



Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades  
Master of Science

# **Erzeugung von Metastabilen mit Hilfe von kHz-getriebenen Mikroplasma-Arrays**

**Generation of Metastables by kHz-driven Microplasma Array  
Devices**

Marc Leimkühler  
geboren in Essen

2018

Lehrstuhl für Experimentelle Physik II  
Fakultät für Physik und Astronomie  
Ruhr Universität Bochum

Erstgutachter: Dr. V. Schulz-von der Gathen  
Zweitgutachter: Prof. Dr. A. von Keudell  
Abgabedatum: 13. November 2018

## Kurzfassung

Die vorliegende Masterarbeit dient der Untersuchung der Erzeugung von Argon und Helium Metastabilen in kHz getriebenen Mikroplasma-Arrays. Dazu wird ein neu entwickelter Reaktor für Metallgitter-Arrays vorgestellt, welcher optischen Zugang zur Oberfläche eines ebenfalls neu entwickelten Metallgitterdesigns mit vier Subarrays gewährt. Über diesen optischen Zugang wird die Messung der Metastabilendichte mit der Absorptionsspektroskopie vorgenommen. Das Scheitern dieser Messung wird unter anderem mit Hilfe von numerischen Strömungs- und elektrischen Potentialsimulationen auf eine zu geringe Empfindlichkeit des Messaufbaus zurückgeführt. Die Empfindlichkeit wird durch den trotz des neuen Reaktors schwierigen Zugang und die hauptsächlich durch Three-Body quenching reduzierte Lebensdauer auf die Größenordnung  $1 \cdot 10^{13}/\text{cm}^3$  für Argon Metastabile verschlechtert. Die Abschätzung der Empfindlichkeit wird anhand einer Referenz-Messung an einem Plasma-Jet und einem aus geometrischen und zeitlichen Faktoren zusammengesetzten Umrechnungsfaktor getroffen.

## Abstract

This master thesis deals with the investigation of the generation of argon and helium metastable states in kHz driven microplasma array devices. Therefore a newly developed reactor for metallgrid-arrays is presented, which grants optical access to the surface of a also newly developed metallgrid design with four subarrays. About this access a measurement of the metastable densities by the absorption spectroscopy is made. The failure of this measurement can be attributed with the help of numerical flow and electrical potential simulations to the low sensitivity of the used measuring setup. The sensitivity is reduced to the order of magnitude  $1 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$  for argon metastables. The estimating of the sensitivity is made by a reference measurement at a plasma jet and a geometrical and temporal conversion factor.

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                               |           |
|----------|---------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                             | <b>1</b>  |
| 1.1      | Motivation . . . . .                                          | 1         |
| 1.2      | Gliederung . . . . .                                          | 3         |
| <b>2</b> | <b>Grundlagen</b>                                             | <b>5</b>  |
| 2.1      | Niedertemperaturplasmen . . . . .                             | 5         |
| 2.2      | Dielektrisch behinderte Entladungen . . . . .                 | 6         |
| 2.3      | Betriebsmodi . . . . .                                        | 7         |
| 2.3.1    | Filamentierter Modus . . . . .                                | 7         |
| 2.3.2    | Homogener Modus . . . . .                                     | 8         |
| 2.4      | Memory Effekt . . . . .                                       | 8         |
| 2.5      | Absorptionsspektroskopie . . . . .                            | 9         |
| 2.5.1    | Strahlentransportgleichung . . . . .                          | 10        |
| 2.5.2    | TDLAS . . . . .                                               | 11        |
| 2.5.3    | Verbreiterungsmechanismen . . . . .                           | 13        |
| 2.6      | Metastabile Zustände und ihre Lebensdauer . . . . .           | 19        |
| <b>3</b> | <b>Experimenteller Aufbau</b>                                 | <b>23</b> |
| 3.1      | Plasmareaktor . . . . .                                       | 23        |
| 3.2      | Metallgitter Arrays . . . . .                                 | 26        |
| 3.3      | Gasversorgung . . . . .                                       | 28        |
| 3.4      | Stromversorgung . . . . .                                     | 30        |
| 3.5      | Optischer Aufbau . . . . .                                    | 31        |
| 3.5.1    | Diodenlaser . . . . .                                         | 32        |
| 3.5.2    | Das Referenzsystem . . . . .                                  | 38        |
| 3.5.3    | Wavelengthmeter . . . . .                                     | 40        |
| <b>4</b> | <b>Messergebnisse und Diskussion</b>                          | <b>41</b> |
| 4.1      | Vorbereitende Messungen . . . . .                             | 41        |
| 4.1.1    | Spannung-Strom-Charakteristik . . . . .                       | 41        |
| 4.1.2    | Spektrum . . . . .                                            | 44        |
| 4.1.3    | Strahlprofil des Lasers . . . . .                             | 46        |
| 4.2      | Messung der Metastabilendichte im Mikroplasma-Array . . . . . | 50        |

|          |                                                             |           |
|----------|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3      | Abschätzung der Empfindlichkeit des TDLAS-Aufbaus . . . . . | 52        |
| 4.3.1    | Grundlagen der numerischen Strömungssimulation . . . . .    | 53        |
| 4.3.2    | Gasflusssimulationen im Reaktor . . . . .                   | 60        |
| 4.3.3    | Simulation des elektrisches Potentials . . . . .            | 71        |
| 4.3.4    | Absorptionsmessung am COST-Jet . . . . .                    | 75        |
| 4.3.5    | Umrechnungsfaktor . . . . .                                 | 81        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                         | <b>89</b> |
|          | <b>Literatur</b>                                            | <b>92</b> |

## Abbildungsverzeichnis

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Ein Vergleich des Metallgitteraufbaus mit dem üblichen Mikroplasma-Arrays basierend auf Silizium-Wafern. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 2  |
| 1.2 | Skizze des Reaktors und der optischen Diagnostiken, wie sie der SFB Antrag vorsieht [12]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 3  |
| 2.1 | Verlauf der Gastemperatur $T_g$ und der Elektronentemperatur $T_e$ in Abhängigkeit von dem Druck $p$ [13]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 6  |
| 2.2 | Schematischer Verlauf der vier Messsignale ( $U_L \rightarrow$ Laser an, Plasma aus; $U_P \rightarrow$ Laser aus, Plasma an; $U_{LP} \rightarrow$ Laser an, Plasma an; $U_B \rightarrow$ Laser aus, Plasma aus) zur Berechnung des Absorptionsprofils. Dieses ist ebenfalls in der Abbildung skizziert. Die Verhältnisse der einzelnen Messsignale zueinander werden aufgrund der besseren Darstellbarkeit verzerrt. . . . . | 13 |
| 2.3 | Die Abhängigkeit der Energieniveaus $E_i$ und $E_k$ vom Abstand der Stoßpartner $R_{A,B}$ unter der Verwendung des Lennard-Jones-Potentials sowie die aus der Abstandsverteilung resultierende Verbreiterung der Spektrallinie. Übersetzung aus [29]. . . . .                                                                                                                                                                | 16 |
| 2.4 | Einen Vergleich eines Lorentz-Profiles(durchgezogen) und eines Gauß-Profiles(gestrichelt) gleicher Fläche und FWHM. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 18 |
| 2.5 | Ein Termschema von Argon in welches die untersuchten Übergänge eingetragen wurden. Der metastabile Zustand ist rot markiert und die Ionisationsgrenze in blau. Ebenfalls sind die Resonanzübergänge der Energieniveaus in den Grundzustand eingetragen. Die Energieniveaus sind in der Paschen-Notation angegeben. Daten aus [40][41]. . . . .                                                                               | 20 |
| 2.6 | Ein Termschema von Helium in welches die untersuchten Übergänge eingetragen wurden. Der metastabile Zustand ist rot markiert und die Ionisationsgrenze in blau . Ebenfalls sind die Resonanzübergänge der Energieniveaus in den Grundzustand eingetragen.Daten aus [46][47]. . . . .                                                                                                                                         | 21 |
| 3.1 | Eine Zeichnung des Reaktors mit eingezeichneten Gasstrom (grün). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 24 |
| 3.2 | Der Querschnitt des Reaktors mit eingezeichneten Gasstrom (grün) und Laserstrahl (rot), welcher in die Bildebene hinein strahlt. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 25 |
| 3.3 | Ein Querschnitt durch ein Metallgitter-Array. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 26 |
| 3.4 | Die Lochstruktur der Subarrays. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 27 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.5  | Eine Zeichnung des verwendeten Gitterdesigns. Maße sind in mm angegeben. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 28 |
| 3.6  | Schematische Darstellung des Gassystems. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 29 |
| 3.7  | Schematische Darstellung der Verschaltung des Reaktors. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 30 |
| 3.8  | Schematische Darstellung des Optischen Aufbaus. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 32 |
| 3.9  | Die Besetzungsinversion eine Laserdiode aufgrund einer angelegten Spannung in Flussrichtung. $L_n + L_p$ ist die Länge der aktiven Zone und $E_F^e - E_F^h$ ist die Differenz der Fermi-Energien der p und n dotierten Bereiche [61]. . . . .                                                                                                                            | 33 |
| 3.10 | Schematische Darstellung einer Heterogenstruktur-Laserdiode. Die mit P oder N markierten Bereiche geben für diese die Dotierung an, während die grauen bzw. gelben Bereiche die Elektroden bzw. eine Isolator darstellen. Der rote Bereich stellt den genau begrenzten aktiven Bereich der Laserdiode mit typischen Abmessungen von $2 \times 100 \mu\text{m}$ . . . . . | 34 |
| 3.11 | Ein Diodenlaserkopf in Littrow Konfiguration [62]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 35 |
| 3.12 | Prinzip und Auswirkung von Modensprüngen nach [63] . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 36 |
| 3.13 | Schematische Modenüberlagerung des internen und des externen Resonators. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 36 |
| 3.14 | Schematische Zeichnung der Transmission des Referenzsystems. . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 39 |
| 4.1  | Strom- und Spannungssignal des Arrays mit dem Gitterdesign GD1 bei einer bipolaren Dreiecksspannung mit $600 \text{ V}_{pp}$ , einer Frequenz von $10 \text{ kHz}$ und einem Gasfluss von $1 \text{ slpm}$ . . . . .                                                                                                                                                     | 41 |
| 4.2  | Strom- und Spannungssignal eines $50 \times 50$ Arrays mit pyramidalen Kavitäten einer Kantenlänge von $50 \mu\text{m}$ bei einer Spannung von $650 \text{ V}_{pp}$ , einer Frequenz von $10 \text{ kHz}$ und bei einem Druck von $350 \text{ mbar}$ [59]. . . . .                                                                                                       | 42 |
| 4.3  | Spannungsabhängiges Zündverhalten einzelner Subarrays mit Kavitätenweiten von $25, 50, 100$ und $150 \mu\text{m}$ in der positiven Halbperiode bei einer Spannung $550 \text{ V}_{pp}$ , einer Frequenz von $10 \text{ kHz}$ und bei einem Druck von $700 \text{ mbar}$ [67]. . . . .                                                                                    | 43 |
| 4.4  | Ein Übersichtsspektrum einer Helium-Entladung im Mikroplasma-Array bei einem Massenfluss von $0,7 \text{ slpm}$ , einer Amplitude von $400 \text{ V}$ und einer Frequenz von $10 \text{ kHz}$ . . . . .                                                                                                                                                                  | 45 |
| 4.5  | Schematische Zeichnung der Kantenblende, welche drehbar gelagert und in der Horizontalen- und der Vertikalen-Achse mikrometergenau mit zwei Mikrometerschrauben verstellt werden kann. . . . .                                                                                                                                                                           | 47 |
| 4.6  | Messwerte der Spannung der Photodiode $U$ in Abhängigkeit der vertikalen Position der Kantenblende $x$ und einer an die Messwerte angepassten Funktion. . . . .                                                                                                                                                                                                          | 48 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.7  | Messwerte der Spannung der Photodiode $U$ in Abhängigkeit der horizontalen Position der Kantenblende $x$ und einer an die Messwerte angepassten Funktion. . . . .                                                                                                                                                                                                    | 49 |
| 4.8  | Abhängigkeit des Strahlradius vom Abstand zum Fokuspunkt. Der eingeramte Bereich ist der Strahlbereich über den Kavitäten. . . . .                                                                                                                                                                                                                                   | 50 |
| 4.9  | Schematische Zeichnung der Halterung des Reaktors. Zur Justierung des Laserstrahls ist der Reaktor in zwei Richtungen verschiebbar und um drei orthogonale Achsen drehbar. . . . .                                                                                                                                                                                   | 51 |
| 4.10 | Das gemessene $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ , die Ausgangsspannung der PD1 und PD2 aufgetragen gegen die Messzeit für eine Absorptionsmessung eines Arrays mit dem Gitterdesign GD2 wird bei Atmosphärendruck mit einer Massenflussrate von 1 slpm Argon und einer bipolaren Dreiecksspannung mit einer Frequenz von 10 kHz und einer Amplitude von 400 V. . . . . | 52 |
| 4.11 | Ein Beispiel für eine Absorptionsmessung an einer inhomogenen Dichteverteilung. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                              | 54 |
| 4.12 | Der Workflow zur Erstellung einer numerischen Lösung für ein Fluidströmung [69]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                             | 55 |
| 4.13 | Hierarchie strömungsmechanischer Grundgleichungen [69]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 56 |
| 4.14 | Das Simulationsmodell für die Fluidströmung im ganzen Reaktor mit dem Netz. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 61 |
| 4.15 | Geschwindigkeitsbetrag im Querschnitt in Richtung des Gasstroms mit einem Zoom auf den Gaseinlassbereich. Die globale Strömungsrichtung ist von links nach rechts. . . . .                                                                                                                                                                                           | 62 |
| 4.16 | Geschwindigkeitsbetrag im Querschnitt in Senkrecht zur des Gasstromsrichtung. Die globale Strömungsrichtung geht in die Bildebene hinein. . . . .                                                                                                                                                                                                                    | 63 |
| 4.17 | Geschwindigkeitsbetrag der parallelen Ebene durch den Mittelpunkt des Gaskanals. Die globale Strömungsrichtung ist von links nach rechts. . . . .                                                                                                                                                                                                                    | 63 |
| 4.18 | Das Simulationsmodell für die Fluidströmung im vereinfachten Modell mit den Netzknoten. Ausschnitt mit den 9 (3x3) Kavitäten. . . . .                                                                                                                                                                                                                                | 64 |
| 4.19 | Geschwindigkeitsbetrag im Querschnitt in Richtung des Gasstroms im vereinfachten Modell. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                     | 65 |
| 4.20 | Stromlinien der Geschwindigkeitsverteilung im Querschnitt in Richtung des Gasstroms in der Nähe der Kavitäten. . . . .                                                                                                                                                                                                                                               | 65 |
| 4.21 | Stromlinien der Geschwindigkeitsverteilung im Querschnitt in Richtung des Gasstroms in der ersten Kavität und der eingezeichneten Expansionsweite. . . . .                                                                                                                                                                                                           | 66 |
| 4.22 | Expansionsweite der Stromlinien in Abhängigkeit vom Kavitäten-durchmesser/abstand. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                           | 67 |

|      |                                                                                                                                                                              |    |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.23 | Das 2D Simulationsmodell für die nicht-isotherme Fluidströmung mit den eingezeichneten Netzpunkten. . . . .                                                                  | 68 |
| 4.24 | Geschwindigkeitsbetrag und Stromlinien im Querschnitt in Richtung des Gasstroms im 2D-Modell mit nicht-isothermer Strömung. . . . .                                          | 69 |
| 4.25 | Geschwindigkeitsbetrag in Richtung des Gasstroms im 2D-Modell mit nicht-isothermer Strömung. Der gloable Gasstrom verläuft von links nach rechts. . . . .                    | 70 |
| 4.26 | Das 2D Simulationsmodell für die Simulation des elektrischen Potentials. . . . .                                                                                             | 71 |
| 4.27 | Das simulierte elektrische Potential einer Kavität bei der negativen Spitzenspannung von $-400\text{ V}$ . . . . .                                                           | 72 |
| 4.28 | Ein Vergleich des simulierten elektrischen Potential mit ein Potential aus einem Plasmamodell. . . . .                                                                       | 74 |
| 4.29 | Die simulierte Elektronentemperaturverteilung für eine $50\text{ }\mu\text{m}$ breite, pyramidale Kavität mit einer $U_{pp}$ von $400\text{ V}$ in Neon [77]. . . . .        | 75 |
| 4.30 | Eine Skizze des Kopfes mit dem Entladungsvolumen des COST-Jet nach [82]. . . . .                                                                                             | 76 |
| 4.31 | Eine Skizze der Absorptionsmessung entlang des Entladungskanals. . . . .                                                                                                     | 76 |
| 4.32 | Die linke Flanke des Absorptionsprofils im Cost-Jet und das Signal der Diode hinter der Referenzlampe und dem FPI aufgetragen gegen die Frequenz. . . . .                    | 78 |
| 4.33 | Die linke Flanke des Absorptionsprofils im Cost-Jet und das Signal der Diode hinter der Referenzlampe und der FDI aufgetragen gegen die Frequenz. . . . .                    | 79 |
| 4.34 | Die angepasste Funktion die rechte Flanke des Absorptionsprofil. . . . .                                                                                                     | 80 |
| 4.35 | Schematische Darstellung der Emissionsstrukturen und der Elektronentrajektorien in der negativen und der positiven Halbperiode. . . . .                                      | 82 |
| 4.36 | ICCD-Aufnahmen der Kavität mit einer Pyramidialen Kavität bei einer Anregungsspannung mit $20\text{ kHz}$ und $V_{pp} = 800\text{ V}$ bei Atmosphärendruck aus [85]. . . . . | 83 |
| 4.37 | Das Schnittvolumen des Laserstrahls mit der Emissionsstruktur in Form eines Zylinderringes. . . . .                                                                          | 86 |
| 5.1  | Neues Reaktordesign mit streifenförmigen Kavitäten zur Absorptionsmessung innerhalb der Kavitäten. . . . .                                                                   | 90 |

## Tabellenverzeichnis

|     |                                                                                                                                          |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Die Profilformen der Verbreiterungsmechanismen mit typischen Größenordnungen für die untersuchte Argon-Spektrallinie. . . . .            | 19 |
| 2.2 | Die verwendeten Übergänge in der vorliegenden Arbeit und die beteiligten Energieniveaus [41][44]. (* Paschen-Notation) . . . . .         | 21 |
| 2.3 | Die wichtigsten Erzeugungs- und Vernichtungskanäle für Metastabile. Die Reaktionskomponente B steht beispielhaft für ein Fremdatom [48]. | 22 |
| 3.1 | Die Kavitätenabstände und -durchmesser der einzelnen Subarrays des ersten (GD1) und des zweiten (GD2) verwendeten Metallgitterdesigns.   | 28 |
| 3.2 | Die verwendeten Betriebsparameter für das Mikroplasma-Array. . . .                                                                       | 31 |
| 3.3 | Die verwendeten Betriebsparameter für den 811,5 nm-Laserkopf. . . .                                                                      | 38 |
| 3.4 | Die verwendeten Betriebsparameter für den 1083,0 nm-Laserkopf. . .                                                                       | 38 |
| 4.1 | Eine Einteilung von Turbulenzmodellen [69]. . . . .                                                                                      | 59 |
| 4.2 | Die Parameter für die Gasflusssimulation des gesamten Reaktors. . .                                                                      | 62 |
| 4.3 | Parameter für die Potentialsimulation . . . . .                                                                                          | 71 |
| 4.4 | Die verwendeten Betriebsparameter für den Cost-Referenz-Jet. . . .                                                                       | 77 |
| 4.5 | Die Parameter der Anpassungsfunktion. . . . .                                                                                            | 80 |

## Symbolverzeichnis

- $\epsilon_0$  Elektrische Feldkonstante
- $m_e$  Elektronenmasse
- $c$  Vakuumlichtgeschwindigkeit
- $e$  Elementarladung
- $h$  Plancksches Wirkungsquantum
- $\hbar$  reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
- $k_B$  Boltzmann-Konstante
- $erf$  Gaußsche Fehlerfunktion



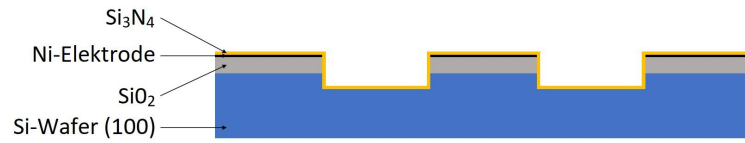
# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Neben den typischen technischen Anwendungen von Plasmen, wie zum Beispiel dem Plasmaätzen oder der Wundsterilisation, werden weitere Möglichkeiten der Nutzung von Plasmen gesucht [1] [2]. Das Projekt A7 des SFB 1316 konzentriert sich dabei auf die Plasmakatalyse. Dabei werden dielektrische Oberflächen mit katalytischen Eigenschaften mit Plasmen behandelt. Dies soll zum einen diese Eigenschaften verstärken, zum anderen die zugesezte Oberfläche reinigen [3][4]. Für diese Art von Plasmabehandlung werden dielektrisch behinderte Entladungen (Engl.: Dielectric Barrier Discharge, DBD) verwendet. Eine Art der DBD sind Mikroplasma-Arrays. Diese bestehen aus meist gleichmäßig angeordneten mikroskopischen Kavitäten. In den meisten Fällen sind dies geätzte Strukturen in einem Silizium-Wafer mit aufgedampften Elektroden und Dielektrika [5]. Für die vorliegende Arbeit wurde von diesem Konzept abgewichen und es wurden metallbasierte Mikroplasma-Arrays genutzt. Diese bestehen aus einem Metallgitter als Elektrode, einem Magneten als Gegenelektrode und einer keramischen Folie als dielektrische Barriere. Einen Vergleich dieser beiden Konfigurationen ist in Abb. 1.1 dargestellt. Für die Silizium-basierten Arrays werden in Si-Wafer mit dem Nassätz-Verfahren zylindrische oder pyramidiale Kavitäten geätzt. Die ungeätzte Oberfläche wird erst mit Silizium-Oxid und dann mit Nickel beschichtet. Das gesamte Gitter wird im darauffolgenden Arbeitsschritt mit einem Dielektrikum beschichtet [6].

In vorhergehenden Arbeiten haben sich metallbasierte Mikroplasma-Arrays als zuverlässiger und langlebiger herausgestellt, als die Silizium-basierten [7][8]. Außerdem ist dieses Konzept in seinem Aufbau deutlich variabler. Sowohl die Gitter als auch die Dielektrika lassen sich problemlos wechseln, was eine Änderung der katalytischen Eigenschaften verursacht. Mit unterschiedlichen Kavitätengrößen und -abständen lässt sich die Entladung grundlegend beeinflussen und steuern [9]. Die Vorteile von Mikroplasma-Arrays sind zum einen die Zündung bei Atmosphärendruck, zum anderen die Leichtigkeit, die Prototypreaktoren auf industrielle Maßstäbe hochzuskalieren [8]. Dazu muss das Array lediglich kaskadenförmig erweitert werden.

Um die für die Katalyse entscheidenden Oberflächenerneuerungsprozesse verstehen zu können, ist die Kenntnis über die Verteilung der energiereichen Teilchen bedeu-



(a) Ein Querschnitt durch ein Silizium-Array.

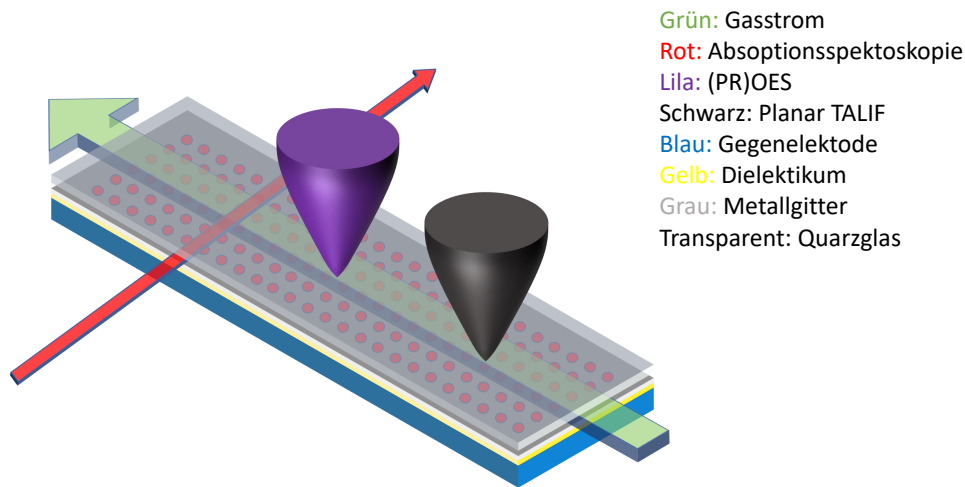


(b) Ein Querschnitt durch ein Metallgitter-Array.

**Abbildung 1.1:** Ein Vergleich des Metallgitteraufbaus mit dem üblichen Mikroplasma-Arrays basierend auf Silizium-Wafern.

tend. Ein wichtiger Bestandteil dieser Teilchen sind die Metastabilen [10][11]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Messung der Metastabilendichte beim Betrieb der Mikroplasma-Arrays in Argon und Helium. Dabei soll besonderer Augenmerk auf deren Verteilung entlang der Gasflussrichtung unter dem Einfluss der Kavitätengröße, der angelegten Spannung sowie des Gasflusses gelegt werden.

Als Teil dieser Arbeit wurde ein neues symmetrisches Reaktorkonzept entwickelt, welches optischen Zugang aus fünf Richtungen ermöglicht. Dies war notwendig, um die Messung der Metastabilen mit der Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Laserdioden (Engl.: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS), einer aktiven optischen Plasmadiagnostik, zu ermöglichen. Außerdem ist dieser Reaktor zerstörungsfrei zerlegbar, wodurch der Wechsel des Gitters und der Dielektrika möglich ist. Diese Anforderung wurde in dem Projektantrag erhoben [12]. In Abb. 1.2 sind die weiteren geplanten Messungen an dem Reaktor skizziert. Optische Plasmadiagnostiken sind aufgrund der geringen Abmessungen der Entladungen die einzigen aussagekräftigen Diagnostiken, da andere diagnostische Verfahren wie z.B. Sonden das Plasma zu sehr beeinflussen würden.



**Abbildung 1.2:** Skizze des Reaktors und der optischen Diagnostiken, wie sie der SFB Antrag vorsieht [12].

## 1.2 Gliederung

Die vorliegende Arbeit hat die Untersuchung der Erzeugung von Metastabilen in einem Mikroplasma-Array als Ziel. Dazu wurde die Arbeit mit der folgenden Kapiteileinteilung erstellt:

- Im ersten Kapitel werden die physikalischen Grundlagen von DBDs erläutert, welche als Teil der Niedertemperaturplasmen zu identifizieren sind. Des Weiteren werden die verschiedenen Entladungsmodi einer DBD aufgeführt und der Memory-Effekt erläutert. Als weitere wichtige Basisbegriffe für die Arbeit werden metastabile Zustände und die TDLAS als Form der Absorptionsspektroskopie erläutert. In Folge dessen sind ebenfalls Verbreiterungsmechanismen für Spektrallinien zu identifizieren.
- Im zweiten Kapitel werden die einzelnen Komponenten des Experimentellen Aufbaus vorgestellt. Neben dem neu entwickelten Reaktor und dem Metallgitter-Array Aufbau mit seiner Gas- und Stromversorgung werden Halbleiterdioden als Laserquelle vorgestellt. Die benutzten Laserköpfe und Controller werden benannt und die Durchstimmbarkeit von Diodenlaserköpfen in der Littrow-Konfiguration erläutert. Auch werden die Teile des Referenzsystems, ein Fabry-Perot-Interferometer und eine Hohlkathodenlampe, in ihrer

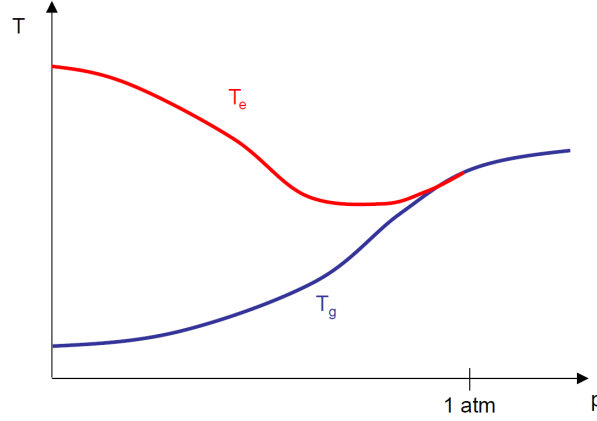
Funktion erklärt. Ein Aufbau zur Messung der geometrischen Abmessung des Laserstrahls wird beschrieben.

- Im dritten Kapitel werden die Messwerte der Strom-Spannungs-Charakteristik des Mikroplasma-Arrays diskutiert und mit vorhergegangenen Arbeiten verglichen. Ebenfalls wird ein aufgenommenes Übersichtsspektrum zur Überprüfung der Dichtigkeit des neuen Reaktors ausgewertet. Mit der Messung des Strahlprofils des Laserstrahls und der Auswertung werden die vorbereitenden Messungen abgeschlossen. Der gescheiterte Versuch der Messung der Metastabilendichte im Mikroplasma-Array wird beschrieben. Die Ursache der fehlgeschlagenen Messung wird mit numerischen Simulationen für die Gasströmung und das elektrische Potential gesucht, deren Grundlagen ebenfalls erläutert wird. Um die Empfindlichkeit des Messsystems abzuschätzen wird eine Referenzmessung an einem Plasmajet vorgestellt und ausgewertet. Aus weiterführenden Überlegungen werden Umrechnungsfaktoren für die Übertragung des Ergebnisses dieser Messung auf das Mikroplasmaarray ermittelt.
- Im vierten Kapitel werden die Messergebnisse zusammengefasst und kritisch bewertet. Ebenfalls werden mögliche Verbesserungen des Versuchsaufbaus diskutiert.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Niedertemperaturplasmen

Eine grobe Unterteilung von Plasmen kann über die Temperatur getroffen werden. Demnach gibt es Niedertemperatur- und Hochtemperaturplasmen. Bei Hochtemperaturplasmen haben Ionen und Elektronen hohe Temperaturen und sind vollionisiert. In Niedertemperaturplasmen haben Ionen und Elektronen unterschiedliche Temperaturen und sind meistens nur teilionisiert. Dabei liegen die Ionen- und Neutralteilchentemperaturen bei Atmosphärendruck in der Größenordnung der Raumtemperatur, während die Elektronentemperatur bei einigen eV liegt [13]. Der Unterschied in der Temperatur ist in der großen Trägheitsdifferenz der Teilchen begründet. Bei niedrigen Drücken kann sich, aufgrund der geringen Stoßanzahl, nur ein thermisches Gleichgewicht der einzelnen Teilchenspezies untereinander bilden. Erst bei höheren Drücken gehen die einzelnen Temperaturen durch eine stärkere Energiekopplung in eine für alle Spezies gültige Temperatur über, wie in der Abb.2.1 zu sehen ist.



**Abbildung 2.1:** Verlauf der Gastemperatur  $T_g$  und der Elektronentemperatur  $T_e$  in Abhängigkeit von dem Druck  $p$  [13].

## 2.2 Dielektrisch behinderte Entladungen

In Entladungen, bei denen für die Energieeinkopplung ein elektrisches Wechselfeld verwendet wird, können bei Frequenzen bis einigen kHz sowohl die Elektronen als auch die Ionen dem Wechselfeld folgen. Daraus resultiert ein Stromfluss durch die Elektronen und Ionen. In einer DBD wird dieser Stromfluss durch eine dielektrische Barriere zwischen den Elektroden unterbunden. Dies verhindert sowohl die Erosion der Oberfläche als auch den Übergang zu einer Bogenentladung. Diesem einfachen Grundprinzip ist es zu verdanken, dass eine Vielzahl von geometrischen Konfigurationen existiert. Diese lassen sich jedoch meist physikalisch auf ein Parallelplatten-Modell übertragen [14]. Um eine Entladung zwischen den Elektroden zu erzeugen, muss zwischen ihnen ein hohes elektrisches Feld vorliegen bzw. eine hohe Spannung an den Elektroden angelegt werden. Bei DBD's, die bei Atmosphärendruck betrieben werden, sind typische Elektrodenabstände Mikrometer bis Millimeter. Nach der Zündbedingung (Paschen-Kriterium) ergeben sich daraus Spannungen von einigen hundert Volt bis Kilovolt. Für den Gesamtstrom  $I$  zwischen den beiden Elektroden gilt

$$I = \int \vec{j} d\vec{A} = \int \left( \sigma \vec{E} + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) d\vec{A}. \quad (2.1)$$

Der Gesamtstrom ist somit abhängig von der Änderungsrate des elektrischen Feldes  $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ , dem Feld  $\vec{E}$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Dielektrikums. Da die elektrische Leitfähigkeit durch das Dielektrikum nur sehr gering ist, kann der erste Term der Gleichung, der Leitungsstrom, vernachlässigt werden. Der zweite Term, der Verschiebungsstrom, ist direkt proportional zu  $\epsilon$ . Demnach ist die Entladung stark abhängig vom dielektrischen Material. Häufige Anwendung finden hier Oxide, Glas und Keramiken. Die zeitliche Änderungsrate wird zusätzlich durch die Frequenz beeinflusst, diese sind typischerweise bei Hz bis kHz [10].

## 2.3 Betriebsmodi

Bei DBDs lassen sich zwei grundlegende Betriebsmodi unterscheiden. Es gibt zum einen den von Buss 1932 entdeckten filamentierten Modus und den später entdeckten homogenen Modus. Benannt nach ihrer äußeren Gestalt unterscheiden sie sich auf Grund ihrer abweichenden Zündmechanismen [15][16].

### 2.3.1 Filamentierter Modus

Viele der industriellen Anwendungen der DBDs werden bei Atmosphärendruck betrieben, deshalb ist der häufigste beobachtete Entladungsmodus der filamentierte Modus. Aufgrund des Atmosphärendrucks ist die mittlere freie Weglänge nur gering. Mit der damit einhergehenden großen Stoßzahl kann eine Elektronenkaskade an ihrem Kopf hohe Ladungsdichten aus Elektronen und Ionen erreichen. Die Tatsache, dass die Elektronen durch ihre geringere Trägheit dem Feld besser folgen können als die Ionen, bewirkt eine Ladungstrennung, welche wiederum ein elektrisches Raumladungsfeld erzeugt. Dieses wirkt dem von außen angelegten Feld entgegen und bewirkt eine weitere Beschleunigung der Elektronenlawine. Es entsteht ein dünner, langgezogener Entladungskanal, welcher Streamer genannt wird. Angetrieben durch Stoßionisation bewegt sich der Streamer mit einigen tausend Metern pro Sekunde auf die Elektrode zu. Hat der Streamer die Elektrode erreicht, entsteht ein Entladungskanal mit einem druck- und gasabhängigen Durchmesser. Dieser leitfähige Kanal mit Stromdichten um die  $100\text{-}1000\text{ A/cm}^2$  erzeugt eine Oberflächenladung auf dem Dielektrikum [17]. Nach einem Zeitraum von  $t \approx 100\text{ ns}$  erlischt der Entladungskanal aufgrund der abschwächenden Wirkung der Oberflächenladung auf das angelegte elektrische Feld [18].

