

Vergleichende Untersuchung von zweidimensionalen Sauerstoffverteilungen in Mikroplasmen mit optischen Methoden

**Comparative Investigation of Two-Dimensional Oxygen
Distributions in Microplasmas by Optical Methods**

Masterarbeit

**im
Studiengang
„Master of Science“
im Fach Physik**

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

**von
David Frithjof Steuer**

**aus
Herne**

Bochum 2020

Abstract

Es wurden atomare Sauerstoffverteilungen im COST-Jet, sowie dessen Effluenten gemessen. Die Produktion von reaktiven Teilchen konnte unter einer Variation des Gasflusses sowie der Leistung gesteuert und charakterisiert werden. Dabei wurde sowohl reiner Sauerstoff als auch synthetische Luft als Gasbeimischung verwendet. Eine Maximierung des Dissoziationsgrades konnte durch eine Anpassung der Spannungswellenform (Voltage Waveform Tailoring) erreicht werden. Die atomare Sauerstoffdichte konnte von $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ auf $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ erhöht werden.

Absolute Teilchendichten konnten mit Hilfe der Zweiphotonen laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (TALIF) sowie der energieaufgelösten Aktinometrie (ERA) bestimmt werden. Beide Methoden konnten im Zuge dieser Arbeit auf zweidimensionale Messungen erweitert werden, sodass die jeweiligen Ergebnisse miteinander verglichen und eingeordnet werden konnten. Die absoluten Sauerstoffdichten liegen mit ERA-Messungen um einen Faktor von 6,5 höher, als bei vergleichbaren TALIF-Messungen. Diese Abweichung lässt sich auf die Unsicherheiten der Methode zurückführen.

Atomic oxygen distributions in the COST-jet and its effluent were measured. The production of reactive species could be controlled and characterized by varying the gas flow and power. Pure oxygen as well as synthetic air was used as gas admixture. A maximization of the dissociation degree could be achieved by tailoring the voltage waveform. The atomic oxygen density could be increased from $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ to $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Absolute particle densities could be determined using two-photon laser induced fluorescence spectroscopy (TALIF) and energy resolved actinometry (ERA). Both methods could be extended to two-dimensional measurements in the course of this work, allowing the respective results to be compared and classified. The absolute oxygen densities are higher by a factor of 6.5 with ERA measurements than with comparable TALIF measurements. This deviation can be explained by the uncertainties of the method.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Nicht thermische Atmosphärendruckplasmen	3
2.1.1	Kapazitiv gekoppelter Mikroplasmajet	3
2.2	Erzeugung von atomarem Sauerstoff	5
2.3	Elektronendynamik	6
2.3.1	Voltage Waveform Tailoring	8
2.4	Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie	10
2.4.1	Theorie der TALIF-Diagnostik	11
2.4.2	Edelgas-Kalibrierung	13
2.5	Aktinometrie	14
2.5.1	Energieaufgelöste Aktinometrie	17
3	Experimenteller Aufbau	19
3.1	COST Reference Microplasma Jet	19
3.2	TALIF Aufbau	20
3.2.1	Lasersystem	20
3.2.2	Detektionsaufbau	21
3.2.3	Vakuumsystem	22
3.3	Energieaufgelöste Aktinometrie mit elektrisch verstellbaren Filtern . .	22
4	Vorbereitende Messungen	25
4.1	Xenon Kalibrierung	25
4.2	Überprüfung der Ratengleichung	33
4.3	Vorbereitung des ERA-Aufbaus	34
4.3.1	Relative Kalibrierung	34
4.3.2	Spektrale Auflösung des Filters	36
5	Ergebnisse	37
5.1	Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie im COST-Jet	37
5.1.1	Auf- und Abbau der atomaren Sauerstoffdichte im COST-Jet .	37
5.1.2	Eindimensionale Dichteprofile unter Variation des Flusses . . .	41
5.1.3	Zweidimensionale Charakterisierung der Entladung und des Effluenten	43
5.1.4	Eindimensionale Dichteprofile unter Variation der Leistung . .	47
5.1.5	Aufbau von atomarem Sauerstoff mit Luftbeimischung	48
5.2	Energieaufgelöste Aktinometrie im COST-Jet	50
5.3	Voltage Waveform Tailoring	62

6 Zusammenfassung und Fazit	67
7 Ausblick	71
7.1 TALIF-Aufbau mit optischen Fasern	71
7.2 Zweidimensionale TALIF-Messungen mit Zylinderlinsen	72
7.3 Verbesserung der energieaufgelöste Aktinometrie	73
Literatur	75
Danksagung	79

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Einsatzmöglichkeiten von Atmosphärendruckplasmen haben sich in den letzten Jahren auf verschiedenste technische Anwendungen ausgebreitet. Nicht thermische Plasmajets [1, 2] können ohne aufwendige Vakuumsysteme an der offenen Luft betrieben werden. Dies bietet den Vorteil, dass erzeugte reaktive Spezies direkt für die Modifikation von Oberflächen [3, 4], das Ätzen [5] und Beschichten von Werkstoffen [6] oder auch biomedizinische Anwendungen [7, 8] genutzt werden können.

Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei reaktiven Sauerstoff- und Stickstoffspezies (RONS), da diese zum Beispiel für die Wundheilung [9] und das Behandeln von Hautkrebs [10] eingesetzt werden können. Typischerweise werden diese in Helium- oder Argonplasmen erzeugt. Hier wird ein zusätzliches Gas, wie z.B. molekularer Sauerstoff, molekularer Stickstoff oder Wasserdampf beigemischt. Die Spezies können dann durch Elektronenstöße dissoziiert werden.

Eine Referenzquelle für die Erzeugung reaktiver Spezies stellt der COST-Mikroplasmajet dar [1]. Dieser wird von verschiedenen wissenschaftlichen Arbeitsgruppen weltweit verwendet, um die Vergleichbarkeit der Forschungsergebnisse sicherzustellen. Im Mittelpunkt der Forschung steht dabei die Maximierung der erzeugten reaktiven Spezies bei einem möglichst stabilen Plasmabetrieb. Typische Parameter, die optimiert werden können, sind die angelegte Spannung, der Gasfluss sowie die Gasmischung. Ein neuer Ansatz ist hingegen die Variation der angelegten Spannungswellenform („Voltage Waveform Tailoring“), die sich von der typischen Sinusform bei 13,56 MHz unterscheiden kann [11, 12].

Da die reaktiven Teilchen erst im Plasma erzeugt werden, sind nichtinvasive Diagnosemethoden gefragt, die die Dichten der einzelnen Spezies ermitteln können. Für die technische Anwendung wird der Gasfluss üblicherweise auf Oberflächen gebracht. Dabei ist es interessant, wie viele der reaktiven Teilchen dort ankommen und wie deren räumliche Verteilung ist. Damit werden auch mehrdimensionale Messmethoden relevant. Grundsätzlich kann die Entladung in den Bereich zwischen den Elektroden (Plasmacore) und dem Gasausfluss (Effluent) eingeteilt werden. Für die Optimierung der Dichten ist es wichtig, die Produktion der Spezies im Plasmacore zu verstehen. Der COST-Jet ist so konzipiert, dass die Entladung durch Quarzfenster beobachtet werden kann. Dadurch bieten sich optische Methoden für die Untersuchung des Plasmas an.

Besonders beliebt ist dabei die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF). Diese Technik erlaubt es, absolute Dichten von atomaren Sauerstoff und Stickstoff sowie zahlreicher Moleküle mit einer hohen Orts- und Zeitauflösung zu bestimmen. Allerdings sind die

Messungen, gerade bei leichten Atomen, wie Sauerstoff oder Stickstoff, mit einem hohen experimentellen und finanziellen Aufwand verbunden. Eine einfache Alternative bietet die optische Emissionsspektroskopie (OES), bei der ausschließlich das vom Plasma emittierte Licht aufgenommen wird und somit kein Lasersystem nötig ist. Da absolute Dichten mit dieser Methode nur unter Zuhilfenahme von theoretischen Modellen zu bestimmen sind, stellt sich jedoch die Frage nach der Belastbarkeit der Ergebnisse.

1.2 Zielsetzung

Diese Arbeit wird innerhalb des Projektes SFB 1316 „Transient atmospheric plasmas - from plasmas to liquids to solids“ angefertigt. Das Teilprojekt B2 beschäftigt sich dabei mit der Behandlung von Oberflächen. Diese sollen simultan mit den Reaktivteilchen eines Mikroplasmajets sowie mit einem Laser behandelt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Verteilung von atomarem Sauerstoff in der Entladung sowie im Effluenten des Plasmas zu untersuchen. Zunächst wird die Produktion der reaktiven Teilchen betrachtet. Dazu sollen Parameter wie die Leistung und der Gasfluss variiert werden.

Als Plasmaquelle wird der COST-Mikroplasmajet verwendet. Dieser soll sowohl mit einer Beimischung aus reinem Sauerstoff, als auch aus synthetischer Luft betrieben werden.

Des Weiteren soll die Spannungswellenform angepasst werden, um den Dissoziationsgrad zu erhöhen.

Im Mittelpunkt des Projektes B2 steht die Interaktion zwischen einer Oberfläche, einem Laser und der im Plasma erzeugten Reaktivteilchen. Um die Prozesse beschreiben zu können, ist es wichtig, neben den absoluten Teilchendichten, auch eine räumliche Verteilung bestimmen zu können. Aus diesem Grund sollen in dieser Arbeit zweidimensionale Messungen der Sauerstoffdichte durchgeführt werden.

Um orts aufgelöste Dichten zu messen, stehen zwei Diagnostiken, die Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TALIF) sowie die energie aufgelöste Aktinometrie (ERA) zu Verfügung. Beide Methoden sollen in dieser Arbeit verwendet werden, sodass die Ergebnisse miteinander verglichen werden können. Darüber hinaus soll geklärt werden, ob die energie aufgelöste Aktinometrie eine experimentell einfachere Alternative zu TALIF darstellt.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Nicht thermische Atmosphärendruckplasmen

Verschiedene Arten von Plasmen werden häufig anhand des Druckes, bei dem sie gezündet werden, kategorisiert. Es wird dabei zwischen Niederdruckplasmen, Atmosphärendruckplasmen und Hochdruckplasmen unterschieden. Anwendungen für Niederdruckplasmen sind zum Beispiel das Plasma-Ätzen sowie das Abscheiden dünner Schichten auf verschiedensten Werkstoffen [13]. Außerdem können natürliche Niederdruckplasmen als Polarlichter beobachtet werden. Hochdruckplasmen, bei denen der Druck höher als der Atmosphärendruck ist, werden unter anderem in Hochdruck-Gasentladungslampen genutzt.

Die Klasse der Atmosphärendruckplasmen ist für eine Vielzahl technischer Anwendungen interessant, da die Entladung direkt und ohne aufwendigen Aufbau, wie einer Vakuumkammer, gezündet werden kann. Es kann zwischen thermischen Anwendungen wie dem Plasma-Schweißen sowie nicht-thermischen Anwendungen wie der Plasma-Medizin [7, 8] oder der Bearbeitung von Kunststoffen [4] unterschieden werden.

Im Allgemeinen geschieht die Zündung der Entladung bei Atmosphärendruck durch den Streamermechanismus. Durch ein äußeres elektrisches Feld entsteht eine Elektronenlawine in Richtung des Feldes. Da die Teilchendichte sehr hoch ist, können so viele Teilchen ionisiert werden, dass das lokale elektrische Feld genau so groß wie das äußere Feld werden kann. Daraus folgt, dass die Lawine selber die Zündung auslösen kann. Innerhalb weniger 10 ns kann sich eine Streamerentladung aufbauen und einen quasineutralen Kanal entstehen lassen. Verbindet der Kanal zwei Elektroden, läuft eine Ionisationswelle zurück und füllt den Elektrodenzwischenraum mit einem Plasma. Nach ca. 500 ns entsteht der Übergang zu einem Bogen, bei dem die beiden Elektroden kurzgeschlossen sind und sehr hohe Ströme fließen. [14, 15]

Nicht-thermische Anwendungen versuchen diesen Bogen zu verhindern. Zum einen kann durch inhomogene Felder oder die Verwendung eines Dielektrikums auf einer Elektrode der Kurzschluss der Elektroden verhindert werden (Koronaentladung bzw. dielektrisch behinderte Entladung). Zum anderen kann der Strom begrenzt werden oder mit Pulsen gearbeitet werden, die das Plasma schneller als 500 ns erlöschen lassen.

2.1.1 Kapazitiv gekoppelter Mikroplasmajet

In dieser Arbeit wird ein kapazitiv gekoppelter Mikroplasmajet, genauer der „COST Reference Microplasma Jet [1]“, als Plasmaquelle eingesetzt (siehe Abbildung 2.1). Die Spannung, die zum Zünden eines Plasmas benötigt wird, hängt sowohl von Druck und Gasart, als auch dem Elektrodenabstand ab [16, 17]. Bei Atmosphären-

druck bietet sich ein Elektrodenabstand im Millimeterbereich an. Plasmen dieser Art werden Mikroplasmen genannt.

Der Kopf des Mikroplasmajets besteht aus zwei planparallelen Elektroden, an welche eine Wechselspannung mit Radiofrequenz (13,56 Mhz) angelegt wird. Diese Frequenz reicht aus, um die Bildung eines Bogens zu verhindern. Außerdem strömt ein konstanter Gasfluss durch den Spalt zwischen den Elektroden, der das System weiter kühlt. Dabei kann Helium als Trägergas, aufgrund der hohen Leitfähigkeit, thermische Instabilitäten unterdrücken.



Abbildung 2.1: COST Reference Microplasma Jet. Entnommen aus [1].

Ein weiterer Vorteil dieser Frequenz wird bei Betrachtung der Plasmafrequenz ω_p deutlich:

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

Diese beschreibt die Frequenz, mit der ein Ladungsträger, nach einer Auslenkung um seine Ruhelage, im Plasma schwingt. Sie ist abhängig von der Ladungsträgerdichte n , der Elementarladung e und der Masse m und kann sowohl für Elektronen (e), als auch für Ionen (i) definiert werden. Mit einer Ladungsträgerdichte von 10^{16} cm^{-3} [18] und einem Heliumplasma ergibt sich für Elektronen $\omega_{p_e} = 6 \text{ GHz}$ und für Ionen $\omega_{p_i} = 70 \text{ MHz}$. Werden die Frequenzen mit der Radiofrequenz verglichen, fällt auf, dass die Ionen der Anregungsfrequenz nicht oder nur sehr träge folgen können, wohingegen die Elektronen geheizt werden. Durch den großen Massenunterschied können die Elektronen ihre thermische Energie nicht an das Neutralgas weitergeben, sodass ein Nicht-Gleichgewichtsplasma entsteht. Elektronen erreichen mittlere Energien von ca. 2,5 eV [19], was einer Temperatur von ca. 29000 K entspricht. Die Ionen und somit das Neutralgas bleiben nahe der Umgebungstemperatur [1, 20].

Diese Eigenschaft macht Mikroplasmen für die Behandlung wärmeempfindlicher Oberflächen, wie Kunststoffe oder auch menschliches Gewebe, interessant. Die tat-

sächlichen Behandlungsergebnisse hängen jedoch stark von der verwendeten Plasmaquelle ab. Aus diesem Grund wurde der COST-Jet als Referenzquelle entwickelt und soll die Forschung von verschiedenen Gruppen weltweit vergleichbar machen [1]. Der technische Aufbau ist in Kapitel 3.1 beschrieben.

2.2 Erzeugung von atomarem Sauerstoff

Die Behandlung von Oberflächen wird durch die Erzeugung reaktiver Spezies innerhalb des Plasmas möglich. Vor allem Stickstoff und Sauerstoff spielen hierbei eine große Rolle. Die Produktion von letzterem soll in dieser Arbeit weiter untersucht werden.

In einem Heliumplasma mit einer Sauerstoffbeimischung finden sich zahlreiche Spezies, wie Elektronen, Ionen, Metastabile und Neutrale, die jeweils miteinander interagieren und so zur Plasmachemie beitragen. Um genaue Voraussagen über die Bildung und die Vernichtung von atomarem Sauerstoff zu treffen, müssen alle möglichen Reaktionen in Betracht gezogen werden. Die Produktion von Sauerstoff wird von folgenden Prozessen dominiert [21]:



Dominierende Prozesse, die atomaren Sauerstoff abbauen, sind [21]:



Auffällig ist, dass die Produktion von atomarem Sauerstoff stark von Elektronenstößen abhängig ist. Der Abbau wird von Schwerteilchenstößen dominiert. G. Park et. al. entwickelten ein globales Modell, das die Produktion innerhalb eines Helium-Sauerstoff-Plasmas beschreibt [22]. Demnach steigt die atomare Sauerstoffdichte mit der Zeit bei konstant eingekoppelter Leistung zunächst an. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, sodass die Sauerstoffdichte konstant bleibt. Mit steigender Sauerstoffdichte werden auch Abbauprozesse effektiver, wodurch ab einem gewissen Punkt die Verluste gleich der Produktion sind.

Ein anderes Bild zeigt sich im Effluenten. Hier fallen die Elektronenstöße weg, womit der atomare Sauerstoff durch Schwerteilchenstöße abgebaut wird und exponentiell abfällt [23]. Eine Produktion kann hier zum Beispiel in Folge von Ozondissoziation durch Metastabile stattfinden, ist jedoch ineffektiver als der Abbau.

Sowohl das Verhalten im Plasma als auch das Verhalten im Effluenten konnte von N. Knake et. al. in einem Vorgänger des COST-Jets experimentell bestätigt werden [24].

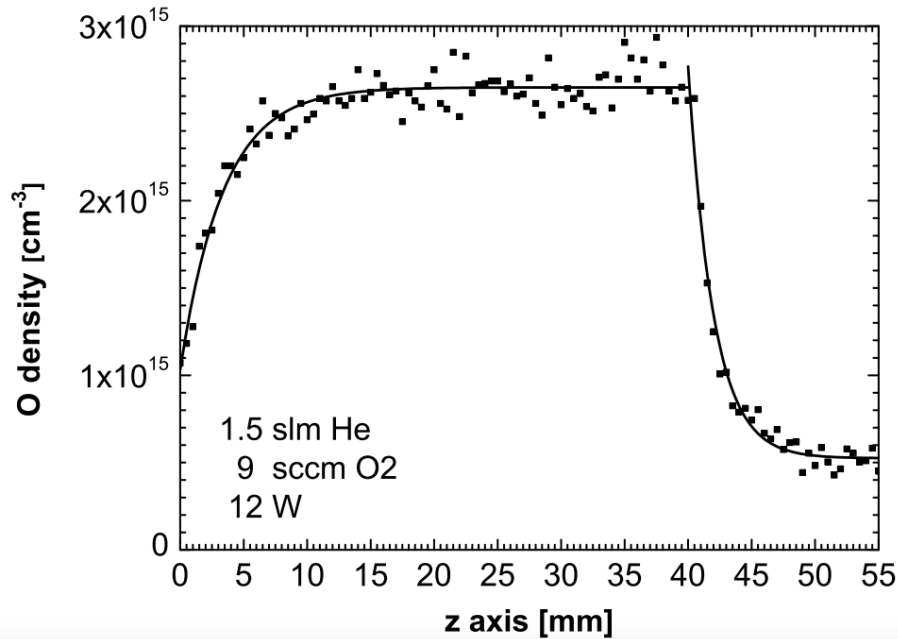


Abbildung 2.2: Profil der atomaren Sauerstoffdichte im transversalen Entladungszentrum vom Beginn des Plasmajets bei $z = 0$ mm bis in den Effluenten ab $z = 40$ mm. Auf- und Abstieg zeigen exponentielles Verhalten. Entnommen aus [24].

Hier wurde die atomare Sauerstoffdichte orts aufgelöst entlang der Gasflussrichtung des Mikroplasmajets gemessen (siehe Abbildung 2.2). Die Position lässt sich mit Hilfe der Gasgeschwindigkeit in eine Zeit umrechnen, sodass eine solche Messung mit den oben beschriebenen Modellen verglichen werden kann.

2.3 Elektronendynamik

Da die Produktion von atomarem Sauerstoff innerhalb des Plasmas maßgeblich von Elektronenstößen abhängt, muss die Elektronendynamik verstanden werden, um die Prozesse zu optimieren.

Elektronen sind deutlich beweglicher als Ionen und können daher sehr leicht das Plasma verlassen. Um den Gleichgewichtszustand beizubehalten und eine positive Aufladung zu verhindern, bildet sich eine Plasmarandschicht mit einem elektrischen Feld, das die Elektronen im Plasma hält. Liegt an der Randschicht, wie bei technischen Plasmen üblich, eine äußere Spannung an, dehnt sich die Randschichtdicke weiter aus und kann einige Debyelängen betragen. Im Fall einer RF-Entladung oszillieren die Randschichten vor beiden Elektroden, da sich das elektrische Feld ständig ändert. Diese oszillierenden Randschichten können Elektronen in das Plasmavolumen beschleunigen und so zum Beispiel für Dissoziation sorgen. [13]

Mit Hilfe von „Phase Resolved Optical Emission Spectroscopy“ (PROES) lässt sich die Elektronendynamik innerhalb eines RF-Zyklus sichtbar machen. Dabei wird die Emission eines spektralen Übergangs, mit möglichst geringer Lebensdauer bezüglich der RF-Periode, zeitlich aufgelöst beobachtet. Durch eine Ortsauflösung zwischen

den Elektroden, lässt sich die Bewegung der Elektronen nachvollziehen.

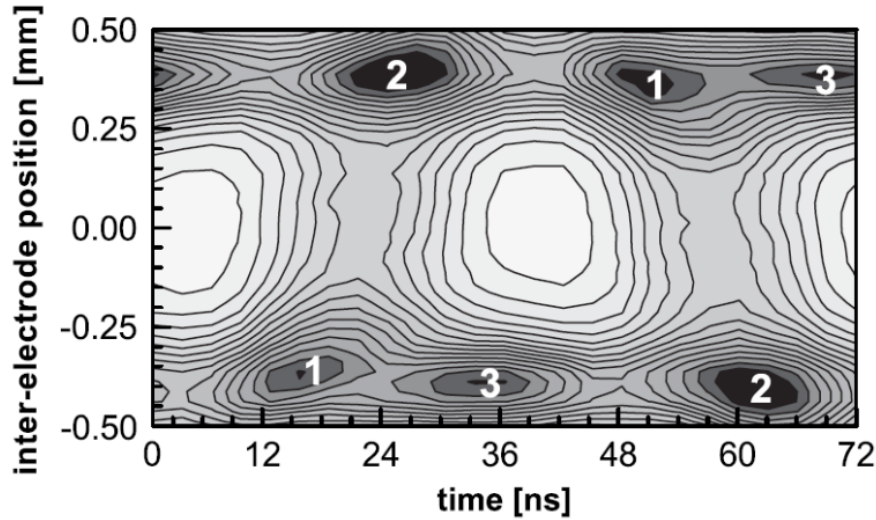


Abbildung 2.3: Anregungs- und Ionisationsdynamik im Plasmakern des μ -APPJ. Energetische Elektronen sind beobachtbar während der Ausdehnung der Randschicht (1), des Zusammenbruchs der Randschicht (2) und der maximalen Ausdehnung der Randschicht (3). Die Intensität steigt von hellen zu dunklen Farben. Entnommen aus [25].

Bei der Betrachtung einer solchen PROES-Messung (siehe Abbildung 2.3) fallen drei Bereiche großer Anregung auf. Aufgrund der periodischen RF-Spannung sind diese Bereiche pro Periode einmal vor jeder Elektrode zu erkennen. Bereiche (1) und (2) lassen sich auf die Ausdehnung bzw. den Zusammenbruch der Schicht zurückführen. Breitet sich die Randschicht aus (1), werden Elektronen in das Plasmavolumen beschleunigt. An der Gegenelektrode bricht die Schicht zusammen (2). Da die Elektronen mit dem Hintergrundgas stoßen, können sie nicht direkt auf das neue Potential reagieren. Es entsteht ein Feldumkehr-Effekt, der die Elektronen aus dem Plasma heraus beschleunigt. Der dritte Bereich wird bei maximaler Ausdehnung der Randschicht sichtbar. Hier werden Elektronen in das Plasmavolumen beschleunigt, die durch Schwerteilchenstöße an den Elektroden oder durch Penningionisation im Volumen entstehen. [21, 25]

Je nachdem welcher der oben genannten Beschleunigungsmechanismen dominiert, wird zwischen verschiedenen Entladungsmodi unterschieden. Der Ω -Modus beschreibt ein Plasma, das vor allem im Plasma Bulk geheizt wird. Im Gegensatz zum α -Modus, der aus Niederdruckplasmen bekannt ist und bei dem die Elektronen durch die Ausbreitung der Randschicht beschleunigt werden, entsteht hier im Plasma Bulk ein hohes elektrisches Feld. Dieses ist notwendig, da aufgrund der vielen Elektronen-Neutralteilchen-Stöße die Leitfähigkeit gering ist. Mit Hilfe des Feldes werden Elektronen während die Schicht zusammenbricht aus dem Plasma beschleunigt. [18, 26, 27]

Wird die angelegte Spannung erhöht, kann die Entladung in einen Penning-Modus wechseln. Tritt Penning-Ionisierung in der Randschicht auf, entsteht ein freies Elektron und ein positives Ion. Das Elektron wird durch die Randschicht in das Plasma

beschleunigt. Das Ion wird auf die Elektrode beschleunigt und kann dort Sekundärelektronen erzeugen, die wiederum durch die Schicht in das Plasma beschleunigt werden. Der Penning-Modus kann mit dem, aus Niederdruckplasmen bekannten, γ -Modus verglichen werden, bei dem ebenfalls Sekundäreffekte dominieren. [18, 26, 27]

2.3.1 Voltage Waveform Tailoring

Die zuvor beschriebene Elektronendynamik spiegelt sich auch in der „Electron energy distribution function“ (EEDF) wieder. Diese beschreibt die Anzahl an freien Elektronen in Abhängigkeit der Energie. Ein neues Konzept, um die Elektronen noch besser zu steuern und damit die EEDF anzupassen, ist das „Voltage Waveform Tailoring“. Dabei wird das RF-Signal mit Oberschwingungen überlagert.

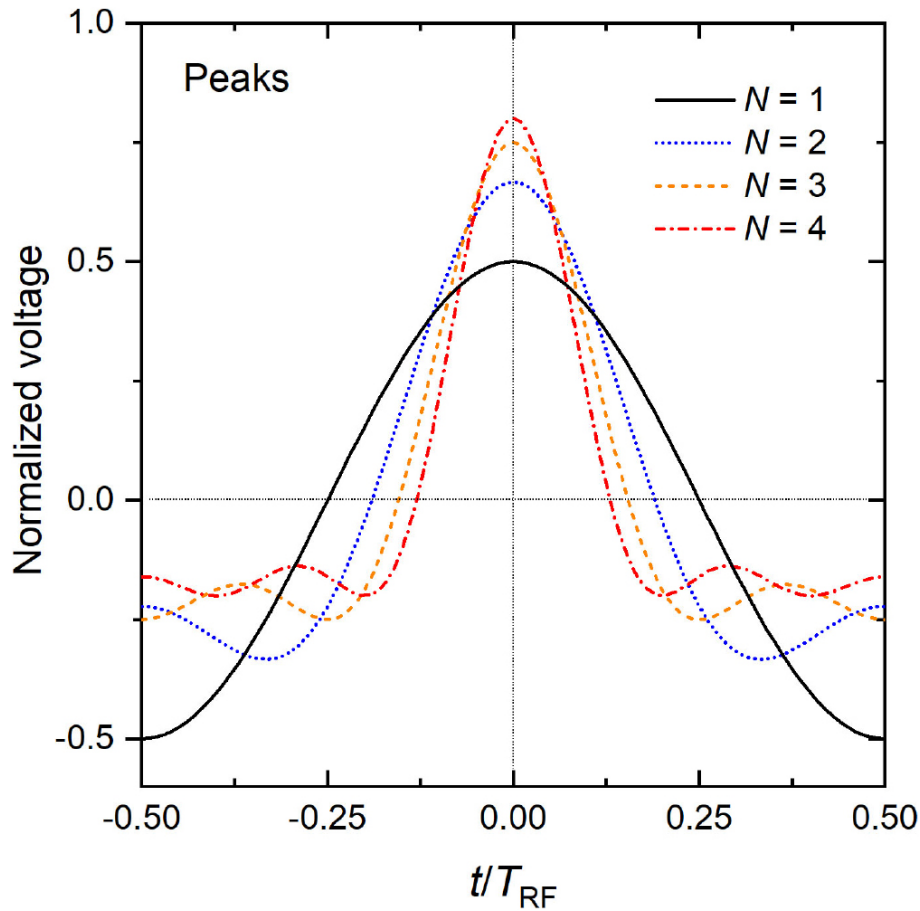


Abbildung 2.4: Sogenannte „Peaks“-Wellenformen für unterschiedliche Anzahl von aufeinanderfolgende Harmonische N . Die Zeitachse umfasst eine RF-Periode der Grundfrequenz, $f_0 = 13.56$ MHz. Entnommen aus [12].

$$\phi(t) = \sum_{k=1}^N \phi_k \cos(2\pi k f_0 t + \theta_k) \quad (2.9)$$

Gleichung 2.9 gibt die resultierende Wellenform an. Dabei ist ϕ_k die Amplitude der individuellen Harmonischen Schwingungen der fundamentalen Frequenz $f_0 = 13.56$ MHz. N beschreibt die Anzahl an Oberschwingungen. Der Winkel θ_k gibt eine

Phasenverschiebung an und kann verwendet werden, um das resultierende Signal umzukehren ($\theta_k = 180^\circ$). Beispielhafte Wellenformen für verschiedene Oberschwingungen sind in Abbildung 2.4 gezeigt. [12, 11]

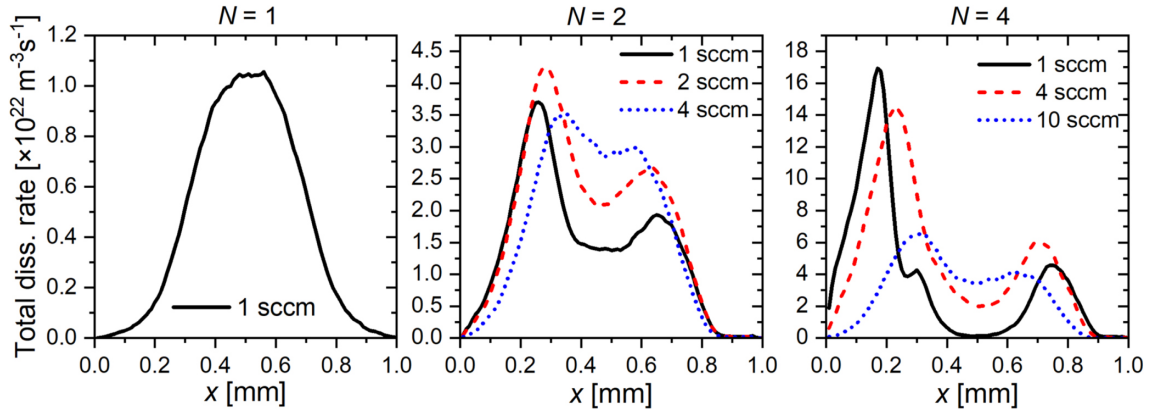


Abbildung 2.5: Zeitlich gemittelte Elektronenstoß-Dissoziationsrate von N_2 -Molekülen, berechnet durch PIC/MCC-Simulationen für eine unterschiedliche Anzahl von Harmonischen N und verschiedene Stickstoffbeimischungen, für eine „Peak“-Spannungswellenform mit einer Peak-to-Peak-Spannung von 400V. Die gespeiste Elektrode befindet sich bei $x = 0$ mm, während die geerdete Elektrode bei $x = 1$ mm liegt. Die Grundfrequenz liegt bei $f_0 = 13.56$ MHz. Entnommen aus [11].

Durch die so erzeugbare asymmetrische Wellenform wird ein DC-Self Bias hervorgerufen. Demnach liegt je nach Wellenform eine Offset-Spannung an einer der Elektroden an. Die Elektronendynamik verändert sich dadurch deutlich. Während bei einer unmodifizierten RF-Entladung zweimal nahe dem Zentrum der Entladung angeregt wird, findet die Anregung bei vier Harmonischen nur einmal pro Periode nahe der Elektrode statt. Demnach kann die Leistung an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit eingekoppelt werden. Eine Simulation [11] der Dissoziationsrate von molekularem Stickstoff zeigt den Effekt auf die Plasmachemie (siehe Abbildung 2.5). Eine symmetrische Wellenform führt zu einem symmetrischen Dissoziationsprofil, dass sein Maximum im Zentrum des Plasmas hat. Wird die Wellenform asymmetrisch, wird auch das Dissoziationsprofil asymmetrisch und das Maximum wandert Richtung Elektrode. Auffällig ist, dass die Dissoziationsrate deutlich mit der Anzahl der Oberschwingungen steigt.

Die Ergebnisse von Stickstoff können aufgrund unterschiedlicher chemikalischer Reaktionen und Wirkungsquerschnitten nicht direkt auf Sauerstoff übertragen werden. Es lässt sich jedoch vermuten, dass auch Sauerstoff durch „Waveform Tailoring“ effektiver dissoziiert werden kann. Diese These soll im weiteren Verlauf dieser Arbeit untersucht werden.

