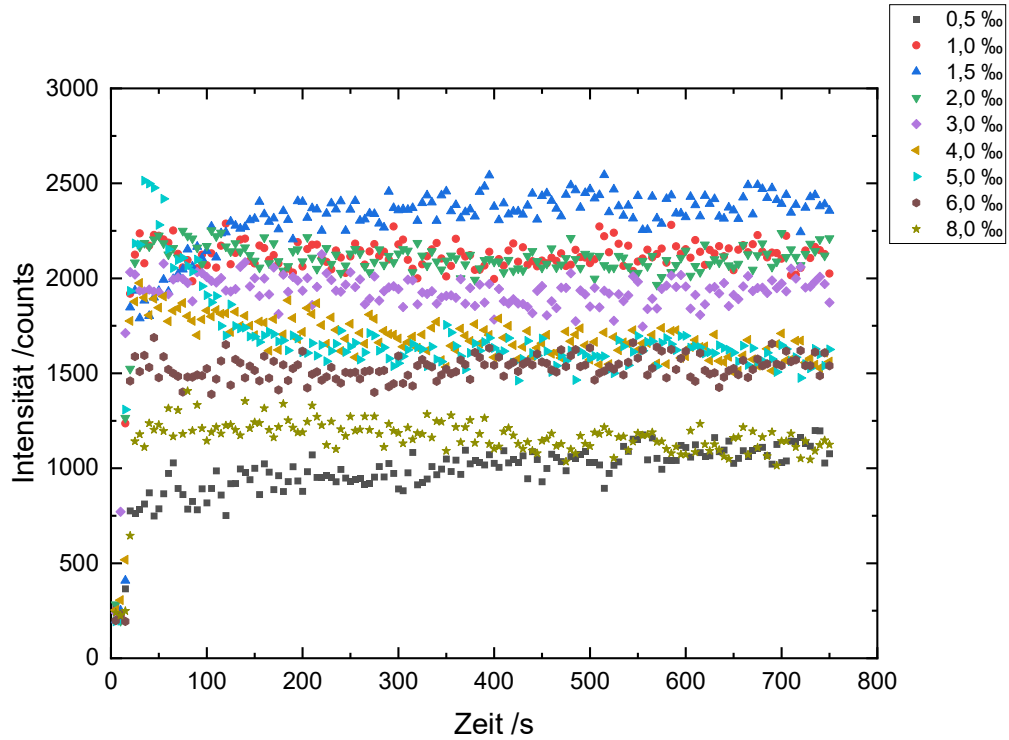


Abbildung 5.9: SDO-Intensität für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen in Abhängigkeit der Zeit; 0,8 W Plasmaleistung, 1 slm Gasfluss

Nach einer Zeit von etwa 200 s stellt sich für die SDO-Intensität für alle Sauerstoffbeimischungen ein Gleichgewicht ein. Ab dieser Zeit verändert sich die Intensität kaum noch.

In der Messreihe mit 5,0 ‰ Sauerstoff fällt auf, dass die SDO-Intensität erst stark zunimmt und anschließend bis zum Erreichen des Gleichgewichts abfällt. Dieser Effekt lässt sich darauf zurückführen, dass die händische Regelung der richtigen Leistung eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Der kurzzeitige Anstieg der Intensität lässt sich auf eine zu hohe Leistung zurückführen. Sobald die gewünschte Leistung von 0,8 W erreicht wurde, stellt sich das Gleichgewicht ein. Bei den anderen Messungen ist dieses Verhalten nicht festzustellen, da die Leistung schneller eingestellt werden konnte.

Desweiteren fällt auf, dass sehr geringe (0,5 ‰) und hohe Sauerstoffbeimischungen (8,0 ‰) eine geringe SDO-Intensität bewirken.

Das SDO-Signal ist für Sauerstoffbeimischungen zwischen 1 ‰ und 2 ‰ mit einer Intensität von etwa 2000 counts maximal. Aus diesem Grund wurde sich entschieden, die anderen Variationsmessungen mit einer Sauerstoffbeimischung von 2,0 ‰ durchzuführen.

Um die Abhängigkeit der SDO-Dichte von der Sauerstoffbeimischung zu visualisieren und den Einfluss der Stoßabregung miteinzubeziehen, wurden die Gleichgewichtsdichten wie im Abschnitt 5.3 beschrieben berechnet und in Abhängigkeit der Sauerstoffbeimischung aufge-

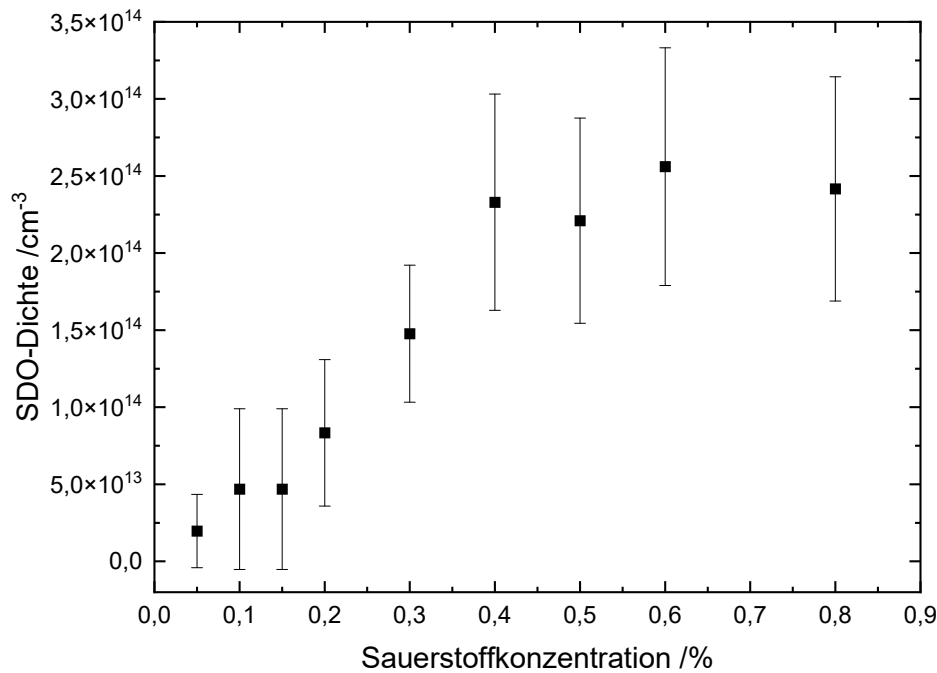


Abbildung 5.10: Gleichgewichtsdichten in Abhängigkeit der Sauerstoffbeimischung; 0,8 W Plasmaleistung, 1 slm Gasfluss

tragen. Damit ergibt sich Diagramm 5.10.