### 2.3.2 Homogener Modus

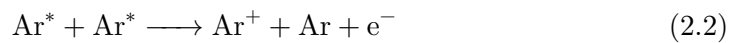
Wenn die Entladung nicht durch einen Streamer, sondern durch einen Townsend-Durchbruch erzeugt wird, kann eine homogene Entladung entstehen. Damit dies geschehen kann, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Zum einen ist eine langsame Volumenionisation nötig, damit die erzeugten Ionen die Kathode erreichen können, ohne einen Streamer auszubilden. Der Erhaltungsmechanismus für die Entladung stellt die Sekundärelektronenverstärkung  $\gamma$  da. Die Volumenionisation wird durch den ersten Townsend-Koeffizienten  $\alpha$  beschrieben, welcher die Anzahl an Ionisationen pro Weglänge angibt. Ein Richtwert für dieses Verhältnis ist das Verhältnis der freien Weglänge  $\lambda$  zum Elektronenabstand  $d$ . Für kleine Produkte aus Druck  $p$  und Abstand  $d$  steigt somit die Wahrscheinlichkeit für ein Townsend-Durchbruch. Ein gängiger Wert für das Produkt  $pd$  ist hier 30 Torr·cm für einen Townsend-Durchbruch und  $> 200$  Torr·cm für den Streamer Mechanismus [10]. In der vorliegenden Arbeit wird bei Atmosphärendruck und Elektrodenabständen von ca. 50  $\mu\text{m}$  gearbeitet, vgl. mit Kapitel 3. Das Produkt  $pd$  berechnet sich demnach zu  $\approx 4$  Torr·cm, was auf das Arbeiten im homogenen Modus hinweist.

Die zweite Notwendigkeit ist eine Begrenzung des Stroms und des Stromanstieges. Dies benötigt eine geeignete Elektrodenkonfiguration und eine Stromversorgung. Die Begrenzung kann durch eine in Reihe geschaltete Drossel stattfinden. Die homogenen Entladungen lassen sich nochmals in zwei Entladungstypen unterteilen. Zum einen in die Atmosphärendruck-Townsend-Entladung (Engl.: Atmospheric Pressure Townsend Discharge, APTD) und zum anderen in die Atmosphärendruck-Glimmentladung (Engl.: Atmospheric Pressure Glow Discharge, APGD). Ein wichtiges Unterscheidungskriterium ist die Strom-Spannungs-Charakteristik. Bei der APTD steigt die Spannung bei der Erhöhung des Stromes, da es zu wenig Ionisationen kommt. Aus diesem Grund entsteht auch kein Plasma-Bulk. APTDs werden in Luft beobachtet [10]. Die Strom-Spannungs-Charakteristik der APGD geht nach der Zündung in die einer Glimmentladung über. Durch die Leitfähigkeit des Plasmas entstehen Oberflächenladungen auf dem Dielektrikum, die die Entladung verlöschen lassen. APGDs werden (häufig) in Argon und Helium beobachtet [10]. Sowohl die APTD als auch die APGD können gepulst betrieben werden, außerdem können bei weiterer Erhöhung der Spannung nach dem ersten Strompuls weitere Entladungen bzw. Strompulse erzeugt werden. Dies wird Pseudoglow-Entladung genannt [19].

## 2.4 Memory Effekt

Die Beeinflussung einer Entladung durch verbleibende Spezies einer Entladung der vorhergegangenen Halbperiode der Wechselspannung wird Memory-Effekt genannt.

Ein Erklärungsansatz sind die bereits erwähnten Oberflächenladungen auf dem Dielektrikum, welche die vorherige Entladung durch die Verkleinerung des elektrischen Feldes zum Erlöschen gebracht haben. Die in der vorhergegangenen Halbperiode auf dem Dielektrikum der Anode deponierten Elektronen besitzen eine geringere Bindungsenergie als die intrinsischen Elektronen im Valenzband [20]. Deshalb sind die zuerst genannten in der darauffolgenden Halbperiode leichter zu entfernen. Der Gamma-Koeffizient der Oberfläche erhöht sich zu Beginn der neuen Entladung. Das hat zur Folge, dass ein asymmetrisches Verhalten in den beiden Halbperioden beobachtet werden kann, da die Townsend-Durchbrüche von der Oberflächenemission und der Ionisation im Volumen abhängen. Einen weiteren Einfluss auf die Sekundärelektronenemission können Ionen haben, die von einer Entladung in die nächste übergehen. Damit dies geschehen kann, wird ein quasineutraler Plasmabulk und eine hohe Anregungsfrequenz benötigt. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, dass durch die kleinen elektrischen Felder und die geringe Ionengeschwindigkeit die positive Säule der Glimmentladung nur langsam verschwindet und Ionen bis zur nächsten Entladung überleben. Überlebende Ionen beeinflussen dort sowohl das elektrische Feld als auch die Sekundärelektronenemission [21]. Eine weitere interessante Spezies sind die Metastabilen. Diese können als Energiespeicher fungieren, sowie durch ihren Fluss auf die Oberfläche die Sekundärelektronenemission beeinflussen [10]. Außerdem können Metastabile durch die Penning-Ionisation



(hier am Beispiel für Argon) zusätzliche Elektronen erzeugen [22]. Durch die bei Atmosphärendruck meist geringe Lebensdauer von Metastabilen muss auch hierbei eine ausreichend hohe Anregungsfrequenz vorliegen, um einen Übertrag in die nächste Halbperiode zu gewährleisten.

## 2.5 Absorptionsspektroskopie

Die übliche Sondendiagnostik wie beispielsweise Langmuir-Sonden ist nicht geeignet um Metastabile zu messen, da diese keine Ladung besitzen. Ebenfalls ist die Masse der Metastabilen die gleiche wie die des Grundzustandes, weshalb eine Trennung mit der Massenspektroskopie nicht möglich ist. Ebenfalls ist die optische Emissionsspektroskopie nicht geeignet um Metastabile zu messen, da diese sich nur mit geringer Wahrscheinlichkeit durch spontane optische Emission abregen.

Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit mit der Absorptionsspektroskopie auf eine aktive optische Spektroskopie-Methode zurückgegriffen. Das geometrische

Auflösungsvermögen der Absorptions Spektroskopie wird lediglich durch die Wellenlänge der Strahlung, die Qualität der optischen Komponenten und des optischen Aufbaus, beschränkt. Dies ermöglicht die Messung des kleinen Entladungsvolumens mit Längen in der Größenordnung von einigen Mikrometern. Es gibt mehrere Ansätze, ein Absorptionsspektrum zu messen. Entweder wird mit frequenzfesten breitbandigen Quellen und Detektoren gearbeitet oder es finden frequenzvariable, schmalbandige Quellen Anwendung [23]. Zu der letztgenannten Kategorie gehört das Messprinzip der TDLAS, welches im Kapitel 2.5.2 erläutert wird. Zunächst wird jedoch weiter auf den Zusammenhang der Metastabilendichte mit der Absorption eingegangen.

### 2.5.1 Strahlentransportgleichung

Um die Abhängigkeit der Absorption von der Metastabilendichte zu bestimmen, wird zunächst die Strahlentransportgleichung betrachtet [24]. Für einen Laserstrahl in einer Raumrichtung mit der Frequenz  $\nu$  und der Intensität  $I$ , der durch ein Medium mit den Absorptionskoeffizienten  $\kappa$ , dem Streustrahlkoeffizienten  $\sigma$  und der Eigenemissionsleistung von  $j$  gestrahlt wird, lautet diese

$$\frac{dI_\nu}{dx} = -(\kappa_\nu + \sigma_\nu)I_\nu + j_\nu. \quad (2.3)$$

Für die das zu untersuchende Medium kann die Streustrahlung aufgrund der geringen optischen Dichte vernachlässigt werden. Wenn sich keine andere Spektrallinie der im Plasma befindlichen Spezies und Moleküle in der direkten Nähe des zu untersuchenden Überganges befindet, vgl. Abschnitt 2.6, und die Intensität des Lasers viele Größenordnungen über der Wärmestrahlung liegt, kann auch die Eigenemission vernachlässigt werden. Dies vereinfacht die Gleichung 2.3 zu

$$\frac{dI_\nu}{dx} = -\kappa_\nu I_\nu. \quad (2.4)$$

Die analytische Lösung dieser Differenzialgleichung lautet für N verschiedenen Spezies

$$I_\nu(x) = I_{\nu,0} \exp \left( - \sum_{i=1}^N \sigma_j(\nu) \int_0^x n_j(\tilde{x}) d\tilde{x} \right) \quad (2.5)$$

Dabei wurde der Absorptionskoeffizient in einen lediglich von der Frequenz abhängigen Teil, dem Wirkungsquerschnitt für die Absorption  $\sigma$ , und der Dichte der Spezies aufgeteilt, welche ausschließlich vom Ort abhängt. Wird der Laser auf eine

Wellenlänge eingestellt, in deren Nähe sich lediglich Spektrallinien einer Spezies befinden, dann hat die Summe im Exponenten nur einen einzelnen Summanden. Das Integral kann unter Annahme einer mittleren, homogenen Dichte  $n_H$  im untersuchten Medium mit der Länge  $l$  zu

$$\int_0^l n_j(\tilde{x}d\tilde{x}) = n_H \cdot l \quad (2.6)$$

aufgelöst werden. Anhand dieser Annahme lässt sich der Nachteil der Absorptionsspektroskopie erkennen. Es findet eine Mittelung der gemessenen Dichte entlang der Strahlrichtung statt und somit ist die Absorptionsspektroskopie nicht sensitiv für Gradienten der Dichte entlang dieser Richtung. Den ausschließlich von der eingestrahnten Intensität  $I_{\nu,0}$  und der Intensität  $I(l)$  nach Durchqueren des Messvolumens der Länge  $l$  abhängigen Ausdruck für die homogene Dichte  $n_H$

$$n = \frac{4\epsilon_0 m_e c}{e^2 l f_{ik}} \int_0^\infty d\nu \ln \left[ \frac{I_{\nu,0}}{I_\nu(l)} \right] \quad (2.7)$$

erhält man durch Umstellen und Einsetzen des Wirkungsquerschnittes

$$\sigma(\nu) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\pi e^2}{m_e c} \cdot f_{ik} [25]. \quad (2.8)$$

Dabei ist  $f_{ik}$  die Oszillatorstärke des Überganges. Die zu untersuchenden Übergänge sind in Tabelle 2.2 in Abschnitt 2.6 eingetragen.

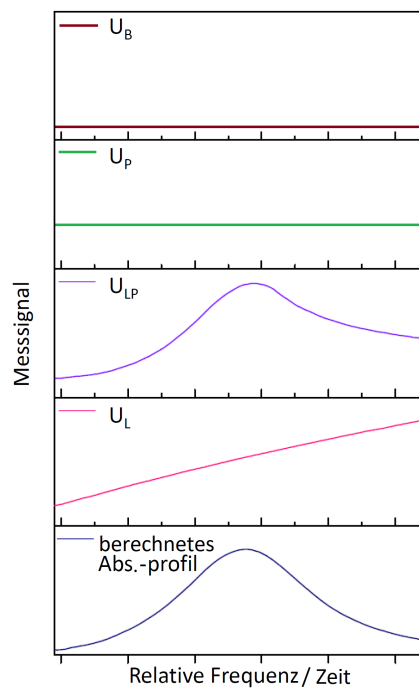
### 2.5.2 TDLAS

Da Spektrallinien durch Verbreiterungsmechanismen, welche im Abschnitt 2.5.3 näher erläutert werden, nicht monochromatisch sind, muss um die Metastabilendichte über Gleichung 2.7 zu bestimmen, die Absorption über einen Frequenzbereich gemessen werden. Bei der TDLAS wird als Strahlungsquelle ein schmalbandiger Laser verwendet, dessen Frequenz begrenzt durchstimmbare ist. Die Bandbreite dieser Laser liegt typischerweise bei unter 100 MHz [26]. Die Frequenz des Lasers lässt sich unter anderem, siehe Abschnitt 3.5.1, durch den treibenden Strom der Laserdiode verändern, welcher sich jedoch ebenfalls auf die Intensität auswirkt. Um das für die Berechnung der Metastabile nötige Verhältnis  $\frac{I_0}{I(l)}$  zu erhalten, müssen vier Messungen durchgeführt werden. Um die Intensität  $I$  zu erhalten, muss von dem Messwert des Detektors einer Messung bei eingeschaltetem Plasma und Laser  $U_{LP}$

derjenige Anteil abgezogen werden, welcher vom Plasma selbst erzeugt wird. Dieser entspricht dem Messwert bei eingeschaltetem Plasma, jedoch bei abgeschaltetem Laser  $U_P$ . Die vom Laser in das Messvolumen eingestrahlte Intensität  $I_0$  kann aus der Differenz der Messwerte bei einer Messung mit eingeschaltetem Laser und ausgeschaltetem Plasma  $U_L$  und einer Messung, bei der sowohl der Laser als auch das Plasma ausgeschaltet sind,  $U_B$  berechnet werden. Diese letzte Messung gibt den Hintergrund an. Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in Gleichung 2.7 lässt sich der Ausdruck

$$n_H = \frac{4\epsilon_0 m_e c}{e^2 l f_{ik}} \int_0^\infty d\nu \ln \left[ \frac{U_L - U_B}{U_{LP} - U_P} \right] \quad (2.9)$$

gewinnen. In Abbildung 2.2 sind die Verläufe der Messsignale für die vier Messungen sowie das daraus berechenbare Absorptionsprofil schematisch dargestellt. Die Fläche unter dem Absorptionspeak entspricht dabei dem Integral aus Gleichung 2.9. Da die Frequenz der an das Plasma angelegten Spannung von einem Kilohertz deutlich größer ist als die Frequenz der die Laserdiode durchfließenden Stromrampe, ist die auf den Detektor fallende Intensität des Plasmas makroskopisch eine Konstante. Aus diesem Grund ist  $U_P$  konstant über die Zeit. Der Hintergrund  $U_B$ , zum Beispiel verursacht durch die Raumbeleuchtung, ist ebenfalls makroskopisch konstant. Die Laserleistung steigt wie in Abschnitt 3.5.1 mit dem treibenden Strom. Mit der angelegten Stromrampe steigt deshalb die durch den Detektor aufgefangene Leistung  $U_L$  proportional mit der Zeit an.



**Abbildung 2.2:** Schematischer Verlauf der vier Messsignale ( $U_L \rightarrow$  Laser an, Plasma aus;  $U_P \rightarrow$  Laser aus, Plasma an;  $U_{LP} \rightarrow$  Laser an, Plasma an;  $U_B \rightarrow$  Laser aus, Plasma aus) zur Berechnung des Absorptionsprofils. Dieses ist ebenfalls in der Abbildung skizziert. Die Verhältnisse der einzelnen Messsignale zueinander werden aufgrund der besseren Darstellbarkeit verzerrt.

### 2.5.3 Verbreiterungsmechanismen

Obwohl Spektrallinien zwischen Energieniveaus in Atomen diskrete Energiewerte haben, weisen sie bei Messungen ein Linienprofil mit einer von Null verschiedenen Breite auf. Die Ursache dieser Linienprofile liegt in den zahlreichen Verbreiterungsmechanismen. Im Folgenden wird näher auf die dominanten Verbreiterungsmechanismen für Niedertemperaturplasmen bei Atmosphärendruck eingegangen.

#### Natürliche Linienverbreiterung

Ein angeregter Zustand besitzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit, sich durch spontane Emission eines Photons abzuregen. Aus diesem Grund hat der angeregte Zustand eine gewisse mittlere Lebensdauer  $\tau$ . Die Energie-Zeit-Unschärferelation der Quantenphysik

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.10)$$

besagt, dass eine Unschärfe in der Zeit eine Unschärfe in der Energie bedeutet [27]. Aus dieser Relation folgt auch, dass je kürzer die Lebensdauer eines Zustandes ist desto größer ist die Energie- und damit die Frequenzunschärfe.

Wird die mittlere Lebensdauer als die Zeitunschärfe in Gleichung 2.10 eingesetzt und die Energieunschärfe  $\Delta E$  über den Zusammenhang der Energie  $E$  und der Kreisfrequenz  $\omega$

$$E = h \cdot \nu = \frac{h\omega}{2\pi} \quad (2.11)$$

durch die Unschärfe der Kreisfrequenz ersetzt, dann entspricht das Profil der Spektrallinie einem Lorentzprofil mit der Halbwertbreite

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\Delta\omega_{1/2}}{2\pi} = \frac{\lambda}{2\pi} = \frac{1}{\tau 2\pi}. \quad (2.12)$$

### Dopplerverbreiterung

Die thermische Bewegung der Teilchen führt ebenfalls zu einer Verbreiterung einer Spektrallinie. Der erstmals 1842 von Christian Doppler entdeckte Dopplereffekt besagt, dass eine relative Bewegung zwischen dem Sender(S) und Empfänger(E) elektromagnetischer Strahlung zu einer veränderten gemessenen Frequenz am Empfänger

$$\nu_E = \nu_S \frac{1 - \frac{\vec{v}_B \vec{e}_{SB}}{c}}{1 - \frac{\vec{v}_S \vec{e}_{SB}}{c}} \quad (2.13)$$

als die vom Sender ausgesendeten Frequenz  $\nu_S$  führt [28]. Dabei entspricht  $\nu_S$  der Frequenz des Senders,  $\vec{v}_{S,E}$  dem Geschwindigkeitsvektor des Senders bzw. Empfängers und  $\vec{e}_{SB}$  dem Einheitsvektor mit der Richtung vom Sender zum Empfänger. Im thermischen Gleichgewicht entspricht die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen einer Maxwellverteilung. Wird diese in die Gleichung 2.13 für die Geschwindigkeit des Senders eingesetzt, ergibt sich bei einem ruhenden Empfänger ( $\vec{v}_E = 0$ ) ein gaußförmiges Spektrallinienprofil mit der Halbwertsbreite

$$\Delta\nu_{1/2} = 2\frac{\nu_0}{c} \sqrt{2 \ln 2 \frac{k_B T}{m}}. \quad (2.14)$$

Dabei entspricht  $m$  und  $T$  der Masse bzw. der Temperatur der abstrahlenden Teilchen und  $\nu_0$  der unverbreiterten Frequenz der Spektrallinie.

### Stoßverbreiterung

Bei Atmosphärendruckplasmen unterschreitet die Stoßzeit der Teilchen die Lebensdauer des angeregten Zustandes oder nähert sich ihr. Dieser Sachverhalt führt zu weiteren Verbreiterungsmechanismen. Die Stoßverbreiterung lässt sich in die unelastische und die elastische Stoßverbreiterung unterteilen. Bei der unelastischen Stoßverbreiterung, welche auch Druckverbreiterung genannt wird, kommt der Verbreiterungseffekt zustande, da die Photonenemission des angeregten Zustandes durch einen Stoß induziert werden kann. Die Anregungsenergie wird dabei teilweise oder ganz auf den Stoßpartner übertragen. Wird nun die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit

$$A_{\text{eff}} = A_{ik} + S \quad (2.15)$$

unter Einfluss der Übergangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission  $A_{ik}$  und der Wahrscheinlichkeit für die stoßinduzierte Abregung  $S$  betrachtet, ist zu erkennen, dass die effektive Lebensdauer

$$\tau = \frac{1}{A_{\text{eff}}} \quad (2.16)$$

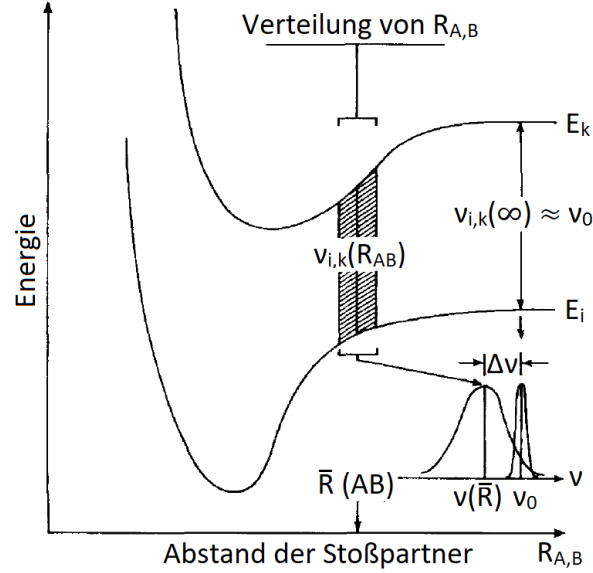
sinkt [28]. Nach Abschnitt 2.5.3 ist eine Lebensdauerverkürzung bzw. eine kleinere Zeitungenauigkeit gleichbedeutend mit einer größeren Frequenzunsicherheit.

Im Gegensatz dazu findet bei elastischen Stößen kein Austausch von inneren Energien statt. Der verbreiternde Effekt ist die Verschiebung der Energieniveaus durch die Überlappung der Elektronenwolken der Stoßpartner. Da die Energieverschiebung für die beiden Energieniveaus nicht gleich groß sein müssen, ergibt sich nach

$$h \cdot f = E_k - E_i \quad (2.17)$$

eine andere Übergangsfrequenz  $f$  im Vergleich zu den ungestörten Energieniveaus. Da der Abstand der Stoßpartner um einen mittleren Abstand  $\bar{R}$  statistisch verteilt sind, ergibt sich ebenfalls eine Verteilung der Frequenz. In Abbildung 2.3 ist die Abhängigkeit der Energieniveaus  $E_i$  und  $E_k$  vom Abstand der Stoßpartner  $R$  unter

der Verwendung des Lennard-Jones-Potentials sowie die aus der Abstandsverteilung resultierende Verbreiterung der Spektrallinie dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Die Abhängigkeit der Energieniveaus  $E_i$  und  $E_k$  vom Abstand der Stoßpartner  $R_{A,B}$  unter der Verwendung des Lennard-Jones-Potentials sowie die aus der Abstandsverteilung resultierende Verbreiterung der Spektrallinie. Übersetzung aus [29].

Bei der Beschreibung der Mechanismen der Stoßverbreiterung wird eine Unterteilung nach dem vorliegenden Wechselwirkungsprozess getroffen. Die Verbreiterung aufgrund von elektromagnetischen Wechselwirkungen wird durch den linearen oder quadratischen Stark-Effekt beschrieben und wird demnach als Stark-Verbreiterung bezeichnet [30]. Wird die Potentialänderung durch ein ungeladenes, gleichartiges Element bzw. ein ungeladenes, ungleichartiges Element verursacht, wird dies Resonanz- bzw. Van der Waals-Verbreiterung genannt.

Für die verschiedenen in Plasmen vorkommenden Wechselwirkungen kann die Halbwertsbreite der abgestrahlten Kreisfrequenz  $\Delta\omega$  die ein Störteilchen im Abstand  $r$  verursacht, näherungsweise über das Potenzgesetz

$$\Delta\omega(r) = C_b r^{-b} \quad (2.18)$$

mit den Effekt-Konstanten  $C_b$  beschrieben werden. Die Potenz  $b$  variiert wie folgt für die verschiedenen Effekte [31].

- $b = 2$  für den linearen Stark-Effekt. Wechselwirkung zwischen einem angeregten Wasserstoffatom und einem geladenen Störteilchen.
- $b = 3$  für die Resonanzwechselwirkung. Wechselwirkung zwischen einem angeregten Atom und einem ungeladenen gleicher Art.
- $b = 4$  für den quadratischen Stark-Effekt. Wechselwirkung zwischen einem angeregten Atom und einem geladenen Störteilchen.
- $b = 6$  für die Van der Waals-Wechselwirkung. Wechselwirkung zwischen einem angeregtem Atom und einem ungeladenen anderen Atom.

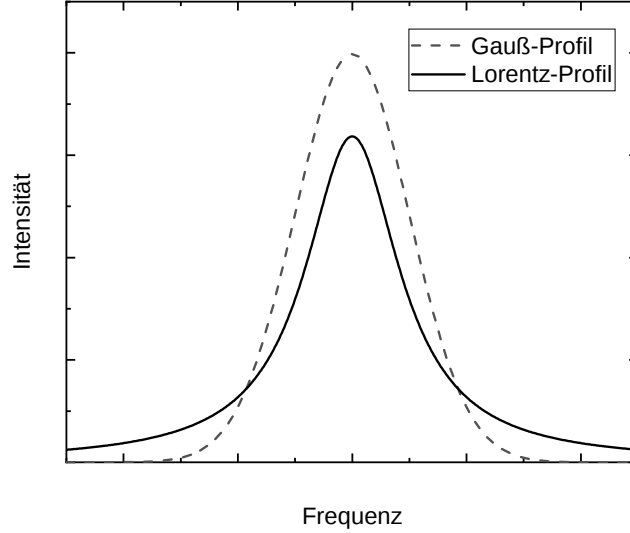
Die Resonanz- und die Van der Waals-Verbreiterung sind typisch für neutrale Gase unter hohem Druck, da sie direkt von der Neutralteilchendichte abhängen. Diese ist aufgrund des geringen Ionisationsgrad auch in Niedertemperaturplasmen groß und somit sind diese beiden Verbreiterungsmechanismen dort zu berücksichtigen. Erst bei höheren Ionisationsgraden dominiert die Stark-Verbreiterung durch den quadratischen Stark-Effekt, welcher durch die Mikrofelder der Plasmaionen und -elektronen erzeugt werden.

Aufgrund der veränderten Übergangsfrequenz im Gegensatz zu dem ungestörten Fall, vgl. mit Abbildung 2.3, kommt es neben der Verbreiterung der Spektrallinie ebenfalls zu einer Verschiebung der zentralen Frequenz. Die Stärke und die Richtung dieser Verschiebung ist Abhängig von dem jeweiligen Wechselwirkungsprozess [29]. Für schwere Atome wie Argon und ein Van der Waals-Potential wird eine Rotverschiebung beobachtet und für Helium eine Blauverschiebung [32][33][34].

### **Voigt-Profil**

Wie aus dem vorhergegangenen Abschnitten 2.5.3 bis 2.5.3 zu entnehmen ist, resultieren aus den Verbreiterungsmechanismen unterschiedliche Frequenzprofile. Einen Vergleich der Profilformen einer Lorenz- und einer Gaußverteilung gleicher Halbwertbreite und Höhe zeigt die Abbildung 2.4.

Das Lorentzprofil flacht deutlich langsamer ab als das Gaußprofil bei gleicher Halbwertsbreite. An den Profilflügeln dominiert aus diesem Grund das Lorentzprofil das Gaußprofil. Die Überlagerung eines Lorentz- und eines Gaussprofils ist ein Voigtprofil. Die beschreibende Gleichung für dieses Profil



**Abbildung 2.4:** Einen Vergleich eines Lorentz-Profiles(durchgezogen) und eines Gauß-Profiles(gestrichelt) gleicher Fläche und FWHM.

$$I(\nu) = C \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-cm(\nu - \tilde{\nu})^2}{\tilde{\nu}2k_B T}\right)^2}{(\nu - \tilde{\nu})^2 + \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2} d\tilde{\nu} \quad (2.19)$$

mit dem konstanten Vorfaktor  $C$  ergibt sich aus der Faltung beider Profilformen. Die Halbwertsbreite des Lorentzanteiles der Voigt-Funktion  $\omega_L$  setzt sich aus der natürlichen Linien-, der Resonanz-, der Van der Waals- und der Starkverbreiterung zusammen. Die abgeschätzten Halbwertsbreiten dieser Verbreiterungsmechanismen für die in dieser Arbeit beobachtete Argonlinie und den vorliegenden Bedingungen  $T \approx 300\text{ K}$  und  $p \approx 1\text{ atm}$ , vgl. mit Abschnitt 3, sowie die dazu verwendeten Formeln sind in Tabelle 2.1 eingetragen.

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutiert, sind die Resonanz- und die Van der Waals-Verbreiterung bei diesen Bedingungen infolge des geringen Ionisationsgrades um zwei Größenordnungen größer als die Stark-Verbreiterung. Aufgrund des großen Atomgewichtes von Argon ist die Dopplerverbreiterung nochmals eine Größenordnung kleiner. Den kleinsten Beitrag zur Verbreiterung gibt die natürliche Linienbreite aufgrund der langen Lebensdauer der metastabilen Zustände.

| Verbreiterung         | Profilform | typ. Größenord. FWHM | Formel/Quelle |
|-----------------------|------------|----------------------|---------------|
| Natürliche Linienver. | Lorentz    | 1 MHz                | 2.12          |
| Dopplerver.           | Gauß       | 100 MHz              | 2.14          |
| Druckverb.            | Lorentz    | 1 GHz                | [35]          |
| Resonanzver.          | Lorentz    | 10 GHz               | [32][36]      |
| Van der Waals-Ver.    | Lorentz    | 10 GHz               | [32][37]      |
| Stark-Ver.            | Lorentz    | 100 MHz              | [32][38]      |

**Tabelle 2.1:** Die Profilformen der Verbreiterungsmechanismen mit typischen Größenordnungen für die untersuchte Argon-Spektrallinie.

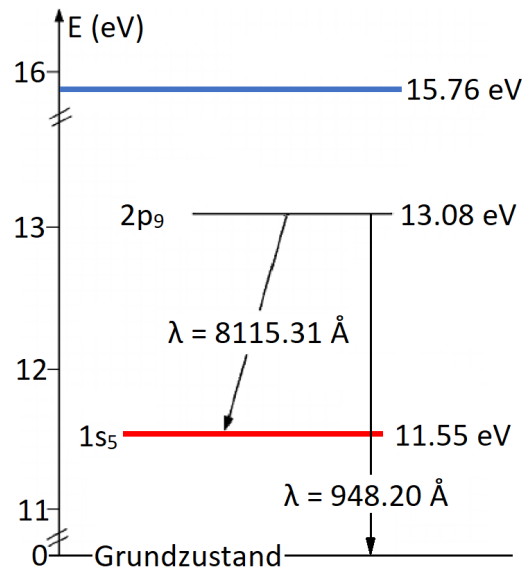
## 2.6 Metastabile Zustände und ihre Lebensdauer

Metastabile Zustände sind Energieniveaus, deren Übergang in den Grundzustand aufgrund von quantenmechanischen Auswahlregeln nicht erlaubt ist [39]. Dieser fehlende Verlustkanal hat zur Folge, dass Metastabile eine lange Lebensdauer im Vergleich zu anderen angeregten Zuständen besitzen, da diese durch spontane Emission in energetische niedrigere Zustände oder sogar den Grundzustand relaxieren können. Für die in dieser Arbeit verwendeten Edelgase sind die Termschemata in den Abbildungen 2.5 und 2.6 dargestellt.

Aufgrund ihrer hohen potentiellen Energie, ihrer hohen Dichte und ihrer langen Lebensdauer besitzen Metastabile einen großen Einfluss im Afterglow einer Entladung und können durch ihren Beitrag zur Sekundärelektronenemission einen Einfluss auf den Memory-Effekt haben [10][42]. Außerdem sind Metastabile durch ihre zuvor genannten Eigenschaften hoch interessant für Plasma-Chemische Reaktionen[43]. Im folgenden Kapitel werden Metastabile Zustände und die Prozesse, die zu ihrer Entstehung und Vernichtung beitragen, eingeführt.

Die metastabilen Zustände von Argon und Helium, welche in dieser Arbeit untersucht werden, sind diejenigen, die die geringste potentielle Energie besitzen und in rot eingezeichnet. Da die Bevölkerung der metastabilen Zustände vermutlich von der Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand dominiert wird, kann ist somit die Zustandsdichte größer als die der anderen metastabilen Zustände, weil ein großer Anteil der Elektronen eine ausreichende Energie für die Anregung besitzt. Die an den Übergängen beteiligten Energieniveaus (EN) der Übergänge sowie die Wellenlänge und die Oszillatorstärke sind in Tabelle 2.2 eingetragen.

Aufgrund des spektralen Abstandes der beiden Helium-Übergänge von nur 2,67 GHz können die Absorptionsprofile durch die in Abschnitt 2.5.3 beschriebenen Verbreiterungsmechanismen nicht getrennt voneinander beobachtet werden. Da die Anregung



**Abbildung 2.5:** Ein Termschema von Argon in welches die untersuchten Übergänge eingetragen wurden. Der metastabile Zustand ist rot markiert und die Ionisationsgrenze in blau. Ebenfalls sind die Resonanzübergänge der Energieniveaus in den Grundzustand eingetragen. Die Energieniveaus sind in der Paschen-Notation angegeben. Daten aus [40][41].

jedoch von dem gleichen Energieniveau ausgeht, können die relativen Intensitäten zur computergestützten Trennung der beiden Linien verwendet werden.

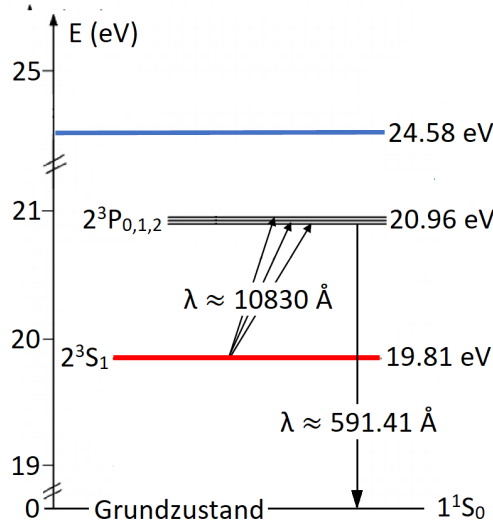
Die Reaktionsgleichungen werden beispielhaft an Argon ausgeführt, lassen sich jedoch größtenteils auf Helium übertragen. Die wichtigsten Erzeugungs.- und Vernichtungskanäle für Metastabile sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Eine ausführlichere Liste der beteiligten Reaktionen wurde von Zhu aufgestellt [45].

Die Lebensdauer begrenzenden Prozesse der Metastabilen von Helium bzw. Argon sind die Diffusion zur Wand, das Two- und das Three-body quenching und das quenching mit Unreinheiten. Unter Annahme einer vernachlässigbaren Verunreinigung, begründet durch den hohen Gasfluss in dieser Arbeit, kann das Quenching an Unreinheiten vernachlässigt werden. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten von der Metastabilendichte kann das metastable pooling ebenfalls vernachlässigt werden [49]. Die Abhängigkeit des quenching mit Unreinheiten von der Gasflussrate wurde bereits in anderen Arbeiten gezeigt und die vorliegenden Gasflussraten sind im Vergleich zu den untersuchten, vgl. Kapitel 3, weitaus größer [50]. Durch das Arbeiten bei Atmosphärendruck dominiert das Three-body quenching gegenüber dem Verlust durch die Diffusion und dem Two-body quenching

## 2.6 Metastabile Zustände und ihre Lebensdauer

| Spezies | Wellenlänge/ nm | Unteres EN | Oberes EN | Oszillatorstärke                    | rel. Int. |
|---------|-----------------|------------|-----------|-------------------------------------|-----------|
| Ar I    | 811,5311        | $1s_5^*$   | $2p_9^*$  | $(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$       | -         |
| He I    | 1083,025        | $2^3S_1$   | $2^3P_1$  | $(1,7974 \pm 0,0001) \cdot 10^{-1}$ | 1000      |
| He I    | 1083,034        | $2^3S_1$   | $2^3P_0$  | $(2,9958 \pm 0,0001) \cdot 10^{-1}$ | 2000      |

**Tabelle 2.2:** Die verwendeten Übergänge in der vorliegenden Arbeit und die beteiligten Energieniveaus [41][44]. (\* Paschen-Notation)



**Abbildung 2.6:** Ein Termschema von Helium in welches die untersuchten Übergänge eingetragen wurden. Der metastabile Zustand ist rot markiert und die Ionisationsgrenze in blau. Ebenfalls sind die Resonanzübergänge der Energieniveaus in den Grundzustand eingetragen. Daten aus [46][47].