2.4 Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Für Anwendungen, wie die Behandlung von Oberflächen oder die Optimierung der Plasmaquelle, ist es wichtig, die absoluten Dichten des atomaren Sauerstoffes zu kennen. Grundsätzlich bietet sich dafür „Optical Emission Spectroscopy“ (OES) an. Diese Methode beinhaltet allerdings zwei entscheidende Nachteile. Zum einen findet die An- und Abregung von Sauerstoffatomen sowie die damit verbundene Emission von Photonen, hauptsächlich innerhalb des Plasmavolumens statt. Für die technische Anwendung ist jedoch der Bereich des Effluenten relevanter, indem OES-Methoden, durch die wegfallende Anregung, nur sehr eingeschränkt einsetzbar sind. Zum anderen beobachten OES-Methoden atomare Übergänge von energetisch höheren zu energetisch niedrigeren Zuständen. Um auf die absolute Dichte im Grundzustand schließen zu können, sind aufwendige Modelle nötig.

Die „Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie“ (TALIF) kann die oben beschriebenen Probleme lösen. Bei dieser Technik wird ein Sauerstoffatom mit Hilfe eines Lasers in einen höheren Zustand angeregt. Bei der Abregung dieses Zustandes in ein geringeres Niveau wird ein Photon emittiert. Da die Atome aus dem Grundzustand angeregt werden, kann durch die Emission auf die Grundzustandsdichte geschlossen werden. Dieses Verfahren ist aufgrund der aktiven Anregung auch im Effluenten möglich. [28]

Wie aus dem Namen hervorgeht, werden bei TALIF zwei Photonen zur Anregung genutzt. Dies ist notwendig, da für die Anregung leichter Atome, wie Sauerstoff, große Energieunterschiede (bei Sauerstoff ca. 11 eV) überwunden werden müssen. Für die Anregung mit einem Photon wären Wellenlängen im VUV-Bereich nötig, die nur mit hohem experimentellen Aufwand nutzbar sind. [29]

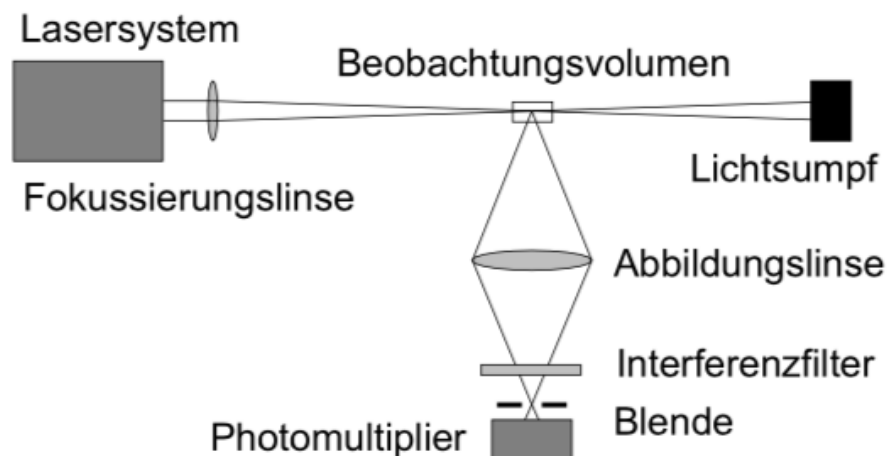


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzexperimentes. Entnommen aus [28].

Der schematische Aufbau eines TALIF-Experimentes ist in Abbildung 2.6 gegeben. Ein Lasersignal wird in das Beobachtungsvolumen fokussiert und das Fluoreszenz-

signal beobachtet. Die Ortsauflösung der Messung ergibt sich aus der Überlagerung des Fokuspunktes des Lasers mit dem Fokuspunkt der Abbildung des Fluoreszenzsignals. Letzteres wird durch einen Filter mit einem Photomultiplier gemessen. Die zeitliche Auflösung des Systems wird durch die Pulsdauer des Lasers festgelegt. Eine Bedingung für die Messung ist, dass das Plasma sowohl für den Laser, als auch für das Fluoreszenzsignal optisch durchlässig ist.

2.4.1 Theorie der TALIF-Diagnostik

Um Atome durch die simultane Absorption zweier Photonen anzuregen, müssen der obere und untere Energiezustand nichtresonant über Zwischenzustände gekoppelt sein. Dabei regt das erste Photon das Atom in einen virtuellen Zwischenzustand an. Dieser Zustand ist keine Lösung der Schrödingergleichung und besitzt daher eine sehr geringe Lebensdauer. In dieser kurzen Zeit kann das zweite Photon das Atom in den höheren Zustand anregen.

Die Zweiphotonenanregungsrate ergibt sich aus dem generalisierten Wirkungsquerschnitt für Zweiphotonenanregung $\hat{\sigma}^{(2)}$ und der zwei Photonenflüsse, die bei der Nutzung eines einzelnen Lasers zusammengefasst werden kann:

$$R = \hat{\sigma}^{(2)} \left(\frac{I_L}{h\nu_L} \right)^2 \quad (2.10)$$

Der generalisierte Wirkungsquerschnitt hängt von dem photonenstatistischem Faktor $G^{(2)}$, dem normierten Linienprofil der Zweiphotonenanregung $g(\Delta\nu)$ und dem eigentlichen Zweiphotonenanregungsquerschnitt $\sigma^{(2)}$ ab.

$$\hat{\sigma}^{(2)} = G^{(2)} g(\Delta\nu) \sigma^{(2)} \quad (2.11)$$

Der eigentliche Zweiphotonenanregungsquerschnitt berechnet sich dabei aus einer zeitabhängigen Störungsrechnung. Der photonenstatistische Faktor hängt von der zeitlichen Korrelation der Strahlungsfelder ab und beträgt für die in dieser Arbeit verwendeten Photonen $G^{(2)} = 2$. Das spektrale Linienprofil ergibt sich aus einer Faltung des Linienprofils des Zweiphotonenübergangs, der Geschwindigkeitsverteilung der Atome sowie dem Laserlinienprofil. [28, 30]

Der Vorteil der TALIF-Spektroskopie ist es, die Grundzustandsdichte direkt zu messen. Allerdings sind hierfür Ratenmodelle nötig, die die laserinduzierte Anregung aus dem Grundzustand mit der Fluoreszenz verknüpfen.

Für ein solches Modell müssen die Be- und Entvölkerungsprozesse der drei beteiligten Zustände (Grundzustand $|1\rangle$, angeregter Zustand $|2\rangle$, Zustand in den unter Emission eines Photons abgeregt wird $|3\rangle$) betrachtet werden. Aus dem Grundzustand wird mit der Rate R_{13} in den Zustand $|3\rangle$ angeregt (siehe Gleichung 2.10). Die Abregung in Zustand $|2\rangle$ kann über den Einsteinkoeffizienten A_{32} für spontane Emission beschrieben werden. Zustand $|3\rangle$ kann neben der spontanen Emission auch durch Photoionisation Γ oder durch induzierte Zweiphotonenemission R_{31} entvölkert werden. Diese Prozesse können im ungesättigten Fall vernachlässigt werden. Dabei wird angenommen, dass der Grundzustand so stark bevölkert ist, dass eine Erhöhung der Laserintensität zu einer proportional höheren Anregungsrate führt. Ist der

angeregte Zustand gesättigt, flacht die Anregungsrate ab und oben genannte Entvölkerungsmechanismen können effektiv werden. Einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag liefert strahlungslose Stoßabregung, die vor allem bei Atmosphärendruck ausgeprägt ist. Eine Übersicht der Prozesse ist in Abbildung 2.7 gezeigt. [28]

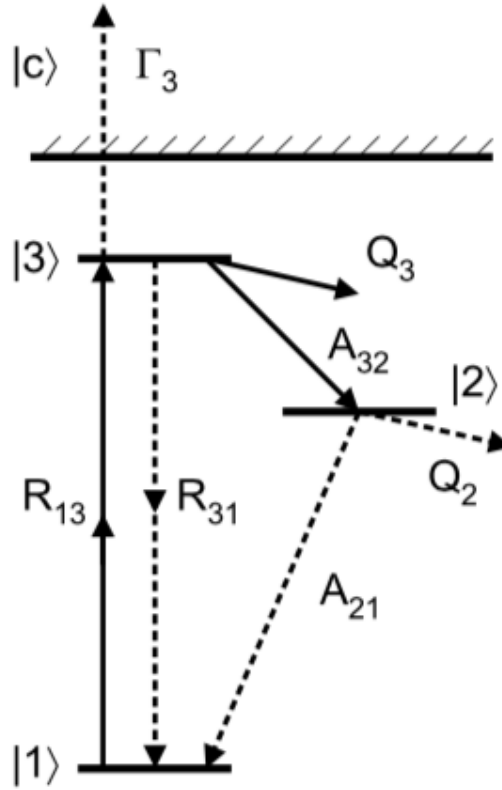


Abbildung 2.7: Schema der Zweiphotonen laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie. Eingezeichnet ist der Grundzustand $|1\rangle$, der angeregte Zustand $|3\rangle$, ein Zwischenzustand $|2\rangle$ und das Zustandskontinuum $|c\rangle$. Die möglichen Prozesse sind durch Pfeile und die entsprechende Bezeichnung der Prozessraten symbolisiert: induzierte Zweiphotonenanregung R_{13} , induzierte Zweiphotonenemission R_{31} , spontane Emission (A_{32} , A_{21}), Stoßabregung (Q_3 , Q_2) und Photoionisation Γ_3 . Entnommen aus [28].

Demnach kann die Änderung der Besetzungsdichte des angeregten Zustandes wie folgt angegeben werden:

$$\frac{d}{dt}n_3 = R_{03}(t)n_0 - (A_3 + Q_3)n_3 \quad (2.12)$$

Mit einem beliebig geformten Laserpuls der Länge T ergibt sich die Lösung:

$$n_3(t) = \begin{cases} n_0 \int_0^\infty R_{13}(t) e^{-(A_3+Q_3)(t-t')} dt' & \text{für } 0 < t < T \\ n_3(T) e^{-(A_3+Q_3)(t-T)} & \text{für } t > T \end{cases} \quad (2.13)$$

Durch Integration über Zeit und Anregungsvolumen folgt die Zahl der Fluoreszenzphotonen:

$$N_F^{tot} = A_{32} \int_V \int_0^\infty n_3(t) dt dV = a_{32} \hat{\sigma}^{(2)} n_0 \int_V \int_0^\infty \left(\frac{I_L}{h\nu_L} \right)^2 dt dV \quad (2.14)$$

Dabei ist a_{32} das reduzierte optische Verzweigungsverhältnis. Dieses berücksichtigt sowohl alle möglichen optischen Übergänge in niedrigere Energieniveaus, als auch die strahlungslose Abregung.

$$a_{32} = \frac{A_{32}}{\sum_j A_{3j} + \sum_q k_q n_q} \quad (2.15)$$

Da die Zahl der Fluoreszenzphotonen linear von der Grundzustandsdichte abhängt, kann dieser Ausdruck verwendet werden, um atomare Sauerstoffdichten zu messen. Dabei ist die quadratische Abhängigkeit der Laserintensität zu beachten, die bei der Berechnung berücksichtigt werden muss. [24, 28]

2.4.2 Edelgas-Kalibrierung

Die genaue Zahl an Fluoreszenzphotonen ist experimentell nur eingeschränkt zu bestimmen. Es müsste der Einfluss aller optischen Komponenten im Strahlengang sowie die Eigenschaften des Photomultipliers genauestens bekannt sein. Durch die quadratische Abhängigkeit ist die Charakteristik des Lasers von besonderer Bedeutung. Ändert sich die Querschnittsfläche des Strahls oder beinhaltet der Strahl sogenannte „hot spots“, kann das Ergebnis maßgeblich verändert werden. Es wird daher eine Kalibrierung benötigt, um von dem Signal auf die absolute Sauerstoffdichte schließen zu können.

Es bietet sich eine Vergleichsmessung mit einem Edelgas bekannter Dichte an [31]. Um die Kalibrierung mit dem gleichen experimentellen Aufbau durchzuführen, sollte das Edelgas möglichst ähnliche Eigenschaften (Anregungswellenlänge und Fluoreszenzwellenlänge) haben. Für Sauerstoff empfiehlt sich eine Kalibrierung mit Xenon (siehe Abbildung 2.8).

Die Anregungswellenlänge unterscheidet sich nur um 1,3 nm, die mit einem abstimmbaren Laser mit geringen Änderungen der Lasereigenschaften einstellbar sind. Die Wellenlänge des Fluoreszenzsignals unterscheidet sich um ca. 10 nm. Bei der Detektion muss dementsprechend ein anderer Filter verwendet werden. Außerdem muss die Wellenlängenabhängigkeit des Photomultipliers beachtet werden.

Ziel der Kalibriermessung ist es, einen Faktor χ zu finden, mit dem das TALIF-Signal S in eine Sauerstoffdichte umgerechnet werden kann. Das TALIF-Signal ist dabei die auf die Laserintensität normierte Spannung der Photomultipliers.

$$S = \frac{U}{\int_V \int_0^\infty \left(\frac{I_L}{h\nu_L} \right)^2 dt dV} \quad (2.16)$$

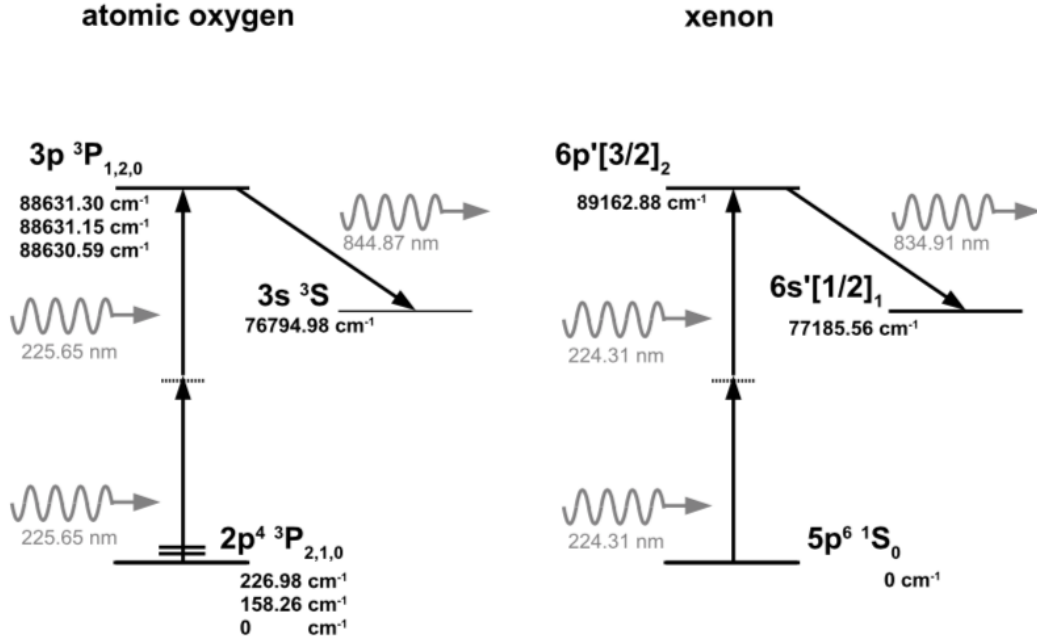


Abbildung 2.8: Zwei-Photonen-Anregung und Fluoreszenz-Schema für atomaren Sauerstoff und Xenon. Entnommen aus [30].

Ist die Xenondichte bekannt, kann das Verhältnis aus dem Xenon- und Sauerstoffsignal gebildet werden. Daraus ergibt sich der Kalibrierfaktor zur Berechnung der absoluten Sauerstoffdichte:

$$\frac{S_{Xe}}{S_O} = \frac{T_{Xe}\eta_{Xe}}{T_O\eta_O} \frac{a_{Xe}\sigma_{Xe}^{(2)}}{a_O\sigma_O^{(2)}} \frac{n_{Xe}}{n_O} \quad (2.17)$$

$$n_O = \chi S_O \quad (2.18)$$

Dabei beschreibt T die Transmission des verwendeten Filters und η die Photonen- ausbeute des Photomultipliers bei gegebener Wellenlänge. Da der Grundzustand des Sauerstoffatoms (siehe Abbildung 2.8) dreifach entartet ist, aber nur aus einem Niveau angeregt wird, kann mithilfe einer Boltzmannverteilung bei gegebener Temperatur auf die Grundzustandsdichte geschlossen werden. [28, 30, 31]

In Kapitel 4.1 wird eine Kalibriermessung exemplarisch durchgeführt und χ bestimmt.

2.5 Aktinometrie

Eine weitere Diagnostik, um atomare Dichten zu messen, ist die Aktinometrie [32]. Diese ist eine Methode der optischen Emissionsspektroskopie (OES). Hierbei wird die natürliche Emission des Plasmas beobachtet. Dies bietet den Vorteil, dass kein Lasersystem zur Anregung der Atome nötig ist. Allerdings sind Modelle nötig, um von der Abregung eines höheren Zustands auf die Grundzustandsdichte schließen zu können.

Damit die Aktinometrie angewendet werden kann, wird die Gasmischung durch eine geringe Beimischung eines Aktinometergases (hier: Argon) ergänzt. Die Beimischung wird so gewählt, dass die Emission von Argonatomen deutlich im Spektrum zu sehen ist, sich jedoch die Plasmaeigenschaften möglichst nicht ändern. Die Sauerstoffdichte ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Emission einer Sauerstoff- sowie einer Argonlinie.

Die Intensität einer Spektrallinie hängt von der atomaren Dichte im Grundzustand $[X]$ ab. Atome im Grundzustand werden durch Elektronenstöße in einen höheren Zustand angeregt. Dieser Prozess ist abhängig von der Elektronendichte n_e und einer Anregungsrate k_e . Photonen werden bei der Abregung des höheren Zustandes emittiert. Dieser Vorgang hängt zum Einen von dem Einsteinkoeffizient A_{ij} , zum Anderen von der Lebensdauer τ des Zustandes ab. Hinzu kommt eine optische Konstante c , die experimentelle Einflüsse, wie die Sensitivität des Spektrometers oder Einflüsse von Linsen und Filtern im Strahlengang, berücksichtigen kann.

$$I_X = c^{(X)} h\nu A_{ij} n_e k_e [X] \tau \quad (2.19)$$

Die Anregungsrate ist abhängig von dem Wirkungsquerschnitt σ für Elektronstoßanregung und der Elektronenergieverteilungsfunktion $f(\epsilon)$.

$$k_e = \int_{E_0}^{\infty} f(\epsilon) \sigma(\epsilon) \sqrt{2\epsilon/m_e} d\epsilon \quad (2.20)$$

Da die Elektronenenergieverteilung im allgemeinen nicht bekannt ist, kann von der Intensität nicht direkt auf die Dichte geschlossen werden. Die Idee der Aktinometrie ist jedoch, zwei Zustände mit möglichst ähnlichem Verlauf des Wirkungsquerschnittes für Elektronenstoßanregung zu beobachten. Als Vereinfachung kann der Wirkungsquerschnitt in eine Formfunktion $\phi(\epsilon)$ und eine Amplitude σ_m aufgeteilt werden.

$$\sigma(\epsilon) = \sigma_m \phi(\epsilon) \quad (2.21)$$

Wird das Verhältnis der zwei Intensitäten gebildet, lässt sich die Anregungsrate bis auf einen konstanten Faktor, dem Maximum des Wirkungsquerschnittes σ_m , kürzen.

$$\frac{I_O}{I_{Ar}} = \frac{c^{(O)} h\nu^{(O)} A_{ij}^{(O)} n_e [O] \tau^{(O)} k_e^{(O)}}{c^{(Ar)} h\nu^{(Ar)} A_{ij}^{(Ar)} n_e [Ar] \tau^{(Ar)} k_e^{(Ar)}} \quad (2.22)$$

$$\frac{k_e^{(O)}}{k_e^{(Ar)}} = \frac{\sigma_m^{(O)} \int_{E_0}^{\infty} f(\epsilon) \sqrt{2\epsilon/m_e} d\epsilon}{\sigma_m^{(Ar)} \int_{E_0}^{\infty} f(\epsilon) \sqrt{2\epsilon/m_e} d\epsilon} = \frac{\sigma_m^{(O)}}{\sigma_m^{(Ar)}} \quad (2.23)$$

Hier wird das Korona-Modell angenommen. Dabei ist der Grundzustand vollkommen überbesetzt und der Ionisationsgrad gering, sodass die Argondichte durch das ideale Gasgesetz mit Hilfe des Partialdruckes bestimmt werden kann, wodurch sich das Problem deutlich reduziert. Werden die bekannten Konstanten zu C zusammengefasst, ergibt sich die atomare Sauerstoffdichte zu:

$$[O] = C \frac{I_O}{I_{Ar}} [Ar] \quad (2.24)$$

Wie bei optischer Emissionsspektroskopie üblich, wird nur die Emission gemessen, die durch die Abregung eines Atoms entsteht. Um auf den Grundzustand zu schließen, müssen Annahmen über die Anregung aus dem Grundzustand getroffen werden. Bei der Aktinometrie (Gleichung 2.24) wird davon ausgegangen, dass der obere Zustand ausschließlich durch Elektronenstoß aus dem Grundzustand angeregt und durch spontane Emission abgeregt wird. Dabei wird vernachlässigt, dass der obere Zustand auch durch Kaskadenanregung, zum Beispiel über Metastabile oder durch Abregung höherer Zustände, bevölkert werden kann. Außerdem wird die strahlungslose Abregung (quenching) vernachlässigt.

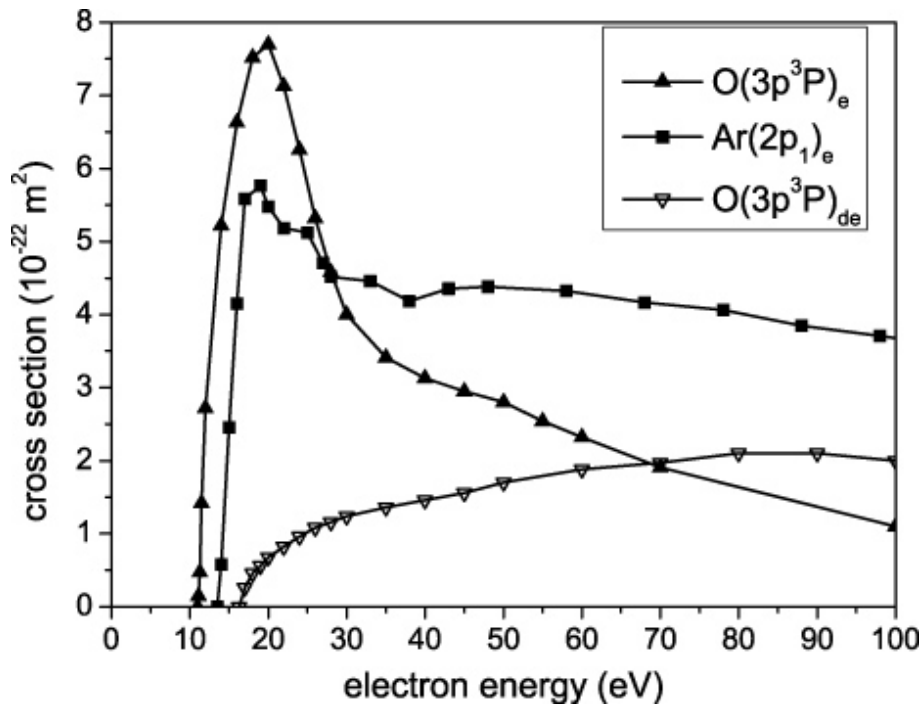


Abbildung 2.9: Direkte (e) und dissoziative (de) Elektronenstoß-Anregungsquerschnitte für O(3p³P)- und Ar(2p₁)-Atome. Entnommen aus [33].

Der Kern der Aktinometrie ist die Auswahl der spektralen Linien mit ähnlichen Elektronenstoßanregungsquerschnitten. Ein Beispiel für ein solches Paar sind die Sauerstoff $\lambda = 844$ nm-Linie und die $\lambda = 750$ nm-Linie. Die Wirkungsquerschnitte sind in Abbildung 2.9 aufgetragen. Hervorzuheben ist, dass sich die Verläufe der Querschnitte in Abhängigkeit der Elektronenenergie unterscheiden. Außerdem starten die Kurven bei unterschiedlichen Grenzenenergien. Um diese Unterschiede zu berücksichtigen, müsste die Elektronenenergieverteilungsfunktion bekannt sein. Zusätzlich ist ein dritter Wirkungsquerschnitt für dissoziative Anregung von Sauerstoff gezeigt. Die Anregung über diesen Kanal muss ebenfalls in das Modell mit einbezogen werden. Dafür wird der Anteil der Anregung berechnet und von der Sauerstoffdichte abgezogen. [34, 35, 36]

$$[O] = C \frac{I_O}{I_{Ar}} [Ar] - \frac{\int_{E_0}^{\infty} f(\epsilon) \sigma_d(\epsilon) \sqrt{2\epsilon/m_e} d\epsilon}{\int_{E_0}^{\infty} f(\epsilon) \sigma_e(\epsilon) \sqrt{2\epsilon/m_e} d\epsilon} [O_2] \quad (2.25)$$

Spätestens an dieser Stelle muss die EEDF bekannt sein, um belastbare Ergebnisse zu erzielen. Als erste Näherung kann z.B. eine Maxwell- oder Druyvesteynverteilung angenommen werden. Diese Annahme kann durch Eigenschaften des Plasmas erweitert werden. Wird Helium als Trägergas verwendet, ist beispielsweise zu erwarten, dass die EEDF bei der Ionisationsenergie (24,6 eV) einbricht. Auf der einen Seite wird die Theorie um weitere Unsicherheiten erweitert, auf der anderen Seite können die Verläufe der Wirkungsquerschnitte in die Rechnung miteinbezogen werden.

2.5.1 Energieaufgelöste Aktinometrie

Eine Erweiterung der klassischen Aktinometrie ist die energieaufgelöste Aktinometrie (ERA) [35, 36]. Diese misst gleichzeitig die atomare Sauerstoffdichte und die mittlere Elektronenenergie. Letztere Größe beschreibt den Mittelwert aller Energien der freien Elektronen. Dieser Wert ist allerdings nicht mit dem wahrscheinlichsten Wert der Energie (Maximum der EEDF) zu verwechseln. Die Differenz der beiden Werte ist von der Form der Verteilungsfunktion, die im allgemeinen unbekannt ist, abhängig. Trotzdem führt die Messung der mittleren Energie dazu, dass weniger Annahmen bezüglich der EEDF nötig sind und die dissoziative Anregung mit einbezogen werden kann.

Im Gegensatz zur klassischen Aktinometrie, bei der die Intensitäten zweier Spektrallinien gemessen werden, wird bei der energieaufgelösten Aktinometrie die Anregung mit Hilfe von PROES (siehe Abschnitt 2.3) gemessen. Außerdem werden die Messungen um eine weitere Emissionslinie erweitert ($\lambda = 777$ nm). Aus den drei gemessenen effektiven Anregungen E^* lassen sich zwei Verhältnisse bilden. Die Anregung ist dabei abhängig von der Gasmischung (f_{O_2} : Anteil an molekularem Sauerstoff, f_{Ar} : Anteil an Argon), dem Dissoziationsgrad r_O (Anteil der molekularen Sauerstoffdichte, der dissoziiert ist) und den energieabhängigen Anregungsratenkoeffizienten $k_d(\epsilon)$, bzw. $k_{de}(\epsilon)$ (Elektronenstoßanregung und dissoziative Anregung).

$$\frac{E_{844}^*}{E_{750}^*} = \frac{f_{O_2} r_O k_{844,d}(\epsilon) + k_{844,de}(\epsilon)}{f_{Ar} k_{750,d}(\epsilon)} \quad (2.26)$$

$$\frac{E_{777}^*}{E_{750}^*} = \frac{f_{O_2} r_O k_{777,d}(\epsilon) + k_{777,de}(\epsilon)}{f_{Ar} k_{750,d}(\epsilon)} \quad (2.27)$$

Es entsteht ein Gleichungssystem mit zwei Gleichungen und zwei Unbekannten (Elektronenenergie ϵ und Dissoziationsgrad r_O). [35, 36]

Wie zuvor beschrieben, sind die Anregungsratenkoeffizienten nur bei bekannter Elektronenenergieverteilungsfunktion zu bestimmen. Allerdings erlauben es frei zugängliche Programme, wie BOLSIG+ [37], effektive Anregungsraten in Abhängigkeit der mittleren Elektronenenergie und unter Berücksichtigung von Plasmaeigenschaften (Gastemperatur, Gaszusammensetzung, Ionisationsgrad, Elektronendichte) zu berechnen. Dazu wird die Boltzmann-Gleichung für Elektronen in einem ionisiertem

Gas betrachtet.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla f - \frac{e}{m} E \cdot \nabla_v f = C[f] \quad (2.28)$$

Dabei beschreibt f die Elektronenverteilung im sechsdimensionalen Phasenraum, v die Geschwindigkeit und E das elektrische Feld. C ist die durch Stöße hervorgerufene Änderungsrate von f . Eine oft verwendete Lösungsmethode ist die Zwei-Term-Näherung. Hier wird die Verteilungsfunktion in einen isotropen Teil und einen anisotropen Teil aufgeteilt. Der isotrope Teil könnte beispielsweise durch eine Maxwell-Verteilung beschrieben werden. Der anisotrope Teil ist hingegen unter anderem auch von inelastischen Stößen abhängig. Bei Bekanntheit der Wirkungsquerschnitte der durch Stöße induzierten Prozesse, wie Impulsübertragung, Anregung und Ionisation, folgen effektive Ratenkoeffizienten durch die Lösung der Boltzmann-Gleichung.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 COST Reference Microplasma Jet

Als Plasmaquelle kommt in dieser Arbeit der „COST Reference Microplasma Jet“ zum Einsatz. Dabei handelt es sich um ein kapazitiv gekoppeltes Niedertemperaturplasma (siehe Kapitel 2.1.1). Der 1 mm x 1 mm x 30 mm große Entladungskanal wird zum einen von Elektroden aus Edelstahl, an denen die Radiofrequenz von 13.56 MHz anliegt, und zum anderen von Quarzfenstern umgeben. Letztere bieten einen einfachen Zugang für optische Diagnostiken (siehe Abbildung 3.1b). Im Gehäuse des COST-Jets befindet sich ein einstellbarer LC-Schwingkreis, der ein äußeres Matchingnetzwerk ersetzt (siehe Abbildung 3.1a). Hinzu kommen Sonden für Strom und Spannung. Die Spannungssonde misst den Spannungsabfall zwischen den beiden Elektroden. Der Strom wird aus dem Spannungsabfall U_c über den Widerstand $R_m = 4,7 \Omega$ gemessen. $R_t = 50 \Omega$ beschreibt den Innenwiderstand der Kabel. Da Strom und Spannung um eine Phase φ verschoben sind, folgt die Leistung aus dem Produkt aus Strom, Spannung und dem Kosinus der Phase. [1]

$$I = U_c \frac{R_m + R_t}{R_m R_t} \quad (3.1)$$

$$P = IU \cos \varphi \quad (3.2)$$

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, müssen bestimmte Referenzbedingungen eingehalten werden. Zum Beispiel sollte der COST-Jet mindestens 30 Minuten vor Beginn der Messung gestartet werden. Diese Zeit wird benötigt, um den Jet in ein thermischen Gleichgewichtszustand zu bringen [1]. Außerdem sollte darauf geachtet werden, dass die verwendete Gasmischung möglichst wenig durch Feuchtigkeit oder Umgebungsluft kontaminiert wird. Dazu sollte ein Ventil in Nähe des COST-Jets installiert sein, das geschlossen ist, solange kein Gasfluss eingestellt ist.

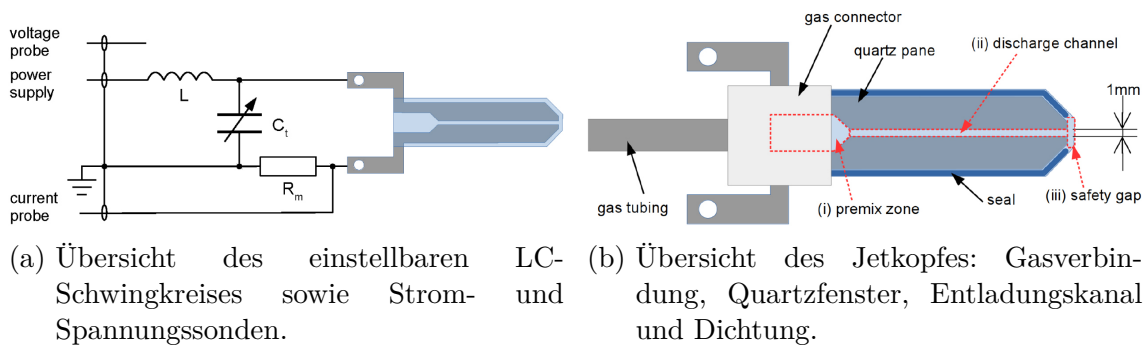


Abbildung 3.1: Übersicht des LC-Schwingkreises sowie des Jetkopfes. Entnommen aus [1].