Für (0,5 ‰) Sauerstoffbeimischung ist die SDO-Dichte mit $0,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ am geringsten. Bei Erhöhung der Sauerstoffbeimischung steigt die SDO-Dichte bis zu einer Beimischung von 4,0 ‰ Sauerstoff nahezu linear an, bis die SDO-Dichte eine Sättigung erreicht. Für höhere Sauerstoffbeimischungen liegt die SDO-Dichte im Intervall zwischen $2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $2,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und erreicht bei 6,0 ‰ Sauerstoff ihr Maximum mit $2,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Da SDO durch Elektronenstöße in der Reaktion 3.3.3 aus dem beigefügten O_2 gebildet wird, ist es nicht verwunderlich, dass die SDO-Dichte mit steigender Beimischung ansteigt. Die höhere Sauerstoffdichte im Plasma erhöht die Wahrscheinlichkeit für eine Stoßanregung von O_2 durch Elektronen zur Bildung von SDO. Ab einer Beimischung ca 4,0 ‰ ist ein Punkt erreicht, ab dem zwar die Sauerstoffdichte hoch ist, aber dadurch auch die Stoßwahrscheinlichkeit für Stöße von Elektronen mit O_2 . Es kommt vermehrt zur Anregung von O_2 in Rotationen und Vibrationen, welche auch mit kleiner Elektronenenergie möglich sind. Durch die hohe Stoßwahrscheinlichkeit und den Energieverlust durch Rotations- und Vibrationsanregung können viele Elektronen die erforderliche Energie zur Anregung zu SDO von mindestens 1,63 eV nicht aufbringen.

Aufgrund der hohen Sauerstoffdichte kommt es auch zu mehr Dissoziation von Sauerstoffmo-

lekülen. D. Steuer hat zeigen können, dass bei einer Konzentration von 6,0 ‰ ein Maximum in der Bildung von atomarem Sauerstoff existiert [26]. Diese Bildung des atomaren Sauerstoffs sorgt für weiteren Energieverlust, sodass die Elektronen weniger Energie für die Anregung zu SDO besitzen. Somit bildet sich eine Sättigung aus, in der sich die höhere Sauerstoffdichte und damit die höhere Stoßwahrscheinlichkeit und die Bildung atomaren Sauerstoffs und damit der Energieverlust für die SDO-Bildung die Waage halten. Ebenfalls steigt die Ozondichte an, sodass mehr SDO gequenchet wird.

Die SDO-Dichte wurde bereits in anderen Arbeiten für andere Plasmajets bestimmt.

J. S. Sousa und V. Puech haben für einen anderen Plasmajet ebenfalls SDO-Dichten vermessen. Dieser andere Jet besteht aus drei Elektroden und besitzt mit 8 mm Elektrodenabstand ein deutlich größeres Entladungsvolumen. Für deutlich höhere Gasflüsse als in der dieser Arbeit und für ähnliche Sauerstoffbeimischungen konnten SDO-Dichten im Bereich von $0,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gemessen werden [28]. Diese Dichten sind je nach Gasfluss um einen Faktor fünf bis zehn höher als die gemessenen SDO-Dichten des COST-Jets. Für Gasflüsse von 21 slm und 14 slm konnte für die Sauerstoffvariation ein ähnlicher Verlauf wie in dieser Arbeit gemessen werden, sodass mit steigender Beimischung die SDO-Dichte steigt bis sich für über 6,0 ‰ Sauerstoff eine Sättigung ausbildet. Es ist anzumerken, dass diese Messungen an einem anderen Jet durchgeführt wurden, sodass direkte Vergleiche der SDO-Dichten der unterschiedlichen Jets schwer fällt.

T. Hemke et al hatten in einer anderen Arbeit neben Ozon auch die räumliche Verteilung und Dichte von SDO des anderen ähnlichen Jets durch eine Simulation abgeschätzt [14]. Die Simulation ergab eine maximale SDO-Dichte für 5,0 ‰ Sauerstoff von ca. $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, was ebenfalls um eine Faktor von zehn höher ist. Diese maximale Dichte tritt laut der Simulation nur im Bereich direkt am Jetausgang bis hin zu einem Abstand von 1 cm auf. Die Gasflusszelle befindet sich in einem Abstand von 3 cm vom Jetausgang und besitzt selbst eine Länge von ca 8 cm. In der Simulation ist ein Abfall der Dichte mit größerem Abstand zu beobachten, was erklären könnte, warum die SDO-Dichte in der Gasflusszelle kleiner ausfällt als die maximale Dichte der Simulation. Die Simulation wurde leider nur bis zu einem maximalen Abstand von 2 cm zum Jetausgang durchgeführt, sodass sich die Simulationsdichten nicht direkt mit der Dichte von SDO in der in dieser Arbeit verwendeten Gasflusszelle vergleichen lassen.

Auch hier könnte die Plasmaleistung Grund für die höheren simulierten Dichten sein. Wie bereits diskutiert ist die Plasmaleistung der Simulation schwer mit der realen Plasmaleistung zu vergleichen. Meist ist die simulierte Plasmaleistung deutlich höher, sodass in der Simulation auch höhere Dichten zu erwarten sind. In einer anderen Veröffentlichung hatten Sousa et al die SDO Produktion des ähnlichen Plasmajets durch Messung des 1270-nm-Signals

ermittelt [29]. Auf diese Art und Weise konnten sie eine je nach Plasmaleistung und Sauerstoffbeimischung eine SDO-Dichte zwischen $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $60 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ errechnen. Die gemessenen SDO-Dichten des COST-Jet liegen im unteren Bereich dieses großen Intervalls. Im Gegensatz zum Verlauf in Abb. 5.10 haben Sousa et al bei einer Erhöhung der Sauerstoffbeimischung einen Abfall der SDO-Dichte gemessen, was sie auf Zerstörung von SDO durch Ozon zurückführen konnten.

Das Maximum der SDO-Dichte haben Sousa et al für eine Sauerstoffbeimischung von 1 – 2 % erreicht. Dies ist auch die Beimischung, für die in dieser Arbeit das 1270-nm-Signal am höchsten gemessen wurde. Doch nach Einbezug des Ozonquenchung wurde das Maximum von SDO für höhere Sauerstoffbeimischungen erreicht. Da Sousa et al die Vernichtung von SDO durch Ozon nicht miteinbezogen haben, lässt sich dadurch der unterschiedliche Verlauf erklären.

In dieser Arbeit wurden auch SDO-Moleküle miteinbezogen, die in der Gasflusszelle vernichtet werden, bei Sousa et al nicht. Ob das Quenching miteinbezogen wird oder nicht, ist eine Interessensfrage. Denn die gequenchten SDO-Moleküle waren Teil des Effluenten, bis sie durch Ozon vernichtet worden sind. Wenn also die Produktion von SDO durch den Jet von Interesse ist, sollte das Quenching miteinbezogen werden, sodass die maximale Dichte für hohe Beimschungen erreicht wird. Wenn die Dichte von SDO im Effluenten nach Vernichtung durch Ozon von Interesse ist, reicht die Höhe des 1270-nm-Signals aus, sodass das Maximum bei etwa 1 – 2 % liegt.

Da eine hohe Sauerstoffbeimischung die Heizung der Elektronen im Jet durch Energieverluste stört, ist zu vermuten, dass bei einer weiteren Erhöhung der Sauerstoffbeimischung die SDO-Dichte ähnlich wie bei Sousa et al abfällt. Dieser Effekt konnte mit den gewählten Sauerstoffbeimischungen noch nicht beobachtet werden.

5.4.2 Gasflussvariation

Der Gasfluss ist ein entscheidender Parameter für Messung am Atmosphärendruckplasmen. Die Gasflussgeschwindigkeit bestimmt die Verweilzeit des Gases in der Entladung. Im verwendeten Versuchsaufbau bestimmt die Gasgeschwindigkeit außerdem die Zeit, die das Gas des Effluenten benötigt, um in die Gasflusszelle zu gelangen. Deswegen ist es sinnvoll, den Einfluss des Gasflusses auf die SDO-Dichte in der Gasflusszelle zu bestimmen.