[45][51]. Die Lebensdauer  $\tau$  lässt sich deshalb über

$$\tau = \frac{1}{K_3 \cdot n_{He}^2} \quad (2.20)$$

aus den inversen Ratenkoeffizienten des Three-body quenching mit dem Ratenkoeffizienten  $K_{3,He} = 2,45 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^6/\text{s}$  ( $T = 300 \text{ K}$  bzw.  $K_{3,Ar} = 1,4 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6/\text{s}$  ( $T = 300 \text{ K}$  und der Dichte des Grundzustandes  $n_{He} = 2,44 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  bzw.  $n_{Ar} = 2,44 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  bei Standardbedingungen berechnen [52] [53]. Die Dichte des Grundzustandes  $n = N/V$  wurde dabei aus dem idealen Gasgesetz

| Prozessname             | Reaktionsgleichung                                                               |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Erzeugungskanal:        |                                                                                  |
| ground state excitation | $\text{Ar} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ar}^m + \text{e}^-$                |
| Vernichtungskanäle:     |                                                                                  |
| Step-wise ionisation    | $\text{Ar}^m + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ar}^+ + 2 \text{e}^-$            |
| Superelastic collisions | $\text{Ar}^m + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ar} + \text{e}^-$                |
| Quenching to resonant   | $\text{Ar}^m + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ar}^r + \text{e}^-$              |
| Metastable pooling      | $\text{Ar}^m + \text{Ar}^* \longrightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{e}^-$ |
| Two-body quenching      | $\text{Ar}^m + \text{Ar} \longrightarrow 2 \text{Ar}$                            |
| Three-body quenching    | $\text{Ar}^m + 2 \text{Ar} \longrightarrow \text{Ar}_2 + \text{Ar}$              |
| Penning ionisation      | $\text{Ar}^m + \text{B} \longrightarrow \text{B}^+ + \text{e}^- + \text{Ar}$     |

**Tabelle 2.3:** Die wichtigsten Erzeugungs- und Vernichtungskanäle für Metastabile. Die Reaktionskomponente B steht beispielhaft für ein Fremdatom [48].

$$pV = Nk_B T, \quad (2.21)$$

aus dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  berechnet. Es ergibt sich eine theoretische Lebensdauer von  $5,8 \mu\text{s}$  für Helium und  $119 \text{ ns}$  für Argon. Diese Abschätzung stimmt in der Größenordnung mit den experimentell beobachteten Lebensdauern überein [50][54].

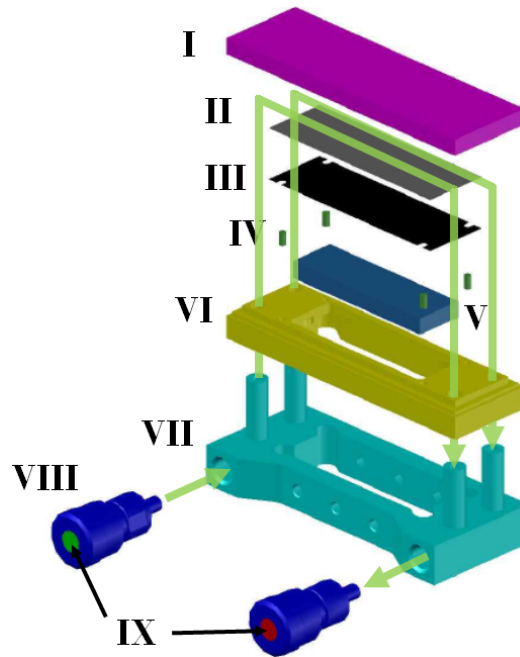
## 3 Experimenteller Aufbau

Für die Erzeugung der Metastabilen wird in der vorliegenden Arbeit ein Mikroplasma-Array verwendet. In diesem Kapitel werden zunächst die Bauweise der Plasmaquelle mit den neu entwickelten Metallgittern und der Plasmareaktor beschrieben. Daran anschließend wird auf das Messsystem und seine einzelnen Komponenten eingegangen.

### 3.1 Plasmareaktor

Die grundlegende Richtung für das Reaktordesign ist durch den Projektantrag, vgl. Abbildung 1.2, vorgegeben. Für das Projekt wird ein modular zerlegbarer Reaktor für Metallgitter-Arrays benötigt, der im Gasfluss bei Atmosphärendruck betrieben werden kann. Die Zerlegbarkeit wird gefordert um die Abhängigkeit der Entladung vom Gitterdesign und dem Dielektrikum untersuchen zu können. Diese Abhängigkeiten werden aufgrund von Voruntersuchungen an Entladungen in dielektrischen Poren vermutet [55]. Ebenfalls lassen sich durch den Wechsel der Dielektrika die katalytischen Eigenschaften des Reaktors in großem Maße beeinflussen. Eine weitere Anforderung an den Reaktor ist eine kontrollierbare Entladungsatmosphäre für reproduzierbare Ergebnisse ohne Notwendigkeit einer Vakuumkammer. Um ein großes katalytisches Oberflächen-Volumen-Verhältnis zu erreichen, ist ein Abstand der Abdeckung zum Gitter von  $\approx 1$  mm einzuhalten. Ebenfalls soll dieser für optische Diagnostiken zugänglich sein. Um mit Laserdiagnostiken in wenigen Mikrometern Abstand parallel über die Gitteroberfläche messen zu können, wurde der Reaktor aus Abbildung 3.1 konzipiert.

In der Zeichnung sind die einzelnen Komponenten zur besseren Visualisierung auseinandergezogen und in unterschiedlichen Farben dargestellt. Die Komponente VII ist der gefräste Träger aus Aluminium. Neben Gewinden zur Halterung des Reaktors verlaufen in seinem inneren Kanäle, die zur Gasversorgung des Reaktors dienen. Jeder der beiden blauen Swagelok®-Adapter (VIII) verbindet das 6 mm/-Rohrsystem aus Abschnitt 3.3 (IX) mit den vertikalen beiden Kanäle ( $\emptyset = 3$  mm) auf denen auch der Träger (VI) geklebt ist.

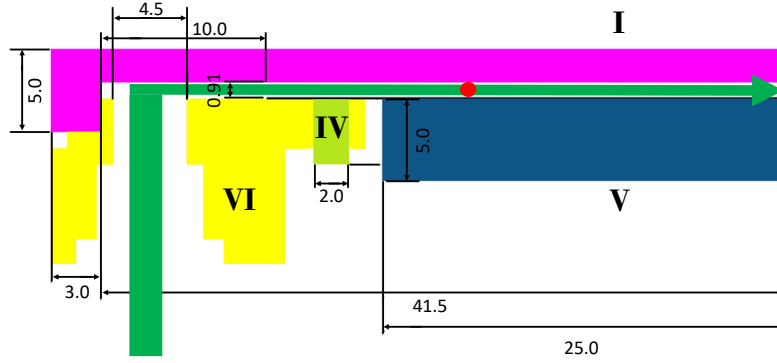


**Abbildung 3.1:** Eine Zeichnung des Reaktors mit eingezeichneten Gasstrom (grün).

Die Kontaktierung des Ni-Gitters (II) wird über vier eingeklebte zylindrische Neodymmagnete (IV) mit einem Durchmesser und einer Länge von 2 mm bzw. 4 mm erreicht, die 40  $\mu\text{m}$  aus der Trägoberfläche herausstehen, damit der direkte elektrische Kontakt zum Gitter hergestellt ist. Diese magnetische Kontaktierung ohne Kleb- und Lötstellen gewährleistet die Zerlegbarkeit des Reaktors, wie sie von dem Reaktorkonzept gefordert ist und die aufgrund der geringen Dicke empfindlichen Metallfolien werden nur gering belastet. Eine Kontaktierung des Gitters von der Oberseite wird durch dieses Reaktordesign ebenfalls vermieden, was den zugänglichen Raumwinkel für die optischen Diagnostiken erhöht. Eine Kontaktierung durch die Glashaube (I) würde die geplanten PROES-Messungen stören.

Damit nicht eine zusätzliche große Kapazität im Stromkreis entsteht, hat das Dielektrikum (III) an den Stellen, an denen die Kontaktierung der Gitter durch die Neodymmagnete stattfindet, Aussparungen, wie sie in Abbildung 3.1 dargestellt sind.

Die 50x15x5 mm große, geerdete Elektrode (V) besteht ebenfalls aus einem Neodymmagneten und ist mit dem Träger verklebt und wird plangeschliffen. Die Verklebung dichtet gleichzeitig den Reaktor ab. Eine grobe Unebenheit der Oberfläche hätte



**Abbildung 3.2:** Der Querschnitt des Reaktors mit eingezeichneten Gasstrom (grün) und Laserstrahl (rot), welcher in die Bildebene hinein strahlt.

zur Folge, dass dort Nebenentladungen entstehen können. Als Klebstoff wird mit Torr Seal von der Firma Agilent ein hochfestes Zwei-Komponenten Epoxidharz mit einem geringen Dampfdruck verwendet, um eine Verunreinigung des Entladungsgases durch Ausgasung zu vermeiden. Die Elektrode ist kleiner als das Gitter und das Dielektrikum, um Entladungen am Rand des Gitters zu vermeiden. Durch die vier Löcher im Träger ( $\emptyset = 4,5 \text{ mm}$ ) wird das Gas weiter nach oben geführt.

Um den Einfluss des Magneten auf die Entladung einschätzen zu können, wird zunächst die Magnetflussdichte des verwendeten Permanentmagneten (Güte N45) bestimmt. Die Magnetflussdichte entlang der Symmetrieachse des permanenten Quadermagnetes aus der Neodymlegierung kann aus dem Remanenzfeld von ca. 1,3 T und den Abmaßen Länge  $L$ , Breite  $B$  und Höhe  $H$  des Magneten über

$$B(z) = \frac{B_r}{\pi} \left\{ \arctan \left( \frac{LB}{2z\sqrt{4z^2 + L^2 + B^2}} \right) - \arctan \left( \frac{LB}{2(D+z)\sqrt{4(D+z)^2 + L^2 + B^2}} \right) \right\}$$

berechnet werden [56]. Dabei ist  $z$  der Abstand von einer Polfläche des Magneten. Der Abstand des Metallgitters von der Polfläche ist die Dicke des Dielektrikums von  $40 \mu\text{m}$ . Nach Einsetzen in die Gleichung ergibt sich eine magnetische Flussdichte an der Gitter Unterseite von 0,242 T. Der Lamourradius  $r_L$  kann über

$$r_L = \frac{m_e}{eB} \sqrt{\frac{2k_B T_e}{m_e}} \quad (3.1)$$

aus der Elektronentemperatur  $T_e$  und der magnetischen Flussdichte  $B$  berechnet werden. Nach den Modellen von Kushner für ein Plasma, welches mit denen aus dieser Arbeit vergleichbar ist, kann eine Elektronentemperatur von 10 eV angenommen werden. Es ergibt sich ein Lamourradius von 44  $\mu\text{m}$ , welcher somit in der Größenordnung des Reaktors liegt. Da aber die mittlere freie Weglänge in einer Argon- und Heliumatmosphäre bei Atmosphärendruck nur ca. 50 bzw. 150 nm beträgt, finden auf der Gyrationbahn zu viele Stöße statt, als dass der Magnet die Entladung beeinflussen würde.

Die gasdichte, aber zudem optisch durchlässige Abdeckung ist die Glashaube in Abbildung 3.1. Diese Haube besteht aus verklebten planparallelen Quarzglasplatten, welche für elektromagnetische Strahlungen mit einer Wellenlänge von 200-1200 nm transparent sind, um sowohl den optischen Zugang zu gewährleisten, als auch einen Gaskanal über der Gitteroberfläche zu bilden [57]. Der Abstand des Gitters zu der Glashaube beträgt 0,91 mm. Um den optischen Zugang nicht zu beeinträchtigen, besitzt der Träger eine Nut für die Verklebung mit der Glashaube.

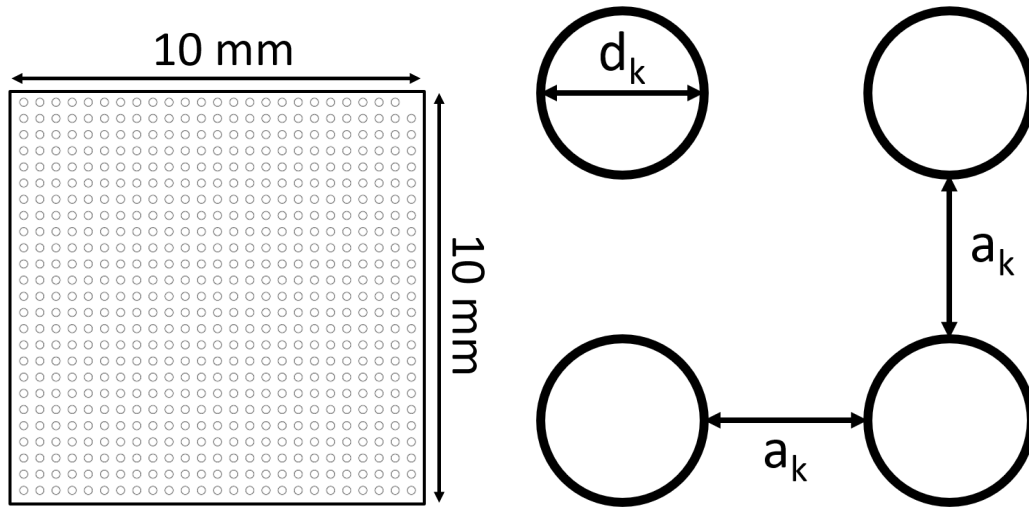
## 3.2 Metallgitter Arrays



**Abbildung 3.3:** Ein Querschnitt durch ein Metallgitter-Array.

Wie bereits in vorhergegangenen Arbeiten an Mikroplasma-Arrays am Lehrstuhl für Experimentalphysik II in Bochum, wurde vom üblichen Silizium-basierten Schichtaufbau abgewichen und ein Metallgitteraufbau gewählt [7]. Der Querschnitt durch ein Metallgitter-Array ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Metallgitter-Arrays werden schichtweise aus einer geerdeten großflächigen Elektrode, einem 40  $\mu\text{m}$  Mikrometer dicken  $\text{ZrO}_2$ -Folie, welche als Dielektrikum dient und einer 50  $\mu\text{m}$  dicken Nickelfolie zusammengesetzt. Das Dielektrikum hat bei 10 kHz eine dielektrische Konstante von

23 [58]. In die Nickelfolie werden mit einem CNC-Laser Mikrostrukturen in Form von einzelnen Löchern geschnitten. Dies ergibt somit zylindrische Kavitäten. In Abbildung 3.5 ist die makroskopische Gitterstruktur mit den vier Subarrays (1-4) abgebildet. In diesen 10x10 mm großen Subarrays sind regelmäßige Lochstrukturen, wie sie in Abbildung 3.4 dargestellt sind. In jede der einzelnen Subarrays wird der Kavitätendurchmesser  $d_K$  und der Kavitätenabstand  $a_K$  konstant gehalten. Die Kavitätendurchmesser und Kavitätenabstände sind wahlweise 50, 100, 150 und 200  $\mu\text{m}$ .



(a) Übersicht der Lochstruktur eines Subarrays (b) Vergrößerung der Lochstruktur mit den eingezeichneten  $a_k$  und  $d_k$ .

**Abbildung 3.4:** Die Lochstruktur der Subarrays.

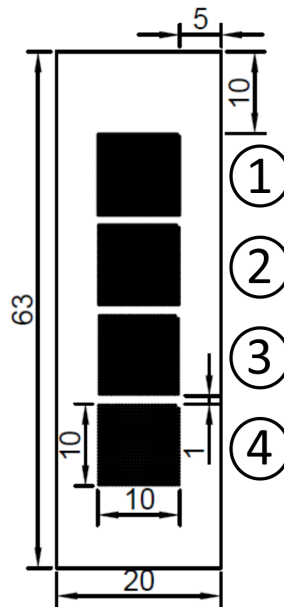
Um die Abhängigkeit des Entladungsverhaltens von  $d_k$  und  $a_k$  getrennt untersuchen zu können wird eine der beiden Größen über die vier Subarrays konstant gehalten. Im Gegensatz dazu wird die andere Größe zwischen den einzelnen Subarrays in 50  $\mu\text{m}$ -Schritten variiert. In dieser Arbeit wurden explizit zwei Gitterdesigns verwendet, deren  $d_k$  und  $a_k$  für die einzelnen Subarrays in Tabelle 3.1 eingetragen sind.

Anstatt Edelstahl als Ausgangsmaterial zu nutzen, wurde Nickel aufgrund der besseren Magnetisierbarkeit verwendet, da die Schichten nur durch die magnetische Anziehungskraft des Neodymmagneten zusammengehalten werden. Das Schichtsystem hat mehrere Vorteile gegenüber Silizium basierten Arrays. Zum Einen sind sie im höchsten Maße flexibel, da keine unmittelbare Verbindung zwischen den Komponenten besteht und sie somit einzeln getauscht werden können. Als Beispiel ließe sich ein anderes Dielektrikum verwenden, welches, wie im Projektantrag angedacht,

| Subarray | Erstes Gitterdesign                            | Zweites Gitterdesign                           |
|----------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1        | $d_k = 50 \mu\text{m}, a_k = 100 \mu\text{m}$  | $d_k = 100 \mu\text{m}, a_k = 50 \mu\text{m}$  |
| 2        | $d_k = 100 \mu\text{m}, a_k = 100 \mu\text{m}$ | $d_k = 100 \mu\text{m}, a_k = 100 \mu\text{m}$ |
| 3        | $d_k = 150 \mu\text{m}, a_k = 100 \mu\text{m}$ | $d_k = 100 \mu\text{m}, a_k = 150 \mu\text{m}$ |
| 4        | $d_k = 200 \mu\text{m}, a_k = 100 \mu\text{m}$ | $d_k = 100 \mu\text{m}, a_k = 200 \mu\text{m}$ |

**Tabelle 3.1:** Die Kavitätenabstände und -durchmesser der einzelnen Subarrays des ersten (GD1) und des zweiten (GD2) verwendeten Metallgitterdesigns.

eine katalytische Wirkung haben könnte. Zum Anderen ist dieses Metallgitterdesign langlebiger als ihre Silizium-basierten Verwandten, da diese durch aufwendige Beschichtungs- und Ätzprozesse hergestellt werden und somit fehleranfälliger sind [59] [60].

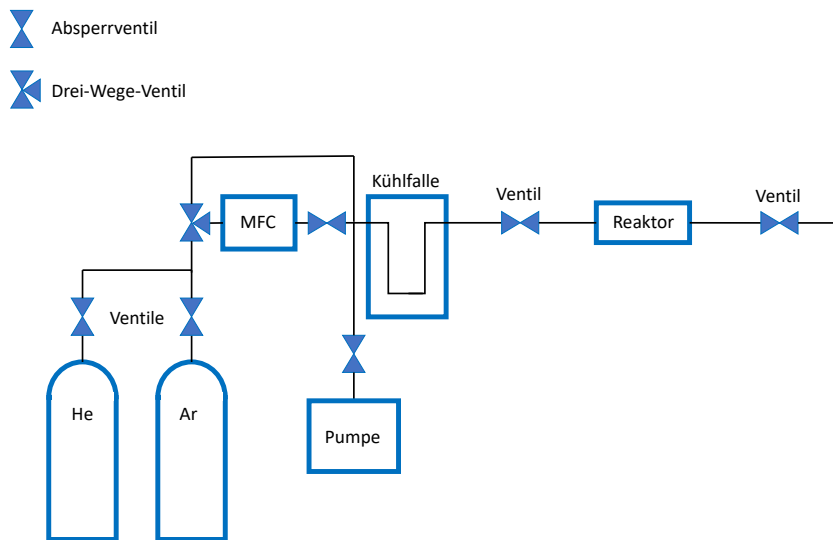


**Abbildung 3.5:** Eine Zeichnung des verwendeten Gitterdesigns. Maße sind in mm angegeben.

### 3.3 Gasversorgung

Aufgrund des Betriebes des Mikroplasma-Arrays bei Atmosphärendruck und im Fluss kann auf eine Vakuumkammer verzichtet werden, was den im Kapitel 3.5

erwähnten optischen Aufbau erleichtert. Da die Metastabilendichte von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt, vgl. [50][54], muss der Gasstrom regulierbar sein und vor Verunreinigung durch Umgebungsluft geschützt werden. Das dazu verwendete Gassystem ist in Abbildung 3.6 skizziert.



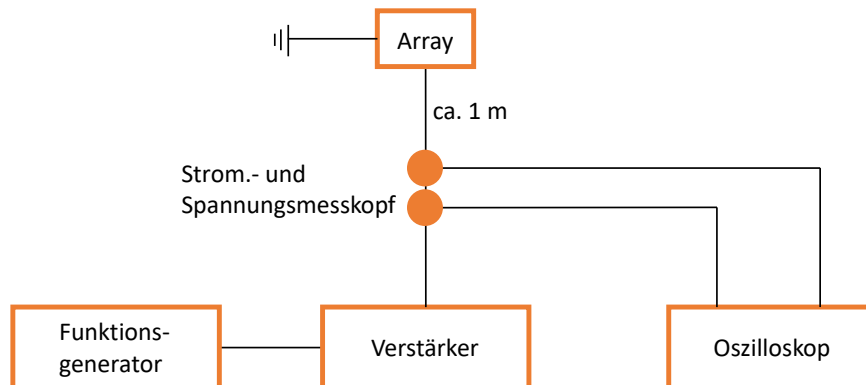
**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung des Gassystems.

Die an die Gasflaschen der Arbeitsgase Argon und Helium mit einer Reinheit von 99,999 % angeschlossenen Druckminderer sind über Edelstahlrohrleitungen mit einem Massenflussregler (Modell Analyt-MTC Serie 358)(MFC) verbunden. Mit diesem lassen sich Massenflussraten von 0-2 slpm mit einem Fehler von 1% einstellen. Nach dem MFC durchläuft das Gas eine Kühlfalle, die die Restfeuchtigkeit und Restgase durch Kondensation aus dem Arbeitsgas entfernen soll. Der weitere Weg zum Reaktor wird lediglich durch ein Ventil versperrt. An das Gassystem ist über ein weiteres Ventil eine Membranpumpe (Modell Pfeiffer Vacuum MVP 015-2) angeschlossen, mit der sich ein Vakuum in dem Rohrsystem bis zu dem eben genannten Ventil erzeugen lässt. Dies soll weiterhin die Verunreinigung im Rohrsystem verringern und kann die Kühlfalle von dem gefangenen Teilchen befreien. Um den MFC von der Pumpe abzuschirmen, ist ein Bypass in das System eingebaut sowie je ein Ventil vor und nach dem MFC. Nach Durchlauf des Reaktors ist ein ca. 1 m langes Rohrstück mit einem abschließenden Ventil am Ausgang des Reaktors angeschlossen, um bei der Messung im Fluss einen Rückfluss der Umgebungsluft zu verhindern. Dieser kann durch Diffusion nahe an der Leitungswand auftreten, denn aufgrund des parabolischen Geschwindigkeitsprofils des laminaren Flusses liegt dort nur eine

geringe Strömungsgeschwindigkeit vor (vgl. mit dem späteren Abschnitt 4.3.2).

## 3.4 Stromversorgung

Um das Mikroplasma-Array mit einer für die Zündung und den Betrieb notwendigen Wechselspannung zu versorgen, wird die in Abbildung 3.7 skizzierte Spannungsversorgung verwendet. Diese besteht aus einem Funktionsgenerator (Tektronix AFG 3021B), welcher eine Vielzahl an Wellenformen und Frequenzen bis MHz erzeugen kann. Ein nachgeschalteter Verstärker (FM Elektronik DCU 600-40 HF)) verstärkt das Ausgangssignal des Funktionsgenerators. Die in dieser Arbeit verwendete Wechselspannung ist eine bipolare Dreiecksspannung mit einem Tastgrad von 50% und einer Frequenz von 10 kHz und einer Spitze-Spitze Spannung  $U_{pp}$  von bis zu 800 V. Zur Spannungs- und Strommessung werden ein kapazitiver Spannungsmesskopf (Tektronix P6015A) und ein induktiver Strommesskopf (Tektronix P6021) verwendet. Die Leitungslänge zwischen dem Messpunkten und dem Mikroplasma-Array beträgt dabei ca. 1 m. Die Ausgangsspannung der Messköpfe werden mit ein Oszilloskop gemessen und ausgegeben. Dessen Messwerte lassen sich mit einem Computer auslesen und verarbeiten.



**Abbildung 3.7:** Schematische Darstellung der Verschaltung des Reaktors.

| Betriebsparameter   | Wert                  |
|---------------------|-----------------------|
| Gasmengenstrom      | 1 slpm                |
| Gase                | <i>He, Ar</i>         |
| $U_{pp}$            | 800 V                 |
| Frequenz            | 10 kHz                |
| Druck               | $(1,00 \pm 0,02)$ atm |
| Umgebungstemperatur | $(293 \pm 1)$ K       |

**Tabelle 3.2:** Die verwendeten Betriebsparameter für das Mikroplasma-Array.

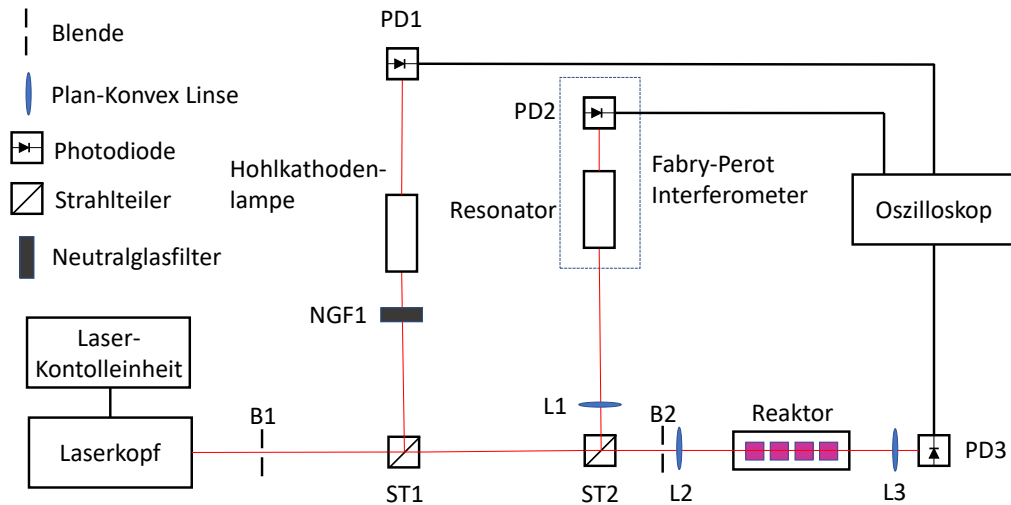
### 3.5 Optischer Aufbau

Um die Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy aus Kapitel 2.5.2 durchzuführen, wurde das optische System aus Abbildung 3.8 verwendet. Im folgenden wird das System in seiner Gesamtheit grob vorgestellt. Die anschließenden Abschnitte stellen die grundlegenden Bestandteile dieses Systems detaillierter vor.

Die grundlegenden Bestandteile dieses Systems sind:

- Ein Laserkopf mit einer Laserdiode, welcher als Strahlungsquelle dient sowie seine Ansteuerung
- Eine Hohlkathodenlampe zur absoluten Wellenlängenbestimmung und deren Stromversorgung
- Ein Fabry-Perot-Interferometer zur relativen Wellenlängenbestimmung
- Mehrere Photodioden zur Intensitätsmessung
- Ein Oszilloskop zur Auslesung der Photodioden und Überwachung des Laserkopfes
- Als zusätzliches Überwachungs- und Messinstrument wird weiterhin ein Wellenlängentmeter in das optische System eingekoppelt

Aufgrund seiner Bauart (siehe Abschnitt 3.5.1) ist der Laser stark divergent. Damit diese Divergenz die Justierung des Lasers auf das Referenzsystem nicht beeinträchtigt, wird eine Lochblende (B1) mit einem Durchmesser von 1 mm in den Strahlengang des Lasers eingebracht. Ein weiterer Effekt ist die Abschwächung der Gesamtausgangsleistung des Laserstrahls, welche auf Grund von Sättigungseffekten verringert werden muss. Nach Passieren der Blende wird der Strahl mit einem Strahlteiler in drei Strahlen aufgeteilt. Als Strahlteiler wird in diesem Aufbau ein Quarzkristall von 2 cm Dicke verwendet, an dessen beiden polierten Oberflächen (ST1,ST2) ein Teil



**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung des Optischen Aufbaus.

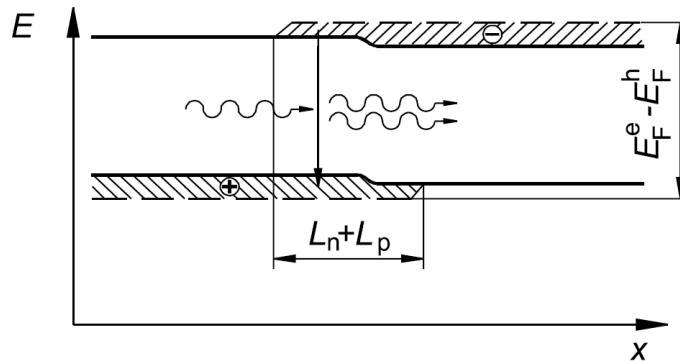
der Strahlungen reflektiert wird und somit eine ausreichende räumliche Trennung der Strahlen liefert. Der erste reflektierte Strahl wird mit einem Neutralglasfilter (NGF1) um mehrere Größenordnungen abgeschwächt und durch die Hohlkathodenlampe geleitet. Nach dem Durchgang wird die Intensität mit einer Photodiode (PD1, Modell THORLABS DET10C/M 700-1100nm) gemessen. Der zweite reflektierte Strahl wird mit einer Plan-Konvex-Linse (L1) mit einer Brennweite von 200 mm auf den Eingang des Fabry-Perot Interferometer (Modell Toptica Photonics FPI100) fokussiert. Dieses setzt sich aus einem optischen Resonator und einer Photodiode (PD2) zusammen. Der Messtrahldurchmesser wird durch eine zweite Blende (B2) mit einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  weiter verringert und abgeschwächt. Die nachgeschaltete Linse (L2) fokussiert den Strahl auf einen Punkt knapp oberhalb des Gittermittelpunktes. Nach dem Durchgang durch den Reaktor wird der Strahl mit einer Linse (L3) mit einer Brennweite von 200 mm auf eine Photodiode (PD3, Modell THORLABS DET10C/M 700-1800nm) fokussiert und von dieser detektiert.

#### 3.5.1 Diodenlaser

##### Funktionsprinzip einer Laserdiode

Die Laserdioden sind elektrisch gepumpte Halbleiter-Laser. Das aktive Medium wird durch eine p-n oder p-i-n Diode erzeugt. Durch Anlegen einer Spannung in

Flussrichtung wird in dieser Struktur eine Besetzungsinversion erzeugt, die über die Bandlücke rekombinieren kann. Dies zeigt die Abbildung 3.9.

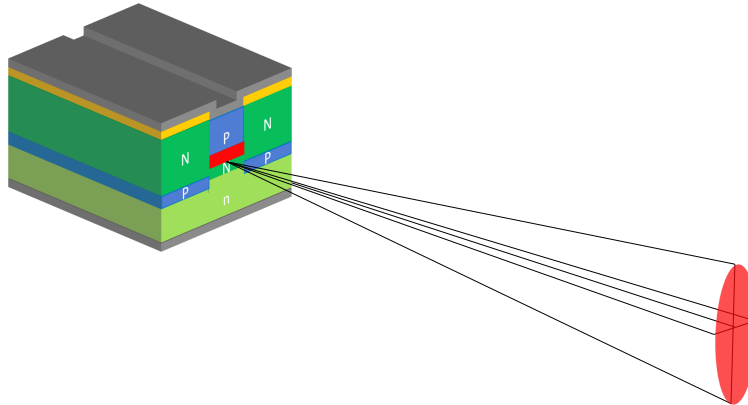


**Abbildung 3.9:** Die Besetzungsinversion einer Laserdiode aufgrund einer angelegten Spannung in Flussrichtung.  $L_n + L_p$  ist die Länge der aktiven Zone und  $E_F^e - E_F^h$  ist die Differenz der Fermi-Energien der p und n dotierten Bereiche [61].

Diese Rekombination kann spontan erfolgen oder durch einfallende Photonen stimuliert werden. Die bei der Rekombination freiwerdende Energie wird in Form eines Photons emittiert.

### Optische Eigenschaften von Halbleiterlasern

Zur Absenkung der Laserschwelle wurden Laserdioden mit einer Heterostruktur entwickelt. Die Laserschwelle ist die Stromstärke, ab der die Pumpleistung des Lasers den Energieverlust durch die ausgekoppelte Strahlung und Absorption im Lasermedium ausgleicht. Im Unterschied zur Homostruktur bestehen diese aus zwei unterschiedlichen Materialien mit unterschiedlich großen Bandlücken. Wird nun das Material, welches die kleine Bandlücke hat, zwischen das Material mit höherer Bandlücke platziert, wird die Inversionsdichte in diesem Material deutlich erhöht und es wird eine genau definierte Verstärkungszone erschaffen, vgl. mit Abbildung 3.10. Besitzt dieses Material außerdem ebenfalls einen höheren Brechungsindex, führt es zu einem Wellenleitereffekt. Bauartbedingt ist nur eine Auskopplung des Lichtes an der kleinen Stirnfläche möglich. Aufgrund der geringen Abmessung der emittierenden Fläche, typischerweise ca.  $2 \times 100 \mu\text{m}$ , hat der Querschnitt des emittierten Lichtkegels beugungsbedingt eine Ellipsenform [61]. Entlang der kurzen Seite ist der Strahl stärker divergent als an der langen Seite, wie es in der Abbildung 3.10 skizziert ist.