Insgesamt sollte der Aufbau ausschließlich aus Edelstahlkomponenten konstruiert sein. Das Abpumpen der Gasleitungen kann Unreinheiten weiter minimieren.

Ein einheitliches Koordinatensystem soll den Vergleich verschiedener Publikationen vereinfachen (siehe Abbildung 3.2). Die Z-Richtung steht dabei für die Richtung des Gasflusses. Der Nullpunkt ist am Ende der Elektroden definiert. Die X-Richtung beschreibt die Strecke zwischen den beiden Elektroden. Die Strecke zwischen den Quarzfenstern wird mit der X-Richtung beschrieben.

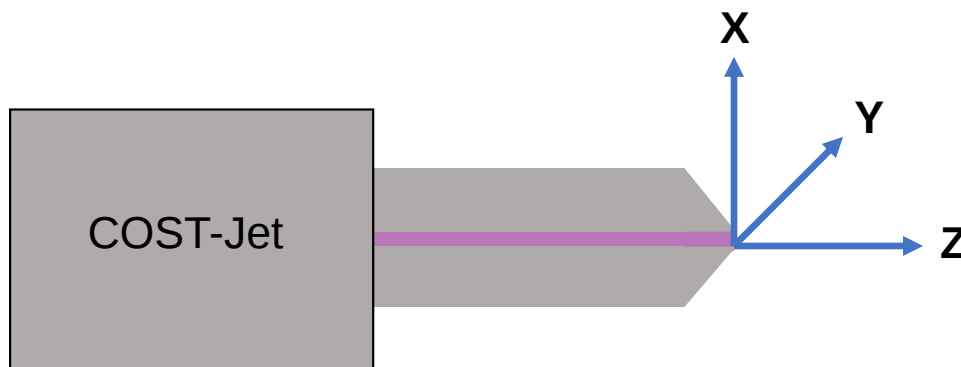


Abbildung 3.2: Schematische Skizze des COST-Jets mit Koordinatensystem

3.2 TALIF Aufbau

Der TALIF-Aufbau besteht aus verschiedenen Komponenten. Das Herzstück des Aufbaus ist das Lasersystem. Dieses wird zur Anregung der Sauerstoffatome verwendet. Hinzu kommt der Detektionsaufbau, um das Fluoreszenzsignal zu messen. Eine Vakuumkammer ist nötig, um die Edelgaskalibrierung durchzuführen. Eine schematische Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 3.3 zu sehen.

3.2.1 Lasersystem

Das Lasersystem besteht aus verschiedenen Komponenten. Ein ND:YAG Laser (Continuum: Powerlite 8000) pumpt einen Farbstofflaser (Continuum: ND6000). Ersterer emittiert bei einer Wellenlänge von 1064 nm und wird mit einer Frequenz von 10 Hz von einem Puls-Delay-Generator (Stanford Research Systems DG535) getriggert. Die Laserpulse haben eine Länge von 6 - 7 ns und eine Energie von 70 mJ.

Mit Hilfe von frequenzverdoppelnden Kristalle wird der Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 532 nm in den Farbstofflaser (Ethanollösung aus Pyridin I und DCM) geleitet. Die Emissionswellenlänge liegt hier zwischen 650 nm und 715 nm und kann mit Hilfe eines Gitters (Dual 2400 1/mm) selektiert werden. Dieses lässt sich durch einen Schrittmotor drehen, um die Wellenlänge in 1 pm-Schritten zu ändern. Der Motor kann durch einen Computer gesteuert werden.

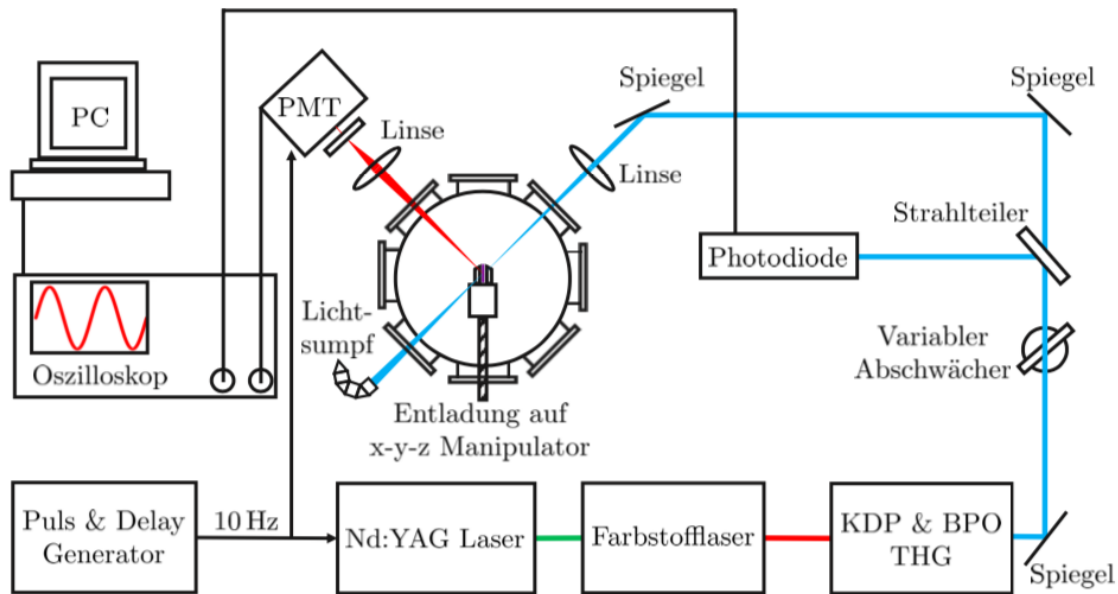


Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung des optischen Versuchsaufbaus. Entnommen aus [38].

Für TALIF-Messungen sind Wellenlängen von ca. 225 nm nötig. Dementsprechend muss die Wellenlänge des Farbstofflasers verkürzt werden. Dies kann durch nichtlineare Frequenzmischung in Kristallen realisiert werden. Ein Kaliumdihydrogenphosphatkristall (KDP) verdoppelt die Frequenz zunächst. Der Strahl, der immer noch Teile der Ausgangswellenlänge enthält, wird durch einen Beta-Bariumborat-Kristall (BBO) gelenkt. In diesem wird die Grundmode mit der zweiten Harmonischen überlagert. Die dritte Harmonische mit ca. 225 nm entsteht. Ein Pellin-Broca-Prisma leitet ungewollte Wellenlängen in Lichtsümpfe, sodass nur die gewünschte Wellenlänge zu dem Experiment gelangt. Der Strahl hat jetzt einen Durchmesser von 3 mm und eine Pulsenergie von 0,1 mJ.

Bevor der Strahl das Experiment erreicht, passiert er einen einstellbaren Abschwächer. Dieser besteht aus einem drehbaren, teildurchlässigen Spiegel an einem computersteuerbaren Schrittmotor. Dieser kann später dazu verwendet werden, einen Zusammenhang zwischen Laserintensität und Fluoreszenzsignal aufzunehmen. Ein Teil des Strahls wird zu einer Diode geleitet, um das Referenzsignal zu messen, mit dem das Fluoreszenzsignal normiert wird.

Für eine Ortsauflösung wird der Strahl durch eine Linse ($f=300$ mm, Suprasil) in die Vakuumkammer gelenkt. Der Plasmajet ist dort auf einer X-Y-Z-Verschiebung befestigt, die durch computergesteuerte Schrittmotoren bewegt werden kann. Der Strahldurchmesser beträgt an der Position der Entladung ca. 200 μm . Auf der gegenüberliegenden Seite läuft der Strahl in einen Lichtsumpf, um Reflektionen in der Vakuumkammer zu vermeiden.

3.2.2 Detektionsaufbau

Das Fluoreszenzsignal wird unter einem Winkel von 90° zu dem Laserstrahl beobachtet. Dazu wird es mit Hilfe einer Linse ($f=300$ mm, BK7) durch einen Filter auf den Photomultiplier (Burle: C31034A, hohe Quantenausbeute im nahen Infra-

rotbereich) abgebildet. Dieser wird durch den Delaygenerator gegatet, damit nur ein Fluoreszenzsignal messbar ist, wenn ein Lasersignal das Plasma passiert. Für eine Synchronisierung muss eine Verzögerung zum Laserpuls eingestellt werden. Eine Spaltblende (0,5 mm) verbessert die Auflösung, da diese Licht aus anderen Bereichen des Plasmas abschirmt. Des Weiteren wird der Photomultiplier gepulst (mit Laser synchronisiert) betrieben, sodass nur das laserinduzierte Signal gemessen wird. Das System wird aktiv gekühlt, um thermisches Rauschen zu verhindern.

Sowohl das Fluoreszenzsignal, als auch das Referenz-Diodensignal wird mit einem Oszilloskop (HP54510A, 250 MHz, 1 GS/s) ausgelesen. Es wird auf das Referenz-Diodensignal getriggert. Die Signale können automatisch integriert werden und über ein Labview-Programm an einen Computer weitergegeben werden.

3.2.3 Vakuumsystem

Um eine Kalibrierung mit einer bekannten Xenondichte zu ermöglichen, ist ein Vakuumsystem nötig. Die Plasmaquelle wird deshalb in einer Vakuumkammer platziert. Bei Betrieb der Entladung kann diese Kammer geöffnet bleiben. Für die Kalibrierung wird die Kammer geschlossen und abgepumpt. Dafür wird eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer DCU 100) verwendet. Eine Membranpumpe (ABM-4EKF63CX) dient als Vorpumpe.

Die Gasmischung kann über ein Panel eingestellt werden, an dem die einzelnen Gasflaschen über Massenflussregler (Analyt) angeschlossen sind. Die Massenflussregler sind über einen Computer regelbar und sind für die gewünschten Gasflüsse (ca. 1 slm He, ca. 5 sccm O₂) spezifiziert. Die Xenondichte lässt sich über ein Nadelventil einstellen und über einen Drucksensor (Edwards W60022811 Capacitance Manometer) messen.

Da in einem sauerstoffhaltigen Plasma auch Ozon erzeugt wird, ist bei Betrieb des Plasmas eine Absaugung notwendig.

3.3 Energieaufgelöste Aktinometrie mit elektrisch verstellbaren Filtern

Um atomare Sauerstoffdichten und mittlere Energien mit Hilfe der energieaufgelösten Aktinometrie zu messen, muss die Emission verschiedener Übergänge zeitaufgelöst beobachtet werden. Dazu wird der Entladungskanal auf ein ICCD-Sensor („intensified charge-coupled device“, Andor iStar DH334T-18U-73) abgebildet. Der Vorteil einer solchen Abbildung besteht darin, die Emission des gesamten Kanals direkt mit einer Messung zu beobachten und somit den Aufbau nicht relativ zum Plasma verschieben zu müssen.

CCD-Sensoren nutzen den inneren Photoeffekt aus, um aus einfallenden Photonen Ladungsträger zu erzeugen. Für eine zweidimensionale Auflösung wird eine Matrix aus Halbleiterstrukturen gebildet. Die entstehenden Ladungsträger werden in den einzelnen Pixeln (Potentialtöpfen) gespeichert und sind proportional zur eingefallenen Lichtmenge. Das Auslesen der Signale geschieht zeilenweise nach dem Prinzip einer Eimerkette. Dabei werden die Ladungen immer an den nächsten Potentialtopf der Zeile weitergegeben, bis die ganze Matrix erfasst worden ist. Messungen im

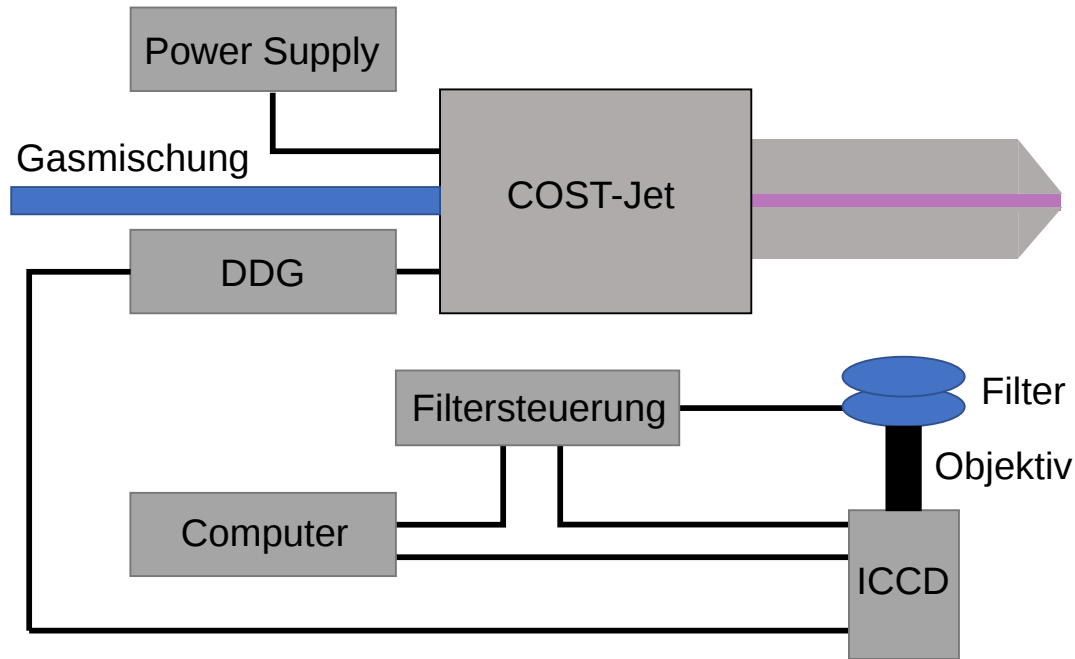


Abbildung 3.4: Schematische Skizze des ERA-Aufbaus.

Nanosekundenbereich sind durch ICCD-Sensoren möglich, die eine Verstärkung vor dem CCD-Sensor durchführen. Dabei wird das einfallende Licht zunächst auf eine Photokathode geleitet. Der entstehende Elektronenstrom wird durch eine Mikrokanalplatte verstärkt. Die Mikrokanalplatte funktioniert dabei wie ein Photomultiplier nach dem Prinzip der Sekundärelektronenvervielfachung. Der verstärkte Elektronenfluss wird mit Hilfe eines Leuchtschirms in Photonen umgewandelt, die mit dem CCD-Sensor detektiert werden können.

Da die ICCD-Kamera keinerlei Informationen über die Wellenlänge der Photonen liefern kann, muss ein Filter im Strahlengang platziert werden. Für die energieaufgelöste Aktinometrie sind mindestens drei verschiedene atomare Übergänge nötig, was dazu führt, dass der Filter mehrfach gewechselt werden muss. Messungen im Nanosekundenbereich benötigen in der Regel Belichtungszeiten in der Größenordnung von Minuten, sodass eine RF-Periode zu einer Messzeit im Bereich einer halben Stunde führen kann. Dies führt dazu, dass Signale, zwischen deren Messung im Extremfall Stunden liegen, in der Auswertung verglichen werden müssen.

Eine Lösung für dieses Problem bieten elektronisch verstellbare Filter (VariSpec NIR-RM-HC-20). Diese bestehen aus Flüssigkristallen, deren Orientierung durch das Anlegen einer Spannung beeinflusst werden kann. Aufgrund der doppelbrechenden Eigenschaft der Kristalle wird ein einfallendes Lichtbündel in einen ordentlichen (senkrecht polarisiert) und einen außerordentlichen (parallel polarisiert) Strahl geteilt. Aufgrund unterschiedlicher Ausbreitungsgeschwindigkeiten ergibt sich hinter dem Kristall ein Phasenunterschied. Die Überlagerung der Lichtbündel führt zu einer veränderten Polarisierung, die genau dann linear ist, wenn der Phasenunterschied ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist. Da der Phasenunterschied von den Eigenschaften des Kristalls und der Wellenlänge des Lichtes abhängt, lässt sich der Kristall so einstellen, dass nur für eine bestimmte Wellenlänge das Lichtbündel linear polari-

siert ist. Mit Hilfe eines Polarisationsfilters kann diese eine Wellenlänge ausgekoppelt werden. Alle anderen Wellenlängen werden blockiert.

Aufgrund der elektronischen Einstellbarkeit der Kristalle lassen sich die Filter innerhalb von 100 ms auf eine Wellenlänge zwischen 550 nm und 1000 nm in 0,1 nm-Schritten verstellen. Das Filterset besteht aus zwei hintereinander geschalteten Filtern, die jeweils an einem Steuergerät angeschlossen sind. Die Steuergeräte lassen sich mit einem Computer ansprechen, sodass die Filter programmiert werden können. Außerdem lassen sich die Filter über ein Triggersignal, zum Beispiel von der Kamera, umschalten. Mit so einem Filter können zu jedem Zeitpunkt in der Entladung alle Wellenlängen direkt hintereinander gemessen werden, sodass zwischen zwei Signalen, die in der Auswertung verglichen werden, maximal einige Minuten liegen.

Die zeitliche Auflösung des Aufbaus wird durch die verwendete ICCD-Kamera vorgegeben. Diese kann mit Hilfe eines Delaygenerators (Stanford Research Systems DG645) mit einer Frequenz von 333 KHz an einer bestimmten Position innerhalb der RF-Periode getriggert werden und jeweils eine Messung im Nanosekundenbereich durchführen. Um die ganze RF-Periode abzurastern, kann der Triggerzeitpunkt jeweils um einige Nanosekunden verschoben werden. Da das Originalnetzteil des COST-Jets keinen Triggenerausgang besitzt, wird der Delaygenerator über die Stromsonde des Jets getriggert.

4 Vorbereitende Messungen

Im folgenden Kapitel werden verschiedene Messungen vorgestellt, die die eigentlichen Experimente vorbereiten. Zunächst wird eine Edelgaskalibrierung durchgeführt, um aus den gemessenen TALIF-Signalen absolute Sauerstoffdichten ableiten zu können. Darüber hinaus wird der ERA-Aufbau vorbereitet, indem auch hier eine relative Kalibrierung vollzogen wird und die Eigenschaften des verwendeten Filters charakterisiert werden.

4.1 Xenon Kalibrierung

Um gemessene TALIF-Signale in Sauerstoffdichten umzurechnen, ist eine Kalibrierung mit Xenon notwendig (siehe Abschnitt 2.4.2). Grundsätzlich muss die Kalibrierung nur einmal durchgeführt werden. Allerdings hängt der Kalibrierfaktor sehr stark von den optischen Eigenschaften des gesamten Laser- bzw. Fluoreszenzstrahlengangs ab. Da sich diese Eigenschaften mit der Zeit ändern können (z.B. Querschnittsfläche des Lasers, Auftreten von Hotspots, Alterung des Farbstoffes) oder aktiv geändert werden (z.B. Positionierung der Entladung), sind weitere Kalibrierungen nötig. In diesem Abschnitt soll eine Kalibrierung exemplarisch vorgestellt werden.

Für die Kalibrierung muss die Vakuumkammer abgepumpt werden. Da die Kammer bei den Sauerstoffmessungen geöffnet ist, können Verunreinigungen wie Staub und Feuchtigkeit in die Kammer gelangen. Aus diesem Grund sollte die Kammer im besten Fall mehrere Tage, aber mindestens einige Stunden abgepumpt werden.

Der optische Aufbau muss ebenfalls für die Kalibrierung angepasst werden. Zunächst muss der Filter vor dem Photomultiplier gewechselt werden, um für die Fluoreszenzwellenlänge von Xenon durchlässig zu sein. Außerdem muss die Wellenlänge des Farbstofflasers geändert werden, um Xenon anregen zu können. Da die Eigenschaften der optischen Elemente, wie die der Spiegel oder auch die der Kristalle zur Erzeugung der dritten Harmonischen, wellenlängenabhängig sind, muss der Aufbau etwas nachjustiert werden.

In die abgepumpte Kammer kann nun über ein Nadelventil Xenon eingelassen werden. Anders als bei den Sauerstoffmessungen, ist die gesamte Kammer (inkl. des COST-Jets) mit Xenon gefüllt. Das führt dazu, dass auch außerhalb der Plasmaquelle Fluoreszenz möglich ist. Aus diesem Grund muss zunächst ein zweidimensionaler Scan durchgeführt werden, bei dem die Elektroden und die Quarzfenster sichtbar werden. Auf Grundlage dieser Messung kann die Kalibrierung dann innerhalb des Entladungskanals durchgeführt werden.

Der Kalibrierfaktor χ (siehe 2.18) ist von dem gemessenen Xenon-TALIF-Signal und der dazugehörigen Teilchenzahl abhängig. Für eine bessere Statistik sollte das TALIF-Signal für verschiedene Drücke (Teilchenzahlen) aufgenommen werden, um mit Hilfe einer linearen Regression die Steigung zu bestimmen (Auftragung Signal gegen Teilchenzahl). Der Y-Achsenabschnitt kann eine Auskunft über Hintergrundsignale geben. Es bietet sich an, über den Entladungskanal (von Elektrode zu Elektrode) zu scannen, um jeweils reproduzierbar in der Mitte des Kanals zu messen. Eine Beispielmessung bei drei verschiedenen Xenondrücken ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

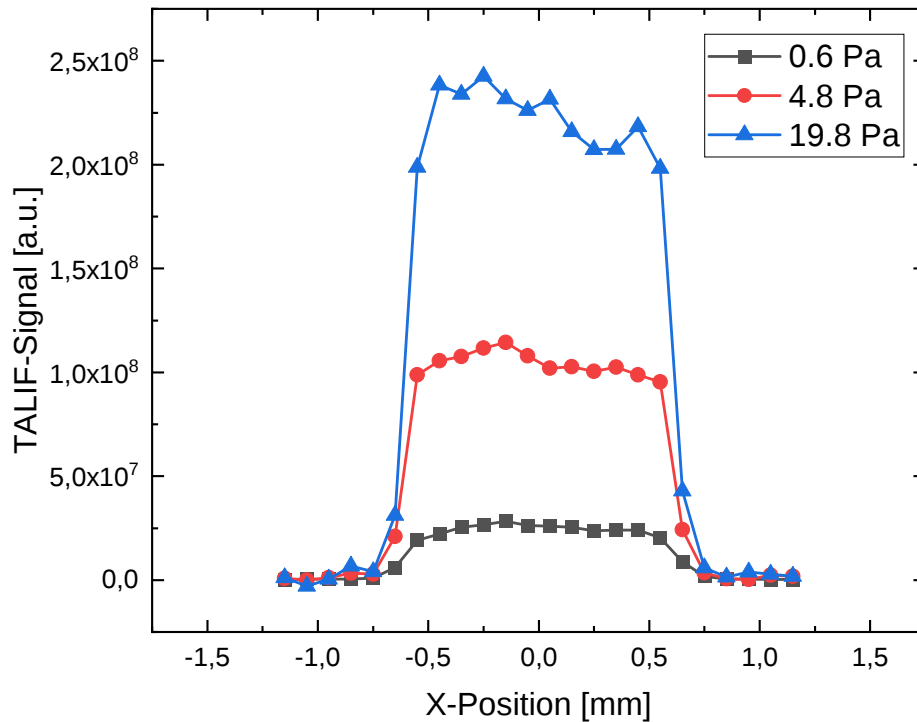


Abbildung 4.1: TALIF-Signal in Abhängigkeit der Position zwischen den Elektroden sowie des Druckes.

Mit Hilfe dieser Messung kann der örtliche Mittelwert des TALIF-Signals innerhalb des Entladungskanals bestimmt werden. Dieser kann später gegen die Xenondichte aufgetragen werden, um einen Kalibrierfaktor zu bestimmen. Auffällig ist, dass das Profil des Signals breiter als der Elektrodenabstand (1 mm) ist. Dies liegt daran, dass sowohl der Laserstrahl, als auch das Fluoreszenzsignal durch Vignitierung beeinflusst wird. Da der Fokuspunkt des Laserstrahls nicht unendlich klein ist, kann in der Nähe der Elektroden ein Teil des Strahls geblockt werden. Auf der anderen Seite kann auch ein Teil des Strahls das Beobachtungsvolumen erreichen, obwohl der Mittelpunkt des Strahls außerhalb des Volumens ist. Aus diesem Grund ist das Maximum des Signals schmaler als 1 mm, jedoch das gesamte Signal breiter als 1 mm, wobei die tatsächliche Xenondichte homogen innerhalb von genau 1 mm verteilt ist.

Neben den schon zuvor diskutierten Bestandteilen (vgl. Gleichung 2.18) hängt der Kalibrierungsfaktor von der Steigung der linearen Regression m (Auftragung TALIF-Signal gegen Xenondichte) sowie dem Boltzmannfaktor β ab.

$$\chi = \frac{a_{Xe}\eta_{Xe}T_{Xe}\sigma_{Xe}^{(2)}I_{Xe}}{a_O\eta_OT_O\sigma_O^{(2)}I_O} \frac{1}{m} \frac{1}{\beta} \quad (4.1)$$

Da das Verhältnis der Zweiphotonenanregungsquerschnitte nur für spektral integrierte Signale gilt, die Messungen jedoch nur bei einer Wellenlänge durchgeführt werden, muss diese Abweichung durch die Faktoren I korrigiert werden. Um die Faktoren zu bestimmen, wird ein Wellenlängenscan durchgeführt. Das Signal wird integriert und durch das Maximum (bei der Wellenlänge die später verwendet wird) geteilt (siehe Abbildung 4.2).

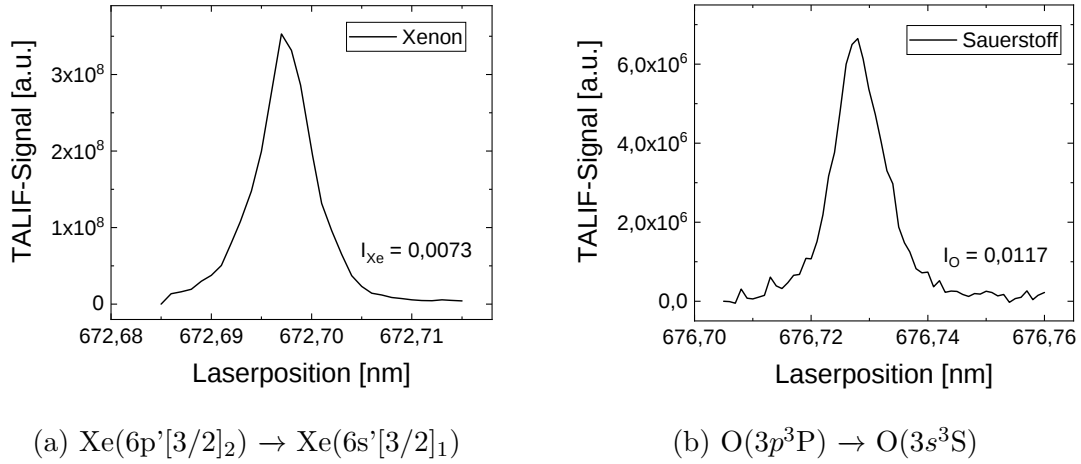


Abbildung 4.2: TALIF-Signal in Abhängigkeit der Laserwellenlänge. Die Faktoren I ergeben sich aus einer Division des Integrals durch das maximale Signal.

Die angegebene Wellenlänge ist die am Farbstofflaser eingestellte Wellenlänge. Da die Frequenz durch die verwendeten Kristalle noch verdreifacht wird und zwei Photonen absorbiert werden, ist die Wellenlänge, mit der effektiv angeregt wird, deutlich geringer. Da die Form der Spektrallinien aufgrund von Verbreiterungsmechanismen druck- und temperaturabhängig ist, sollte das Profil regelmäßig überprüft werden.

Bei genauer Betrachtung des Sauerstoffübergangs fallen leichte Asymmetrien auf. Diese werden durch die Dreifachentartung des Sauerstoffgrundzustandes hervorgerufen. Da die Sauerstoffmessungen nur bei maximalem Signal ($J=2$) durchgeführt werden sollen und die Zustände $J=1$ und $J=2$ vernachlässigt werden, kann von dem TALIF-Signal nicht direkt auf die Grundzustandsdichte geschlossen werden. Eine Boltzmannverteilung gibt den Anteil der Dichte im Zustand $J=2$ am gesamten Grundzustand an [39]:

$$\frac{n_{0,J=2}}{n_0} = \frac{(2J+1)\exp\left(\frac{E_J}{k_B T}\right)}{\sum_{J=0}^{J=2} (2J+1)\exp\left(\frac{E_J}{k_B T}\right)} \quad (4.2)$$

Bei einer Temperatur von 300 K ergibt sich ein Anteil von $\beta = 74,17\%$.

Der Kalibrierfaktor ist außerdem von dem reduzierten optischen Verzweigungsverhältnis a_{Xe} bzw. a_O abhängig (siehe Gleichung 2.15). Dieses ist im allgemeinen nicht konstant, da die Zerfallszeit des Zustandes druckabhängig ist (strahlungslose Stoßabregung). Die effektive Zerfallszeit berechnet sich aus der natürlichen Zerfallszeit sowie der Dichte n und der Stoßabregungsrate k . Außerdem muss der Anteil A_{ik}/A_i betrachtet werden, da der angeregte Xenonzustand nicht ausschließlich über den beobachteten Kanal und strahlungslose Stoßabregung abgeregt wird. Die benötigten Konstanten sind in Tabelle 4.1 gezeigt.

$$\tau_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{nat}(A_{ik}/A_i)} + k \cdot n} \quad (4.3)$$

Tabelle 4.1: Optische Konstanten des Zustandes $Xe(6p'[3/2]_2)$.

Konstante	Wert	Ref
τ_{nat}	$(40,8 \pm 2,0) \text{ ns}$	[39]
k_{Xe}	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[39]
A_{ik}/A_i	0,733	[40]

Da das Fluoreszenzsignal zeitaufgelöst aufgenommen wird, lässt sich aus dem Abfall des Signals die Zerfallszeit bestimmen. In Abbildung 4.3 ist das Xenon-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Drücken dargestellt. In der logarithmischen Darstellung wird der exponentielle Abfall deutlich. Durch eine Anpassung lässt sich aus dem Abfall die Zerfallszeit bestimmen (siehe Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Theoretische und gemessene Zerfallszeiten in Abhängigkeit der Xenondichte

Druck [Pa]	τ_{theo} [ns]	τ_{fit} [ns]
50,1	26, 46	$34,22 \pm 0,16$
19,7	28,45	$36,40 \pm 0,15$
9,9	29,16	$36,38 \pm 0,13$
5,1	29,51	$37,14 \pm 0,17$
2,6	29,71	$37,55 \pm 0,18$
1,0	29,83	$36,63 \pm 0,17$
0,5	29,87	$34,56 \pm 0,16$

Hervorzuheben ist, dass sich die Zerfallszeit und somit auch das reduzierte Verzweigungsverhältnis stark mit dem Druck ändert. Die gemessenen Werte liegen in der Größenordnung der theoretischen Werte. Allerdings gibt es vor allem bei geringen Drücken größere Abweichungen. Kleinere Dichten führen zu geringeren TALIF-Signalen, sodass hier ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis besteht. Außerdem ist das Fluoreszenzsignal mit dem Laserpuls gefaltet. Für eine genauere Messung

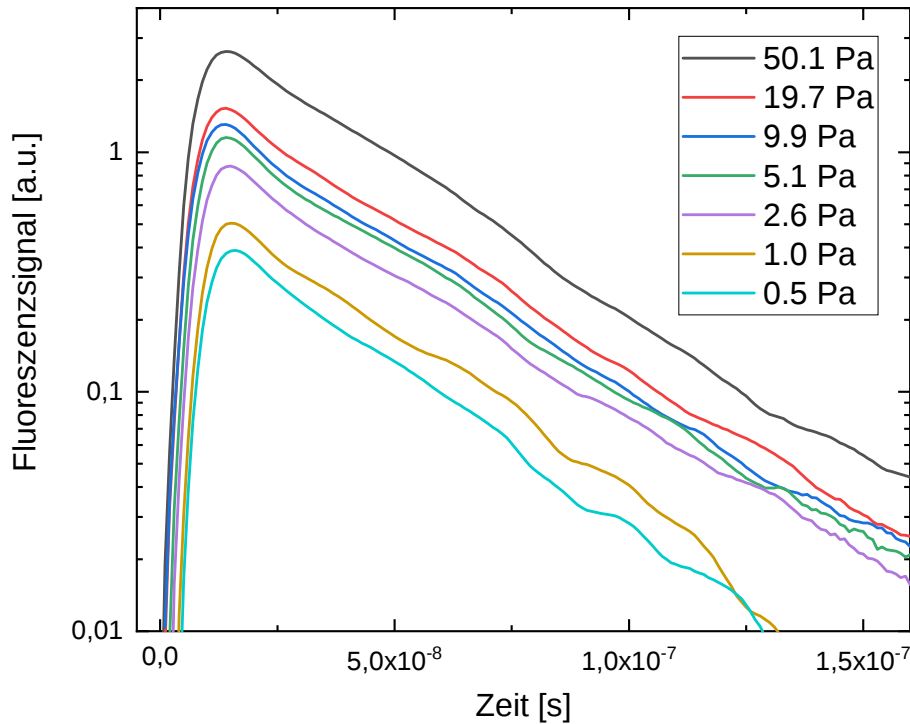


Abbildung 4.3: Xenon-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Drücken.

müssten die Signale getrennt werden. Alles in allem wird die Zeitauflösung durch den verwendeten Nanosekundenlaser limitiert. Ein Femtosekundenlaser könnte dabei helfen, die theoretischen Daten zu reproduzieren. Aufgrund der Abweichungen werden im Folgenden nur die theoretischen Daten verwendet.