Dazu wurden für fünf verschiedene Gasflüsse zwischen 0,2 slm und 1,6 slm Spektren aufgenommen.

Unter Einbezug des Quenchings ergibt sich daraus die Gleichgewichtsdichte von SDO im Diagramm 5.11.

Diagramm 5.11 zeigt, dass die SDO-Dichte für alle Flüsse ein Gleichgewicht zwischen $1,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $1,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ einnimmt.

In der Entladung wird kontinuierlich SDO produziert und über den Gasfluss durch die Zelle geleitet. Dort sammelt sich das Gas, bis es anschließend durch den Gasfluss aus der Zelle gedrückt wird.

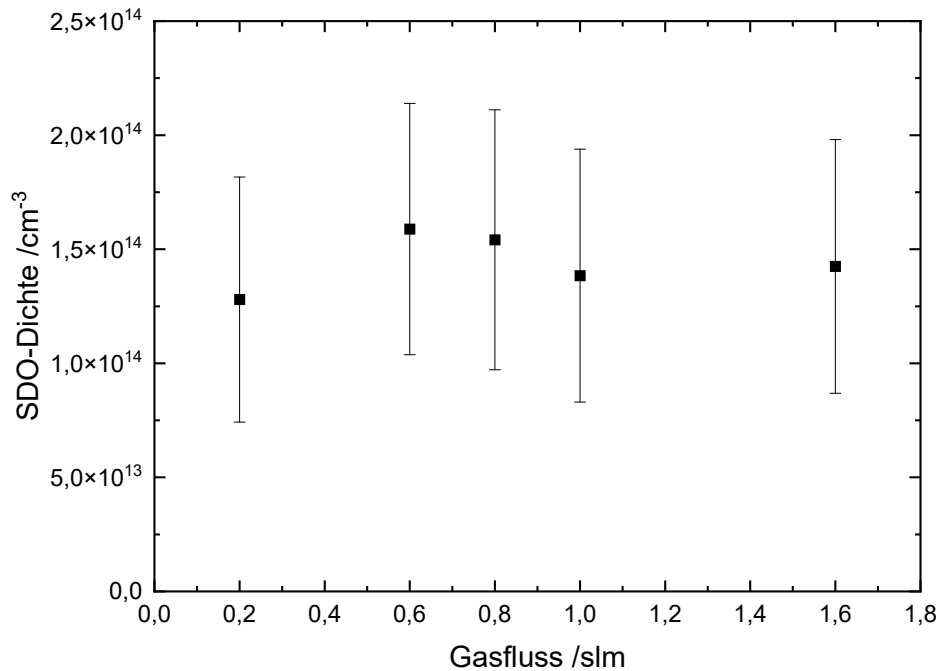


Abbildung 5.11: Gleichgewichtsdichten in Abhängigkeit des Gasflusses; ; 0,8 W Plasmaleistung, 2,0 % Sauerstoffbeimischung

Die Tatsache, dass die Gleichgewichtsdichte für alle Gasflüsse ähnlich hoch ausfällt, lässt den Schluss zu, dass die mittlere Produktionsrate von SDO in der Entladung für die verschiedenen Flüsse konstant ist. Also hat die Verweilzeit des Gases für das betrachtete Flussintervall im Mittel keinen Einfluss auf die Umwandlungsrate von üblichem O_2 zu SDO. Dementsprechend ist die Verweildauer des Gases in der Entladung im betrachteten Flussintervall kein ausschlaggebender Parameter für die Dichte von SDO in der Gasflusszelle.

D. Steuer konnte ein ähnliches Verhalten für die atomare Sauerstoffdichte in der Entladungszone des COST-Jets messen [12]. Er konnte feststellen, dass die atomare Sauerstoffdichte in der Entladungszone in Richtung des Jetausgangs ansteigt. Dabei bildet sich ein Gleichgewicht aus, sodass ab einem gewissen Weg in der Entladung die atomare Sauerstoffdichte konstant bleibt. Die Veränderung des Gasflusses hat keinen Einfluss auf die Höhe dieser maximalen Dichte, nur auf den räumlichen Punkt, ab dem die Dichte konstant bleibt.

Der fehlende Zusammenhang zwischen Gasfluss und SDO-Dichte könnte darin begründet sein, dass sich die SDO-Dichte in der Entladung wie die atomare Sauerstoffdichte verhält. SDO und O werden beide durch Elektronenstöße gebildet, nur mit dem Unterschied, dass für die Produktion von O eine höhere Energie benötigt wird. Im Unterschied zu atomarem Sauerstoff fällt die SDO-Dichte durch die längere Lebensdauer im Effluenten nicht so stark ab, sodass die Unabhängigkeit der Dichte in der Entladung auch noch in der Gasflusszelle zu messen ist. Um einen Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf die SDO-Dichte messen zu können, muss die Gasgeschwindigkeit noch höher gewählt werden, sodass sich die maximale SDO-Dichte nicht mehr vor Erreichen des Jetausgangs ausbilden kann. Dann würde das Gas nicht lang genug in der Entladung verweilen, um die maximale Dichte zu erreichen.

5.4.3 Leistungsvariation

Die SDO-Dichte wurde ebenfalls auf einen Einfluss von der Plasmaleistung untersucht. Vorherige Messungen am Jet haben ergeben, dass die ins Plasma eingekoppelte Leistung einen Einfluss auf die Elektronendichte im Plasma hat[11]. Da SDO durch Elektronenstöße in der Reaktion 3.3.3 produziert wird, ist eine Abhängigkeit von der Leistung zu vermuten.

Um dieser Vermutung nachzugehen, wurde die eingekoppelte Plasmaleistung variiert.

Im Gegensatz zur Gasflussvariation sind die Gleichgewichte in Abb. 5.12 leistungsabhängig. Die geringste Dichte von $0,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ tritt für die geringste Leistung von 0,2 W auf. Eine Erhöhung der Leistung von 0,2 W bis 0,8 W bewirkt einen Anstieg der Dichte auf $1,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Ab einer Leistung von 0,8 W erhöht sich mit Steigerung der Plasmaleistung die SDO-Dichte in der Gasflusszelle kaum. Für manche Messpunkte fällt die SDO-Dichte mit steigender Leistung sogar leicht ab, wobei jedoch unter Einbezug der großen Fehlerbalken weder ein Abfall noch ein eindeutiger Anstieg der Dichte nachgewiesen werden kann.

Höhere Plasmaleistungen bewirken einen Anstieg der Elektronendichte im Plasma. Damit werden Stöße zwischen O_2 und Elektronen wahrscheinlicher, was den Anstieg der SDO-Dichte für höhere Leistungen erklärt. Haben die Elektronen ausreichend Energie, kommt es bei der Stoßreaktion nicht mehr zur Bildung von SDO, sondern zur Auflösung der Bindung des Sauerstoffmoleküls. O_2 wird dissoziiert und es wird vermehrt atomarer Sauerstoff gebildet. Diesen Anstieg der atomaren Sauerstoffdichte konnte D. Steuer nachweisen [12]. Eine Sättigung der atomaren Sauerstoffproduktion konnte er bei einer Plasmaleistung von bis zu 2,0 W nicht feststellen.

