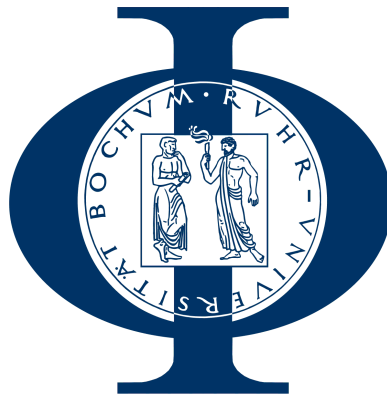


Diagnostik von atomarem Sauerstoff in einem Micro-Cavity-Plasmareaktor



Bachelorarbeit

im Studiengang
„Bachelor of Science“
im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Henrik van Impel
aus Essen

Bochum 2021

1. Gutachter: Jun.-Prof. Judith Golda
2. Gutachter: Dr. Volker Schulz-von der Gathen

Abstract

Es wurden atomare Sauerstoffdichten in einem Micro-Cavity-Plasmareaktor bestimmt. Der Reaktor basiert auf einem Metallgitter-Array, das dielektrisch behinderte Entladungen erzeugt. Die Sauerstoffdichten wurden dabei unter der Variation der angelegten Spannung sowie der molekularen Sauerstoffbeimischung beobachtet. Mithilfe der energieaufgelösten Aktinometrie ergibt sich eine vollständige Dissoziation des eingebrachten molekularen Sauerstoffs innerhalb der Kavitäten. Bei der Untersuchung zweier verschiedener Reaktoren stellte sich der Einfluss eines aufgespritzten Katalysators (Mangandioxid) in der gemessenen Produktion von atomarem Sauerstoff als hemmend heraus. Ergänzend sind 2D-Messungen erfolgt, die lokale Unterschiede in den atomaren Dichten über das Array hinweg sowie den positiven Einfluss abnehmender Kavitätendurchmesser auf die gemessene O_2 -Umsetzung zeigen. Mit einer zeitaufgelösten Messung konnte gezeigt werden, dass es keinen Zuwachs in den atomaren Sauerstoffdichten über die ersten Zündungen hinweg gibt. Jedoch konnte eine höhere atomare Sauerstoffdichte in der abfallenden Spannungsflanke (DPP) als in der aufsteigenden Spannungsflanke (IPP) festgestellt werden.

Atomic oxygen densities in a Micro Cavity Plasma Reactor were determined. The reactor is based on a metal grid array that generates dielectric barrier discharges. The oxygen densities were observed under the variation of the applied voltage and the molecular oxygen admixture. Energy-resolved actinometry results in complete dissociation of the introduced molecular oxygen within the cavities. In the study of two different reactors, the influence of a sprayed catalyst (manganese dioxide) was found to be inhibitory in the measured production of atomic oxygen. 2D measurements have been made showing local differences in atomic densities across the array, as well as the positive influence of decreasing cavity diameter on the measured conversion of O_2 . Moreover a time-resolved measurement shows that there is no increase in the atomic oxygen densities across the initial discharges. However, the measurement shows an higher atomic oxygen density in the decreasing potential phase (DPP) than in the increasing potential phase (IPP).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	1
2	Physikalische Grundlagen	2
2.1	Nicht thermische Atmosphärendruckplasmen	2
2.2	Dielektrisch behinderte Entladung	2
2.2.1	Zündung und Memory-Effekt	2
2.2.2	Leistungsmessung mit Lissajous-Figuren	3
2.3	Micro-Cavity-Plasma Array	5
2.3.1	Allgemeines	5
2.3.2	Plasmareaktor mit Metallgitter-Array	6
2.4	Optische Emissionsspektroskopie	7
2.4.1	Aktinometrie	7
2.4.2	Energieaufgelöste Aktinometrie	10
3	Versuchsaufbau	13
3.1	Gasversorgung des MGAs	13
3.2	Stromversorgung des MGAs	13
3.3	Optisches Messsystem	14
4	Vorbereitung des Messsystems	17
4.1	Kalibrierung des USB-Spektrometers	17
4.2	Gasversorgung	18
4.3	Argonbeimischung	19
4.4	Jet-Messung	21
4.5	Leistungsmessung	23
5	Ergebnisse	25
5.1	Messung mit Spektrometer	25
5.1.1	Variation der Spannung	25
5.1.2	Variation der Sauerstoffbeimischung	27
5.2	ICCD Messung	29
5.3	PMT Messung	31
6	Fazit und Ausblick	35
	Literaturverzeichnis	37
	Danksagung	40

1 Einleitung

1.1 Motivation

Das Interesse an Mikroentladungen unter Atmosphärendruck hat in den letzten Jahren stark zugenommen [1]. Neben der spannenden Plasmaphysik, die in diesen Entladungen observiert werden kann, gibt es große Beachtung vonseiten der Wirtschaft. Plasmen dieser Art können ohne teure spezielle Vakuumsysteme erzeugt werden und sind mitunter dadurch für die Industrie attraktiv. Die Anwendungen sind dabei vielseitig und reichen von der Tumorbehandlung in der Plasmamedizin [2] bis hin zur Selbstorganisation von Nanostrukturen bei der Oberflächenmodifikation[3, 4].

Insbesondere sind sogenannte Mikro-Kavitäten Plasmareaktoren, wie das Mikroplasma-Array, von großer Bedeutung. Diese setzen sich aus mehreren kleinen aneinander geordneten Entladungsvolumina zusammen. Dabei kann ein Dielektrikum eingebracht werden, das elektrische Durchschläge verhindert und die Erzeugung von dielektrisch behinderten Entladungen (DBD) erlaubt. Solche DBD-Anordnungen werden in der Industrie, unter anderem zur Behandlung von Abgasen, wie flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) [5], oder zur industriell nutzbaren Erzeugung von Ozon, verwendet [6]. Diese Anwendungen sind direkt mit der Plasmachemie verbunden, insbesondere mit reaktiven Spezies wie atomarem Sauerstoff. Die Dichtepprofile des atomaren Sauerstoffs sind somit wichtige Plasmaparameter, die in dieser Arbeit genauer bestimmt werden sollen. Speziell wird das *Metallgitter-Array* (MGA) auf diesen Parameter genauer untersucht. Dabei ist es wichtig, eine nicht-invasive Diagnostik zur Observation zu wählen. Die Aktinometrie [7, 8, 9, 10] ist dafür eine geeignete Methode, die es insbesondere ermöglicht, innerhalb der kleinen Kavitäten die atomare Sauerstoffdichte zu bestimmen. Methoden wie TALIF (*two photon absorption laser-induced Fluorescence*) [11] lassen sich dabei, aufgrund der Geometrie des MGAs, nur oberhalb der Kavitäten durchführen und sind deswegen nur bedingt geeignet.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel der Arbeit ist es, die atomare Sauerstoffdichte in einem Micro-Cavity-Plasmareaktor mithilfe der energieaufgelösten Aktinometrie zu messen. Insbesondere sollen die Dichteverläufe unter der Variation von Parametern, wie der anliegenden Spannung oder der molekularen Sauerstoffbeimischung, aufgenommen werden. Zusätzlich soll der Einfluss eines aufgetragenen Katalysators studiert werden. Außerdem soll ein zeitlich und ein räumlich aufgelöster Dichteverlauf aufgenommen und diskutiert werden. In der zeitlich aufgelösten Messung, werden dann ergänzend, typische DBD-Entladungcharakteristika identifiziert.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Nicht thermische Atmosphärendruckplasmen

Es gibt zwei Klassen von Plasmen: zum einen die thermischen Plasmen und zum anderen die nicht-thermischen Plasmen. Nicht-thermische Plasmen zeichnen sich dadurch aus, dass die Ionen und Elektronen nicht im thermischen Gleichgewicht stehen. In dieser Arbeit werden diese nicht-thermischen Plasmen unter Atmosphärendruck erzeugt. Die Zündung einer solchen Entladung findet meist unter der Ausbildung eines Streamers statt und kann mit einem anliegenden E-Feld provoziert werden. Dabei entstehen Elektronenlawinen, die durch die hohe Teilchendichte unter Atmosphärendruck, große Ionisationsraten an der Spitze der Lawine aufweisen [12].

Eine Möglichkeit der Erzeugung solcher Plasmen, stellt die dielektrisch behinderte Entladung dar. Diese wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

2.2 Dielektrisch behinderte Entladung

Eine dielektrisch behinderte Entladung (DBD) zeichnet sich dadurch aus, dass zwischen den Elektroden mindestens eine dielektrische Schicht eingebracht wird. Diese Art der Entladung wurde neben anderen Anwendungen zuerst für die industrielle Erzeugung von Ozon verwendet. Es stellte sich bei genaueren Berechnungen heraus, dass die Elektronen im Gegensatz zu den Ionen, den größten Einfluss bei der Erzeugung von Ozon haben [13]. Folglich kann die Effizienz der Ozon-Produktion durch Mikro-Entladungen verbessert werden, indem die Ionen so wenig wie möglich geheizt werden. Durch die isolierenden Eigenschaften eines Dielektrikums, kann diese Entladung nur mit angelegter Wechselspannung in Betrieb genommen werden. Entscheidend dabei ist die richtige Wahl des dielektrischen Materials, um mögliche elektrische Durchschläge zu vermeiden. Materialien mit einer hohen elektrischen Durchschlagfestigkeit sind beispielsweise Glas, Quarz, Keramik, Aluminium und Polymere [13].

Typischerweise werden bei einer dielektrisch behinderten Entladung Frequenzen im Bereich von 0,5 kHz bis 500 kHz mit einer Spannung von bis zu 10 kV angelegt [13].

2.2.1 Zündung und Memory-Effekt

Es gibt zwei Arten von Entladungsmodi innerhalb einer dielektrisch behinderten Entladung. Dort gibt es zum einen den filamentartigen Modus, der sich durch die Bildung eines Streamers auszeichnet und zum anderen den homogenen Modus, der ein Townsend-Verhalten aufweist.

Der homogene Modus lässt sich wiederum in zwei verschiedene Modi kategorisieren: Die Atmosphärendruck-Townsend-Entladung (APTD) und die Atmosphärendruck-Glimmentladung (APGD). Diese sind in [14] näher beschrieben.

Der filamentierte Modus lässt sich wie folgt umschreiben: Bei ansteigender Spannung kann es innerhalb des DBD-Volumens zu einem lokalen Durchbruch kommen. Dieser Durchbruch führt dann zu einer Elektronenlawine, welche durch die hohen Kollisionsraten unter Atmosphärendruck, hohe Ladungsdichten an der Spitze bildet. Innerhalb dieser erzeugten Ladungsdichten bewegen sich die Elektronen, aufgrund ihrer deutlich geringeren Masse, schneller als die Ionen. Es kommt zu einer Ladungstrennung, die ein dem äußeren Feld entgegenwirkendes Raumladungsfeld bildet. Der entstandene Streamer bildet sich mit weiteren Stoßionisationen an der Streamerspitze bis zur Anode fort. Ein leitfähiger Entladungskanal zwischen Kathode und Anode entsteht und das dielektrische Material lädt sich auf, da die Ladungen dort nicht abfließen können. Der Aufladevorgang führt dann zu einem lokalen Gegenfeld, welches den Entladungskanal zum Erliegen bringt. Während dieses Prozesses können unter Atmosphärendruck Elektronendichten von $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und Stromdichten von $100 - 1000 \text{ Acm}^{-2}$ entstehen [15].

Wächst die von außen anliegende Spannung weiter an, können viele weitere Mikroentladungen desselben Typs an anderen Stellen entstehen. Sobald die Spannung jedoch umpolt, können die Ladungsanhäufungen auf dem Dielektrikum wiederum Ausgangspunkte für neue Entladungen sein, da diese die lokale Zündspannung mindern. Das Beeinflussen der nachfolgenden Zündung innerhalb einer DBD, wird Memory-Effekt genannt.

Der Memory-Effekt kann mehrere Ursachen haben und tritt sowohl bei homogenen als auch filamentierten Entladungen auf. Entscheidend dabei ist, dass erzeugte Ladungsspezies weiterhin in der nächsten Zündung vorhanden sind. Wie bereits erwähnt, können sich beispielsweise Elektronen auf dem Dielektrikum ansammeln und werden dort in sogenannten „*shallow traps*“ gefangen. Diese „Fallen“ weisen mit einer Bindungsenergie von ca. $1 - 2 \text{ eV}$, eine deutlich geringere Energie auf als die Elektronen aus dem Valenzband ($6 - 8 \text{ eV}$) [14]. Damit wird die notwendige Austrittsarbeit bei der Umpolung der Spannung deutlich geringer, was sich unter anderem durch eine Änderung des Zündzeitpunktes zeigt. Im Bild der Townsend-Entladung bedeutet das, dass sich der γ -Koeffizient, welcher direkt mit der Oberflächenladung verbunden ist, erhöht.

Zur weiteren Charakterisierung der in den DBDs erzeugten Plasmen ist die Bestimmung der eingekoppelten mittleren Leistung ein wichtiger Parameter, der im Folgenden Abschnitt näher betrachtet werden soll.

2.2.2 Leistungsmessung mit Lissajous-Figuren

Wird das Ersatzschaltbild und der dazugehörige schematische QV-Plot einer dielektrisch behinderten Entladung mit sinusoidal angelegter Spannung betrachtet (siehe Abb.2.1), fällt auf, dass sich die Entladung in zwei Phasen separieren lässt.

- **Passive Phase:** In der passiven Phase der Entladung, verhält sich das System, wie zwei in Reihe geschaltete Kondensatoren. Der erste Kondensator C_g repräsentiert das Volumen zwischen den beiden Elektroden, während der zweite Kondensator C_d die dielektrische Barriere repräsentiert. In der gesamten passiven Phase zündet das Plasma jedoch nicht [16].

Mithilfe des Ersatzschaltbildes (b,oben) lässt sich das lineare Verhalten der Ladung $Q(t)$ auf den Elektroden des Reaktors mit der angelegten Spannung $V(t)$ innerhalb des QV-Plots (hier in blau dargestellt) erklären. Die Steigung C_{cell} der passiven Phasen ergibt sich dabei aus der Gesamtkapazität der in Reihe geschalteten Kondensatoren. Zudem tritt eine Verschiebung $\pm Q_0$ in Q-Richtung auf, da während des Zyklus Ladungen auf dem Dielektrikum deponiert werden.

- **Aktive Phase:** In dieser Phase zündet das Plasma und es fließt ein Strom zwischen den Elektroden. Somit wird aus dem ursprünglichen Kondensator C_g ein leitfähiges elektrisches Element.

Auch hier lässt sich das Ersatzschaltbild (b,unten) innerhalb des QV-Plots (in rot) wiedererkennen. Die Ladung $Q(t)$ verhält sich wieder linear, mit dem Unterschied, dass die Steigung in dem Fall nur noch dem kapazitiven Beitrag des Dielektrikums C_d entspricht. Die Geraden werden zusätzlich in V-Richtung durch die Gas-gap-Spannung $\pm U_g$ verschoben. Diese Spannung ist konstant über die aktive Phase und unabhängig von der angelegten Spannungsamplitude, da sie gleich dem Durchbruchpotential ist. Dieses ist direkt abhängig von dem Elektrodenabstand d und dem Druck p (Paschengesetz) sowie den residualen Ladungsträgern, welche auf dem Dielektrikum sitzen. Entscheidend für U_g ist also das notwendige Potential zur Zündung des Plasmas und nicht die angelegte Spannungsamplitude.

Eine inhaltlich ausführlichere Beschreibung ist in [16, 17] zu finden.