Auch für den Sauerstoffzustand ist das reduzierte Verzweungsverhältnis druckabhängig. Zwar wird bei den Sauerstoffmessungen bei konstantem Atmosphärendruck gearbeitet, jedoch wird der Anteil (Partialdruck) von molekularem Sauerstoff an dem Gasgemisch variiert. Zusätzlich soll auch mit einer Luftbeimischung gemessen werden. Sowohl Helium als auch Sauerstoff und Stickstoff können strahlungslose Stoßabregung hervorrufen und müssen bei der Berechnung betrachtet werden. Dies führt dazu, dass für jede verwendete Gasmischung ein individueller Kalibrierfaktor berechnet werden muss. Da bei Atmosphärendruck die Zerfallszeiten sehr viel kleiner als im Vakuum sind, ist eine Bestimmung mit dem Nanosekundenlaser unmöglich. Demnach werden auch hier theoretische Werte verwendet. Die benötigten Konstanten sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Neben den diskutierten Spezies können auch atomarer Sauerstoff, atomarer Stickstoff und Moleküle wie Stickstoffmonoxid oder Ozon für die strahlungslose Abregung verantwortlich sein. Diese werden erst im Plasma erzeugt, sodass sich ihre Dichte erst mit der Zeit aufbaut und ohne eine weitere Messung nicht bekannt ist. Aus diesem Grund wurden die Spezies nicht mit in die Berechnung mit einbezogen.

Tabelle 4.3: Optische Konstanten des Zustandes O(3p³P).

Konstante	Wert	Ref
τ_{nat}	$(34, 7 \pm 1, 7) \text{ ns}$	[39]
k_{O_2}	$(9, 4 \pm 0, 5) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[39]
k_{N_2}	$(5.9 \pm 0, 5) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[31]
k_{He}	$(0, 017 \pm 0, 002) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[39]
A_{ik}/A_i	1	[39]

Wie oben beschrieben, wird für verschiedenen Xenondichten ein TALIF-Signal bestimmt. Da spätere Messungen sowohl innerhalb als auch außerhalb des Entladungskanals durchgeführt werden sollen, muss die Kalibrierung in beiden Bereichen durchgeführt werden. Innerhalb des Entladungskanals tritt der Laserstrahl zunächst durch ein Quarzfenster. Das Fluoreszenzsignal muss ebenfalls durch ein Quarzfenster austreten. Ein Signal im Effluenten kann hingegen ohne Störung gemessen werden. Ein Scan entlang des Entladungskanals sowie des Effluenten bei zwei unterschiedlichen Drücken ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Zunächst fällt auf, dass das Signal mit der Dichte ansteigt. Bei beiden Dichten liegt der Unterschied des Signals zwischen Entladungskanal und Effluent bei ca. 30%. Die Transmission von Quarzglas liegt bei ca. 90%. Werden Atome mit 90% der Laserintensität angeregt, beträgt das Fluoreszenzsignal nur 81% des Signals, das ohne Abschwächung gemessen werden würde, da das Lasersignal quadratisch eingeht. Das Fluoreszenzsignal wird jedoch um weitere 10% abgeschwächt. Damit lässt sich der Unterschied zwischen Jet und Effluent durch die Abschwächung durch Quarzglas begründen.

Sowohl am Eingang ($z = -30 \text{ mm}$), als auch am Ausgang des Jets ($z = 0 \text{ mm}$), sind deutliche Störungen des Signals zu erkennen. Am Eingang des Jets kann der Laserstrahl, aufgrund des 45° Einfallswinkels (bzw. des Ausfallswinkels), nicht mehr aus dem Jet in den Lichtsumpf ausgekoppelt werden. Es kommt zu Reflektionen an den Edelstahlkomponenten des Jets. Im Bereich des Ausganges trifft der Laserstrahl auf das Ende der Quarzfenster und wird gestreut. Aus diesem Grund wird die Kalibrierung bei $z = -10 \text{ mm}$ und $z = 10 \text{ mm}$ durchgeführt.

Da nicht nur das Signal, sondern auch das reduzierte Verzweigungsverhältnis von der Dichte abhängig ist, bietet es sich an, das TALIF-Signal direkt um den Faktor a_{Xe} zu korrigieren und den neuen Wert gegen die Dichte aufzutragen. Aus einer linearen Regression folgt dann der Faktor m , der den Faktor a_{Xe} mitberücksichtigt. Die Auftragung ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

In dieser wird ein linearer Zusammenhang zwischen dem TALIF-Signal und der Xenondichte deutlich. Allerdings treten Sättigungseffekte bei Dichten größer als $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ auf. Aus diesem Grund wird die Steigung nur im linearen Bereich bestimmt.

Die gezeigten Messdaten bestehen sowohl für den Effluenten, als auch für den Jet aus zwei unabhängigen Messreihen an unterschiedlichen Tagen, wodurch die starke Reproduzierbarkeit der Messungen deutlich wird.

Aus der Messung geht hervor, dass im Effluenten ein größerer Kalibrierfaktor verwendet werden muss als im Jet. Diese Aussage überrascht, da der Kalibrierfaktor die

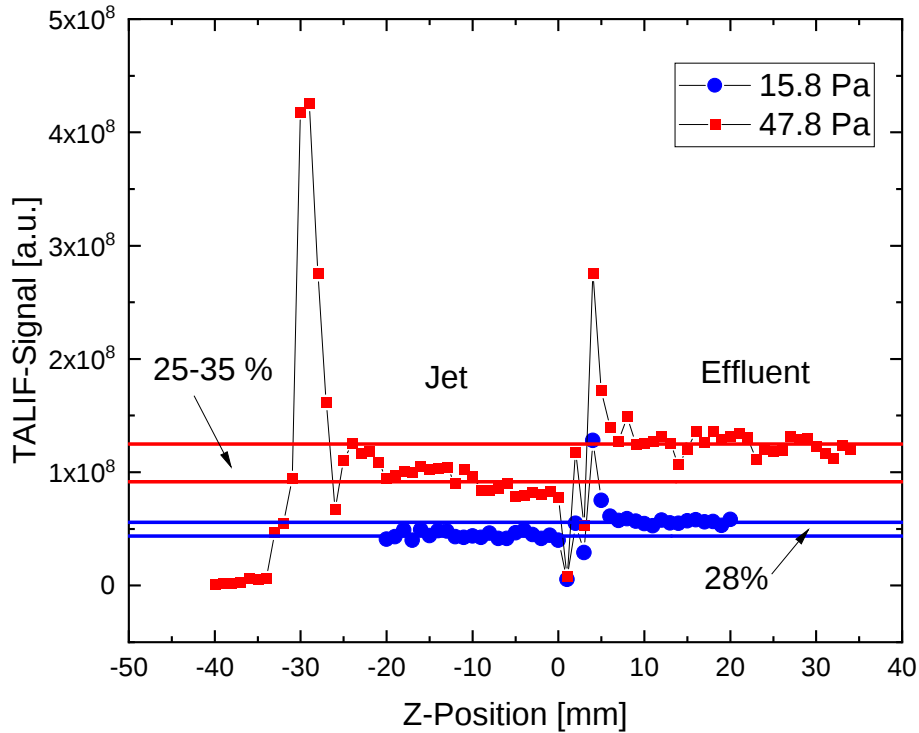


Abbildung 4.4: TALIF-Signal in Abhängigkeit der Position im Jet bzw. Effluenten bei verschiedenen Xenondrücken.

Abschwächung durch das Quarzglas kompensieren muss. Eine mögliche Erklärung bietet die Multireflexion im Entladungskanal (siehe Abbildung 4.6). Das Quarzglas reflektiert ca. 10% der einfallenden Leistung (Transmission bei 200 nm ca. 90%). Der reflektierte Strahl kann auf der gegenüberliegenden Seite wiederum reflektiert werden. Demnach kann die Absorptionslänge des Laserstrahls deutlich erhöht werden. Das gemessene Signal wird dann nur durch die Abbildung des Fluoreszenzsignals durch den Spalt am Photomultiplier beschränkt.

Der Y-Achsenabschnitt ist ein Maß für das Hintergrundsignal. Dieses wird vor allem durch die Anregung von Xenon in der Vakuumkammer hervorgerufen. Wird die Kalibrierung innerhalb des Entladungskanals durchgeführt, wird das Beobachtungsvolumen, neben der Abbildung, auch durch die Geometrie des COST-Jets eingeschränkt. Bei einer Messung im Effluenten kann die Fluoreszenz eines größeren Bereichs den Detektor erreichen, wodurch der Y-Achsenabschnitt erhöht ist.

Die in den oberen Abschnitten bestimmten Faktoren können nun zu einem Kalibrierfaktor zusammengesetzt werden. Die verwendeten Konstanten sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Für eine Gaszusammensetzung von 1 slm Helium und 5 sccm Sauerstoff ergibt sich beispielsweise ein Faktor von $\chi_{Jet} = 1,47 \cdot 10^8$ im Jet und $\chi_{Effluent} = 1,52 \cdot 10^8$ im Effluenten.

Wie oben gezeigt ist die Edelgaskalibrierung reproduzierbar. Die Reproduzierbarkeit

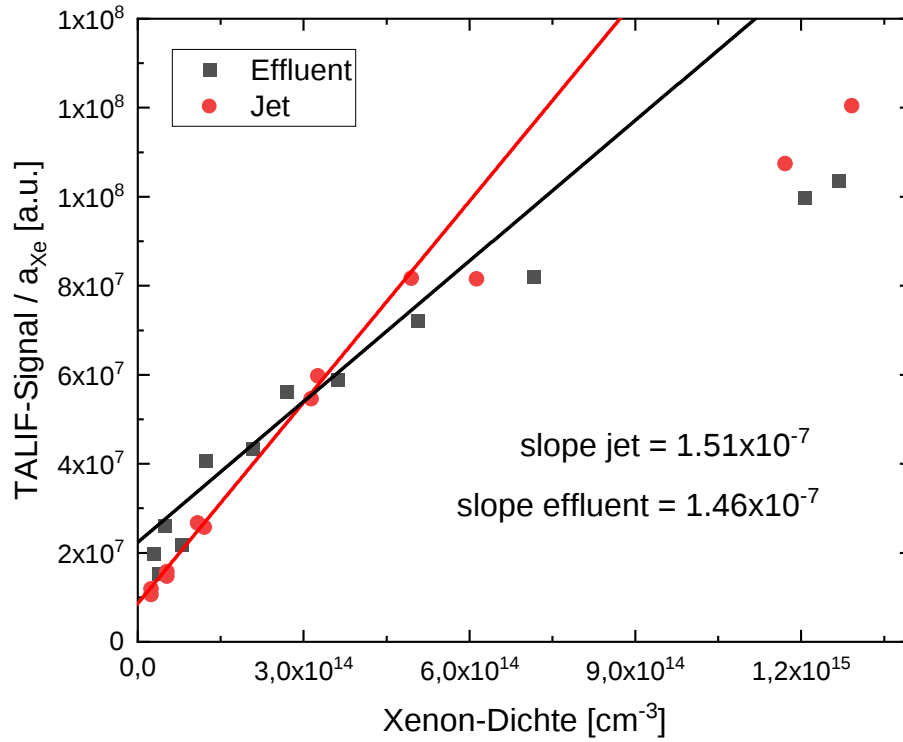


Abbildung 4.5: TALIF-Signal, um reduziertes Verzweigungsverhältnis korrigiert, in Abhängigkeit der Xenondichte. Der slope entspricht m in Gleichung 4.1.

von Sauerstoffmessungen wurde in dieser Arbeit mehrfach überprüft. Abweichungen lagen jeweils unter 20%, sodass das Lasersystem als sehr stabil angenommen werden kann. Die Genauigkeit der absoluten atomaren Sauerstoffdichten, die mit Hilfe des Kalibrierfaktors berechnet wurden, liegt aufgrund der Unsicherheiten der verwendeten Konstanten bei ca. 50%.

Wird als Beimischung anstatt reinem molekularem Sauerstoff synthetische Luft (20% O_2 , 80% N_2) verwendet, muss auch die strahlungslose Abregung durch Stickstoff beachtet werden. Bei 1 slm Helium und einer Beimischung von 0,5% Luft folgt ein Faktor von $\chi_{\text{JetN}_2\text{O}_2} = 1,20 \cdot 10^8$.

Tabelle 4.4: Konstanten der Xenon-Kalibrierung

Konstante	Wert	Ref
T_{Xe}	67 %	[41]
T_{O}	32 %	[41]
η_{Xe}	13,1 %	[39]
η_{O}	12,5 %	[39]
$\sigma_{\text{Xe}}^{(2)}/\sigma_{\text{O}}^{(2)}$	1,9	[39]

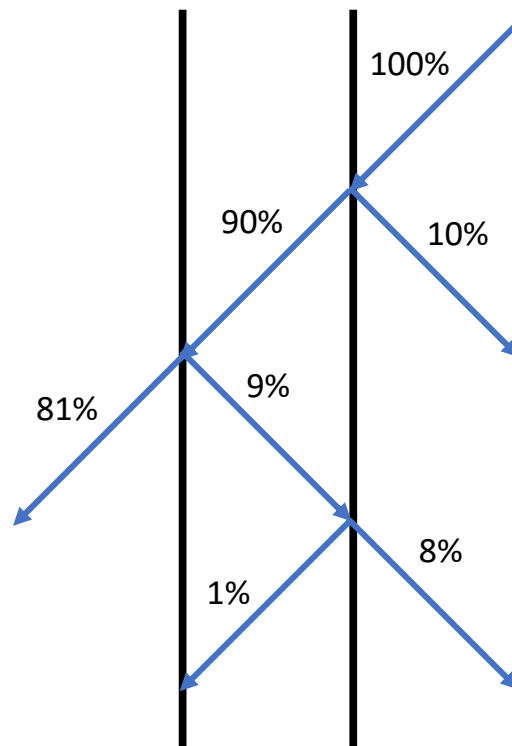


Abbildung 4.6: Schematische Skizze der Multireflexion im Entladungskanal

4.2 Überprüfung der Ratengleichung

Wie in Abschnitt 2.4.1 gezeigt, ist die Anzahl der Fluoreszenzphotonen proportional zu dem Quadrat der Laserintensität. Dies folgt aus einem Ratenmodell, dass die Zweiphotonenanregung sowie die spontane Emission und Stoßabregung betrachtet. In diesem Modell werden jedoch mögliche Prozesse wie Photoionisation oder induzierte Zweiphotonenemission vernachlässigt. Bei hohen Laserleistungen können allerdings Sättigungseffekte auftreten, sodass das Modell nicht mehr gültig ist.

Mit Hilfe eines einstellbaren Abschwächers (teildurchlässiger Spiegel) kann die Laserleistung eingestellt werden. Wird nun die Laserleistung variiert und die Anzahl der Fluoreszenzphotonen (Photomultipliersignal) in Abhängigkeit der Laserleistung (Diodensignal) gemessen, lässt sich das Modell überprüfen. In einem ungesättigten Arbeitsbereich sollte ein linearer Zusammenhang zwischen Photomultipliersignal und dem Quadrat des Diodensignals bestehen.

Eine solche Auftragung ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Es wird deutlich, dass für alle eingestellten Laserleistungen ein linearer Zusammenhang besteht und somit kein Sättigungseffekt auftritt. Da das Ratenmodell essenziell für die Berechnung von atomaren Sauerstoffdichten ist, sollte eine solche Messung in regelmäßigen Abständen wiederholt werden, um die Gültigkeit der Annahmen zu evaluieren.

Die Überprüfung bei unterschiedlichen Plasmaparametern (Gaszusammensetzung,

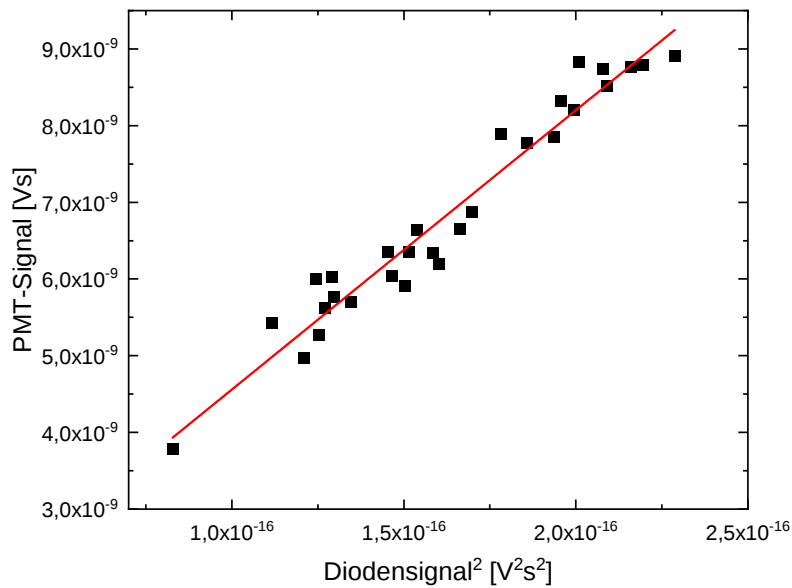


Abbildung 4.7: Photomultipliersignal in Abhängigkeit des Diodensignals zum Quadrat.

Leistung, etc.) zeigt jeweils ein lineares Verhalten. Ausschließlich während der Edelgaskalibrierung fielen Sättigungseffekte bei hohen Xenondichten auf. Zum einen wird Xenon effektiver als Sauerstoff angeregt ($\sigma_{Xe}/\sigma_O = 1,9$). Zum anderen ist die Lebensdauer des Xenonzustandes, aufgrund des geringen Druckes, länger als die des Sauerstoffzustandes, der effektiv durch Quenching abgeregt wird. Demnach kann der Xenonzustand deutlich schneller als der Sauerstoffzustand gesättigt werden.

4.3 Vorbereitung des ERA-Aufbaus

4.3.1 Relative Kalibrierung

Für die spätere Auswertung der energieaufgelösten Aktinometrie werden Intensitäten von Spektrallinien verglichen, die bei unterschiedlichen Wellenlängen liegen. Da sowohl die Transmission des verwendeten Filters, als auch die Sensitivität der verwendeten Kamera wellenlängenabhängig sind, ist eine Kalibrierung nötig. Dazu wird eine Kalibrierlampe (Ocean Optics DH-3 plus) verwendet, deren Emissionsspektrum bekannt ist. Wird das Spektrum der Lampe mit dem hier verwendeten Aufbau gemessen, können Kalibrierfaktoren berechnet werden, die den Einfluss des Filters und der Kamera korrigieren.

Für die Kalibrierung wird die Lampe an die Position gebracht, an der während der späteren Messungen der COST-Jet montiert wird. Der Filter wird in 1 nm-Schritten von 650 nm bis 900 nm variiert. Mit der Kamera wird jeweils ein Bild aufgenommen. Um die Intensität zu bestimmen, wird über die Pixel, die von der Lampe beleuchtet werden, gemittelt.

Das gemessene Spektrum sowie das theoretische Spektrum der Lampe, ist in Abbil-

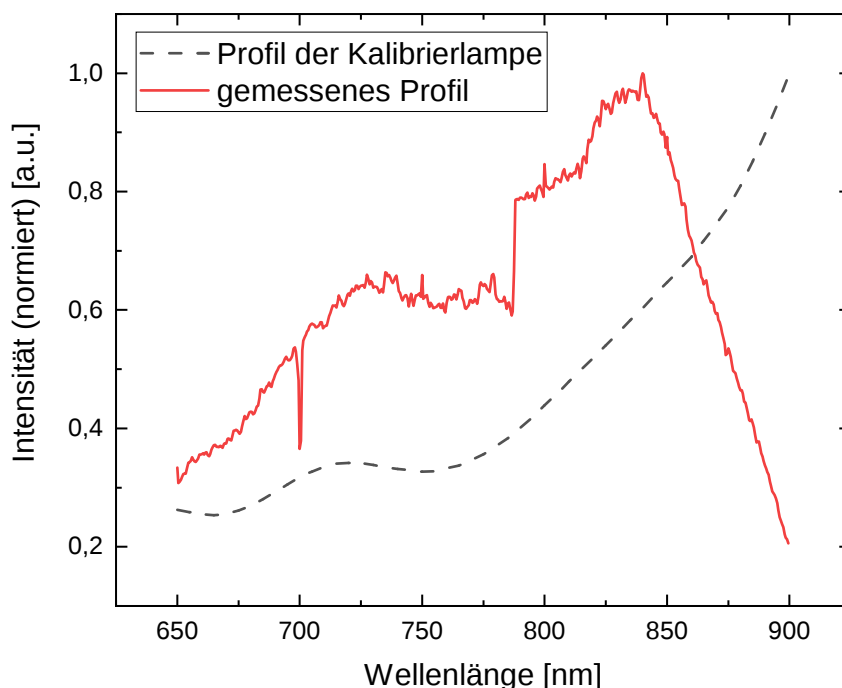


Abbildung 4.8: Vergleich: Theoretisches Spektrum der Kalibrierlampe und real gemessenes Spektrum.

Abbildung 4.8 normiert dargestellt. Das theoretische Spektrum der Lampe ähnelt einem schwarzen Strahler. Das gemessene Spektrum steigt ebenfalls zunächst bis 840 nm an. Bei größeren Wellenlängen fällt die Intensität deutlich ab, da die Kamera in diesem Bereich nicht mehr sensitiv ist. Bei 700 nm und 780 nm fallen deutliche Sprünge im Spektrum auf. Diese sind, auch bei einer weiteren Kalibriermessung, exakt reproduzierbar und lassen sich auf die Charakteristik Filter zurückführen.

Um die Spektrallinien vergleichen zu können, kann die theoretische Intensität durch die gemessene Intensität geteilt werden. Auf diese Art und Weise ergibt sich für jede Wellenlänge ein Faktor, mit dem die späteren Messungen korrigiert werden können. In Tabelle 4.5 sind die resultierenden Kalibrierfaktoren (normiert auf den Faktor von 706,5 nm) aufgelistet. Hervorzuheben ist, dass vor allem die Intensität der 844,6 nm Linie korrigiert werden muss, da hier die Sensitivität der Kamera abnimmt.

Tabelle 4.5: Relative Kalibrierfaktoren für die energieaufgelöste Aktinometrie

Spezies	Wellenlänge [nm]	Faktor
Helium	706,5	1,00
Argon	750,4	0,92
Sauerstoff	777,4	1,06
Sauerstoff	844,6	1,58

4.3.2 Spektrale Auflösung des Filters

Um die Auflösung des Filters zu testen, können Scans in 0,1 nm-Schritten über die für ERA relevanten Spektrallinien durchgeführt werden (siehe Abbildung 4.9). Der COST-Jet wird durch den Filter und ein Objektiv auf den Sensor der Kamera abgebildet. Die wellenlängenabhängige Intensität ergibt sich aus einer Mittelung über alle beleuchteten Pixel.

Alle vier relevanten Wellenlängen können mit Hilfe des Filters angesteuert werden. Auch wenn bei allen Linien ein Untergrund von einigen hundert Counts gemessen wird, ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis vollkommen ausreichend für eine Aktinometrie-Messung. Zu bemerken ist ein Versatz der maximalen Intensität um 0,2 nm zu kleineren Wellenlängen als aus der Literatur bekannt. Dieser Versatz muss bei späteren Messungen berücksichtigt werden.

Für die Aktinometrie ist die 750 nm-Argonlinie von besonderer Bedeutung. Da bei 751 nm ebenfalls eine Argonlinie zu beobachten ist, müssen diese Signale klar trennbar sein. In Abbildung 4.9 sind beide Linien getrennt voneinander zu sehen. Die Auflösung reicht aus, um den Anteil der 751 nm-Linie an der 750 nm-Linie vernachlässigen zu können.

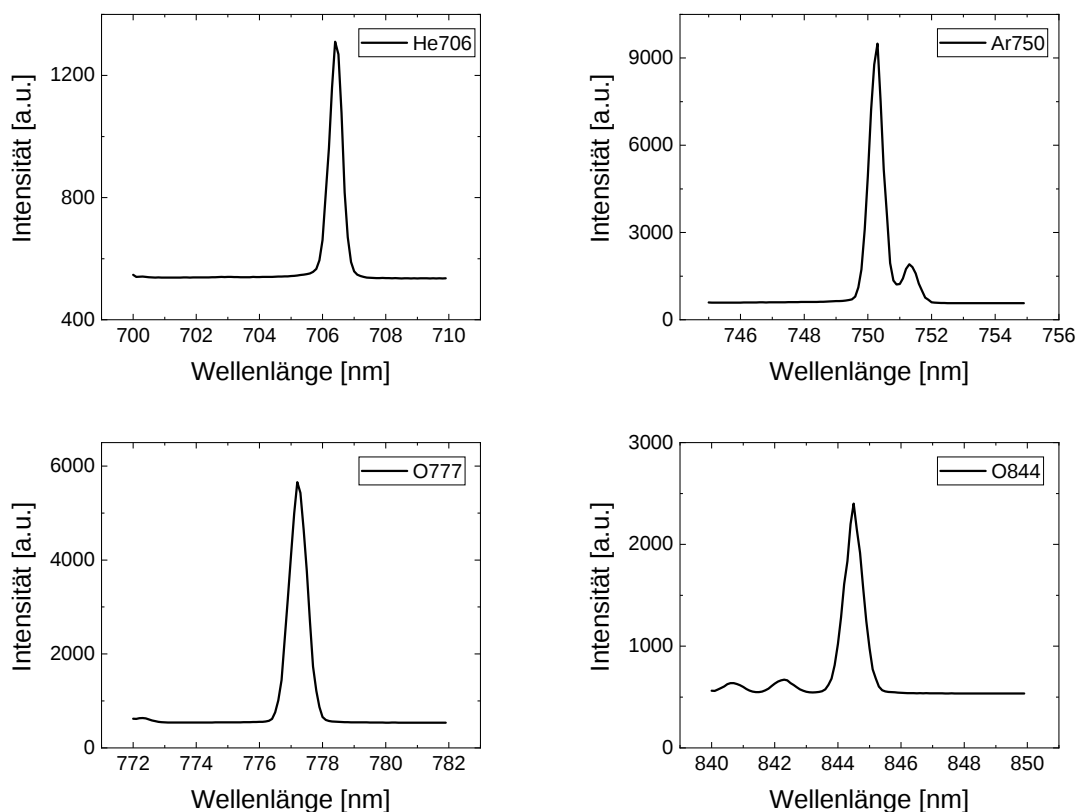


Abbildung 4.9: Wellenlängenscan über die für ERA relevanten Spektrallinien mit Hilfe eines elektronisch verstellbaren Filters

5 Ergebnisse

Nachdem die verschiedenen Diagnostiken charakterisiert sowie die jeweiligen Kalibrierfaktoren bestimmt worden sind, können im Folgenden die eigentlichen Experimente durchgeführt werden. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden in diesem Kapitel dargestellt.

5.1 Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie im COST-Jet

Im folgenden Abschnitt werden zunächst atomare Sauerstoffdichten mit Hilfe der Zweiphotonen laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie bestimmt. Diese sollen sowohl innerhalb des Plasmas und im Effluenten gemessen werden. Dabei lassen sich verschiedene Parameter, wie der Gasfluss, die Leistung und die Gasbeimischung variieren. Darüber hinaus sollen zweidimensionale Verteilungen aufgenommen werden.

5.1.1 Auf- und Abbau der atomaren Sauerstoffdichte im COST-Jet

Zunächst soll das Auf- bzw. das Abbauverhalten von atomarem Sauerstoff im COST-Jet und im Effluenten beobachtet werden. Gerade das Aufbauverhalten ist von zentraler Bedeutung, da für die Reproduzierbarkeit von Ergebnissen sichergestellt werden muss, dass ein Gleichgewicht zwischen Produktion und Verlust von atomarem Sauerstoff erreicht wird. Vergleichbare Messungen wurden bisher allerdings ausschließlich in einer Vorgängerversion des COST-Jets durchgeführt, sodass eine neue Evaluation nötig ist.

Der COST-Jet wird relativ zum Fokuspunkt des Lasers verschoben, sodass die Sauerstoffdichte in Abhängigkeit der Z-Position (in Richtung des Gasflusses) gemessen werden kann. Ein beispielhafter Z-Scan ist in Abbildung 5.1 gezeigt.

Der Entladungskanal des Jets befindet sich zwischen $z = -30$ mm und $z = 0$ mm. Auffallend ist eine kleine Störung des Signals bei $z = -30$ mm. Diese ist schon aus Xenonmessungen (siehe Abbildung 4.4) bekannt und lässt sich auf Reflexionen des Laserstrahls innerhalb des Jets, wie zum Beispiel an dem Gasrohr aus Edelstahl, zurückführen. Während bei der Kalibriermessung das gesamte Rohr mit Xenon gefüllt war, befindet sich dort, im Normalbetrieb des Jets, nur molekularer Sauerstoff. Dieser trägt nicht zu einem Signal bei. Aus diesem Grund ist die Störung deutlich geringer ausgeprägt, als bei einer Xenonmessung.

Im Entladungskanal baut sich die atomare Sauerstoffdichte entlang des Gasflusses exponentiell auf. Der Verlauf kann mit einer Funktion folgender Form angepasst

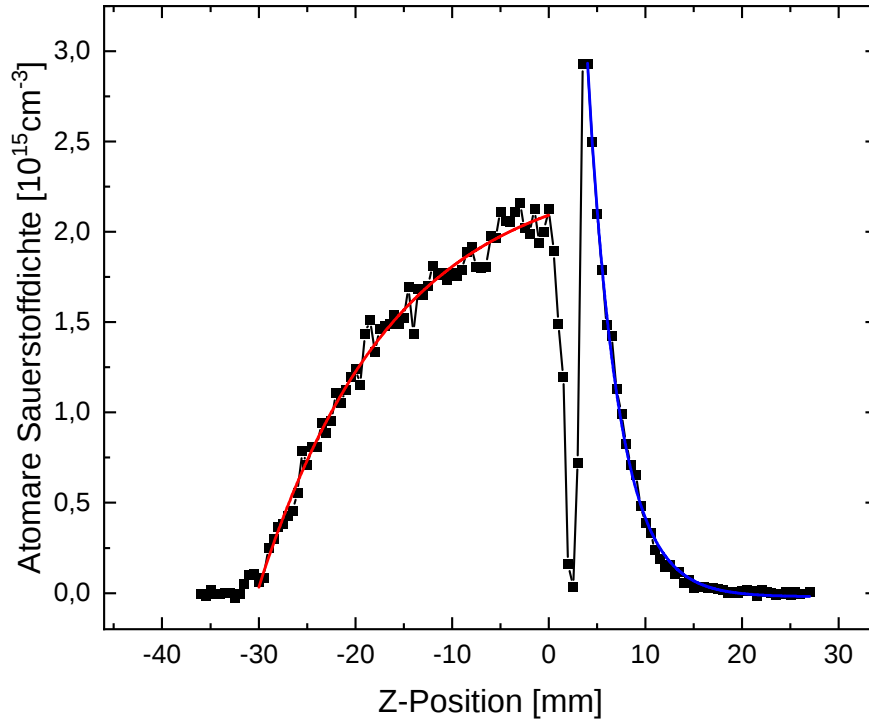


Abbildung 5.1: Atomare Sauerstoffdichte in Abhängigkeit der Position im Jet bzw. im Effluenten. 1 slm Helium + 0,5% Sauerstoff, 1 W.

werden:

$$f(z) = -a \left(\exp \left\{ -\frac{z + 30}{l} \right\} - 1 \right) \quad (5.1)$$

Dabei beschreibt der Parameter a die atomare Sauerstoffdichte im Gleichgewichtszustand und der Parameter l die Anstiegslänge.

Am Ende des Entladungskanals ($z = 0$ mm) treten wiederum Störungen des Signals auf. An dieser Stelle trifft der Laserstrahl auf das Ende der Quarzflächen und wird gestreut, sodass keine Sauerstoffatome zwischen den Quarzfenstern angeregt werden können. Während bei der Kalibrierung die gesamte Kammer mit Xenon gefüllt war und somit die reflektierten Laserphotonen auch Atome außerhalb des Entladungskanals anregen konnten (siehe Abbildung 4.4), ist die atomare Sauerstoffdichte bei einem Normalbetrieb des Jets außerhalb der Entladung sehr gering. Hinzu kommt, dass nicht nur der Laserstrahl gestreut wird, sondern auch das Fluoreszenzsignal. Aus diesem Grund kann über den Bereich der Quarzfenster (ca. 4 mm) das Signal nicht für die Ermittlung der atomaren Sauerstoffdichte herangezogen werden.