Ab einer Plasmaleistung von 0,8 W könnte demnach der Punkt erreicht sein, ab dem eine Leistungserhöhung zwar die Elektronendichte und damit die Stoßwahrscheinlichkeit erhöht, jedoch auch die Elektronenenergie ansteigt, sodass vermehrt Sauerstoffatome dissoziiert wer-

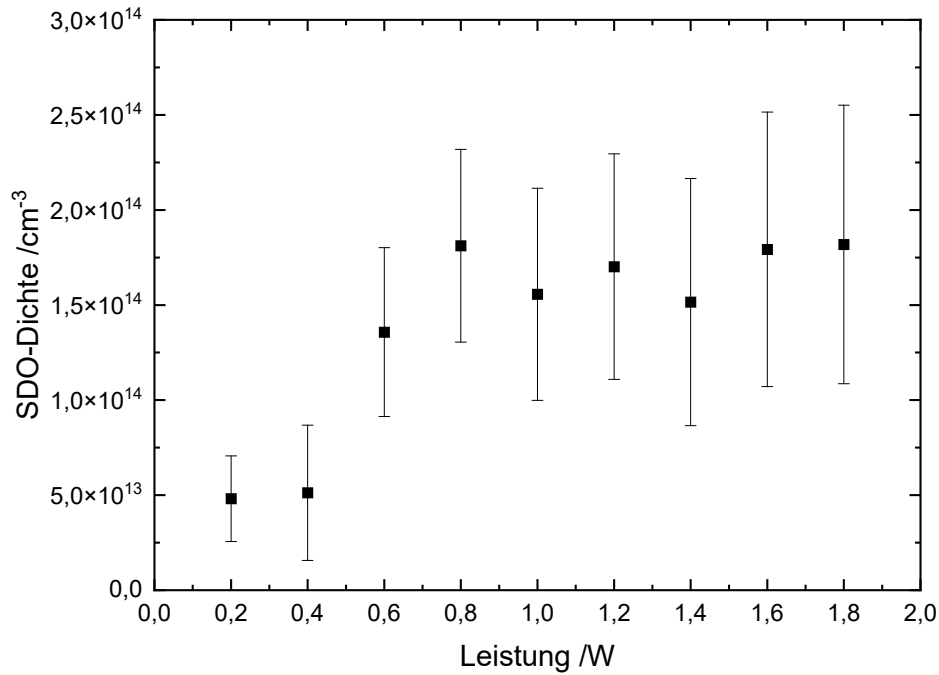


Abbildung 5.12: Gleichgewichtsdichten in Abhängigkeit der Plasmaleistung

den statt SDO zu bilden.

Diese beiden Prozesse halten sich für höhere Leistungen die Waage, was erklärt, wieso kein weiterer Anstieg der SDO-Dichte festgestellt werden kann. Sousa et al. hatten in ihrer Veröffentlichung zum Jet bestehend aus drei Elektroden ebenfalls einen Anstieg der SDO-Dichte mit höherer Leistung gemessen [29]. Auch konnten Sie ein Erreichen eines Plateaus feststellen, was den in dieser Arbeit gemessenen Verlauf der der SDO-Dichte unterstützt.

Die Erhöhung der SDO-Dichte bis zu einer Leistung von 0,8 W unterstützt die Vermutung, dass die simulierten SDO-Dichten von Hemke et al durch eine höhere Leistung höher ausfallen als die gemessenen SDO-Dichten.

6 Fazit

6.1 Zusammenfassung

Durch einen Gasfluss des Trägergases Helium mit kleinen Sauerstoffbeimischungen kann im verwendeten COST-Plasmajet eine kapazitiv gekoppelte Entladung gezündet werden, sodass durch Plasmaprozesse reaktive Sauerstoffspezies wie atomaren Sauerstoff, Ozon und angeregte Sauerstoffmoleküle wie Singulett-Delta-Sauerstoff (SDO) produziert werden. Die in der Entladung produzierten Spezies werden durch den Gasfluss aus dem Jet geleitet. Dort im Effluenten des Jets fallen die Dichten der Spezies durch chemische Reaktionen ab. SDO ist ein angeregtes langlebiges Sauerstoffmolekül, durch das die Aktivierungsenergie von oxidierenden Prozessen im Vergleich zu üblichem O_2 reduziert werden kann. Ebenfalls ist es in Verbindung mit Ozon eine Quelle für atomaren Sauerstoff.

Mithilfe der Behandlung von Oberflächen durch den Effluenten lassen sich z. B. metallische Schichten oxidieren, sodass ihre katalytische Wirkung auf Reaktionen verstärkt werden kann [4][5].

Um die Produktion von SDO in der Entladung und dessen Vorkommen im Effluenten besser zu verstehen, wurde der Effluent des COST-Jets spektroskopisch analysiert.

In dieser Arbeit konnte die Verwendung einer Gasflusszelle für spektroskopische Messungen erprobt werden. Durch die Verwendung der Gasflusszelle können die Gase aus dem Effluenten des COST-Jet in einem größeren Detektionsvolumen aufgesammelt und untersucht werden. Für reaktive Spezies mit sehr kurzer Lebensdauer wie atomaren Sauerstoff lässt sich die Gaszelle nicht verwenden. Erst die relative Langlebigkeit von SDO und Ozon ermöglicht ein Sammeln der Spezies in der Gaszelle, um die Dichten zu bestimmen. Anhand dieses Verfahrens konnten die Dichten der Spezies Ozon und SDO im Effluenten gemessen werden.

Durch die große optische Länge der Gaszelle konnte für hohe Sauerstoffbeimischungen eine messbare Absorption im UV-Spektrum einer Breitbandlampe gemessen werden, um so die Ozondichte in der Gasflusszelle zu bestimmen. Die Größe der gemessenen Ozondichten stimmt bis auf kleine Abweichungen mit den Messungen von Willems et al [27] überein. Für kleine Sauerstoffbeimischungen unter 1,0 % konnte kaum Absorption gemessen werden, was darauf schließen lässt, dass bei diesen Beimischungen zwar atomarer Sauerstoff gebildet wird,

aber im reinen Effluenten für die effiziente Produktion von Ozon zu wenig Sauerstoffmoleküle enthalten sind.

Die maximale Ozondichte wurde für die maximale Sauerstoffbeimischung von 8,0 % auf einen Wert von ca $2,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt.

Für Gasflüsse über 1,4 slm konnte ein Abfall der Ozondichte festgestellt werden, was auf die niedrigere Produktion von atomarem Sauerstoff für hohe Flüsse zurückgeführt wurde. Eine Erhöhung der Plasmaleistung bewirkt einen Anstieg der Ozondichte bis zu einer Leistung von 1,2 W. Ab höheren Leistungen wird vermehrt atomarer Sauerstoff produziert, sodass für die Produktion von Ozon weniger molekularer Sauerstoff vorhanden ist und die Dichte mit steigender Leistung nicht weiter anwächst.

Die gemessenen Ozondichten konnten genutzt werden, um den Einfluss des Quenching durch Ozon auf SDO unter Verwendung eines Ratenkoeffizienten abzuschätzen. Dadurch konnte die Gasflusszelle für die Dichtebestimmung von SDO mittels optischer Emissionsspektroskopie verwendet werden. Aufgrund des großen Detektionsvolumen der Gaszelle war es möglich, die geringe Intensität des verbotenen 1270-nm-Übergang zwischen SDO und O_2 zu messen. Anhand dieses Signals und der Kalibration des Aufbaus konnten SDO-Dichten und deren Abhängigkeiten von den Plasmaparametern Sauerstoffbeimischung, Gasfluss und Leistung charakterisiert werden.

Es konnten SDO-Dichten zwischen $0,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $2,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ gemessen werden.