Der eben beschriebene QV-Plot stellt durch die Überlagerung zweier periodischer Signale eine sogenannte Lissajous-Figur dar. In dem stark idealisierten Beispiel aus Abbildung 2.1 stellt diese ein Parallelogramm dar. Aus der Lissajous-Figur kann in folgender Weise die eingekoppelte mittlere Leistung bestimmt werden:

Betrachtet man dafür die mittlere Leistung P über eine Periode T , welche sich mithilfe des geschlossenen Integrals über das Produkt aus der Stromstärke I und der Spannung V berechnen lässt, dann folgt:

$$P = \frac{1}{T} \oint_T V(t) \cdot \frac{dQ}{dt} dt \quad (1)$$

Die Stromstärke I kann dabei als erste zeitliche Ableitung der Ladung Q beschrieben werden. Dieses Integral lässt sich dann folgendermaßen umschreiben:

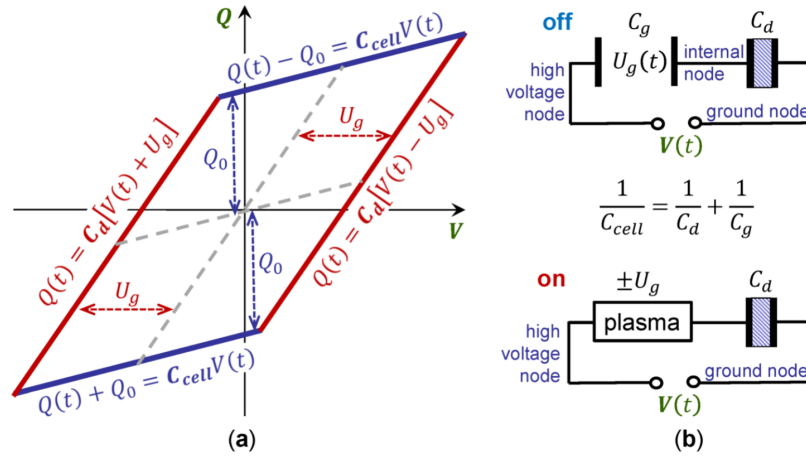


Abbildung 2.1: QV-Plot (a) und Ersatzschaltbild (b) einer dielektrisch behinderten Entladung, aus [16]

$$P = \frac{1}{T} \oint_T Q(V) dV \quad (2)$$

Das aufgestellte Integral entspricht dabei genau der Fläche, welche die Lissajous-Figur umschließt [16].

2.3 Micro-Cavity-Plasma Array

2.3.1 Allgemeines

Eine spezielle DBD ist das Micro-Cavity-Plasma Array. Das Array ist ein Konstrukt aus kleinen Kavitäten zur Erzeugung von Atmosphärendruckplasmen. Innerhalb dieser Kavitäten können Entladungen erzeugt werden, welche durch die Geometrie und Ausdehnung dieser limitiert werden. Dabei können diffuse Atmosphärendruckplasmen in einer Größenordnung von $10 - 500 \mu\text{m}$ erzeugt werden [1].

Entscheidend zur Zündung einer Entladung ist dabei das Produkt aus dem Druck p und dem Anoden-Kathodenabstand d , sowie die Zusammensetzung des verwendeten Gases. Dies folgt aus dem Paschengesetz. Jedoch gibt es weitere Einflüsse auf das Zündverhalten, wie z.B. die Kavitätengeometrie oder die Eigenschaften des Dielektrikums, da diese Parameter insbesondere das auftretende E-Feld beeinflussen [1].

Zwei prominente Arten von Arrays stellen die Metallgitter-Arrays und die Silizium-basierten-Arrays dar, wobei Letztere geringe Lebenszeiten unter Laborbedingungen aufweisen und somit für langfristige Untersuchungen eher ungeeignet sind [18]. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit ein Reaktor mit Metallgitter-Array untersucht werden, welches im Folgenden näher beleuchtet wird.

2.3.2 Plasmareaktor mit Metallgitter-Array

Das Metallgitter-Array (kurz: MGA) besteht, wie in Abbildung 2.2a zu sehen, aus einer dielektrischen Folie, einem Magneten und einem Metallgitter. Dieses Gitter bildet dann mit der dielektrischen Folie als Fundament die Kavitätenstrukturen. Die Gitterstruktur wurde dabei mithilfe eines Lasers, in gewünschter Form, in eine 50 μm dicke Metall-Folie (Nickel) eingebrannt. Mit dieser Methodik der Gitterstrukturierung können sowohl die Kavitätendurchmesser als auch die Abstände zwischen den Kavitäten präzise erzeugt werden [19]. Insgesamt lassen sich 4 Sub-Arrays auf einem Array erzeugen, welche in der Struktur variieren können (siehe Abb.2.2b). Die Fläche der quadratischen Sub-Arrays von 1 cm^2 bleibt dabei konstant.

Die dielektrische Folie besteht aus Keramik (ZrO_2 , 40 μm dick) und wird zwischen dem Magneten aus Samarium-Cobalt ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) und dem Metallgitter geklemmt. Der Magnet dient neben der Fixierung von Gitter und Dielektrikum als geerdete Gegenelektrode. Somit kann eine Hochspannung zwischen Metallgitter und Magnet angelegt werden [19].

Insgesamt wird das MGA in dem verwendeten Plasmareaktor von einem Quarzglasgehäuse umschlossen, um eine gute Transmissivität für optische Diagnostiken zu gewährleisten.

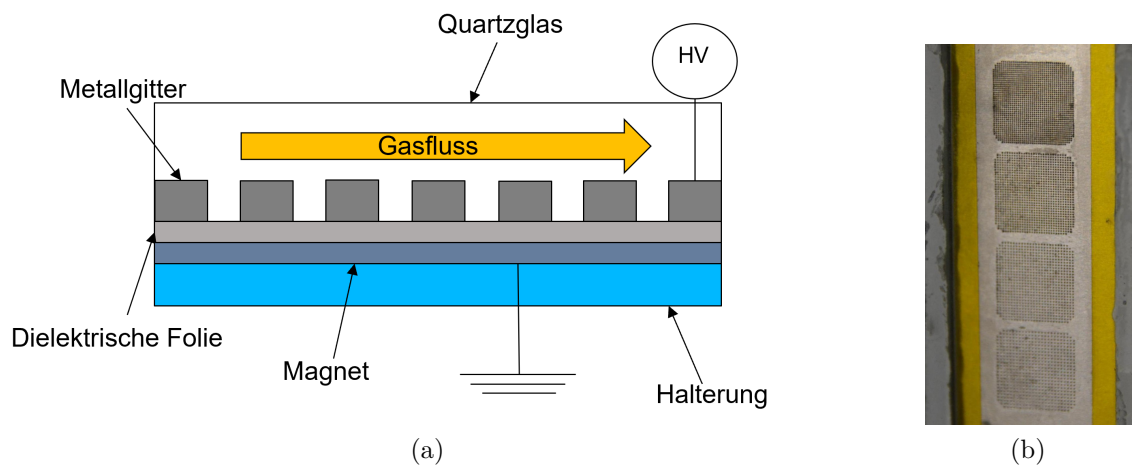


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Plasmareaktors mit integriertem MGA (a) und Foto vom Array mit den 4 Sub-Arrays nach einer n-Butan-Behandlung (b)

Zusätzlich kann auf das Dielektrikum noch ein Katalysator aufgebracht werden, um plasmakatalytische Effekte zu untersuchen. Im Folgendem sollen zwei Reaktoren mit verschiedenen MGA-Parametern untersucht werden:

1. Array ohne Katalysator:

- Variation der Kavitätendurchmesser: 50 μm , 100 μm , 150 μm , 200 μm
- Konstanter Kavitätenabstand: 200 μm

2. Array mit Katalysator:

- Konstanter Kavitätendurchmesser: 200 μm
- Variation der Kavitätenabstände: 50 μm , 100 μm , 150 μm , 200 μm
- Aufgebrachter Katalysator: Mangandioxid (MnO_2)

2.4 Optische Emissionsspektroskopie

Zur Untersuchung von Plasmaparametern, insbesondere der chemischen Zusammensetzung, wird häufig auf die optische Emissionsspektroskopie (OES) zurückgegriffen. Dafür wird das hauptsächlich diskret emittierte Spektrum des Plasmas untersucht. Dieses entsteht durch Übergänge von angeregten Atomen in niederenergetischere Zustände. Die dabei messbaren Intensitäten der mit den Übergängen verbundenen Spektrallinien, lassen dann Rückschlüsse auf das observierte Plasma zu.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass es sich um eine nicht-invasive Methode handelt und somit keine externen Störungen am Plasma verursacht werden.

2.4.1 Aktinometrie

Die Aktinometrie ist eine Diagnostik zur Bestimmung von atomaren Dichten und basiert auf OES. Ein offensichtlicher Nachteil dieser optischen Methode ist hierbei, dass die beobachteten Spektren aus angeregten Zuständen entspringen und somit Modellannahmen notwendig sind, um auf die Grundzustandsdichte schließen zu können. Eine Methode, die diesem Problem entgeht, ist die „*two absorption laser-induced fluorescence*“ (kurz: TALIF), die auf der direkten Anregung von atomarem Sauerstoff aus dem Grundzustand mittels eines Lasers und der anschließenden Intensitätsmessung der folgenden Fluoreszenz basiert [11]. Neben dem deutlich komplexeren Aufbau durch die Notwendigkeit eines Lasersystems, ist TALIF aufgrund der Geometrie des Metallgitter-Arrays ungeeignet, um innerhalb der Kavitäten die atomaren Sauerstoffdichten zu messen.

Die Intensität einer bestimmten Spektrallinie mit der Frequenz ν_{ik} ist abhängig von den folgenden Parametern:

$$I_x = h\nu_{ik}^{(x)} n_x A_{ik}^{(x)} \epsilon^{(x)} n_e k^{(x)} \tau^{(x)} \quad (3)$$

n_x entspricht dabei der Dichte der Atome im Grundzustand, $A_{ik}^{(x)}$ beschreibt den Einstein-Koeffizient der spontanen Emission beim Übergang $i \rightarrow k$, $h\nu_{ik}^{(x)}$ ist die Energiedifferenz der Zustände, n_e ist die Elektronendichte, k ist der Ratenkoeffizient für die Anregung des Zustandes aus dem Grundzustand und $\tau^{(x)}$ ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes. Die Konstante $\epsilon^{(x)}$ berücksichtigt die spektrale Empfindlichkeit

des Detektors sowie die Geometrie des experimentellen Aufbaus und die Einflüsse von Filtern, Linsen usw. für den betrachteten Übergang. Dabei wird bei der Aktinometrie angenommen, dass die Anregung in die angeregten Zustände nur durch Elektronenstöße aus dem Grundzustand heraus erfolgt.

Der Ratenkoeffizient k lässt sich allgemein aus der Faltung der normalisierten EEDF (*electron energy distribution function*) $f(E)$ mit dem Elektronenstoßanregungsquerschnitt $\sigma(E)$ berechnen [7].

$$k = \int_{E_0}^{\infty} \sigma_{\text{exc}}(E) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) dE \quad (4)$$

Die dabei benötigte EEDF ist in den meisten Fällen jedoch unbekannt, weshalb weitere Annahmen zur Vereinfachung getroffen werden müssen. Außerdem sollen diese Annahmen die Verwendung eines sogenannten Aktinometriegases rechtfertigen. Dafür wird das Verhältnis aus der Intensität einer bestimmten Linie der zu untersuchenden Spezies (in diesem Fall atomarer Sauerstoff O) und der Intensität einer Linie des Aktinometriegases (hier Argon) gebildet:

$$\frac{I_{\text{O}}}{I_{\text{Ar}}} = \frac{h\nu^{(\text{O})} n_{\text{O}} A_{\text{ik}}^{(\text{O})} \epsilon^{(\text{O})} \tau^{(\text{O})} n_{\text{e}} \int_{E_0^{(\text{O})}}^{\infty} \sigma^{(\text{O})}(E) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) dE}{h\nu^{(\text{Ar})} n_{\text{Ar}} A_{\text{ik}}^{(\text{Ar})} \epsilon^{(\text{Ar})} \tau^{(\text{Ar})} n_{\text{e}} \int_{E_0^{(\text{Ar})}}^{\infty} \sigma^{(\text{Ar})}(E) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) dE} \quad (5)$$

Die hier jeweils betrachteten Linien von Argon (750 nm) und atomarem Sauerstoff (844 nm) sind mit den natürlichen Lebenszeiten in Tabelle 2.1 aufgetragen. Zur Vereinfachung der Gleichung können die Integrale unter folgenden Annahmen eliminiert werden. Dafür wird angenommen, dass sich die Anregungsquerschnitte als Produkt aus dem maximalen Wirkungsquerschnitt σ_{m} und dem gleichen Formfaktor $\Phi(E)$ in Abhängigkeit von der Energie wie folgt darstellen lassen:

$$\sigma(E) \approx \sigma_{\text{m}} \cdot \Phi(E) \quad (6)$$

Außerdem seien die jeweiligen Schwellenenergien E_0 zur Elektronenanregung ungefähr gleich. Mit diesen weiteren Annahmen lassen sich die Integrale aus (5) kürzen und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\frac{I_{\text{O}}}{I_{\text{Ar}}} \approx \frac{\nu^{(\text{O})} n_{\text{O}} A_{\text{ik}}^{(\text{O})} \epsilon^{(\text{O})} \tau^{(\text{O})} \sigma_{\text{m}}^{(\text{O})}}{\nu^{(\text{Ar})} n_{\text{Ar}} A_{\text{ik}}^{(\text{Ar})} \epsilon^{(\text{Ar})} \tau^{(\text{Ar})} \sigma_{\text{m}}^{(\text{Ar})}} \quad (7)$$

Daraus folgt ein einfacher Zusammenhang zur Bestimmung der atomaren Sauerstoffdichte:

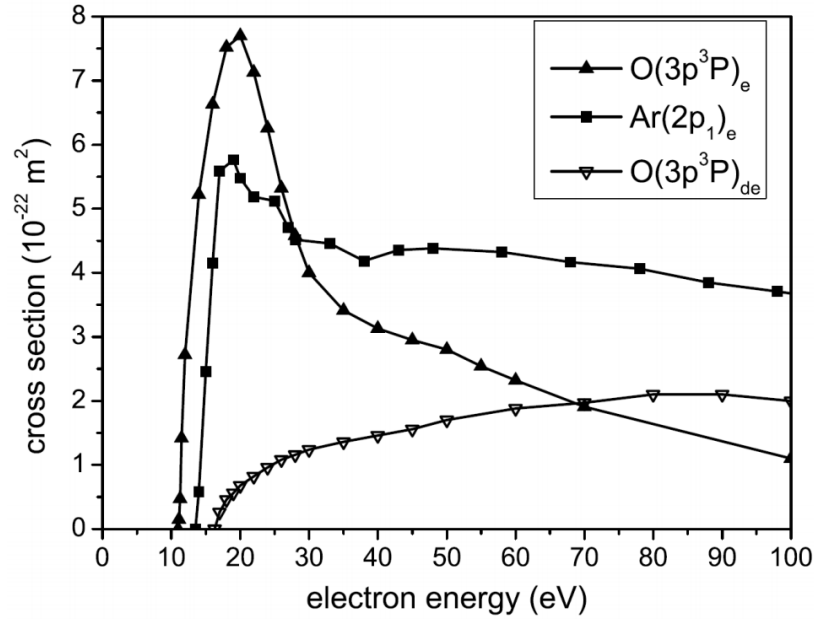


Abbildung 2.3: Direkte (e) und dissoziative (de) Elektronenstoßanregungsquerschnitte für O($3p^3P$) und Ar($2p^1$) Zustände, entnommen aus [8]

$$n_O = C \cdot \frac{I_O}{I_{Ar}} n_{Ar} \quad (8)$$

Die Konstante C setzt sich dabei aus den Konstanten der Gleichung (7) zusammen. Werden jedoch die zugehörigen Wirkungsquerschnitte zur Elektronenstoßanregung der Zustände O($3p^3P$) und Ar($2p^1$) in Abbildung 2.3 betrachtet, fällt auf, dass die eben beschriebenen Näherungen Diskussionsbedarf haben. Sowohl die Schwellenenergien, welche hier einen Abstand von etwa 2 eV aufweisen, wie auch die Form der Anregungsquerschnitte unterscheiden sich sichtlich.