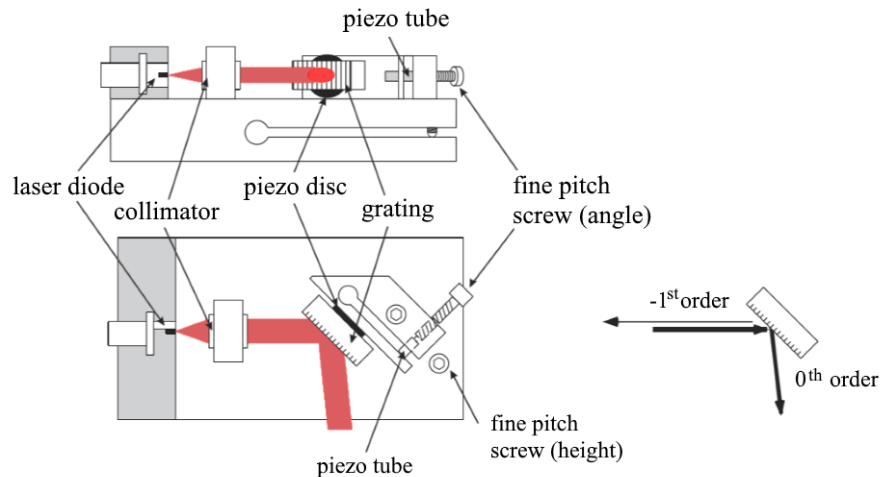
**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung einer Heterogenstruktur-Laserdiode. Die mit P oder N markierten Bereiche geben für diese die Dotierung an, während die grauen bzw. gelben Bereiche die Elektroden bzw. einen Isolator darstellen. Der rote Bereich stellt den genau begrenzten aktiven Bereich der Laserdiode mit typischen Abmessungen von  $2 \times 100 \mu\text{m}$ .

Die Abstrahlung der aktiven Zone erfolgt in alle Raumrichtungen, dabei bilden die planparallelen, spiegelnden Endflächen des aktiven Mediums einen optischen Resonator. Der Reflexionsgrad von 0,3 wird dabei allein über den höheren Brechungsindex der aktiven Zone, als Beispiele diene hier  $n_{GaAs} = 3,4$ , gegenüber von Luft  $n = 1$  oder Glas  $n = 1,5$  erreicht. Übersteigt der treibende Strom einen Schwellenwert, übersteigt die Rekombination durch stimulierte Emission die durch andere Effekte induzierte Rekombination und die Laserintensität steigt stark an. Die Wellenlänge des Lasers hängt vom Bandlückenabstand ab. Aus der Bandbreite resultiert ein aktiver spektraler Bereich von 10 nm, in dem eine Verstärkung des Lichtes durch stimulierte Emission auftritt. Dieser Bereich wird Verstärkungsprofil genannt. Für den internen Resonator kann der freie spektrale Bereich  $\Delta FSR$  aus der Länge des Resonators  $l$  und dem Brechungsindex  $n$  aus der Gleichung

$$\Delta FSR = \frac{c}{2nL} \quad (3.2)$$

bestimmt werden. Bei einer typischen Länge des GaAs-Kristalls der Photodiode von  $\approx 300\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$  beträgt die  $\Delta FSR$  ungefähr 80-160 GHz. Aus diesem Grund können

sehr viele innere Laserresonatormoden simultan anschwingen [62]. Um die dadurch große Bandbreite des Lasers von einigen 100 GHz auf die für das Abtasten von schmalen Spektrallinien benötigten wenigen MHz zu reduzieren, wird ein externer optischer Resonator verwendet. In dieser Arbeit wurden Dioden-Laserköpfe in einer Littrow-Konfiguration betrieben, welche in Abbildung 3.11 skizziert ist.



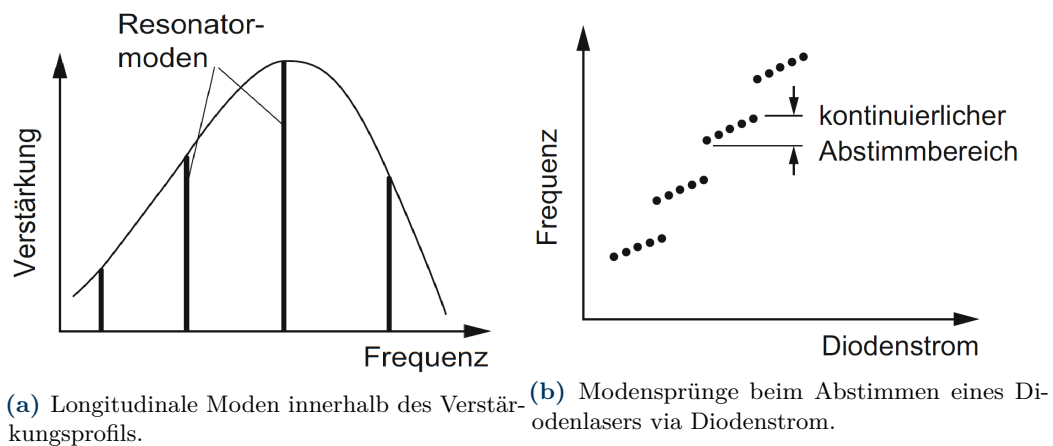
**Abbildung 3.11:** Ein Diodenlaserkopf in Littrow Konfiguration [62].

In dieser wird der externe Resonator mit einem Gitter erzeugt, wessen erste Beugungsordnung zurück in das aktive Medium reflektiert wird. Die 0. Beugungsordnung wird als Nutzstrahl verwendet. Da mit dem Gitter durch die Gittergleichung auch eine Frequenzselektion stattfinden kann, ist es möglich, den Betrieb bei einer einzelnen externen Resonatormode zu ermöglichen. Durch Verdrehen des Gitters kann die Wellenlänge des Lasers eingestellt werden, da dann die Resonanzbedingung des Resonators für andere Wellenlängen erfüllt ist. Zur Drehung des Gitters wird ein Piezokristall verwendet. Der bedeutendere Effekt für die Durchstimmbarkeit des Diodenlasers ist, dass sich durch die Drehung des Gitters auch die Resonatorlänge ändert. Die Drehung verändert die Resonatorlänge, da der einfallende Strahl nicht auf die Drehachse ausgerichtet ist. Aus diesem Grund lässt sich die Wellenlänge mit der Spannung am Piezokristall verändern [61].

## Modensprünge

Die spektralen Eigenschaften von Halbleiterlasern werden durch die longitudinale Modenstruktur, wie sie in Abbildung 3.13 dargestellt ist, beschrieben. Wenn

das Verstärkungsprofil oder das Wellenlängen-Selektionsprofil des Gitters und die Resonator-Modenstruktur sich nicht synchron zueinander verschieben, dann kann eine andere als die ursprünglich ausgewählte Resonatormode anschwingen. Dies äußert sich in einem Wellenlängen- und Ausgangsleistungssprung, wie es in Abbildung 3.12 dargestellt ist.



**Abbildung 3.12:** Prinzip und Auswirkung von Modensprüngen nach [63]

#### Durchstimmbarkeit einer Laserdiode



**Abbildung 3.13:** Schematische Modenüberlagerung des internen und des externen Resonators.

Die Wellenlänge des Lasers lässt sich durch mehrere Faktoren beeinflussen:

- Durch die Spannung am Piezokristall, aufgrund des bereits diskutierten Effektes des Gitters als externer Resonator und frequenzselektives Element
- Durch die Temperatur der Diode  $T$  lässt sich ebenfalls die Wellenlänge durchstimmen. Die Wellenlängenverschiebung wird zum einen aufgrund der sich ändernden optischen Länge  $L$  des internen Resonators als Folge der thermischen Ausdehnung erreicht. Die relative Wellenlängenänderung  $\frac{\delta\lambda}{\lambda}$  ist über

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \alpha T \quad (3.3)$$

von der Temperatur  $T$  und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  abhängig. Der dominanter Effekt auf die optische Länge ist jedoch die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex des Halbleitermaterials  $\frac{dn}{dT}$ . Diese verursacht nach 3.2 eine temperaturabhängige Wellenlängenänderung  $\frac{d\lambda}{dT}$  von typischerweise 0,2 nm/K. Die sich ändernde Temperatur hat zusätzlich zu dem Verschiebungseffekt auf die Wellenlänge einen auf das Verstärkungsprofil. Weil dieser Effekt für beide nicht gleich stark ausfällt, treten Modensprünge auf.

- Durch den treibenden Strom, weil dieser ebenfalls durch Ohmsche Heizung die Temperatur der Diode ändert. Eine Stromänderung hat eine Variation der Ladungsträgerkonzentration zur Folge. Auch dies beeinflusst den Brechungsindex. Neben diesen Effekten auf die Wellenlänge steigt mit anwachsendem Strom proportional die Ausgangsleistung der Laserstrahlung. Wie bei der Temperaturänderung verschiebt sich ebenfalls das Verstärkungsprofil relativ zu der Wellenlänge und es treten Modensprünge auf.

Die Temperatur hat den größten Einfluss auf die Wellenlänge und somit wird eine grobe Einstellung der Wellenlänge anhand der Temperatur vorgenommen. Ein schnelles Durchstimmen, wie sie für eine große Zeitauflösung bei der TDLAS benötigt wird, ist wegen den hohen thermischen Massen jedoch nicht möglich. Für die Temperaturregelung ist ein Peltier-Element an der Laserdiode angebracht, welches durch einen Regelkreis die Laserdiode stabil mit einem Fehler von 0,1°C auf der eingestellten Temperatur von 20–40°C hält. Eine weitere Erhöhung der Temperatur würde zu einer deutlichen Verkürzung der Diodenlebensdauer führen, wohingegen eine weitere Erniedrigung Kondensationsprobleme durch die Luftfeuchtigkeit geben würde [64]. Mit dem Piezoelement an dem Gitter kann die geforderte schnelle Durchstimmung erfolgen, jedoch ist die Durchstimmbarkeit sehr begrenzt, da die Überlagerung der internen und externen Resonatormoden, siehe Abbildung 3.13, die Modensprung-freie-Bandbreite eingrenzt, weil sich durch das Piezoelement nur die Moden des äußeren Resonators verschieben. Um die Modensprung-freie-Bandbreite zu erhöhen, werden die Moden des internen Resonators durch eine Stromänderung

simultan, wie bereits beschrieben über eine Veränderung der optischen Länge des Resonators, verschoben.

#### Verwendetes Lasersystem

In dieser Arbeit werden, um die in Tabelle 2.2 eingetragenen Übergänge zu vermessen, zwei Laserköpfe des Modells DL100 L der Firma Toptica Photonics verwendet. Diese werden durch zwei Laserkontrolleinheiten (Modell SC100) derselben Firma angesteuert. Die Laserköpfe werden 30 min vor einer Messung gestartet, um die Temperatur und damit die mittlere Wellenlänge zu stabilisieren. Zur Wellenlängendurchstimmung wird eine Stromrampe an die Photodiode angelegt. Um den durchstimbaren Bereich zu erhöhen wird synchron die Spannung an dem Piezokristall erhöht. Dies verursacht eine gleichmäßige Drehung des Gitters. Eine der Stromrampe proportionale Spannung wird vom Controller des Laserkopfes ausgegeben und mit einem Oszilloskop gemessen. Ebenfalls gibt der Controller ein Triggersignal für das Oszilloskop in der eingestellten Rampenfrequenz aus. Die Stromrampe wird soweit erhöht bis an beiden Rändern der Stromrampe Modensprünge auftreten. Die eingestellten Betriebsparameter zu den Laserköpfen sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 eingetragen.

| Betriebsparameter | Wert                        |
|-------------------|-----------------------------|
| Temperatur        | $(330,8 \pm 0,1) \text{ K}$ |
| Strommittelwert   | $(152 \pm 1) \text{ mA}$    |
| Scanfrequenz      | 11,94 Hz                    |

**Tabelle 3.3:** Die verwendeten Betriebsparameter für den 811,5 nm-Laserkopf.

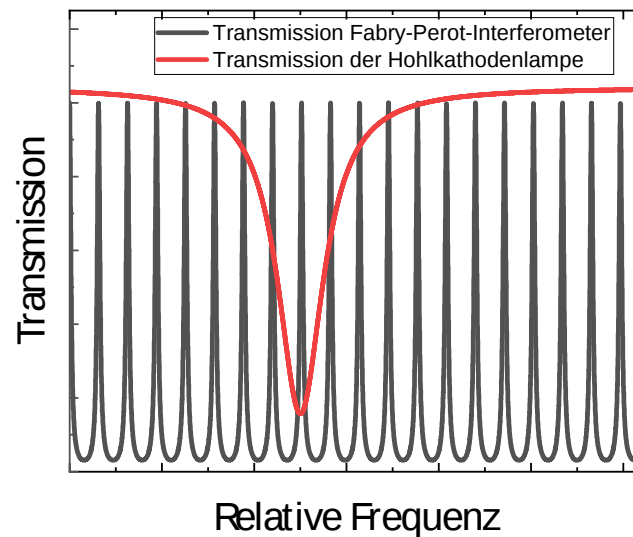
| Betriebsparameter | Wert                        |
|-------------------|-----------------------------|
| Temperatur        | $(313,8 \pm 0,1) \text{ K}$ |
| Strommittelwert   | $(323 \pm 1) \text{ mA}$    |
| Scanfrequenz      | 12,01 Hz                    |

**Tabelle 3.4:** Die verwendeten Betriebsparameter für den 1083,0 nm-Laserkopf.

#### 3.5.2 Das Referenzsystem

Aufgrund der vielen Einflüsse auf die Wellenlänge der Laserdiode muss die Wellenlänge bei einer Absorptionsmessung überwacht und gemessen werden. In dem

benutzten Aufbau geschieht dies in zwei Schritten. Es wird zunächst eine Referenzquelle verwendet, in welcher dieselben metastabilen Zustände in hoher Konzentration vorliegen. Dies ist eine Hohlkathodenlampe (Cathodeon See-Throw Hollow Cathode Lamp Ar/Fe), welche mit Argon gefüllt ist. Wird ein Teil des Strahles ausgekoppelt und durch die Hohlkathode geleitet, wird in dieser gleichermaßen wie in dem zu messenden Plasma ein Teil des Lichtes absorbiert, was als peakförmiger Abfall der Intensität gemessen werden kann, wie in Abbildung 3.14 dargestellt ist. Das Zentrum des Minimums kann nun der bekannten Wellenlänge des Übergangs zugeordnet werden, da die Verschiebung und die Verbreiterung aufgrund des geringen Drucks von 5 – 50 torr als gering angenommen werden kann (vgl. Abschnitt 2.5.3)[65].



**Abbildung 3.14:** Schematische Zeichnung der Transmission des Referenzsystems.

Um aus dieser aus der Literatur bekannten Wellenlänge die Wellenlänge zu jedem Zeitpunkt der an der Laserdiode angelegten Stromrampe bestimmen zu können, wird eine relative Wellenlängenbestimmung benötigt. Diese wird mit einem Fabry-Perot Interferometer(FPI) durchgeführt. Dieses besteht aus zwei teildurchlässigen hochreflektierenden sphärischen Spiegeln, deren Fokuspunkt in ihrer Mitte liegt. Diese beiden Spiegel bilden einen optischen Resonator. Wird ein Laserstrahl achsennah durch den ersten Spiegel geleitet, dann wird er immer wieder von den Spiegeln reflektiert. Nach der vierten Reflexion interferiert der Strahl in Fokuspunkt mit sich selbst. In Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lasers kann die Interferenz destruktiv oder konstruktiv sein. Durch die teildurchlässigen zweiten Spiegel kann

bei konstruktiver Interferenz ein Teil des Lichtes den Resonator passieren und wird durch eine Photodiode detektiert. Bei der Durchstimmung der Laserdiode mit einer Stromrampe kann immer dann ein schmales Maximum in dem transmittierten Signal gemessen werden, wenn die Wellenlänge des Lasers die Resonanzbedingung des Resonators erfüllt. Der spektrale Abstand, in denen die Resonanzbedingung erfüllt ist, wird freier Spektralbereich(FSR)  $\Delta FSR$  genannt und berechnet sich aus der Resonatorlänge  $l$  mit der Gleichung 3.2. Mit diesen scharfen Peaks lässt sich die Relativbestimmung der Wellenlänge des Diodenlasers durchführen. Dies ist möglich, da die Wellenlänge in einem Modensprung freien Bereich proportional zum Strom ist und dieser aufgrund der konstanten Steigung der Stromrampe linear mit der Zeit ansteigt. Somit ist eine Linearität der Wellenlänge mit der Zeit gegeben deren Proportionalitätsfaktor aus der Zeitdifferenz der Peaks gewonnen werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde das FPI des Modells DL100 der Firma Toptica Photonics mit integrierter Photodiode verwendet. Aus der angegebenen Resonatorlänge von 75 mm lässt sich der  $\Delta FSR$  zu 1 GHz bestimmen.

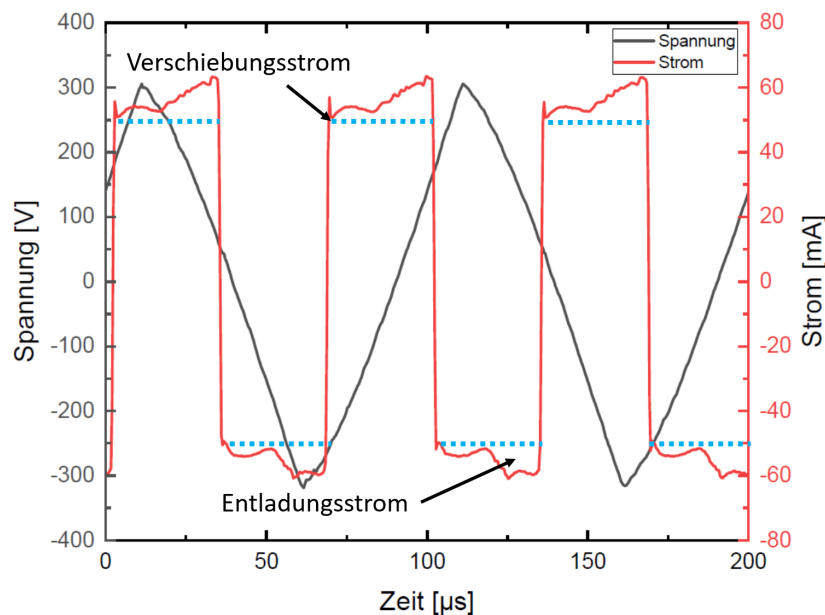
#### 3.5.3 Wavelengthmeter

Zur Bestimmung der Wellenlänge kann neben dem Referenzsystem ein Wavelengthmeter (Modell WS-6D) verwendet werden. Dieses ist ein abgeschlossenes erwerbbares Messgerät der Firma HighFinesse®. Der Hersteller gibt an, dass das Messprinzip des Wavelengthmeters auf einem Solid-State Fizeau Interferometer basiert. Das kalibrierte Wavelengthmeter analysiert mit der dazugehörigen Software das Interferenzbild des Interferometers, welches mit einem Diodenarray aufgenommen wurde. Bei ausreichender Belichtungsstärke kann eine Messfrequenz von 1000 Hz erreicht werden. Falls die Belichtungsstärke jedoch nicht ausreicht, kann die Belichtungszeit erhöht werden, was jedoch die Messfrequenz verringert. Aus der Analyse resultiert ein Wert für die eingestrahlte Wellenlänge, deren Genauigkeit der Hersteller im Messbereich von 420-1100 nm mit 600 MHz angibt [66].

## 4 Messergebnisse und Diskussion

### 4.1 Vorbereitende Messungen

#### 4.1.1 Spannung-Strom-Charakteristik

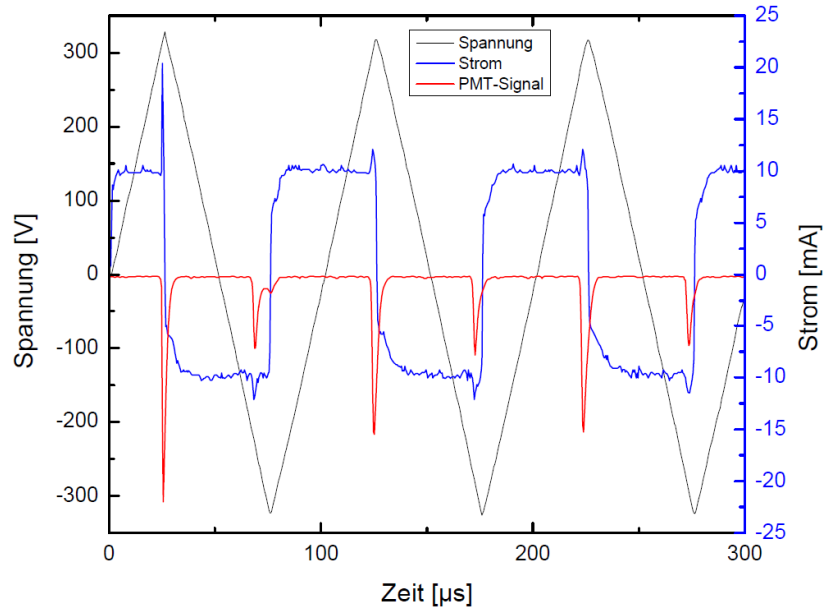


**Abbildung 4.1:** Strom- und Spannungssignal des Arrays mit dem Gitterdesign GD1 bei einer bipolaren Dreiecksspannung mit  $600 V_{pp}$ , einer Frequenz von 10 kHz und einem Gasfluss von 1 slpm.

Aufgrund der Neukonzeption des Gitter- und Reaktordesigns wird eine Spannung-Strom-Charakteristik mit dem Gitterdesign GD1 im eingeschwungenem Zustand aufgenommen, um zu überprüfen ob sich ein ähnliches Verhalten zeigt, wie es bei vorhergegangenen Gitterkonfigurationen beobachtet wurde. Den gemessenen Verlauf zeigt die Abbildung 4.1. Die schwarze Kurve stellt den Verlauf der angelegten bipolaren Dreiecksspannung dar und die rote den Strom. Aufgrund des kapazitiven Aufbaus der Gitter kann der Strom  $I$  als Änderung der Ladung eines Kondensators

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} \quad (4.1)$$

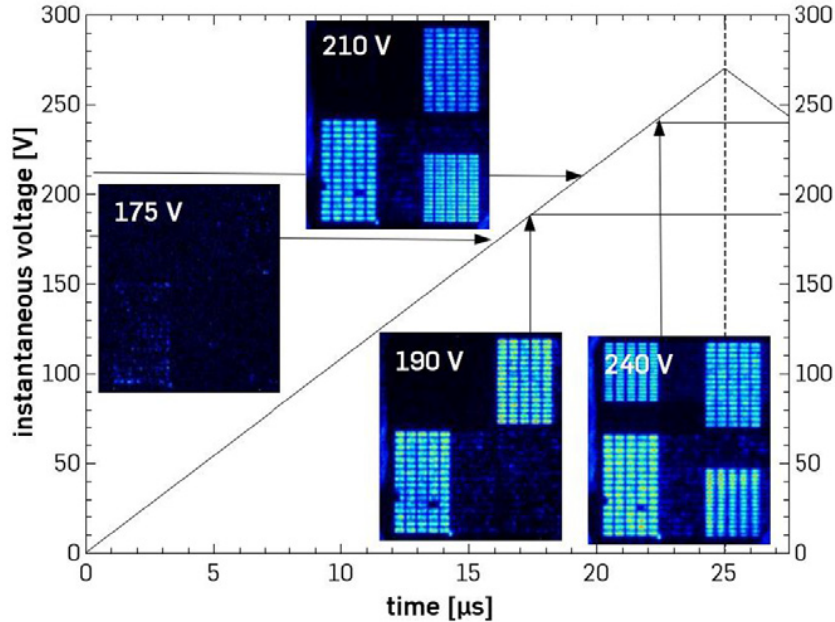
aufgefasst werden. Zunächst zeigt die U-I-Charakteristik genau ein solches, für eine Dreiecksspannung rechteckiges, Verhalten, welches Verschiebungsstrom genannt wird. Dieser ist in der Abbildung durch gestrichelte Linien angedeutet. Übersteigt jedoch die Spannung in der positiven Halbperiode einen bestimmten Wert, dann zündet die Entladung und die zu den Elektroden fließenden freien Ladungsträger erzeugen einen zusätzlichen Strom zum Verschiebungsstrom. Dieses Verhalten deckt sich mit denen aus vorangegangenen Arbeiten zu Mikroplasma-Arrays [7] [8] und tritt sowohl bei Silizium-basierten Arrays, als auch bei Metallgitter-Arrays auf. Demnach verhält sich das neue Gitterdesign wie 4 Arrays der alten Konfiguration, welche nur aus einem einzelnen Subarray mit einem konstanten Kavitätendurchmesser und Kavitätenabstand besteht [59].



**Abbildung 4.2:** Strom- und Spannungssignal eines 50x50 Arrays mit pyramidalen Kavitäten einer Kantenlänge von 50 µm bei einer Spannung von 650 V<sub>pp</sub>, einer Frequenz von 10 kHz und bei einem Druck von 350 mbar [59].

Auffällig ist im Gegensatz zu andern Metallgitterkonfigurationen die große zeitliche Ausdehnung und der große Beitrag des Entladungsstroms. Die zeitliche Ausdehnung des Stroms lässt sich mit den unterschiedlichen Kavitätengrößen in dem untersuchten Aufbau erklären. Diese haben deshalb einen anderen Spannungs-Schwellenwert für

die Zündung und zünden nacheinander. Dieses Verhalten wurde bereits von [67] beobachtet und ist in Abbildung 4.3 dargestellt.



**Abbildung 4.3:** Spannungsabhängiges Zündverhalten einzelner Subarrays mit Kavitätenweiten von 25, 50, 100 und 150  $\mu\text{m}$  in der positiven Halbperiode bei einer Spannung  $550\text{ V}_{pp}$ , einer Frequenz von 10 kHz und bei einem Druck von 700 mbar [67].

Zwischen den einzelnen Subarrays ist ein zu großer Abstand, als dass Entladungswellen, wie sie in vorangegangenen Arbeiten beobachtet werden konnten, die Entladung übertragen können [68]. Eine weitere Erklärung für die große zeitliche Ausdehnung kann in dem beobachteten mehrfachen Zünden der selben Kavität in einer Halbperiode liegen [59]. Der große Beitrag lässt sich auf die große Anzahl an Kavitäten der verwendeten Gitter gegenüber den üblichen Arraydesigns zurückführen, da in jeder Kavität ein Strom umgesetzt wird.

## Fazit

Der Vergleich der UI-Charakteristik mit älteren Messungen zeigt, dass das neue Gitterdesign mit vier Subarrays ein ähnliches Verhalten zeigt, wie die Summe von vier Arrays der alten Gitterkonfiguration mit unterschiedlichen Kavitätendurchmessern und somit eine Vergleichbarkeit mit diesen hergestellt werden kann. Da die Messung des Stroms eine integrale Messung für das gesamte Gitter ist, können die Beiträge

der einzelnen Subarrays nicht voneinander getrennt werden. Dies führt zu einem zeitlich ausgedehnteren Entladungsstrom im Vergleich zu einem Array mit nur einem Subarray. Ebenfalls ist der Betrag des Endladungsstroms größer, da vier Subarrays mehr Kavitäten haben und in jeder Kavität ein Strom umgesetzt wird.

### 4.1.2 Spektrum

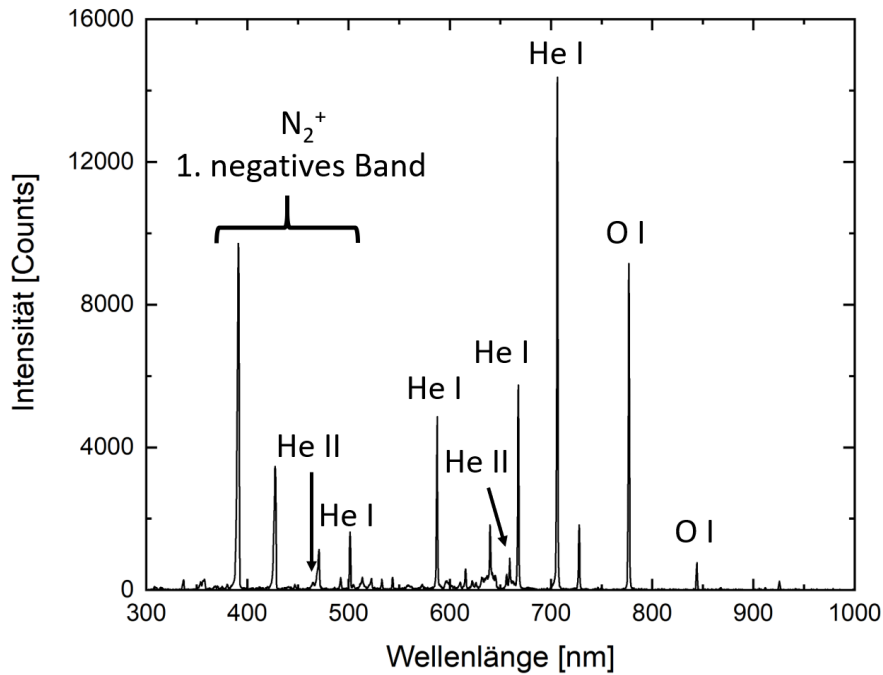
Zur Überprüfung der Dichtigkeit des neu entwickelten Reaktors wird ein Übersichtsspektrum der Emission des Arrays aufgenommen. Mit dem Spektrum kann ebenfalls beurteilt werden, ob die Prozesse im Plasma vergleichbar sind mit vorangegangenen Arbeiten an Mikroplasma-Arrays [7][8][59], denn es liefert einen Überblick über die in der Entladung enthaltenen Spezies.

Das Übersichtsspektrum im Wellenlängenbereich 200–1100 nm wurde aufgenommen mit einem Spektrometer des Modells HR4C3931 der Firma OceanOptics. Dabei wurde das Gitterdesign GD1 im Reaktor bei Atmosphärendruck mit einer Massenflussrate von 0,7 slpm Helium und einer bipolaren Dreiecksspannung mit einer Amplitude von 400 V und einer Frequenz von 10 kHz betrieben. Das Emissionsignal aus der Mitte des zweiten Subarrays wurde mit einem Kollimator und einem 600 µm dicken Lichtleiter (Modell: OceanOptics, UV-BX) durch die Glashaube auf den Eingang des Spektrometers abgebildet. Das Emissionssignal, welches vom Spektrometer ausgewertet werden kann, hat somit seinen Ursprung in wenigen Kavitäten und ist somit gering. Um dennoch ein ausreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis für ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten wird eine Integrationszeit von 10 ms gewählt.

Mit dieser Integrationszeit ist eine zeitliche Auflösung des Entladungsverhaltens nicht möglich, da die Periodendauer der Anregungsspannung 0,1 ms beträgt und somit über 100 Entladungsperioden gemittelt wird.

Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Spektrallinien zu den wichtigen Spezies sind ebenfalls markiert. Im Spektrum lassen sich die Emissionsbanden des ersten negativen Stickstoffbandes identifizieren. Der Stickstoff ist in geringen Volumenanteilen schon im Arbeitsgas als Verunreinigung enthalten und wird effizient angeregt. Darüber hinaus sind Sauerstofflinien zu erkennen, welche auf die Verunreinigung des Systems durch Rückdiffusion der Umgebungsluft schließen lassen. Die Verunreinigungen im Reaktor lassen sich aufgrund des Spektrums dennoch als gering einstufen, wenn die Intensitäten der Stickstoff- und der Sauerstofflinien mit denen der Heliumlinien verglichen werden. Dies lässt sich ebenfalls aus dem Fehlen von OH-Linien schließen, welche zum Beispiel bei 30–310 nm zu beobachten wären [55]. Weiterhin fällt die Anwesenheit von einer geringen Menge ionisiertem

Helium, welche eine Ionisierungsenergie von 24,587 eV hat [47]. Aufgrund dessen kann von Elektronenenergien im Mittel von einigen eV ausgegangen werden. Diese Annahme wird durch die Anwesenheit des ersten positiven Stickstoffbandes mit Anregungsenergien von 22 eV gestützt [7].



**Abbildung 4.4:** Ein Übersichtsspektrum einer Helium-Entladung im Mikroplasma-Array bei einem Massenfluss von 0,7 slpm, einer Amplitude von 400 V und einer Frequenz von 10 kHz.

## Fazit

Das Spektrum weist auf eine Verunreinigung hin, welche jedoch als gering einzuschätzen ist. Zur Verringerung der Rückdiffusion der Umgebungsluft durch den Gasauslass des Reaktors wurde für die Absorptionsmessungen eine ca. 1 m lange Gasleitung installiert. Ebenfalls ist der Gasmengenstrom etwas geringer gegenüber dem in den Absorptionsmessungen, bei denen er 1 slpm beträgt. Dies führt zu einer geringeren

Verunreinigung bei Vorliegen eines etwaigen Lecks und einer geringeren Rückdiffusion [50]. Die Elektronenenergien können durch Betrachtung der Anregungsenergien auftretender Atome und Moleküle im Mittel auf einige eV abgeschätzt werden.

### 4.1.3 Strahlprofil des Lasers

Eine Annahme, die bei der Berechnung der Metastabilendichte aus der Transmission gemacht wird, ist die Homogenität des Laserstrahls. Um diese zu überprüfen, wird das Strahlprofil des Lasers vermessen. Ebenfalls liefert das Strahlprofil wichtige Informationen wie den Strahlradius, die für die Justierung des Laserstrahls für die Auswertung der Absorptionsmessungen benötigt werden. Ebenfalls erleichtert die Kenntnis des Strahlprofils die Justierung des Lasers über die Gitteroberfläche.

#### Messaufbau

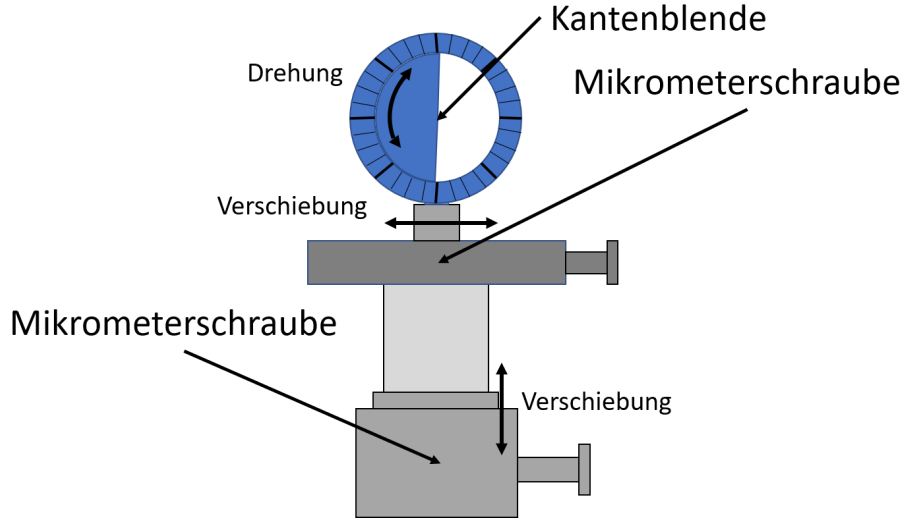
Zur Bestimmung der Lasergeometrie am Ort des Mikroplasma-Arrays wird im Aufbau aus Abbildung 3.5 der Plasmareaktor durch eine verstellbare Kantenblende ersetzt. Ihr Aufbau ist in Abbildung 4.5 skizziert. Die Kantenblende lässt sich in horizontaler Richtung mit einer Mikrometerschraube in 1 µm-Schritten verstellen. Die Kantenblende kreuzt den Laserstrahl an dem Ort, an dem sich die Mitte des Plasmareaktors befunden hat. Durch Drehen der Kantenblende um 90° und Verwendung der zweiten Mikrometerschraube kann die vertikale Komponente der Lasergeometrie vermessen werden.