Die SDO-Dichte in der Gaszelle steigt mit steigender Sauerstoffbeimischung an, bis sie ab 6,0 % Sauerstoffbeimischung eine Sättigung erreicht. Die Sättigung könnte auf den Energieverlust durch die vermehrte Produktion von atomarem Sauerstoff und die vermehrte Anregung von Sauerstoff in Vibrationen und Rotationen zurückzuführen sein. Eine Abhängigkeit vom Gasfluss konnte für die verwendeten Gasflüsse nicht festgestellt werden. Eine Leistungserhöhung bewirkt einen Anstieg der SDO-Dichte bis sie ab einer Leistung von 0,8 W ein Plateau erreicht. Vermutlich wird ab dieser Leistung statt der Bildung von SDO vermehrt die Dissoziation von Sauerstoff begünstigt.

Die gemessenen SDO-Dichten sind kleiner als die, die in anderen Arbeiten für ähnliche Jets ermittelt wurden. Eine Simulation hatte die Dichte im Jet ebenfalls höher bestimmt, als in der Gaszelle gemessen werden konnte. Diese Abweichung könnte durch den Verlust von SDO auf dem Weg zwischen dem Jetausgang und der Gasflusszelle begründet sein.

Ebenfalls könnte die Leistungsabhängigkeit der SDO-Dichte erklären, dass bei der Simulation eine höhere Dichte ermittelt wurde, da der reale Jet Verlusten an Bauteilen ausgesetzt ist, sodass die reale Leistung niedriger ausfällt.

Der große Einfluss des Quenchings von SDO durch Ozon wurde aus der Ozondichte und dem verwendeten Ratenkoeffizienten abgeleitet. Damit beeinflusst der Wert des Ratenkoeffizienten

die gemessene SDO-Dichte enorm.

Aufgrund der geringen Ozondichten für kleine Sauerstoffbeimischungen und der geringen Absorption sorgen bereits kleine Schwankungen in der Lampenintensität für große Ungenauigkeiten in der Ozondichte. Diese Ungenauigkeit überträgt sich auf die SDO-Dichten, sodass dessen Fehler ebenfalls groß angenommen werden muss. Die Intensitäten aus den SDO-Messungen weisen selbst eine deutlich geringere Ungenauigkeit von 4,0 % auf.

Insgesamt konnte das Ziel, die SDO-Dichte des Effluenten in der Gaszelle zu messen, erfolgreich erreicht werden. Zwar sind die gemessenen Dichten kleiner als in anderen Arbeiten für ähnliche Jets bestimmt wurde, trotzdem sind die Unterschiede begründbar. Die beobachteten Trends stimmen mit anderen Arbeiten überein und lassen sich durch die Vorgänge im Plasma begründen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verwendung einer Gasflusszelle geeignet ist, um durch das Sammeln des Effluenten die Dichten von langlebigen Sauerstoffspezies zu untersuchen. Gleichzeitig ist dieses Sammeln eine Schwäche der Methode, da sich z.B. Dichtegradienten im Effluenten oder in der Entladung nicht messen lassen. Währenddessen kommt es zu Quenching, sodass dessen Einfluss aus Dichten und Datenkoeffizienten bestimmt werden muss. Trotzdem konnten realistische Dichten für Ozon und SDO gemessen werden, was ohne die Gasflusszelle nicht möglich war.

6.2 Ausblick

Auch wenn in dieser Arbeit wertvolle Ergebnisse für die Dichten von Ozon und SDO und deren Abhängigkeiten von Plasmaparametern erzielt werden konnten, bietet der Aufbau Potential für Verbesserungen und weitere Modifikationen.

Die Messungen für diese Arbeit wurden zwischen April und September aufgenommen, sodass das Labor saisonalen Schwankungen wie Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war. Die Ozonmessungen fanden in einem üblichen Labor statt, während die SDO-Messungen in einem anderen klimatisierten Labor durchgeführt wurden.

Die Ozonmessungen wiesen dabei eine deutlich höhere Schwankung auf als bei SDO. Dementsprechend könnte eine Klimatisierung vielleicht die Reproduzierbarkeit der Ozonmessungen verbessern. Damit ließen sich Ungenauigkeiten reduzieren, sodass dann die Ergebnisse für die ermittelten SDO-Dichten ebenfalls einen kleineren Fehler aufweisen.

Aufgrund des zeitlichen Rahmens dieser Arbeit und der Verfügbarkeit der Bauteile wurde die Ozonmessung im klimatisierten Labor nicht wiederholt, um mögliche Effekte der Umgebung zu reduzieren.

In der Auswertung konnte festgestellt werden, dass die Ozonmessungen eine deutlich hö-

here Schwankung aufweisen als die SDO-Gleichgewichtsintensitäten. Um den Ozonfehler zu reduzieren, könnten die SDO-Messungen ein weiteres mal mit einer Sauerstoffbeimischung von 8,0 % durchgeföhrt werden. Dann könnten die Ozonergebnisse für höhere Beimischungen verwendet werden, welche einen niedrigeren relativen Fehler aufweisen. Zwar würde bei dieser Beimischung die gemessene Intensität des 1270-nm-Signals deutlich kleiner sein, jedoch konnte in der Auswertung der Emissionsspektren gesehen werden, dass die SDO-Gleichgewichtsintensitäten kleinere Schwankungen aufweisen als die Ozonmessungen. Entsprechend sollten die SDO-Ergebnisse durch den dann kleineren Ozonfehler ebenfalls einen reduzierten Fehler aufweisen.

Eine zusätzliche Messung, die durchaus weitere Erkenntnisse liefern könnte, wäre eine Abstandvariation der Gaszelle zum Jetausgang. In der Simulation von T. Hemke et al sind die Dichten von SDO und Ozon im Effluenten abstandabhängig [14]. Um diesen Effekt im Gaszellenaufbau zu untersuchen, könnte die Länge der Zuleitung zur Gaszelle variiert werden. Indem die Dichten in der Gaszelle für unterschiedliche Abstände verglichen werden, könnte der Einfluss des Ozonquenchings weiter untersucht werden. Damit ließe sich abschätzen, ob der verwendete Ratenkoeffizient das Quenching zwischen Ozon und SDO hinreichend genau beschreibt.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Golda et al. Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet’ (2016). In: Journal of Physics D: Applied Physics 49.8, S. 084003. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/49/8/084003>.
- [2] A A Ionin et al. Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma. In: Journal of Physics D: Applied Physics 40 R25–R61 (2007). <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/40/2/R01>.
- [3] M. Finke. Absorptionsmessungen von plasmaproduziertem Ozon, Bachelorthesis, Ruhr-Universität Bochum (2022).
- [4] H. Mistry et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide redution to ethylene (2016). In: Nat Commun 7, 12123. <https://doi.org/10.1038/ncomm12123>.
- [5] D. Gao et al. Plasma-Activated Copper Nanocube Catalysts for Electroreduction to Hydrocarbons and Alcohols (2007). In: ACS Nano. 2027May 23; 11(5):4825-4831. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28441005/>.
- [6] 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, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0963-0252/19/4/045018>.
- [7] Sudhir Bhatt et al. Low and atmospheric plasma polymerisation of nanocoatings for bio-applications (2015). In: Surface Innovations Volume 3 Issue 2, June 2015, pp. 63-83 Themed issue on anti-fouling and related engineering surfaces . <https://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/sufi.14.00008>.
- [8] H.S. Choi et al. Comparative actions of a low pressure oxygen plasma and an atmospheric pressure glow discharge on the surface modification of polypropylene (2006). In: Surface and Coatings Technology Volume 200, Issues 14–15, 10 April 2006, Pages 4479-4488 Comparative actions of a low pressure oxygen plasma and an atmos-