Tabelle 2.1: Eigenschaften der betrachteten Übergänge

Atom	λ / nm	A_{ik} / s^{-1}	$\tau_{i,nat}$ / ns	Zustand
He	728,1 [20]	$1,8299 \cdot 10^7$ [20]	54,65 [20]	He(3^1S)
Ar	750,4 [20]	$4,45 \cdot 10^7$ [20]	24 [21]	Ar($2p^1$)
O	844,6 [20]	$3,22 \cdot 10^7$ [20]	34,7 [22]	O($3p^3P$)

Weitere Annahmen der Aktinometrie, die direkt in die Bestimmung der Intensität (3) einfließen, sind: Effekte wie Kaskadenanregung über beispielsweise Metastabile oder die Bevölkerung durch energetisch höhere Zustände sind vernachlässigbar [7]. Strahlungsfreie Abregungen durch Quenching sollen hier jedoch zumindest teilweise wie in [7] berücksichtigt werden. Hierfür ist die Modifizierung der Lebensdauer der angeregten Zustände erforderlich:

$$\tau^{(x)} = \frac{1}{1/\tau_{\text{nat}}^{(x)} + \sum_q k_q n_q} \quad (9)$$

Dabei beschreibt k_q die Quenchingrate und n_q die Dichte des jeweiligen Quenchers. Die natürlichen Lebensdauern $\tau_{\text{nat}}^{(x)}$ werden dabei aus der Tabelle 2.1 und die Quenchingraten aus Tabelle 2.2 bezogen.

Tabelle 2.2: Quenchingraten der Reaktanten in $10^{-10}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$

	k_{He}	k_{Ar}	k_{O_2}
Ar($2p_1$)	$0,0031 \pm 0,0009$ [21]	$0,16 \pm 0,02$ [21]	$7,6 \pm 0,8$ [21]
O($3p^3P$)	$0,017 \pm 0,002$ [22]	$0,14 \pm 0,007$ [22]	$9,4 \pm 0,5$ [22]
He(3^1S)	n.a.	n.a.	n.a.

Weiterhin ist in Abbildung 2.3 ein dritter Wirkungsquerschnitt eingezeichnet, der die dissoziative Anregung in den Zustand O($3p^3P$) beschreibt:



Diese Anregungsform sollte wie folgt berücksichtigt werden:

$$n_{\text{O}} = C \cdot \frac{I_{\text{O}}}{I_{\text{Ar}}} n_{\text{Ar}} - \frac{\int_{E_{0,\text{de}}}^{\infty} \sigma_{\text{de}}(E) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) dE}{\int_{E_{0,\text{e}}}^{\infty} \sigma_{\text{e}}(E) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) dE} n_{\text{O}_2} \quad (11)$$

Damit hängt die atomare Sauerstoffdichte, unter Abzug des dissoziativen Anteils, direkt von der Dichte des molekularen Sauerstoffs n_{O_2} ab. Auch bei dieser Korrektur werden genauere Kenntnisse über die EEDF benötigt, um diese überhaupt durchführen zu können [7]. Ein erweiterter Ansatz dafür soll die energieaufgelöste Aktinometrie im folgenden Kapitel 2.4.2 liefern, welche im Gegensatz zur eben beschriebenen klassischen Aktinometrie die Einbeziehung einer EEDF beinhaltet.

2.4.2 Energieaufgelöste Aktinometrie

Die energieaufgelöste Aktinometrie (kurz: ERA) basiert auf der expliziten Bestimmung der Elektronentemperatur im Falle einer Maxwellverteilung oder, wie in diesem Fall, der EEDF unter Lösung der Boltzmanngleichung. Damit ist die direkte Berechnung der Ratenkoeffizienten aus Gleichung (4) möglich. Rückschlüsse auf die EEDF werden dabei unter Verwendung eines weiteren Linienverhältnisses gezogen. Dabei müssen zwei Übergänge passender Gase gefunden werden, die zum einen eine verschiedene Schwellenenergie besitzen und zum anderen einen zuverlässigen Wirkungsquerschnitt

nahe der Schwellenergie aufweisen [9]. Hier sollen, wie in [9], die bereits bekannte 750 nm Argon-Linie mit einer Schwellenenergie von $E_0^{(\text{Ar})} \approx 13 \text{ eV}$ und die 728 nm Helium-Linie mit $E_0^{(\text{He})} \approx 23 \text{ eV}$ verwendet werden. Die verschiedenen E_0 fungieren dabei als „Energiescan“, da nach Gleichung (4) zur Bestimmung der Ratenkoeffizienten nur der Anteil der EEDF oberhalb der Schwellenenergie beiträgt. Die 728 nm-Linie stammt dabei aus dem $\text{He}(3^1\text{S})$ -Zustand.

In dieser Arbeit wird für die Berechnung der EEDF das frei verfügbare Programm BOLSIG+ [23] verwendet. Weiterhin werden die notwendigen Ratenkoeffizienten der betrachteten Linien direkt mithilfe des Programms bestimmt. Die EEDF wird aus der Lösung der Boltzmann-Gleichung:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla - \frac{e}{m} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{v}}\right) f = C[f] \quad (12)$$

extrahiert. Dabei beschreibt $\vec{v}$ die Geschwindigkeit, $\vec{E}$ das elektrische Feld und $C[f]$ das Kollisionsintegral, welches den Beitrag durch die Kollision der einzelnen Teilchen liefert. Die Lösung wird unter Verwendung der Zwei-Term-Näherung, wie in [23] beschrieben, erzeugt. Die notwendigen Wirkungsquerschnitte für Impulsübertrag, Anregung und Ionisation werden aus der LXCAT-Datenbank von Biagi [24] bezogen. Zusätzlich werden die in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Wirkungsquerschnitte für die direkte und dissoziative Anregung von atomarem Sauerstoff mit eingelesen. Eine mit den Daten erzeugte EEDF ist beispielhaft in Abbildung 2.4 zu sehen. Dort ist deutlich zu erkennen, dass die EEDF im Bereich der Ionisationsenergie des Trägergases Helium (24,6 eV) einbricht.

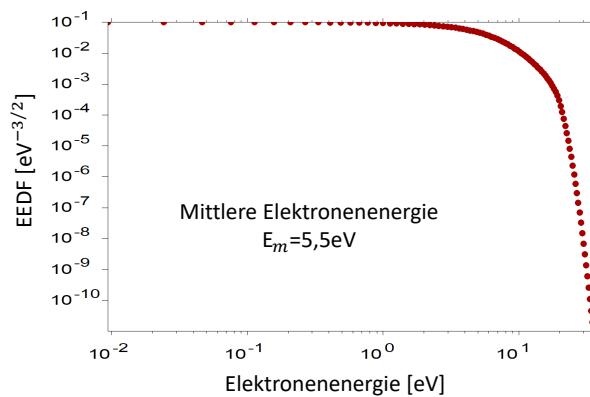


Abbildung 2.4: Elektronenenergieverteilungsfunktion erzeugt von BOLSIG+ (bei 99,9% He, 0,998% O₂, 0,002% Ar; gerechnet für ein E_m von 5,5 eV)

Fügt man die Ratenkoeffizienten mit den bestimmten Intensitätsverhältnissen von Argon und Helium zusammen, lässt sich eine mittlere Elektronenenergie E_m bestimmen,

die repräsentativ für die benutzte EEDF steht. Dafür wird E_m so lange variiert bis die folgende Gleichung erfüllt ist:

$$\frac{I_{\text{He}}}{I_{\text{Ar}}} = \frac{\nu^{(\text{He})} n_{\text{He}} A_{\text{ik}}^{(\text{He})} \epsilon^{(\text{He})} \tau^{(\text{He})} k_{728\text{nm}}(E_m)}{\nu^{(\text{Ar})} n_{\text{Ar}} A_{\text{ik}}^{(\text{Ar})} \epsilon^{(\text{Ar})} \tau^{(\text{Ar})} k_{750\text{nm}}(E_m)} \quad (13)$$

Der Verlauf der Intensitätsverhältnisse gegen die mittlere Elektronenenergie der EEDF ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Sobald das Intensitätsverhältnis bestimmt wurde, lässt sich anhand der Kurve auf die mittlere Energie bzw. die EEDF schließen. Die Kurve ist aus der Interpolation von 100 äquidistant verteilten berechneten Punkten entstanden. Da die Quenchingraten von dem Zustand $\text{He}(3^1\text{S})$ nicht bekannt waren, wird hier angenommen, dass der $\text{He}(3^1\text{S})$ -Zustand wenig gequench wird und deswegen die Lebensdauer aus Tabelle 2.1 nicht weiter angeglichen wird. Die Annahme lässt sich dadurch rechtfertigen, dass Helium bereits die Zustände $\text{O}(3\text{p}^3\text{P})$ und $\text{Ar}(2\text{p}_1)$, im Vergleich zu den anderen Reaktanten, wenig quench (siehe Tab.2.2) und somit selbst wenig gequench wird.

Mit dem gewonnenen Wissen über die EEDF lassen sich, wie in [10], die atomare Sauerstoffdichte aus Gleichung (5) mit der Korrektur des dissoziativen Anteils aus (11) direkt bestimmen. Insgesamt wird damit die gesamte Form der Wirkungsquerschnitte für die Elektronenstoßanregung berücksichtigt, jedoch wird im Vergleich zur klassischen Aktinometrie eine EEDF vorausgesetzt, die unter weiteren vereinfachenden Annahmen gebildet wurde.

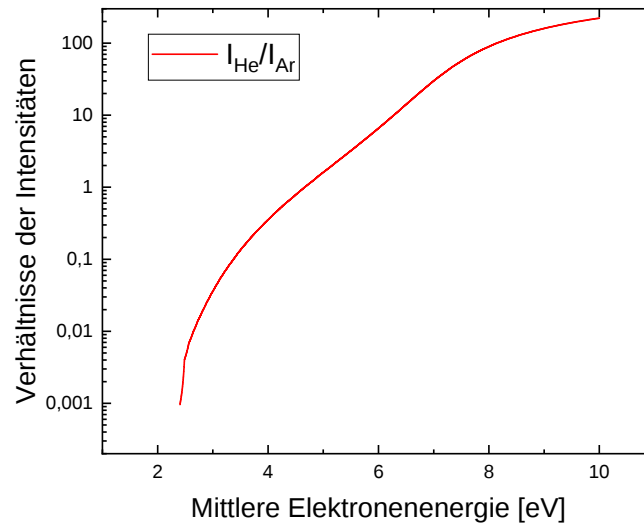


Abbildung 2.5: Intensitätsverhältnis aus der $\text{He}[728]$ - und $\text{Ar}[750]$ -Linie gegen die mittlere Elektronenenergie

3 Versuchsaufbau

In diesem Teil der Arbeit wird das experimentelle Setup erläutert. Dabei soll auf die Gas- und Stromversorgung des Metallgitter-Arrays eingegangen werden. Außerdem wird das optische Messsystem, das zur Bestimmung einer zeit- und orts aufgelösten Intensität notwendig ist, dargelegt.

3.1 Gasversorgung des MGAs

Die Gasversorgung für das Array ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Die Beimischung der drei verwendeten Gase werden über „*Mass Flow Controller*“ (MFC) der Firma Analyt geregelt. Um Verunreinigungen in den Gasleitungen zu verringern, ist eine Pumpe zum Absaugen des Systems angebracht. Außerdem ist in der Abbildung ein Thermo-Couple zu sehen, das an dem Array angebracht ist. Dieses liegt direkt am Magneten des MGAs an, um einer Entmagnetisierung des SmCo-Magnets durch das Überschreiten der Curietemperatur zu vermeiden.

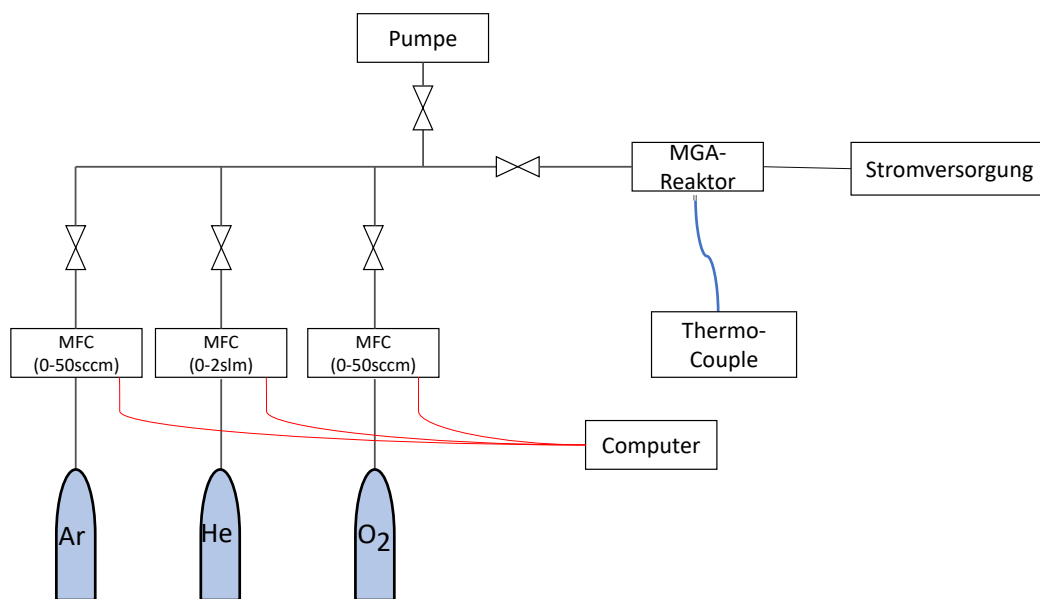


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Gasversorgung des MGA-Reaktors

3.2 Stromversorgung des MGAs

Das Metallgitter-Array ist, wie in der schematischen Abbildung 3.2, direkt mit einem Verstärker (Trek PZD700A M/S) verbunden, welcher wiederum mit dem notwendigen Funktionsgenerator (Tektronix AFG 3021B) in Kontakt steht. Die angelegte Spannung am Array wird mithilfe eines kapazitiven Spannungstastkopfes (Tektronix P6015A) und einem Digitaloszilloskop (WavePro HD) gemessen. Weiterhin wird die Stromstärke

mittels eines induktiven Strommesskopfes (Tektronix P6021) bestimmt. Zusätzlich wird die Ladung mit einem extra eingebrachten Messkondensator ($C_P = 2,2 \mu\text{F}$) ermittelt, der über den einfachen Zusammenhang:

$$Q = C_P \cdot U \quad (14)$$

die Bestimmung der Ladung über die gemessene Spannung zulässt.