Nach der Störung durch das Quarzglas kann der Effluent beobachtet werden. Hier ist das Plasma nicht mehr sichtbar. Demnach fallen die Elektronenstöße weg und der atomare Sauerstoff wird abgebaut. Der exponentielle Abfall kann mit folgender Funktion angepasst werden:

$$f(z) = a \exp \left\{ -\frac{z}{l} \right\} \quad (5.2)$$

Der Parameter a beschreibt die Sauerstoffdichte an der Stelle $z = 0$ mm. Der Parameter l beschreibt die Abfallslänge.

Im Zuge der Edelgaskalibrierung wurde außerhalb des Jets ein größerer Kalibrierfaktor bestimmt als innerhalb des Jets. In Kombination mit großen Signalen ergibt sich zu Beginn des Effluenten eine höhere Sauerstoffdichte als am Ende des Entladungskanals. Diese Messung steht im direkten Widerspruch zu der zuvor getätigten Annahme, dass durch das Wegfallen der Elektronenstöße der atomare Sauerstoff durch Schwerteilchenstöße abgebaut wird.

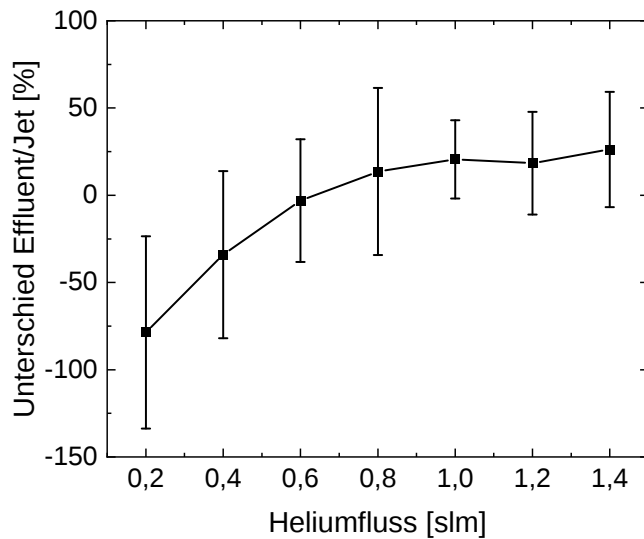
In der Kalibrierung wird die strahlungslose Abregung (Quenching) des beobachteten Sauerstoffzustandes berücksichtigt. Die Abregung ist abhängig von der Gaszusammensetzung, die nur innerhalb der Entladung bekannt ist. Trifft das Gas auf die Luftatmosphäre, kommt es zu einer Veränderung der Gaszusammensetzung. Diese ist abhängig von der Flussgeschwindigkeit und der Entfernung zum Gasaustritt. Molekularer Stickstoff besitzt eine geringere Abregungsrate als molekularer Sauerstoff. Wird der Stickstoffanteil im Verhältnis zum Sauerstoffanteil erhöht, führt dies zu einem größeren Signal. Allerdings besitzt Helium die geringste Abregungsrate. Würde ein großer Anteil an Stickstoff in den Effluenten diffundieren, verringerte sich der Heliumanteil, sodass die Abregung größer und das Signal kleiner würde.

Eine andere Erklärung bietet die Erzeugung von atomarem Sauerstoff am Ende des Entladungskanals. Hier trifft der Gasfluss auf die Luftatmosphäre der Kammer. Der Sauerstoffanteil ist dort deutlich größer als in der Entladung (21% zu 0,5%). Sind an dieser Stelle noch ausreichend energetische Teilchen vorhanden (z.B. angeregte Heliumatome), können diese weiter dissoziieren.

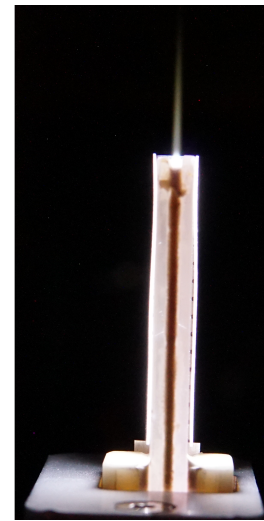
Um diesen Effekt zu untersuchen, wird die atomare Sauerstoffdichte am Ende des Entladungskanals ($z = 0$ mm) mit der im Effluenten ($z = 4,5$ mm) verglichen. Eine Auftragung des Unterschieds in Abhängigkeit des Heliumflusses bei konstanter Sauerstoffbeimischung (0,5%) und Leistung (1 W) ist in Abbildung 5.2a gezeigt. Die einzelnen Werte stammen aus einer exponentiellen Anpassung des Anstieges bzw. des Abfalls. Die Fehlerbalken folgen aus einer Fehlerfortpflanzung der jeweiligen Unsicherheiten der Anpassung.

Deutlich wird, dass die Abweichung zwischen Entladung und Effluent mit dem Fluss ansteigt und bei höheren Flüssen langsam abflacht. Während bei 0,2 slm die Dichte im Effluenten ca. 80% kleiner als im Jet ist, ist sie bei 1,4 slm ca. 25% größer.

In dieser Messung werden die Dichten an zwei festen Punkten beobachtet. Mit steigendem Heliumfluss steigt die Austrittsgeschwindigkeit am Ende des Jets, sodass die Dichte zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen wird. Bei hohen Flüssen benötigen die Teilchen weniger Zeit zum Messpunkt als bei geringen Flüssen. Energetische Teilchen (z.B. metastabile Atome) werden mit einer bestimmten Zeitkonstanten abgebaut. Bei geringen Flüssen werden bis zum Messpunkt so viele Teilchen abgebaut, dass kein Sauerstoff mehr dissoziiert werden kann und die Dichte schon abgebaut wurde. Bei höheren Flüssen sind noch genug energetische Teilchen vorhanden, um weiteren Sauerstoff zu dissoziieren, sodass die atomare Dichte im Effluenten höher als die im Entladungskanal ist. Dieser Effekt wird gesättigt, sobald alle Teilchen



(a) Unterschied der Sauerstoffdichte am Ende des Entladungskanals ($z = 0$ mm) und im Effluenten ($z = 4,5$ mm) in Abhängigkeit des Heliumflusses. Helium + 0,5% Sauerstoff, 1 W.



(b) Bild des COST-Jets inkl. Effluenten. 1 slm Helium + 0,5% Sauerstoff, 2 W.

Abbildung 5.2: Vergleich der atomaren Sauerstoffdichte innerhalb der Entladung sowie im Effluenten.

mit ausreichender Energie den Messpunkt erreichen können. Eine physikalischere Darstellung der hier gezeigten Auftragung wäre ein Vergleich von gleichen Zeiten, anstatt gleichen Orten. Diese kann den Einfluss der Gasgeschwindigkeit kompensieren. Eine weitere Alternative bietet eine Extrapolation zum Punkt $z = 0$ mm. Beide Methoden basieren jedoch auf der Annahme, dass das Maximum der Sauerstoffdichte direkt am Ende des Jets ($z = 0$ mm) liegt. Allerdings könnte die Sauerstoffdichte im Effluenten auch langsamer aufgebaut werden, sodass das Maximum im gesamten Bereich zwischen $z = 0$ mm und $z = 4$ mm liegen kann. Da eine Messung des Profils in diesem Bereich nicht möglich ist, wurden die Punkte $z = 0$ mm und $z = 4,5$ mm gewählt.

Ein weiteres Indiz für eine Erzeugung von atomarem Sauerstoff außerhalb des Jets bietet ein ausgeprägter Afterglow des Plasmas (siehe Abbildung 5.2b). Während dieser mit dem Auge nur schwer sichtbar ist, kann er mit Hilfe einer Langzeitbelichtung hervorgehoben werden. Auf dem Foto wird deutlich, wie weit angeregte Atome aus der Entladung austreten können.

Während die Dissoziierungsenergie des Sauerstoffatoms bei 5,15 eV [42] liegt, liegen die angeregten Heliumzustände bei 19,8-24,6 eV [43]. Selbst angeregte Sauerstoffatome (2-13,6 eV [43]) würden ausreichen um molekularen Sauerstoff zu dissoziieren. Neben dem molekularen Sauerstoff steht im Effluenten auch Ozon zu Verfügung, das beim Abbau von atomarem Sauerstoff entsteht. Dieses kann ebenfalls durch angeregte Atome dissoziiert werden.

Da die Aufnahme mit einer kommerziellen Fotokamera ohne Wellenlängenfilter aufgenommen wurde, können keine Aussagen über Eigenschaften der Atome gemacht werden. Welche Teilchen für die Dissoziation im Afterglow verantwortlich sind, könnte zum Beispiel mit Hilfe von optischer Emissionsspektroskopie erforscht werden. Außerdem bleibt unklar, wie die Sauerstoffdichte am Ende der Entladung aufgebaut wird, da genau hier die Störung durch die Quarzfenster eine Messung verhindert. Eine geänderte Anordnung von Laser und Plasma könnte hier weitere Informationen bieten.

In der Vorgängerversion des COST-Jets wurde ebenfalls ein Afterglow beobachtet [44]. Dieser wurde mit einer Stickstoffbeimischung betrieben. Auch hier konnte Anregung und Dissoziation nachgewiesen werden. Bei vergleichbaren Bedingungen war dieser ca. 3 mm sichtbar.

Aufgrund der Vielzahl an möglichen Stoßreaktionen im Bereich des Effluenten ist in dieser Arbeit keine detaillierte chemische Beschreibung möglich. Diese könnte zum Beispiel durch eine Simulation unter Berücksichtigung aller Reaktionen erfolgen. Trotzdem sprechen die hier gezeigten Ergebnisse für eine Erzeugung von atomarem Sauerstoff am Ende des Jets und damit für höhere Dichten im Effluenten als in der Entladung.

5.1.2 Eindimensionale Dichteprofile unter Variation des Flusses

Wie zuvor beobachtet, wird der atomare Sauerstoff innerhalb des Entladungskanals entlang des Gasflusses aufgebaut. Im Effluenten wird der atomare Sauerstoff dann abgebaut. Im Folgenden soll dieses Verhalten in Abhängigkeit des Heliumflusses, bei konstanter Sauerstoffbeimischung (0,5%), untersucht werden. Dazu werden Scans entlang der Z-Richtung durchgeführt. Jeweils vier Scans bei unterschiedlichen Flüssen sind in Abbildung 5.3 für den Entladungskanal sowie den Effluenten gezeigt.

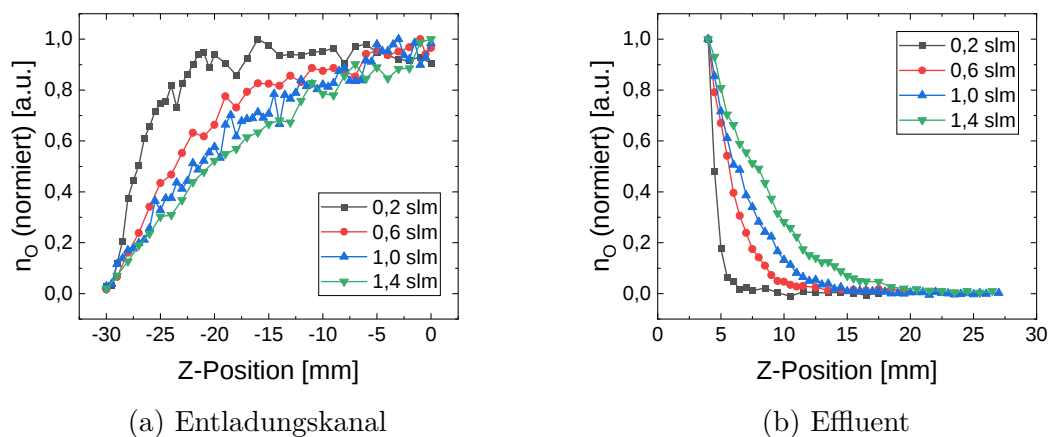


Abbildung 5.3: TALIF im COST-Jet: Atomare Sauerstoffdichte in Abhängigkeit des Heliumflusses. Links: im Entladungskanal, Rechts: Im Effluenten. Helium + 0,5% Sauerstoff, 1 W.

Wie erwartet steigt die Sauerstoffdichte bei allen Flüssen in Flussrichtung an. Bei 0,2slm steigt die Dichte sehr steil an und erreicht ein Plateau. Ein Gleichgewichtszustand, bei dem die Erzeugung gleich der Vernichtung ist, wird erreicht. Ein anderes Bild zeigt sich bei höheren Flüssen. Hier steigt die Dichte flacher an und erreicht keinen Gleichgewichtszustand.

Bei Betrachtung des Effluenten zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Je geringer der Fluss eingestellt wird, desto schneller wird der atomare Sauerstoff abgebaut. Während bei 0,2slm ab $z = 6$ mm kein Signal mehr zu messen ist, kann bei 1,4slm auch nach 20 mm noch ein Signal detektiert werden.

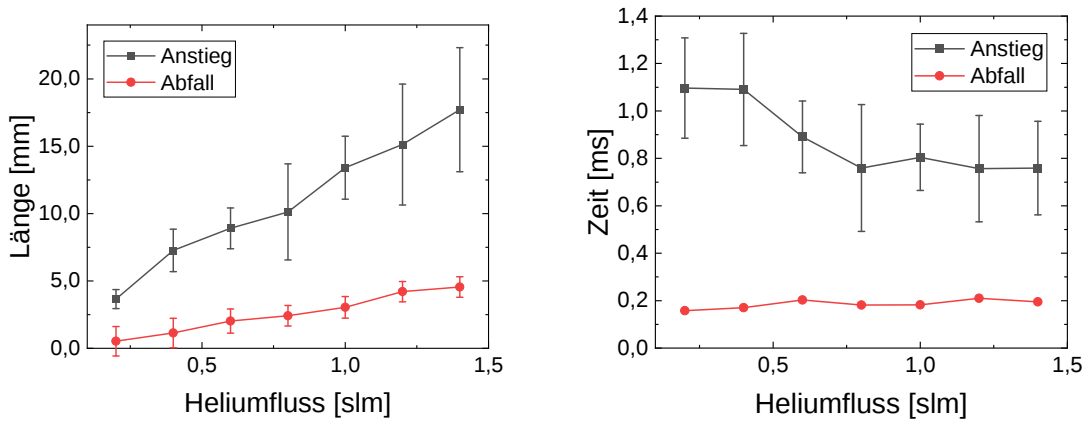


Abbildung 5.4: Anstieg bzw. Abfall von atomarem Sauerstoff in Abhängigkeit des Flusses. Links: Anstiegs- bzw. Abfalllängen. Rechts: Anstiegs- bzw. Abfallszeiten. Helium + 0,5% Sauerstoff, 1 W.

Die Anstiegs- bzw. Abfalllängen können aus einer exponentiellen Anpassung bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 5.4 gegen den Fluss dargestellt. Ein linearer Zusammenhang zwischen Fluss und Anstiegslänge wird deutlich. Letztere liegt zwischen 3 mm und 18 mm. Die Abfalllänge steigt ebenfalls linear mit dem Fluss, ist jedoch deutlich kürzer als die Anstiegslänge. Sie liegt bei 1,4slm bei 5 mm.

Wie schon zuvor diskutiert, lässt sich die Z -Position über den Fluss Φ_{He} und die Querschnittsfläche $A = 1 \text{ mm}^2$ in eine Zeit τ umrechnen.

$$\tau(z) = \frac{z \cdot A}{\Phi_{He}} \quad (5.3)$$

Wird der Fluss erhöht, passieren die Atome die Entladung schneller. Die zuvor berechneten Längen können somit ebenfalls in eine Zeit umgerechnet werden (siehe Abbildung 5.4 rechts). Die Abfallszeit liegt, unabhängig des Flusses, bei ca. 0,2 ms. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da in diesem Bereich vor allem Abbaumechanismen aktiv sind. Diese laufen auf einer bestimmten Zeitskala ab. Die verschiedenen Abfalllängen lassen sich demnach mit den verschiedenen Gasgeschwindigkeiten erklären.

Nicht so deutlich verhält sich die Anstiegszeit. Bei geringeren Flüssen liegt diese

bei ca. 1,1 ms, bei größeren Flüssen bei ca. 0,8 ms. Allerdings liegen die Unsicherheiten ebenfalls im Bereich von 0,4 ms, sodass der Unterschied in den Zeiten nicht signifikant ist. Neben dem Einfluss des Quarzglases kommt hinzu, dass nicht alle Messpunkte bei exakt gleicher Leistung gemessen wurden (bis zu 15% Abweichung). Diese Fehlerquellen lassen den Schluss zu, dass auch die Anstiegszeiten konstant sind und sich die Anstiegslängen nur durch die verschiedenen Gasgeschwindigkeiten ändern.

In einer Vorgängerversion des COST-Jets wurden vergleichbare Messungen durchgeführt. Bei einem Gasfluss von 1,5 slm ergeben sich Anstiegslängen zwischen 1 mm und 2 mm [30]. Damit sind die Längen im COST-Jet ca. um einen Faktor 10 länger als in der Vorgängerversion. Eine mögliche Erklärung ist die verbesserte Dichtheit des COST-Jets. Während dieser mit TorrSeal abgedichtet ist, wurde die Vorgängerversion mit Dichtungsringen geklemmt. Kann ein Teil des Gasflusses den Entladungskanal durch die Dichtung verlassen, verringert sich der effektive Gasfluss. Damit verlängert sich die Transitzeit der Sauerstoffatome durch den Jet und die Anstiegslänge nimmt ab. Außerdem können weitere Reaktionen durch das Außengas hervorgerufen werden. Absolute Dichten können aufgrund unterschiedlicher Leistungen nicht direkt miteinander verglichen werden, liegen aber bei beiden Jets in der Größenordnung von 10^{15} cm^{-3} .

5.1.3 Zweidimensionale Charakterisierung der Entladung und des Effluenten

Entladung

Die zuvor präsentierten Z-Scans können um eine Komponente in X-Richtung (von Elektrode zu Elektrode) erweitert werden, um die Verteilung der Sauerstoffdichten in der Entladung sowie im Effluenten zu untersuchen. Bei den zuvor gezeigten Messungen wurde davon ausgegangen, dass sich die maximale Sauerstoffdichte im Zentrum zwischen den beiden Elektroden befindet. Dies soll im Folgenden bestätigt werden. Darüber hinaus ist das zweidimensionale Dichteprofil für die Behandlung von Oberflächen relevant. Ist dieses beispielsweise asymmetrisch, ist eine reproduzierbare Behandlung nur bedingt möglich.

Der COST-Jet relativ zum Laser in X- und Z-Richtung verschoben und die einzelnen Messpunkte zu einer Karte zusammengefasst. Die Ergebnisse für die Entladung sind in Abbildung 5.5 gezeigt.

Es wurden Karten von vier verschiedenen Heliumflüssen aufgenommen. Insgesamt ist die Auflösung des Systems ausreichend gut, um die Dimensionen des Entladungskanals wiederzugeben. Flussunabhängig konzentriert sich die atomare Sauerstoffdichte im Zentrum und fällt symmetrisch zu beiden Elektroden ab. Dieses Profil ist aus Modellen bekannt, die eine maximale Produktion von Sauerstoff im Plasmabulk vorhersagen [21].

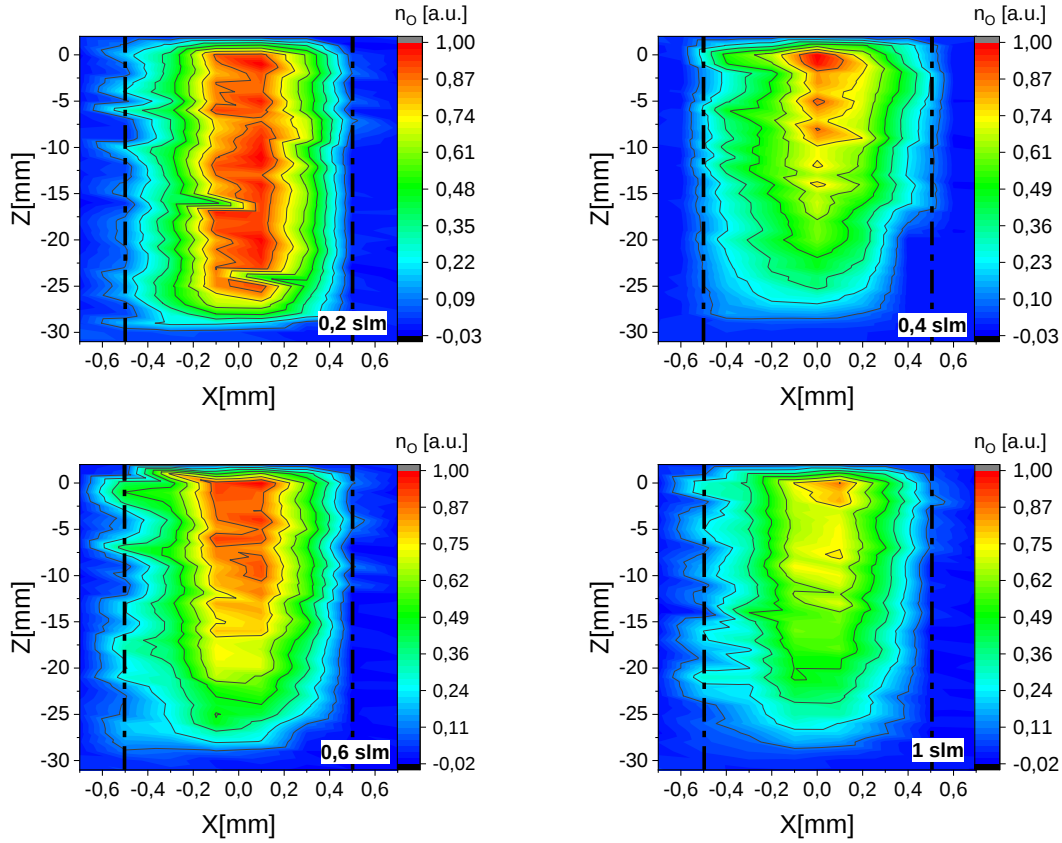


Abbildung 5.5: Zweidimensionale atomare Sauerstoffdichten im COST-Jet in Abhängigkeit des Gasflusses. Die Elektroden sind mit schwarzen Linien gekennzeichnet. Helium + 0,5% Sauerstoff, 2,1 W.

Die jeweiligen Profile in Z -Richtung sind aus den vorhergehenden Messungen bekannt. Kleine Flüsse erreichen in wenigen mm einen Gleichgewichtszustand, während die Sauerstoffdichte bei größeren Flüssen über den gesamten Entladungskanal anwächst und kein Gleichgewicht erreicht wird.

Effluent

Auch der Effluent kann über zweidimensionale Scans charakterisiert werden (siehe Abbildung 5.6). Diese Information ist ebenfalls für die Behandlung von Oberflächen wichtig. Kommt es hier beispielsweise zu Verwirbelungen, kann eine Oberfläche nicht homogen behandelt werden.

In X -Richtung wird die aus der Entladung bekannte Symmetrie deutlich. Die maximale Sauerstoffdichte befindet sich im Zentrum zwischen den Elektroden. In Z -Richtung fällt die Dichte exponentiell in Flussrichtung ab. Bei einem Gasfluss von 0,2 slm kann der atomare Sauerstoff nur ca. 6 mm weit gemessen werden. Bei 1 slm sind es hingegen über 12 mm. Dieser Unterschied lässt sich, wie schon diskutiert wurde, auf die Gasgeschwindigkeit zurückführen.

Eine logarithmische Darstellung des Effluenten bei 1 slm ist in Abbildung 5.6 (unten rechts) gezeigt. In dieser Darstellung wird deutlich, wie weit der atomare Sauerstoff aus dem Jet getragen wird. Interessant ist, dass der Effluent ca. 20 mm gerichtet bleibt und sich erst danach kleine Verwirbelungen bilden. Aus einer Stickstoffmonoxid-Messung [45] im Effluenten des COST-Jets ist bekannt, dass in den Effluenten zunächst kaum Luft eindringen kann. In einer Entfernung von 20 mm liegt der Anteil von Luft bei nur ca. 10%. Daraus folgt, dass der Effluent über weite Strecken durch den Heliumgasfluss abgeschirmt und erst nach einer gewissen Strecke von der Umgebungsluft beeinflusst wird.

Auch die Breite des Signals in X-Richtung bleibt konstant bei ca. 1 mm, was der Breite des Entladungskanals entspricht.

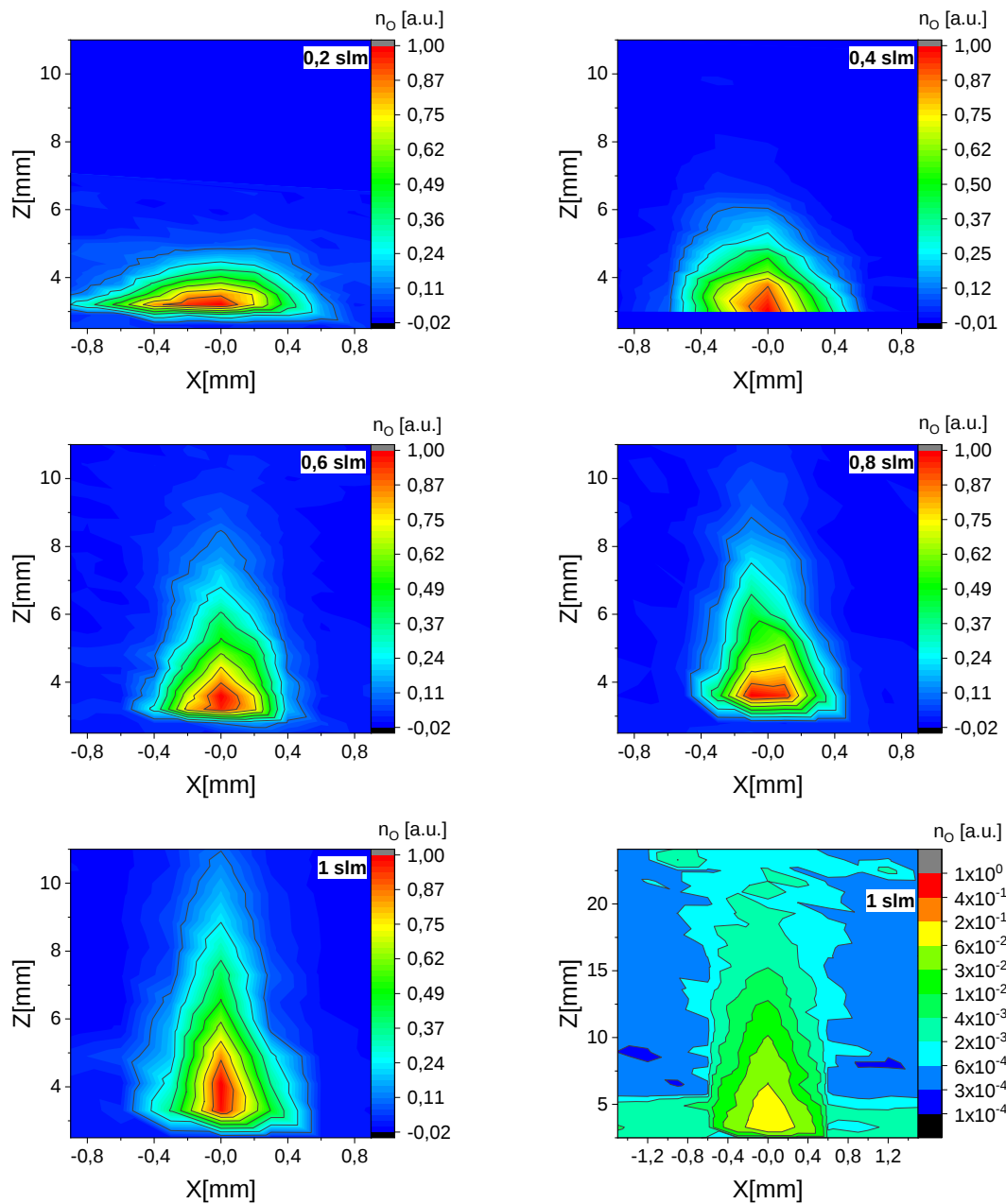


Abbildung 5.6: Zweidimensionale atomare Sauerstoffdichten im Effluenten in Abhängigkeit des Gasflusses. Unten rechts: in logarithmischer Darstellung. Helium + 0,5% Sauerstoff, 2,1 W.

5.1.4 Eindimensionale Dichteprofile unter Variation der Leistung

Eine weitere Möglichkeit, die Sauerstoffproduktion zu steuern bzw. zu kontrollieren, bietet, neben einer Variation des Gasflusses, auch eine Variation der eingekoppelten Leistung. Diese soll im Folgenden untersucht werden. Dazu werden erneut Z-Scans aufgenommen. Die maximale atomare Sauerstoffdichte im Entladungskanal ($z = 0$ mm) ist in Abbildung 5.7 (links) gegen die eingestellte Leistung für zwei Heliumflüsse aufgetragen. Die Sauerstoffdichte steigt, unabhängig des Flusses, mit der Leistung an. Beide Kurven flachen bei höheren Leistungen ab. Dies kann mit einer Änderung des Heizmechanismus begründet werden. Bei geringerer Leistung wird das Plasma in einem Ω -Mode im Plasmabulk geheizt. Bei höherer Leistung geht der Mechanismus in einen Penning-Mode über, bei dem eher in den Randschichten geheizt wird.

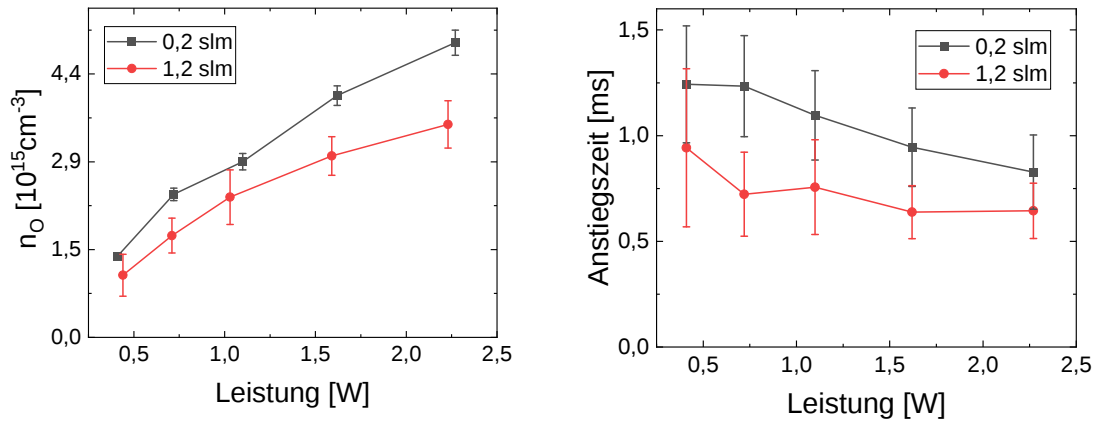


Abbildung 5.7: TALIF im COST-Jet: Leistungsvariation. Links: Atomare Sauerstoffdichte in Abhängigkeit der Leistung. Rechts: Anstiegszeiten in Abhängigkeit der Leistung. Helium + 0,5% Sauerstoff.

Die dazugehörigen Anstiegszeiten in Abhängigkeit der Leistung sind in Abbildung 5.7 (rechts) gezeigt. Bei geringen Flüssen scheint es, als könne die Anstiegszeit durch eine höhere Leistung verkürzt werden. Allerdings ist diese Änderung (1,2 zu 0,8 ms), aufgrund der Unsicherheiten (ca. 0,5 ms), nicht signifikant. Bei höheren Flüssen ist die Anstiegszeit etwas geringer (ca. 0,7 ms) und variiert nicht mit der Leistung.

Die Änderung der Sauerstoffdichte kann als einfaches Modell folgendermaßen beschrieben werden [30]:

$$\frac{\partial n(z)}{\partial z} = \text{Produktion} - \text{Verlust} \cdot n(z) \quad (5.4)$$

Die Änderung der Dichte hängt dabei von einem konstanten Produktionsterm sowie einem Verlustterm, der mit der Dichte steigt, ab. Es wird angenommen, dass Sauerstoff vor allem durch Elektronenstöße dissoziiert und durch die Bildung von Ozon abgebaut wird. Die Bildung von Ozon ist linear von der atomaren Sauerstoffdichte abhängig, da sich ein Sauerstoffatom und ein Sauerstoffmolekül (O_2) zusammenschließen.

Wird ein Gleichgewicht erreicht, ist die Produktion gleich den Verlusten. Wird die Anstiegslänge verkürzt, muss der Verlustterm steiler ansteigen, um den Produktionsterm schneller zu kompensieren. Bei höheren Dissoziationsgraden ist beispielsweise auch eine Rekombination von zwei Sauerstoffatomen wahrscheinlich, sodass ein weiterer quadratischer Verlustterm entsteht. Damit lässt sich ein Abnehmen der Anstiegszeit bei geringen Flüssen erklären.