- pheric pressure glow discharge on the surface modification of polypropylene. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.037>.
- [9] Anna Khlyustova et al. Important parameters in plasma jets for the production of ions in liquids for plasma medicine: A brief review (2019). In: *Front. Chem. Sci. Eng.* 13, 238–252. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1801-8>.
- [10] Yu. P. Raizer. *Gas Discharge Physics*. Springer (1997).
- [11] J. Golda et al. Comparison of electron heating and energy loss mechanisms in an rf plasma jet operated in argon and helium (2020). In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 29 025014. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/ab6c81/pdf>.
- [12] D. Steuer. Vergleichende Untersuchung von zweidimensionalen Sauerstoffverteilungen in Mikroplasmen mit optischen Methoden (Comparative Investigation of Two-Dimensional Oxygen Distributions in Microplasmas by Optical Methods), Masterthesis, Ruhr-Universität Bochum (2020).
- [13] Nikolas Knake. Build-up of Atomic Oxygen Densities in the Discharge Core of a Micro-Scaled Atmospheric Pressure Plasma Jet. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 R25–R61 (2007). https://www.researchgate.net/profile/Nikolas-Knake/publication/230608851_Build-up_of_atomic_oxygen_densities_in_the_discharge_core_of_a_micro-scaled_atmospheric_pressure_plasma_jet/links/0912f50cf1dd0cdc61000000/Build-up-of-atomic-oxygen-densities-in-the-discharge-core-of-a-micro-scaled-atmos.pdf.
- [14] T. Hemke et al. Spatially resolved simulation of a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet and its effluent (2011). In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 285206. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/44/28/285206>.
- [15] A. Frei. Ausschnitt aus: Molecular orbital scheme for triplet oxygen and the two forms of singlet oxygen. (2013). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Molecular_orbital_scheme_for_the_three_forms_of_oxygen.png.
- [16] A. A. Ionin et al. Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma (2007). In: *Journal of Physics D Applied Physics* 40(2):R25. https://www.researchgate.net/publication/230914763_Physics_and_engineering_of_singlet_delta_oxygen_production_in_low-temperature_plasma.

- [17] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, 2016.
- [18] Bruno Hampel. *Absorptionsspektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich*. Vieweg+Teubner Verlag Wiesbaden, 1962.
- [19] 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 <https://opg.optica.org/josa/fulltext.cfm?uri=josa-43-10-870&id=50725>.
- [20] NIST. Meet the Constants (2019), <https://www.nist.gov/si-redefinition/meet-constants#:~:text=The%20Boltzmann%20constant%20relates%20an%20object%E2%80%99s%20energy%20to,the%20kelvin.%20Credit%3A%20NIST.%20Download%20%7C%20Image%20info>.
- [21] Ocean Insight. Visible-NIR Optical Fiber Assembly (2023). <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/ab393d/pdf>.
- [22] Präzisions Glas Optik GmbH. N-BK7 Optical borosilicate-crown glass (2023). <https://www.pgo-online.com/intl/BK7.html>.
- [23] Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 2010.
- [24] R.P. Crannage et al. Surface deactivation efficiencies for $\text{o}_2(^1\delta)_{(g)}$ on a range of materials. I. Pyrex, nickel, copper, nickel-copper alloy and inconel (1993). In: Chemical Physics 169 267-273. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030101049380083L?via%3Dihub>.
- [25] H. Sandmann. *Über die ultraviolette Sonnenstrahlung – Physikalische Grundlagen, Strahlungstransfer durch die Erdatmosphäre sowie biologische Wirkungen auf den Menschen (2001)*. MNU, 2001.
- [26] D. Steuer. Reproduzierbarkeit von Dichte- und Temperaturverläufen im COST-Mikroplasmajet, Bachelorthesis, Ruhr-Universität Bochum (2020).
- [27] Gert Willems et al. Corrigendum: Characterization of the effluent of a He/O₂ micro-scaled atmospheric pressure plasma jet by quantitative molecular beam mass spectrometry (2019). In: New J. Phys. 21 059501. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/ab1dfc/pdf>.

- [28] V Puech J. S. Sousa. Diagnostiv of reactive oxygen species produced by microplas-
mas (2013). In: J. Phys. D: Appl. Phys. 46 464005. [https://iopscience.iop.org/
article/10.1088/0022-3727/46/46/464005](https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/46/46/464005).
- [29] J. S. Sousa et al. Cold atmospheric pressure plasma jets as sources of sin-
gelt delta oxygen for biomedical applications (2011). In: Journal of Applied Phy-
sics 109, 123302. [https://pubs.aip.org/aip/jap/article/109/12/123302/382598/
Cold-atmospheric-pressure-plasma-jets-as-sources](https://pubs.aip.org/aip/jap/article/109/12/123302/382598/Cold-atmospheric-pressure-plasma-jets-as-sources).

7 Anhang

7.1 Ergebnisse

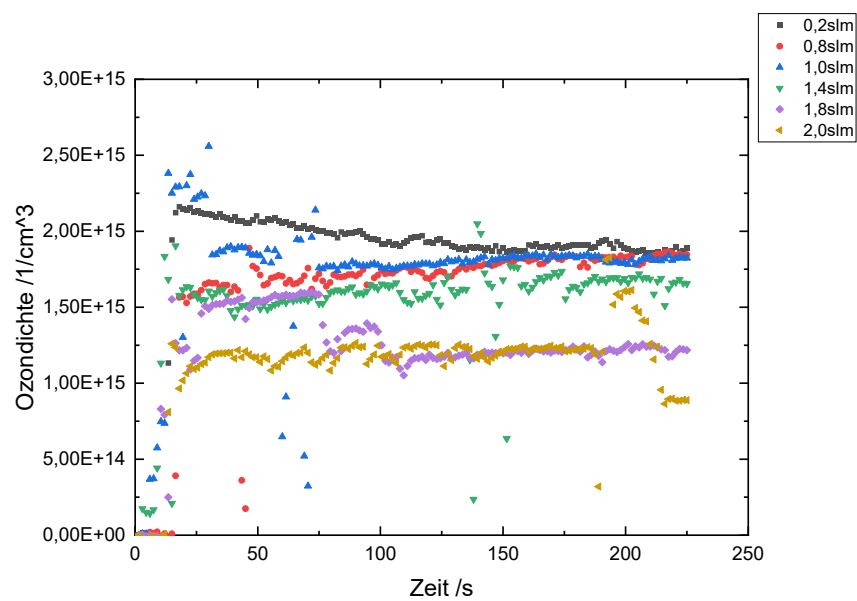


Abbildung 7.3: Gemessene Ozondichte für verschiedene Gasflüsse in Abhängigkeit der Zeit; 0,8 W Plasmaleistung, 8,0 ‰ Sauerstoffkonzentration