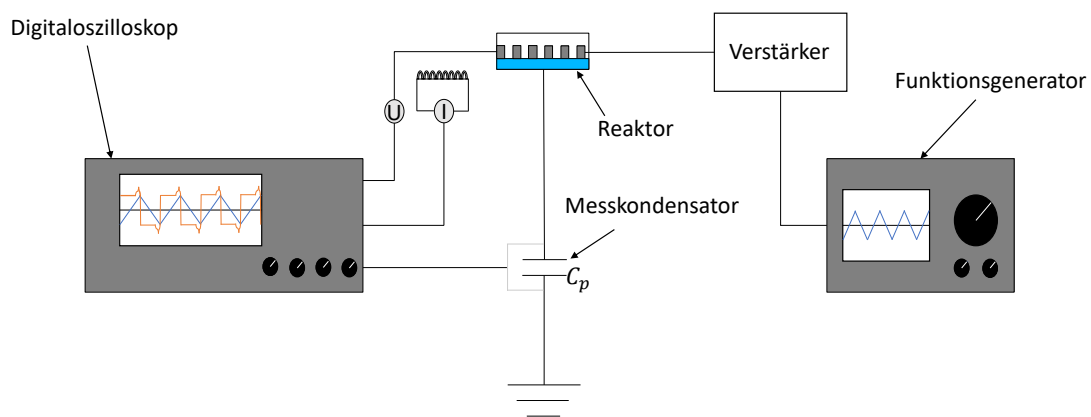


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Stromversorgung des Metallgitter-Arrays

3.3 Optisches Messsystem

Der optische Aufbau zur Durchführung der Aktinometrie ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Dieser Aufbau lässt sich in drei Unteraufbauten separieren:

1. **Spektrometer-Aufbau:** Im unteren Teil der Abbildung 3.3 befindet sich ein Spektrometer. Es handelt sich hierbei um ein USB-Spektrometer (AvaSpec-ULS2048x64TEC-EVO 2011261U1) der Firma Avantes. Dieses kann die Intensitäten in einem Wellenlängenbereich von 600 – 1100 nm mit einer Auflösung von 0,282 nm darstellen. Von dem USB-Spektrometer führt direkt eine optische Faser zum Array. Bei der verwendeten Faser handelt es sich um eine Triple-Faser (FC3-UVIR400-2-ME) mit einem Eingang und drei Ausgängen, von dem Hersteller Avantes. Diese Faser wird insbesondere auch für den PMT-Aufbau verwendet. Der USB-Spektrometer-Aufbau erlaubt es einen großen Bereich des Spektrums gleichzeitig aufzunehmen. Somit kann hier beispielsweise das Plasmarauschen

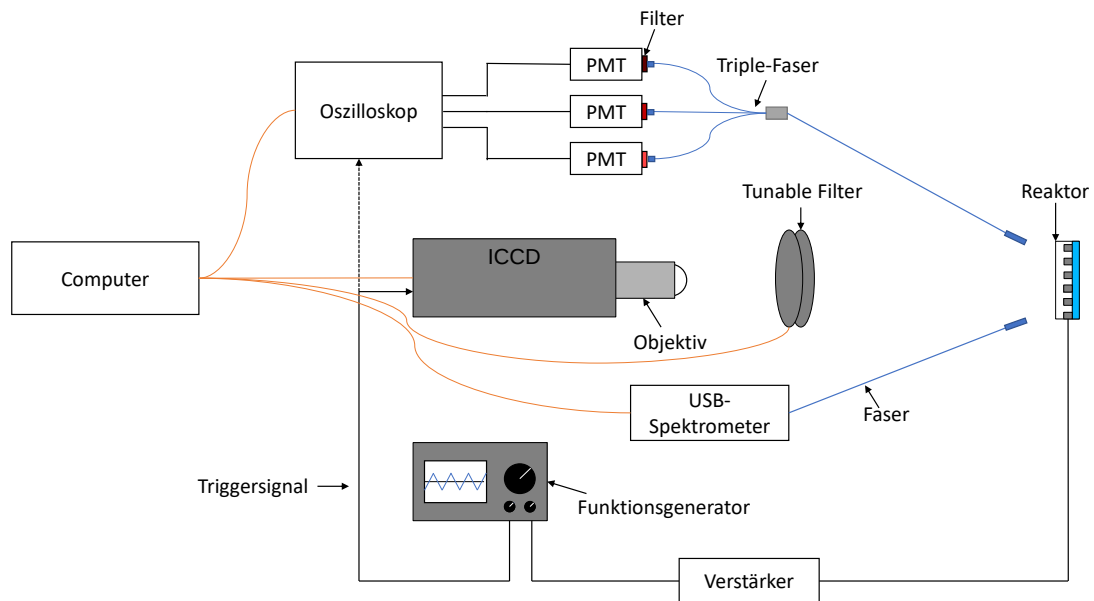


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus

zwischen den distinkten Peaks der Linien aufgenommen werden. Jedoch kann keine hohe Zeit- und Ortsauflösung erzielt werden.

2. ICCD-Aufbau: In der Mitte der Abbildung 3.3 ist die ICCD-Kamera („*intensified charge-coupled device*“, Andor iStar DH334T-18U-73) mit einem aufgebrauchten Objektiv (Sigma 18-250 mm 3.5-6.3 DC Macro OS Objektiv) zu sehen. Die Kamera kann dann durch den Funktionsgenerator ein Triggersignal, zur Öffnung ihres elektrischen Gates, erhalten. Das Gate bzw. die Gate-Breite legt die Integrationszeit der Kamera fest, in der die optische Emission aufgenommen wird und ermöglicht so prinzipiell eine Auflösung im ns-Bereich.

Direkt hinter der Kamera befindet sich ein Tunable Filter (VariSpec NIR-RM-HC-20), da die ICCD-Kamera alleine nicht spektral auflösen kann. Dieser basiert auf Flüssigkristallen, welche bei der Anlegung eines elektrischen Feldes die Orientierung ändern können und, aufgrund ihrer doppelbrechenden Eigenschaft, nur eine bestimmte Wellenlänge linear polarisieren. Dahinter befindet sich dann ein Polarisationsfilter, der nur das linear polarisierte Licht bzw. nur die bestimmte Wellenlänge passieren lässt.

Der Filter kann dann mithilfe eines Computers eingerichtet und die notwendigen Wellenlängen einprogrammiert werden. Sobald der Filter dann einen Trigger beispielsweise durch die ICCD-Kamera bekommt, kann er innerhalb von etwa 100 ms zu einer anderen Wellenlänge zwischen 550 nm und 1000 nm wechseln. Die minimale Schrittweite des Tunable Filters beträgt dabei 0,1 nm. Die Halbwertsbreite des Filters liegt bei etwa 0,8 nm. Insgesamt kann mit diesem Aufbau eine

hohe Orts- und Zeitauflösung erreicht werden. Allerdings ist, im Gegensatz zum Spektrometer-Aufbau, die gleichzeitige Messung mehrerer Linien nicht möglich. Somit müssen die für die Aktinometrie relevanten Linien mit zeitlichem Versatz aufgenommen werden. Der PMT-Aufbau behebt dieses Problem.

3. PMT-Aufbau: Der Photomultiplier-Aufbau ist in der Abbildung 3.3 ganz oben zu sehen. Dort befinden sich drei PMTs, mit jeweils verschiedenen Bandbreitenfiltern der Firma Thorlabs, für die drei benötigten Wellenlängen. Dabei weisen die Bandbreitenfilter zum Teil eine Halbwertsbreite von 10 nm auf, was mitunter zu Fehlern führt, da so beispielsweise die Argon 750 nm- und 751 nm-Linie nicht getrennt aufgelöst werden können. Die PMTs besitzen über die Triple-Faser einen direkten optischen Anschluss an das Array. Das spektrale Emissionsverhalten des Arrays kann dann über ein Oszilloskop (Tektronix DPO 3014) ausgelesen werden, welches wiederum von dem Funktionsgenerator getriggert werden kann. Die verwendeten PMTs sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen. Mit diesem Aufbau lassen sich also hoch-zeitaufgelöst die drei für die Aktinometrie notwendigen Linien gleichzeitig aufnehmen. Jedoch ist die Ortsauflösung, wie bei dem Spektrometer-Aufbau, gering.

Tabelle 3.1: Verwendete PMTs der Firma Hamamatsu mit den Wellenlängen und HWB der Bandbreitenfilter

Linie	PMT-Typ	Filter-Wellenlänge
He[728]	R4632	$(725 \pm 7,3)\text{nm}$
Ar[750]	R928	$(750 \pm 10)\text{nm}$
O[844]	R3896	$(844 \pm 1,3)\text{nm}$

4 Vorbereitung des Messsystems

4.1 Kalibrierung des USB-Spektrometers

Für die Aktinometrie ist es notwendig die absoluten Intensitäten zweier Linien zu vergleichen. Dafür muss das USB-Spektrometer (Avantes 2011261U1) mit der angeschlossenen Faser kalibriert werden, um die Empfindlichkeit des Spektrometers sowie die Transmissivität der Faser bei bestimmten Wellenlängen, zu berücksichtigen.

Dazu wird eine Kalibrierlampe (Ocean Optics DH-3PLUS-BAL-CAL) verwendet, welche sich nach Aufheizung (40 Minuten) und Verwendung eines Cosinuskorrektors nahezu wie ein idealer schwarzer Strahler verhält. Dieses Spektrum wird dann mithilfe des USB-Spektrometers und der Faser aufgenommen. Das eigentliche Spektrum der Kalibrierlampe ist vom Hersteller mitgeliefert. Durch die Bildung des Quotienten aus theoretischem Spektrum und der gemessenen Intensität bzw. der Counts des USB-Spektrometers, werden dann die einzelnen Kalibrierungsfaktoren festgelegt. Das gemessene Spektrum und das theoretische Spektrum sind in Abbildung 4.1 zu sehen. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die gemessene Intensität von ca. 600 nm bis 975 nm zunimmt und danach stark abfällt, obwohl die theoretische Intensität der Lampe weiter zunimmt. Das liegt an der einbrechenden Empfindlichkeit der Diodenreihe innerhalb des USB-Spektrometers in diesem Spektralbereich.

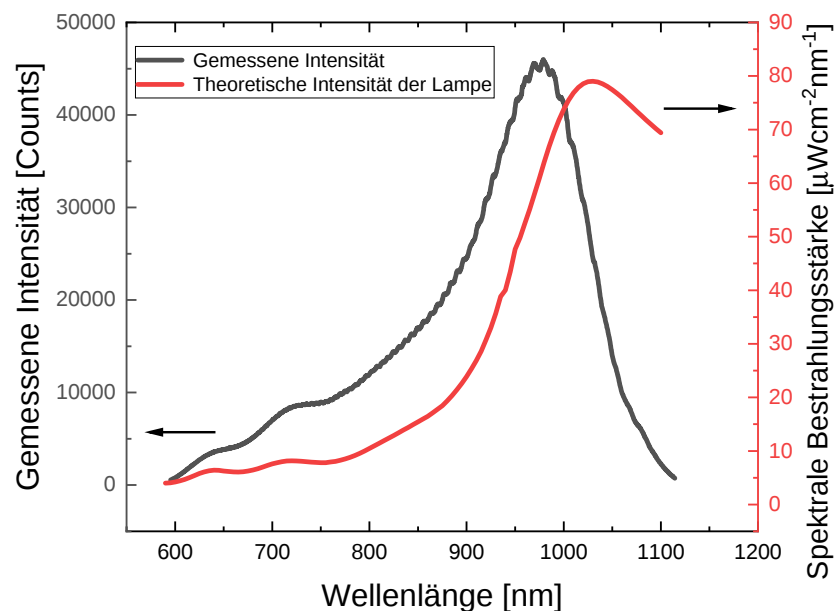


Abbildung 4.1: Auftragung der mit dem USB-Spektrometer (AvaSpec 2011261U1) gemessenen Intensität und der theoretischen Intensität der Kalibrierlampe gegen die Wellenlänge

4.2 Gasversorgung

Für die folgenden Messungen ist ein konstanter Gasfluss mit festgelegter Zusammensetzung von hoher Bedeutung, da die Dichten der einzelnen Gase direkt in die Aktinometrie eingehen. Die jeweiligen Dichten n_x lassen sich dabei aus dem eingestellten Massenfluss Φ_x , dem Gesamtmassenfluss $\Sigma_i \Phi_i$ und dem idealen Gasgesetz wie folgt berechnen:

$$n_x = \frac{\Phi_x}{\Sigma_i \Phi_i} \cdot \frac{p}{k_B T} \quad (15)$$

Dabei ist p der Atmosphärendruck (101325 Pa), k_B die Boltzmann-Konstante und T die Gastemperatur. Das System wurde vor jeder Inbetriebnahme mindesten 20 Minuten mit reinem Helium gespült, um Verunreinigungen innerhalb der Gasleitung und des Arrays zu minimieren.

Nach Festlegung der Argonbeimischung, wie im folgenden Kapitel 4.3 beschrieben,

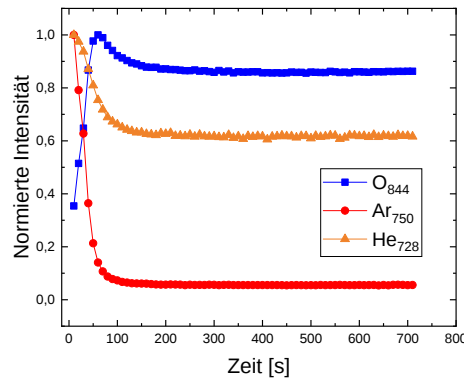


Abbildung 4.2: Zeitliche Änderung der normierten Intensitäten nach Umstellung der O₂-Beimischung von 0 sccm → 2 sccm

wurden sowohl diese als auch die Trägergasmenge (hier Helium) in Höhe von 2 slm Massenfluss über die gesamte Arbeit nicht mehr geändert. Die O₂-Beimischung wird allerdings variiert. Aus diesem Grund wurde am Reaktor eine Messreihe nach Änderung der molekularen Sauerstoffbeimischung von 0 sccm auf 2 sccm gestartet. Bei der Messreihe wurde je 10 s ein Spektrum aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 zu sehen und es lässt sich bereits entnehmen, dass nach ca. 5 Minuten in guter Näherung ein stationärer Zustand erreicht ist. Die Sauerstofflinie startet bereits bei 35% des Maximalwertes, da sich O₂ in dem System, durch undichte Stellen und Verunreinigungen, befindet. Zudem kann durch den offenen Betrieb des Systems bereits atomarer Sauerstoff durch die umgebende Luftfeuchtigkeit in dem Plasma entstehen. Außerdem wurde der Massenfluss des molekularen Sauerstoffs bereits 5 Sekunden vor dem Beginn der ersten Messung am MFC geändert. Auffällig ist der Überschwinger nach einer

Minute. Dieser lässt sich vermutlich durch den MFC erklären, der zur Einstellung des richtigen Massenflusses eine gewisse Zeit braucht, um diesen festzulegen.

4.3 Argonbeimischung

Eine Übersicht über das mit dem USB-Spektrometer aufgenommene Spektrum soll Abbildung 4.3 liefern. In dem Spektrum lassen sich die für die Aktinometrie notwendigen Linien (in blau dargestellt) gut lokalisieren. Zudem erkennt man die recht dominante O₇₇₇-Linie. Diese stellt einen limitierenden Faktor in der Integrationszeit dar, da das USB-Spektrometer bei etwa 64000 Counts sättigt. Das führt dazu, dass die relativ schwache Ar₇₅₀-Linie nicht unbedingt durch eine Verlängerung der Integrationszeit verstärkt werden kann.

Aus diesem Grund spielt die richtige Argonbeimischung als Aktinometriegas eine

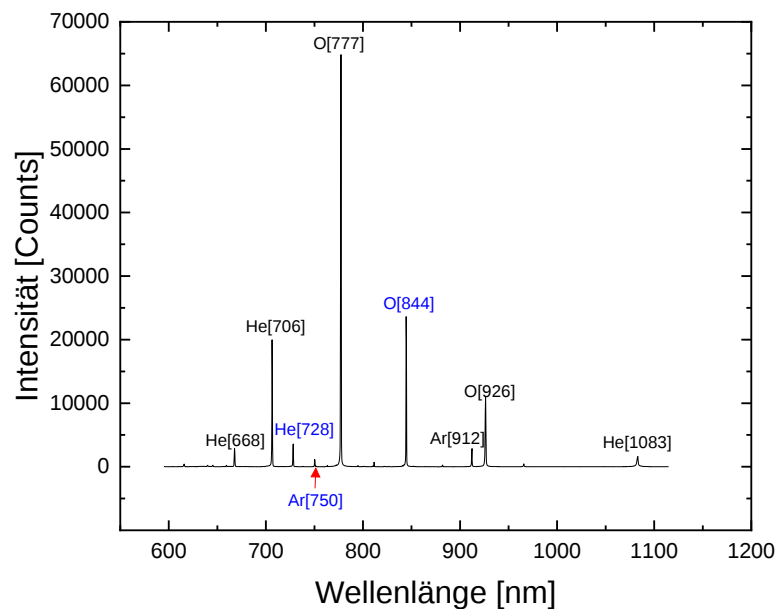


Abbildung 4.3: Übersicht über das gesamte mit dem USB-Spektrometer erfasste Spektrum (bei 2slm He, 0,4sccm Ar und 2sccm O₂)

signifikante Rolle, da diese so gewählt werden muss, dass zum einen die betrachtete Linie nicht zu schwach und zum anderen das Plasma nicht allzu stark beeinflusst wird. Um eine sinnvolle Argonbeimischung zu finden, wurde eine Messreihe am Array mit dem Spektrographen aufgenommen. Bei dieser Messung wurde die Argon-Beimischung variiert, während die Helium- und molekulare Sauerstoffzufuhr konstant blieb. Es stellte sich anhand der Spektren heraus, dass sich bereits nach 6 Minuten ein stationäres Mischungsverhältnis ausbildet. Aus diesem Grund wurde erst 10 Minuten nach jeder Änderung der Argon-Beimischung eine Messung aufgenommen.

Schaut man sich dafür die Abbildung 4.4a an, fällt auf, dass die Argon-Linie in recht guter Näherung linear mit der Argon-Beimischung ansteigt. Allerdings ist auch zu sehen, dass bei geschlossenem Argonfluss trotzdem eine kleine Intensität vorhanden ist. Dieser Beitrag kann durch die schwache He-Linie bei 749,98 nm kommen. Ein weiterer Beitrag kann durch allgemeines Rauschen des Plasmas oder des Messaufbaus an sich kommen, z.B. durch Hintergrundrauschen oder elektrisches Rauschen im Spektrographen. Außerdem kann sich, durch Verunreinigungen, bedingt durch Gasrückstände im System, bereits Argon in der Entladung befinden.

Weiterhin fällt auf, dass sowohl die O_{844} -Linie als auch die He_{728} mit zunehmendem Argonfluss schwächer werden. Weiterhin scheint mit zunehmendem Argonfluss, der Einfluss auf die O_{844} -Linie größer zu werden als auf die He_{728} -Linie. Dies wird anhand der zwei Schnittpunkte der beiden normierten Verläufe bei 0 sccm und dem zweiten Schnittpunkt zwischen 0,5 sccm und 0,6 sccm deutlich. Jedoch kann dieses Verhalten auch durch das bereits erwähnte allgemeine Rauschen des Messsystems entstanden sein.

Wird Abbildung 4.4b hinzugezogen, so lässt sich auch dort ein Einfluss erkennen.

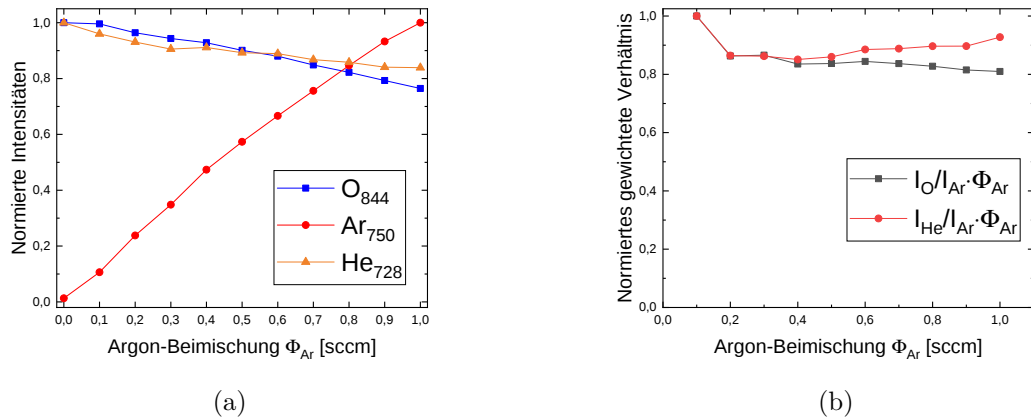


Abbildung 4.4: Intensitäten (a) und Intensitätsverhältnisse gewichtet mit Argonfluss (b) gegen den Argonfluss

Die gewichteten Linien schwanken auch dort um 15% bis 20%. Die hier bestimmten gewichteten Verhältnisse sind nach Gleichung (11) und (13) direkt mit der atomaren Sauerstoffdichte bzw. der mittleren Elektronenenergie verbunden. Somit ist der Einfluss des Aktinometriegases relativ hoch und beeinflusst das Plasma nicht unerheblich. Aus diesem Grund wurde sich für eine Argon-Beimischung von 0,4 sccm entschieden, da dies die kleinstmögliche Beimischung war bei der noch ein distinkter Peak bei 750 nm zu erkennen ist. Während der gesamten Messreihe wurde eine möglichst kleine Spannungsamplitude von etwa 455 V bei 15 kHz-Dreiecksspannung gewählt, bei der das Plasma noch gerade sichtlich zündete. Somit kann bei der Messung unter Spannungsvariation

gewährleistet werden, dass bei der kleinsten angelegten Spannungsamplitude noch ein verwendbarer Peak auftritt.

4.4 Jet-Messung

Zur Rechtfertigung der energieaufgelösten Aktinometrie wurden Spektren von dem COST Reference Microplasma Jet aufgenommen, da dort bereits TALIF-Messungen, zur Bestimmung der absoluten atomaren Sauerstoffdichte, vollzogen wurden und diese somit einen Vergleich liefern. Bei dem COST-Jet handelt es sich um eine, mit Radiofrequenz (13,5 MHz) unter Atmosphärendruck betriebene, Plasmaquelle [25]. Die Spektren wurden dabei unter Variation der angelegten Spannung mit dem USB-Spektrometer aufgenommen. Es wurden 30 Minuten nach Inbetriebnahme des COST-Jets bis zum Start der Messung gewartet, da der COST-Jet diese Zeit benötigt, um auf die stationäre Betriebstemperatur zu gelangen [25]. Es wurde zudem die gleiche Gasversorgung wie bei dem Array verwendet, somit konnte eine stationäre Gasbeimischung nach 30 Minuten gewährleistet werden.

Betrachtet man die mit klassischer Aktinometrie (siehe Gl.(8)) ausgewerteten Daten im Vergleich mit der ERA-Auswertung in Abbildung 4.5, fällt auf, dass die Ergebnisse aus der klassischen Aktinometrie ca. 5-6 mal so groß wie die aus ERA gewonnenen Daten ausfallen. Wie bereits in Kapitel 2.4 diskutiert, gibt es Abweichungen aufgrund der Nichtbeachtung des dissoziativen Anregungskanals bei der klassischen Aktinometrie. Außerdem wird durch das Gleichsetzen der Schwellenenergien der Elektronenstoßanregung die Sauerstoffdichte künstlich erhöht, da das Verhältnis der Ratenkoeffizienten aus Gleichung (5) mit dieser Näherung zugunsten der atomaren Sauerstoffdichte ausfällt. Das ist vor allem dann der Fall, wenn es sich um eine monoton fallende EEDF wie in Abbildung 2.4 handelt.

Die TALIF-Daten aus der Abbildung 4.5 stimmen recht gut mit den ERA-Messungen überein. Diese Daten wurden auch an einem COST-Jet erhoben. Dabei ist ein Fehler, aufgrund der Unsicherheiten in den verwendeten Konstanten, von etwa 50% anzunehmen [26]. Die mit ERA bestimmten atomaren Sauerstoffdichten stimmen in der Größenordnung mit denen von TALIF überein. Abweichungen entstehen hier durch Annahmen von ERA, wie die Vernachlässigung von Metastabilen oder mögliche Bevölkerungen durch höhere Zustände in den $O(3p^3P)$ -Zustand. Diese Annahmen können dafür sorgen, dass die atomaren Sauerstoffdichten höher als bei den TALIF-Daten ausfallen.

Die mittlere Energie weicht allerdings von den Simulationswerten aus [27] ab. Die simulierte Elektronenenergie liegt bei 2,5 eV, während die hier bestimmten Energien zwischen 3,2 eV und 3,7 eV liegen und damit zu hoch ausfallen. Das überrascht nur wenig, wenn man die mittlere Elektronenenergie mit vergleichbaren ERA-Messungen

an einem ähnlichen Radiofrequenz-Plasmajet vergleicht. Dort wurden Ergebnisse von 3 eV bis 5,5 eV in der Leistungsvariation-Messung erzielt [10, 26]. Die hier bestimmten Energien müssen allerdings kritisch betrachtet werden, da die gesamte Bestimmung der EEDF auf vereinfachenden Annahmen, wie der Zwei-Term-Näherung, basieren. Zudem wurden beispielsweise Effekte wie das Quenchen des angeregten Helium Zustands vernachlässigt, was einen direkten Einfluss auf die mittlere Elektronenenergie haben kann.

Diese Messung soll nur ERA rechtfertigen und dient nicht der Festlegung einer absoluten Dichte, weshalb auf eine ausführliche Fehlerbetrachtung verzichtet wurde. Der Fehler sollte deswegen hier pessimistisch auf mindestens 25%, bezogen auf den Messaufbau, geschätzt werden. Dieser Fehler beinhaltet nicht den Anteil, welcher durch die grundsätzlichen Annahmen der Aktinometrie entsteht. Insgesamt lässt sich allerdings festhalten, dass die hier durchgeführte energieaufgelöste Aktinometrie gut mit den Ergebnissen von TALIF übereinstimmen und eine gute Erweiterung der klassischen Aktinometrie darstellt.

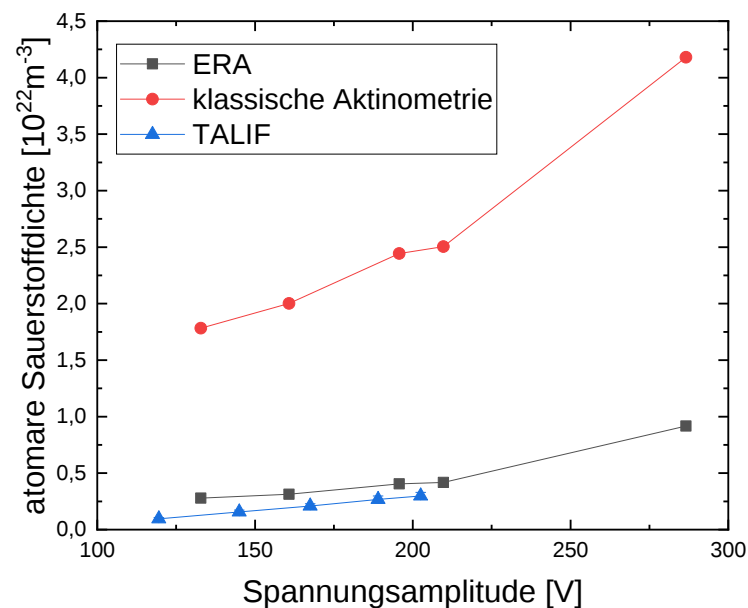


Abbildung 4.5: Atomare Sauerstoffdichte aus klassischer Aktinometrie und energieaufgelöster Aktinometrie beim COST-Jet mit TALIF-Messungen aus [26] (bei 1 slm He, 0,5 sccm Ar und 5 sccm O₂)

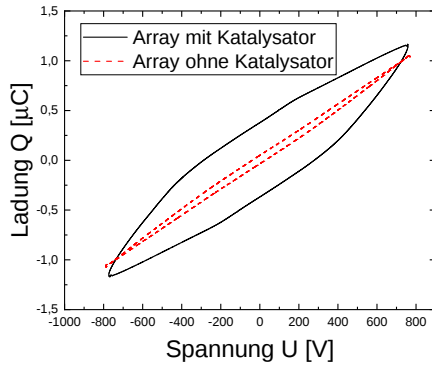
4.5 Leistungsmessung

Die eingekoppelte Leistung ist für die Bildung von atomarem Sauerstoff ein wichtiger Parameter und sollte deswegen im Folgenden für das Array näher betrachtet werden. Die mit der Lissajous-Methode bestimmten Leistungen sind in Abbildung 4.6b für die beiden verwendeten Arrays (siehe Kap. 2.3.2) zu sehen. In der Abbildung ist deutlich erkennbar, dass die eingekoppelte Leistung bei dem Array mit aufgebracht Katalysator um eine Größenordnung größer ist als beim Array ohne Katalysator. Das spiegelt sich auch in den jeweiligen Lissajous-Figuren wider. Diese sind in Abbildung 4.6a beispielhaft für eine ähnlich angelegte Spannung aufgetragen. Dort lässt sich bereits ein eindeutiger Unterschied in der umschlossenen Fläche der Figuren erkennen. Der Leistungsunterschied fällt auch in dem Aufheizverhalten des Magneten des Arrays auf. So konnte bei hohen angelegten Spannungen das Array mit Katalysator nur für einige Sekunden betrieben werden, ohne dass die stark ansteigende Temperatur zu Schäden an dem Magneten führte. Im Gegensatz dazu ließ sich das Array ohne Katalysator bei gleichen Spannungen für mehrere Minuten betreiben bis es eine kritische Temperatur erreichte.

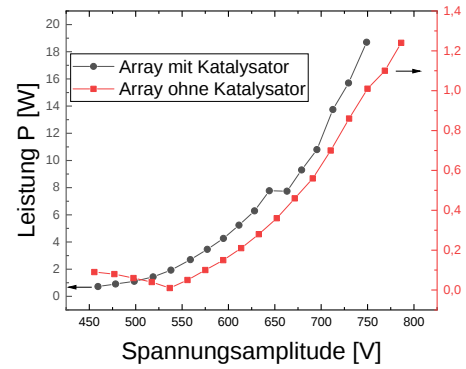
Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass vermutlich durch den Katalysator ein erheblicher Anteil an Leistung dissipieren kann. Durch das Sprühbeschichten mit dem Katalysator ergibt sich eine amorphe Oberfläche, die die Entstehung weiterer Entladungen, wie beispielsweise Spitzenentladungen, erlaubt. Ein weiterer Grund für den Unterschied in der Leistung liefert die Anzahl an zündenden Sub-Arrays. So konnten bei dem Array mit Katalysator alle 4 Sub-Arrays zünden, während bei dem Array ohne Katalysator die Substruktur mit dem kleinsten Kavitätendurchmesser bei keiner der angelegten Spannungen leuchtete. Zudem stellte sich nach der Messung heraus, dass die Magnetisierung des Arrays mit Katalysator deutlich schwächer geworden war. Dies kann dazu geführt haben, dass sich der Verbund aus Gitter, Dielektrikum und Magnet gelöst hat. Dadurch können ungewollte parasitäre Entladungen entstanden sein. Diese zusätzlichen Entladungen können die eingekoppelte Leistung weiter erhöht haben.

Als weiteren Punkt lassen sich die in Kapitel 2.2.2 beschriebenen aktiven und passiven Phasen bei den Lissajous-Figuren nicht einfach trennen, da sich $Q(V)$ in der aktiven Phase wie ein Polynom zweiter Ordnung verhält und nicht linear. Dieses Verhalten ist bereits bekannt und von Pipa *et al.* [17] ausführlich diskutiert worden. Die abweichende Form wird dort durch eine Erweiterung des Ersatzschaltbildes unter der Berücksichtigung der Entladungsausdehnung begründet.

Wie aus den Abbildungen zusätzlich zu entnehmen, scheint das Verfahren bei dem Array ohne Katalysator zu kleineren Leistungen hin an seine Grenzen zu stoßen, da anfangs mit zunehmender Spannung die Leistung eher abnimmt. Das kann damit



(a)



(b)

Abbildung 4.6: Auftragung der mit Lissajous-Figuren (a) bestimmten Leistung gegen die angelegte Spannungsamplitude (b) für das Array mit und ohne aufgebrauchten Katalysator (bei 15 kHz-Dreiecksspannung, 2 slm He, 0,4 sccm Ar und 2 sccm O_2)

zusammenhängen, dass sich $Q(V)$ dort nicht wie in der vereinfachten Theorie verhält. Das ließ sich anhand der Lissajous-Figuren bei sehr kleinen Leistungen erkennen, da sich dort innerhalb der Figur Schleifen ausbildeten, die wiederum eigene Flächen bilden und somit das Verfahren zur Bestimmung der Gesamtfläche stören können. Jedoch soll dieser Aspekt hier nicht näher betrachtet werden.

Insgesamt scheint der Verlauf der Leistung in erster Näherung quadratisch mit der angelegten Spannung einzugehen. Das passt mit der vereinfachten Vorstellung zusammen, dass sich in der aktiven Phase das Plasma wie ein einfacher elektrischer Widerstand verhält und in der passiven Phase nur ein Verschiebungsstrom existiert, welcher nicht zur Leistung beiträgt. In der Realität verhält sich die mit dem Widerstand verbundene Leitfähigkeit jedoch zeitabhängig und ist bei jeder Zündung anders.

5 Ergebnisse

Nachdem das Messsystem und die vorbereitenden Messungen dargelegt wurden, werden in diesem Abschnitt die eigentlichen Messungen der atomaren Sauerstoffdichte am Array dargestellt und diskutiert. Die Ergebnisse werden dabei in die drei, aus Kapitel 3.3 beschriebenen, optischen Messaufbauten separiert. Außerdem sei hier erneut erwähnt, dass die Heliumbeimischung (2 slm) als Trägergas und die Argonbeimischung (0,4 sccm) als Aktinometriegas für alle Messungen festgehalten wurden.

5.1 Messung mit Spektrometer

Hier werden die Ergebnisse der Messungen mit dem USB-Spektrometer präsentiert und diskutiert. Die Vorteile dieser Messung liegen darin, dass die Intensitäten der drei ERA-Linien, sowie die Intensität des kontinuierlichen Untergrunds des Plasmas synchron bestimmt werden kann. Mit diesen Messungen lässt sich also das grundsätzliche Verhalten des Reaktors gut studieren.