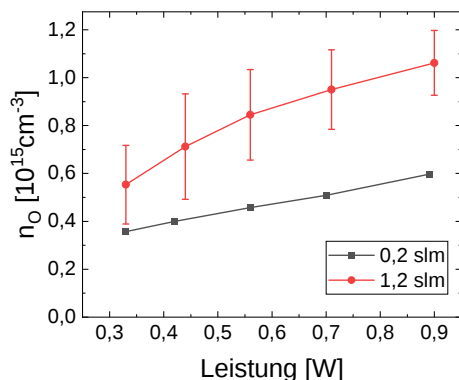
Auch in der Vorgängerversion des COST-Jets konnte eine abfallende Anstiegslänge in Abhängigkeit der Leistung gemessen werden [30]. Wie schon zuvor beschrieben, wurde in dieser Version auch bei hohen Flüssen ein Gleichgewichtszustand erreicht.

Bei hohen Flüssen steigt die Dichte im COST-Jet hingegen nur sehr flach an, sodass der maximale Dissoziationsgrad erst am Ende des Entladungskanals (oder gar nicht) erreicht wird. Der Verlustterm ist jedoch abhängig von der Dichte und steigt dementsprechend noch langsamer an. Selbst wenn durch die höhere Leistung weitere Verlustmechanismen hinzukommen, muss eine gewisse Dichte erreicht werden, damit diese effektiv wirken kann. Alles in allem kann die Leistung die Anstiegszeit erst verkürzen, wenn der maximale Dissoziationsgrad erreicht wird.

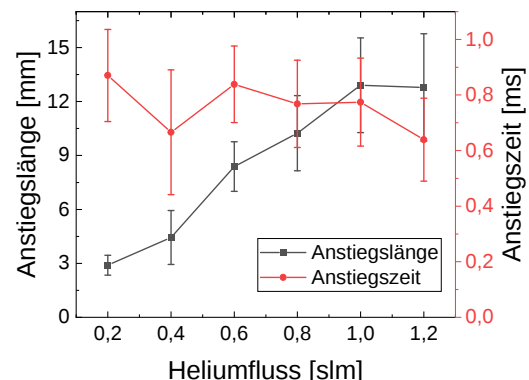
5.1.5 Aufbau von atomarem Sauerstoff mit Luftbeimischung

Für bestimmte technische Anwendungen ist es interessant, anstatt einer reinen Sauerstoffbeimischung, synthetische Luft zu verwenden. Hierbei entstehen im Plasma nicht nur atomarer Sauerstoff und Ozon, sondern auch atomarer Stickstoff sowie verschiedene Stickoxide. Die gesamte Plasmachemie verändert sich durch diese neuen Prozesse.

Im Folgenden Abschnitt soll ein Teil der oben gezeigten Messungen mit einer 0,5% Luftbeimischung wiederholt und die Resultate mit den vorherigen Ergebnissen verglichen werden.



(a) Atomare Sauerstoffdichte in Abhängigkeit der Leistung bei 0,2 slm und 1,2 slm Helium + 0,5% synthetische Luft.

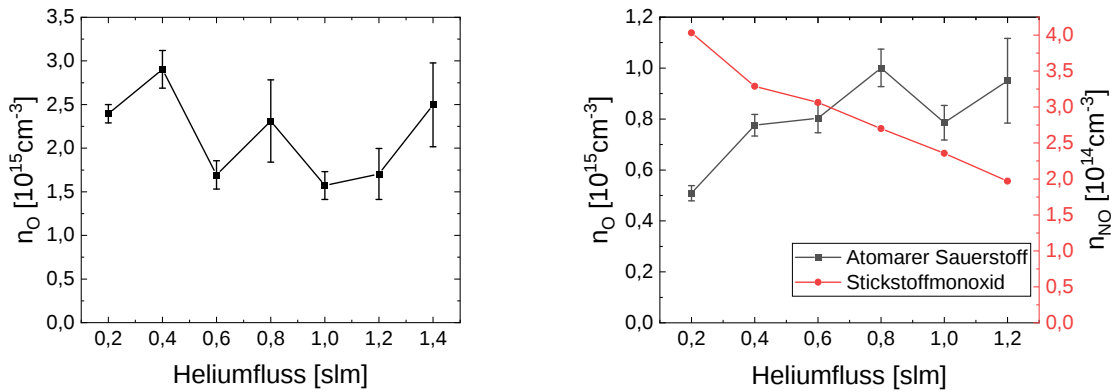


(b) Anstiegszeit bzw. Anstiegslänge in Abhängigkeit des Heliumflusses. Helium + 0,5% synthetische Luft, 1 W.

Es wird für verschiedene Flüsse und Leistungen ein Z-Scan entlang der Entladung durchgeführt. Die Verläufe können wiederum exponentiell angepasst werden. Eine Leistungsvariation für zwei verschiedene Flüsse ist in Abbildung 5.8a dargestellt. Die absoluten Dichten liegen insgesamt unterhalb der Messungen mit reinem Sauerstoff ($N_2 + O_2$: $0,3-1,3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$, O_2 : $1-5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$). Dies lässt sich unter anderem auf die geringere Beimischung (21% O_2 in Luft) zurückführen. Außerdem stehen bei dieser Beimischung neben O_2 auch andere Moleküle zur Verfügung, die einen Teil der Leistung zur Anregung und Dissoziation nutzen. Hinzu kommen weitere Verlustprozesse für atomaren Sauerstoff, wie die Bildung von Stickoxiden. Trotz dieser Unterschiede in der Plasmachemie verhalten sich die gezeigten Kurven ähnlich wie die bereits diskutierten Profile in reinem Sauerstoff.

Die atomare Sauerstoffdichte steigt linear mit der Leistung an und flacht bei höheren Leistungen etwas ab. Dieser Effekt lässt sich wiederum auf den Übergang zwischen Ω -Mode und Penning-Mode zurückführen.

Aus den exponentiellen Anpassungen ergeben sich außerdem noch die Anstiegszeiten bzw. Anstiegslängen (siehe Abbildung 5.8b). Die Anstiegslängen steigen mit dem Heliumfluss an. Auch hier bleibt die Anstiegszeit konstant (ca. 0,8 ms), sodass sich der Anstieg der Länge mit Hilfe der Gasgeschwindigkeit erklären lässt. Interessant ist, dass die Anstiegszeit bei einer reinen Sauerstoffbeimischung in der gleichen Größenordnung liegt. Demnach beeinflusst die Stickstoffbeimischung zwar die absolute Sauerstoffdichte, jedoch nicht das Anstiegsverhalten.



(a) Helium + 0,5% Sauerstoff, 0,7 W. (b) Helium + 0,5% synthetische Luft, 0,7 W.

Abbildung 5.9: Atomare Sauerstoffdichte und Stickstoffmonoxiddichte (Entnommen aus [45]) in Abhängigkeit des Heliumflusses.

Aus Messungen der Stickstoffmonoxiddichte im COST-Jet ist bekannt, dass die Dichte mit dem Heliumfluss, bei konstanter Luftbeimischung, abfällt [45]. Im Vergleich zur Stickstoffmonoxiddichte ist in Abbildung 5.9b die atomare Sauerstoffdichte in Abhängigkeit des Flusses gezeigt, die mit dem Fluss ansteigt.

Der Abfall der Stickstoffmonoxiddichte mit dem Fluss lässt sich auf die Transitzeit der Teilchen im Plasma zurückführen. Für die Bildung der Moleküle muss zunächst Sauerstoff und Stickstoff dissoziiert werden. Ab einer gewissen Dichte werden Stöße zwischen den einzelnen Atomen wahrscheinlich, sodass sich Stickstoffmonoxid bilden

kann. Bei hohen Flüssen ist die Transitzeit so kurz, dass zum einen die atomare Sauerstoff- bzw. Stickstoffdichte noch nicht vollständig ausgebildet ist und zum anderen die Zeit nicht mehr ausreicht, um Stickstoffmonoxid zu bilden. Hinzu kommt, dass mit erhöhtem Gasfluss die Energiedichte im Plasma sinkt und somit die Reaktionschemie verändert wird.

Wird weniger Stickstoffmonoxid gebildet, geht ein Verlustprozess von atomarem Sauerstoff zurück. Damit lässt sich ein Anstieg der Sauerstoffdichte begründen. Bei höheren Flüssen flacht der Anstieg der Sauerstoffdichte jedoch ab. Wie zuvor gezeigt, erreicht die Sauerstoffdichte bei hohen Flüssen keinen Gleichgewichtszustand. Demnach kann erwartet werden, dass auch die maximal erreichbare Sauerstoffdichte bei hohen Flüssen abnimmt.

Zum Vergleich wird die Sauerstoffdichte in Abhängigkeit des Heliumflusses bei reiner Sauerstoffbeimischung in Abbildung 5.9a gezeigt. Hier ist, aufgrund der Unsicherheiten, kein eindeutiger Trend zu erkennen. Insgesamt kann die Dichte im betrachteten Bereich, eher als flussunabhängig beschrieben werden.

An dieser Stelle fehlt die Kenntnis über die Dichteverläufe von Stickstoff sowie allen erzeugten Molekülen (Stickoxide, Ozon, etc.). Sowohl die Produktion als auch der Verlust von atomarem Sauerstoff, wird stark von den verschiedenen Spezies beeinflusst. Zusätzlich ändert sich mit der Verteilung der Spezies die Energieverteilung des gesamten Plasmas. Unterschiedliche atomare und molekulare Zustände (z.B. Rotation und Vibration) mit verschiedenen Wirkungsquerschnitten können angeregt werden. Die Energie kann in diesen Zuständen gespeichert werden oder bei Stößen zu neuen Reaktionen führen. Für ein Modell müssten diese Einflüsse berücksichtigt werden.

5.2 Energieaufgelöste Aktinometrie im COST-Jet

In den vorherigen Abschnitten wurden zahlreiche Dichteprofile aufgenommen. Dazu wurde ein komplexes Lasersystem verwendet. Eine Bedingung für die Messung von orts aufgelösten absoluten Dichten waren aufwendige Justier- und Kalibrierarbeiten. Eine experimentell weniger komplizierte und finanziell günstigere Methode ist die optische Emissionsspektroskopie, genauer Aktinometrie. Diese ist jedoch aufgrund vieler Annahmen anfällig für Fehler. Eine Erweiterung bietet die energieaufgelöste Aktinometrie, die einige Unsicherheiten reduzieren kann (siehe Abschnitt 2.5.1).

Im Folgenden sollen Messungen mit Hilfe dieser Diagnostik durchgeführt werden, so dass die Ergebnisse mit vorliegenden TALIF-Messungen verglichen werden können. In der Vergangenheit wurden mit der Methode eindimensionale Profile gemessen [35, 36]. In dieser Arbeit soll diese auf zweidimensionale Messungen erweitert werden. Des Weiteren soll die Messung weiterer Zustände die Bestimmung der Elektronenergie verbessern.

Phasenaufgelöste Messung der Anregung

Der experimentelle Anteil der Diagnostik besteht darin, die Anregung verschiedener Zustände zu messen. Dazu wird die verwendete Gasmischung um einen Anteil von Argon ergänzt. In den folgenden Messungen wird eine Beimischung von 0,5% Sauerstoff und 0,05% Argon verwendet. Das Plasma wird durch einen Filter auf eine ICCD-Kamera abgebildet. Der Vorteil dieser Abbildung ist, dass mit einer Aufnahme das gesamte Plasma gleichzeitig beobachtet werden kann. Die Emission einer Wellenlänge kann dann zu einem bestimmten Zeitpunkt in der RF-Periode mit einem Gate von 5 ns gemessen werden. Der Zeitpunkt in der RF-Periode kann in 5 ns-Schritten verschoben werden, um die gesamte Periode abzurastern.

Der Übersichtlichkeit halber bietet es sich an, eine phasenaufgelöste Darstellung der Ergebnisse zu erstellen. Dazu wird der Zeitpunkt innerhalb der RF-Periode auf der Abzisse dargestellt. Auf der Ordinate kann dann der Ort abgebildet werden. Da allerdings mit der ICCD-Kamera ein zweidimensionales Signal aufgenommen wird, müssen die Daten um eine Dimension reduziert werden. Da die Elektronendynamik, und dadurch auch die Anregung verschiedener Zustände, durch die Randschichten beeinflusst werden, wird die Dimension zwischen den beiden Elektroden beibehalten und über der Dimension entlang des Gasflusses gemittelt.

Die aufgenommenen Daten entsprechen zunächst nur der zeitaufgelösten Emission und müssen in eine Anregung umgerechnet werden. Dabei beschreibt E die Anregung, n_0 die Grundzustandsdichte, n_i die Dichte des angeregten Zustandes, τ_{eff} die effektive Lebensdauer, I die gemessene Intensität, A_{ik} der dazugehörige Einsteinkoeffizient und $h\nu_i$ die Photonenenergie. In der effektiven Lebenszeit wird dabei das Quenching der Zustände berücksichtigt (siehe Tabelle 5.1).

$$E^* = n_0 E_i(t, x) = \frac{dn_i(t, x)}{dt} + \frac{1}{\tau_{eff}} n_i(t, x) \quad (5.5)$$

$$n_i \propto \frac{I_i(t, x)}{A_{ik} h\nu_i} \quad (5.6)$$

Für die nachfolgende Auswertung wird die effektive Anregung E^* benötigt, die das Produkt aus Anregung und Grundzustandsdichte darstellt.

Tabelle 5.1: Natürliche Lebensdauer, Quenchingraten und effektive Lebensdauer der betrachteten Zustände. Quenchingraten in $10^{-16} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$. Freie Einträge sind unbekannt.

Spektrallinie	$\tau_{nat}[\text{ns}]$	q_{He}	q_{O_2}	q_{Ar}	$\tau_{eff}[\text{ns}]$	ref
He 706,5	64,6	-	-	-	6,0	[43],[11]
Ar 750,4	22,5	0,0031	7,6	0,16	0,11	[43],[46]
O 777,4	27,1	-	10,8	-	0,08	[43],[47]
O 844,6	34,7	0,017	9,4	0,14	0,09	[39]

Phasenaufgelöste Darstellungen der Anregung vier verschiedener Zustände sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Alle betrachteten Zustände zeigen ein symmetrisches Bild.

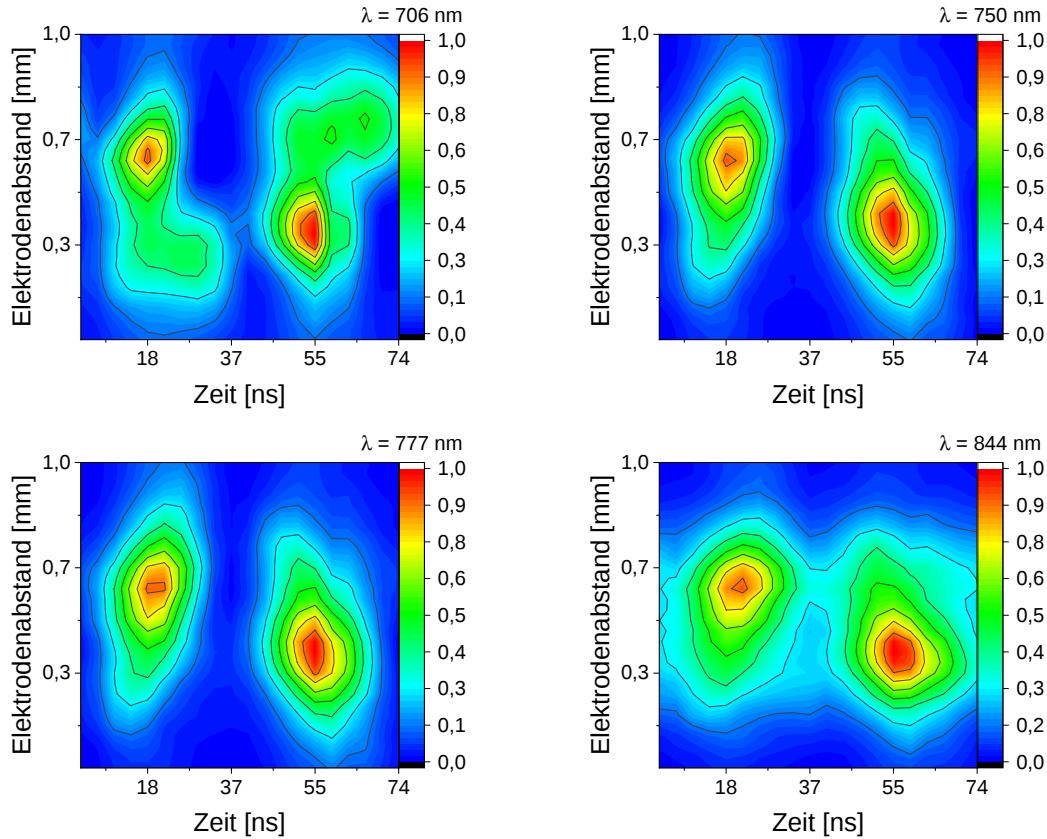


Abbildung 5.10: Orts- und Zeitaufgelöste Anregung (normiert) der Helium-, Argon- und Sauerstoffzustände im COST-Jet ($z = 20$ mm). 1 slm Helium + 0,5% Sauerstoff + 0,05% Argon, 1 W. Die Anregung des Heliumzustandes wurde ohne Argonbeimischung gemessen. Zeitauflösung: 5 ns.

Die Anregung der ersten Halbperiode wird in der zweiten Halbperiode gespiegelt. Dies liegt an der symmetrischen RF-Spannung, die an den Elektroden angelegt ist. Pro Periode wird vor jeder Elektrode jeweils einmal angeregt. Auffallend ist, dass die Anregung in der zweiten Halbperiode etwas stärker als in der ersten ist. Dies kann zum Beispiel an einem, durch das Matching hervorgerufenen, asymmetrischen RF-Signal liegen.

Die einzelnen Zustände unterscheiden sich stark in ihrem Anregungsprofil. Der Sauerstoffzustand, der unter der Wellenlänge $\lambda = 844$ nm beobachtet werden kann, wird eher im Plasmabulk angeregt. Deutlich wird, wie sich die Ausbreitung der Randschicht mit der RF-Periode ändert. Über die gesamte Periode ist im Bulk eine Anregung zu beobachten, sodass auf einen Ω -Modus geschlossen werden kann.

Die Profile der 777-nm- und der 750-nm-Linie ähneln sich stark. Hier findet die Anregung näher an den Elektroden statt als bei dem zuvor betrachteten Sauerstoffzustand. Außerdem kommt die Anregung zwischen den zwei Maxima komplett zum Erliegen.

Die Anregung des Heliumzustandes (bei 706 nm) unterscheidet sich hingegen deutlich. Hier wird wie zuvor pro Periode jeweils einmal vor jeder Elektrode angeregt. Allerdings wird zusätzlich auch wenige ns später vor der gegenüberliegenden Elektrode angeregt. Das zusätzliche Heizen lässt sich auf den Zusammenbruch der Schicht

zurückführen. Können einige Elektronen dem Feld nicht folgen, entsteht eine negative Raumladung. Ein Feld, das die Elektronen in Richtung der Elektrode beschleunigt, entsteht. [27, 48]

Berechnung des Dissoziationsgrades und der mittleren Energie

Das Besondere der energieaufgelösten Aktinometrie ist, dass in der Auswertung Experiment und Theorie vereint werden. Wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben, wird das Verhältnis von zwei Anregungen gebildet. Außerdem wird ein theoretisches Verhältnis berechnet, indem effektive Anregungsraten mit Hilfe von BOLSIG+ ermittelt werden.

Bei der Bildung zweier Anregungsverhältnisse entsteht ein Gleichungssystem aus zwei Gleichungen und zwei Unbekannten (Dissoziationsgrad und mittlere Energie), das gelöst werden kann.

Zunächst müssen die theoretischen Anregungsverhältnisse berechnet werden. Der BOLSIG+-Solver gibt effektive Anregungsraten in Abhängigkeit der mittleren Elektronenenergie, für die hier betrachteten Zustände aus (siehe Abbildung 5.11). Die beiden Sauerstoffzustände und der Argonzustand können schon bei 4 eV durch Elektronenstöße angeregt werden. Für die dissoziative Anregung werden über 5 eV benötigt. Als letztes wird der Heliumzustand bei über 7 eV angeregt.

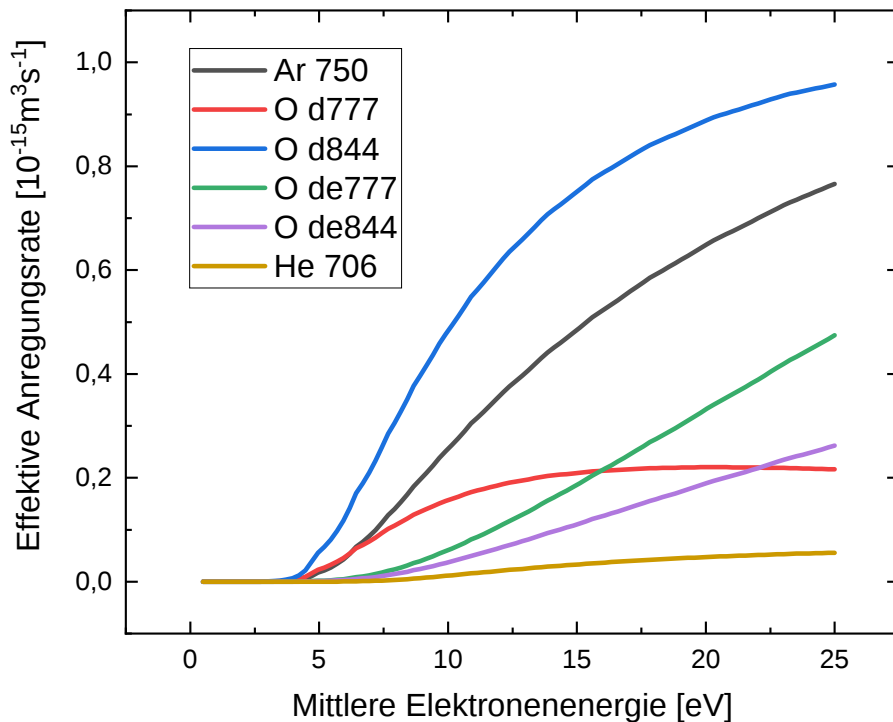


Abbildung 5.11: Effektive Anregungsrate in Abhängigkeit der Energie.

Das Verhältnis E_{844}/E_{750} kann beispielsweise durch Gleichung 2.26 berechnet werden. Dazu werden 100 Energien im Bereich von 0,5 eV bis 25 eV in äquidistanten Abständen in die Gleichung eingesetzt. Der Dissoziationsgrad wird ebenfalls in 100 Stufen zwischen 0,001% und 10% variiert und eingesetzt. Eine Matrix mit 100 x 100 Einträgen entsteht. Dieses Verfahren wird für alle durch die drei Spektrallinien möglichen Anregungsverhältnisse durchgeführt (E_{844}/E_{750} , E_{777}/E_{750} und E_{777}/E_{844}).

Die Ergebnisse können als Contourplot dargestellt werden (siehe Abbildung 5.12). Dabei stehen die Linien für ein bestimmtes Anregungsverhältnis in Abhängigkeit der mittleren Elektronenenergie (Ordinate) sowie des Dissoziationsgrades (Abzisse). Der Einfachheit halber sind nur einzelne Stufen gezeigt. Die Berechnung erfolgte jedoch kontinuierlich. Werden die Ergebnisse von zwei Anregungsverhältnissen zusammen dargestellt, entstehen Schnittpunkte der Linien. Werden nun die Anregungsverhältnisse gemessen, kann jedem Verhältnis jeweils eine Linie zugeordnet werden. Der Schnittpunkt der beiden Linien bestimmt dann die mittlere Energie sowie den Dissoziationsgrad.

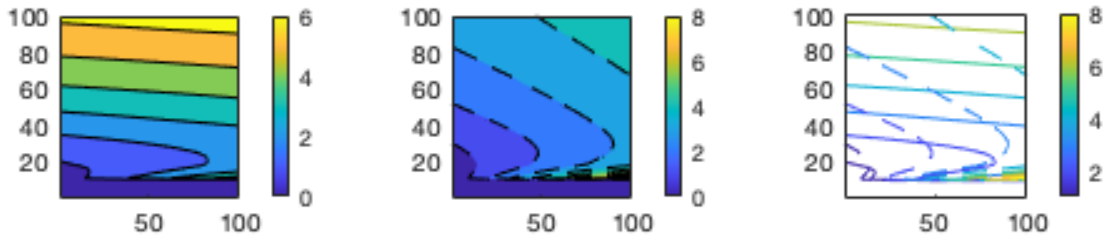


Abbildung 5.12: Contourplots der Anregungsverhältnisse. Links: E_{777}/E_{750} , Mitte: E_{844}/E_{750} , Rechts: Überlagerung von E_{777}/E_{750} (durchgezogene Linie) und E_{844}/E_{750} (gestrichelte Linie)

Im Folgenden soll das Gleichungssystem jedoch nicht analytisch oder graphisch, sondern mit Hilfe von Wahrscheinlichkeitsverteilungen gelöst werden [49]. Dies hat den Vorteil, dass mehr als zwei Anregungsverhältnisse berücksichtigt werden können. Zum Beispiel kann das Gleichungssystem um das Verhältnis E_{844}/E_{777} erweitert werden, das bei vorherigen Arbeiten vernachlässigt wurde [35]. Dieses Verhältnis wird jedoch in jedem Fall mitgemessen, sodass eine Auswertung sinnvoll ist.

Außerdem kann die Messung um weitere Emissionslinien, wie die Helium 706 nm-Linie, erweitert werden, die sensitiv für höhere Elektronenenergien ist. Eine analytische Lösung ist bei einem solchen überbestimmten Gleichungssystem, auch aufgrund der Messunsicherheiten, nicht eindeutig möglich.

Zunächst werden Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Verhältnisse definiert. Dabei beschreibt das Cell-Array P die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Energie bzw. einen bestimmten Dissoziationsgrad in Abhängigkeit des Ortes i und dem Zeitpunkt j . Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung wird ein Gaußprofil angenommen. Je näher der theoretische Wert des Verhältnisses E^{calc} , an dem das Messwertes E^{meas} liegt, desto höher die Wahrscheinlichkeit für eine Kombination aus Energie und Dissoziationsgrad. Als Breite des Profils (σ) wird die Unsicherheit der Messung von 10% gewählt.

$$P_{844/750}(i, j) = \exp\left\{-\frac{(E_{844/750}^{calc} - E_{844/750}^{meas}(i, j))^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (5.7)$$

$$P_{777/750}(i, j) = \exp\left\{-\frac{(E_{777/750}^{calc} - E_{777/750}^{meas}(i, j))^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (5.8)$$

$$P_{844/777}(i, j) = \exp\left\{-\frac{(E_{844/777}^{calc} - E_{844/777}^{meas}(i, j))^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (5.9)$$

Das Cell-Array P besitzt jetzt $i \times j$ Einträge, wobei jeder Eintrag aus einer Matrix der Größe 100×100 besteht. Damit ist eine Wahrscheinlichkeit für jedes Paar aus Energie und Dissoziationsgrad an jeder Position zwischen den Elektroden sowie zu jedem Zeitpunkt innerhalb einer RF-Periode definiert.

Das Produkt der drei Wahrscheinlichkeiten ergibt eine Gesamtwahrscheinlichkeit.

$$P_{ges}(i, j) = P_{844/750}(i, j) \cdot P_{777/750}(i, j) \cdot P_{844/777}(i, j) \quad (5.10)$$

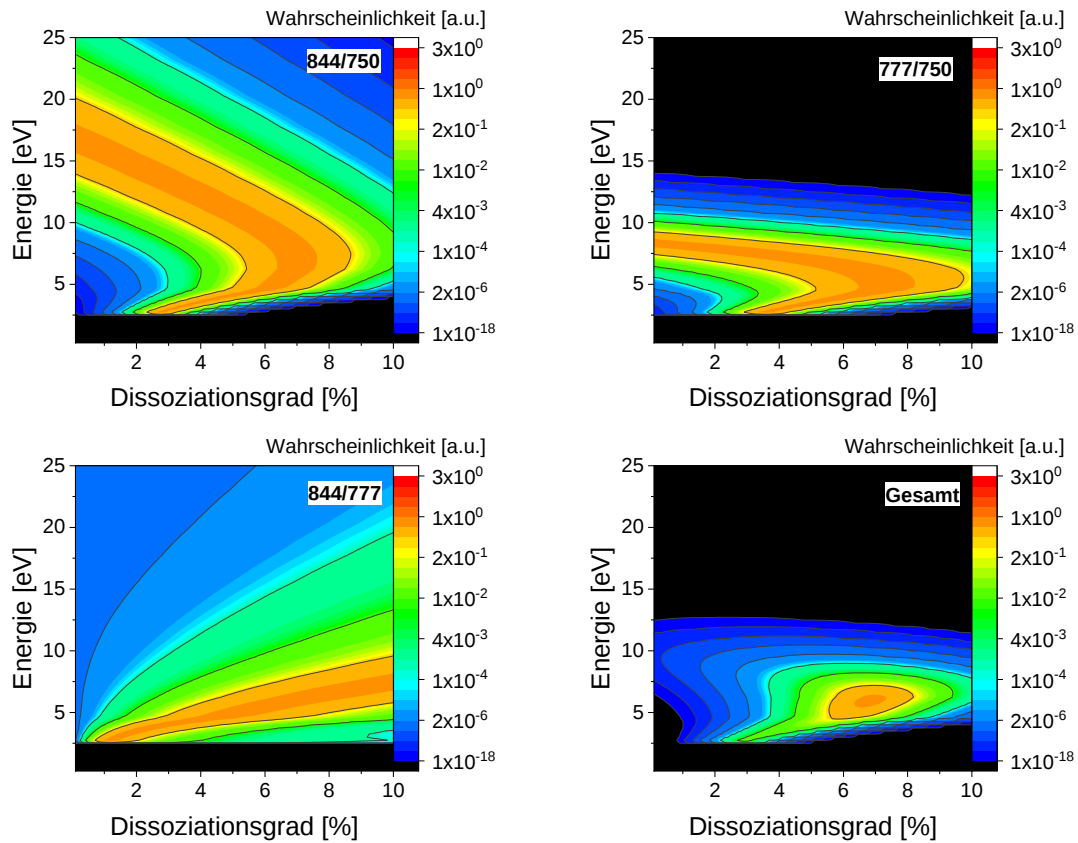


Abbildung 5.13: Wahrscheinlichkeitsverteilungen der verschiedenen Anregungsverhältnisse sowie die Gesamtwahrscheinlichkeitsverteilung.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen bei einem bestimmten i und j sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Während bei einem einzelnen Verhältnis eine große Anzahl an Energie-Dichte-Paaren wahrscheinlich ist, wird die Auswahl in der kombinierten Verteilung stark eingegrenzt. Dadurch können diskrete Werte für Energie und Dichte bestimmt werden. Auffällig ist, dass sehr geringe Elektronenenergien sehr

unwahrscheinlich sind. Dies lässt sich auf die oben gezeigten Anregungsquerschnitte zurückführen. Wird ein Atom im Plasma angeregt, muss das stoßende Elektron eine Mindestenergie aufweisen.

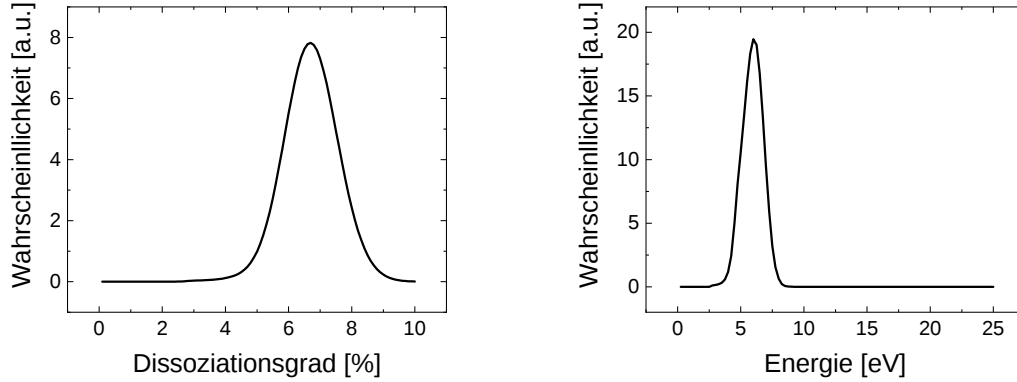


Abbildung 5.14: Eindimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung. Links: Atomare Sauerstoffdichte, Rechts: mittlere Elektronenenergie.

Mit Hilfe einer Integration entlang der jeweiligen Dimension, entsteht eine eindimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung in Abhängigkeit des Ortes (Position zwischen den Elektroden) bzw. des Zeitpunktes (innerhalb der RF-Periode).

Diese eindimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung (siehe Abbildung 5.14) kann mit einem Gaußprofil angepasst werden. Das Maximum liegt dann bei der wahrscheinlichsten Energie, bzw. dem wahrscheinlichsten Dissoziationsgrad. Die Breite der Verteilung ist ein Maß für die Unsicherheit.

Alle Daten liegen weiterhin in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit vor. Da für einen Vergleich mit vorherigen TALIF-Messungen vor allem die Ortsabhängigkeit relevant ist, wird über die Zeitkomponente gemittelt. Um eine Auflösung in Z-Richtung zu erhalten, wird das ursprüngliche Kamerabild entlang dieser Richtung in 30 Teile geteilt. Demnach kann die Berechnung für alle Teile durchgeführt werden, sodass ein zweidimensionales Bild entsteht. Die Auflösung in Z-Richtung beträgt 1 mm. In X-Richtung wird der 1 mm breite Kanal auf 30 Pixel abgebildet, womit die maximale Auflösung bei 0,03 mm liegt. Allerdings wird die Auflösung durch das verwendete Objektiv sowie den Filter eingeschränkt. Hinzu kommen Störungen wie z.B. Reflexionen.