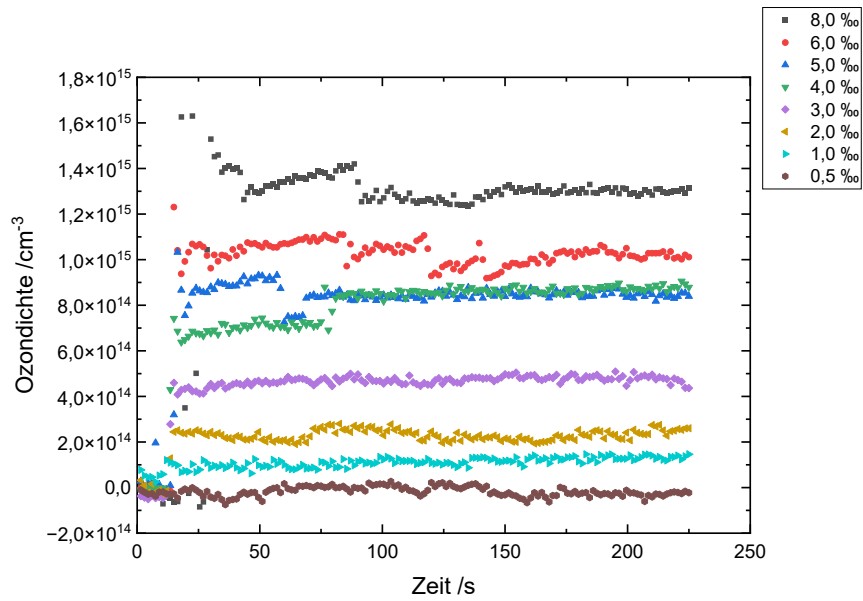


Abbildung 7.1: Gemessene Ozondichte für verschiedene Sauerstoffbeimischungen in Abhängigkeit der Zeit; 0,8 W Plasmaleistung, 1 slm Gasfluss

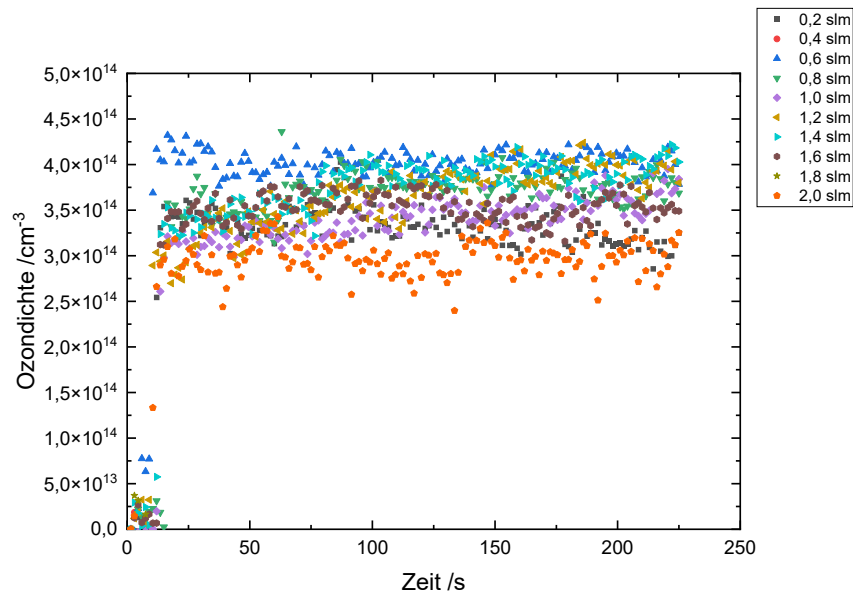


Abbildung 7.2: Gemessene Ozondichte für verschiedene Gasflüsse in Abhängigkeit der Zeit; 0,8 W Plasmaleistung, 2,0 % Sauerstoffkonzentration

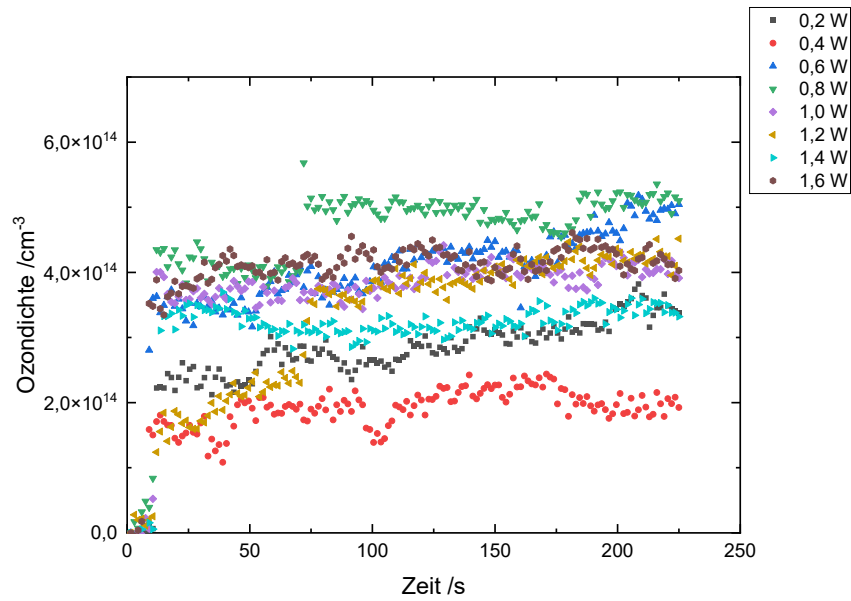


Abbildung 7.4: Gemessene Ozondichte für verschiedene Plasmaleistungen in Abhängigkeit der Zeit; 2,0 ‰ Sauerstoffkonzentration, 1slm Gasfluss

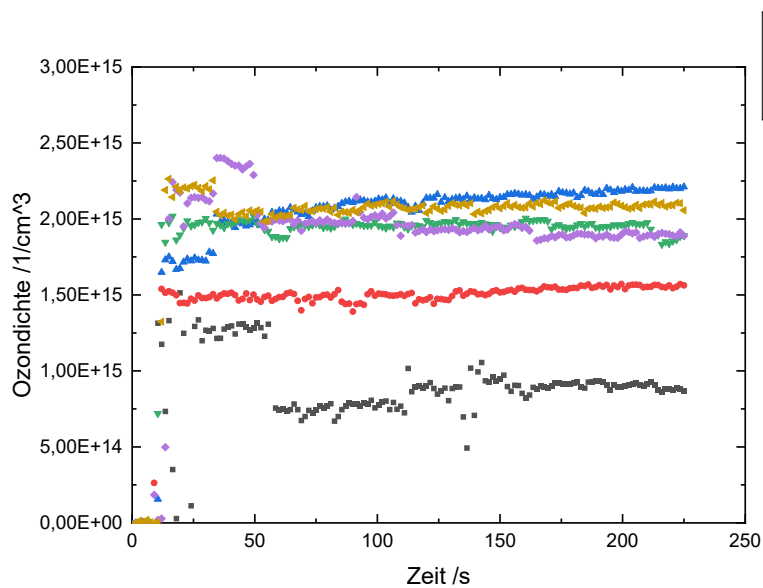


Abbildung 7.5: Gemessene Ozondichte für verschiedene Plasmaleistungen in Abhängigkeit der Zeit; 8,0 ‰ Sauerstoffkonzentration, 1slm Gasfluss, da bei der höheren Sauerstoffkonzentration keine stabile Entladung unter 0,8 W möglich war, ist dies die kleinste gemessene Leistung