#### Auswertung

In Abbildung 4.6 und 4.7 sind die Messwerte der von der Laserdiode ausgehenden Spannung  $U$  gegen die vertikale bzw. horizontale Verschiebung der Kantenblende  $x$  bzw.  $y$  angegeben und angefitet. Die nachfolgenden Rechnungen wurden alle für die horizontale Richtung durchgeführt, sind aber durch einen Wechsel der Variablen  $x$  und  $y$  ebenfalls auf die vertikale Richtung übertragbar.

Der Laserstrahl kann näherungsweise als Gauß'sches Strahlenbündel angenommen werden [Zitat]. Dessen Intensitätsverteilung  $I(r, z)$  lässt sich in Zylinderkoordinaten durch

$$I(r, z) = I_{max} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_{(z)}^2}\right) \quad (4.2)$$



**Abbildung 4.5:** Schematische Zeichnung der Kantenblende, welche drehbar gelagert und in der Horizontalen- und der Vertikalen-Achse mikrometergenau mit zwei Mikrometerschrauben verstellt werden kann.

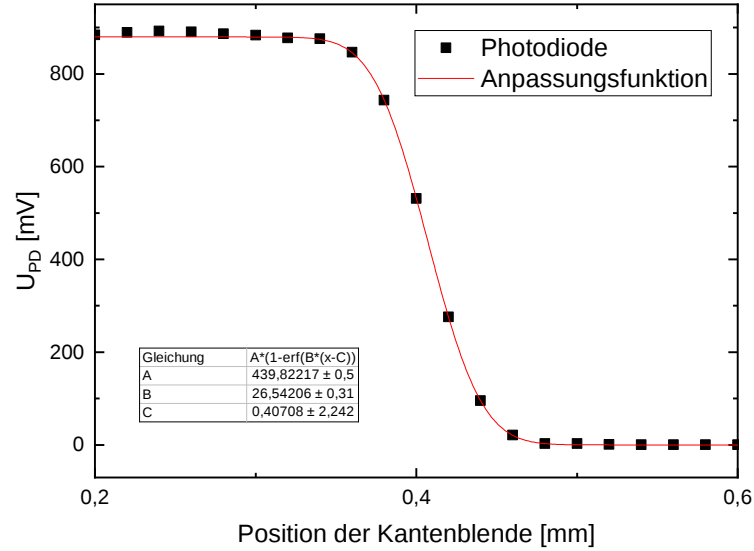
ausdrücken [62]. Dabei ist  $w(z)$  der ortsabhängige Strahlradius und  $I_{max}$  die maximale Intensität in der Mitte des Strahls. Die Leistung des Lasers kann über das Flächenintegral senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls berechnet werden. Wird nun eine Kantenblende senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls in den Laserstrahl geschoben, verringert sie die Fläche des Flächenintegrals und die transmittierte Leistung  $P$  kann über

$$P_{trans} = I_{max} \int_{x_0}^{\infty} \exp\left(\frac{2x^2}{w(z)^2}\right) dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{2y^2}{w(z)^2}\right) dy \quad (4.3)$$

bestimmt werden. Dabei werden die Kartesischen Koordinaten verwendet und die Position der Kantenblende ist  $x_0$ . Das Auflösen der Integrale ergibt

$$P_{trans} = P_0 \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}}{w} x_0\right) \right]. \quad (4.4)$$

Aufgrund der Proportionalität der ausgegebenen Spannung der Diode zu der einfallenden Lichtleistung zeigt der Vergleich des erhaltenen Ausdrucks mit der Fitfunktion aus den Abbildungen 4.6 und 4.7, dass der Fitparameter  $B$  mit  $\frac{\sqrt{2}}{w}$  gleichzusetzen

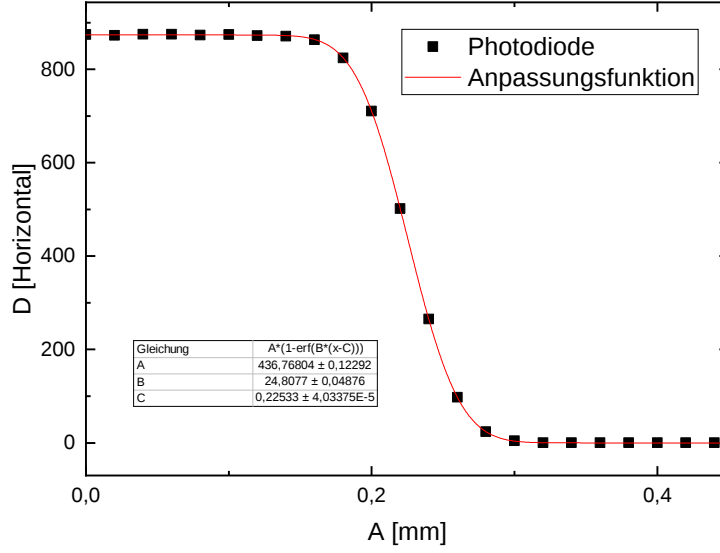


**Abbildung 4.6:** Messwerte der Spannung der Photodiode  $U$  in Abhängigkeit der vertikalen Position der Kantenblende  $x$  und einer an die Messwerte angepassten Funktion.

ist. Daraus ergibt sich mit den bestimmten  $B$  für die vertikale Messung ein vertikaler Strahlradius  $w_v$  von  $(53,2 \pm 0,6) \mu\text{m}$  und ein horizontaler Strahlradius  $w_h$  von  $(57,0 \pm 0,1) \mu\text{m}$ . Die Fehler wurden durch die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der Anpassungsfunktion berechnet. Der Laserstrahl hat somit trotz der vorgeschalteten Lochblende einen leicht elliptischen Strahlenquerschnitt. Dies ist der unterschiedlich starken Divergenz in die horizontale und vertikale Richtung geschuldet. Eine weitere Verkleinerung der Lochblende würde zu Beugungseffekten führen und die Leistung des Laserstrahls weiter herabsenken.

## Fazit

Da die Abhängigkeit der transmittierten Laserleistung von der Kantenblendenposition der theoretischen Kurve eines Gauß'schen Strahlenbündels folgt, kann die Annahme eines Gauß'schen Strahlenbündels bestätigt werden. Demnach hat der Laserstrahl über dem Mikroplasmaarray nicht die Form eines homogenen Zylinders. Die Abhängigkeit des Strahlradien  $w_{v,h}(z)$  vom Abstand zum Fokuspunkt kann über



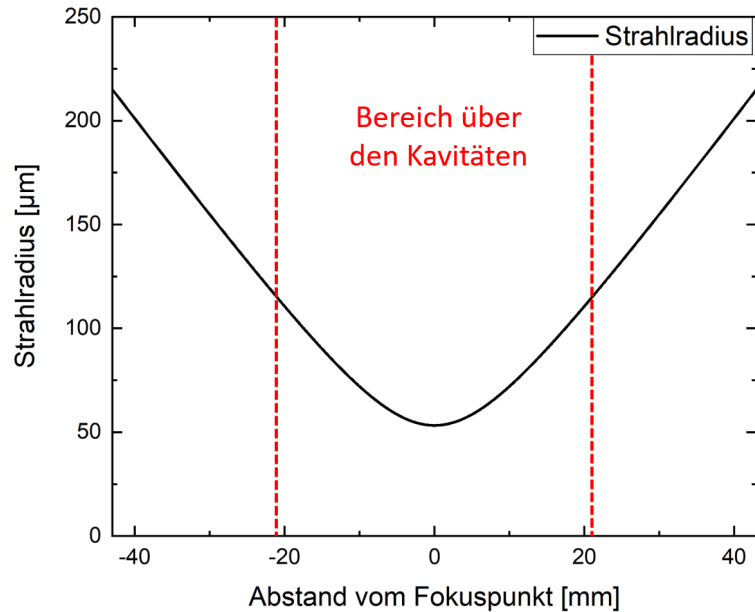
**Abbildung 4.7:** Messwerte der Spannung der Photodiode  $U$  in Abhängigkeit der horizontalen Position der Kantenblende  $x$  und einer an die Messwerte angepassten Funktion.

$$w_{v,h}(z) = w_{v,h;0} \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (4.5)$$

aus dem Strahlradius im Fokuspunkt  $w_{v,h;0}$  und der Rayleighlänge  $z_R$  berechnet werden [62]. Diese ist über die Wellenlänge  $\lambda$  definiert als

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}. \quad (4.6)$$

Werden für  $w_{v;0}$  der gemessene Radius eingesetzt und die mittlere Wellenlänge des 811,5 nm-Laserkopfes, dann ergibt sich die in Abbildung 4.8 dargestellte Abhängigkeit des vertikalen Strahlradiuses vom Fokusabstand. Für den horizontalen Strahlradius verhält sich der Strahlradius äquivalent. Für den Bereich über den Kavitäten lässt sich der Strahl in erster Näherung als Zylinderförmig annehmen. In größerer Entfernung stimmt diese Näherung nicht mehr.

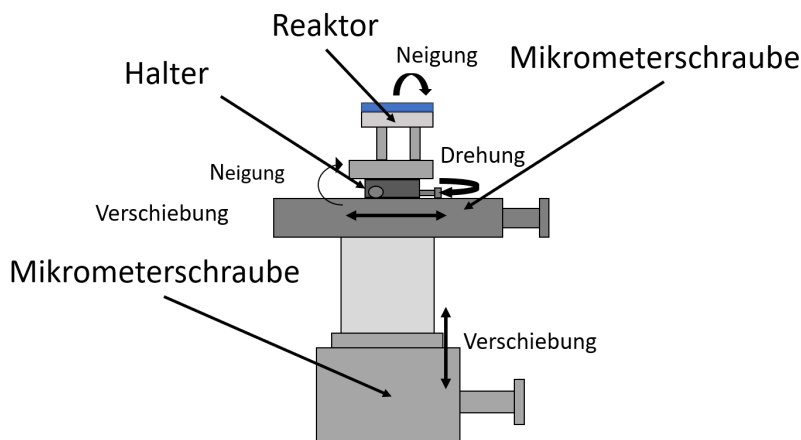


**Abbildung 4.8:** Abhängigkeit des Strahlradius vom Abstand zum Fokuspunkt. Der eingeramte Bereich ist der Strahlbereich über den Kavitäten.

## 4.2 Messung der Metastabilendichte im Mikroplasma-Array

Um die Metastabilendichte über dem Array zu vermessen, wird der Aufbau aus Abschnitt 3.5 verwendet. Zur Justierung des Laserstrahls über das Mikroplasma-Array wird der Reaktor mit Hilfe der Halterung aus Abbildung 4.9 positioniert. Diese besteht aus je einer Mikrometerschraube für die Höhenverstellung und die horizontale Verschiebung senkrecht zur Strahlrichtung des Lasers und einem Halter mit dem sich der Reaktor um drei orthogonale Achsen drehen lässt.

Das Array mit dem Gitterdesign GD2 wird bei Atmosphärendruck mit einer Massenflussrate von 1 slpm Argon und mit einer bipolaren Dreiecksspannung mit einer Frequenz von 10 kHz und einer Amplitude von 400 V betrieben. Die vier Messungen, wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, werden durchgeführt. Dabei wird der Laser nicht ausgeschaltet sondern zugedeckt, damit die Temperatur des Laserkopfes stabil bleibt und sich die Wellenlänge nicht ändert. Auch werden alle Messungen, bei denen das Plasma eingeschaltet sein muss, hintereinander ausgeführt um das Plasma möglichst wenig zu verändern. Die Abbildung 4.10 stellt den Verlauf des nach Abschnitt



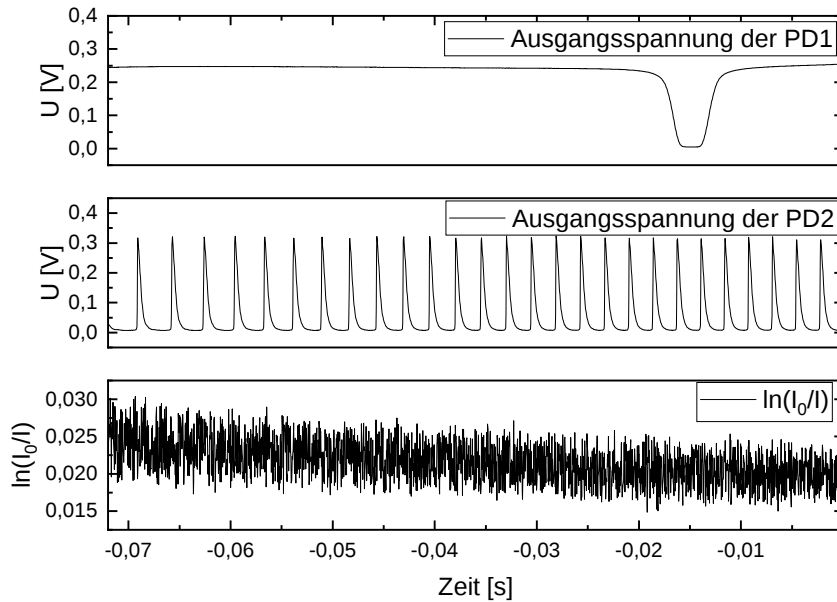
**Abbildung 4.9:** Schematische Zeichnung der Halterung des Reaktors. Zur Justierung des Laserstrahls ist der Reaktor in zwei Richtungen verschiebbar und um drei orthogonale Achsen drehbar.

2.5.2 berechneten logarithmischen Intensitätsverhältnisses  $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$  zur Messzeit dar. Ebenfalls sind die Messsignale der PD1 hinter der Hohlkathodenlampe und der PD2 hinter dem Fabry-Perot Interferometer abgebildet.

In dem Verlauf von  $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$  ist kein Linienprofil zu erkennen und auch eine Computer gestützte Analyse führt zu keinem Ergebnis. Somit lässt sich keine Metastabilendichte berechnen.

## Fazit

Ein Absorptionsprofil kann nicht detektiert werden, obwohl der Laser bei der richtigen Wellenlänge betrieben wird. Dies kann aus dem Transmissionsminimum der Strahlung durch die Hohlkathodenlampe aus Abbildung 4.10 verifiziert werden. Eine Verschiebung der Spektrallinie aus dem begrenzten Messbereich, wie sie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben wird, kann ebenfalls durch Betrachtung des Transmissionssignals des Fabry-Perot-Interferometers ausgeschlossen werden. Die verschobene und verbreiterte Spektrallinie müsste komplett außerhalb des Messbereiches liegen, welcher sich sowohl um mindestens 6 GHz in Richtung höherer Frequenzen, als auch niedrigerer Frequenzen um den aufgrund des niedrigen Druckes als unverschoben geltenden Absorptionspeak der Hohlkathodenlampe erstreckt. Ebenfalls auszuschließen ist eine fehlerhafte Justierung, denn diese kann überprüft werden, indem der Reaktor weiter in den Laserstrahl hineingefahren und gleichzeitig die Laserleistung, die an der PD3 gemessen werden kann, beobachtet wird. Gleiches gilt für die Neigung des Reaktors.



**Abbildung 4.10:** Das gemessene  $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ , die Ausgangsspannung der PD1 und PD2 aufgetragen gegen die Messzeit für eine Absorptionsmessung eines Arrays mit dem Gitterdesign GD2 wird bei Atmosphärendruck mit einer Massenflussrate von 1 slpm Argon und einer bipolaren Dreiecksspannung mit einer Frequenz von 10 kHz und einer Amplitude von 400 V.

Trotz einer Erhöhung der angelegten Frequenz und die Änderung der Wellenform auf eine Rechteckspannung, was eine höheren Leistung im Plasma zur Folge hat und zu einer höheren produzierten Metastabilendichte führen sollte, kann keine Absorption festgestellt werden. Somit kann das Ausbleiben einer beobachtbaren Absorption auf eine zu geringe Empfindlichkeit des Messaufbaus für den entwickelten Reaktor zurückgeführt werden.

### 4.3 Abschätzung der Empfindlichkeit des TDLAS-Aufbaus

Um die Ursache der zu geringen Empfindlichkeit zu finden, wird im folgenden Kapitel der Gasfluss im neu entwickelten Reaktor simuliert. Eine weitere für die Produktion der Metastabilen interessante Simulation ist die des elektrischen Potentials der Metallgitter-Arrays. Aus diesen Simulationen kann ein geometrischer und ein zeitlich bedingter Umrechnungsfaktor für eine Referenzmessung in einer leichter zugänglichen

Plasma-Quelle berechnet werden. Dies liefert schlussendlich eine Abschätzung der Empfindlichkeit des verwendeten Messaufbaus für Mikroplasma-Arrays.

### 4.3.1 Grundlagen der numerischen Strömungssimulation

Die Gasströmung hat neben den elektrischen Feldern einen großen Einfluss auf die Verteilung und den Transport der Teilchen in einem Reaktor. Da eine Absorptionsmessung, wie sie in Abschnitt 2.5 beschrieben wird, über Gradienten in der Dichteverteilung in Richtung der Laserstrahlung gemittelt wird, kann dieser Transport erheblichen Einfluss auf das Messergebnis haben.

Als anschauliches Beispiel dient die Abbildung 4.11. Die gemittelte Metastabilendichte ist in den drei Messvolumina der Länge  $L$  (M1-M3) gleich groß. Für den longitudinalen Gradienten in der Metastabilendichte ergibt sich nach

$$\frac{I}{I_{0\ M1}} = \exp(n_0 \sigma L) = \exp(2n_0 \sigma \cdot \frac{L}{2} + 0 \cdot \sigma \frac{L}{2}) = \frac{I}{I_{0\ M2}} \quad (4.7)$$

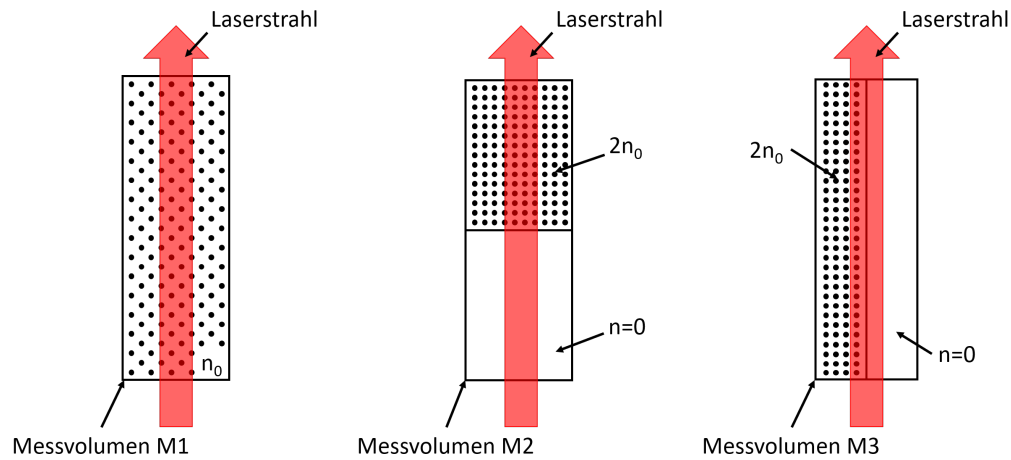
die gleiche Transmission, obwohl eine Metastabilendichte nur in der oberen Hälfte des Messvolumens vorliegt. Durch die Kenntnis der wahren Absorptionslänge von  $L/2$  ergibt sich anstatt des ursprünglichen Ergebnisses der Messung  $n_0$  der tatsächlich vorliegenden Metastabilendichtewert von  $2n_0$ .

Für einen transversalen Dichtegradienten wie in Abbildung 4.11c ergibt sich mit

$$\frac{I}{I_{0\ M3}} = \frac{I_1 + I_2}{I_0} = \frac{\frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \exp(2n_0 \sigma L)}{I_0} = \frac{1 + \exp(2n_0 \cdot \sigma L)}{2} \neq \frac{I}{I_{0\ M1}} \quad (4.8)$$

sogar in der makroskopischen Messung eine Abweichung der Transmission. Dabei wird der Strahl in zwei Hälften mit den Anfangsintensitäten  $I_{1;2} = \frac{I_0}{2}$  aufgeteilt.

Für die Genauigkeit der Berechnung der Metastabilendichte über die Absorptionsspektroskopie ist deshalb die Kenntnis der Metastabilenverteilung entscheidend. Aus dieser kann eine Abschätzung der Absorptionslänge getroffen werden, was zu einem weniger gemittelten Ergebnis führt.



(a) Ein Absorptionsmessung (b) Ein Absorptionsmessung (c) Ein Absorptionsmessung in einem homogenen Messvolumen über einem longitudinalen Dichtegradienten. über einem transversalen Dichtegradienten.

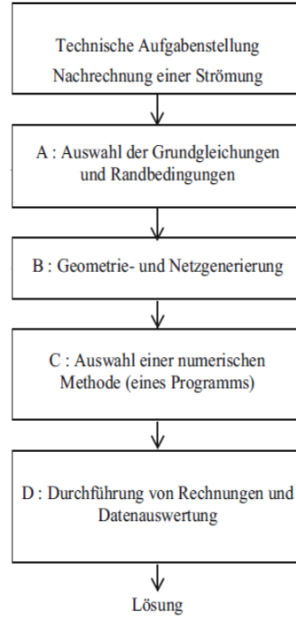
**Abbildung 4.11:** Ein Beispiel für eine Absorptionsmessung an einer inhomogenen Dichteverteilung.

### Ablauf einer Numerischen Strömungssimulation

Der Workflow einer solchen numerischen Berechnung mit der Finite-Element-Methode ist schematisch in Abbildung 4.12 zu sehen.

**Auswahl der Grundgleichungen** Die Auswahl der relevanten physikalischen Effekte steht an erster Stelle. An diesem Punkt kann die Rechenzeit erheblich verkürzt werden, indem Effekte vernachlässigt werden, die nur einen geringen Einfluss auf die Strömung haben. Es kann eine Hierarchie für die Strömungsmechanischen Grundgleichungen aufgestellt werden. Diese ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

Die Navier-Stokes Gleichungen können verwendet werden, wenn das Fluid als Kontinuum angesehen werden kann. Das bedeutet, dass von dem mikroskopischen Aufbau der Materie abgesehen wird und die Größen Dichte und Temperatur an jedem Punkt eines Körpers vorliegen. Eine Maßzahl, um die Anwendbarkeit der Kontinuumsmechanik abzuschätzen, ist die Knudsen-Zahl  $Kn$ . Diese beschreibt das Verhältnis der freien Weglänge zur charakteristischen Größe eines Systems. Für ein ideales Gas, welches Maxwell-Boltzmann-verteilt ist, kann die Knudsen-Zahl aus der charakteristischen Länge  $l$ , der Temperatur  $T$ , dem Druck  $p$  und dem Teilchendurchmesser  $d$  über



**Abbildung 4.12:** Der Workflow zur Erstellung einer numerischen Lösung für ein Fluidströmung [69].

$$Kn = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p l} \quad (4.9)$$

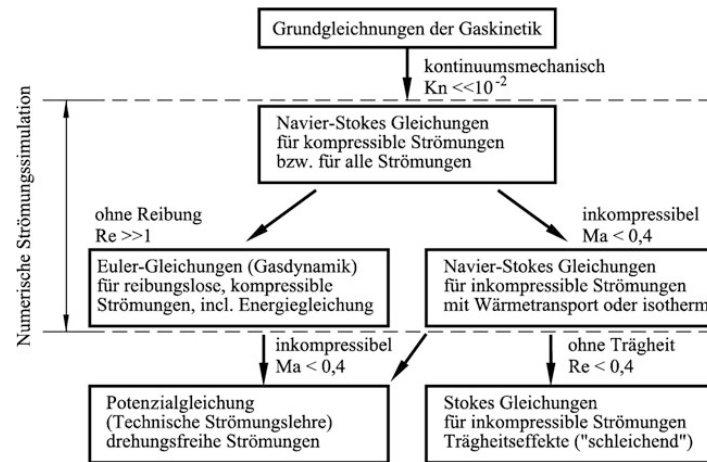
bestimmt werden. Die Navier Stokes Gleichungen für kompressible Fluide setzt sich aus dem Ausdruck

$$\rho \dot{\vec{v}} = \rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \Delta \vec{v} + (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \vec{v}) + \vec{f} \quad (4.10)$$

mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}$ , dem Druck  $p$ , der Dichte  $\rho$ , der Viskosität  $\mu$  und dem Kompressionskoeffizienten  $\lambda$  und der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho v) = 0 \quad (4.11)$$

zusammen [70]. Im Allgemeinen gibt der erste Ausdruck die Impulserhaltung in Fluidströmungen an. Die linke Seite der Gleichung stellt die substanzielle Beschleunigung der Fluidelemente mit ihrem konvektiven Anteil da. Die rechte Seite setzt sich



**Abbildung 4.13:** Hierarchie strömungsmechanischer Grundgleichungen [69].

aus den Anteilen der Druckkraft, der spezifischen inneren Kraft und weiteren Kräften  $\vec{f}$  wie z.B. der Gravitation, die gegebenenfalls zu berücksichtigen sind, zusammen.

Die Kontinuitätsgleichung beruht auf der Massenerhaltung in einer abgeschlossenen Strömung. Dabei ist  $\rho$  die Dichte, und  $v$  die Geschwindigkeit im System, welche beider orts- und zeitabhängig sind. Für inkompressible Strömungen gilt

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (4.12)$$

Dies führt zu dem Kontinuitätsgesetz für inkompressible Fluide in Rohrströmungen

$$A \cdot \bar{v} = \text{const.} \quad (4.13)$$

mit der Querschnittsfläche  $A$  des Rohres und der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}$ , wie es von Venturi beschrieben worden ist [71].

Eine Vereinfachung der Navier-Stokes kann erzielt werden, wenn anstatt einer kompressiblen eine inkompressible Strömung vorliegt. In diesem Fall müsste die Dichte des Fluids nicht als Zustandsgröße, sondern als Stoffeigenschaft in die Berechnung eingehen. Ein Kriterium, ob ein im Allgemeinen kompressibles Gas für die Simulation als inkompressible angenommen werden kann, ist die Mach-Zahl. Mit dieser lässt sich abschätzen, ob der Staudruck  $\frac{1}{2}\rho v^2$  ausreicht, eine wesentliche Dichteänderung hervorzurufen [72]. Die Bernoulli-Gleichung

$$p + \frac{1}{2}\rho v^2 = \text{const.} \quad (4.14)$$

gibt den Zusammenhang zwischen Druck  $p$  und der Geschwindigkeit der Strömung  $v$  an [70]. Umgeformt ergibt sich

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{dv^2}{\frac{dp}{d\rho} + \frac{v^2}{2}}. \quad (4.15)$$

Ein anderer Ausdruck für  $\frac{dp}{d\rho}$  ist das Quadrat der Schallgeschwindigkeit  $c_s$ . Wird dieser Ausdruck eingesetzt, findet sich folgende Formel:

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{dMa^2}{1 + \frac{1}{2}Ma^2}. \quad (4.16)$$

Dabei wurde die Definition der Mach-Zahl

$$Ma = \frac{v}{c_s} \quad (4.17)$$

an den passenden Stellen eingesetzt. Die Dichteänderung ist umso geringer, desto kleiner die Mach-Zahl ist. Ein empirischer Grenzwert, unter dem die Dichteänderung vernachlässigt und ein Gas in einer Strömung somit als quasi-inkompressible eingeschätzt werden kann, ist bei einer Mach-Zahl unter 0,2 [70]. Somit kann ab diesem Grenzwert die Navier Stokes Gleichung für inkompressible Fluide verwendet werden, obwohl ein kompressibles Gas betrachtet wird.

Mit einer weiteren dimensionslosen Kennzahl für Strömungen, der Reynoldszahl  $Re$ , kann entschieden werden, ob die Reibung in der Simulation vernachlässigt werden kann. Mit vernachlässigbarer Reibung fällt der Viskositätsterm aus der Navier Stokes Gleichungen heraus. Die so erhaltenen Gleichungen werden Euler-Gleichungen genannt.

Die Reynolds-Zahl ergibt sich aus dem Verhältnis von destabilisierenden (Trägheitskraft) und stabilisierenden Einflüssen (Reibungskraft) in einer Strömung. Die Reynolds-Zahl lässt sich aus der dimensionslosen Form der Navier Stokes Gleichung

$$\frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{t}} - \frac{1}{Re} \nabla^2 \tilde{v} + (\tilde{v} \cdot \nabla) \tilde{v} + \frac{1}{\rho} \nabla \tilde{p} = \tilde{f}^a \quad (4.18)$$

gewinnen. Dabei wurden alle Geschwindigkeiten in Einheiten der charakteristischen Geschwindigkeit  $V$ , alle Längen in Einheiten der charakteristischen Länge  $L$ , etc. ausgedrückt. Das Verhältnis der Vorfaktoren des Viskositäts- und des Konvektivterms ergibt die gesuchte Reynoldszahl

$$Re = \frac{LV}{\nu}, \quad (4.19)$$

die von der kinematischen Viskosität  $\nu$ , der mittleren Geschwindigkeit  $v_m = V$  und der charakteristischen Länge des Systems  $L$  abhängig ist. Für die Reynoldszahlen  $Re \gg 1$  werden Modelle ohne Reibung simuliert.

Ebenfalls werden bei der Aufstellung des mathematischen Modells die Wand- und Randbedingungen festgelegt. Im klassischen Fall ist dies die Haftbedingung an der Wand. Demnach ist die Geschwindigkeit an der Wand definitionsgemäß gleich Null. Eine weitere Wandbedingung ist die Gleitbedingung, bei der an der Wand entweder keine Reibung vorliegt oder eine Wandrauigkeit angegeben wird.

**Turbulenzmodelle** Neben den strömungsmechanischen Grundgleichungen und den Randbedingungen muss ein Turbulenzmodell in die mathematische Beschreibung implementiert werden, sofern eine turbulente Strömung vorliegt. Vor der Beschreibung der Turbulenzmodelle wird zunächst auf die Unterschiede und Charakteristiken der laminaren und der turbulenten Strömungsform eingegangen.

Die turbulente ist neben der laminaren die zweite Strömungsform. Für laminare Strömungen überwiegen die stabilisierenden Reibungskräfte die destabilisierenden Trägheitskräfte, während bei der turbulenten Strömung der umgekehrte Fall eintritt [70]. Aus diesem Grund zeichnet sich die laminare Strömung durch einen Schichtweisen Aufbau aus, der sich nur durch die Brown'sche Molekularbewegung durchmischt. Dabei können die einzelnen Schichten eine unterschiedliche Geschwindigkeit aufweisen [72]. Das parabolische Geschwindigkeitsprofil einer laminaren inkompressiblen stationären Strömung  $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0$  zwischen zwei Platten und in einem Rohr kann aus der Navier Stokes Gleichung mit der Haftrandbedingung ( $v_{\text{Wand}} = 0$ ) berechnet werden [73].

Bei einer turbulenten Strömung treten Querströmungen und Wirbel auf, verursacht durch eine Instabilität, welche zumeist an den Wandbegrenzungen der Strömung auftritt [70]. Demnach ist eine Charakteristik einer turbulenten Strömung eine starke Durchmischung. Durch die nicht deterministischen unregelmäßigen Schwankungen sind turbulente Strömungen lokal instationär. Global betrachtet können jedoch die zeitlichen Strömungsmittelwerte als stationär betrachtet werden [72]. Das Geschwindigkeitsprofil einer turbulenten Rohr oder Plattenströmung ist aufgrund der

chaotischen Schwankungen verbreitert und in der Mitte des Rohres/ zwischen den Platten bildet sich ein Plateau aus. Ein weiterer Unterschied ist, dass die Randschicht mit sehr geringen Geschwindigkeiten an der Wand kleiner ist, als bei laminaren Strömungen [72].

Eine Einteilung der Strömungsform wird über die Reynoldszahl vorgenommen. Strömungen mit einer  $Re < 2300$  werden als laminar angenommen. Oberhalb von  $Re = 2300$  wird die laminare Strömung zunächst instabil gegenüber kleinen Störungen und dann turbulent [70].

Zwar beschreiben die Navier Stokes Gleichungen beide Strömungsformen, aber die direkte numerische Simulation(DNS) ist nur für einfache Geometrien möglich, da sowohl die Auflösung der kleinsten als auch den schnellsten entstehenden Wirbel gewährleistet sein muss [69].

Eine Möglichkeit zur Reduzierung des Rechenaufwandes ist das Ausnutzen der globalen zeitlichen Strömungsmittelwerte der turbulenten Strömung. Die Vereinfachung der Navier Stokes Gleichungen durch zeitliche Mittelwerte wird Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen (RANS) genannt. Dabei wird jede zu berechnende Variable  $U(x_i, t)$  als Summe eines zeitlichen Mittelwerts  $\bar{U}(x_i)$  und einer Schwankung  $U'(x_i, t)$  betrachtet. Mit dieser Vereinfachung sinkt der Informationsgehalt der Simulation dahingehend, dass die Schwankungen in ihren Details nicht berechenbar sind. Durch die Mittelungen treten bei den RANS zusätzliche Terme auf, welche als Reynoldsspannungen bezeichnet werden. Turbulenzmodelle bestehen aus zusätzlichen Gleichungen für diese Reynoldsspannungen um die RANS zu schließen. Demnach werden die Reynoldsspannungen in diesen Gleichungen durch die andern gemittelten Größen ausgedrückt [69].

Eine Auswahl an Turbulenzmodellen ist in Tabelle 4.1 aufgelistet, die jeweilige Theorie kann in der Fachliteratur nachgelesen werden [69][74].

|                                                                                  | isotrop,<br>Wirbelviskositätsmodelle                                             | anisotrop,<br>RSM                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| algebraische Modelle,<br>Modelle ohne Transport,<br>Nullgleichungsmodelle        | Prandtls Mischungsweg<br>Baldwin-Lomax-Modell                                    | algebraische<br>Reynolds-<br>spannungsmodelle        |
| Differentialgleichungsmodelle,<br>Transportmodelle,<br>Ein-/Zweigliedungsmodelle | $K - \epsilon$ -Modell<br>$K - \omega$ -Modell<br>SST-Modell<br>Spalart-Allmaras | $\tau - \epsilon$ -Modell<br>$\tau - \omega$ -Modell |

**Tabelle 4.1:** Eine Einteilung von Turbulenzmodellen [69].

**Geometrie und Diskretisierung** Ein weiterer Arbeitsschritt für die Erstellung einer numerischen Simulation ist die Definition der Geometrie der Strömung. Eine Vereinfachung der Geometrie auf die für die Übertragung auf die realen Experimente wichtigen Bereiche der Strömung kann hier eine weitere Verbesserung der Berechenbarkeit liefern. Ebenfalls werden die Eigenschaften des Fluids und der Ränder in das Modell implementiert.