Zweidimensionale Ergebnisse der energiegelösten Aktinometrie

Ein Resultat der zweidimensionalen energiegelösten Aktinometrieauswertung ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Zunächst wird eine Messung der Anregungen mit einer Argonbeimischung durchgeführt und die Daten wie oben beschrieben ausgewertet. Die atomare Sauerstoffdichte liegt bei bis zu $1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dies ist deutlich höher als bei zuvor durchgeführten TALIF-Messungen (ca. $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Auffällig ist, dass sich die Sauerstoffdichte entlang des Gasflusses aufbaut. Allerdings ist dieser

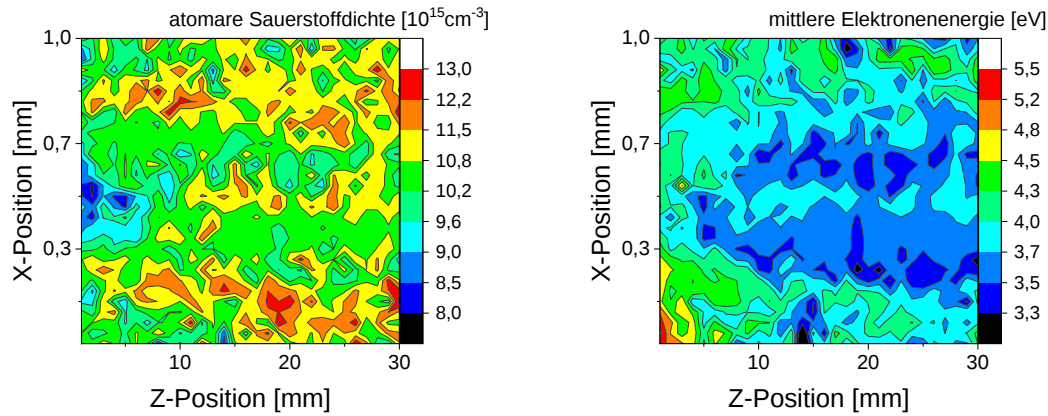


Abbildung 5.15: Sauerstoff- und Energieverteilung auf Basis der zweidimensionalen energieaufgelösten Aktinometrie. Berechnung mit Hilfe der Ar750-, O777- und O844-Linie. Zeitauflösung: 5 ns. 1 slm Helium + 0,5% Sauerstoff + 0,05% Argon, 1 W.

Aufbau flacher als bei den gezeigten TALIF-Messungen. Außerdem wird schon zu Beginn der Entladung eine hohe Sauerstoffdichte gemessen, wohingegen bei TALIF-Messungen zunächst kein Sauerstoff gemessen werden kann. Das zweidimensionale Dichteprofil unterscheidet sich ebenfalls. Während mit Hilfe von TALIF-Messungen ein homogenes Profil, das im Zentrum zwischen den Elektroden sein Maximum hat, gemessen wurde, sind hier höhere Dichten vor den Elektroden zu erkennen. Allerdings ist auch hier das Profil symmetrisch.

Neben der Sauerstoffdichte konnte auch die Elektronenenergie bestimmt werden. Diese liegt zwischen 3,3 eV und 4,5 eV und übertrifft den durch Simulationen erwarteten Wert von 2,5 eV [19]. Das zweidimensionale Energieprofil ist ebenfalls symmetrisch. Höhere Elektronenenergien sind vor den Elektroden zu finden. Im Bulk sind die Energien geringer.

Insgesamt können die ERA-Messungen den Anstieg der Sauerstoffdichte nicht in der Art und Weise wie TALIF-Messungen abbilden. Aus diesem Grund wird im Folgenden ein Gasfluss von 0,2 slm gewählt, bei dem bekannt ist, dass nach wenigen mm ein Gleichgewicht der Dichte erreicht wird.

Eine Leistungsvariation ist in Abbildung 5.16 gezeigt. Wie schon zuvor beobachtet ist die Sauerstoffdichte vor den Elektroden höher als im Bulk. Es werden zwei ca. 0,3 mm breite Schichten deutlich. Entlang des Gasflusses steigt die Dichte zunächst, wie erwartet, an und bleibt dann konstant. Wird die Leistung erhöht, erhöht sich auch die Sauerstoffdichte. Die beobachteten Schichten dehnen sich in Richtung des Bulks aus.

Die mittlere Elektronenenergie nimmt entgegen der Sauerstoffdichte mit der Leistung ab. Auch hier sind Schichtstrukturen vor den Elektroden zu beobachten. Interessant ist, dass bei geringer Leistung vor den Elektroden die höchsten Energien gemessen werden. Bei höheren Leistungen entsteht vor der Elektrode eine 0,1 mm breite Schicht minimaler Energie.

Für die Interpretation der gezeigten Ergebnisse muss die Methode der Energieaufgelösten Aktinometrie diskutiert werden. Die größte Schwäche der Methode ist, dass absolute Dichten nur indirekt gemessen werden können. Während bei TALIF ein Sauerstoffatom aktiv angeregt wird und danach die Abregung beobachtet wird, muss das Sauerstoffatom bei ERA durch das Plasma angeregt werden. Demnach muss ein An- und Abregungsmodell aufgestellt werden. In diesem Beispiel wurde angenommen, dass die Zustände ausschließlich durch Elektronenstöße und durch die Dissoziation von Sauerstoff angeregt werden. Die Abregung erfolgt dann über spontane Emission. Dabei wird die Bevölkerung des Zustandes über Kaskaden oder durch höhere Zustände vernachlässigt. Die Abregung der Zustände wird, soweit die Raten bekannt sind, berücksichtigt. Allerdings ändert sich die Gaszusammensetzung durch die Produktion von Sauerstoff oder Ozon, sodass auch das Quenching mit Unsicherheiten behaftet ist. Aus diesen Gründen können die gemessenen Anregungen deutlich von den realen Anregungen abweichen. Dies führt wiederum zu fehlerbehafteten Dissoziationsraten, was die Abweichungen der absoluten Dichten zwischen TALIF und ERA erklären kann.

Eine weitere Unsicherheit der absoluten Dichte entsteht durch die Argonbeimischung. Diese wird in der Berechnung als bekannt (0,05%) angenommen. Ist der tatsächliche Fluss ein anderer, hat dies Einfluss auf die gesamte Rechnung. Sind Gasleitungen undicht, ist der effektive Fluss geringer als angenommen. Außerdem konnte der verwendete Aufbau nur bis zu den Mass Flow Controllern abgepumpt werden. Ist das System zwischen Argonflasche und Mass Flow Controllern kontaminiert, wird eine Gasbeimischung verwendet, die nicht vollständig aus Argon besteht.

Auch die gemessene, zweidimensionale Verteilung von atomarem Sauerstoff wird durch die Methode beeinflusst. Es können ausschließlich angeregte Atome gemessen werden. Dabei wird angenommen, dass die Verteilung von angeregtem Sauerstoff proportional zur Grundzustandsdichte ist. Allerdings findet die Anregung an einem bestimmten Ort und zu einer bestimmten Zeit in der RF-Periode statt. Aufgrund des Atmosphärendrucks sind die effektiven Lebensdauern der Zustände sehr gering (ca. 0,1 ns). Daraus folgt, dass angeregte Atome unter Umständen gar nicht jeden Ort im Plasma gleich wahrscheinlich erreichen, den Sauerstoffatome im Grundzustand erreichen können. Dadurch muss die Verteilung von atomarem Sauerstoff im Grundzustand nicht die gleiche Form haben wie die von angeregtem Sauerstoff. Das Problem der örtlichen Verteilung wird durch den hier verwendeten experimentellen Aufbau verstärkt. Da das gesamte Plasma abgebildet werden sollte, ist die Auflösung in X-Richtung sehr gering (ca. 30 Pixel für 1 mm). Mit einer anderen Abbildung könnten die einzelnen Schichten zwischen den Elektroden besser getrennt werden. Eine Abbildung mit Zylinderlinsen könnte in Zukunft zu besseren Ergebnissen führen.

Auch die gemessenen Energien müssen kritisch hinterfragt werden. Generell ist die Definition einer mittleren Energie nur sinnvoll, wenn eine nahezu symmetrische Energieverteilungsfunktion, wie zum Beispiel eine Maxwellverteilung, vorliegt. In diesem Beispiel ist die Energieverteilungsfunktion jedoch unbekannt. Simulationen zeigen mittlere Energien von 2,5 eV [18]. Außerdem kann vermutet werden, dass die Verteilung bei 24,6 eV (Ionisationsenergie von Helium [43]) stark abfällt. Grundsätzlich

kann mit der mittleren Energie jedoch keine Aussage über die Anzahl an hoch- oder niedrigenergetischer Elektronen gemacht werden. In dieser Arbeit werden effektive Anregungsraten mit Hilfe einer Zweitermnäherung der Boltzmann-Gleichung bestimmt. Auch wenn eine Vielzahl an möglichen An- und Abregungsprozessen berücksichtigt wird, stellt die Lösung nur eine Näherung dar.

Des Weiteren wird der gemessene Grenzwert der Energie durch die betrachteten Zustände festgelegt. Die jeweiligen effektiven Anregungsraten haben eine Grenzenergie von einigen eV. Da keine Beiträge unterhalb dieser Schwelle gemessen werden können, verschiebt sich die mittlere Energie zu höheren Werten. Dieses Verhalten wird auch in Abbildung 5.13 deutlich. Hier haben geringe Energiewerte eine Wahrscheinlichkeit von 0.

Insgesamt ist die Methode sensitiver für den Dissoziationsgrad als für die Energie. Dies liegt daran, dass die betrachteten Sauerstoffzustände direkt von der Sauerstoffdichte abhängen. Die berechnete mittlere Energie beruht jedoch auf der Näherung der EEDF, die nur bei drei (nah beieinander liegenden) Energien gemessen wird.

Mit dem diskutierten Verhalten lassen sich die Ergebnisse bewerten. Die Sauerstoffdichte ist aufgrund der Unsicherheiten der Anregung zu höheren Werten verschoben. Das zweidimensionale Profil spiegelt das Profil der angeregten Atome wieder. Dabei wird die Dichte in den Randschichten aufgrund der hohen Anregung überbewertet. Bei höheren Leistungen ist die Dichte an angeregten Atomen höher, sodass die atomare Sauerstoffdichte auch im Bulk steigt.

Die Energie ist durch die Auswahl der Zustände eingeschränkt. Insgesamt nimmt die Energie mit der Leistung ab. Generell werden Elektronen bei hohen Spannungen stärker beschleunigt und besitzen höhere Energien. Hier werden allerdings nur Elektronen betrachtet, die die ausgewählten Zustände anregen. Bei höheren Energien können jedoch auch andere Reaktionen, wie Ionisation, effektiv werden. Wird die Energie für einen solchen Prozess aufgebraucht, verschwindet der hohe Beitrag aus der Verteilung und der Mittelwert sinkt.

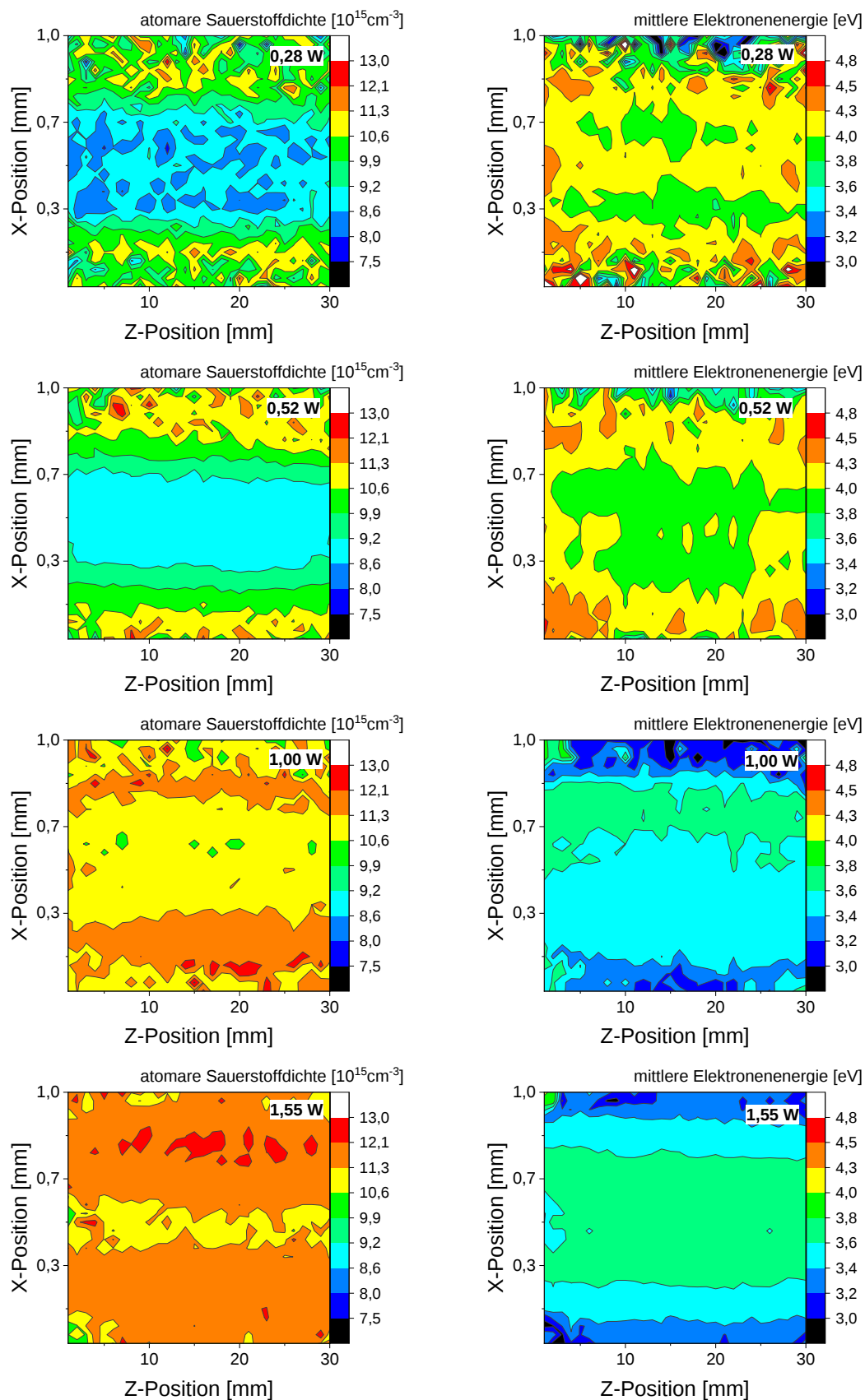


Abbildung 5.16: Sauerstoff- und Energieverteilung auf Basis der zweidimensionalen energieaufgelösten Aktinometrie in Abhängigkeit der Leistung. Zeitauflösung: 10 ns. 0,2 slm Helium + 0,5% Sauerstoff + 0,05% Argon.

Einbindung der Helium 706 nm-Linie

Der beschriebene Ansatz, Wahrscheinlichkeitsverteilungen zu nutzen, erlaubt es, weitere Spektrallinien in die Berechnung zu integrieren. Die oben diskutierten Unsicherheiten der Energie lassen sich durch zusätzliche Zustände reduzieren. Neue Emissionslinien sollten im sensitiven Bereich des Aufbaus zwischen 700 und 850 nm liegen. Dafür geeignet ist ein Heliumzustand (22,7 eV [43]). Da sich die Emission bei 706 nm mit der einer Argonlinie überschneidet, kann die Anregung des Zustandes nicht exakt bestimmt werden.

Eine Möglichkeit, den Heliumzustand trotzdem in die Berechnung mit einzubinden, ist eine Messung ohne Argonbeimischung durchzuführen. Damit kann die gemessene Anregung bei 706 nm vollständig auf Helium zurückgeführt werden. Allerdings gibt es wenige Daten über das Quenching des Zustandes. In der Literatur wird bei einem Helium-Sauerstoff-Plasma eine effektive Lebensdauer von 6 ns [11] angenommen. Insgesamt widerspricht dieses Vorgehen der Idee der Aktinometrie. Es werden sehr unterschiedliche Anregungsquerschnitte genutzt. Außerdem findet die Anregung zu unterschiedlichen Zeiten mit teilweise unterschiedlichen Mechanismen statt (siehe Abbildung 5.10). Des Weiteren ist unklar, inwiefern die Annahme einer reinen Elektronenstoßanregung für den Heliumzustand gegeben ist. Aus diesem Grund wird eine Testmessung durchgeführt (siehe Abbildung 5.17).

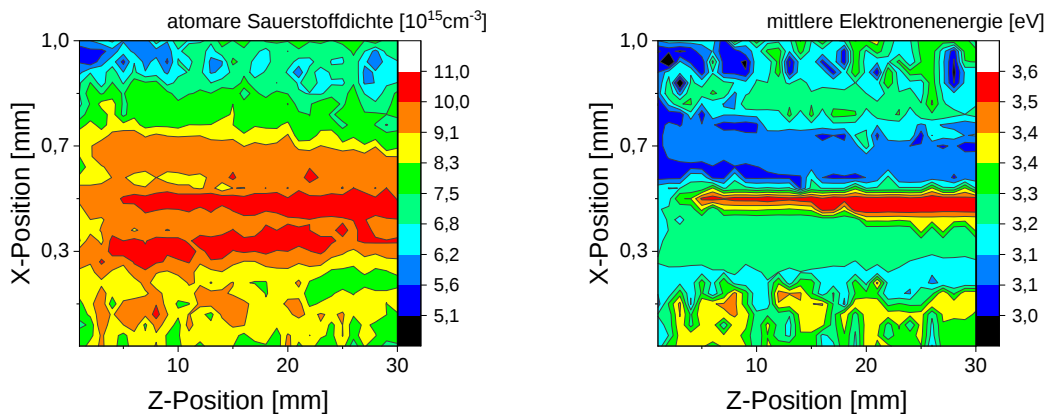


Abbildung 5.17: Sauerstoff- und Energieverteilung auf Basis der zweidimensionalen energieaufgelösten Aktinometrie. Berechnung mit Hilfe der He706-, O777- und O844-Linie (ohne Argonbeimischung). 1 slm Helium + 0,5% Sauerstoff, 1 W.

Es wird ein deutlich anderes Profil als bei der klassischen Methode gemessen. Die absolute Dichte liegt im Bereich von 10^{15} cm^{-3} . Diese Größenordnung ist aus TALIF-Messungen bekannt. Auch das Profil in X-Richtung entspricht dem bekannten Profil mit einem Maximum der Dichte im Zentrum zwischen den Elektroden. Überraschend ist, dass in Z-Richtung kein Profil aufgelöst werden kann. Dort wird bei 1 slm ein Anstieg der Dichte erwartet.

Auch die Energie hat sich zu geringeren Werten verschoben. Die maximalen Energien sind im Bulk zu finden.

Auch wenn die hier gezeigten Ergebnisse realistisch aussehen, müssen auch diese hinterfragt werden. Ob die Methode ohne Argon funktioniert, könnte eine Parametervariation, wie eine Leistungs- oder Beimischungsvariation, zeigen. Durch die Methode mit Helium können zwar gewisse experimentelle Unsicherheiten, wie der Argongasfluss, reduziert werden, jedoch kommen weitere Unsicherheiten innerhalb des An- und Abregungsmodells hinzu. Bei der Berechnung der Dichten und Energien fiel außerdem auf, dass an einigen Orten und Zeitpunkten keine Anpassung der Gaußfunktion möglich war und demnach keine Lösung des Gleichungssystems gefunden werden konnte. Der gezeigte Mittelwert besteht dadurch aus einer kleineren Stichprobe als der Wert bei der Berechnung mit Argon.

5.3 Voltage Waveform Tailoring

Wie zuvor diskutiert, spielt die Elektronendynamik für die Erzeugung von atomarem Sauerstoff eine große Rolle. Voltage Waveform Tailoring bietet eine Möglichkeit, diese zu beeinflussen. Im Folgenden soll untersucht werden, inwiefern die atomare Sauerstoffkonzentration durch Voltage Waveform Tailoring optimiert werden kann.

Die äußerliche Geometrie der verwendeten Plasmaquelle ist baugleich zu der Standardversion des COST-Jets (siehe Abschnitt 3.1). Allerdings wurde der Aufbau so angepasst, dass die angelegte Spannungswellenform variiert werden kann (siehe 2.3.1). Gerade bei asymmetrischen Wellenformen bieten sich zweidimensionale Messungen an, da auch ein asymmetrisches Sauerstoffprofil erwartet wird.

Die zweidimensionalen Sauerstoffdichten in Abhängigkeit der Anzahl der Harmonischen sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Auffallend ist die unterschiedliche Auflösung in X- und Y-Richtung. Während die Auflösung in X-Richtung (von Elektrode zu Elektrode) durch die Breite des Laserstrahls sowie Vignettierungseffekte bestimmt ist, ist die Auflösung in Y-Richtung (von Quarzfenster zu Quarzfenster) bedeutend geringer. Dies liegt daran, dass die Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls selber eine Komponente in Y-Richtung besitzt. Hinzu kommt, dass auch der Strahlengang des Fluoreszenzsignal eine Y-Komponente besitzt, wodurch das Beobachtungsvolumen in Y-Richtung deutlich größer als in X-Richtung ist und die Auflösung dementsprechend geringer ausfällt.

Bei Betrachtung der Karten wird deutlich, dass bei einer symmetrischen Wellenform ($N = 1$), die Sauerstoffdichte ebenfalls symmetrisch zwischen Elektroden und Quarzplatten verteilt ist. Das Maximum der Dichte liegt im Zentrum. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Elektronen, die für die Dissoziation verantwortlich sind, vor beiden Elektroden (in den Randschichten) gleichermaßen beschleunigt werden.

Je asymmetrischer die angelegte Spannung wird, desto asymmetrischer wird auch die atomare Sauerstoffverteilung. Das Maximum der Dichte rückt immer näher an die getriebene Elektrode heran (vgl. Abbildung 5.18). Daraus folgt ein steiler Anstieg der Dichte direkt vor der getriebenen Elektrode, wobei die Dichte langsam in Richtung geerdeter Elektrode abfällt.

Insgesamt steigt die maximale Dichte mit der Anzahl an Harmonischen an. Hier wird der Einfluss der angepassten asymmetrischen Wellenform deutlich. Die Energie wird nur noch einmal pro Periode in der Randschicht vor der getriebenen Elektrode ein-

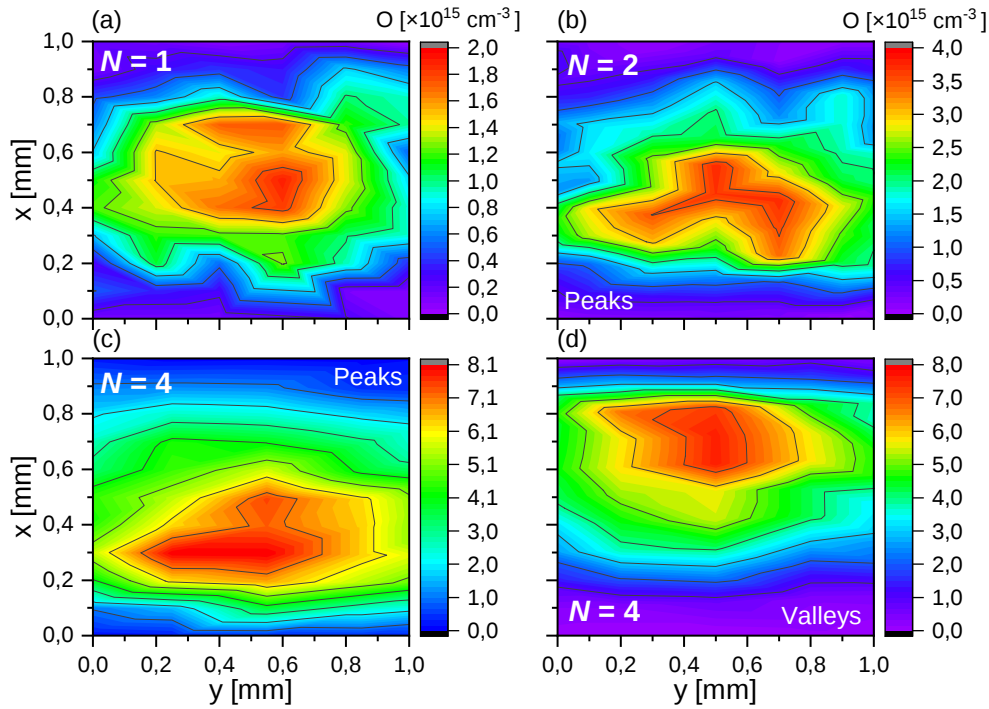


Abbildung 5.18: Zweidimensionale Karte der Sauerstoffdichte in Abhängigkeit der Spannungswellenform (N = Anzahl der Harmonischen). Die getriebene Elektrode liegt bei $x = 0 \text{ mm}$, die geerdete Elektrode bei $x = 1 \text{ mm}$. Die Quarzfenster liegen bei $y = 0 \text{ mm}$ und $y = 1 \text{ mm}$. $U_{pp} = 500 \text{ V}$, 1 slm Helium, 5 sccm Sauerstoff, $z = -15 \text{ mm}$, $y = 0,5 \text{ mm}$.

gekoppelt, wodurch genau dort am meisten Sauerstoff dissoziiert wird. Außerdem wird beobachtet, dass bei gleicher Spannung und höherer Asymmetrie effektiver dissoziiert werden kann.

Die Spannungsquelle des Aufbaus erlaubt es, die Wellenform umzukehren. Dabei wird die Wellenform an der Zeitachse gespiegelt. Das betragsmäßige Maximum der Spannung liegt jetzt im negativen Bereich, sodass die zuvor geerdete Elektrode zur getriebenden Elektrode wird. Letzterer Fall wird „Valleys-Waveform“ genannt. Ist das betragsmäßige Maximum positiv, wird von einer „Peaks-Waveform“ gesprochen. Der Vergleich zwischen Peaks und Valleys bei $N = 4$ ist ebenfalls in Abbildung 5.18 (c,d) gezeigt. Die Verteilung von atomarem Sauerstoff wird, wie erwartet, umgekehrt. Da die Elektronen jetzt vor der gegenüberliegenden Elektrode beschleunigt werden, ist dort auch das Maximum der Dichte zu finden. Der Betrag der Dichte ($8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$) ändert sich bei dem Wechsel nicht.

Noch deutlicher wird das Verhalten bei Betrachtung eines Scans in X-Richtung (siehe Abbildung 5.19). Hier zeigt sich besonders die Entwicklung der Asymmetrie zwischen den beiden Elektroden.

Aufgrund der angelegten Spannung können Elektronen nur in einem kurzen Zeitraum

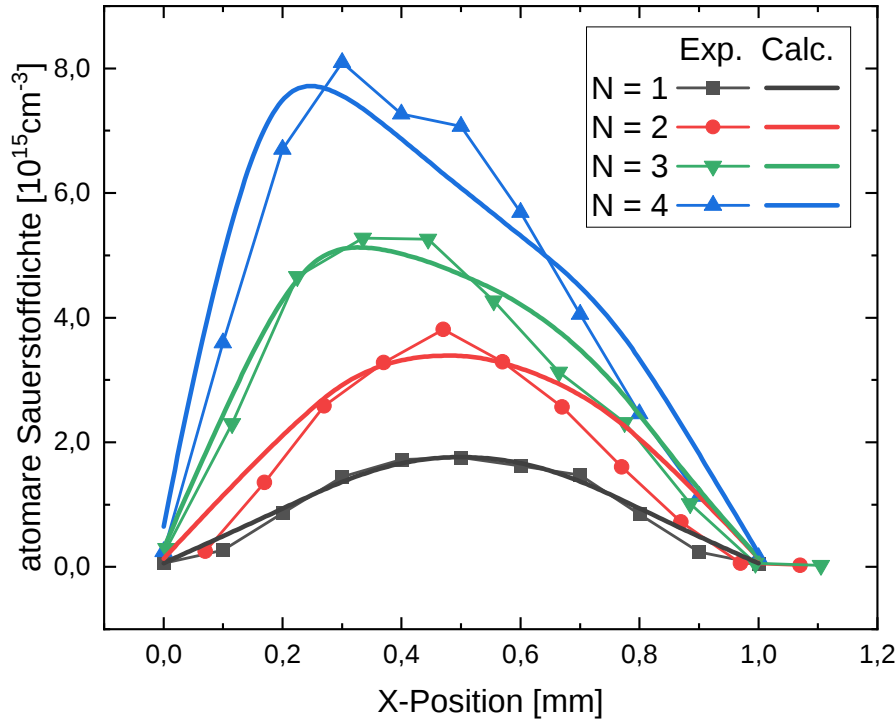


Abbildung 5.19: Sauerstoffdichte in Abhängigkeit der X-Position sowie der Spannungswellenform (N = Anzahl der Harmonischen). $U_{pp} = 500 \text{ V}$, 1 slm Helium, 3 sccm Sauerstoff, $z = -15 \text{ mm}$, $y = 0,5 \text{ mm}$.

die getriebende Elektrode erreichen. In der restlichen Zeit treffen allerdings positive Ionen auf die Oberfläche. Um den Fluss zu kompensieren, wird der Elektronenstrom während des Zusammenbruchs der Randschicht sehr groß. Die Elektronendichte nimmt vom Bulk zur Elektrode hin ab, sodass das elektrische Feld stärker werden muss. Je mehr Harmonische zur Wellenform hinzugefügt werden, desto kürzer wird der Zeitraum, in dem die Elektronen die Oberfläche erreichen und desto höher muss auch der Strom sein. Dadurch kann die höhere Dissoziationsrate von atomarem Sauerstoff erklärt werden.

Für die Verteilung von atomarem Sauerstoff zwischen den Elektroden kann ein Modell aufgestellt werden [50]. Die Änderung der Dichte ist dabei von der Diffusion D (2. Ficksches Gesetz), der Produktion S und den Verlusten L abhängig.

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} + S(x, t) - L(x, t) \quad (5.11)$$

Der Diffusionskoeffizient beträgt $1,29 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [21]. Als Hauptproduktionskanal wird die Dissoziation durch Elektronenstoß angenommen. Der Wirkungsquerschnitt dieser Reaktion hat sein Maximum zwischen 19 und 50 eV [51]. Demnach kann die Dissoziationsrate proportional zur Elektronenstoßanregung von Heliumatomen (22,7 eV) [50], die durch optische Emissionsspektroskopie gemessen wird, angenommen werden. Als dominierender Verlustterm wird die Produktion von Ozon

angenommen. Die Zeitabhängigkeit der Gleichung kann, wie zuvor beschrieben, über die Position im Jet sowie über den Gasfluss bestimmt werden. Eine numerische Lösung [50] der Gleichung ist in Abbildung 5.19 mit den experimentellen Ergebnissen gezeigt. Es wird deutlich, dass die experimentellen Daten durch das Modell reproduziert werden können.

Neben der Asymmetrie fällt auch ein Anstieg der absoluten Sauerstoffdichte mit der Anzahl an Harmonischen sichtbar. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.20 (links) dargestellt. Auffallend ist, dass nicht nur der Wert des Maximums erhöht werden kann, sondern auch der Mittelwert über den Bereich zwischen den Elektroden.

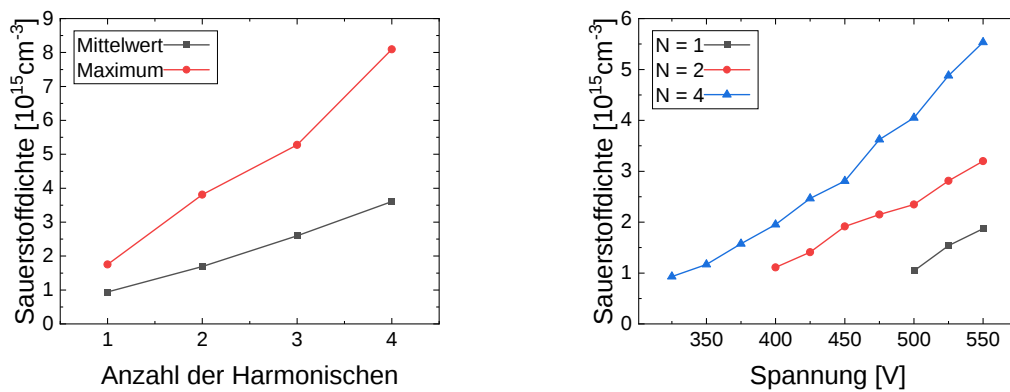


Abbildung 5.20: Links: Atomare Sauerstoffdichte in Abhängigkeit der Anzahl der Harmonischen. Rechts: Atomare Sauerstoffdichte in Abhängigkeit der angelegten Spannung. 1 slm Helium +0,5% Sauerstoff, $y = 0,5 \text{ mm}$, $z = -15 \text{ mm}$.