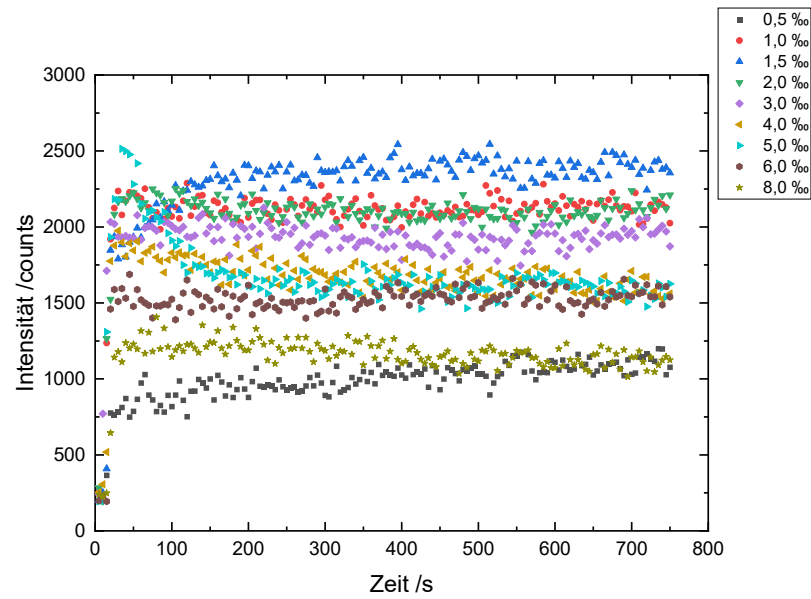


Abbildung 7.6: SDO-Intensität für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen in Abhängigkeit der Zeit; 0,8 W Plasmaleistung, 1 slm Gasfluss

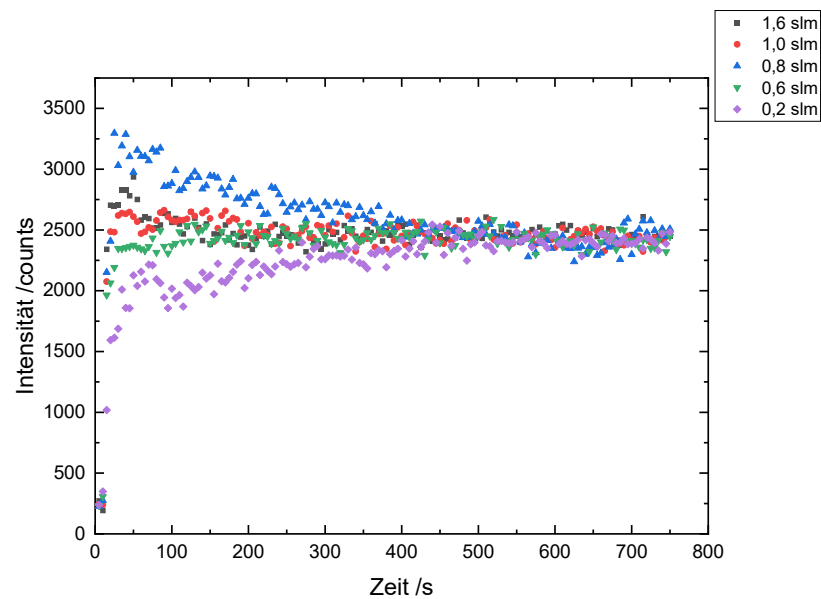


Abbildung 7.7: SDO-Intensität für verschiedene Gasflüsse in Abhängigkeit der Zeit; 0,8 W Plasmaleistung, 2,0 ‰ Sauerstoffkonzentration

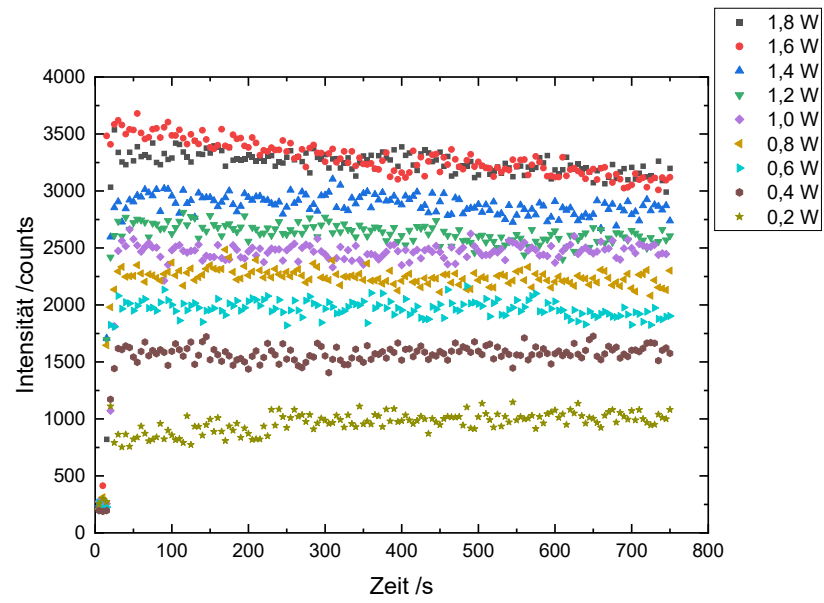


Abbildung 7.8: SDO-Intensität für verschiedene Plasmaleistungen in Abhängigkeit der Zeit; 2,0 ‰ Sauerstoffkonzentration, 1slm Gasfluss

$c_{O_2} / \text{‰}$	Fluss /slm	P /W	I_{SDO} /counts	$n_{O_3} / \frac{10^{14}}{\text{cm}^3}$	$\Delta n_{O_3} / \frac{10^{14}}{\text{cm}^3}$	$n_{SDO} / \frac{10^{14}}{\text{cm}^3}$	$\Delta n_{SDO} / \frac{10^{14}}{\text{cm}^3}$
8,0	1,0	0,8	1156	12,9	3,9	2,4	0,7
6,0	1,0	0,8	1531	10,3	3,1	2,6	0,8
5,0	1,0	0,8	1609	8,5	2,5	2,2	0,7
4,0	1,0	0,8	1655	8,7	2,6	2,3	0,7
3,0	1,0	0,8	1933	4,7	1,4	1,5	0,4
2,0	1,0	0,8	2103	2,5	1,4	0,8	0,5
1,5	1,0	0,8	2308	1,3	1,4	0,5	0,5
1,0	1,0	0,8	2308	1,3	1,4	0,5	0,5
0,5	1,0	0,8	1053	1,3	1,4	0,2	0,2
2,0	1,6	0,8	2462	3,6	1,4	1,4	0,6
2,0	1,0	0,8	2454	3,5	1,4	1,4	0,6
2,0	0,8	0,8	2522	3,8	1,4	1,5	0,6
2,0	0,6	0,8	2437	4,0	1,4	1,6	0,6
2,0	0,2	0,8	2378	3,3	1,4	1,3	0,5
2,0	1,0	0,2	997	3,0	1,4	0,5	0,2
2,0	1,0	0,4	1576	2,0	1,4	0,5	0,4
2,0	1,0	0,6	1965	4,3	1,4	1,4	0,4
2,0	1,0	0,8	2243	5,0	1,4	1,8	0,5
2,0	1,0	1,0	2468	3,9	1,4	1,6	0,6
2,0	1,0	1,2	2624	4,0	1,4	1,7	0,6
2,0	1,0	1,4	2877	3,2	1,4	1,5	0,7
2,0	1,0	1,6	3197	3,45	1,4	1,8	0,7
2,0	1,0	1,8	3243	3,45	1,4	1,8	0,7

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der gemessenen Ozondichten, SDO-Dichten und deren Ungenauigkeiten