Um die kontinuierlichen Differenzialgleichungen für einen digitalen Rechner berechenbar zu machen, muss eine räumliche und bei zeitabhängigen Simulationen eine zusätzliche zeitliche Diskretisierung des Modells durchgeführt werden.

Die zeitliche Diskretisierung wird durch Einteilen der Zeitachse in Intervalle erreicht. Diese können eine feste Größe haben oder vom Löser während der Berechnung angepasst werden. Der Zeitschritt  $n + 1$  wird aus den ersten Ableitungen des vorherigen Zeitschrittes  $n$  berechnet, somit ist der über die Taylorreihe approximierte Fehler geringer, wenn die Zeitschritte und/oder die höheren Ableitungen klein sind. Der Löser passt antiproportional zu der Größe der höheren Ableitungen die Länge der Zeitschritte an [69].

Durch die räumliche Diskretisierung der Geometrie wird eine Unterteilung des Modellvolumens/der Modellfläche in ein Polyeder/Polygon-Netz durchgeführt. In den meisten Fällen sind dies Tetraeder und Dreiecke. Den Netzknoten (Knoten) werden die anteiligen Volumen/Flächen der angrenzenden Polyeder/Polygone zugeordnet. Demnach haben die Knotenpunkte nach der Diskretisierung eine Volumen/Flächen-Information und die Volumen/Flächen eine diskrete Ortsangabe [69]. An den Wänden/Rändern und besonders an Ecken der Geometrie ist die Knotenpunktdichte besonders hoch, da dort die Strömung große Änderungen erfährt.

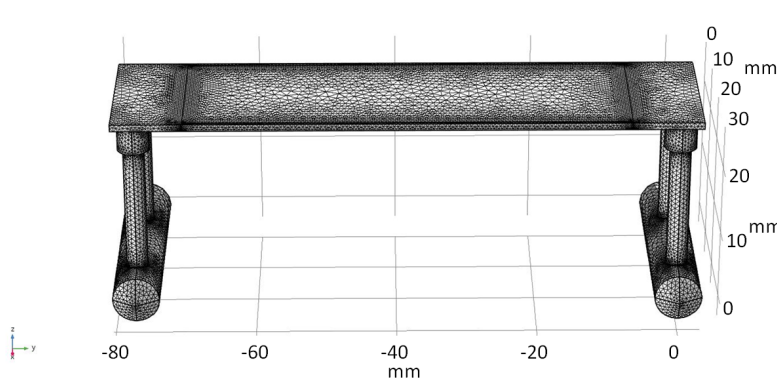
Da das mathematische Modell für die Knotenpunkte gelöst wird, erhöht sich die Genauigkeit, aber auch der Rechenaufwand mit der Feinheit des Netzes, wobei der Rechenaufwand aufgrund der Mehrdimensionalität der Gleichungen in einem Knotenpunkt in höherem Maße als die Auflösung des Modells steigt.

### 4.3.2 Gasflusssimulationen im Reaktor

#### Gasflusssimulation im gesamten Reaktor

Um das allgemeine Strömungsverhalten des Reaktors zu erfassen, wird der Gasfluss im ganzen Reaktor simuliert. Mit dieser Simulation kann die Strömungsform im Reaktor beurteilt und Bereiche identifiziert werden, in denen ein Stillstand des Gases vorliegt. Diese Informationen können zur Bewertung der Eignung des Reaktors für die Katalyse verwendet werden.

Für die Fluidmodelle des Reaktors wird die Simulationssoftware mit graphischer Benutzeroberfläche Comsol Multiphysics 3.5<sup>①</sup> verwendet. Die Grundgleichungen dieser Simulation sind in diesem Fall die Navier Stokes Gleichungen und die Diskretisierung wird mit der Finite-Elemente-Methode durchgeführt.



**Abbildung 4.14:** Das Simulationsmodell für die Fluidströmung im ganzen Reaktor mit dem Netz.

Für die Simulation wird der Hohlraum des Reaktors aus Abbildung 3.1 als Gaskanal verwendet. Aus diesem wurden, um den Rechenaufwand zu verringern, die einzelnen Kavitäten entfernt. Als Einlass bzw. Auslass wird der linke bzw. der rechte Swageladapter definiert.

Die kleinste charakteristische Länge  $L$  des gesamten Systems besitzt der Raum zwischen dem Gitter und der Glashaube mit 0,91 mm. Mit der für das System kleinen Kanalquerschnittfläche von  $19,2 \text{ mm}^2$  ergibt sich eine für das System große mittlere Geschwindigkeit  $v_m$  von 0,85 m/s aus der Gleichung 4.13. Mit der kinematischen Viskosität von dem im Gaskanal befindlichen Argon  $\nu_{Ar,293.15K} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  ergibt sich nach Gleichung 4.19 die Reynoldszahl zu  $Re \approx 611$  [75]. Die Machzahl  $Ma = \frac{v}{c_s}$  ist in dieser Fluidströmung mit  $c_{s,Ar,293.15K} = 318 \text{ m/s}$  gleich  $2,67 \cdot 10^{-3}$  [76]. Demnach kann mit der Navier Stokes Gleichung für inkompressible Fluide und ohne Turbulenzmodell gerechnet werden. Die Simulationseigenschaften sind in Tabelle 4.2 hinterlegt und das diskretisierte Modell ist in der Abbildung 4.14 dargestellt.

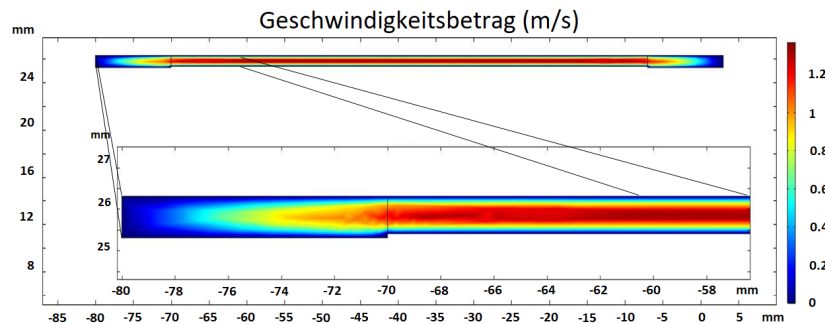
Das Modell wird für den stationären Fall gelöst und in den Abbildungen 4.15 und 4.16 wird der Geschwindigkeitsbetrag im Querschnitt durch den Mittelpunkt des Entladungsvolumens in Richtung der Strömung und senkrecht dazu farbkodiert dargestellt. Die Strömung weist das typische Schichtsystem mit parabolischen

<sup>①</sup>Comsol Multiphysics 3.5 ist eine eingetragene Marke der COMSOL AB.

| Simulationsparameter        | Einstellung                                          |
|-----------------------------|------------------------------------------------------|
| Strömungsgleichung          | Navier Stokes Gleichung<br>für inkompressible Fluide |
| Turbulenzmodell             | -                                                    |
| Wandbedingung               | Haftbedingung                                        |
| Temperatur                  | 293,15 K                                             |
| Anfangs.- u. Umgebungsdruck | 1 atm                                                |
| Einlass Massenflussrate     | 1 slpm                                               |
| Gas                         | Argon                                                |
| Auslassbedingung            | Umgebungsdruck<br>Rückströmung wird unterdrückt      |

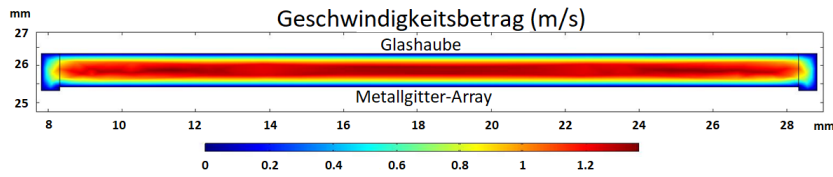
**Tabelle 4.2:** Die Parameter für die Gasflusssimulation des gesamten Reaktors.

Geschwindigkeitsprofil einer laminaren Strömung zwischen zwei parallelen Platten mit einer maximalen Geschwindigkeit in der Mitte des Gaskanals über den Array von  $\approx 1,4 \text{ m/s}$  auf. An den Rändern des Strömungskanals ist die Geschwindigkeit durch die in das mathematische Modell implementierte Haftbedingung an den Wänden gering und verschwindet definitionsgemäß direkt an der Wand. Ebenfalls ist ein Stillstand des Gases in den Ecken des Entladungskanals zu verzeichnen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.16 dargestellt und hat seinen Ursprung darin, dass sich sowohl der Gaseinlass als auch der Gasauslass nicht direkt in der Ecke befinden.



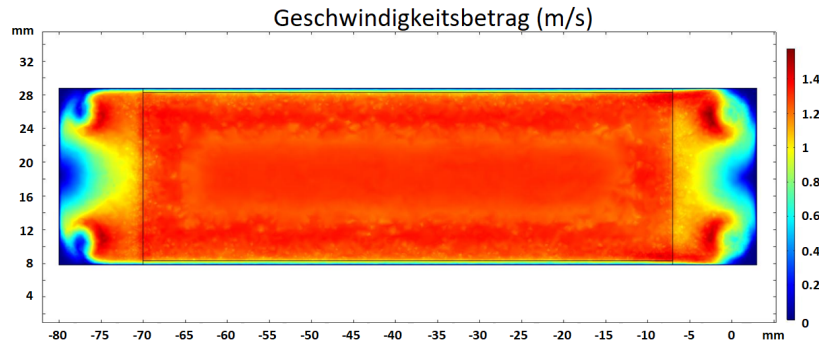
**Abbildung 4.15:** Geschwindigkeitsbetrag im Querschnitt in Richtung des Gasstroms mit einem Zoom auf den Gaseinlassbereich. Die globale Strömungsrichtung ist von links nach rechts.

An den Ein- und Auslässen weicht die Strömung ebenfalls aufgrund des  $90^\circ$ -Winkels, den das Gas passieren muss, wie in Abbildung 4.15 dargestellt, vom Schichtaufbau ab. An diesen Stellen stößt das Modell an seine Grenzen, da an diesen Stellen eine



**Abbildung 4.16:** Geschwindigkeitsbetrag im Querschnitt in Senkrecht zur des Gasstromsrichtung. Die globale Strömungsrichtung geht in die Bildebene hinein.

solch große Störung auftritt, dass hier Turbulenzen auftreten können. Wie durch die Reynoldszahl zu erwarten ist und aus der Simulation berechnet wurde, kehrt der Fluss jedoch nach kurzer Zeit aufgrund der stabilisierenden Wirkung der Reibung wieder in den laminaren Zustand zurück. Über den Kavitäten ist der Fluss, wie in den Abbildung 4.17 und 4.15 zu erkennen ist, homogen.



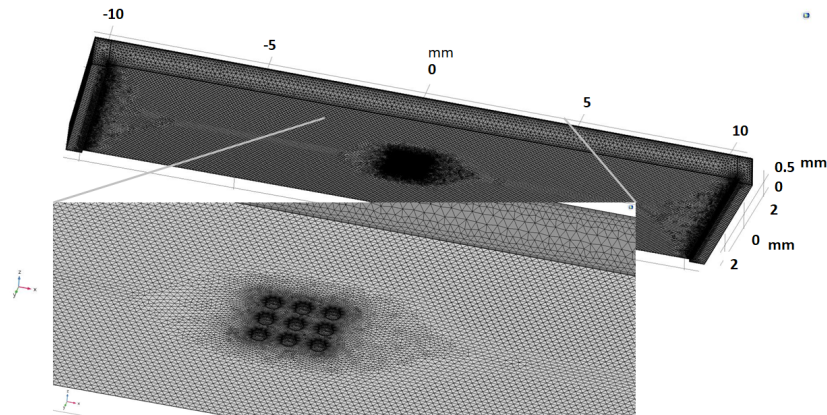
**Abbildung 4.17:** Geschwindigkeitsbetrag der parallelen Ebene durch den Mittelpunkt des Gaskanals. Die globale Strömungsrichtung ist von links nach rechts.

#### Gasflusssimulation in einem verkleinerten Modell

Um den Transport des Gases und den darin enthaltenen Teilchen in und um die Kavitäten beurteilen zu können wird eine Simulation der Strömung mit den Kavitäten durchgeführt. Der Transport in und aus den Kavitäten ist für die angedachte Katalyse eine wesentliche Größe, denn in dem Metallgitter-Array befindet sich die katalytische Oberfläche am Boden der Kavitäten. Für die Messung der Metastabilen ist diese Simulation ebenfalls von Bedeutung, da die Strömung als Verteilungsmechanismus betrachtet werden muss.

Durch die Implementierung der einzelnen Kavitäten mit ihren geringen Durchmessern von 50 – 200  $\mu\text{m}$  müsste die Diskretisierung dermaßen verkleinert werden, dass

Berechnungen auf einem leistungsfähigen Server nötig werden würden. Da die Strömung ohne die Kavitäten über dem Gitter homogen ist, wird, um dennoch die Strömung mit den Kavitäten zu berechnen, das Modell vereinfacht und verkleinert. Das vereinfachte Modell aus Abbildung 4.18 ist ein 5 mm langen Stück des Gaskanals über dem Array in dem sich 9 Kavitäten mit einem Durchmesser von  $200\text{ }\mu\text{m}$  und einer Höhe von  $50\text{ }\mu\text{m}$  befinden.

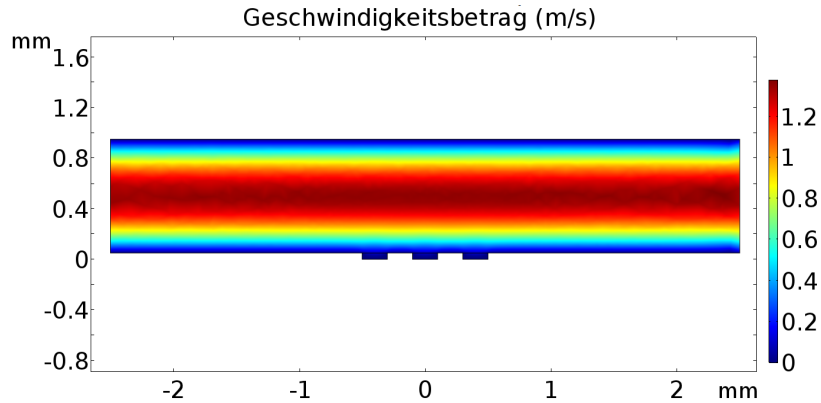


**Abbildung 4.18:** Das Simulationsmodell für die Fluidströmung im vereinfachten Modell mit den Netzpunkten. Ausschnitt mit den 9 (3x3) Kavitäten.

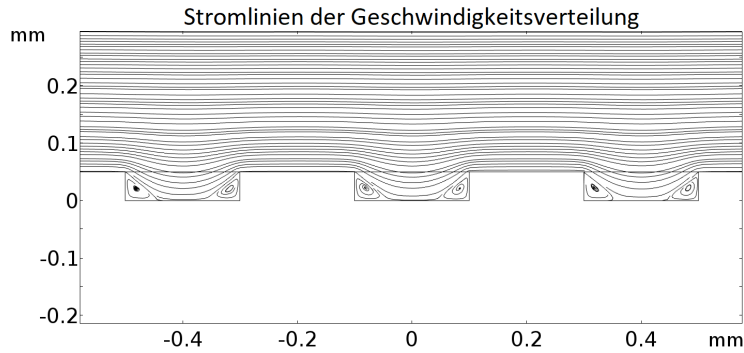
Die 9 Kavitäten sind in einem 3 x 3-Feld in einem Abstand von  $200\text{ }\mu\text{m}$  angeordnet, damit die Einflüsse der Kavitäten untereinander in jeder Raumrichtung beurteilt werden können. Aufgrund der geringen Abmaße der Kavitäten wird in diesem Fall ein  $K - \epsilon$ -Turbulenzmodell für kleine Reynoldszahlen verwendet. Dabei handelt es sich um ein Wirbelviskositätsmodell, welches die turbulente kinetische Energie  $K$  und die Dispositionsrate dieser Energie  $\epsilon$  als Parameter für die Modellierung verwendet. Alle weiteren Simulationsparameter wurden aus dem Gesamtmodell übernommen.

In der Abbildung 4.19 ist erneut der Querschnitt entlang der Flussrichtung des Gases durch den Mittelpunkt des Reaktors dargestellt. Durch die Implementierung der Kavitäten zeigt ein Vergleich mit dem selben Querschnitt ohne Kavitäten aus Abbildung 4.15 keine makroskopischen Veränderungen des Flusses.

Bei der Betrachtung der Stromlinien in der Nähe bzw. in den Kavitäten, wie sie in Abbildung 4.20 dargestellt sind, wird deutlich, dass die Kavitäten auf kleineren Skalen die laminare Strömung stören. Diese Störung ist jedoch so gering, dass der Abstand zwischen den Kavitäten ausreicht, damit die Strömung zum ungestörten laminaren Fall relaxiert. Somit liegt vor der nachfolgenden Kavität die selbe Ausgangssituation



**Abbildung 4.19:** Geschwindigkeitsbetrag im Querschnitt in Richtung des Gasstroms im vereinfachten Modell.

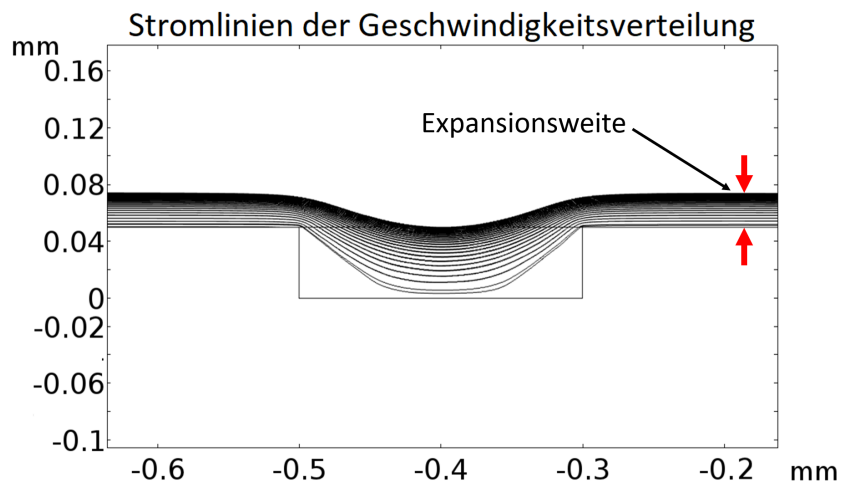


**Abbildung 4.20:** Stromlinien der Geschwindigkeitsverteilung im Querschnitt in Richtung des Gasstroms in der Nähe der Kavitäten.

vor, wie vor der ersten und es entsteht keine Beeinflussung der benachbarten Kavitäten untereinander.

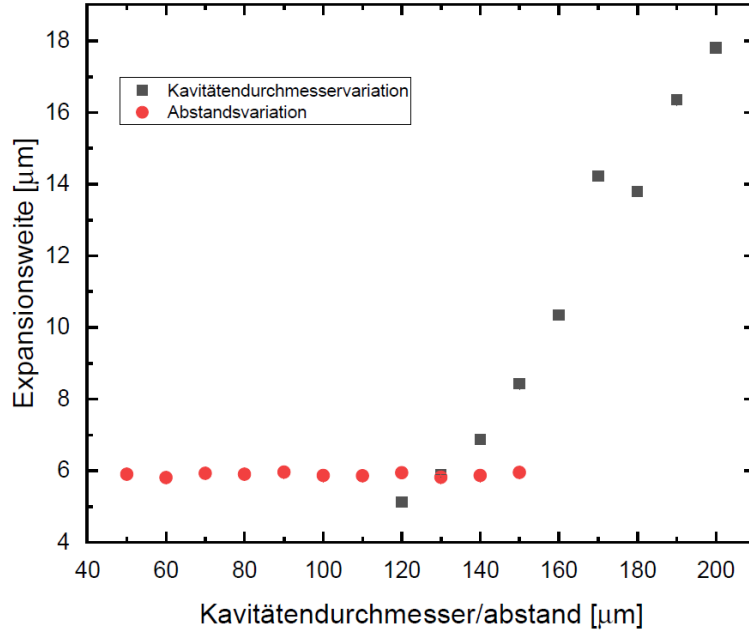
Die Stromlinien, welche sich mit der die Kavitätenoberfläche kreuzen, der mittleren Kavität, die die Strömung als erstes durchströmt sind in der Abbildung 4.21 dargestellt. Die Stromlinien zeigen, dass die Strömungen bis zum Boden der Kavitäten eindringen und die Stromlinien, die in die Kavität hineinreichen, höchstens  $17,8\text{ }\mu\text{m}$  über der Kavitätenoberfläche enden.

Um die Abhängigkeit dieser nachfolgend als Expansionsweite bezeichneten Größe von der Kavitätengröße und des Kavitätenabstandes zu bestimmen, wurde die gleiche Simulation für mehrere Kavitätengrößen und -abstände durchgeführt und die gemessenen Parameter in Abbildung 4.22 gegeneinander aufgetragen. Die Expansionsweite steigt mit der Kavitätengröße, da die Störung in der Wand immer größer wird und



**Abbildung 4.21:** Stromlinien der Geschwindigkeitsverteilung im Querschnitt in Richtung des Gasstroms in der ersten Kavität und der eingezeichneten Expansionsweite.

somit eine stärkere Turbulenz in der Kavität erzeugt wird, was zu einer größeren Expansionsweite der Stromlinien führt. Unterhalb von  $100\text{ }\mu\text{m}$  ist die Störung der Wandbedingung so gering, dass die Strömung nicht mehr in die Kavitäten eindringt. Die Expansionsweite bleibt unverändert unter der Kavitätenabstandsvariation, da die Störung des laminaren Flusses aufgrund der geringen Abmaße der Kavitäten nur gering ist und somit in kurzem Abstand durch die stabilisierenden Reibungen wieder in den laminaren Fluss übergeht. Somit liegen bei Erreichen der nächsten Kavität die gleichen Bedingungen vor wie vor der ersten Kavität. Deshalb können die Kavitäten unabhängig voneinander betrachtet werden.



**Abbildung 4.22:** Expansionsweite der Stromlinien in Abhängigkeit vom Kavitätendurchmesser/abstand.

### Gasflusssimulation mit Temperaturänderung

Aus vorangegangenen Arbeiten ist eine Erwärmung des Metallgitters beobachtet worden [7]. Temperaturunterschiede verursachen nach dem idealen Gasgesetz bei konstantem Druck eine Dichteänderung und beeinflussen somit eine Gasströmung. Aus diesem Grund wird eine nicht-isotherme Strömung simuliert.

Dazu wird das vereinfachte, isotherme Strömungsmodell des vorherigen Kapitels in diesem Abschnitt um den Wärmetransport erweitert. Dem gesamten Gitter wird dabei eine Temperatur  $T$  vorgegeben, welche sich mit der Gleichung

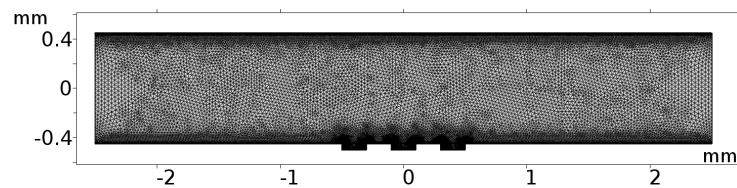
$$T(t) = T_0 + (T_{\max} - T_0) \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (4.20)$$

beschreiben lässt. Dabei ist  $T_{\max}$  die Temperatur im Gleichgewicht,  $T_0$  die Anfangstemperatur. Dieser Temperaturverlauf ist die Lösung der Wärmetransportgleichung für einen Wärmestrom in das Gitter und den Wärmeverlust durch Wärmeleitung. Der einfallende Wärmestrom kann entweder durch Ohmsche Heizung der Kontakte und der Leitung oder durch das Plasma entstehen. Es wurden Untersuchungen zum

Temperaturverlauf an einer ähnlichen Gitterkonfiguration durchgeführt und es ergab sich ein Wert für die Zeitkonstante  $\tau$  von 0,131/min [7].

Nach der Erwärmung des Reaktors nach Gleichung 4.19 befindet sich der Reaktor makroskopisch im Thermodynamischen Gleichgewicht und hält seine Temperatur. Mikroskopisch betrachtet wird das Gas durch die Entladung periodisch geheizt. Durch die große thermische Masse und die hohe Entladungsfrequenz des Reaktors ist eine Schwankung der makroskopischen Temperatur nicht festzustellen [7].

Für die Strömungssimulation wird die Plasmaheizung durch einen peakförmigen Offset von 30 K der Oberflächentemperatur des Gitters innerhalb der Kavitäten simuliert. Die Frequenz der Peaks ist dabei die doppelte Entladungsfrequenz, da die Entladung sowohl in der positiven als auch der negativen Halbperiode brennt. Die gewählte Offsethöhe von 37 K Grad entspricht der Differenz aus der gemessenen Maximaltemperatur von  $\approx 298$  K der ähnlichen Gitterkonfiguration bei Betrieb in Argon bei Atmosphärendruck und der ersten Rotationstemperatur von  $\approx 335$  K, wie sie in Mikroplasma-Arrays gemessen wurde [7][9].



**Abbildung 4.23:** Das 2D Simulationsmodell für die nicht-isotherme Fluidströmung mit den eingezeichneten Netzpunkten.

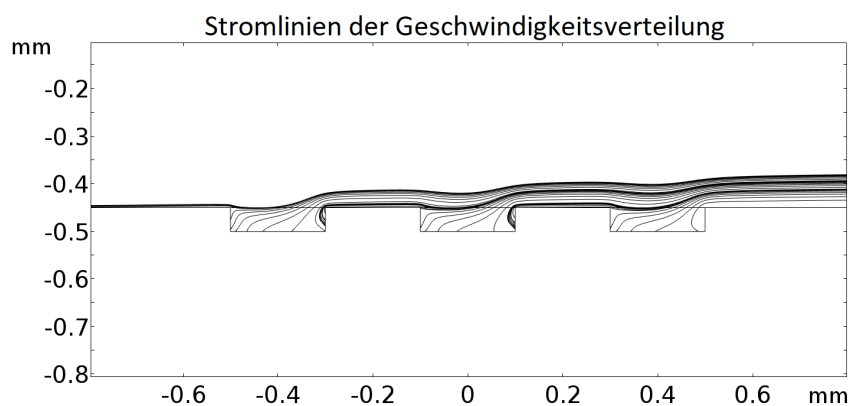
Um den Rechenaufwand zu verringern, wurde das Modell um eine Dimension verringert, was zu der Geometrie in Abbildung 4.23 führt. Da ein Temperatursprung des Gitters von der Umgebungstemperatur von 293,15 K auf die  $\approx 298$  K eine Singularität in der Simulation hervorruft, wird eine geglätteten Rampe mit einem Cut-off bei den 298 K verwendet um das Gitter auf die Gleichgewichtstemperatur zu bringen. Die Funktion, die die Plasmaheizung simulieren soll, ist eine doppelt quadrierte Sinusfunktion mit einer Amplitude von 37 K und einer Frequenz von 20 kHz.

Aufgrund dieser zeitabhängigen Randbedingungen für die Temperatur in den Kavitäten wurde eine zeitabhängige Studie mit einer Länge von 2000  $\mu$ s durchgeführt. Die Abbildung 4.24 zeigt den Geschwindigkeitsbetrag zum Zeitpunkt 1282  $\mu$ s. In diesem Zeitstadium hat die Temperatur des Gitters das thermische Gleichgewicht erreicht und nur die Kavitäteninnentemperatur oszilliert weiterhin. Der dargestellte Zeitpunkt liegt kurz nach dem Temperaturmaximum der Kavitäteninnenfläche und

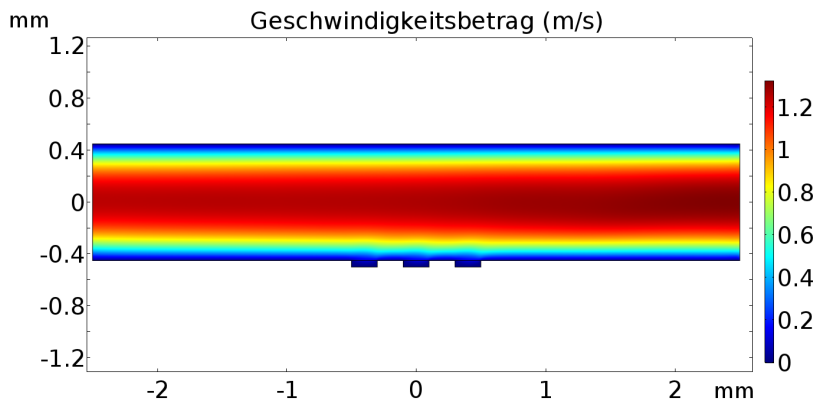
stellt somit den Zeitpunkt da, in dem die Gastemperatur in den Kavitäten maximal ist. Die Expansion des erwärmten Gases ist somit maximal.

Auch die nicht-isothermen Strömung weist ein laminares Strömungsprofil aus, jedoch zeigt ein Vergleich mit der Geschwindigkeitsverteilung in der isothermen Strömung aus Abbildung 4.19, dass die beheizten Kavitäten und das beheizte Gitter die gesamte Strömung beeinflussen. Dies ist erkennbar in einer Verbreiterung des parabelförmigen Strömungsprofils am Ende des Gaskanals, welches typisch ist für eine turbulente Strömung.

In der Abbildung 4.25 werden die Stromlinien der Geschwindigkeitsverteilung zum selben Zeitpunkt dargestellt. Die Expansionsweite der Stromlinien ist größer als im isothermen Modell. Außerdem beeinflussen sich die Kavitäten untereinander und ein Aufbaueffekt entsteht, welcher eine weitere Vergrößerung der Expansionsweite verursacht. Im Gegensatz zu der isothermen Strömung können auch Gasteilchen aus den Ecken der Kavitäten durch die Gasströmung aus den Kavitäten transportiert werden. Eine Variation der Kavitätengrößen zeigt, wie in schon im vorhergegangenen Abschnitt erläutert, für die Kavitätengrößen ein ähnliches Verhalten. Mit einem Wärmetransportmodell vergrößert sich die Expansion der Stromlinien jedoch ebenfalls mit geringer werdendem Abstand der Kavitäten. Die Vermutung ist, dass eine stärkere thermische Expansion des Gases aufgrund der höheren Wärmequellendichte stattfindet.



**Abbildung 4.24:** Geschwindigkeitsbetrag und Stromlinien im Querschnitt in Richtung des Gasstroms im 2D-Modell mit nicht-isothermer Strömung.

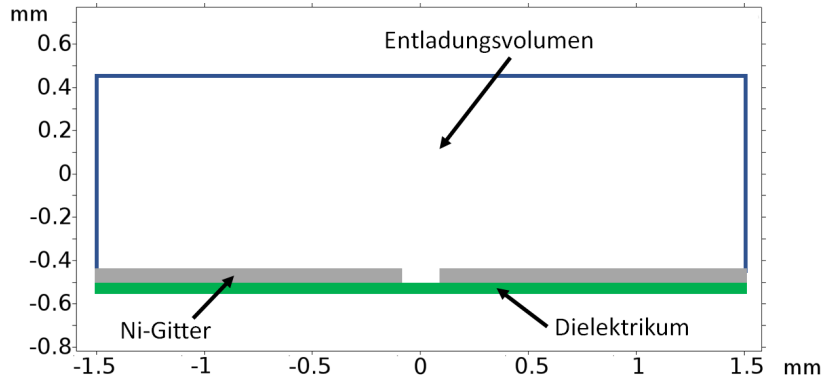


**Abbildung 4.25:** Geschwindigkeitsbetrag in Richtung des Gasstroms im 2D-Modell mit nicht-isothermer Strömung. Der globale Gasstrom verläuft von links nach rechts.

#### Fazit

Aus der Strömungssimulation des gesamten Reaktors können Staupunkte an den beiden Enden des Entladungskanals ausgemacht werden. Ebenfalls sind die Gaseinlässe in den Gaskanal aufgrund des 90°-Grad Winkels kritische Punkte für Turbulenzen. An dem Ort des Metallgitters ist jedoch ein laminarer Fluss zu beobachten. Dieser wird ausgenutzt, um das Modell zu verkleinern und somit einzelne Kavitäten mit einem Turbulenzmodell berechnen zu können. Die Simulation dieser zeigt, dass die Kavitäten den makroskopischen Fluss nicht beeinflussen. In mikroskopischen Skalen gelangt die Strömung bis zum Boden der Kavitäten, was für die beabsichtigte Katalyse mit dem Mikroplasma-Arrays wichtig ist, da am Boden der Kavität die katalytische Oberfläche ist. Der Weg der Teilchen aus den Kavitäten wird ebenfalls verfolgt und diese gelangen aufgrund der größeren Störung der Randbedingung weiter hinaus für größere Kavitätendurchmesser. Unter der Verringerung der Kavitäten bleibt die Expansionsweite jedoch unverändert. Die Störung der Kavitäten in der Wand ist so gering, dass sie nach kurzen Abständen wieder in den ungestörten laminaren Fluss übergehen und sich benachbarte Kavitäten nicht beeinflussen. Unter Einbezug des Wärmetransports verstärkt sich der Einfluss der Kavitäten auf die Strömung. In dem nicht-isothermen Strömungsmodell wird die makroskopische Strömung durch die Kavitäten in soweit beeinflusst, dass das Strömungsprofil verbreitert wird. Dies ist ein Indiz für eine turbulente Strömung. Ebenfalls können die Kavitäten nicht mehr unabhängig voneinander betrachtet werden und die Einengung und die Expansionsweite steigen mit jeder nachfolgenden Kavität. Demnach steigt auch die Expansionsweite mit geringer werdenden Kavitätenabständen.

### 4.3.3 Simulation des elektrisches Potentials



**Abbildung 4.26:** Das 2D Simulationsmodell für die Simulation des elektrischen Potentials.

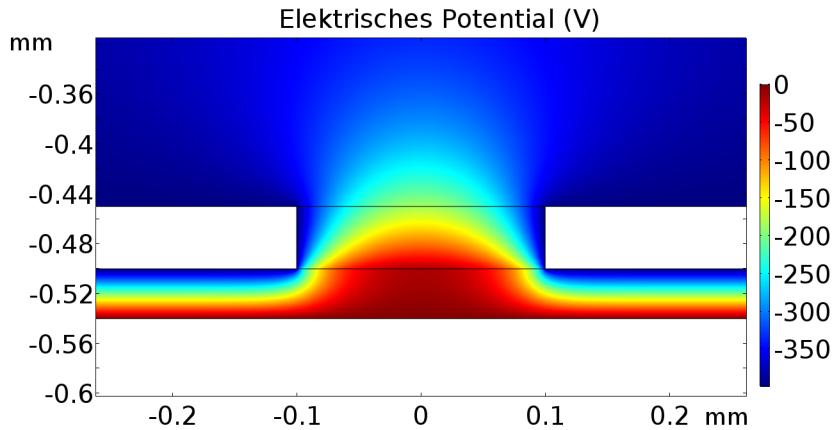
Da die Metastabilen vermutlich hauptsächlich durch die Elektronenstoßanregung entstehen, wird in diesem Abschnitt das elektrische Potential der Kavitäten simuliert. Modelle, in denen das elektrische Potential für Mikroplasma-Arrays berechnet wird, wurden bereits mit anderen Geometrien und Gasen aufgestellt [48][55][77]. Diese gehen deutlich weiter als das hier aufgestellte Modell, welches nur auf den elektrostatischen Grundgleichungen beruht, denn sie beinhalten Plasmamodelle. Demnach enthalten sie durch die produzierten Spezies und Elektronen Raumladungen, welche in dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell nicht berücksichtigt werden.