5.1.1 Variation der Spannung

Die Spannung bzw. die in den Reaktor eingekoppelte Leistung, sollte einen Einfluss auf die Bildung von atomarem Sauerstoff haben und hier näher untersucht werden. Als Arbeitshypothese lässt sich annehmen, dass die atomare Sauerstoffdichte linear von der eingekoppelten mittleren Leistung abhängt, wie bei den Messungen von Arthur Greb *et al.* an einem RF-Plasma-Jet gezeigt [10].

Für diese Messung wurde, bei einer angelegten Dreiecksspannung mit einer Frequenz von 15 kHz und einer festen Sauerstoffbeimischung (2 sccm), die angelegte Spannung amplitudenvariiert. Die Faser wurde auf ein Sub-Array ausgerichtet. Vor der Aufnahme eines Spektrums wurde bei den niedrigeren Spannungen mindestens 5 Minuten gewartet, sodass sich einem stationären Zustand genähert werden konnte. Dies erwies sich in vorangegangenen Messungen, anhand der betrachteten Spektren und der gemessenen Temperatur an dem Magneten, als ausreichend. Ab einer bestimmten Spannung war das, aufgrund der Aufheizung des Magneten, nicht mehr möglich. Die Messung wurde außerdem zur Bestimmung des statistischen Fehlers genutzt. Es wurden dabei für jede angelegte Spannung mehrere Spektren aufgenommen. Aus diesen wurden dann die atomaren Sauerstoffdichten bestimmt und daraus die Standardabweichung errechnet. Diese ergab im Mittel eine Abweichung von 1%.

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 5.1 für die beiden verwendeten Arrays aus Kapitel 2.3.2 aufgetragen. Dort fällt zunächst insbesondere auf, dass der Dissoziationsgrad r_O größtenteils über 100% liegt. Dabei ist dieser, wie folgt, definiert worden:

$$r_{\text{O}} = \frac{n_{\text{O}}}{2n_{\text{O}_2}} \quad (16)$$

Hier beschreibt n_{O_2} die eingestellte Anzahl an O_2 -Molekülen, welche durch den Gasfluss dem Array zugeleitet werden. Nach dieser Definition müsste übermäßig dissoziiert werden, was physikalisch nur durch eine erhöhte molekulare Sauerstoffkonzentration innerhalb der Kavitäten zu erklären wäre. Diese Erklärung ist jedoch unwahrscheinlich und in dem Fehlerbereich nicht verifizierbar. Deswegen sollen im Folgenden die möglichen Fehlerquellen offengelegt werden.

Das Überschreiten von 100% kann hier durch die schon erwähnten Verunreinigungen

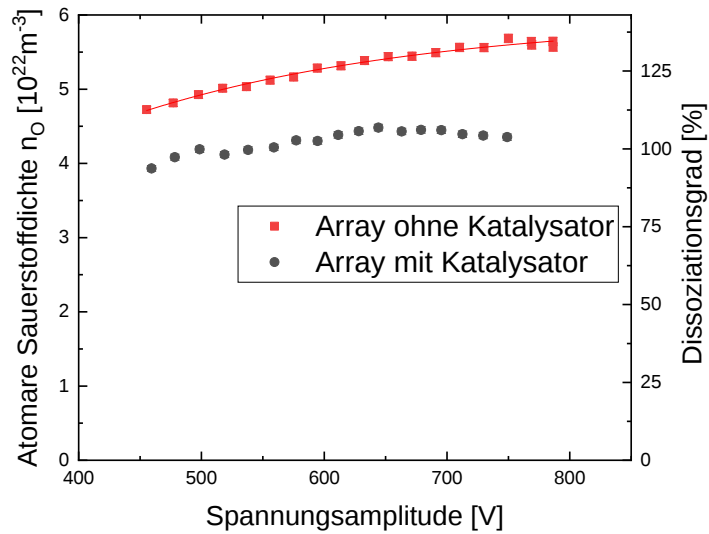


Abbildung 5.1: Atomare Sauerstoffdichte gegen angelegte Spannungsamplitude der 15 kHz-Dreiecksspannung (bei 2 sccm O_2)

bzw. durch undichte Stellen entstehen, die dem offenen Messaufbau geschuldet sind und damit das Beimischungsverhältniss stören. Weiterhin können Fehler durch die Einstellgenauigkeit des Massenflusses entstanden sein. Sowohl die Argonbeimischung als auch die molekulare Sauerstoffbeimischung, gehen direkt in die Berechnung der atomaren Sauerstoffdichte n_{O} als auch in den Dissoziationsgrad r_{O} mit ein. Weitere systematische Fehler entstehen durch die bereits erwähnten grundsätzlichen Annahmen der Aktinometrie. Besonders kann hier der Fehler durch das Vernachlässigen der Bevölkerung von angeregten Zuständen aus höheren Zuständen einwirken. Die mittlere Elektronenenergie liegt im Bereich von 5,4 eV bis 5,6 eV und fällt somit fast doppelt so hoch wie bei dem COST-Jet (Kap. 4.4) aus. Das lässt die Anregung von höheren Zuständen und damit möglichen Abregungen aus höheren Zuständen, in die observierten Zustände wahrscheinlicher werden. Jedoch wurde diese Form der Anregung in den Annahmen der Aktinometrie vernachlässigt.

Ein Argument für einen zumindest sehr hohen Dissoziationsgrad liefert der Verlauf der Dichte mit der angelegten Spannungsamplitude. Es lässt sich besonders gut an den Werten von dem Array ohne Katalysator ein asymptotischer Fit ($a - bc^x$) anbringen. Das deckt sich mit der Vorstellung, dass bei anwachsender Spannung bzw. Leistung der Verlauf sättigt, da nur noch wenig molekularer Sauerstoff zur Dissoziation zur Verfügung steht. Dies lässt sich allerdings nur bedingt bestätigen, da der Messvorgang bei größeren Spannungen durch Aufheizung des Magneten geändert werden musste und so kein stationärer Zustand bestand. Das wird besonders durch den Verlauf des Arrays mit Katalysator ersichtlich, da dort die letzten sechs Messungen frühzeitig durchgeführt werden mussten und das auch deutlich am tendenziell abfallenden Verlauf zu sehen ist.

Die Erwartung bei der Messung war: eine direkte Abhängigkeit von der eingekoppelten Leistung, wie bei einem RF-Plasma-Jet [10], zu sehen. Diese ist nach der bestimmten Leistungskurve in Abhängigkeit von der Spannung aus Abbildung 4.6 aber nicht zu bestätigen. Hier lässt sich eher von einer Abhängigkeit der angelegten Spannung sprechen. Eine Erklärung dafür wäre, dass die Spannung eher ein Maß für die gerichtete Beschleunigung der Elektronen ist und somit direkt für den hochenergetischen Anteil der EEDF verantwortlich ist. Dieser Anteil ist wiederum für die energieaufwändige Dissoziation verantwortlich. Die eingekoppelte Leistung ist hier eher ein Maß für die allgemeine Heizung des Plasmas, also dem ungerichteten Anteil der EEDF.

Weiterhin ist zwischen den beiden Arrays ein Sprung in den atomaren Sauerstoffdichten zu sehen. Dieser kann zunächst durch den aufgespritzten Katalysator verursacht sein, welcher die Entladung zusätzlich beeinflusst. Die Kavitäten verlieren durch den aufgetragenen Katalysator an Tiefe. Das erschwert das Zünden und verkleinert die Beschleunigungstrecke der Elektronen durch das E-Feld sowie die Ausdehnung des Plasmas. Zudem unterscheiden sich die betrachteten Sub-Arrays um einen weiteren Parameter, da der Kavitätenabstand verschieden ist. Bei dem Array mit Katalysator wurde ein Kavitätenabstand von $200\text{ }\mu\text{m}$ gewählt und bei dem Array ohne Katalysator ein Abstand von $150\text{ }\mu\text{m}$. Aus diesem Grund lässt sich hier keine sichere Aussage über den Einfluss des Katalysators oder des Kavitätenabstandes treffen.

5.1.2 Variation der Sauerstoffbeimischung

In dieser Messung wurde überprüft, wie sich die Produktion von atomarem Sauerstoff unter der Variation der molekularen Sauerstoffbeimischung in dem Reaktor verhält. Dabei wird erwartet, dass mit zunehmender O_2 -Beimischung der Dissoziationsgrad kleiner wird. Der Grund dafür ist, dass die zusätzlich eingebrachten O_2 -Moleküle die Energie der Elektronen stark dämpfen, da das O_2 -Molekül durch die Anregung von den eigenen Rotations- und Vibrationszuständen einen großen Anteil der Energie absorbieren kann.

Bei der Variation der Sauerstoffbeimischung wurde die O_2 -Beimischung variiert, dabei wurde vor jeder Messung, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, mindestens 5 Minuten auf einen stationären Zustand gewartet. Es wurden die gleichen Substrukturen wie in Kapitel 5.1.1 betrachtet. An die Arrays wurden jedoch unterschiedliche Spannungen angelegt. So wurde das Array mit Katalysator bei 560V und das Array ohne Katalysator bei 690 V betrieben. Die Spannungen wurden dabei so hoch wie möglich gewählt, ohne dass der Magnet des jeweiligen Arrays überhitzte, da die Entladungen sonst bei höheren O_2 -Beimischungen bereits frühzeitig erloschen wäre.

Die atomaren Sauerstoffdichten sind in Abbildung 5.2a gegen die O_2 -Beimischungen aufgetragen. Zunächst fällt wieder der Unterschied zwischen den beiden Arrays in der atomaren Sauerstoffdichte auf. Dies liegt, neben der zusätzlichen Behinderung der Entladung durch den Katalysator, auch an den unterschiedlich angelegten Spannungen. Wie in Kapitel 5.1.1, lässt sich auch in dieser Abbildung, in recht guter Übereinstimmung, ein asymptotischer Fit einbringen. Dieser Fit gilt allerdings nur in dem gezeigten Bereich, da das Plasma spätestens bei 10 sccm O_2 -Beimischung bei beiden Arrays nicht mehr zündet und somit dort keine Dissoziation mehr provoziert wird. In dem Bereich zwischen 6 bis 10 sccm O_2 -Beimischung lässt sich keine Aussage über die Eignung des Fits treffen, da in diesem Bereich das Argonsignal bereits im Rauschen des aufgezeichneten Spektrometersignals unterging.

Die Sättigung der atomaren Sauerstoffdichte lässt sich dadurch erklären, dass ein Großteil der Elektronenenergie mit zunehmender molekularer Sauerstoffbeimischung in die Anregung von Rotations- und Vibrationszustände des O_2 übergeht. Das führt zur Destabilisierung und Verringerung der Elektronenenergie des Plasmas. Somit wird mit zunehmendem O_2 -Anteil der Dissoziationsgrad geringer. Der Verlauf der zugehörigen mittleren Elektronenenergie in Abbildung 5.2b bestätigt das jedoch nur bedingt. Die Elektronenenergie fällt nur um ca. 3% vom maximalen Wert mit zunehmender Sauerstoffdichte ab. Hier wäre ein deutlich stärkerer Abfall zu erwarten gewesen. Jedoch wurde auch nur ein kleiner Anteil der Rotations- und Vibrationsanregungsquerschnitte Bolsig+ zur Verfügung gestellt. Somit wurde diese Form der Anregung nicht vollständig in der Bildung der EEDF berücksichtigt und führt zu weiteren systematischen Fehlern. Die Sättigung kann allerdings auch so begründet werden, dass die wenigen schnellen Elektronen, die den hochenergetischen Dissoziationsprozess einleiten können, aufgrund ihrer begrenzten Anzahl, nicht mehr Moleküle dissoziieren können. Somit kann der Effekt auf die mittlere Energie geringer ausfallen, da diese Elektronen einen deutlich geringeren Anteil an der gesamten EEDF aufweisen.

Zudem liegt auch hier der Dissoziationsgrad bis einschließlich 3 sccm O_2 -Beimischung über 100%. Die atomare Sauerstoffdichte bei 0 sccm Beimischung beträgt $0,05 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ beim Array mit Katalysator und $0,11 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ beim Array ohne Katalysator. Das entspricht etwa 1% bis 2% des Wertes bei 2 sccm Beimischung. Somit machen sich

Verunreinigungen in der atomaren Sauerstoffdichte zwar bemerkbar, sind aber nicht maßgeblich für die zu hoch ausfallenden Dissoziationsgrade. Somit lässt sich ein Fehler durch ERA von mindestens 30% angeben, wenn man davon ausgeht, dass sich bei der Spannungsvariation aus Abbildung 5.1 eine Sättigung einstellt und beinahe 100% dissoziiert werden. Betrachtet man jedoch die atomare Sauerstoffdichte bei einer Beimischung von 1 sccm, liegt dort ein Dissoziationsgrad von 150%, weshalb mit der gleichen Argumentation die Unsicherheit auf mindestens 50% angehoben werden sollte.

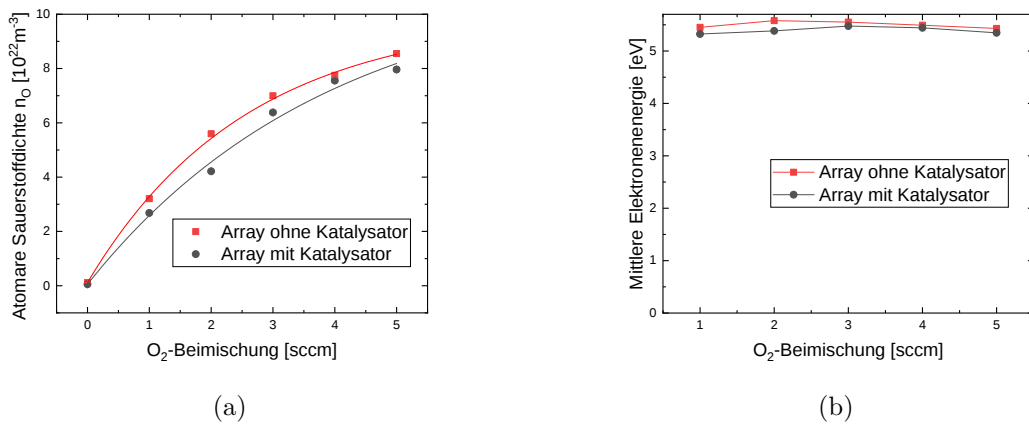


Abbildung 5.2: Atomare Sauerstoffdichte (a) und mittlere Elektronenenergie (b) gegen die molekulare Sauerstoffbeimischung bei 15 kHz-Dreiecksspannung mit fester Spannungsamplitude

5.2 ICCD Messung

Die Messungen mit der ICCD-Kamera dienen einer orts aufgelösten Messung. Die Messung soll Aufschluss darüber geben, ob es Unterschiede in der atomaren Sauerstoffdichte oder der mittleren Energie über das Array hinweg gibt. Insbesondere wie der Einfluss der Kavitätenstruktur ist.

Es wurde dabei keine absolute Kalibrierung durchgeführt. Die Messungen geben aus diesem Grund nur Trends und keine absoluten atomaren Dichten bzw. mittlere Elektronenenergien an. Diese Trends sollen aus den Verhältnissen der aufgenommenen Emissivitäten der einzelnen Linien bestimmt werden. Die drei notwendigen Bilder der betrachteten Linien wurden mit drei unterschiedlichen Einstellungen des Tunable-Filters aufgenommen und daraus dann die Verhältnisse bestimmt. Die Expositionszeit bei jeder aufgenommenen Linie betrug 10 Sekunden. Außerdem wurden die Bilder der einzelnen Linien in einem Abstand von 20 Sekunden hintereinander erfasst. Der Nachteil dieser Messung liegt also darin, dass die Aufnahmen nicht zum gleichen Zeitpunkt entstanden sind.

Die Aufnahmen aus Abbildung 5.3 sind bei 15 kHz-Dreiecksspannung mit 729 V Am-

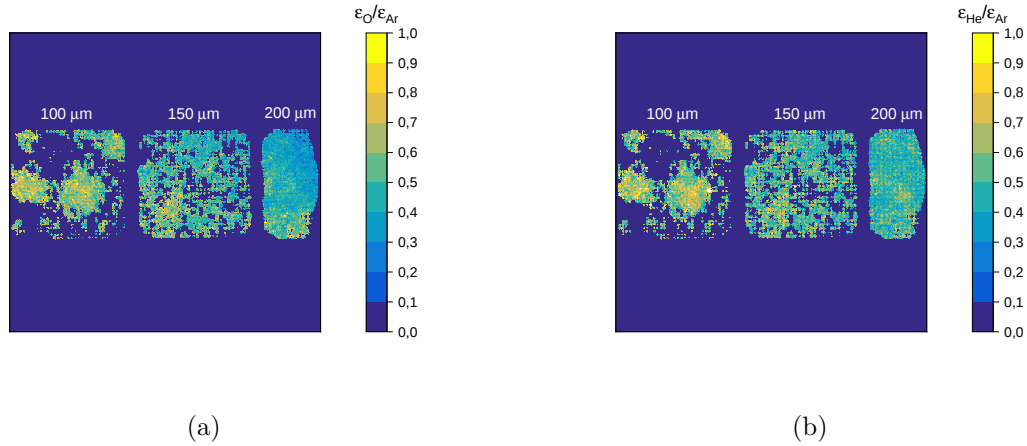


Abbildung 5.3: Auftragung der Emissionsverhältnisse aus der Sauerstofflinie (a) bzw. aus der Heliumlinie (b) und der Argonlinie normiert auf das jeweilige Maximum mit Beschriftung der Durchmesser der Kavitäten in den Sub-Arrays (2 sccm O₂ bei 15 kHz-Dreiecksspannung mit 729 V Amplitude)

plitude und 2 sccm O₂-Beimischung entstanden. Abbildung 5.3a gibt den Trend der atomaren Sauerstoffdichte und Abbildung 5.3b den Trend der mittleren Energie der Elektronen wieder. Diese Trends geben keine direkte Auskunft über absolute Größen und wie stark diese sich wirklich unterscheiden. Auf den Bildern ist das Array ohne Katalysator mit den drei zündenden Sub-Arrays zu sehen. Das Sub-Array mit dem größten Kavitätdurchmesser (200 µm) ist dabei nur zur Hälfte abgebildet, da der Tunable-Filter es teilweise überdeckt. Die Messungen zeigen, dass der Kavitätdurchmesser einen Einfluss auf die mittlere Elektronenenergie sowie die Bildung des atomaren Sauerstoffs hat. Mit kleiner werdenden Kavitätdurchmessern scheinen beide Verhältnisse im Mittel über alle gezündeten Kavitäten größer zu werden. Das kann damit zusammenhängen, dass zum einen in den kleineren Kavitäten anteilig mehr Plasmarandschichten entstehen, in denen sich höhere Energien und damit höhere Dissoziationsraten bilden, während in den größeren Kavitäten der Plasmabulk mit geringerer mittlerer Energie anteilig höher vertreten ist. Um das zu verifizieren wäre eine höhere Ortsauflösung notwendig. Ein weiterer Aspekt der direkt damit zusammenhängt ist, dass bei gleichbleibender Spannung durch einen geringeren Durchmesser in den Kavitäten höhere E-Felder erzeugt werden können, die die Elektronen stärker beschleunigen und damit beide Parameter erhöhen.

Weiterhin lässt sich beobachten, dass über ein Sub-Array hinweg die Emissionsverhältnisse leicht schwanken können. Das ist insbesondere bei den Sub-Arrays mit 200 µm und 150 µm zu erkennen. Das kann durch Verunreinigungen wie Staubpartikel oder anderen Inhomogenitäten, in beispielsweise dem Gitter oder dem Dielektrikum, bedingt sein. Diese Inhomogenitäten können die Entladungen lokal stark beeinflussen.

Zur Verifizierung der angebrachten Thesen und Einschätzung der tatsächlichen Grö-

ßenunterschiede müsste jedoch eine Kalibrierung und Auswertung, wie in dem vorangegangenen Kapitel 5.1, mit der ERA-Auswertung erfolgen. Das soll jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr behandelt werden.

5.3 PMT Messung

Die Messungen mit dem USB-Spektrometer ergaben eine fast vollständige Dissoziation der beigemischten O₂-Moleküle. Auf Grundlage dieser Beobachtung lässt sich annehmen, dass sich die hohen atomaren Sauerstoffdichten über die einzelnen Entladungszyklen hinweg ansammeln. Um das zu überprüfen wurden Messungen mit drei Photomultipliern, zur Bestimmung der für ERA relevanten Linienintensitäten, durchgeführt. Das dient vor allem einer hohen zeitaufgelösten Bestimmung der atomaren Sauerstoffdichte bzw. der mittleren Elektronenenergie in den ersten Entladungszyklen nach der Inbetriebnahme des Arrays.

Die Photomultiplier wurden über das Array direkt kalibriert. Dafür wurde eine 15 kHz-Dreiecksspannung bei 786 V an dem Array ohne Katalysator angelegt. Aufgrund der recht guten Reproduzierbarkeit der Arraymessungen, konnte so, mithilfe der absoluten Intensitäten des kalibrierten USB-Spektrometers, die PMTs kalibriert werden. Allerdings entsteht ein systematischer Fehler, alleine durch den recht breiten Bandbreitenfilter für die 750 nm-Linie, der die 751 nm-Argonlinie nicht auflösen kann.

Für die Intensitätsmessung der ersten Zyklen wurde ein sogenannter Burstmodus am Funktionsgenerator verwendet. Dieser liefert die gewünschte Anzahl der Zyklen einer bestimmten Spannungsform am Anfang eines festgelegten Intervalls. Die restliche Zeit des Intervalls fällt die Spannung auf null ab, sodass sich der Ursprungszustand bilden kann. Bei der folgenden Messung wurde über 512 dieser Intervalle gemittelt, da das sich ergebende Signal ohne Mittelung statistisch stark verrauscht war. Für diese Messung wurde eine 15 kHz-Dreiecksspannung an das Array ohne Katalysator angelegt. Das entspricht einer Zyklendauer von etwa 67 μ s. Das Sub-Array mit 200 μ m Kavitätendurchmesser wurde dabei observiert.

Die Abbildungen 5.4 und 5.5 stellen je 10 dieser Zyklen bei einer Intervalllänge von 80ms dar. In Abbildung 5.4 sind unter gleichen Bedingungen insbesondere die auf das jeweilige Maximum normierte PMT-Signale für alle drei beobachteten Wellenlängen für die ersten beiden Zyklen aufgetragen. Die PMT-Signale motivieren bereits die Aufteilung eines Zyklus in IPP (*increasing potential phase*) und DPP (*decreasing potential phase*). Die Entladung startet in etwa 3 μ s vor dem Nulldurchgang bei der aufsteigenden Spannungsflanke (IPP) und in etwa 2 μ s vor dem Nulldurchgang bei der abfallenden Spannungsflanke (DPP). Beide Entladungen erlöschen im Bereich des jeweiligen absoluten Peaks der Spannung. Das entspricht ungefähr den in [19] gemessenen PMT- und Entladungsstrommessungen. Allerdings wurde dort noch keine

Entladung vor dem Nulldurchgang festgestellt. Diese kommt zustande, da die hier angelegte Spannung etwa doppelt so groß ist wie in [19]. Durch die relativ hohe Spannung kommt es zu einer stärkeren Entladung und das Dielektrium kann sich stärker aufladen. Somit kann die größere aufgebrauchte Ladung, durch das eigen erzeugte Potential gegenüber der angelegten Spannung, bereits früher eine Entladung provozieren. Dies fällt alles unter den, in den physikalischen Grundlagen erwähnten, Memory-Effekt einer DBD (Kap. 2.2.1). Da sich der Memory-Effekt immer auf die vorangegangene Entladung bezieht, ist der Effekt der früheren Zündung bei der ersten Initialzündung nicht zu sehen. Damit lässt sich auch die Zündung am Ende der 10 Zyklen erklären. Die residualen Ladungen auf dem Dielektrikum sorgen dort für eine letzte Zündung der Entladung innerhalb des Intervalls. Das ist in Abbildung 5.5 und 5.6 ab $665 \mu\text{s}$ zu sehen.

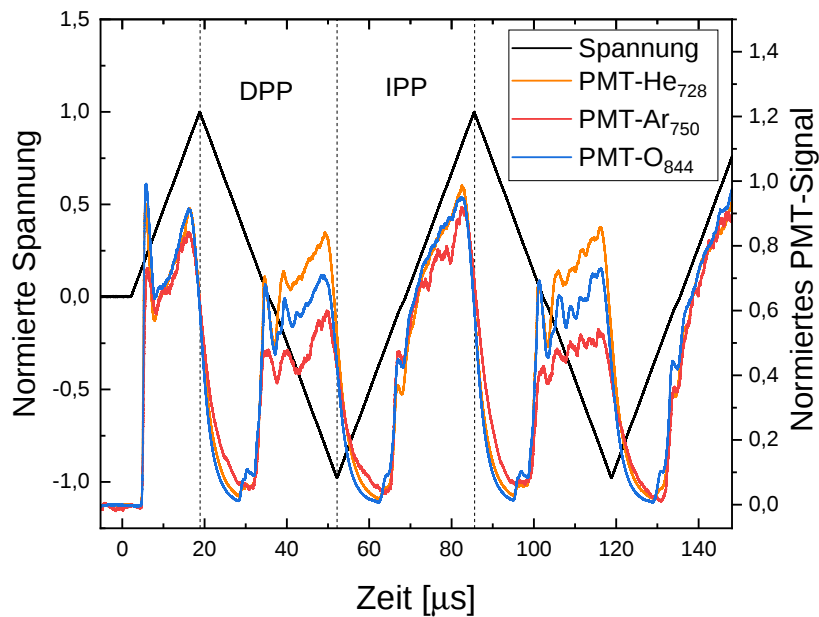


Abbildung 5.4: Zeitlicher Verlauf der PMT-Signale normiert auf das jeweilige Maximum nach dem Start eines Bursts von 10 Dreieckszyklen (bei 2 sccm O_2 , 15 kHz mit Spannungsamplitude von 786 V)

Bei näherer Betrachtung der PMT-Signale fällt allerdings auf, dass das Signal nur sehr langsam abfällt. Für die He- und O-Linie braucht das Signal ca. $10 \mu\text{s}$ um vom Maximum auf null abzufallen. Das Argon-Signal erreicht die Null noch später. Somit werden die Signale gegeneinander verzögert. Die Verzögerung entsteht durch den Aufbau, da sich der PMT in Kombination mit einem nachgeschalteten Messwiderstand wie ein RC-Glied verhält und somit mit der Zeitkonstante $\tau = R \cdot C$ sich auf- und entlädt. Der verwendete Widerstand musste dabei so gewählt werden, dass das Signal

noch stark genug integriert wurde und nicht im Rauschen unterging. Das integrale Verhalten wurde dann teilweise bei der ERA-Auswertung durch die Definition eines Schwellenwertes korrigiert, um das Signal künstlich auf null zu zwingen. Das ist in den Abbildungen 5.5 und 5.6, durch den abrupten Abfall der atomaren Sauerstoffdichte bzw. der mittleren Elektronenenergie auf null, zu erkennen.

Anhand der Abbildung 5.5 lässt sich direkt ablesen, dass bereits im ersten Zyklus ein großer Anteil an atomarer Sauerstoffdichte vorhanden ist. Zudem ist in den beiden Phasen IPP/DPP für sich genommen, kein mit den Zyklen zunehmender Trend zu erkennen. Jedoch unterscheiden sich die Sauerstoffdichten zwischen IPP und DPP. So scheint sich ein ca. 12% größerer Anteil an atomarem Sauerstoff in der DPP als in der IPP zu befinden. Das lässt sich dadurch erklären, dass in der DPP die Elektronen in die Kavität hineinbeschleunigt werden. Das führt zu einer hohen Konzentration von heißen Elektronen innerhalb der Kavitäten, insbesondere in den Ecken der Kavitäten. An diesen Stellen kann dann der Großteil der O_2 -Moleküle dissoziiert werden. In der IPP wiederum werden die Elektronen aus den Kavitäten herausbeschleunigt, sodass vermutlich diese hohen Dichten an heißen Elektronen nicht erreicht werden können. Diese These wird durch die mittlere Energie bestärkt, die in Abbildung 5.6 dargestellt ist, da die mittlere Elektronenenergie dort innerhalb der DPP im Mittel höher ausfällt. Die starken Überschwinger am Anfang der IPP und DPP in der atomaren Sauerstoffdichte sind durch die verschiedenen Integrationszeiten der beiden PMTs verursacht. So steigt das Argonsignal etwas später an als das Sauerstoffsignal. Das führt, gerade beim Zündvorgang, zu sehr hohen gemessenen Intensitätsverhältnissen I_O/I_{Ar} und damit zu großen atomaren Sauerstoffdichten. Diese Peaks sind also als systematischer Messfehler anzusehen. Eine weitere Ungenauigkeit, die durch das schwache Argonsignal entstanden ist, ist das stärkere Rauschen bei dem PMT-Signal. Der PMT für die Aufnahme der Argonlinie musste auf der höchsten Spannung betrieben werden, um ein brauchbares Signal zu erhalten. Das verstärkt Rauschen durch Umgebungsstrahlung sowie elektrisches Rauschen an sich.

Auffällig bei den Messungen war, dass die mittlere Elektronenenergie am Anfang der ersten Zündung, unabhängig von der angelegten Frequenz oder von einer Invertierung der Spannungskurve, besonders stark ausfiel. Eine Begründung liefert auch hier wieder der Memory-Effekt, da die anderen Zündungen bereits bei betragsmäßig geringeren Spannungen zünden. Die wirklich erste Zündung ist jedoch frei von Memory-Effekten, sodass die Zündung erst bei betragsmäßig höheren Spannung erfolgt. Das führt dazu, dass die zuerst erzeugten Elektronen einem höheren E-Feld unterliegen und somit höhere Energien aufnehmen können bevor das System stärker thermalisiert wird. Wobei die hohe Elektronenenergie auch durch die bereits erwähnte Problematik der Intensität von Argon entstanden sein kann.

Insgesamt lässt sich jedoch festhalten, dass die atomare Sauerstoffdichte nicht mit den

Zyklen zuzunehmen scheint. Somit muss bereits innerhalb der ersten Entladung ein erheblicher Anteil an molekularem Sauerstoff dissoziieren.

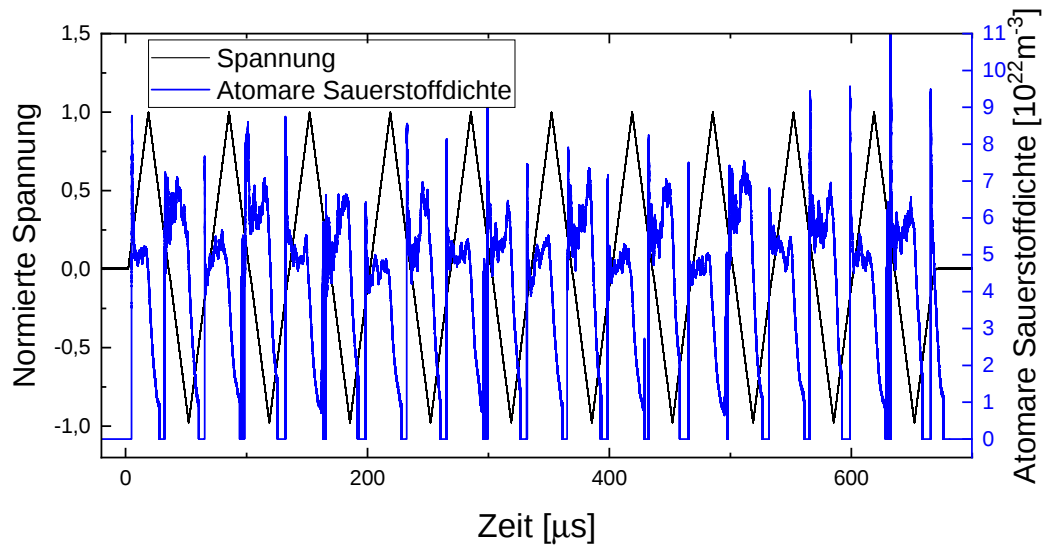


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf der atomaren Sauerstoffdichte nach dem Start eines Bursts von 10 Dreieckszyklen (bei 2 sccm O_2 , 15 kHz mit Spannungsamplitude von 786 V)

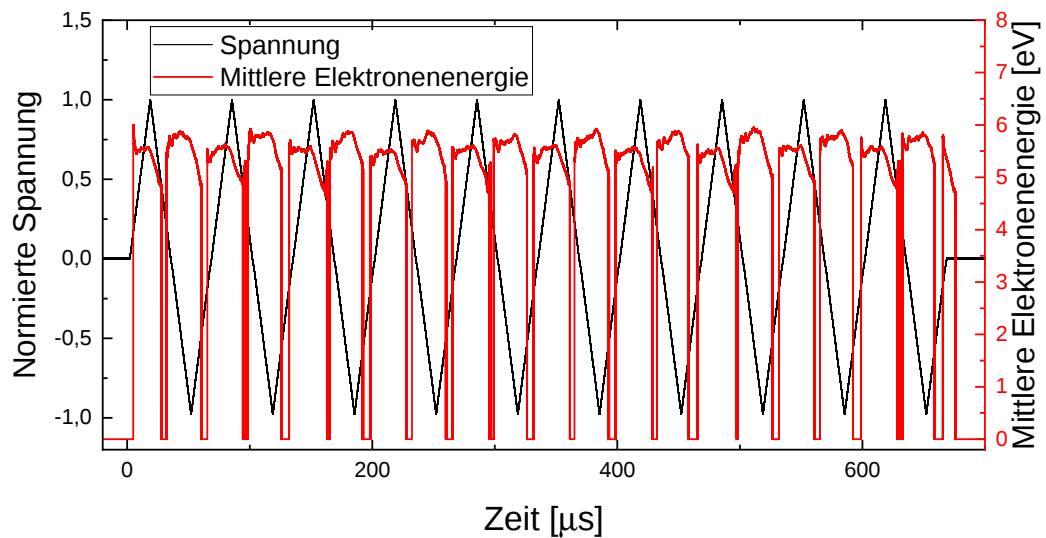


Abbildung 5.6: Zeitlicher Verlauf der mittleren Elektronenenergie nach dem Start eines Bursts von 10 Dreieckszyklen (bei 2 sccm O_2 , 15 kHz mit Spannungsamplitude von 786 V)

6 Fazit und Ausblick

Ein sicherlich zentrales Ergebnis dieser Arbeit sind die hohen Dissoziationsraten, die innerhalb des hier verwendeten Micro-Cavity Plasmareaktor auftraten. Die Ergebnisse wurden dabei mit der energieaufgelösten Aktinometrie (ERA) erzielt, die an dem COST-Jet mit TALIF bereits gut vergleichbare Ergebnisse in der bestimmten atomaren Sauerstoffdichte lieferten. Jedoch liegen die Unsicherheiten der ERA-Auswertung im Bereich von mindestens 50% basierend auf den Dissoziationsraten die in dem Reaktor über 100% lagen. Ob die Unsicherheiten noch größer ausfallen, muss weiter abgeschätzt werden, insbesondere sollte abgeschätzt werden, inwiefern die hier vereinfachte Lösung der Boltzmanngleichung die zugrundeliegende EEDF repräsentiert.

Mithilfe eines USB-Spektrometers konnten die atomaren Sauerstoffdichten unter Variation der Spannung bzw. der Leistung gemessen werden. Dort ließ sich ein Sättigungsverhalten in der atomaren Sauerstoffdichte erkennen. Das bestärkt das Ergebnis, dass der Dissoziationsgrad hoch sein muss, da die Anzahl an O_2 -Moleküle begrenzt ist. Somit kann, trotz zunehmender eingekoppelter Leistung, die Zunahme in der atomaren Sauerstoffdichte abnehmen. Jedoch kann dieser Effekt auch einer Änderung in der Messroutine geschuldet sein. Durch den stark aufheizenden Magneten, konnte zu höheren Spannungen hin kein stationärer Zustand erzielt werden. Aus diesem Grund wäre die Wiederholung dieser Messung mit einem hitzebeständigeren Magneten innerhalb des Reaktors sinnvoll, um das Ergebnis weiter validieren zu können.

Weiterhin ergab eine Variation in der O_2 -Beimischung auch ein Sättigungsverhalten der atomaren Sauerstoffdichte mit zunehmender O_2 -Konzentration. Das lässt sich durch die Abnahme der mittleren Elektronenenergie und der begrenzten Anzahl von schnellen Elektronen in der EEDF, die den Dissoziationsprozess überhaupt auslösen können, begründen. Die durch ERA bestimmte mittlere Elektronenenergie spiegelt dieses Verhalten jedoch nicht wider. Die mittlere Energie bleibt in guter Näherung konstant und liegt bei der Messung im Bereich von etwa 5,4 eV. Dieses Ergebnis bedarf näherer Betrachtung, da die für ERA bestimmte EEDF nicht alle Rotations- und Vibrationszustände berücksichtigt. Zudem wurde nur bis zu einer O_2 -Konzentration von 0,25% variiert. Hier sollte das Sättigungsverhalten für höhere Konzentrationen weiter evaluiert werden.

Auffällig war, dass bei allen Messungen der Reaktor, der ein mit Mangandioxid sprühbeschichtetes Array integriert hatte, eine geringere atomare Sauerstoffdichte aufwies. Der Katalysator scheint somit den O_2 -Umsatz in atomaren Sauerstoff negativ zu beeinflussen. Auch hier sollten nähere Untersuchungen angestellt werden, da sich der betrachtete Ausschnitt der Arrays zusätzlich um den Kavitätenabstand unterschied und dieser Einfluss auf die Messung noch unklar ist. Weiterhin stellte sich heraus, dass der Magnet des Arrays mit Katalysator teilweise seine Magnetisierung verlor.

Ein weiterer Einfluss, der beispielsweise die Entstehung von zusätzlichen parasitären Entladungen zulässt und damit die Vergleichbarkeit der beiden Reaktoren infrage stellt.

Die 2D-Messungen mit der ICCD-Kamera zeigten, dass mit kleineren Kavitätendurchmessern die mittlere Energie der Elektronen sowie die atomare Sauerstoffdichte tendenziell zunahm. Weiterhin ließen sich tendenzielle Unterschiede über eine Subarraystruktur mit konstantem Durchmesser und Abstand der Kavitäten hinweg feststellen. Diese Ergebnisse geben jedoch nur Tendenzen und keine absoluten Unterschiede bzw. Werte an. Aus diesem Grund sollten diese Messungen mit einer absoluten Kalibrierung wiederholt werden, sodass absolute Werte ermittelt werden können. Zudem wäre es sinnvoll mit einem anderen Objektiv eine höhere Ortsauflösung zu erzielen, um sowohl die Energieverteilung als auch die atomare Sauerstoffdichte innerhalb einer Kavität besser observieren zu können. So wären nähere Angaben über den Einfluss des Kavitätendurchmessers auf die genannten Plasmaparameter möglich. Unter anderem würden sich damit auch genauere Aussagen über das Verhältnis von dem Plasmabulk zu der Plasmarandschicht ergeben und dessen Einfluss auf die Messung. Zusätzlich könnte das Einwirken des aufgespritzten Katalysators auf das Entladungsverhalten näher studiert werden.

Die zeitaufgelösten PMT-Messungen ergaben keinen Aufbau der atomaren Sauerstoffdichten über die ersten Zündungen hinweg. Es wurden jedoch Unterschiede in der IPP (*increasing potential phase*) und DPP (*decreasing potential phase*) festgestellt. Die atomare Sauerstoffdichte war dabei in der DPP um etwa 12% größer als in der IPP. Damit sollten die atomaren Sauerstoffdichten, verglichen mit den Dichten beim COST-Jet ($\approx 10^{21}\text{m}^{-3}$), insbesondere in der IPP ($\approx 10^{22}\text{m}^{-3}$) ausreichen, um TALIF-Messungen oberhalb der Kavitäten durchführen zu können. Die IPP ist dabei maßgeblich, da in dieser Phase die Elektronen aus den Kavitäten herausbeschleunigt werden und somit dort dissoziative Prozesse anregen können. Mit den TALIF-Messungen können dann die Ergebnisse aus dieser Arbeit verglichen werden.

Zudem wurden charakteristische Verhalten einer dielektrisch behinderten Entladung identifiziert. Diese ließen sich dabei gut mithilfe des Memory-Effekts, insbesondere mit den residualen Ladungsträgern auf dem Dielektrikum, begründen.

Literaturverzeichnis

- [1] K H Becker, K H Schoenbach und J G Eden. „Microplasmas and applications“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39.3 (Jan. 2006), R55–R70. DOI: 10.1088/0022-3727/39/3/r01. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/3/r01>.
- [2] K. Shimizu, H. Fukunaga und M. Blajan. „Biomedical applications of atmospheric microplasma“. In: *Current Applied Physics* 14 (2014). International Symposium of Plasma Biosciences 2013, S154–S161. ISSN: 1567-1739. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.11.055>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173914000170>.
- [3] Davide Mariotti, Vladimir Švrček und Dae-Gun Kim. „Self-organized nanostructures on atmospheric microplasma exposed surfaces“. In: *Applied Physics Letters* 91.18 (2007), S. 183111. DOI: 10.1063/1.2805191. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.2805191>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2805191>.
- [4] Davide Mariotti, Arumugam Chandra Bose und Kostya Ostrikov. „Atmospheric-Microplasma-Assisted Nanofabrication: Metal and Metal–Oxide Nanostructures and Nanoarchitectures“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 37.6 (2009), S. 1027–1033. DOI: 10.1109/TPS.2009.2014067.
- [5] K Becker u. a. „Environmental and biological applications of microplasmas“. In: *Plasma Physics and Controlled Fusion* 47.12B (Nov. 2005), B513–B523. DOI: 10.1088/0741-3335/47/12b/s37. URL: <https://doi.org/10.1088/0741-3335/47/12b/s37>.
- [6] J. G. Eden u. a. „Plasma Science and Technology in the Limit of the Small: Microcavity Plasmas and Emerging Applications“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 41.4 (2013), S. 661–675. DOI: 10.1109/TPS.2013.2253132.
- [7] H M Katsch u. a. „Detection of atomic oxygen: Improvement of actinometry and comparison with laser spectroscopy“. English. In: *Journal of Applied Physics* 88.11 (Dez. 2000), S. 6232–6238. ISSN: 0021-8979.
- [8] K Niemi u. a. „Diagnostic based modelling of radio-frequency driven atmospheric pressure plasmas“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.12 (März 2010), S. 124006. DOI: 10.1088/0022-3727/43/12/124006. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/12/124006>.
- [9] U Fantz. „Basics of plasma spectroscopy“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 15.4 (Okt. 2006), S137–S147. DOI: 10.1088/0963-0252/15/4/s01. URL: <https://doi.org/10.1088/0963-0252/15/4/s01>.

-
- [10] Arthur Greb, Kari Niemi, Deborah O'Connell und Timo Gans. „Energy resolved actinometry for simultaneous measurement of atomic oxygen densities and local mean electron energies in radio-frequency driven plasmas“. In: *Applied Physics Letters* 105.23 (2014), S. 234105. DOI: 10.1063/1.4903931. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4903931>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4903931>.
- [11] K. Niemi. „*Nachweis leichter Atome in reaktiven Plasmen mittels Zweiphotonen laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie unter besonderer Berücksichtigung der Absolutkalibrierung*“. Dissertation. Universitaet Duisburg-Essen, 2003.
- [12] Leonard B. Loeb und John M. Meek. „The Mechanism of Spark Discharge in Air at Atmospheric Pressure. I“. In: *Journal of Applied Physics* 11.6 (1940), S. 438–447. DOI: 10.1063/1.1712792. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1712792>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1712792>.
- [13] U. Kogelschatz, B. Eliasson und W. Egli. „Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications“. In: *Journal de Physique IV Proceedings* 07.C4 (1997), S. C4-47–C4-66. DOI: 10.1051/jp4:1997405. URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00255561>.
- [14] F. Massines, Nicolas Gherardi, Nicolas Naudé und P. Segur. „Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges“. In: *European Physical Journal-applied Physics - EUR PHYS J-APPL PHYS* 47 (Aug. 2009). DOI: 10.1051/epjap/2009064.
- [15] Ulrich Kogelschatz. „Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23 (März 2003), S. 1–46. DOI: 10.1023/A:1022470901385.
- [16] Andrei V. Pipa und Ronny Brandenburg. „The Equivalent Circuit Approach for the Electrical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges: The Classical Theory and Recent Developments“. In: *Atoms* 7.1 (2019). ISSN: 2218-2004. DOI: 10.3390/atoms7010014. URL: <https://www.mdpi.com/2218-2004/7/1/14>.
- [17] A V Pipa, R Hink, R Foest und R Brandenburg. „Dependence of dissipated power on applied voltage for surface barrier discharge from simplest equivalent circuit“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 29.12 (Dez. 2020), 12LT01. DOI: 10.1088/1361-6595/abc415. URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abc415>.
- [18] Judith Golda u. a. „Circular Emission and Destruction Patterns on a Silicon-Based Microdischarge Array“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 42.10 (2014), S. 2646–2647. DOI: 10.1109/TPS.2014.2337657.

- [19] Sebastian Dzikowski u. a. „Modular constructed metal-grid arrays—an alternative to silicon-based microplasma devices for catalytic applications“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 29.3 (März 2020), S. 035028. DOI: 10.1088/1361-6595/ab71f6. URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab71f6>.
- [20] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader und NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2017, April 9]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2020.
- [21] N. Sadeghi, D. W. Setser, A. Francis, U. Czarnetzki und H. F. Döbele. „Quenching rate constants for reactions of Ar(4p[1/2]0,4p[1/2]0,4p[3/2]2, and 4p[5/2]2) atoms with 22 reagent gases“. In: *The Journal of Chemical Physics* 115.7 (2001), S. 3144–3154. DOI: 10.1063/1.1388037. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1388037>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1388037>.
- [22] K Niemi, V Schulz-von der Gathen und H F Döbele. „Absolute atomic oxygen density measurements by two-photon absorption laser-induced fluorescence spectroscopy in an RF-excited atmospheric pressure plasma jet“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 14.2 (Apr. 2005), S. 375–386. DOI: 10.1088/0963-0252/14/2/021. URL: <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/2/021>.
- [23] G J M Hagelaar und L C Pitchford. „Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 14.4 (Okt. 2005), S. 722–733. DOI: 10.1088/0963-0252/14/4/011. URL: <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/011>.
- [24] Biagi (transcription of data from sf biagi’s fortran code, magboltz.) www.lxcat.net/Biagi. Accessed: 2021-08-29.
- [25] J Golda u. a. „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet‘“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.8 (Jan. 2016), S. 084003. DOI: 10.1088/0022-3727/49/8/084003. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/8/084003>.
- [26] D. Steuer. „Vergleichende Untersuchung von zweidimensionalen Sauerstoffverteilungen in Mikroplasmen mit optischen Methoden“. Masterarbeit. Ruhr-Universitaet-Bochum, 2020.
- [27] Torben Hemke, Alexander Wollny, Markus Gebhardt, Ralf Peter Brinkmann und Thomas Mussenbrock. „Spatially resolved simulation of a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet and its effluent“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.28 (Juni 2011), S. 285206. DOI: 10.1088/0022-3727/44/28/285206. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/285206>.

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben. Ein besonderer Dank geht dabei an:

- Jun.-Prof. Dr. Judith Golda, die mir diese Arbeit am Lehrstuhl für Experimentalphysik II ermöglicht hat und mich stets hilfsbereit und motivierend betreut hat.
- Dr. Volker Schulz-von der Gathen für die unermüdliche Unterstützung sowie die zahlreichen fruchtbaren Anregungen und Diskussionen. Zudem für die Übernahme der Zweitkorrektur dieser Bachelorarbeit.
- David Steuer für die vielen Stunden, die er mich großartig in- und außerhalb des Labors bei Problemen jeglicher Art kompetent und geduldig betreut hat.
- Dr. Marc Böke für die hilfreichen Anregungen in den Meetings.
- Sebastian Dzikowski, der mich bei allen Fragen ums Array fachkundig beraten hat.
- Meiner Familie und meinen Freunden für die stetige Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit und für das fleißige Korrekturlesen.
- Allen Mitgliedern des Lehrstuhls, die für eine angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre gesorgt haben.