Neben einer Variation der Wellenform, wurde auch jeweils eine Variation der angelegten Spannung durchgeführt (siehe Abbildung 5.20 rechts). Unabhängig von der verwendeten Wellenform, lässt sich die atomare Sauerstoffdichte mit der angelegten Spannung steigern. Die Spannung ist durch das Netzteil auf den Bereich bis 550 V beschränkt. Da das Plasma bei Wellenformen mit weniger Harmonischen erst bei höheren Spannungen zündet, konnten bei $N = 1$ nur drei Messwerte aufgenommen werden.

Die erhöhte Spannung erzeugt eine höhere Plasmadichte, sodass mehr Elektronen auf Energien beschleunigt werden können, die ausreichen, um Sauerstoff zu dissoziieren.

6 Zusammenfassung und Fazit

In der hier vorliegenden Arbeit wurden räumliche Verteilungen von atomaren Sauerstoffdichten in einem Mikroplasmajet (COST-Jet) sowie in dessen Effluenten gemessen.

Zunächst wurde der Aufbau der atomaren Sauerstoffdichte innerhalb des Plasmas betrachtet. Dieser kann durch ein exponentielles Verhalten beschrieben werden. Zunächst steigt die Sauerstoffdichte in Richtung des Gasflusses steil an. Aufgrund von Verlustprozessen flacht die Steigung immer weiter ab, sodass ein Gleichgewicht erreicht werden kann.

Auch der Abbau der atomaren Sauerstoffdichte im Effluenten kann durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. Hier fallen Produktionsmechanismen weg, sodass die Sauerstoffdichte durch Schwerteilchenstöße abgebaut wird.

Bei dieser Messung fiel auf, dass die atomare Sauerstoffdichte zu Beginn des Effluenten unter bestimmten Bedingungen höher ist als am Ende der Entladung. Diese Aussage widerspricht der Annahme, dass der atomare Sauerstoff durch den Wegfall der Elektronenstöße ausschließlich abgebaut wird. Für die Produktion von atomarem Sauerstoff im Effluenten kommen zum Beispiel metastabile Atome in Frage. Diese besitzen Lebensdauern von einigen Millisekunden und können damit Entfernungen im Millimeterbereich zurücklegen. Aufgrund des verwendeten optischen Aufbaus konnte der Bereich, in dem der Anstieg der Dichte vermutet wird, nicht beobachtet werden. Demnach sind weitere Untersuchungen notwendig, um die Dissoziation von atomarem Sauerstoff im Effluenten erklären zu können.

Nachdem das Auf- und Abbauverhalten von atomarem Sauerstoff charakterisiert worden ist, konnte dieses durch eine Variation des Gasflusses gesteuert werden. Während sich bei geringen Flüssen ein Plateau der Sauerstoffdichte einstellt, steigt diese bei hohen Flüssen über den gesamten Entladungskanal an. Dieser Umstand lässt sich auf die Transitzeit der Atome zurückführen, die durch einen erhöhten Gasfluss verkürzt wird. Die Anstiegszeit liegt zwischen 0,8 ms und 1,1 ms.

Der Abfall der Sauerstoffdichte verhält sich vergleichbar. Bei hohen Flüssen können die Atome aufgrund der höheren Geschwindigkeit, in gleicher Zeit weitere Strecken zurücklegen als bei geringeren Flüssen. Damit fällt die Dichte bei hohen Flüssen langsamer ab. Die Abfallszeit liegt hier bei 0,2 ms.

Diese Erkenntnisse sind zentral bei der Verwendung des COST-Jets für technische Anwendungen, wie das Behandeln von Oberflächen. Für ein reproduzierbares Ergebnis soll das Plasma in einem Modus betrieben werden, in dem ein Gleichgewicht zwischen Produktion und Verlust von atomarem Sauerstoff herrscht. Den hier durchgeführten Messungen zufolge, sind derartige Bedingungen nur bei geringen Flüssen zu realisieren. Für das Behandeln von Oberflächen sind jedoch oftmals hohe Flüsse

gefragt, da zum einen in gleicher Zeit mehr reaktive Spezies erzeugt werden können und zum anderen die Entfernung zwischen Entladung und Oberfläche erhöht werden kann. Soll der COST-Jet mit Flüssen größer als 1 slm betrieben werden, könnte beispielsweise eine Verlängerung der Elektroden sinnvoll sein, um den Gleichgewichtszustand sicherzustellen.

Neben den eindimensionalen Dichteprofilen konnten auch zweidimensionale Dichteverteilungen in Abhängigkeit des Gasflusses bestimmt werden. Die Verteilung von atomarem Sauerstoff in der Entladung ist dabei, senkrecht zum Gasfluss, sehr symmetrisch. Die Dichte ist im Zentrum zwischen den beiden Elektroden maximal und fällt zu beiden Seiten ab.

Dieses Verhalten setzt sich im Effluenten fort. Auch hier ist das Maximum der Dichte im Zentrum zu finden. Je nach Gasfluss kann der atomare Sauerstoff noch nach über 25 mm nachgewiesen werden. Insgesamt ist der Effluent in Flussrichtung gerichtet und weist kaum Verwirbelungen auf. Damit ist die räumliche Verteilung der reaktiven Spezies sehr gut für eine Behandlung von Oberflächen geeignet.

Eine weitere Möglichkeit, mit der der Dissoziationsgrad optimiert werden kann, ist die eingekoppelte Leistung. Die atomare Sauerstoffdichte steigt dabei mit der Leistung an. Bei höheren Leistungen ist ein Wechseln des Heizmodus durch eine Abflachung der Steigung zu erkennen.

Hinzu kommt, dass die Anstiegszeit durch eine erhöhte Leistung verkürzt und damit schneller das angestrebte Gleichgewicht zwischen Produktion und Verlust von atomarem Sauerstoff erreicht werden kann.

Für technische Anwendungen sind neben atomarem Sauerstoff auch andere reaktive Spezies interessant. Wird der COST-Jet mit einer synthetischen Luftbeimischung betrieben, können atomarer Stickstoff sowie verschiedene Stickoxide produziert werden. In dieser Arbeit wurden Messungen bei einer Luftbeimischung von 0,5% durchgeführt. Eine Variation der Leistung zeigt das zuvor beschriebene Verhalten. Die atomare Sauerstoffdichte steigt mit der eingekoppelten Leistung an. Auch hier sind zwei Heizmodi erkennbar.

Mit Hilfe des Gasflusses kann die Anstiegslänge des Aufbaus von atomarem Sauerstoff beeinflusst werden. Die Anstiegszeit liegt flussunabhängig bei ca. 0,8 ms und damit in der Größenordnung einer reinen Sauerstoffbeimischung.

Auffällig ist, dass die atomare Sauerstoffdichte durch einen erhöhten Heliumfluss gesteigert werden kann. Diese Erkenntnis deckt sich mit dem Abfallen der Stickstoffmonoxiddichte. Für eine genauere Beschreibung fehlen an dieser Stelle jedoch theoretische Modelle, die sowohl das Plasma, als auch alle möglichen chemischen Reaktionen, mit einbeziehen.

Die bisher zusammengefassten Messungen wurden mit Hilfe von Zweiphotonen laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie (TALIF) durchgeführt. Ziel dieser Arbeit war es, neben der Beschreibung von atomaren Sauerstoffverteilungen, auch eine alternative Diagnostik zu charakterisieren. Die energieaufgelöste Aktinometrie (ERA) ist eine Methode der optischen Emissionsspektroskopie und bietet den Vorteil, dass für eine Messung von atomarem Sauerstoff kein aufwendiges Lasersystem nötig ist. In dieser Arbeit wurde die Methode in zwei Punkten erweitert.

Der Kern der Methode ist die Messung von Anregungsverhältnissen. Diese werden mit theoretischen Werten verglichen, wodurch auf die atomare Sauerstoffdichte sowie die Energie geschlossen werden kann. Bisherige Arbeiten verwendeten dafür zwei Verhältnisse. In dieser Arbeit konnte ein weiteres Verhältnis mit in die Berechnung integriert werden.

Des Weiteren konnte die Methode so erweitert werden, dass anstatt einfacher Profile, zweidimensionale Dichte- und Energieverteilungen gemessen werden konnten.

Insgesamt unterscheiden sich die gemessenen absoluten Dichten der beiden Methoden (TALIF und ERA). Während mit Hilfe von TALIF atomare Sauerstoffdichten im Bereich von $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gemessen wurden, werden mit ERA Dichten im Bereich von 10^{16} cm^{-3} sichtbar. Die mittlere Elektronenenergie liegt im Bereich von 4 eV.

Eine Variation der Leistung konnte den zuvor diskutierten Trend der ansteigenden Dichte reproduzieren. Auffällig ist, dass mit steigender Leistung die mittlere Elektronenenergie fällt.

Nicht nur die absoluten Ergebnisse der beiden Methoden weichen voneinander ab. Auch die räumliche Verteilung der Sauerstoffdichte unterscheidet sich stark. Das zuvor beobachtete symmetrische Profil zwischen den Elektroden kann nicht reproduziert werden. Anstatt dessen sind vor den Elektroden Schichtstrukturen zu erkennen.

Die Methode konnte außerdem um eine weitere Spektrallinie (Helium 706 nm) erweitert werden. Diese Heliumlinie ist sensitiv für Elektronen im Bereich von 22,7 eV. Dadurch werden mehr Aussagen zum hochenergetischen Teil der EEDF möglich. Des Weiteren können experimentelle Unsicherheiten bei der Einstellung des Argonflusses umgangen werden. Die Ergebnisse dieser Erweiterung liegen in der Nähe von bekannten Literaturwerten. Allerdings werden hier sehr unterschiedliche Zustände betrachtet, was der Idee der Aktinometrie widerspricht. Wie gut die Ergebnisse der Methode wirklich sind, muss durch weitere Messungen belegt werden.

Zusammenfassend ist die Methode ERA stark abhängig von verschiedenen Annahmen, die nur bedingt erfüllt sind. Dies spiegelt sich beispielsweise in den räumlich aufgelösten Sauerstoffdichten wieder. Auch die gemessenen absoluten Dichten und Energien tendieren zu höheren Werten, als aus der Literatur bekannt. Trotzdem stellt ERA im Vergleich zu TALIF eine experimentell einfachere Methode dar, die zwar Unsicherheiten in absoluten Werten zeigt, jedoch relative Dichteverläufe reproduzieren kann. Eine Erweiterung des theoretischen Modells, die zu einer Reduktion von Annahmen bezüglich der EEDF führt, könnte die Ergebnisse deutlich verbessern.

Zum Abschluss dieser Arbeit sollte überprüft werden, inwiefern die Elektronendynamik und damit die Dissoziation von Sauerstoff durch das Anpassen der Spannungswellenform (Waveform Tailoring) optimiert werden kann. Die Ergebnisse zeigen einen klaren Anstieg der atomaren Sauerstoffdichte in Abhängigkeit der Asymmetrie der Wellenform. Während bei einer sinusförmigen Spannung eine Dichte von $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gemessen wurde, wird bei einer Überlagerung von vier Harmonischen eine Dichte von $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gemessen.

Neben einem Anstieg der Dichte wird auch eine Veränderung in der räumlichen Verteilung deutlich. Umso asymmetrischer die Wellenform wird, desto asymmetrischer

wird auch die Verteilung von atomarem Sauerstoff. Das Maximum der Dichte rückt näher an die getriebene Elektrode. Damit gibt es auf dieser Seite einen starken Anstieg der Dichte, wobei die Dichte zur geerdeten Elektrode flacher abfällt. Dieses Verhalten wurde von einem Modell vorausgesagt und ist damit sehr realistisch.

Zusammenfassend konnten zweidimensionale Sauerstoffverteilungen im COST-Jet und dessen Effluents bestimmt werden. Die Charakterisierung der Erzeugung von reaktiven Spezies kann für die Optimierung technischer Anwendungen dienen. Eine Anpassung der Spannungswellenform konnte den Dissoziationsgrad weiter erhöhen. Des Weiteren wurden die Vor- und Nachteile der verwendeten Diagnostiken herausgearbeitet. Mit TALIF konnten absolute Dichten mit einer hohen örtlichen Auflösung bestimmt werden. Im Gegensatz dazu zeigen ERA-Messungen sowohl in der Auflösung, als auch in den absoluten Ergebnissen Unsicherheiten auf. Trotzdem bietet die Methode den Vorteil der experimentellen Einfachheit.

7 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden und Ergebnisse können in Zukunft weiterentwickelt und auch auf andere Projekte übertragen werden. Der TALIF-Aufbau kann, beispielsweise durch den Einsatz von optischen Fasern, deutlich flexibler gestaltet werden. Alternativ bietet die Aufweitung des Laserstrahls mit Zylinderlinsen die Möglichkeit einer direkten zweidimensionalen Messung.

Auch die energieaufgelöste Aktinometrie kann weiter verbessert werden. Zum einen kann die Auflösung des Aufbaus optimiert werden. Zum anderen kann die Methode durch weitere Zustände erweitert werden. Dies wird im folgenden Kapitel genauer ausgeführt.

7.1 TALIF-Aufbau mit optischen Fasern

Der verwendete TALIF-Aufbau ist in der jetzigen Form nur begrenzt für die Dichtemessungen an alternativen Plasmaquellen einsetzbar. Auch die Signalstärke sowie die örtliche Auflösung sind durch den optischen Aufbau begrenzt. Eine neue Möglichkeit, den Aufbau flexibel zu gestalten, bieten optische Fasern, die als Lichtleiter fungieren. Auf der Seite des Detektors könnte eine solche Faser direkt vor den Interferenzfilter montiert werden. Die andere Seite der Faser wird dem Plasma zugewandt montiert. Das Fluoreszenzsignal lässt sich dann mit Hilfe einer Sammellinse sowie eines Kollimators in die Faser einkoppeln. Durch die Wahl des Linsensystems lässt sich die Ortsauflösung des Aufbaus verbessern. Dies hat neben der Möglichkeit von genaueren Messungen den Vorteil, dass der Spalt vor dem Photomultiplier entfernt werden kann und somit die Photonenausbeute erhöht wird. Der Spalt hat den Zweck, die natürliche Emission des Plasmas abzuschirmen. Durch die hohe Ortsauflösung können jedoch nur Photonen aus dem beobachteten Volumen den Detektor erreichen.

Neben der Detektion kann auch die Anregung über eine optische Faser erfolgen. Dazu muss der Laser auf der einen Seite eingekoppelt werden. Es bietet sich eine „tapered fiber“ an, die eine größere Eintrittsfläche als eine Standardfaser bietet. Bei kleineren Flächen kann die Energiedichte einen Bereich erreichen, in dem die Faser schmelzen könnte.

Auf der anderen Seite muss der Laserstrahl ausgekoppelt werden. Auch hier sind Linsen nötig, um eine hohe Ortsauflösung zu realisieren.

Insgesamt wäre ein solcher Aufbau mit optischen Fasern sehr flexibel einsetzbar. Während zuvor das Plasma dem Strahlengang nach ausgerichtet werden musste, kann nun der optische Aufbau individuell auf das Plasma angepasst werden. Aufgrund der Länge der Fasern besteht sogar die Möglichkeit, Entladungen in benachbarten Laboren zu untersuchen.

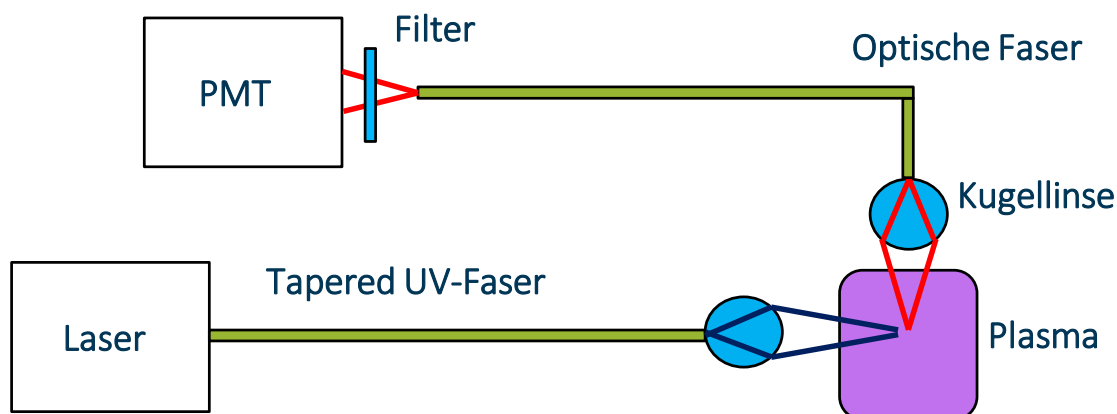


Abbildung 7.1: Schematische Skizze einer TALIF-Messung mit optischen Fasern.

Einen weiteren Vorteil bietet die Kompaktheit des Aufbaus. Fasern sind mit einem Durchmesser im Bereich von einigen $100\text{ }\mu\text{m}$ zu erhalten. Damit ließe sich eine Art TALIF-Endoskop kreieren. Beide Fasern könnten in ein sonst schwer zugängliches Plasma eingeführt werden, um dort orts aufgelöste Dichten zu bestimmen. Eine Bedingung dafür ist es, auch Linsen mit einem geringen Durchmesser zu verwenden. Typische Sammellinsen liegen im Bereich von einigen mm oder cm. Eine Alternative könnten Kugellinsen bieten, die ein ähnliches Brechungsverhalten zeigen, jedoch deutlich kompakter sind. Eine schematische Skizze eines möglichen Aufbaus ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

7.2 Zweidimensionale TALIF-Messungen mit Zylinderlinsen

Wie schon in der vorliegenden Arbeit diskutiert wurde, sind gerade bei der Betrachtung von Sauerstoffverteilungen im Effluenten, zweidimensionale Messungen sinnvoll. Neben der Zusammensetzung einzelner Messungen zu einem Bild, besteht die Möglichkeit direkt zweidimensional zu messen. Dazu muss der Laserstrahl mit Hilfe von Zylinderlinsen aufgeweitet werden. Damit kann dann, anstatt eines Punktes, eine Fläche von Sauerstoffatomen angeregt werden. Die Fluoreszenz der Atome lässt sich durch eine ICCD-Kamera beobachten. Zweidimensionale Sauerstoffverteilungen könnten dann direkt vor der zu behandelnden Oberflächen gemessen werden.

Auch diese Methode kann auf weitere Plasmaquellen, beispielsweise Plasma-Arrays, ausgedehnt werden. Diese bestehen aus hunderten oder tausenden Kavitäten, in denen Mikroplasmen gezündet werden. Durch die Geometrie des Aufbaus bietet es sich an, die Sauerstoffatome mit einer Laserschicht anzuregen. Die Fluoreszenz kann dann durch ein Quarzfenster beobachtet werden (siehe Abbildung 7.2).

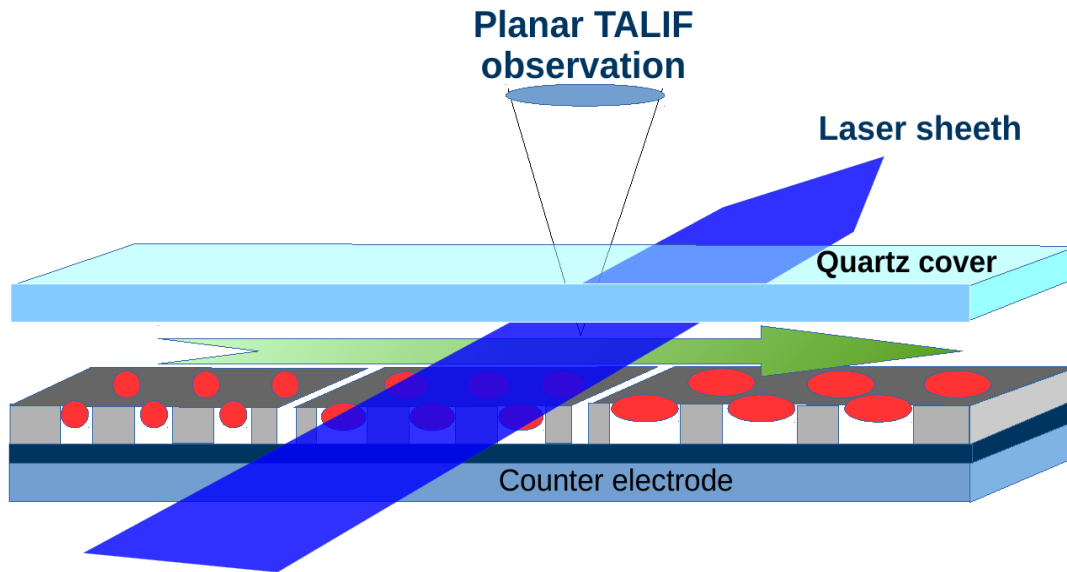


Abbildung 7.2: Schematische Skizze einer zweidimensionalen TALIF-Messung an einem Mikroplasma-Array. Entnommen aus [52].

7.3 Verbesserung der energieaufgelöste Aktinometrie

Auch die Methode der energieaufgelösten Aktinometrie kann in nachfolgenden Arbeiten weiter verbessert werden. Mit Hilfe dieser Diagnostik können neben Sauerstoffdichten auch Elektronenenergien gemessen werden. Beide Größen werden stark von den Randschichten beeinflusst. Im verwendeten COST-Jet sind die gegenüberliegenden Elektroden nur 1 mm voneinander entfernt. Dies bedeutet, dass die Randschichten sehr nah beieinander liegen. Um die Randschichtprozesse beschreiben zu können, ist daher eine ausreichende Auflösung zwischen den Elektroden nötig. Wird in Z-Richtung der gesamte Entladungskanal auf einen 1024×1024 Pixel großen Sensor abgebildet, bleiben in X-Richtung nur ca. 30 Pixel.

Eine Lösung bieten Zylinderlinsen. Diese können das Bild des Jets in Z-Richtung stauchen und in Y-Richtung aufweiten, sodass eine quadratische Abbildung entsteht und mehr Pixel in Y-Richtung zu Verfügung stehen.

Eine große Fehlerquelle der Methode bietet die Gasbeimischung des Aktinometergases. Dabei wird davon ausgegangen, dass die absolute Teilchendichte bekannt ist. Allerdings ist die Verwendung von sehr kleinen Beimischungen experimentell aufwendig. Zum einen muss sichergestellt werden, dass die verschiedenen Gase vermischt werden. Zum anderen müssen Verunreinigungen minimiert werden, um relative Unsicherheiten der Gaszusammensetzung gering zu halten. Wird Argon als Aktinometergas verwendet, sollte der Aufbau dahingehend optimiert werden.

Im Gegensatz dazu wäre eine Verwendung von Helium als Aktinometergas experimentell einfacher. Da Helium im COST-Jet als Trägergas verwendet wird, ist die relative Unsicherheit deutlich geringer als die von einer kleinen Argonbeimischung. Allerdings unterscheidet sich die Anregung von Helium deutlich von der Anregung der Sauerstoffzustände, sodass einige für die Aktinometrie entscheidene Annahmen nicht erfüllt werden können.

Neben der experimentellen Seite kann auch die Auswertung erweitert werden. Grundsätzlich sollte die Anzahl der beobachteten Zustände erhöht werden, um einen breiteren Bereich der EEDF abdecken zu können. Im betrachteten Wellenlängenbereich konnte die Helium 706 nm-Linie einbezogen werden. Diese wird jedoch von einer Argonlinie überlagert, sodass die Anregung nicht bestimmt werden kann. Für die Einbeziehung weiterer Zustände muss der beobachtbare Spektralbereich erweitert werden.

Weiterhin sollte abgeschätzt werden, inwiefern die Lösung der Boltzmann-Gleichung die EEDF im COST-Jet repräsentiert. Gegebenenfalls können die effektiven Anregungsraten auch über eine Annahme einer Maxwell- oder Drüvesteyn-Verteilung ermittelt werden.

Literatur

- [1] 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.
- [2] S. Reuter, T. von Woedtke und K.-D. Weltmann. „The kINPen—a review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 51.23 (2018), S. 233001.
- [3] Y. Gorbanev u. a. „Applications of the COST Plasma Jet: More than a Reference Standard“. In: *Plasma* 2.3 (2019), S. 316–327.
- [4] O. V. Penkov u. a. „A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing“. In: *Journal of Coatings Technology and Research* 12.2 (2015), S. 225–235.
- [5] K. Fricke u. a. „High Rate Etching of Polymers by Means of an Atmospheric Pressure Plasma Jet“. In: *Plasma Processes and Polymers* 8.1 (2011), S. 51–58.
- [6] A. D. Pogrebnyak und Y. N. Tyurin. „Modification of material properties and coating deposition using plasma jets“. In: *Physics-Uspekhi* 48.5 (2005), S. 487–514.
- [7] D. B. Graves. „Low temperature plasma biomedicine: A tutorial review“. In: *Physics of Plasmas* 21.8 (2014), S. 080901.
- [8] K.-D. Weltmann und T. von Woedtke. „Plasma medicine—current state of research and medical application“. In: *Plasma Physics and Controlled Fusion* 59.1 (Nov. 2016), S. 014031.
- [9] S. Bekeschus u. a. „The plasma jet kINPen – A powerful tool for wound healing“. In: *Clinical Plasma Medicine* 4.1 (2016), S. 19–28.
- [10] J. Gay-Mimbrera u. a. „Clinical and Biological Principles of Cold Atmospheric Plasma Application in Skin Cancer“. In: *Advances in Therapy* 33.6 (2016), S. 894–909.
- [11] I. Korolov u. a. „Control of electron dynamics, radical and metastable species generation in atmospheric pressure RF plasma jets by Voltage Waveform Tailoring“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 28.9 (Sep. 2019), S. 094001.
- [12] I. Korolov u. a. „Helium metastable species generation in atmospheric pressure RF plasma jets driven by tailored voltage waveforms in mixtures of He and N₂“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 53.18 (Feb. 2020), S. 185201.
- [13] M. Lieberman und A. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, 2005. ISBN: 9780471720010.
- [14] J. M. Meek. „A Theory of Spark Discharge“. In: *Phys. Rev.* 57 (8 Apr. 1940), S. 722–728.

- [15] E. Marode. „The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plane. I. Experimental: Nature of the streamer track“. In: *Journal of Applied Physics* 46.5 (1975), S. 2005–2015.
- [16] F. Paschen. „Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz“. In: *Annalen der Physik* 273.5 (1889), S. 69–96.
- [17] J. Townsend. *Electricity in Gases*. Clarendon Press, 1915.
- [18] T. Hemke u. a. „Ionization by bulk heating of electrons in capacitive radio frequency atmospheric pressure microplasmas“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 22.1 (Dez. 2012), S. 015012.
- [19] T. Hemke u. a. „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.
- [20] S. Kelly u. a. „Gas and heat dynamics of a micro-scaled atmospheric pressure plasma reference jet“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 48.44 (Okt. 2015), S. 444002.
- [21] J. Waskoenig u. a. „Atomic oxygen formation in a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 19.4 (Juni 2010), S. 045018.
- [22] G. Park u. a. „Global Model of He/O₂ and Ar/O₂ Atmospheric Pressure Glow Discharges“. In: *Plasma Processes and Polymers* 5.6 (2008), S. 569–576.
- [23] J. Y. Jeong u. a. „Reaction Chemistry in the Afterglow of an Oxygen-Helium, Atmospheric-Pressure Plasma“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 104.34 (2000), S. 8027–8032.
- [24] N. Knake u. a. „Investigations on the generation of atomic oxygen inside a capacitively coupled atmospheric pressure plasma jet“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 227 (Mai 2010), S. 012020.
- [25] L. Schaper u. a. „The dynamics of radio-frequency driven atmospheric pressure plasma jets“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 162 (Apr. 2009), S. 012013.
- [26] V. S. von der Gathen u. a. „Spatially resolved diagnostics on a microscale atmospheric pressure plasma jet“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41.19 (Sep. 2008), S. 194004.
- [27] J. Golda, J. Held und V. S. von der Gathen. „Comparison of electron heating and energy loss mechanisms in an RF plasma jet operated in argon and helium“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 29.2 (2020), S. 025014.
- [28] K. Niemi. „Nachweis Leichter Atome in Reaktiven Plasmen Mittels Zweiphotonen Laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie Unter besonderer Berücksichtigung Der Absolutkalibrierung“. dissertation. Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [29] H. F. Doebele, U. Czarnetzki und A. Goehlich. „Diagnostics of atoms by laser spectroscopic methods in plasmas and plasma-wall interaction studies (vacuum ultraviolet and two-photon techniques)“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 9.4 (Okt. 2000), S. 477–491.

- [30] N. Knake. „Build-up of Atomic Oxygen Densities in the Discharge Core of a Micro-Scaled Atmospheric Pressure Plasma Jet“. dissertation. Ruhr-Universitaet Bochum, 2003.
- [31] K. Niemi, V. S. von der Gathen und H. F. Döbele. „Absolute calibration of atomic density measurements by laser-induced fluorescence spectroscopy with two-photon excitation“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 34.15 (Juli 2001), S. 2330–2335.
- [32] J. W. Coburn und M. Chen. „Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density“. In: *Journal of Applied Physics* 51.6 (1980), S. 3134–3136.
- [33] 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.
- [34] H. M. Katsch u. a. „Detection of atomic oxygen: Improvement of actinometry and comparison with laser spectroscopy“. In: *Journal of Applied Physics* 88.11 (2000), S. 6232–6238.
- [35] A. Greb u. a. „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.
- [36] T. Tsutsumi u. a. „Investigation of the radially resolved oxygen dissociation degree and local mean electron energy in oxygen plasmas in contact with different surface materials“. In: *Journal of Applied Physics* 121.14 (2017), S. 143301.
- [37] 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.
- [38] A. Böddeker. „Vergleich der atomaren Sauerstoffdichten in einem coplanaren Plasmajet mit ns- oder RF-Anregung“. master thesis. Ruhr-Universitaet Bochum, 2019.
- [39] K. Niemi, V. S. 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.
- [40] H. Horiguchi, R. S. F. Chang und D. W. Setser. „Radiative lifetimes and two-body collisional deactivation rate constants in Ar for Xe(5p56p), Xe(5p56p), and Xe(5p57p) states“. In: *The Journal of Chemical Physics* 75.3 (1981), S. 1207–1218.
- [41] I. Korolov. personal communication. 28. Juli 2020.
- [42] A. H. Sehon und M. Szwarc. „Bond Energies“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 8.1 (1957), S. 439–462.
- [43] *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html. Accessed: 2020-09-09.
- [44] S. Spiekermeier. „Transient metastable dynamics in atmospheric pressure microplasma jets“. dissertation. Ruhr-Universitaet Bochum, 2016.

- [45] P. Preissing u. a. „3-dimensional density distributions of NO in the effluent of the COST Reference Microplasma Jet operated in He/N₂/O₂“. submitted. 2020.
- [46] N. Sadeghi u. a. „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.
- [47] P. J. Dagdigian, B. E. Forch und A. W. Miziolek. „Collisional transfer between and quenching of the 3p 3P and 5P states of the oxygen atom“. In: *Chemical Physics Letters* 148.4 (1988), S. 299 –308.
- [48] D. W. Liu, F. Iza und M. G. Kong. „Electron heating in radio-frequency capacitively coupled atmospheric-pressure plasmas“. In: *Applied Physics Letters* 93.26 (2008), S. 261503.
- [49] A. Gibson. personal communication. 24. Jan. 2020.
- [50] I. Korolov u. a. „Atomic oxygen generation in atmospheric pressure RF plasma jets driven by tailored voltage waveforms in mixtures of He and O₂“. submitted. 2020.
- [51] P. C. Cosby. „Electron-impact dissociation of oxygen“. In: *The Journal of Chemical Physics* 98.12 (1993), S. 9560–9569.
- [52] V. Schulz-von der Gathen und M. Böke. „Project A6: Pulsed plasma interaction with catalytic surfaces within micro-structured array devices“. Poster. 2017.

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich allen herzlichen danken, die diese Arbeit möglich gemacht und mich bei der Erstellung unterstützt haben:

- Dr. Volker Schulz-von der Gathen, der für Fragen und Komplikationen aller Art jederzeit ein offenes Ohr für mich hatte und diese Arbeit als Themensteller ausgezeichnet betreut hat.
- Prof. Dr. Achim von Keudell, der diese Arbeit als Zweitgutachter gelesen hat.
- Dr. Marc Böke für die hilfreichen Anregungen in zahlreichen Meetings sowie die Korrektur dieser Arbeit.
- Dr. Ihor Korolov für die produktive Zusammenarbeit und die bereichernden Diskussionen.
- Jr. Prof. Dr. Andrew Gibson für seine Unterstützung und Expertise bei der Implementierung der energieaufgelösten Aktinometrie.
- Steffen Schüttler für seine durchgehende Hilfsbereitschaft und die Korrektur dieser Arbeit.
- Sascha Chur für die gute Laboratmosphäre und die gemeinschaftlichen Messungen.
- Dem gesamten Lehrstuhl EP II für das tolle Arbeitsklima.

Außerdem bedanke ich mich bei meiner Freundin und meiner Familie für die unentbehrliche Unterstützung während des gesamten Studiums und bei der Fertigstellung dieser Arbeit.