Dabei wird, um den Rechenaufwand zu reduzieren, wieder ein 2-dimensionales Modell aufgestellt. Die verwendete Modellgeometrie ist in Abbildung 4.26 einzusehen. Es besteht aus dem Entladungsvolumen zu der auch die Kavität gehört und dem Dielektrikum. Der untere Rand des Dielektrikums ist geerdet und an die das Gitter berührenden Ränder des Dielektrikums und des Entladungsvolumens wird eine bipolare Dreiecksspannung angelegt. Alle anderen Ränder sollen keine Ladung tragen. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 4.3 notiert.

| Simulationsparameter    | Einstellung                           |
|-------------------------|---------------------------------------|
| Grundgleichungen        | Poisson-Gleichung<br>Ladungserhaltung |
| Spitze-Spitze-Spannung  | 400 V                                 |
| Wandbedingung           | keine Ladung                          |
| Dielektizitätskonstante | 23                                    |

**Tabelle 4.3:** Parameter für die Potentialsimulation

Es ergibt sich das elektrische Potential aus Abbildung 4.27. Das Potential ist aufgrund der achsensymmetrischen Geometrie symmetrisch um die Mittelachse der Kavität. Am Boden der Kavität liegt aufgrund der Erdung des darunterliegenden Dielektrikums das geringste Potential vor. Die Äquipotentiallinien sind innerhalb der Kavitäten eine nach unten geöffnete Parabel, deren Scheitelpunkte auf der Mittelachse der Kavität liegen. Diese Form wird durch die angelegte Spannung an den Kavitätenwänden erzeugt. Oberhalb der Kavität fällt diese Randbedingung weg und die Äquipotentiallinien werden kreisförmig. Die größten Gradienten im Entladungsvolumen im Potential sind in den unteren Ecken der Kavität.



**Abbildung 4.27:** Das simulierte elektrische Potential einer Kavität bei der negativen Spitzenspannung von  $-400\text{ V}$

Bis auf weit entfernte Randbedingung ist die Geometrie des Modells einer zylindrischen Kavität rotationssymmetrisch um die Mittelachse der Geometrie. Eine Erweiterung des Modells auf drei Dimensionen würde somit keine zusätzlichen Informationen liefern und das berechnete elektrische Potential ist ebenfalls rotationssymmetrisch.

Das verwendete Modell missachtet den Einfluss der Raumladungen, wie sie durch das Plasma erzeugt werden können. Da der Ionisationsgrad und damit die Raumladungsdichte bei Niedertemperaturplasmen gering ist, können die elektrischen Potentiale dennoch mit denen der Plasmamodelle verglichen werden. Dies kann auch anhand der Debye-Länge einer typischen DBD veranschaulicht werden. Diese hat mit  $\approx 40\text{ }\mu\text{m}$ , welche sich aus den typischen Werten der Elektronendichten von  $n_e \approx 1 \cdot 10^{17}/\text{m}^3$  und der Elektronentemperaturen von  $T_e \approx 3\text{ eV}$  berechnet, die gleiche Größenordnung wie die Abmaße der Kavität [48][77][55].

Der Vergleich mit einem von Mark Kushner entwickelten vollständigen Plasmamodell, dessen elektisches Potential in der Abbildung 4.28 dargestellt ist, zeigt, dass sich die

Potentiale stark ähneln. Dabei wurde um die Vergleichbarkeit der beiden Modelle herzustellen, die Polung des Modells geändert. In diesem Fall ist das Gitter geerdet und die Dreiecksspannung wurde an die Unterkante des Dielektrikums angelegt. Die Form des Potentials wird dadurch nicht verändert, da dies nur einer Invertierung der Potentialskala entspricht.

Bei dem Vergleich der beiden Gitter muss beachtet werden, dass der Boden der Kavität von Kushner eine inverse Pyramide ist. Außerdem ist die Dicke der geerdeten Elektrode deutlich kleiner als die des Dielektrikums, welches somit einen Großteil der Seitenwand der Kavität bildet. Im Gegensatz dazu besteht die Seitenwand des Metallgitterkonfiguration ausschließlich aus der geerdeten Elektrode. Aus diesem Grund ist das Potential auch an der Seitenwand vom Betrag her hoch, vgl. mit Abbildung 4.28b, wohingegen in Abbildung 4.28a das Potential in der Mitte der Kavitäten konzentriert ist. Die Verteilung der Elektronentemperatur wurde ebenfalls von Kushner berechnet und ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Diese ist an den Orten hoch, an denen ein großes elektrisches Feld

$$E = -\nabla\phi \quad (4.21)$$

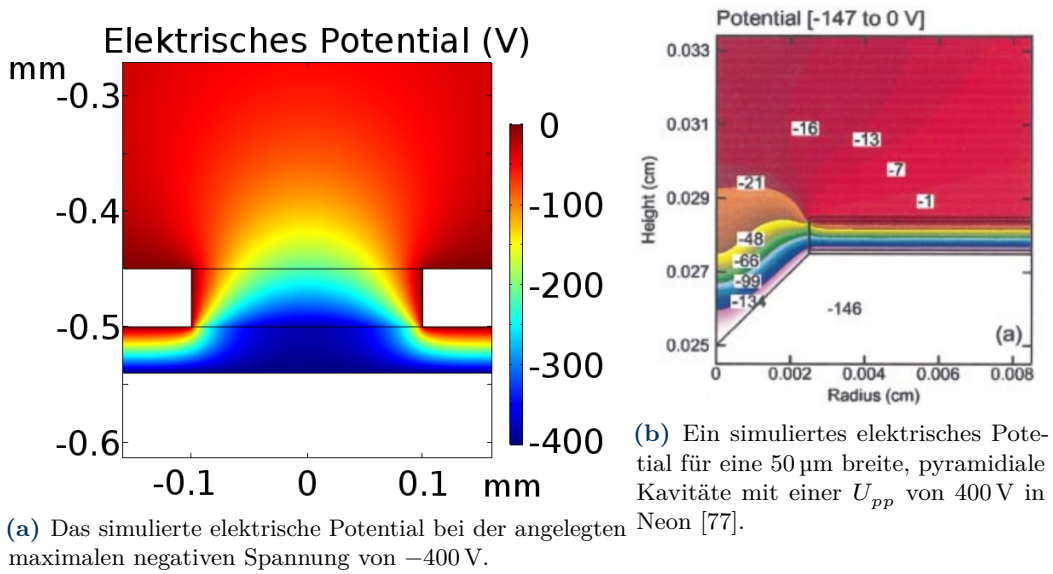
vorliegt. Die größten elektischen Felder liegen für die Metallgitterkonfiguration an der Seitenwand der Kavität vor.

Zwar reicht die maximale Elektronentemperatur in dem Modell nicht aus, um durch Elektronenstoß ein Argon-Atom aus dem Grundzustand in den untersuchten metastabilen Zustand anzuheben, aber das Modell von Kushner arbeitet mit einer bipolaren Rampenspannung mit einer  $U_{pp} = 400$  V. Dies ist die Hälfte der in dieser Arbeit verwendeten Spannung. Jedoch hat das in der Simulation verwendete Neon ebenfalls einen circa doppelt so große mittlere freie Weglänge, wie das in dieser Arbeit verwendete Argon. Die mittlere freie Weglänge lässt sich über

$$l = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2}\pi \cdot d^2 \cdot p} \quad (4.22)$$

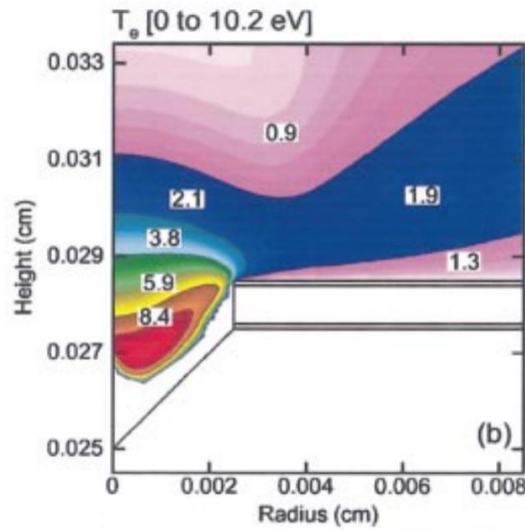
aus der Temperatur  $T$ , dem Druck  $p$  und dem Durchmesser des Neon bzw. Argon-Atoms  $d$  berechnen [78]. Somit kann ein Elektron in einer Neonatmosphäre mehr Energie durch das elektrische Feld erhalten, was zu einer höheren Elektronentemperatur führt. Den selben Effekt hat der geringere Druck des Vergleichsmodells von 600 Torr. In einem andern Plasmamodell für ein Argonplasma in eine Parallel-Platten Konfiguration bei Atmosphärendruck beträgt die Elektronentemperatur im Bulk nur 3,39 eV und trotzdem können dort die Metastabilen mit einer Dichte von  $3,12 \cdot 10^{11}/\text{cm}^3$  durch Elektronenstoß erzeugt werden [48]. Dieses Phänomen

hat seinen Ursprung in der Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Elektronenenergien, weil aufgrund dieser Verteilung genügend Elektronen mit ausreichender Energie für die Anregung existieren, obwohl die mittlere Energie unter der Anregungsenergie liegt.



**Abbildung 4.28:** Ein Vergleich des simulierten elektrischen Potential mit ein Potential aus einem Plasmamodell.

Mit dem Potentialmodell lässt sich somit darauf schließen, dass die Metastabilen Zustände in der Kavität und am oberen Rand der Kavitäten auftreten können. Eine ähnliche Ausbreitung hat auch die Emission, wie aus der Abbildung 4.36 hervorgeht. Die Abbildung zeigt die Aufnahme einer ICCD-Kamera einer einzelnen Kavität in beiden Halbperioden. Dieses Brennen der Entladung innerhalb der Kavität in der negativen Halbperiode und das Brennen außerhalb in der positiven Halbperiode, wie es durch vorangegangene Arbeiten beobachtet wurde, lässt sich durch die Richtung des elektrischen Feldes erklären [9]. In der negativen Halbperiode werden die Elektronen in die Kavität hinein beschleunigt und in der positiven Halbperiode hinaus. Auf die Ausbreitung der Metastabile haben die elektrischen Felder keinen Einfluss, da diese neutral sind.



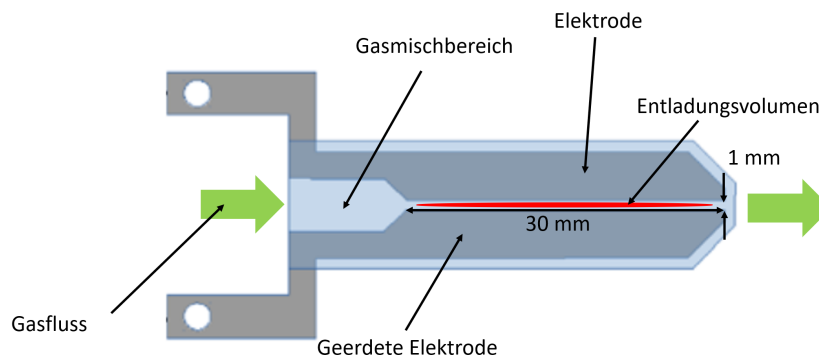
**Abbildung 4.29:** Die simulierte Elektronentemperaturverteilung für eine 50  $\mu\text{m}$  breite, pyramidale Kavität mit einer  $U_{pp}$  von 400 V in Neon [77].

## Fazit

Trotz des stark vereinfachten Modells für das elektrische Potential, welches die erzeugten Raumladungen des Plasmas nicht berücksichtigt, kann das Emissionsverhalten der Mikroplasma-Arrays daraus erklärt werden. Ebenfalls zeigen die elektrischen Potentiale von vollständigen Plasmamodellen Ähnlichkeiten mit dem simulierten Potential und aus dem Vergleich mit diesen Modellen können Rückschlüsse über die Elektronentemperatur und die Metastabilendichte in dem neu entwickelten Gitterdesign gezogen werden.

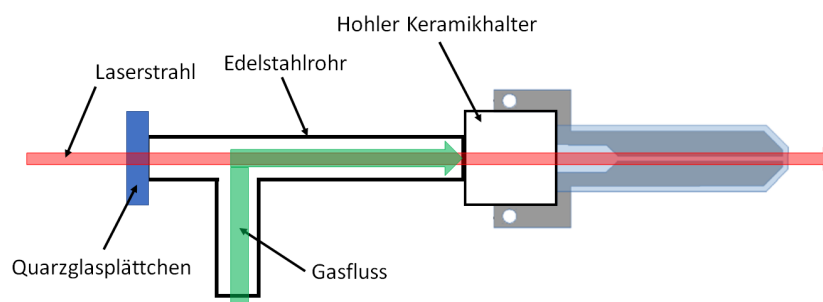
### 4.3.4 Absorptionsmessung am COST-Jet

Da die Messung der Metastabilendichte an den Mikroplasma-Arrays aufgrund einer vermuteten zu geringen Empfindlichkeit nicht erfolgen konnte, wird zur Abschätzung der Empfindlichkeit die Metastabilendichte in einer Plasmaquelle vermessen, in der diese schon von ähnlichen TDLAS Systemen gemessen werden konnte [54][79][80][81]. Bei dieser hier als Referenz dienenden Quelle handelt es sich mit dem COST-Reference Microplasma Jet (COST-Jet) um einen Mikroplasma-Jet, der bei Atmosphärendruck betrieben werden kann.



**Abbildung 4.30:** Eine Skizze des Kopfes mit dem Entladungsvolumen des COST-Jet nach [82].

Bei dem Cost-Jet handelt es sich um eine Referenz Plasma Quelle in Form eines Mikroplasmajets. Die kapazitiv gekoppelte 13,56 MHz-RF Entladung brennt in einem Entladungsvolumen von 1x1x30 mm, welches durch zwei planparallele Edelstahlelektroden und Quarzfenstern gebildet wird. Der Aufbau und die Abmessungen des Jetkopfes sind in der Abbildung 4.30 dargestellt. Der bei Atmosphärendruck betreibbare Jet wurde als Referenzquelle entwickelt und ist aus diesem Grund genaustens beschrieben und charakterisiert worden [82]. Betrieben wird der Jet über ein eigens entwickeltes Netzteil. Die verwendeten Arbeitsgase sind wie beim Mikroplasma-Array Helium und Argon. In die Gaszuleitung wird ein T-Stück aus Edelstahlrohr eingesetzt, bei dem eine Öffnung mit einem Quarzglasplättchen abgeschlossen wurde. Dieses ermöglicht die in Abbildung 4.31 skizzierte Absorptionsmessungen entlang des Entladungskanals durchzuführen, um die Absorptionslänge von 1 mm auf 30 mm zu erhöhen.



**Abbildung 4.31:** Eine Skizze der Absorptionsmessung entlang des Entladungskanals.

Der Jet wird mit einem Gasfluss von 1 slpm Helium bzw. Argon betrieben. Die Leistung des Jets wird, um eine maximale Metastabilendichte im  $\alpha$ -Modus zu erreichen, gesteigert, bis die Jet-Entladung in einen Bogen übergeht. Durch Absenken der Leistung wird dann der erste Punkt gesucht, an dem der Jet wieder konstant im  $\alpha$ -Modus läuft [83] [84]. Bei dem Betrieb in Argon wird die erste Entladung mit einem kurzen Spannungsimpuls einer Tesla-Spule gezündet.

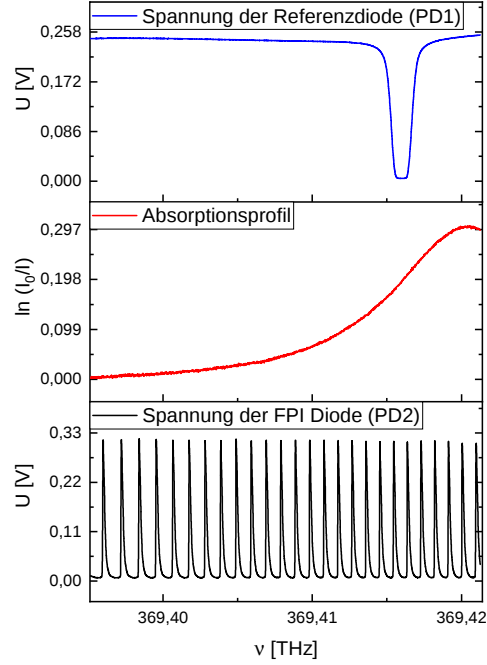
| Betriebsparameter   | Wert                            |
|---------------------|---------------------------------|
| Gasmengenstrom      | 1 slpm                          |
| Gase                | <i>He, Ar</i>                   |
| Leistung            | $\approx 1 \text{ W}$ [79] [82] |
| Frequenz            | 13,56 MHz                       |
| Druck               | $(1,00 \pm 0,02) \text{ atm}$   |
| Umgebungstemperatur | $(293 \pm 1) \text{ K}$         |

**Tabelle 4.4:** Die verwendeten Betriebsparameter für den Cost-Referenz-Jet.

Um die Metastabilendichte des Cost Jets zu vermessen, wird der Aufbau aus Abschnitt 3.5 dahingehend verändert, dass anstatt des Reaktors der COST-Jet eingebaut wird. Der Laser wird mit Hilfe des angefertigten T-Stückes durch dessen Quarzfenster entlang des Gasflusses von hinten in den Jet gestrahlt. Der Jet wird so positioniert, dass der Fokuspunkt der Linse in der Mitte des Entladungsvolumens liegt. Nach der Berechnung des Strahlradiuses des Lasers aus dem Abschnitt 4.1.3 ist der Strahldurchmesser des Lasers auf der gesamten Länge des Entladungsvolumens kleiner als die Kantenlänge des Entladungsvolumens von 1 mm. Somit ist der gesamte Laserstrahldurchmesser im Entladungsvolumen. Aus einer Messung einer vorhergegangenen Arbeit ist bekannt, dass bei Betrieb des COST-Jet in Argon bei Atmosphärendruck im gesamten Entladungsvolumen eine Metastabilendichte von  $9,1 \cdot 10^{10} - 1,1 \cdot 10^{12} / \text{cm}^3$  vorliegt [80].

Aufgrund der Verbreiterung der untersuchten Spektrallinie, aus Tabelle 2.2 reicht die mode-hop-free-tuning-range des Laserkopfes nicht aus, das Absorptionsprofil in einer Messung zu erfassen. Deshalb muss das Absorptionsprofil in zwei getrennten Messungen aufgenommen werden. Zunächst werden die vier Messungen, wie sie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben werden, für die linke Flanke des Profils gemacht und daraufhin durch kleine Variation des treibenden Stroms der Laser so eingestellt, dass die rechte Flanke in einem von Modensprüngen freien Bereich des Lasers liegt und die vier Messungen durchgeführt. Die Bedingungen, bei denen der COST-Jet betrieben wurde, können aus der Tabelle 4.4 entnommen werden.

Die Abbildungen 4.32 und 4.33 zeigen das nach Abschnitt 2.5.2 berechnete  $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$



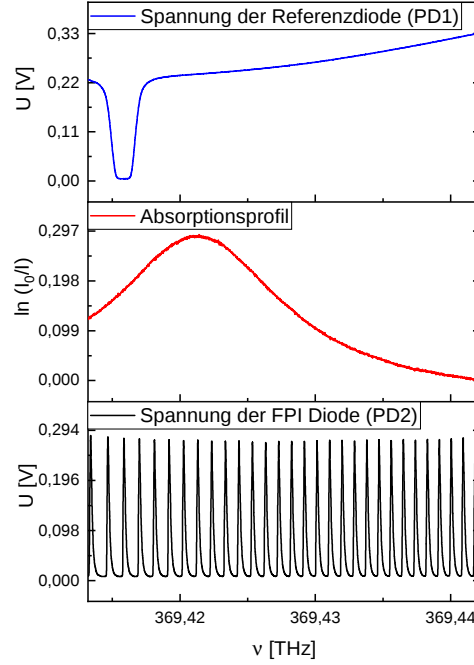
**Abbildung 4.32:** Die linke Flanke des Absorptionsprofils im Cost-Jet und das Signal der Diode hinter der Referenzlampe und dem FPI aufgetragen gegen die Frequenz.

für die linke und die rechte Flanke, welche gegen die Zeit aufgetragen wurde. Um die Frequenzskala zu bestimmen werden wie in Abschnitt 3.5.2 die ebenfalls aufgenommenen Spannungen der Photodioden hinter dem Fabry-Perot Interferometer und der Referenzlampe verwendet.

Da die Van der Waals-, die Resonanz- und die Druckverbreiterung die Dopplerverbreiterung um Größenordnungen übersteigen und allesamt Lorentzprofile verursachen, wird das Absorptionsprofil anstatt mit einem Voigt-Profil mit einem Lorentzprofil angepasst. Die angepasste Funktion hat die Funktionsvorschrift

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{2A}{\pi} \frac{\omega_L}{4(\nu - \nu_c)^2 + \omega_L^2} \quad (4.23)$$

mit der Fläche unter dem Profil  $A$ , der zentral Frequenz  $\nu_c$  und der FWHM  $\omega_L$  als Parametern. Die berechneten Parameter der Funktion sind in der Tabelle 4.5

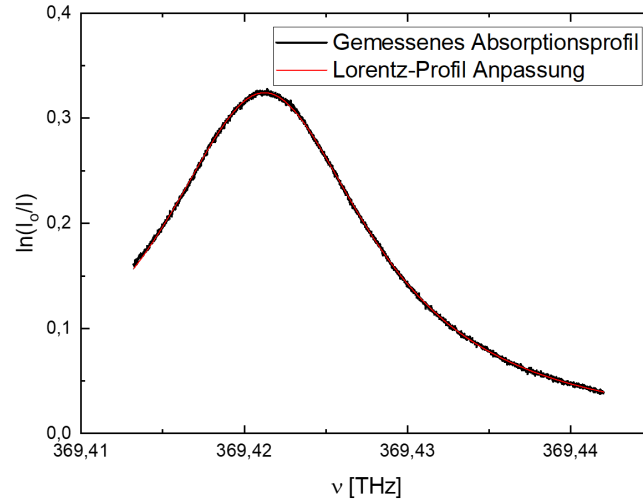


**Abbildung 4.33:** Die linke Flanke des Absorptionsprofils im Cost-Jet und das Signal der Diode hinter der Referenzlampe und der FDI aufgetragen gegen die Frequenz.

eingetragen und die angepasste Funktion ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Die Fläche des Absorptionsprofils ist ein Parameter der Anpassung und kann direkt aus Tabelle 4.5 abgelesen werden. Die Fläche kann zusammen mit der angenommenen Absorptionslänge von 30 mm über die Gleichung 2.9 in  $n_{Ar^m}$  umgerechnet werden. Als Absorptionslänge wird aufgrund vorheriger Experimente an COST-Jets die Länge des Entladungsvolumens angenommen [80]. Es ergibt sich eine Dichte des metastabilen Zustandes von  $n_{Ar^m} = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{11}/\text{cm}^3$ .

Die Verbreiterung der Spektrallinie mit  $(15,499 \pm 0,009)$  GHz liegt in der aus der Theorie erwarteten Größenordnung und deckt sich mit der anderer Experimente [80].

In diesem Experiment wurde die Messung der Metastabilen sogar in zwei Dimensionen durchgeführt, sodass eine Verteilung der Metastabilen im ganzen Entladungskanal berechnet werden konnte. In der Mitte des Entladungskanals liegt laut den Ergebnissen die geringste Metastabilendichte vor. Genau in diesem Bereich liegt



**Abbildung 4.34:** Die angepasste Funktion die rechte Flanke des Absorptionsprofil.

durch die Fokussierung des Laserstrahles der Messbereich, der zuvor beschriebenen Messung und es können die Messwerte des älteren Experiments reproduziert werden [80].

Auf gleiche Größenordnungen kommt ein weiteres, ähnliches Experiment und auch eine Simulation in einer Parallel-Platten-Konfiguration [48][50]. Abweichungen zu dem ähnlichen Experiment lassen sich darauf zurückführen, dass die Metastabilendichte im Entladungskanal nicht homogen sind, wie aus der experimentell ermittelten zwei-dimensionalen Verteilung und dem Modell geschlossen werden kann.

| Parameter         | Variable   | angepasster Wert | Fehler   |
|-------------------|------------|------------------|----------|
| Zentrale Frequenz | $\nu_c$    | 369,421 THz      | 20 MHz   |
| Fläche            | $A$        | 7,90 GHz         | 0,04 GHz |
| FWHM              | $\omega_L$ | 15,499 GHz       | 9 MHz    |

**Tabelle 4.5:** Die Parameter der Anpassungsfunktion.

Eine weitere Auffälligkeit ist die Rotverschiebung des Peaks der Messung zum Referenzpeak. Diese hat ihren Ursprung in der in Abschnitt 2.5.3 diskutierten Energieniveaushiftung durch Störungen durch den Stoßpartner bei Stoßprozessen. Da in der Hohlkathodenlampe geringe Drücke von wenigen mbar vorliegen, ist die Verschiebung nur gering. Bei dem Atmosphärendruck im COST-Jet ist die gemessene

Verschiebung von 5,3 GHz, also einem Drittel der Verbreiterung, ein typischer Wert [29].

#### Fazit

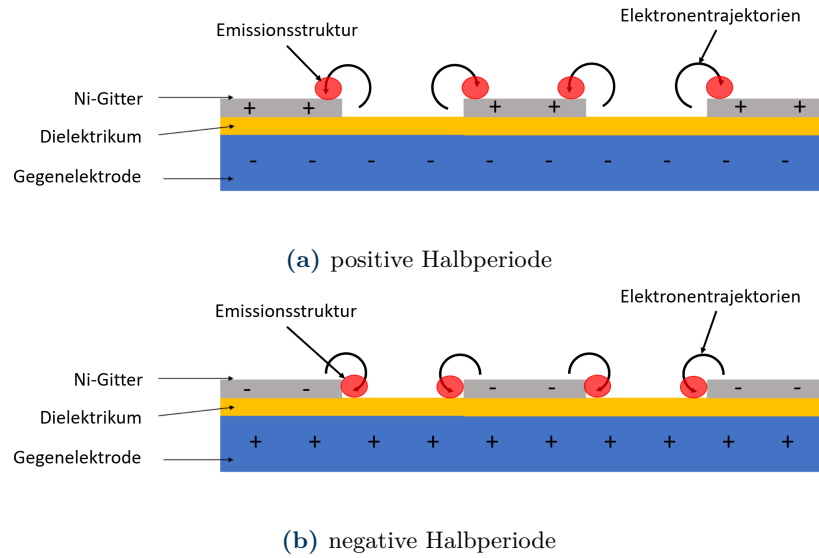
Die Funktionalität des aufgebauten TDLAS-Systems kann durch die Messung der Metastabilendichte in der Mitte des COST-Jets demonstriert werden. Der ermittelte Wert von  $(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{11}/\text{cm}^3$  liegt in der Größenordnung von vorhergegangenen Messungen am COST-Jet. Ebenfalls liegt sowohl die Verbreiterung, als auch die Verschiebung in dem theoretisch abgeschätzten Rahmen von einigen GHz. Die Anpassung eines Lorentz-Profiles an das gemessene Absorptionsprofil weist nur geringe Abweichungen auf, die auf statistisches Rauschen zurückgeführt werden können. Aus dieser Messung kann eine Abschätzung der Empfindlichkeit des Messaufbaus für die Mikroplasma-Arrays getroffen werden.

#### 4.3.5 Umrechnungsfaktor

Aus der Referenzmessung am COST-Jet wird in diesem Abschnitt die Empfindlichkeit des TDLAS-System für die Messung der Metastabilendichte am Mikroplasma-Array abgeschätzt. Da sowohl die zeitliche, als auch die räumliche Ausdehnung der Entladung unterschiedlich für die beiden Plasmaquellen sind, wird ein Umrechnungsfaktor gesucht, mit dem sich eine Metastabilendichte einer Messung im COST-Jet zu einer äquivalenten Metastabilendichte einer Messung am Mikroplasma-Array umrechnen lässt. Dazu werden die für die Absorptionsmessung entscheidenden zeitlichen und räumlichen Unterschiede der beiden Entladungen diskutiert und jeweils in einem einzelnen Faktor zusammengefasst.

#### Geometrischer Faktor

Um einen Geometriefaktor für die Übertragung der Messergebnisse der Jet-Messung auf das Array zu bestimmen, werden die Ergebnisse der Simulationen zusammengefasst. Aus dem Potentialmodell wird abgeleitet, dass die energiereichen Elektronen am Kavitätenrand gebildet werden. Da die Elektronenstoßanregung als hauptsächlicher Produktionskanal der Metastabilen vermutet wird, kann die Verteilung der Metastabilendichte aus der Verteilung dieser Elektronen bestimmt werden. Die in dem Reaktor aufgrund der kleinen Abstände hohen elektrischen Felder sind der dominante Verteilungsmechanismus für die Elektronen. Ein einfaches Modell für die Elektronentrajektorien in der positiven und der negativen Halbperiode der Anregungsspannung ist in Abbildung 4.35 dargestellt.

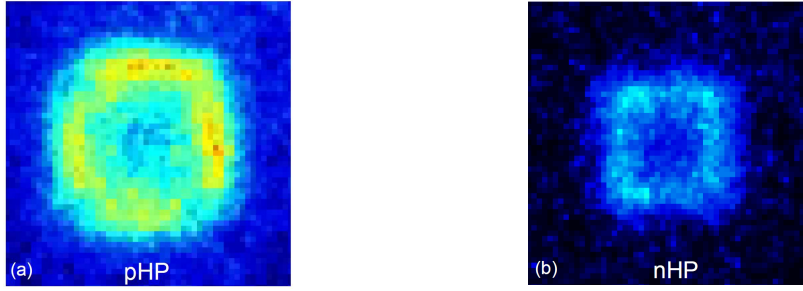


**Abbildung 4.35:** Schematische Darstellung der Emissionstrukturen und der Elektronentrajektorien in der negativen und der positiven Halbperiode.

In der positiven Halbperiode werden die Elektronen aus der Kavität heraus beschleunigt und in der negativen Halbperiode in die Kavität hinein. Sobald sie die nötige Anregungsenergie erreicht haben, stoßen sie mit den Atomen zusammen und regen diese in der positiven Halbperiode außerhalb der Kavität und in der negativen Halbperiode innerhalb der Kavität an. Neben Anregungen in metastabile Zustände werden auch solche Zustände angeregt, die durch Aussenden von elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand relaxieren. Die Emissionsstruktur kann somit in erster Näherung mit der Verteilung der Metastabilen gleichgesetzt werden.

Experimentelle Messungen der Emissionsstruktur des Mikroplasma-Arrays durch eine ICCD Kamera unterstützen die einfache Modellansicht [85]. Zwei Aufnahmen dieser Messungen sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Sie zeigen die erwarteten Ringstrukturen in und um die Kavität für die beiden Halbperioden.

Die planare Ausdehnung lässt sich aus dem Vergleich der beiden ICCD-Aufnahmen abschätzen. Da beide Bilder ohne Veränderung der Kameraposition und der bekannten Kavitätengröße von  $100\text{ }\mu\text{m}$  aufgenommen worden sind, kann mit aus der Aufnahme der negativen Halbperiode die Auflösung  $\frac{21\text{ Pixel}}{100\text{ }\mu\text{m}}$  und aus der Aufnahme der positiven Halbperiode die Breite des Kreisringes in Pixel bestimmt werden. Aus den beiden Messwerten wird die Breite des Kreisringes  $b$  aus der Mittelung an mehreren Stellen zu  $(42,1 \pm 0,1)\text{ }\mu\text{m}$  berechnet. Auf eine ähnliche Breite kommen vorherige Messungen [86][87]. Die Expansionsweite aus der Gitterebene heraus wur-



(a) Emissionsstruktur in der positiven Halbperiode. (b) Emissionsstruktur in der negativen Halbperiode.

**Abbildung 4.36:** ICCD-Aufnahmen der Kavität mit einer Pyramidalen Kavität bei einer Anregungsspannung mit 20 kHz und  $V_{pp} = 800$  V bei Atmosphärendruck aus [85].

de in einem der Experimente ebenfalls gemessen und sinkt mit steigendem Druck aufgrund der kleiner werdenden freien Weglänge. Bei Atmosphärendruck beträgt die Expansionsweite  $z$  ungefähr  $40 \mu\text{m}$  [87].

Die weitere Ausbreitung der Metastabilen wird aufgrund ihrer Neutralität nicht durch das elektrische Feld bestimmt, sondern durch die Diffusion und den Gasfluss. Aus den Gasflusssimulationen ist bekannt, dass die Strömungsgeschwindigkeit am Gitter aufgrund des schichtweisen Aufbaus des laminaren Flusses nur bis zu  $20 \text{ cm/s}$  groß ist. In Abschnitt 2.6 wurde berechnet, dass die Argon Metastabilen eine mittlere Lebensdauer  $\tau$  von  $119 \text{ ns}$  haben. Demnach ist die mittlere Reichweite der Metastabile von ca.  $23 \text{ nm}$  auf Grund der Strömung zu vernachlässigen. Die mittlere Reichweite der Diffusion  $s_m$  kann aus dem 2. Fick'sche Gesetz über

$$s_m = \sqrt{2D\tau} \quad (4.24)$$

aus dem Diffusionskoeffizienten für die Metastabilen  $D = 0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$  abgeleitet und  $\tau$  abgeschätzt werden [53][88]. Mit  $s_m = 1,55 \mu\text{m}$  kann die Diffusion der Metastabilen ebenfalls vernachlässigt werden. Wird von einem optimal ausgerichteten homogenen elliptischen Laserstrahl ausgegangen, welcher direkt über die Oberfläche strahlt, dann durchquert nur ein Bruchteil der Laserstrahlquerschnittsfläche in einem Bereich, in dem die Metastabilen vorliegen. Nur in diesem Bereich kann eine Absorption stattfinden.

Dieser Bruchteil der Laserstrahlquerschnittsfläche kann über die Projektion der Emissionsstruktur außerhalb der Kavität in die Laserstrahlrichtung berechnet werden. In einem vereinfachten Modell in dem die Emissionsstruktur einer zylindrischen

Kavität mit einem Durchmesser  $d_k$  von 100 nm einem homogenen Zylinderring mit dem Innendurchmesser  $d_i = d_k = 100$  nm, dem Außendurchmesser  $d_a = d_k + 2 \cdot b \approx 184,2$  nm und der Höhe  $z = 40$  nm entspricht, ist die Projektion eines  $d_a \times z$  großen Rechtecks. Die Schnittfläche  $A_S$  mit der Laserquerschnitt ist in Abbildung 4.37 dargestellt. Die Schnittfläche wird numerisch berechnet und ergibt sich zu  $3223 \mu\text{m}^2$ . Die gesamte Querschnittsfläche des Laserstrahles  $A$  lässt sich über

$$A = \pi \cdot w_v \cdot w_h \quad (4.25)$$

aus den im Abschnitt 4.1.3 bestimmten Halbachsen der Laserellipse  $w_v$  und  $w_h$  berechnen und hat eine Fläche von  $9526 \mu\text{m}^2$ . Somit durchquert nur der Bruchteil  $\frac{A_S}{A} = 0,3383$  des Lasers Bereiche, in denen eine Metastabilendichte vorliegt.

Aufgrund der Annahme, dass die Emissionsstruktur ein Zylinderring ist und die Metastabilendichte in der Emissionstruktur homogen ist, treten longitudinale Gradienten auf. Um diese Gradienten zu berücksichtigen, wird eine durchschnittliche Schnittlänge  $l_S$  des Laserstrahles durch den Zylinderring bestimmt. Dazu wird das Schnittvolumen des ellipsenförmigen Laserstrahls mit dem Zylinderring  $V_S$ , wie es in Abbildung 4.37 dargestellt ist, numerisch berechnet und durch die zuvor bestimmt Schnittfläche  $A_S$  geteilt. Es ergibt sich eine  $l_S = \frac{V_S}{A_S}$  von  $95,81 \mu\text{m}$ .

Die gesamte mittlere Absorptionslänge  $L_J$  bei einer Absorptionsmessung über das Mikroplasma-Array wird mit die Anzahl der hintereinanderliegenden Kavitäten  $N$  und  $l_S$  über

$$L_A = N \cdot l_s \quad (4.26)$$

berechnet. Mit der bekannten Anzahl der hintereinanderliegenden Kavitäten des Gitterdesigns GD2 von  $N = 189$  ergibt sich eine mittlere Diffusionslänge von  $L_A = 18,11$  mm.

Mit den berechneten Werten kann die Transmission  $\frac{I}{I_0}$  der Messung am COST-Jet mit dem einer Messung am Mikroplasma-Array verglichen werden. Bei der COST-Jet Messung durchstrahlt der gesamte als homogen angenommene Laserquerschnitt einen  $L_J$  langen Bereich mit einer in erster Näherung homogenen Dichte  $n_J$ . Demnach kann die Transmission in dieser Messung über

$$\frac{I}{I_{0J}} = \exp(-n_J \cdot \sigma \cdot L_J) \quad (4.27)$$

berechnet werden. Bei der Mikroplasma-Array Messung strahlt nur der Bruchteil  $\frac{A_S}{A}$  der Anfangsintensität  $I_0$  mit einer mittleren Absorptionslänge von  $L_A$  durch eine in erster Näherung homogenen Dichte  $n_A$ . Demnach lässt sich die Transmission der Messung am Mikroplasma-Array über

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\frac{A_S}{A} I_0 \exp(-n_A \cdot \sigma \cdot L_A) + \left(1 - \frac{A_S}{A}\right) I_0}{I_0} \quad (4.28)$$

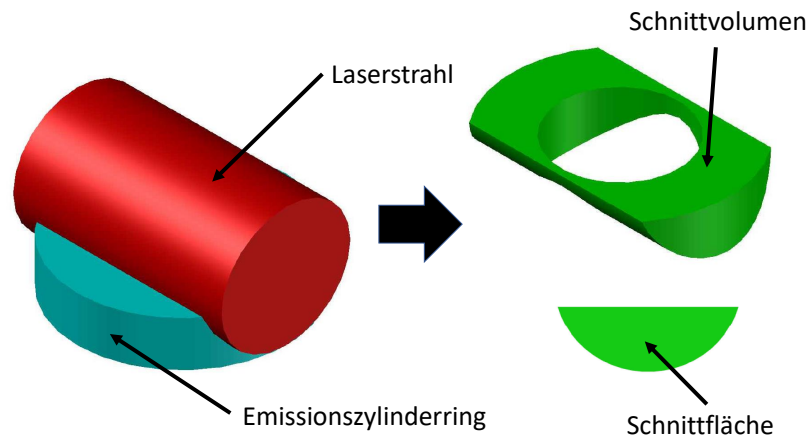
bestimmen. Um bei der angenommenen gleichen Verbreiterung die gleiche Fläche unter dem Absorptionsprofil zu erhalten, muss die Transmission der beiden Messungen gleich groß sein. Mit dieser Bedingung ergibt sich

$$\frac{A_S}{A} \exp(-n_A \cdot \sigma \cdot L_A) + 1 - \frac{A_S}{A} = \exp(-n_J \cdot \sigma \cdot L_J). \quad (4.29)$$

In erster Näherung der Exponentialfunktion kann eine Beziehung der beiden homogenen Metastabilendichten

$$n_A \approx \frac{A}{A_S} \cdot \frac{L_J}{L_A} \cdot n_J \quad (4.30)$$

aufgestellt werden. Werden die ermittelten Werte eingesetzt, ergibt sich, dass die Metastabilendichte  $n_A$  im Mikroplasma-Array um einen durch die Entladungs- und Lasergeometrie bedingten Faktor  $GF = 4,90$  größer sein muss, als im COST-Jet mit einer Absorptionslänge von  $L_J = 30$  mm um das gleiche Signal zu erhalten.



**Abbildung 4.37:** Das Schnittvolumen des Laserstrahls mit der Emissionsstruktur in Form eines Zylinderringes.

### Zeitabhängiger Faktor

Durch die begrenzte Lebensdauer der metastabilen Zustände ist die Metastabilendichte zeitabhängig. Da die Periodendauer der Entladung und damit der Erzeugung der Metastabilen in Mikroplasma-Arrays deutlich über der Lebensdauer liegt, sinkt die Metastabilendichte mit der Zeit ab. Im COST-Jet ist dies aufgrund der um vier Größenordnungen höheren Anregungsfrequenz nicht der Fall und die Metastabilendichte moduliert nicht mit der Zeit [48][50][80]. In diesem Abschnitt wird ein zeitabhängiger Faktor ermittelt, der die Vergleichbarkeit zu der Referenzmessung herstellen soll.

Wie in Abschnitt 4.3.3 bereits eingeführt, brennt die Entladung in der positiven Halbperiode außerhalb und in der negativen Halbperiode innerhalb der Kavität. Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutiert wurde, verbleiben die Metastabilen am Ort ihrer Entstehung. Demnach kann aus dem Emissionsverhalten geschlossen werden, dass in der negativen Halbperiode auch die Metastabilen in der Kavität entstehen und auf Grund der kurzen Lebensdauer in dieser verbleiben. Deshalb kann nur in der positiven Halbperiode eine Metastabilendichte außerhalb der Kavitäten produziert und gemessen werden. Diese sinkt, aufgrund der durch Verlustkanäle verursachten Lebensdauer, in der Periodendauer der angelegten Spannung  $T$  mit 0,1 ms auf 43% ab, bevor eine erneute Produktion stattfindet. Der dominante Verlustkanal ist dabei das Three-Body Quenching, wie im Abschnitt 2.6 ausgeführt wurde. Bei dem Cost-Jet moduliert die Metastabilendichte auf Grund einer Anregungsfrequenz von 13,56 MHz nicht mit der Zeit und ist somit über die gesamte Absorptionsmessung

konstant. Für die Übertragung der Ergebnisse einer Jet-Messung auf das Array wird deshalb neben dem geometrischen Faktor ein zeitabhängiger Faktor bestimmt.

Bei einer Array-Messung sinkt die Metastabilendichte zwischen zwei Anregungen aufgrund der kurzen Lebensdauer  $\tau$  und des ausgeschalteten Produktionskanals ab. Die durchschnittlich vorhandene Metastabilendichte  $n_m$  ist bei einer Metastabilendichte zum Zeitpunkt der Entladung  $n_0$  über

$$n_m = \frac{1}{T} \int_0^T n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \quad (4.31)$$

gegeben. Mit der Anregungsfrequenz von 10 kHz des Mikroplasma-Arrays und der Lebensdauer des untersuchten Metastabilenzustandes in Argon von 119 ns ergibt sich  $n_m$  zu  $0,00119n_0$ . Die Fläche unter der Absorptionskurve bei einer Argon-Messung mit dem Mikroplasma-Array ist demnach bei der gleichen ursprünglichen Metastabilendichte  $n_0$  somit 840-mal kleiner als bei einer Argon-Messung beim COST-Jet. Damit ergibt sich ein Zeitfaktor  $ZF$  von 840. Bei einer Helium-Messung ergibt sich, aufgrund der größeren Lebensdauer, ein  $ZF$  von 17,24.

#### Zusammenfassung der beiden Faktoren

Da die beiden Faktoren unabhängig voneinander sind, kann eine im Array gemessene Metastabilendichte  $n_{Array}$  über die Formel

$$n_{Array} = GF \cdot ZF \cdot n_{Jet} = TF \cdot n_{Jet} \quad (4.32)$$

in eine äquivalente Metastabilendichte in dem Referenz-COST-Jet umgerechnet werden. Dabei ist der totale Umrechnungsfaktor  $TF$  das Produkt des geometrischen und des zeitabhängigen Faktors. Es ergibt sich ein  $TF$  von  $4,90 \cdot 840 = 4116$ . Demnach müsste eine um diesen Faktor höhere Metastabilendichte im Mikroplasma-Array vorliegen, um das gleiche Signal wie in der Referenz zu erhalten, da in beiden Plasmaquellen eine ähnliche Halbwertsbreite der Verbreiterung aufgrund der gleichen Verbreiterungsmechanismen vorliegt. In der Umkehrung bedeutet das, dass bei der Annahme der gleichen Metastabilendichte im Mikroplasma-Array und im COST-Jets das Absorptionsprofil des Mikroplasma-Arrays um den Faktor  $TF$  kleiner ist. Die Höhe des abgeschätzten Absorptionsprofils von  $\approx 8 \cdot 10^{-5}$  liegt zwei Größenordnungen unter der Höhe des mittleren Rauschens des gemessenen Absorptionsprofils, vgl. mit Abbildung 4.34, und geht darin unter. Die minimale im COST-Jet messbare Metastabilendichte wird als diejenige bestimmt, bei der ein Signal-zu-Rausch Verhältnis

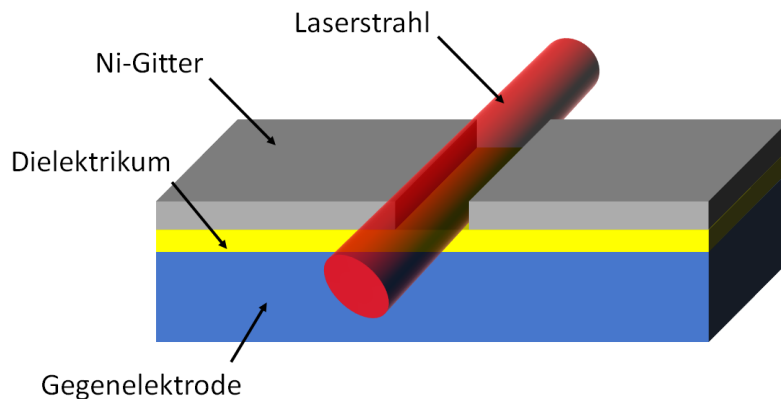
$$SNR = \frac{H_{Signal}}{H_{Rauschen}} \quad (4.33)$$

von 10 vorliegt. Dabei ist  $H_{Signal,Rauschen}$  die Größe des Signals bzw. des Rauschens. Das mittlere Rauschen der durchgeführten COST-Jet Messung wird aus den Residuen der Anpassung zu einem Wert von  $(1,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$  bestimmt. Demnach ist die Höhe des Absorptionsprofils der minimal messbaren Metastabilendichte  $(1,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} \cdot 10 = (1,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$ . Ein Lorentzprofil dieser Höhe und der gleichen Halbwertsbreite hat die Fläche  $(0,3 \pm 0,2)$  GHz. Über die Gleichung 2.7 kann die minimal detektierbare Metastabilendichte im COST-Jet zu  $(8 \pm 6) \cdot 10^9/\text{cm}^3$  bestimmt werden. Die minimal messbare Metastabilendichte im Mikroplasma-Array, die Empfindlichkeit, ergibt sich aus diesem Wert über die Gleichung 4.32 zu  $(8 \pm 6) \cdot 10^9/\text{cm}^3 \cdot TF = (3 \pm 3) \cdot 10^{13}/\text{cm}^3$ . Da eine ähnliche, nur etwas geringere Metastabilendichte als im Jet, im Array erwartet wird, ist somit die Empfindlichkeit des Messsystems um mehrere Größenordnungen zu klein, um diese detektieren zu können.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Für den nach den SFB Anforderungen neu entwickelten Mikroplasma-Array Reaktor konnte die typische Strom-Spannungs-Charakteristik einer DBD aufgenommen werden und auch das schon zuvor beobachtete Entladungsverhalten. Die nicht mögliche Bestimmung der Metastabilendichte kann auf die zu geringe Empfindlichkeit des verwendeten TDLAS-Messaufbaus zurückgeführt werden. Die Empfindlichkeit in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{13}/\text{cm}^3$  konnte über die Messung einer Äquivalenzdichte in einem COST-Jet bestimmt werden. Diese wurde über einen geometrischen und einem zeitabhängigen Faktor vergleichbar gemacht. Zur Bestimmung des geometrischen Faktors wurden numerische Simulationen durchgeführt, die einen vernachlässigbaren Einfluss der Fluidströmung und der Thermik auf die Verteilung der Metastabilen ergaben. Aus den Simulationen konnte ebenfalls geschlossen werden, dass sich der neu entwickelte Reaktor für die Katalyse eignet, da die katalytische Oberfläche von der Strömung erreicht wird, solange der Kavitätendurchmesser über  $100\text{ }\mu\text{m}$  liegt. Eine numerische Berechnung des elektrischen Potentials konnte mit einem bereits existierenden Mikroplasma-Array Modell verglichen werden. Obwohl es sich bei dem in dieser Arbeit erstellten Modell nicht um ein Plasmamodell handelt, zeigten die Modelle ähnliche Strukturen. Anhand des Modells ließen sich die, in anderen Arbeiten beobachteten, Emissionsstrukturen der Mikroplasma-Arrays erklären und gleichsetzen mit den Entstehungsorten der Metastabilen. Diese befinden sich an den Rändern der Kavitäten und Gitteroberfläche in der direkten Nähe zu den Kavitäten. Aufgrund der berechneten geringen Lebensdauer konnte ebenfalls die Diffusion als Verteilungsmechanismus ausgeschlossen werden, was zu der Vermutung führt, dass die Metastabilen nur am Ort ihrer Entstehung existieren. Aus anschließenden, weiterführenden Überlegungen zu dieser Vermutung konnte ein zeitabhängiger Faktor bestimmt werden, da die TDLAS die Metastabilen nur in der positiven Halbperiode messen kann, da sie sich nur dann im messbaren Bereich oberhalb der Kavitäten befinden. Aus vorangegangenen Arbeiten konnte die Verteilung der Metastabilen in der positiven Halbperiode um eine  $100\text{ }\mu\text{m}$ -Kavität als ein  $40\text{ }\mu\text{m}$  hoher und breiter Zylinderring mit einem Innendurchmesser von  $100\text{ }\mu\text{m}$  abgeschätzt werden. Diese Abschätzung ist sehr vereinfacht, da am Rand des Zylinders eine Stufenfunktion vorliegt und auch die Metastabilendichte im Zylinder als räumlich angenommen werden. Da der dominante Entstehungsprozess für die Metastabile in der Elektronenstoßanregung vermutet wird und die Elektronendichte und Energie, wie aus den Plasmamodell abgelesen werden kann, im Raum nicht konstant ist, ist auch die

Metastabilendichte nicht konstant. Eine weitere sehr konservative Abschätzung ist die exakte Justierung des Lasers auf die Kavitätenmitte und auf die Oberfläche. Sobald ein Abstand zwischen dem Laserstrahl und der Gitteroberfläche existiert, wird der Bereich kleiner, in dem Absorption auftreten kann, was die Empfindlichkeit senkt. Fällt der Laser auf die Oberfläche, können Randeffect und Reflektionen auftreten, die wellenlängenabhängig sind und die Messung stören können. Ebenfalls ist die Parallelität zwischen Oberfläche und dem Laserstrahl ein idealisierter Fall. Zusammengefasst ist die abgeschätzte Empfindlichkeit dementsprechend als eine minimale Grenze anzusehen.



**Abbildung 5.1:** Neues Reaktordesign mit streifenförmigen Kavitäten zur Absorptionsmessung innerhalb der Kavitäten.

Eine Verbesserung der Empfindlichkeit kann erreicht werden indem das SNR verbessert wird. Dies kann z.B. durch einen Lock-In-Verstärker geschehen oder durch eine höhere Anzahl an Mittelungen. Ebenfalls könnte bei einer absolut planaren Gitteroberfläche und einer exakten parallelen Ausrichtung des Laserstrahls der Laserstrahlquerschnitt weiter abgesenkt werden. Dadurch würde die Teile des Laserstrahlquerschnittes durch den Träger und das Gitter geblockt werden, die in der vorliegenden Arbeit durch einen Bereich fliegen in dem keine Metastabilendichte vorliegt. Eine Verkleinerung des zeitabhängigen Faktors kann durch eine höhere Entladungsfrequenz erreicht werden, welche jedoch durch die damit steigende, im Reaktor deponierte, Leistung begrenzt ist. Eine weitere Möglichkeit zeigt die Abbildung 5.1. Das seitlich offene Streifendesign für das Gitter ermöglicht es auch die Metastabilen in der negativen Halbperiode zu messen, was die Empfindlichkeit verdoppelt. Der geometrische Faktor kann durch eine Verringerung des Laserdurchmessers verkleinert werden da somit ein Großteil des Laserdurchmessers den Bereich mit hohen Metastabilen durchquert. Ein Plasmamodell, welches die Metastabilendichten für das entwickelte Metallgitterdesign berechnet, würde viele der in dieser

---

Arbeit aufgestellten Abschätzungen präzisieren, da es Anhaltspunkte für die zeitliche und räumliche Ausdehnung der Metastabilen liefert.

## Literatur

- [1] Stephan Reuter et al. „Kalte Plasmen in der Medizin“. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 26.5 (), S. 28–34. DOI: 10.1002/vipr.201400565.
- [2] D Caruana. „Plasmas for aerodynamic control“. In: *Plasma Physics and Controlled Fusion* 52.12 (2010), S. 124045.
- [3] AI Pylinina und II Mikhaleiko. „Activation of Cu-, Ag-, Au/ZrO<sub>2</sub> catalysts for dehydrogenation of alcohols by low-temperature oxygen and hydrogen plasma“. In: *Theoretical and Experimental Chemistry* 49.1 (2013), S. 65–69.
- [4] Hyun-Ha Kim et al. „A multidisciplinary approach to understand the interactions of nonthermal plasma and catalyst: a review“. In: *Catalysis Today* 256 (2015), S. 13–22.
- [5] KH Becker, KH Schoenbach und JG Eden. „Microplasmas and applications“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39.3 (2006), R55.
- [6] S-J Park et al. „Silicon microdischarge devices having inverted pyramidal cathodes: Fabrication and performance of arrays“. In: *Applied Physics Letters* 78.4 (2001), S. 419–421.
- [7] Sebastian Dzikowski. „Investigation of Microarray Plasmas with an adjacent dielectric“. Masterarbeit. Ruhr-Universität Bochum Institut für Experimentalphysik II, 2016.
- [8] MK Kulsreshath et al. „Study of dc micro-discharge arrays made in silicon using CMOS compatible technology“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 45.28 (2012), S. 285202.
- [9] Arthur Greb. „Anregungscharakteristik von ausgedehnten Mikro-Entladungsstrukturen in Edelgasatmosphäre“. Diplomarbeit. Ruhr-Universität Bochum Institut für Experimentalphysik II, Aug. 2010.
- [10] Françoise Massines et al. „Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges“. In: *The European Physical Journal-Applied Physics* 47.2 (2009).
- [11] Qing Li et al. „Role of metastable atoms in the propagation of atmospheric pressure dielectric barrier discharge jets“. In: *Journal of Applied Physics* 107.4 (2010), S. 043304.

- 
- [12] Marc Boeke Volker Schulz-von der Gathen. „Pulsed plasma interaction with catalytic surfaces within micro-structured array devices“. SFB 1316 Projectantrag A7. 2016.
  - [13] Prof. Achim von Keudell. *Einfuehrung in die Plasmaphysik*. Vorlesungsskript. 2014.
  - [14] Ulrich Kogelschatz. „Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications“. In: *Plasma chemistry and plasma processing* 23.1 (2003), S. 1–46.
  - [15] K Buss. „Die elektrodenlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenoszillographen“. In: *Archiv für Elektrotechnik* 26.4 (1932), S. 261–265.
  - [16] A v Engel, R Seeliger und M Steenbeck. „Über die Glimmentladung bei hohen Drucken“. In: *Zeitschrift für Physik* 85.3-4 (1933), S. 144–160.
  - [17] Ulrich Kogelschatz, Baldur Eliasson und W Egli. „Dielectric-barrier discharges. Principle and applications“. In: *Le Journal de Physique IV* 7.C4 (1997), S. C4–47.
  - [18] Ulrich Kogelschatz. „Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges“. In: *IEEE Transactions on plasma science* 30.4 (2002), S. 1400–1408.
  - [19] Ray Bartnikas. „Note on discharges in helium under ac conditions“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 1.5 (1968), S. 659.
  - [20] Kai Wu und LA Dissado. „Model for electrical tree initiation in epoxy resin“. In: *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation* 12.4 (2005), S. 655–668.
  - [21] J Reece Roth. *Industrial plasma engineering: Volume 2: Applications to nonthermal plasma processing*. CRC press, 2001.
  - [22] DX Liu et al. *Plasma Source Sci. Technol.* 19, 025018 (2010).
  - [23] Vladimir N Ochkin. *Spectroscopy of low temperature plasma*. John Wiley & Sons, 2009.
  - [24] Subrahmanyam Chandrasekhar. *Radiative transfer*. Courier Corporation, 2013.
  - [25] Nader Sadeghi. „Practical Aspects of Molecular Spectroscopy in Plasmas 6. Molecular Spectroscopy Techniques Applied for Processing Plasma Diagnostics“. In: *Journal of Plasma and Fusion Research* 80.9 (2004), S. 767–776. DOI: 10.1585/jspf.80.767.
  - [26] C Penache et al. „Characterization of a high-pressure microdischarge using diode laser atomic absorption spectroscopy“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 11.4 (2002), S. 476.

- [27] W. Heisenberg. „Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik“. In: *Zeitschrift für Physik* 43.3 (März 1927), S. 172–198. ISSN: 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01397280.
- [28] Wolfgang Demtröder. *Laserspektroskopie 1 : Grundlagen*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. ISBN: 978-3-642-21305-2.
- [29] Bernhard Welz und Michael Sperling. *Atomic absorption spectrometry*. Third Edition. John Wiley & Sons, 2008.
- [30] R. Neuhauser. *Anwendungen der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) in der industriellen Überwachung von Schwermetall-Aerosolemissionen*. Utz, Wiss., 1999. ISBN: 9783896755506.
- [31] G Traving. „Interpretation of line broadening and line shift“. In: *Plasma Diagnostics* (1968).
- [32] P S Moussounda und P Ranson. „Pressure broadening of argon lines emitted by a high-pressure microwave discharge (Surfatron)“. In: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 20.5 (1987), S. 949.
- [33] IL Grinshtein, DA Katskov und MA Khodorkovskii. „Shifts in the absorption lines of Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Ga, In, Mg, and Sr vapors in argon, nitrogen, and helium under atomic-absorption measurement conditions“. In: *Journal of Applied Spectroscopy* 44.5 (1986), S. 439–444.
- [34] W Behmenburg. *Interpretation of spectral line broadening by foreign gases*. Techn. Ber. Univ. Saarlandes, Saarbruecken, Ger., 1968.
- [35] K Tachibana, H Harima und Y Urano. „Measurements of collisional broadening and the shift of argon spectral lines using a tunable diode laser“. In: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 15.18 (1982), S. 3169.
- [36] Nikola Konjević. „Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications“. In: *Physics reports* 316.6 (1999), S. 339–401.
- [37] HANS Griem. *Plasma Spectroscopy*. 1964.
- [38] Hans R. Griem. „Stark Broadening of Isolated Spectral Lines from Heavy Elements in a Plasma“. In: *Phys. Rev.* 128 (2 Okt. 1962), S. 515–523. DOI: 10.1103/PhysRev.128.515.
- [39] Christopher Gerry, Peter Knight und Peter L Knight. *Introductory quantum optics*. Cambridge university press, 2005.
- [40] Göran Norlén. „Wavelengths and Energy Levels of Ar I and Ar II based on New Interferometric Measurements in the Region 3 400-9 800 Å“. In: *Physica Scripta* 8.6 (1973), S. 249.

- 
- [41] WL Wiese et al. „Unified set of atomic transition probabilities for neutral argon“. In: *Physical Review A* 39.5 (1989), S. 2461.
- [42] R Deloche et al. „High-pressure helium afterglow at room temperature“. In: *Physical Review A* 13.3 (1976), S. 1140.
- [43] Ö Şahin et al. „Penning transfer in argon-based gas mixtures“. In: *Journal of Instrumentation* 5.05 (2010), P05002.
- [44] WL Wiese und JR Fuhr. „Accurate atomic transition probabilities for hydrogen, helium, and lithium“. In: *Journal of physical and chemical reference data* 38.3 (2009), S. 565–720.
- [45] Xi-Ming Zhu und Yi-Kang Pu. „A simple collisional–radiative model for low-temperature argon discharges with pressure ranging from 1 Pa to atmospheric pressure: kinetics of Paschen 1s and 2p levels“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.1 (2009), S. 015204.
- [46] William C Martin. „Energy levels and spectrum of neutral helium (4He I)“. In: *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* 64 (1960), S. 19–28.
- [47] Dominik Z. Kandula et al. „Extreme Ultraviolet Frequency Comb Metrology“. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (6 Aug. 2010), S. 063001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.063001.
- [48] Dimitris P Lymberopoulos und Demetre J Economou. „Fluid simulations of glow discharges: Effect of metastable atoms in argon“. In: *Journal of applied physics* 73.8 (1993), S. 3668–3679.
- [49] LS Zhang. „A possible mechanism of the self quenching streamer mode“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 247.2 (1986), S. 343–346.
- [50] Ilija Stefanović et al. „Argon metastable dynamics and lifetimes in a direct current microdischarge“. In: *Journal of Applied Physics* 116.11 (2014), S. 113302.
- [51] A. V. Phelps und J. P. Molnar. „Lifetimes of Metastable States of Noble Gases“. In: *Phys. Rev.* 89 (6 März 1953), S. 1202–1208. DOI: 10.1103/PhysRev.89.1202.
- [52] K Tachibana, Y Kishimoto und O Sakai. „Measurement of metastable He\*(2 S 1 3) density in dielectric barrier discharges with two different configurations operating at around atmospheric pressure“. In: *Journal of Applied Physics* 97.12 (2005), S. 123301.
- [53] K Tachibana. „Excitation of the 1 s 5, 1 s 4, 1 s 3, and 1 s 2 levels of argon by low-energy electrons“. In: *Physical Review A* 34.2 (1986), S. 1007.

- [54] Benedikt Niermann. „The role of metastable atoms in radio-frequency micro-plasma jet discharges operated at atmospheric pressure“. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [55] Yu-Ru Zhang et al. „Can plasma be formed in catalyst pores? A modeling investigation“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 185 (2016), S. 56–67.
- [56] Lothar Michalowsky. *Magnettechnik: Grundlagen, Werkstoffe, Anwendungen*. Vulkan-Verlag GmbH, 2006.
- [57] Bulent E Yoldas und Deborah P Partlow. „Wide spectrum antireflective coating for fused silica and other glasses“. In: *Applied optics* 23.9 (1984), S. 1418–1424.
- [58] DP Thompson, AM Dickins und JS Thorp. „The dielectric properties of zirconia“. In: *Journal of materials science* 27.8 (1992), S. 2267–2271.
- [59] Judith Golda. „Emissionsspektroskopische Untersuchung der Wechselwirkungeinzelter und mehrerer Entladungskavitäten von Mikroarrays“. Masterarbeit. Ruhr-Universität Bochum Institut für Experimentalphysik II, 2013.
- [60] R. Dussart et al. „Integrated micro-plasmas in silicon operating in helium“. In: *The European Physical Journal D* 60.3 (Dez. 2010), S. 601–608. ISSN: 1434-6079. DOI: 10.1140/epjd/e2010-00272-7.
- [61] Ekbert Hering und Rolf Martin. *Photonik*. Springer, 2006.
- [62] Dieter Meschede. *Optik, Licht und Laser*. Springer-Verlag, 2009.
- [63] Markus Werner Sigrist. *Laser: Theorie, Typen und Anwendungen*. Springer-Verlag, 2018.
- [64] Klaus Petermann. *Laser diode modulation and noise*. Bd. 3. Springer Science & Business Media, 2012.
- [65] Anonymous Author. „Light sources“. In: *Annual Reports on Analytical Atomic Spectroscopy* 1 (1971), S. 2–6.
- [66] HighFinesse GmbH. *Technical Product Brochure Specifications*. Okt 2018. URL: [http://www.highfinesse.com/misc/miscfiles/HighFinesse\\_Wavemeter\\_web.pdf](http://www.highfinesse.com/misc/miscfiles/HighFinesse_Wavemeter_web.pdf).
- [67] MK Kulsreshath et al. „Width-dependent interaction of trench-like micro-discharges arranged in sub-arrays on a single silicon-based chip“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 23.4 (2014), S. 045012.
- [68] Alexander Wollny et al. „Ionization wave propagation on a micro cavity plasma array“. In: *Applied Physics Letters* 99.14 (2011), S. 141504.
- [69] Eckart Laurien und Herbert Oertel Jr. *Numerische Strömungsmechanik: Grundgleichungen und Modelle–Lösungsmethoden–Qualität und Genauigkeit*. Springer-Verlag, 2018.

- 
- [70] Herbert Oertel jr, Martin Böhle und Thomas Reviol. *Strömungsmechanik: Grundlagen-Grundgleichungen-Lösungsmethoden-Softwarebeispiele*. Springer-Verlag, 2011.
- [71] G. B. Venturi. „Experimental Inquiries Concerning the Principle of the Lateral Communication of Motion in Fluids“. In: *Tracts on Hydraulics* (1836).
- [72] Herbert Sigloch. *Technische fluidmechanik*. Bd. 1. Springer, 1991.
- [73] Franz Durst. *Grundlagen der Strömungsmechanik: eine Einführung in die Theorie der Strömung von Fluiden*. Springer-Verlag, 2007.
- [74] Joel H Ferziger und Milovan Peric. *Numerische Strömungsmechanik*. Springer-Verlag, 2008.
- [75] Klaus Langeheinecke et al. *Thermodynamik für Ingenieure - Ein Lehr- und Arbeitsbuch für das Studium*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2017. ISBN: 978-3-658-14301-5.
- [76] George SK Wong. *Handbook of the speed of sound in real gases*. Academic Press, 2002.
- [77] Mark J Kushner. „Modeling of microdischarge devices: Pyramidal structures“. In: *Journal of applied physics* 95.3 (2004), S. 846–859.
- [78] Christian Edelmann. *Vakuumphysik: Grundlagen, Vakuumherzeugung und -messung, Anwendungen (German Edition)*. Spektrum Akademischer Verlag, 1997.
- [79] Jochen Waskoenig et al. „Diagnostic-based modeling on a micro-scale atmospheric-pressure plasma jet“. In: *Pure and applied chemistry* 82.6 (2010), S. 1209–1222.
- [80] Stefan Spiekermeier. „Transient metastable dynamics in atmospheric pressure microplasma jets“. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum Institut für Experimentalphysik II, 2016.
- [81] Patrick Preissing. „Untersuchung von HiPIMS Plasmen mittels Absorptionsspektroskopie“. Magisterarb. Ruhr-Universität Bochum, 2016.
- [82] Judith Golda et al. „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet’“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.8 (2016), S. 084003.
- [83] X Yang et al. „Comparison of an atmospheric pressure, radio-frequency discharge operating in the  $\alpha$  and  $\gamma$  modes“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 14.2 (2005), S. 314.
- [84] JJ Shi et al. „Three modes in a radio frequency atmospheric pressure glow discharge“. In: *Journal of applied physics* 94.10 (2003), S. 6303–6310.

- [85] Henrik Boettner. „Dynamics in Micro-scaled Atmospheric Pressure Plasma Arrays“. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [86] A Greb et al. „Excitation dynamics of a kHz driven micro-structured plasma channel device operated in argon“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 20.5 (2011), S. 055010.
- [87] Sebastian Dzikowski. „Phasenabhängige Expansion der Emissionsstrukturen eines Mikroplasma-Arrays“. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum, Sep. 2014.
- [88] I Yu Baranov, VI Demidov und NB Kolokolov. „Temperature dependence of rate constants for metastable atomic-argon deactivation by slow electrons“. In: *Optics and Spectroscopy* 51 (1981), S. 316–318.

## Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung der Arbeit unterstützt und begleitet haben. Mein besonderer Dank gilt dabei:

- Prof. Dr. Achim von Keudell, der mir ermöglicht hat, im Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Ruhr Universität Bochum diese Arbeit zu schreiben
- Dr. Volker Schulz-von der Gathen, der mich während meiner Masterarbeit aufopfernd betreut und sich stets Zeit genommen hat, obwohl ihm deshalb ein Power-Point-Karaoke drohte.
- Meiner Familie, die mich durch das ganze Studium hinweg emotional und finanziell unterstützt hat.
- Sebastian Dzirkowski, der sich, neben einer ausführlichen Einarbeitung, über die gesamte Arbeit hinweg stets Zeit für meine Fragen genommen hat.
- Marica Tschirbs, die mich stets unterstützt, motiviert und diese Arbeit um einige Kommata reicher gemacht hat.
- Alexander Knodel, der für mich ein Leidensgenosse und Motivator durch das ganze gemeinsame Studium war.
- Beatrix Biskup, die mir stets ihren Schlüssel geliehen und für die aufheiternde Atmosphäre im Büro gesorgt hat.
- Julian Held, der mir viele hilfreiche Denkansätze gegeben hat.
- Den restlichen Mitarbeiter des Lehrstuhls, die stets hilfsbereit sind und für eine lockere Arbeitsatmosphäre sorgen.
- Die Techniker und die Administration, die mir bei technischen und bürokratischen Problemstellungen geholfen haben.



## Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit mit dem Titel „Erzeugung von Metastabilen mit Hilfe von kHz-getriebenen Mikroplasma-Arrays“ selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

## Belehrung

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50 000 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden (§ 63 Abs. 5 Hochschulgesetz –HG–).

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt wird mit Freiheitsstrafe bis zu 3 Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

Die Technische Universität Dortmund wird ggf. elektronische Vergleichswerkzeuge (wie z. B. die Software „turnitin“) zur Überprüfung von Ordnungswidrigkeiten in Prüfungsverfahren nutzen.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift