

Entwicklung, Charakterisierung und Anwendungen nichtthermischer Luft- Plasmajets

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

"Doctor rerum naturalium"

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Annette Meiners

aus Wolfsburg

Göttingen 2011

Referent: Prof. Dr. Bernd Abel

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Troe

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2011

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung und Zielsetzung	3
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Dielektrisch behinderte Entladung	5
2.1.1 Grundlagen	5
2.1.2 Vorgänge im Plasma	8
2.1.2.1 Allgemeines.....	8
2.1.2.2 Elektronenenergieverteilungsfunktion	9
2.1.2.3 Entstehung und Abbau von Ozon.....	10
2.1.2.4 Bildungsgeschwindigkeit und Lebensdauer	12
2.1.3 Oberflächenprozesse und Sekundärelektronenemission	14
2.1.3.1 Paschenkurve.....	15
2.1.4 Einfluss des Dielektrikums.....	16
2.1.4.1 Kapazität.....	17
2.1.4.2 Sekundärelektronenkoeffizient.....	19
2.1.4.3 Verlustfaktor.....	19
2.2 Plasmadiagnostik.....	20
2.2.1 Optische Emissionsspektroskopie	20
2.2.1.1 Beobachtete Übergänge.....	21
2.2.1.2 Bestimmung der Besetzungsdichte elektronisch angeregter Spezies.....	24
2.2.1.3 Bestimmung der Anregungstemperatur	27
2.2.1.4 Bestimmung der Rotationstemperatur.....	28
2.2.2 Elektrische Messtechnik.....	29
2.2.2.1 Bestimmung der Leistung	29
2.2.2.2 Bestimmung der Elektronendichte	31
2.2.3 Absorptionsspektroskopie	31
2.2.3.1 Bestimmung der Ozonkonzentration.....	31
2.3 Plasmasimulation	32
2.3.1 Boltzmann-Transportgleichung.....	33
2.3.2 Fluid-Modell.....	33
2.3.3 Drift-Diffusions-Näherung.....	34
2.3.4 Lokale Feldnäherung.....	36
2.3.5 Elektrostatisches Feld.....	36
2.3.6 Oberflächenprozesse	37
2.3.6.1 Oberflächenreaktionen	37
2.3.6.2 Änderung der Elektronenenergie an der Oberfläche.....	39
2.3.6.3 Ansammlung von Oberflächenladungen	39
2.3.7 Erforderliche Eingabedaten.....	40
2.3.7.1 Geschwindigkeitskonstanten für Elektronenstoßreaktionen	40
2.3.7.2 Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von Ionen und Neutralen	41

2.3.7.3	Mobilität und Diffusionskoeffizient der Elektronen	42
2.3.7.4	Mobilität und Diffusionskoeffizient der Ionen und Neutralteilchen	42
2.4	Randwinkelmessungen	44
3	Stand des Wissens.....	46
3.1	Plasmajets auf Grundlage einer DBE	46
3.2	Plasmajets mit Hochgeschwindigkeitsdüsen	49
3.3	Optimierung von Plasmaquellen	50
3.3.1	Dielektrikum.....	51
3.3.2	Gasströmungsgeschwindigkeit.....	51
3.3.3	Gasspalt	52
3.3.4	Ozonkonzentration	53
3.4	Plasmasimulation	55
4	Experimente zur Optimierung von Plasmajets	56
4.1	Optische Emissionsspektroskopie und elektrische Messtechnik	57
4.1.1	Experimenteller Aufbau	57
4.1.2	Optimierung des Materials des Dielektrikums	59
4.1.2.1	Verwendete Materialien	59
4.1.2.2	Entladungscharakteristik in Abhängigkeit vom Dielektrikum.....	61
4.1.2.3	Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit vom Dielektrikum.....	62
4.1.3	Optimierung der Dicke des Dielektrikums.....	64
4.1.3.1	Entladungscharakteristik in Abhängigkeit der Dicke des Dielektrikums	64
4.1.3.2	Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums....	66
4.1.4	Optimierung der Anzahl der Dielektrika.....	67
4.1.4.1	Entladungscharakteristik in Abhängigkeit von der Anzahl der Dielektrika	67
4.1.4.2	Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit von der Anzahl der Dielektrika.....	68
4.1.5	Optimierung der Gasströmungsgeschwindigkeit	69
4.1.5.1	Entladungscharakteristik in Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschw. .	70
4.1.5.2	Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschw.	71
4.1.6	Optimierung des Gasspalt	73
4.1.6.1	Entladungscharakteristik in Abhängigkeit vom Gasspalt	74
4.1.6.2	Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit vom Gasspalt.....	74
4.2	Absorptionsspektroskopie	76
4.2.1	Experimenteller Aufbau	76
4.2.2	Optimierung der Ozonproduktion	77
4.2.2.1	Ozonproduktion in Abhängigkeit vom Dielektrikum	77
4.2.2.2	Ozonproduktion in Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums.....	77
4.2.2.3	Ozonproduktion in Abhängigkeit von der Anzahl der Dielektrika	78
4.2.2.4	Ozonproduktion in Abhängigkeit der Gasströmungsgeschwindigkeit.....	78
4.2.2.5	Ozonproduktion in Abhängigkeit von der Leistung.....	80
4.2.2.6	Ozonproduktion in Abhängigkeit vom Gasspalt.....	82
4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	84
5	Simulation zur Optimierung von Plasmajets.....	85

5.1	Definition des Modells	85
5.1.1	Geometrie	85
5.1.2	Gebietsbedingungen	86
5.1.3	Randbedingungen	88
5.1.4	Eingabeparameter	88
5.1.5	Netz	90
5.1.6	Löser	91
5.1.7	Berechnung des Stroms	91
5.2	Ergebnisse der Simulation	91
5.2.1	Zeitabhängige Entwicklung der verschiedenen Plasmaspezies	91
5.2.2	Abhängigkeit vom Material des Dielektrikums	97
5.2.3	Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums	99
5.2.4	Abhängigkeit vom Gasfluss	100
5.2.5	Abhängigkeit vom Gasspalt	102
5.2.6	Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der Gasströmungsgeschwindigkeit	103
5.2.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	104
6	Bau eines Hochgeschwindigkeits-Plasmajets	106
6.1	Aufbau	106
7	Charakterisierung eines Plasmajets	108
7.1	Experimentelle Charakterisierung des Plasmajets	108
7.1.1	Plasma	108
7.1.1.1	Optische Emissionsspektroskopie und elektrische Messtechnik	108
7.1.2	Plasmastrahl	109
7.1.2.1	Absorptionsspektroskopie	109
7.1.2.2	Temperaturmessung	109
7.1.2.3	Raman-Spektroskopie	110
7.2	Charakterisierung des Plasmajets durch Simulation	114
7.2.1	Plasma	116
7.2.2	Plasmastrahl	118
8	Überprüfung von Behandlungseffekten	121
8.1	Anwendungen und Oberflächendiagnostik	121
8.2	Randwinkelmessungen	124
8.2.1	Abhängigkeit von der Behandlungszeit	125
8.2.2	Abhängigkeit vom Arbeitsabstand und der Elektrodenlänge	126
8.2.3	Abhängigkeit vom Gasfluss	127
8.3	Vergleich mit anderen Plasmajets	128
9	Zusammenfassung und Ausblick	129
10	Anhang	132
10.1	Verwendete Symbole	132
10.2	Berücksichtigte Spezies und deren Eigenschaften	134
10.3	Berücksichtigte Reaktionen	135
10.4	Berücksichtigte Oberflächenreaktionen	140

10.5	Berechnung der Kapazität des Dielektrikums	141
10.6	Berechnung des Ohmschen Widerstands des Plasmas.....	142
10.7	Spektroskopische Konstanten	142
11	Literatur	143

Zusammenfassung

Hauptanwendungsgebiet für nichtthermische Plasmajets ist die Behandlung von Oberflächen zur Reinigung, Aktivierung, Modifizierung oder auch Beschichtung. Voraussetzung für eine effektive Plasmabehandlung ist in jedem Fall eine hohe Konzentration reaktiver Plasmaspezies und eine ausreichende Reichweite dieser Spezies.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein nichtthermischer Plasmajet entwickelt, der ausschließlich mit Umgebungsluft betrieben werden kann. Eine Herausforderung ist hierbei der hohe Sauerstoffgehalt der Luft. Da Sauerstoff ein effektiver Quencher angeregter Zustände ist, ist es prinzipbedingt nicht möglich, langreichweitige Plasmastrahlen mit Luft zu erzeugen. Ein weiteres, generelles Problem beim Betrieb von Plasmajets ist die Ozonproduktion. Naturgemäß entstehen bei allen atmosphärischen Plasmen erhebliche Mengen an gesundheitsschädlichem Ozon. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, eine möglichst hohe Konzentration chemisch reaktiver Plasmaspezies zu erzeugen und die Reichweite dieser Spezies zu maximieren. Ein zusätzliches Ziel war die Minimierung der Ozonproduktion beim Betrieb des Plasmajets.

Zum Erreichen dieser Ziele wurden umfangreiche analytische Untersuchungen zur Optimierung von Plasmaquellen einhergehend mit der numerischen Simulation durchgeführt. Hierdurch konnten weitreichende Erkenntnisse über die Vorgänge im Plasma und deren Zusammenhang mit äußeren Betriebsparametern erlangt werden.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse erfolgte die Umsetzung dieser Ziele im Wesentlichen an vier Stellen:

- Der hier entwickelte Jet besitzt ein dünnes Dielektrikum aus MgO. MgO besitzt einen vergleichsweise hohen Sekundärelektronenkoeffizienten. Daher werden während der Entladung mehr Sekundärelektronen emittiert. Dies führt zu einer höheren Elektronendichte und somit insgesamt zu mehr reaktiven Plasmaspezies.
- Der Gasspalt ist relativ schmal. Dies führt zur Erhöhung der Anzahl an Mikroentladungen. Dies verbessert die Homogenität des Plasmas und die Konzentration angeregter Spezies steigt. Zusätzlich wird hierdurch die Ozonkonzentration reduziert.
- Der Jet besitzt eine sehr kurze Elektrode. Hierdurch steigt bei gleicher Leistung die Spannung über dem Gasspalt, was zu einer höheren Elektronendichte und damit zu einem dichteren Plasma führt. Gleichzeitig wird hierdurch die Ozonkonzentration deutlich reduziert, da die Aufenthaltsdauer der Gasmoleküle im Plasma kürzer als die Bildungsgeschwindigkeit von Ozon ist.
- Der Jet arbeitet mit einem sehr hohen Gasfluss und besitzt gleichzeitig eine sehr schmale Düse. Dadurch ist die Strömungsgeschwindigkeit im Plasmastrahl sehr hoch und die Reichweite kurzlebiger Plasmaspezies (insbesondere die der O-Atome) wird verlängert.

Die Wirksamkeit des Plasmajets auch im Vergleich zu anderen Jets konnte über Messungen der Erhöhung der Oberflächenspannung auf PP- und PVC-Substraten nachgewiesen werden.

Die Zusammensetzung des Plasmas und des Plasmastrahls konnte zusätzlich zu analytischen Untersuchungen über numerische Simulation ermittelt werden.

1 Einleitung und Zielsetzung

Nichtthermische Plasmajets werden heute in unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt. Als wichtigste Anwendung ist die Behandlung von Oberflächen im Hinblick auf Reinigung, Aktivierung, Modifizierung oder auch Beschichtung zu nennen. Aber auch ihr Einsatz zur Sterilisation oder in biomedizinische Anwendungen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Der Behandlungseffekt beruht dabei auf der Erzeugung einer Vielzahl reaktiver Spezies im Plasma wie Ionen, Atome, Radikale, metastabile Spezies oder auch UV-Strahlung, die mit der zu behandelnden Oberfläche in Wechselwirkung treten. Die Verwendung eines kalten Nichtgleichgewichtsplasmas gestattet es dabei, diese reaktiven Spezies bei niedrigen Gastemperaturen zu generieren. Daher sind diese Plasmajets insbesondere zur Behandlung temperaturempfindlicher Materialien wie Polymere oder biologische Substrate geeignet. Zusätzlich arbeiten diese Jets im Gegensatz zu vielen anderen Plasmaquellen nicht im Niederdruckbereich, sondern unter Atmosphärendruck. Neben dem hiermit verbunden Kostenvorteil durch den Wegfall der Notwendigkeit einer Vakuumanlage ist dies z.B. für biomedizinische Anwendungen eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens. Plasmajets sind dabei sowohl zur lokalen Behandlung kleinster Flächen als auch durch Kombination mehrerer Plasmajets zur Behandlung größerer Flächen geeignet.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche nichtthermische Plasmajets auf Grundlage einer dielektrisch behinderten Entladung (DBE) entwickelt. Als Arbeitsgase werden wegen der leichten Ionisierbarkeit typischerweise Argon, Helium, Stickstoff oder Mischungen dieser Gase mit Sauerstoff mit einem Gasstrom von einigen Litern pro Minute verwendet. Mit solchen Jets lassen sich Plasmastrahlen bis zu einer Länge von einigen Zentimetern erzeugen. Die Verwendung dieser Gase ist aber schnell zu teuer und damit unwirtschaftlich.

Ziel dieser Arbeit war es, einen Plasmajet zu entwickeln, der ausschließlich mit Umgebungsluft betrieben werden kann. Der zu erwartende (sichtbare) Plasmastrahl des Jets ist allerdings extrem kurz, da es aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts prinzipbedingt schwierig ist, langreichweitige Plasmastrahlen mit Luft zu erzeugen. Ein wichtiger Schritt bei der Entwicklung des Plasmajets war daher die Optimierung der äußeren Betriebsparameter. Ziel sollte es hierdurch sein, eine möglichst hohe Konzentration chemisch reaktiver Plasmaspezies zu erzeugen und die Reichweite dieser Teilchen zu maximieren, damit eine möglichst hohe Konzentration dieser Spezies die Substratoberfläche erreicht.

Ein weiteres zu erwartendes Problem beim Betrieb von Plasmajets ist die Ozonproduktion. Naturgemäß entstehen bei allen atmosphärischen Plasmen erhebliche Mengen an gesundheitsschädlichem Ozon. Um den Jet ohne weitere Maßnahmen in Innenräumen betreiben zu können, war eine Minimierung der Ozonproduktion durch eine geeignete Auslegung der äußeren Betriebsparameter ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Die

Ozonminimierung darf dabei natürlich nicht mit einer gleichzeitigen Verringerung der Konzentration anderer reaktiven Plasmaspezies einhergehen.

Zur Optimierung der äußeren Betriebsparameter wurde zunächst der Einfluss dieser Parameter auf die Eigenschaften eines Luftplasmas erfasst. Die Charakterisierung des Plasma erfolgte hierzu mit Hilfe optischer Emissionsspektroskopie (OES) und elektrischer Messtechnik. Zur Minimierung der Ozonproduktion war es notwendig, die Abhängigkeit der Ozonkonzentration von äußeren Parametern zu erfassen. Die Bestimmung der Ozonkonzentration erfolgte über Absorptionsspektroskopie. Variiert wurden die Parameter Dielektrikum (Material und Dicke), Leistung, Gasvolumenstrom, Spaltgröße sowie die Länge der Elektrode.

Auf Grundlage der so gewonnen Erkenntnisse wurde der Plasmajet konzipiert und als Labormodell aufgebaut.

Zum Nachweis des tatsächlichen Behandlungseffekts wurden PP-Substrate mit dem Plasmajet behandelt. Der Behandlungserfolg, d.h. die Erhöhung der Oberflächenspannung, wurde über Randwinkelmessungen nachgewiesen. Um den tatsächlichen Erfolg der Optimierung des Plasmajets zu beurteilen, erfolgte in diesem Zusammenhang außerdem ein Vergleich mit anderen Plasmajets.

Ein weiteres wichtiges Werkzeug zum besseren Verständnis der Vorgänge im Plasma war in dieser Arbeit die numerische Simulation des Plasmas. Das Plasma wurde mit Hilfe der kommerziell erhältlichen Software COMSOL in Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsparametern numerisch berechnet. Die theoretischen Ergebnisse wurden mit den experimentellen Werten verglichen und somit die Möglichkeiten und Grenzen der Simulation verifiziert. Dies erlaubte zum einen eine detaillierte Analyse der Vorgänge im Plasma, vor allem aber lieferte die Simulation ergänzende Ergebnisse, die experimentell nicht ohne weiteres zugänglich wären.

Schließlich konnte mit Hilfe der Simulation eine Berechnung der Konzentration und der Reichweite der im Plasmastrahl enthaltenen reaktiven Spezies durchgeführt werden. Die Ergebnisse wurden experimentell mit Hilfe von Adsorptionsspektroskopie und Raman-Spektroskopie am Plasmastrahl überprüft.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die Grundlagen der dielektrisch behinderten Entladung sowie über die prinzipiell im Plasma ablaufenden Vorgänge gegeben. In einem weiteren Abschnitt werden die Methoden zur Plasmadiagnostik vorgestellt, die notwendig waren um das Plasma entsprechend charakterisieren zu können. Schließlich werden die Grundlagen zur Simulation von Plasmen dargestellt. Im letzten Abschnitt wird kurz auf die Bestimmung der Oberflächenspannung über Randwinkelmessungen eingegangen, mit deren Hilfe der Erfolg der Plasmabehandlung verifiziert wurde.

2.1 Dielektrisch behinderte Entladung

2.1.1 Grundlagen

Wird zwischen zwei Elektroden eine ausreichend große Spannung angelegt, wird das Gas zwischen den Elektroden ionisiert und es entsteht ein Plasma. Ein Plasma enthält zahlreiche reaktive Spezies wie Ionen und Elektronen, aber auch Moleküle bzw. Atome in unterschiedlichen Anregungszuständen und Radikale.

Die Elektronen werden im elektrischen Feld aufgrund ihrer geringeren Masse schneller beschleunigt als die schwereren Ionen. Durch Stöße mit den umliegenden Gasmolekülen geben die Elektronen ihre Energie wieder an den jeweiligen Stoßpartner ab. Ist die Energie des Elektrons dabei klein, kommt es zu einem elastischen Stoß. Der Energieaustausch ist hierbei wegen der geringen Masse des Elektrons sehr klein und das Elektron wird dabei lediglich abgelenkt. Ist die Energie eines Elektrons größer als die jeweilige Anregungs-, Dissoziations- oder Ionisierungsenergie, kann diese Energie durch einen inelastischen Stoß auf ein Gasmolekül übertragen werden. Dies wird in Kapitel 2.1.2.1 noch näher erläutert.

Wenn die Teilchendichte niedrig oder das elektrische Feld groß genug ist, wird die kinetische Energie der Elektronen im Mittel größer sein als die kinetische Energie der Gasmoleküle. In diesem Fall spricht man von einem Nichtgleichgewichtsplasma. Wenn die Teilchendichte so groß ist, dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen klein ist oder das elektrische Feld sehr niedrig ist, wird sich die Energie der schweren Gasteilchen der der Elektronen annähern und alle Teilchen haben die gleiche Temperatur. In diesem Fall spricht man von einem Gleichgewichtsplasma. Gleichgewichtsplasmen besitzen sehr oft eine hohe Temperatur. Gleichgewichtsplasmen werden daher als heiße Plasmen bezeichnet, Nichtgleichgewichtsplasmen als kalte Plasmen [Eli91].

Eine dielektrisch behinderte Entladung (DBE), Barrierenentladung oder auch „Stille Entladung“ ist ein Nichtgleichgewichtsplasma unter Atmosphärendruck. Das wesentliche Merkmal

einer DBE ist das Dielektrikum zwischen den Elektroden, das einen Stromfluss in Form eines Durchschlags verhindert und für homogenes, kaltes Plasma sorgt. Die Elektronen haben eine Temperatur von ca. 10.000 K, die Temperatur der Ionen und Neutralteilchen liegt jedoch nur wenig oberhalb der Raumtemperatur [Jan92]. Dadurch können DBE-Plasmaquellen auch für die Behandlung temperaturempfindlicher Materialien, wie z.B. verschiedene Kunststoffe oder Holz, eingesetzt werden.

Je nach Anwendungszweck lässt sich eine DBE in unterschiedlichen Bauformen und Elektrodengeometrien realisieren. Die meist gebräuchliche Bauform besteht aus zwei planparallelen Elektroden mit einem oder zwei Dielektrika (Abbildung 2.1 oben). Das Plasma wird in dem dazwischen liegendem Gasspalt gezündet. Aufgrund des eingeschränkten Abstandes zwischen den Elektroden eignet sich diese Bauform nur zur Behandlung dünner Materialien wie Folien und Textilien. Eine alternative Bauform ist ein Plasmajet (Abbildung 2.1 unten). Das Gas strömt hier zwischen Elektroden hindurch und transportiert das Plasma nach außen. Das zu behandelnde Substrat wird einige Millimeter hinter den Elektroden, im so genannten Afterglow oder Plasmastrahl, platziert. Diese Konfiguration erlaubt eine dreidimensionale Plasmabehandlung [Bur05].

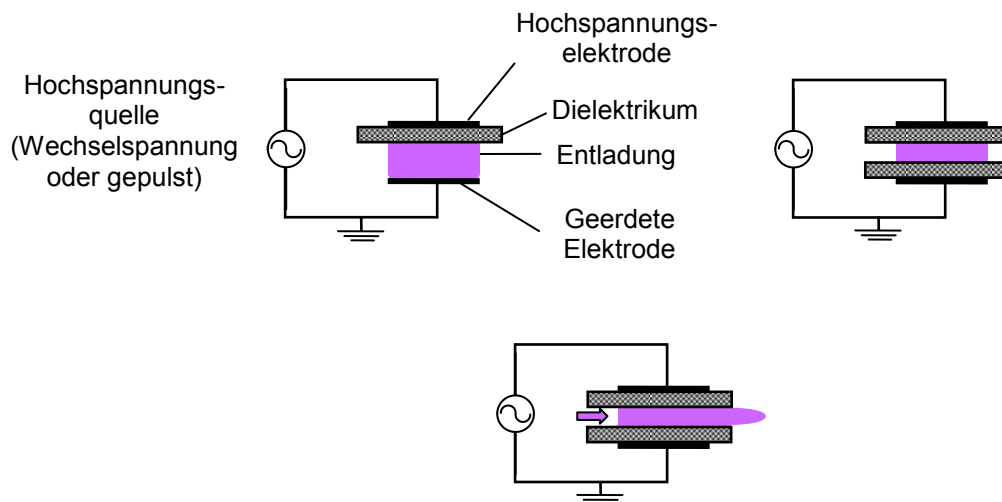


Abbildung 2.1: Prinzipielle Bauformen zur Erzeugung dielektrisch behinderter Entladungen, aus [Kog99] modifiziert

Eine dielektrisch behinderte Entladung besteht normalerweise aus einer Vielzahl dünner, kurzlebiger Mikroentladungen bzw. Filamente von einigen 100 μm Durchmesser. Man spricht daher von einer filamentierten oder inhomogenen Entladung. Die einzelnen Mikroentladungen sind leitfähige Plasmakanäle mit hoher Elektronendichte und sind zufällig über Ort und Zeit verteilt. Sie werden aufgrund eines so genannten Streamerdurchbruchs (vgl. [Pfl03]) gebildet. Das Dielektrikum zwischen den Elektroden führt dazu, dass sich die Ladungsträger aus den Mikroentladungen auf dem Dielektrikum ansammeln. Diese

Oberflächenladungen erzeugen ein elektrisches Feld, dass dem äußeren elektrischen Feld entgegen gerichtet ist. Die einzelnen Mikroentladungen kommen daher nach wenigen Nanosekunden zum Erliegen [Kog03]. Neue Mikroentladungen können nur entstehen, solange die Spannung weiter ansteigt. Daher müssen dielektrisch behinderte Entladungen – wie in Abbildung 2.2 dargestellt – mit Wechselspannung oder auch mit gepulster Spannung betrieben werden. Am Minimum und Maximum der Spannung, also bei $dU/dt = 0$, stoppt die Aktivität der Mikroentladungen und startet erst wieder, wenn die Durchbruchspannung im Gasspalt während der nächsten Halbperiode erreicht wird [Eli91], [Bec05].

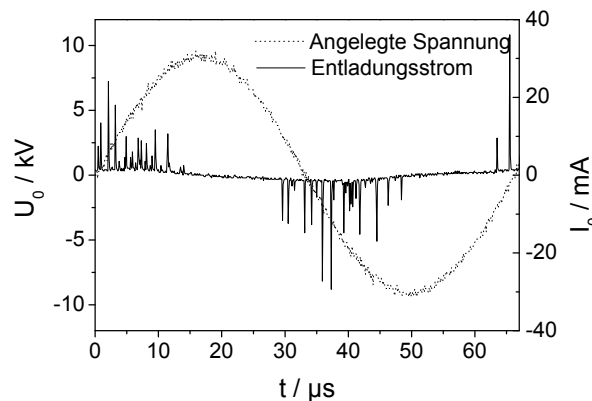


Abbildung 2.2: Charakteristischer Strom-Spannungs-Verlauf einer filamentierten DBE

Dielektrisch behinderte Entladungen werden mit einer Hochspannung (Wechselspannung oder gepulst) im kV-Bereich und mit Frequenzen von einigen 100 Hz bis einigen 10 kHz betrieben. Die Spaltgröße liegt im mm-Bereich [Bec05]. Die folgende Tabelle 2-1 fasst die typischen Eigenschaften einer DBE zusammen.

Tabelle 2-1: Charakteristische Eigenschaften einer DBE, Werte aus [Eli91] und [Bec05]

<i>Innerhalb einer Mikroentladung:</i>	
Ionisierungsgrad ¹	10^{-4}
Elektronendichte	$10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Elektronentemperatur	1 – 10 eV
Stromdichte	100 A/cm^2
<i>Gemittelt über das gesamte Entladungsvolumen:</i>	
Ionisierungsgrad	$\sim 10^{-9}$
Elektronendichte	$10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
Elektronentemperatur	0,2 – 5 eV
Durchschnittliche Gastemperatur	300 – 400 K

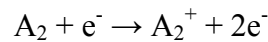
¹ Als Ionisierungsgrad bezeichnet man die Elektronen- bzw. Ionenkonzentration im Bezug zur Gesamtgaskonzentration.

2.1.2 Vorgänge im Plasma

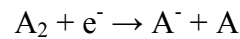
2.1.2.1 Allgemeines

Die Eigenschaften eines Plasmas unter Atmosphärendruck werden vor allem durch Stöße zwischen den einzelnen Plasmaspezies bestimmt. Die Initiierung chemischer Reaktionen in einem Plasma erfolgt durch Stöße der Gasmoleküle mit Elektronen. Zu diesen Elektronenstoßreaktionen gehören:

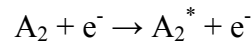
- ionisierende Stöße:



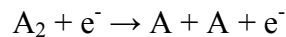
- Anlagerung (vor allem bei elektronegativen Gasen wie O₂):



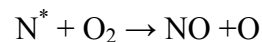
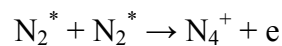
- Anregungsstöße:



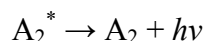
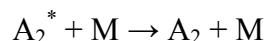
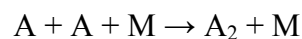
- und, in molekularen Plasmen, dissoziative Stöße:



Die dabei entstehenden Ionen, neutralen und metastabilen² Spezies können durch weitere Stöße neue Reaktionsprodukte bilden, wie z.B.:



Zusätzlich finden im Plasma Neutralisationsreaktionen, Rekombination und Abregung statt:



In den häufig verwendeten Stickstoffplasmen spielen metastabile N₂-Moleküle im A³Σ_u⁺- und im a¹Σ_u⁻-Zustand bei denen im Plasma ablaufenden Reaktionen sowie bei der Ionisierung und

² Als metastabil bezeichnet man einen elektronisch angeregten Zustand, der nicht sofort z.B. durch Aussendung eines Photons in den Grundzustand übergehen kann und damit relativ langlebig ist.

elektronischen Anregung der Gasmoleküle eine tragende Rolle [Che06d], [Kos92]. Der Grund ist, dass ihre Energie mit 6,17 eV bzw. 8,40 eV hoch (im Bereich der Bindungsenergien) und ihre Lebensdauer mit etwa 4 μs [Mei08] relativ lang ist. In einem Luftplasma sinkt die Lebensdauer dieser Spezies auf etwa 80 ns. Der Grund sind die tiefliegenden Energieniveaus von O_2 (s. Abbildung 2.8 auf Seite 22). Hierdurch können metastabile N_2 -Moleküle sehr effektiv durch Stöße mit O_2 abgeregt werden und ihre Lebensdauer sinkt. Ihre Bedeutung als Reaktionspartner geht daher in dem hier verwendeten Luftplasma verloren.

Eine Aufstellung der wichtigsten Reaktionen findet sich im Anhang in Kapitel 10.3 ab Seite 135. Eine komplette Aufstellung aller chemischen Reaktionen die in einem Luftplasma stattfinden können ist nicht möglich, da es einfach zu viele Reaktionsmöglichkeiten gibt.

2.1.2.2 Elektronenenergieverteilungsfunktion

Ein wichtiger Parameter, der die Eigenschaften eines Plasmas bestimmt, ist die Elektronenenergie. In einem Gleichgewichtsplasma (vgl. Kapitel 2.1.1) entspricht die statistische Energie- bzw. Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen einer Maxwell-Verteilung:

$$f(v)dv = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \quad (2.1)$$

bzw. mit $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$:

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = 2\sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \quad (2.2)$$

In diesem Fall kann eine Elektronentemperatur T_e über die Beziehung

$$\varepsilon = \frac{3}{2}kT_e \quad (2.3)$$

angegeben werden. Die Verteilungen sind normiert sind, d.h. es gilt:

$$\int_0^{\infty} f(\varepsilon)d\varepsilon = 1 \quad (2.4)$$

Mit einer Maxwell-Verteilung kann bei Ionisierungsgraden über 10^{-4} gerechnet werden [Beh01]. In einer DBE unter Atmosphärendruck müsste die Elektronendichte hierzu größer als $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ sein. Dieser Wert wird aber um Größenordnungen nicht erreicht, da die durchschnittliche Elektronenenergie aufgrund der kurzen mittleren freien Weglänge mit etwa 2 eV deutlich unterhalb der Ionisierungsenergien liegt. Typische Elektronendichten liegen bei

10^{10} cm^{-3} . Für solche Nichtgleichgewichtsplasmen muss die Energie der Elektronen daher durch eine allgemeine Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEDF) beschrieben werden [Iti07]. Zur Darstellung der EEDF wird meistens die Größe $f(\epsilon)/\epsilon^{1/2}$ halblogarithmisch über der Elektronenenergie ϵ aufgetragen (vgl. Abbildung 2.3). Im Fall eines Gleichgewichtsplasmas (Maxwell-Verteilung) ergäbe sich dadurch eine Gerade mit der Steigung $(-1/k_B T)$. Da die schweren Plasmateilchen jedoch durch inelastische Stöße mit den Elektronen angeregt oder ionisiert werden, „fehlt“ diese Energie der Elektronenenergie. Dies führt zu einem Absinken der Besetzungsdichte bei höheren Energien. In molekularen Plasmen spielt zusätzlich die Rotations- und Schwingungsanregung der Moleküle durch Elektronenstoß eine zentrale Rolle. Daher ist die Energieregion unterhalb von 6 eV ebenfalls weniger besetzt [Iti07].

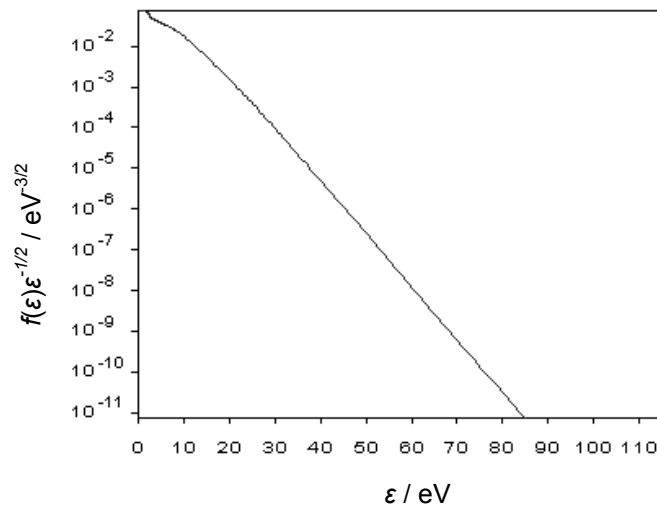


Abbildung 2.3: Elektronenenergieverteilungsfunktion für ein N_2/O_2 -Plasma (80:20), berechnet mit BOLSIG+, für $E/N = 4,76 \cdot 10^{-15} \text{ Vcm}^2$, $f = 15 \text{ kHz}$, $T_g = 400 \text{ K}$, $n_e = 1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$

2.1.2.3 Entstehung und Abbau von Ozon

Ozon ist ein typisches Reaktionsprodukt, das in allen dielektrisch behinderten Entladungen, in denen O_2 , O_2/N_2 -Mischungen oder Luft als Arbeitsgas eingesetzt werden, entsteht. Voraussetzung ist, dass die Elektronenenergie groß genug ist um O_2 -Moleküle zu dissoziieren und die Gastemperatur niedrig genug ist um eine thermische Zersetzung des gebildeten Ozons zu vermeiden. Diese Forderungen erfüllen vor allem die Nichtgleichgewichtsplasmen wie Corona-Entladungen und dielektrisch behinderte Entladungen [Bec05]. Der bevorzugte Entladungstyp für die technische Erzeugung von Ozon ist die dielektrisch behinderte Entladung, wie sie ursprünglich von Siemens [Sie57] 1857 vorgeschlagen wurde.

Während man bestrebt ist, in Ozongeneratoren möglichst viel Ozon zu erzeugen, ist das entstehende Ozon bei dem hier entwickelten Plasmajet aufgrund der gesundheitsschädlichen

Wirkung eher störend. Der zulässige TRK-Wert³ für Ozon liegt bei 0,15 ppm. Dieser Wert wird bei herkömmlichen DBE-Plasmaquellen schnell überschritten. Daher ist eine zusätzliche Absaugvorrichtung notwendig. Ziel soll es in dieser Arbeit daher u.a. sein, die Ozonbildung soweit wie möglich zu minimieren. Die Wirksamkeit einer Plasmabehandlung mit dem Jet darf hierdurch aber nicht beeinträchtigt werden. Hierzu ist es zunächst notwendig, die Mechanismen zur Entstehung und zum Abbau von Ozon zu kennen. Daher soll dies in diesem Kapitel näher erläutert werden.

Eine gute Zusammenfassung zum Mechanismus der Entstehung und des Abbaus von Ozon findet sich z.B. in [Bec05] und [Sun05]. Ozon entsteht demnach stetes durch eine trimolekulare Reaktion zwischen einem O-Atom, einem O₂-Molekül und einem 3. Stoßpartner (R1). Die O-Atome werden durch Dissoziation von O₂-Molekülen nach Anregung in den A³Σ_u⁺- oder den B³Σ_u⁻-Zustand (vgl. Potentialkurven in Abbildung 2.8 auf Seite 22) durch Elektronenstoß gebildet (R2). Die gebildeten O-Atome können aber statt mit O₂ auch mit sich selbst reagieren oder bereits gebildete O₃-Moleküle zerstören (R3, R4). Außerdem kann gebildetes Ozon durch Elektronenstoß wieder dissoziieren (R5).

	Reaktion
R1	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$
R2	$e + O_2 \rightarrow 2O + e$
R3	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$
R4	$O + O_3 \rightarrow 2O_2$
R5	$e + O_3 \rightarrow O_2 + O + e$

Für die zu erreichende Ozonkonzentration ergibt sich auf Grund dieser Konkurrenzreaktionen selbst in einem reinen Sauerstoffplasma eine Obergrenze.

In einem Luftplasma führt die Anregung und Dissoziation von N₂-Molekülen ebenfalls zur Bildung von O-Atomen (R6-R10). Zusätzlich zum Ozon werden verschiedene Stickoxide wie NO, N₂O, NO₂, NO₃ und N₂O₅ gebildet.

	Reaktion
R6	$N + O_2 \rightarrow NO + O$
R7	$N + NO \rightarrow N_2 + O$
R8	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$
R9	$N_2(A) + O_2 \rightarrow N_2 + 2O$
R10	$N_2(A) + O_2 \rightarrow N_2O + O$

³ Der 1958 eingeführte MAK-Wert für Ozon betrug 0,15 ppm = 200 µg/m³. Auf Grund von Hinweisen auf eine krebserregende Wirkung von Ozon wurde 1995 der MAK-Wert ausgesetzt und 1998 durch einen TRK-Wert (technische Richtkonzentration) in gleicher Höhe ersetzt.

Die entstandenen Stickoxide reagieren mit den O-Atomen und wirken so der Bildung von Ozon entgegen (R11-R14). Außerdem können Stickoxide auch bereits gebildetes Ozon vernichten (R15, R16).

	Reaktion
R11	$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$
R12	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$
R13	$O + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
R14	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$
R15	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
R16	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$

Die Konzentration an Stickoxiden steigt z.B. durch Erhöhung der Leistung oder durch Erniedrigung des Gasflusses an und die Ozonkonzentration fällt dann auf nahezu Null ab. Dieser Effekt wird als „discharge poisoning“ bezeichnet und wurde schon 1860 von Andrews und Tait [And60] berichtet.

Die Anwesenheit von Wasser hat durch die Bildung von OH und HO₂ ebenfalls einen starken Einfluss auf die Ozonkonzentration. OH wird durch Dissoziation von H₂O durch Elektronenstoß und durch elektronisch angeregte O-Atome und N₂-Moleküle gebildet (R17-R19). HO₂ bildet sich durch Reaktion von OH-Radikalen mit Ozon (R20). OH und HO₂ führen ebenfalls zum Abbau von Ozon (R20, R21).

	Reaktion
R17	$e + H_2O \rightarrow e + OH + H$
R18	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$
R19	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + H_2O \rightarrow N_2 + OH + H$
R20	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$
R21	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$

Stickstoff und auch Feuchtigkeit tragen somit durch die Bildung von Stickoxiden, OH- und HO₂-Radikalen zu einer Verminderung der Ozonkonzentration bei. Da viele der hier genannten Reaktionen temperaturabhängig sind, führt außerdem eine Erhöhung der Temperatur zu einer Reduktion der Ozonkonzentration im Plasma.

2.1.2.4 Bildungsgeschwindigkeit und Lebensdauer

Ein Faktor, der die Reichweite eines Plasmajets maßgeblich mitbestimmt, ist die Lebensdauer der einzelnen Plasmaspezies. Ist diese zu kurz, kann das zu behandelnde Substrat nicht erreicht werden. Sowohl die Bildungsgeschwindigkeit als auch die Lebensdauer dieser Spezies sind extrem unterschiedlich. Die Zeitskala reicht dabei vom Nanosekunden- bis in

den Millisekunden-Bereich. Diese unterschiedlichen Zeitskalen müssen daher bei der Entwicklung eines Plasmajets berücksichtigt werden.

Abbildung 2.4 zeigt eine von Eliasson und Kogelschatz [Eli87] simulierte zeitliche Entwicklung der Teilchendichten in einer durch einen kurzen Spannungspuls ausgelösten Mikroentladung. Während einer Mikroentladung werden die Moleküle ionisiert, elektronisch angeregt oder dissoziiert. Die Geschwindigkeit dieser Prozesse ist sehr hoch (im ns-Bereich). Die Lebensdauer der hierbei gebildeten elektronisch angeregten Moleküle (hier nicht dargestellt) ist durch die Emission von Strahlung extrem kurz (wenige ns). Die Lebensdauer von Ionen beträgt etwa 100 ns. Metastabile Moleküle werden im Zeitraum von etwa 0,1 – 100 μ s abgeregt. Atome rekombinieren nach etwa 1 ms. Durch weitere Stöße zwischen den Gasmolekülen mit den angeregten Molekülen kommt es zur Bildung weiterer Reaktionsprodukte wie O_3 oder auch NO_x . Diese Produkte werden auf einer Zeitskala im Mikro- bis Millisekundenbereich gebildet. Die Lebensdauern dieser Produkte sind vergleichsweise lang. So liegt die Lebensdauer von NO-Radikalen im Millisekundenbereich, die Lebensdauer von O_3 beträgt unter Umständen Minuten.

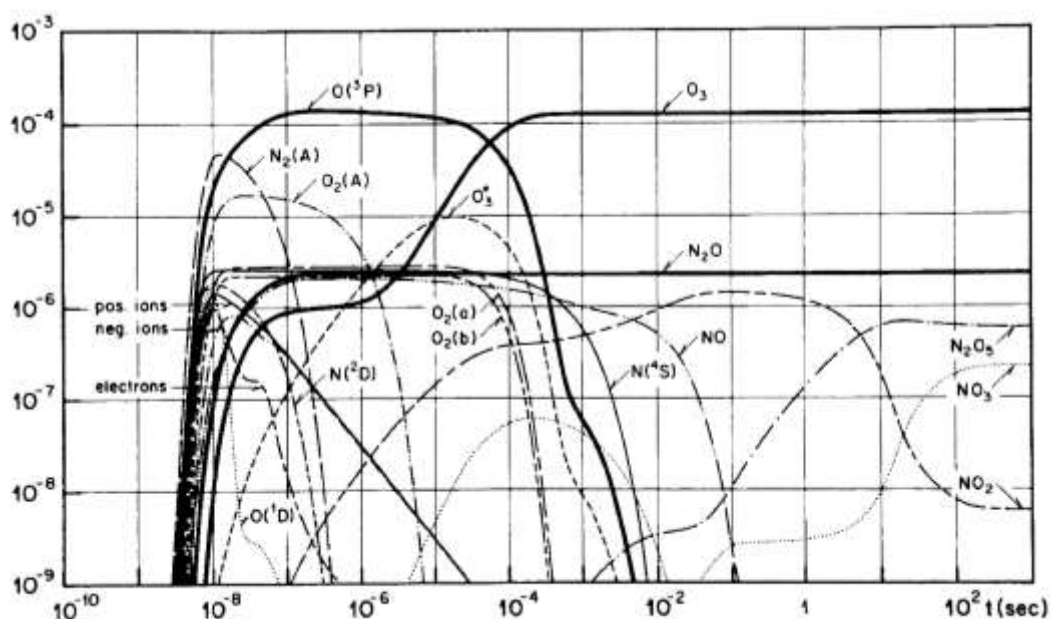


Abbildung 2.4: Simulierte zeitliche Entwicklung der Teilchendichten nach einem kurzen elektrischen Puls, 1 bar, 300 K, 20 % O_2 + 80 % N_2 , aus [Eli87]

Für chemische Reaktionen (in der Plasmaphase aber auch auf der Oberfläche des zu behandelnden Substrats) sind die entstehenden neutralen Spezies im Grundzustand (O, N, OH, O_3 ,...), Ionen und metastabile Spezies ausschlaggebend. Kurzlebige angeregte Zustände, die durch Emission von Strahlung auf der Zeitskala von Nanosekunden zerfallen, haben keine ausreichend lange Aufenthaltsdauer, um signifikant zu den chemischen Prozessen im Plasma beitragen zu können [Bec05].

2.1.3 Oberflächenprozesse und Sekundärelektronenemission

Neben den Reaktionen im Plasma finden auch Reaktionen auf Oberflächen statt [Lie05, Cap00], die die Eigenschaften eines Plasmas maßgeblich beeinflussen. Diese Oberflächen sind dabei das zu behandelnde Substrat und die Wände der Plasmakammer. Zu diesen Oberflächenreaktionen gehören:

- Neutralisation: $A^+ + e \rightarrow A$
- Abregung: $A^* + e \rightarrow A$
- Rekombination: $A + A \rightarrow A_2$.

Diese Prozesse führen zum Verlust reaktiver Plasmaspezies.

Durch die Wechselwirkung von Ionen oder metastabilen Spezies mit der Wand können jedoch auch **Sekundärelektronen** emittiert werden [Rai97], [Lie05]. Diese Sekundärelektronen induzieren die Entstehung neuer Mikroentladungen während der nächsten Halbperiode. Hierdurch steigen die Anzahl der Mikroentladungen und damit die Konzentration reaktiver Plasmaspezies. Außerdem wird die Zündspannung hierdurch reduziert (vgl. Kapitel 2.1.3.1).

Der wichtigste Entstehungs-Mechanismus ist dabei die Emission **aufgrund positiver Ionen**. Nähert sich ein positiv geladenes Ion einer Wand und ist die Ionisierungsenergie W_I des Ions größer als die Bindungsenergie W_B ⁴ des Elektrons in der Wand, d.h. $W_I > W_B$, kann ein Elektron aufgrund der lokalen Feldverzerrung aus der Oberfläche in das Ion wandern und dieses neutralisieren. Bei der Neutralisation gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Das Elektron besetzt einen angeregten Zustand. Ist der angeregte Zustand nicht metastabil, wird ein Photon emittiert und das Molekül geht in einen metastabilen Zustand oder in den Grundzustand über.
2. Das Elektron besetzt den Grundzustand des Ions und ein zweites Elektron aus der Wand absorbiert die freiwerdende Energie aus der Neutralisation. Ist dessen Energie groß genug, kann es die Wand verlassen. Dieser Prozess wird Auger-Emission oder Sekundärelektronenemission genannt. Sekundärelektronen können nur emittiert werden, wenn

$$W_I \geq 2W_A \quad (2.5)$$

Hierbei ist W_A die Austrittsarbeit⁵. Das freiwerdende Elektron besitzt dann maximal die Energie

$$W_{\max} = W_I - 2W_A \quad (2.6)$$

⁴ W_B ist die Arbeit die notwendig ist, um das Elektron aus dem jeweiligen Orbital freizusetzen.

⁵ W_A ist die Arbeit die notwendig ist, um das Elektron aus dem Fermi-niveau freizusetzen.

Die Wahrscheinlichkeit zur Sekundärelektronenemission wird durch den Sekundärelektronenkoeffizienten γ_i beschrieben. Dieser gibt die Anzahl der Sekundärelektronen an, die pro auftreffendes Ion erzeugt werden. Ein empirischer Ausdruck zur Berechnung des Sekundärelektronenkoeffizienten gibt Gleichung (2.7) [Rai97].

$$\gamma_i \approx 0,016(W_I - 2W_A) / \text{eV} \quad (2.7)$$

Allerdings hängt der tatsächliche Wert stark von den jeweiligen Bedingungen wie Morphologie oder Verunreinigungen der Oberfläche ab.

Neben der ioneninduzierten Emission spielen weitere Emissionseffekte eine Rolle:

Bei der Emission **aufgrund angeregter Teilchen** tunnelt ein Elektron aus dem Dielektrikum in das angeregte Teilchen und besetzt dessen Grundzustand. Die Energiedifferenz $W^* - W_B$ wird auf das angeregte Elektron übertragen, dass daraufhin emittiert wird. Dieser Vorgang wird als Oberflächen-Penning-Ionisation bezeichnet. Hierbei spielen insbesondere metastabile Atome/Moleküle eine Rolle.

Der **Photoeffekt** für $h\nu > W_B$ wird durch die Quantenausbeute γ_v , also der Anzahl Elektronen pro Photon, charakterisiert. Im UV/VIS Bereich gilt $\gamma_v \approx 0,001$.

Die Emission **aufgrund von Elektronen** spielt vor allem bei sehr hohen Elektronenenergien eine Rolle. Für Quarzglas z.B. ist $\gamma_e \approx 1 - 3$. Dieser Wert wird aber nur bei Elektronenenergien ε_e von 300 – 400 eV erreicht. Für $\varepsilon_e < 40 - 60$ eV, wie dies bei einer DBE der Fall ist, ist $\gamma_e < 1$, d.h. die Elektronen lagern sich an die Oberfläche an und laden diese negativ auf.

2.1.3.1 Paschenkurve

Der Einfluss des Sekundärelektronenkoeffizienten auf die Zündspannung lässt sich quantitativ mit Hilfe der Paschenkurve beschreiben.

Die zum Zünden eines Plasmas notwendige Zündspannung U_z ist in einem homogenen Feld abhängig von der verwendeten Gasart, vom Druck, von der Spaltweite und vom Sekundärelektronenkoeffizienten. Die Abhängigkeit der Zündspannung von dem Produkt aus Gasdruck p und Spaltweite d wird Paschenkurve genannt. Die Paschenkurve wird durch folgende Gleichung beschrieben [Rai97]:

$$U_z = \frac{B(pd)}{C + \ln pd} \quad (2.8)$$

Für den Parameter C gilt:

$$C = \ln \frac{A}{\ln(1/\gamma + 1)} \quad (2.9)$$

A und B sind empirische Parameter. Für Luft gilt nach [Rai97]: $A = 15 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ und $B = 365 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Torr})$. γ ist der Sekundäremissionskoeffizient oder auch zweite Townsendsche Ionisationskoeffizient der Kathode (s. Kapitel 2.1.3). Als Richtwert für eine Metallelektrode wird für γ ein Wert von 0,01 bis 0,1 angegeben [Rai97].

Der Verlauf der Paschenkurve in Luft für verschiedene Sekundärelektronenkoeffizienten ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Es wird deutlich, dass der Sekundäremissionskoeffizient insbesondere die Zündspannung bei kleinen Spaltweiten oder niedrigem Druck beeinflusst. Je höher der Sekundärelektronenkoeffizient, desto geringer ist die Zündspannung.

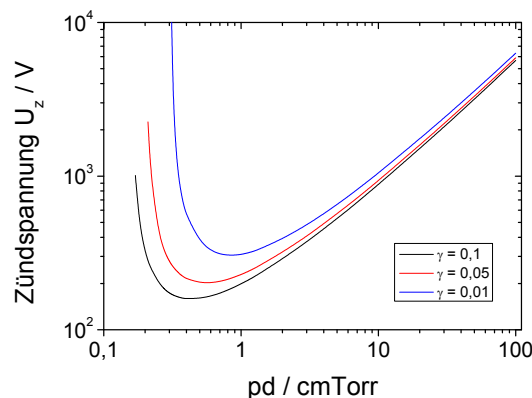


Abbildung 2.5: Paschenkurve in Luft für verschiedene Sekundärelektronenkoeffizienten γ

2.1.4 Einfluss des Dielektrikums

Das Dielektrikum ist das wesentliche Merkmal der DBE. Es verhindert den Stromfluss in Form von Durchschlägen zwischen den Elektroden und sorgt so für ein homogenes, kaltes Plasma. Neben einer ausreichend hohen Durchschlagsfestigkeit muss es zahlreichen weiteren Anforderungen wie Beständigkeit gegen die im Plasma entstehenden reaktiven Gase (z.B. Ozon), ausreichende Temperaturbeständigkeit und mechanische Festigkeit genügen. Die am meisten verwendeten Materialien sind Al_2O_3 , Quarzglas oder auch Polymere [Kog99].

Die wesentlichen Merkmale eines Dielektrikums, die die Eigenschaften des Plasmas beeinflussen, sind dessen Permittivität und die damit verbundene Kapazität sowie dessen Sekundärelektronenkoeffizient. Diese Parameter haben bei der Auslegung von Plasmaquellen eine besondere Bedeutung und wurden daher im Rahmen dieser Arbeit detailliert untersucht.

2.1.4.1 Kapazität

Die Bauform einer DBE (s. Abbildung 2.1 auf Seite 6) entspricht im Prinzip einem Kondensator. Legt man zwischen den Elektroden eine Spannung an, lädt sich der Kondensator auf. Den Proportionalitätsfaktor zwischen angelegter Spannung U und gespeicherter Ladung Q bezeichnet man als Kapazität C :

$$C = \frac{Q}{U} \quad (2.10)$$

Die Kapazität des Kondensators (bzw. der DBE) hängt von seiner Fläche A sowie von der Permittivität $\varepsilon_{r,i}$ und der Dicke d_i der Materialien zwischen den Elektroden ab:

$$C_i = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,i} \cdot A}{d_i} \quad (2.11)$$

Die Gesamtkapazität errechnet sich aus der Summe der Kehrwerte der Einzelkapazitäten:

$$C = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{C_i}} \quad (2.12)$$

Die Kapazität hat einen wesentlichen Einfluss auf den im Plasma fließenden Strom. Dies soll anhand des Ersatzschaltbildes einer DBE (Abbildung 2.6) verdeutlicht werden. In dem Ersatzschaltbild stellen C_d und C_g die Kapazitäten dar, die durch das Dielektrikum und den Gasspalt verursacht werden. R_p ist der ohmsche Widerstand des Plasmas.

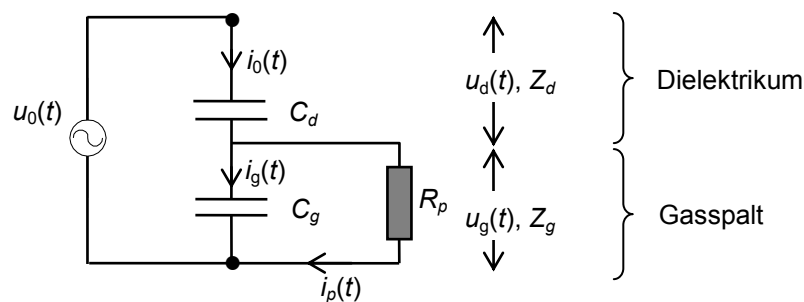


Abbildung 2.6: Ersatzschaltbild mit Entladung zwischen den Elektroden, angelehnt an [Val06]

Der kapazitive Blindwiderstand des Gasspalts X_g berechnet sich nach Gleichung (2.13):

$$X_g = -\frac{1}{\omega C_g} \quad (2.13)$$

X_g beträgt bei der hier verwendeten Plasmaquelle ca. $150 \text{ M}\Omega$, der ohmsche Widerstand des Plasmas R_p liegt bei etwa $2 \text{ }\Omega$ (Berechnung s. Anhang, Kapitel 10.6 auf Seite 142). Da $X_g \gg R_p$, ist der Scheinwiderstand Z_g der Parallelschaltung von R_p und C_g entsprechend Gleichung (2.15) näherungsweise gleich R_p .

$$Y_g = \sqrt{G_p^2 + B_{c,g}^2} = \sqrt{\frac{1}{R_p^2} + (\omega C_g)^2} \approx \frac{1}{R_p} \quad (2.14)$$

$$Z_g = \frac{1}{Y_g} \approx R_p \quad (2.15)$$

Die Gesamtimpedanz \underline{Z} , die aus einer Reihenschaltung von \underline{Z}_g und \underline{Z}_d besteht, entspricht der Summe aus \underline{Z}_g und \underline{Z}_d .

$$\underline{Z} = \underline{Z}_g + \underline{Z}_d = R_p + j \frac{1}{-\omega C_d} \quad (2.16)$$

Da auch der kapazitive Blindwiderstand des Dielektrikums X_d sehr viel größer ist als der Widerstand des Plasmas ($X_d \gg R_p$), gilt für den Gesamtscheinwiderstand Z :

$$Z = \sqrt{R_p^2 + \left(\frac{1}{\omega C_d}\right)^2} \approx \frac{1}{\omega C_d} \quad (2.17)$$

Entsprechend dem Ohmschen Gesetz gilt für den insgesamt fließenden Strom somit:

$$i_0(t) = \frac{u_0(t)}{Z} \approx u_0(t) \cdot \omega \cdot C_d \quad (2.18)$$

Aus den Formeln (2.11) und (2.18) wird deutlich, dass eine höhere Permittivität oder auch ein dünneres Dielektrikum eine höhere Kapazität und damit einen höheren Stromfluss bei gleicher Elektrodenfläche im Plasma zur Folge haben muss. Ein höherer Strom im Plasma bedingt aber eine höhere Elektronendichte und damit eine höhere Konzentration elektronisch angeregter Teilchen.

Die hier benutzten Gleichungen zur komplexen Wechselstromrechnung gelten streng genommen nur für rein sinusförmige Strom- und Spannungsverläufe. Da der Stromverlauf einer DBE jedoch einen filamentierten Charakter aufweist (s. Abbildung 2.2 auf Seite 7), muss berücksichtigt werden, dass die hier durchgeführte Rechnung eine Näherung darstellt.

2.1.4.2 Sekundärelektronenkoeffizient

Die zweite wichtige Eigenschaft der Oberfläche des Dielektrikums ist der Sekundärelektronenkoeffizient γ_i . Von der Oberfläche werden während einer Entladung Sekundärelektronen emittiert, die zur Erhöhung der Elektronendichte im Plasma beitragen und einen Einfluss auf die Zündspannung haben (Paschenkurve, s. Kapitel 2.1.3.1). Der Mechanismus der Sekundärelektronenemission wurde bereits in Kapitel 2.1.3 beschrieben.

Die Sekundärelektronenemission ist nach Gleichung (2.7) auf Seite 15 umso höher, je geringer die Austrittsarbeit W_A des Wandmaterials bzw. des Dielektrikums und je höher die Ionisierungsenergie des jeweiligen Betriebsgases ist. Für ein N_2^+ -Ion ($W_I = 15,6$ eV) und einem Al_2O_3 Dielektrikum ($W_A = 4,7$ eV) beträgt $\gamma_i \approx 0,099$, für ein MgO-Dielektrikum ($W_A = 4,4$ eV) ist $\gamma_i \approx 0,11$. Bei der Verwendung eines MgO-Dielektrikums sind somit aufgrund der geringeren Austrittsarbeit im Vergleich zu einem Al_2O_3 -Dielektrikum rund 10 % mehr Sekundärelektronen zu erwarten, die nach Gleichung (2.6) außerdem noch eine höhere Energie aufweisen (6,8 eV statt 6,2 eV).

2.1.4.3 Verlustfaktor

Weiterhin muss bei der Wahl des Dielektrikums berücksichtigt werden, dass durch den Betrieb mit Wechselspannung am Dielektrikum Verluste in Form von Wärme anfallen. Im Wechselstromkreis beträgt die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung bei einem idealen Kondensator ohne Verluste genau 90° . Durch Verluste ist die Phasenverschiebung bei einem realen Kondensator jedoch um den Verlustwinkel δ reduziert. Als Verlustfaktor bezeichnet man den Tangens des Verlustwinkels. Dieser berechnet sich aus dem Quotient von Wirkleistung P_W ⁶ zu Blindleistung P_B ⁷ [Zin82].

$$\tan \delta = \frac{P_W}{P_B} \quad (2.19)$$

Im idealen Kondensator gilt $P_W = 0$ und damit ist $\tan \delta = 0$.

Die Verluste an einem realen Kondensator setzen sich im Wesentlichen aus zwei Anteilen zusammen [Zin82]:

- Verluste durch ohmsche Leitfähigkeit des Dielektrikums
Ein Dielektrikum besitzt durch Ionenwanderungen und Umpolarisation im Dielektrikum einen endlichen Isolationswiderstand.

⁶Leistung an einem ohmschen Widerstand (= Wirkwiderstand), Strom und Spannung in Phase

⁷Leistung an einem kapazitiven oder induktiven Widerstand (= Blindwiderstand), Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung

- Polarisationsverluste des Dielektrikums
In einem elektrischen Wechselfeld werden vorhandene Dipole permanent gedreht (Orientierungspolarisation) bzw. neu aufgebaut (Verschiebungspolarisation). Hierdurch kommt es zur Erwärmung des Materials. Allgemein gilt: je höher die Polarisierbarkeit, je höher ist auch der Verlustfaktor.

Die durch die genannten Verluste verursachte in Wärme umgesetzte Verlustleistung P_V berechnet sich nach [Böh10]:

$$P_V = \omega \cdot C \cdot U^2 \cdot \tan \delta \quad (2.20)$$

Diese Verlustleistung führt zu einer Erwärmung des Dielektrikums.

2.2 Plasmadiagnostik

In diesem Kapitel werden die Methoden beschrieben, mit denen die Eigenschaften des Plasmas und des Plasmastrahls experimentell charakterisiert wurden. Die Charakterisierung des Plasmas erfolgte mit Hilfe von Optischer Emissionsspektroskopie und elektrischer Messtechnik. Zur Charakterisierung des Plasmastrahls kam Absorptionsspektroskopie und Raman-Spektroskopie zum Einsatz.

2.2.1 Optische Emissionsspektroskopie

In einer Entladung werden die Plasmaspezies durch inelastische Stöße mit hochenergetischen Elektronen elektronisch angeregt. Die angeregten Spezies emittieren Licht mit einer charakteristischen Wellenlänge. Bei der optischen Emissionsspektroskopie (OES) wird dieses Licht spektral zerlegt, detektiert und analysiert. Die OES ist die am weitesten verbreitete Technik zur Untersuchung von Plasmen. Der Vorteil dieser Methode ist der geringe apparative Aufwand. Zudem ist sie mit keinerlei störenden Eingriffen in das Plasma verbunden, d.h. es können Informationen über das ungestörte Plasma erhalten werden.

Mit Hilfe der OES lassen sich Informationen über die Konzentration der angeregten Spezies sowie über deren Rotations-, Schwingungs- und Elektronentemperatur erhalten. Im Falle eines Nichtgleichgewichtsplasmas erhält man statt der Elektronentemperatur die sog. Anregungstemperatur. Die Anregungstemperatur beschreibt nicht die kinetische Energie der Elektronen, sondern lediglich die Verteilung der betrachteten angeregten Zustände. Sie wird als Näherung für die Elektronentemperatur herangezogen.

Die praktische Vorgehensweise zur Bestimmung dieser Größen wird im Folgenden dargestellt. Ausführliche Erläuterungen zum theoretischen Hintergrund sind z.B. in [Atk01], [Ban99], [Ber95], [Her39] und [Mei08] zu finden.

2.2.1.1 Beobachtete Übergänge

Je nach Energie der Elektronen können die Gasmoleküle durch inelastische Elektronenstöße in unterschiedliche Energieniveaus angeregt werden. Die prinzipiell möglichen Energieniveaus von N_2 und O_2 sind in Abbildung 2.7 und Abbildung 2.8 in Form von Potentialkurven dargestellt.

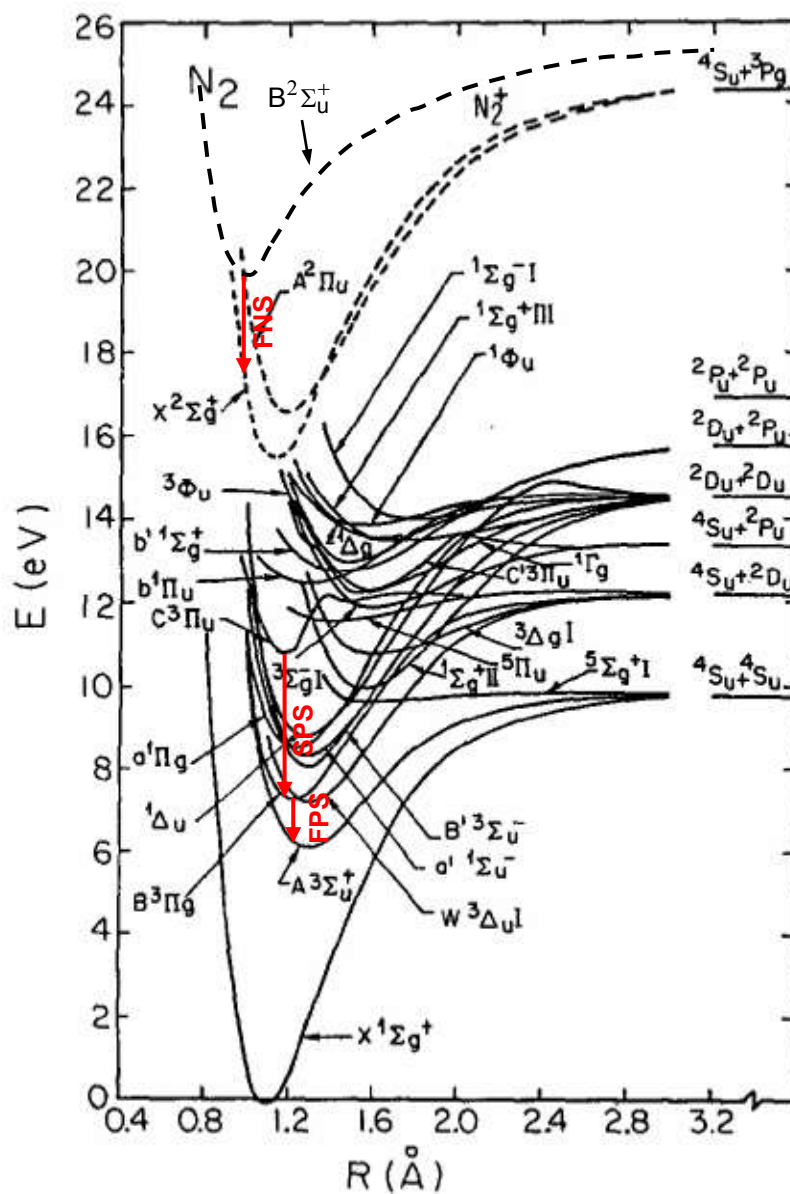


Abbildung 2.7: Potentialkurven für N_2 , aus [Mic81].
(Der $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ -Zustand wurde nachträglich aus [Lof77] eingefügt.)

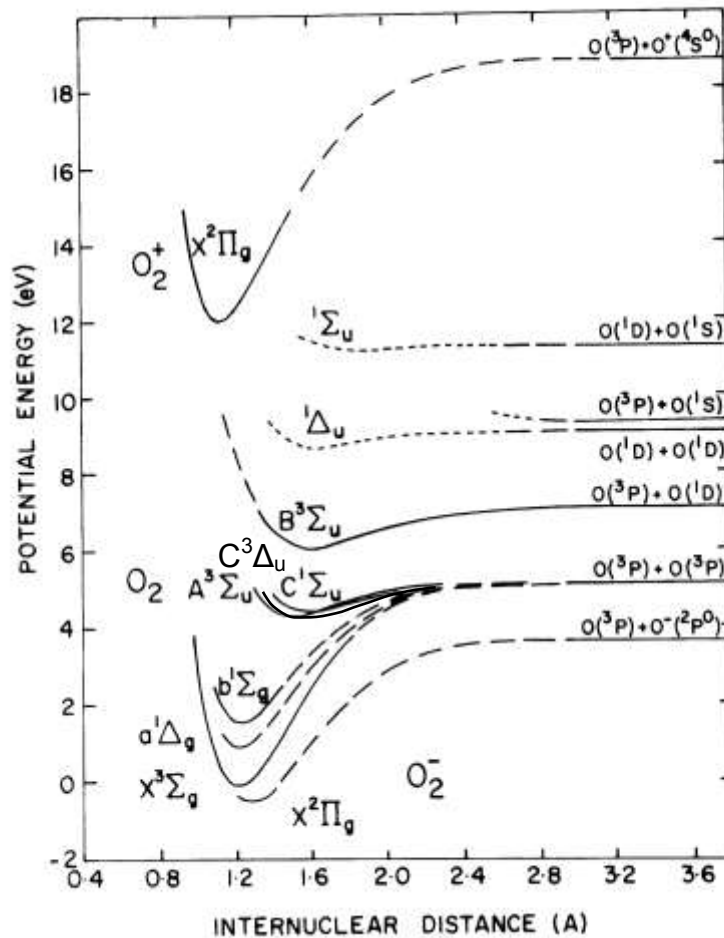


Abbildung 2.8: Potentialkurven für O_2 , aus [Cha87].
(Der $O_2(C^3\Delta_u)$ -Zustand wurde nachträglich aus [Mic81] eingefügt.)

Optische Übergänge in ein tieferes Niveau unter Aussendung eines Photons werden nur dann beobachtet, wenn der entsprechende Übergang optisch erlaubt ist. Gibt es von einem bestimmten Energieniveau keinen optisch erlaubten Übergang mehr in ein tieferes Energieniveau, bezeichnet man diesen Zustand als metastabil. Näheres zu Auswahlregeln und den hier verwendeten Termsymbolen findet sich z.B. in [Ban99], [Ber95] und [Mei08].

Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10 zeigen typische Emissionsspektren des Plasmas im Bereich von 200 – 500 nm und von 500 – 900 nm. Ursache des charakteristischen blauvioletten Leuchtens eines Luftplasmas sind vor allem Übergänge elektronisch angeregter N_2 -Moleküle im $C^3\Pi_u$ -Zustand. Die Übergänge dieses Zustands führen zu den intensiven Banden des zweiten positiven Systems (SPS) $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ im Bereich von 270 – 540 nm. Mit deutlich geringerer Intensität finden sich ab 500 nm die Banden des N_2 -Moleküls des ersten positiven Systems (FPS) $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$. Außerdem werden schwache Banden des N_2^+ -Ions des ersten negativen Systems (FNS) $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ im Bereich von 390 – 440 nm detektiert (s. rechter vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 2.9). Diese beobachtbaren Übergänge sind zum besseren Verständnis in Abbildung 2.7 mit roten Pfeilen gekennzeichnet. In deutlich geringerer Anzahl finden sich im Bereich von 750 – 850 nm Übergänge von

atomarem Sauerstoff und Argon. Diese Banden sind im Vergleich zu den molekularen N_2 -Banden schmal, da hier keine Verbreiterung durch Rotationsanregung stattfinden kann.

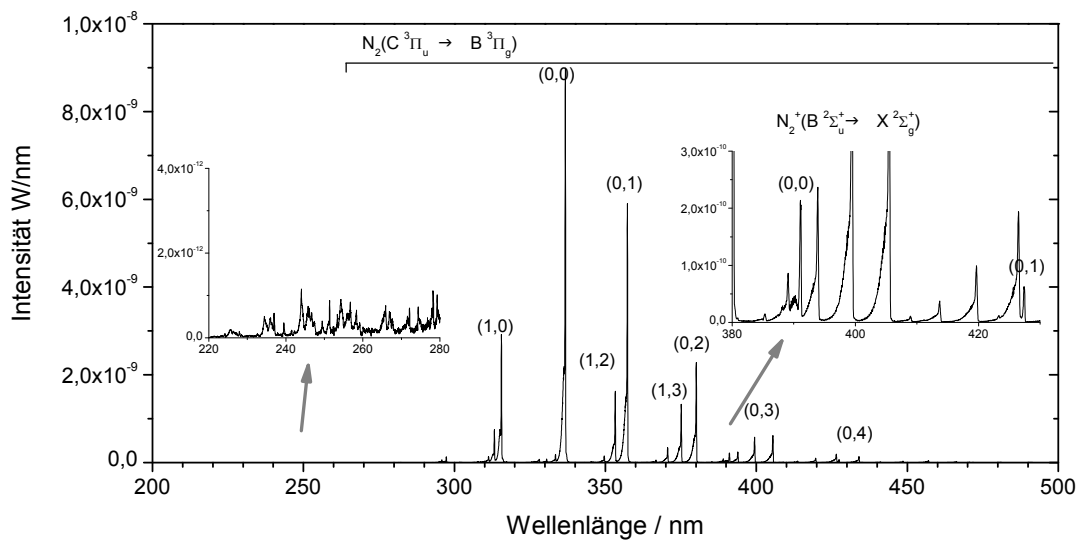


Abbildung 2.9: Typisches Emissionsspektrum im Bereich von 200 – 500 nm

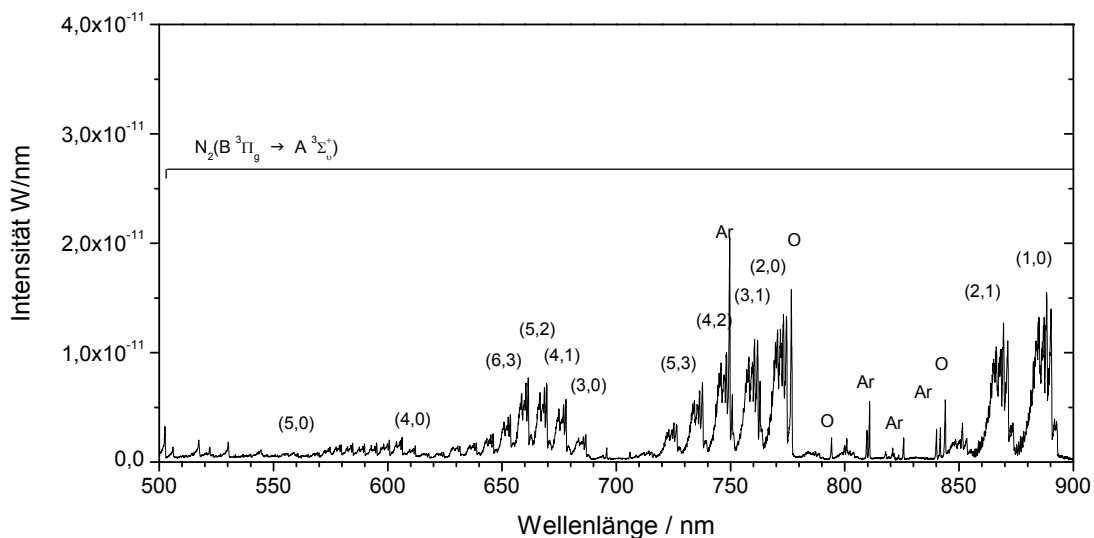


Abbildung 2.10: Typisches Emissionsspektrum im Bereich von 500 – 900 nm

Während in einem Stickstoffplasma zusätzlich Banden des γ NO-Systems (210 – 290 nm) $A^2\Sigma_u \rightarrow X^2\Pi_g$ sowie Banden vom Übergang des OH-Radikals $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ (um 310 nm) detektiert werden [Mei08], fehlen diese bei einem Luftplasma (linker vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 2.9).

2.2.1.2 Bestimmung der Besetzungsdichte elektronisch angeregter Spezies

Über die Intensität der emittierten Strahlung kann die Besetzungsdichte der elektronisch angeregten Zustände berechnet werden. Die Intensität $I_{k \rightarrow l}$ eines Übergangs von einem angeregten Niveau k in ein unteres Niveau l ist zur Besetzungsdichte N_k des oberen Niveaus, zum Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission A_{kl} und zur Quantenenergie $h\nu_{k \rightarrow l}$ des Übergangs proportional:

$$I_{k \rightarrow l} = N_k A_{kl} h\nu_{k \rightarrow l} \quad (2.21)$$

Zur Berechnung der Besetzungsdichte muss somit die von der Plasmaquelle ausgehende absolute Strahlungsintensität bzw. Strahlungsleistung bestimmt werden. Hierzu wird zunächst die Intensität der Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit Hilfe eines Spektrometers erfasst. Um aus den so erhaltenen Messwerten u in Volt oder Counts eine Leistung F in Watt zu berechnen, muss die gemessene Strahlungsleistung der Plasmaquelle mit der bekannten Strahlung einer Standard-Lichtquelle, meistens einer Quarz-Wolfram-Halogenbandlampe, kalibriert werden [Och09].

Die Strahlung der Standard-Lichtquelle kann über die spektrale Strahldichte b_λ [$\text{W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ sr}^{-1}$] charakterisiert werden. Diese gibt an, wie viel Strahlungsleistung von einem Element der Strahlungsfläche dA im Wellenlängenbereich λ und $\lambda + d\lambda$ durch das Raumwinkelelement $d\Omega$ auf eine hierzu senkrecht stehende Fläche abgestrahlt wird. Die Strahlung des Plasmas wird über die spektrale Linienintensität $I_{k \rightarrow l}$ [W cm^{-3}] oder die Kontinuumsintensität I_λ [$\text{W cm}^{-3} \text{ nm}^{-1}$] beschrieben. $I_{k \rightarrow l}$ bzw. I_λ geben die Strahlungsleistung des Plasmas pro Volumen an, das in den gesamten Raumwinkel von 4π integral innerhalb einer Spektrallinie bzw. im Wellenlängenbereich λ und $\lambda + d\lambda$ emittiert wird.

Den prinzipiellen Versuchsaufbau einer solchen Messung zeigt Abbildung 2.11. Die Strahlung wird über eine Linse gesammelt und gelangt über den Eintrittsspalt des Spektrometers schließlich auf den Detektor. Beim Aufbau ist zu beachten, dass die Strahlung der Plasmaquelle und der Standard-Lichtquelle denselben optischen Weg zurücklegen.

Das Plasma bzw. der Glühwendel der Standard-Lichtquelle werden über eine Linse auf den Eintrittsspalt abgebildet. Die Wendelgröße beträgt bei der in dieser Arbeit genutzten Lichtquelle $1,7 \times 0,65 \text{ mm}^2$, die Plasmaquerschnittsfläche $6 \times 1 \text{ mm}^2$. Der Eintrittsspalt des Spektrometers ($4 \times 0,01 \text{ mm}^2$) werden daher bei der hier benutzten Vergrößerung von $V = a_2/a_1 = 2,5$ voll ausgeleuchtet.

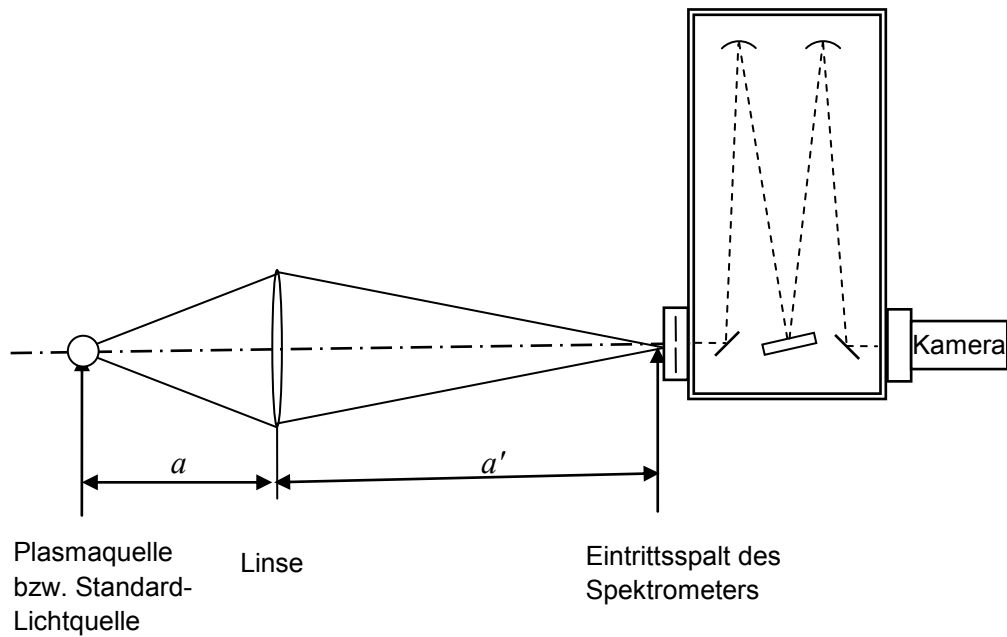


Abbildung 2.11: Prinzipieller Versuchsaufbau zur Bestimmung der Besetzungsdichte

Während der flache Glühwendel scharf auf dem Spalt abgebildet wird, sind die meisten Bereiche der ausgedehnten Plasmaquelle außerhalb des Fokus (Abbildung 2.12, oben). Lediglich der Bereich, dessen Abstand zur Linse sich mit dem des Glühwendels deckt, liegt im Fokus. Strahlung, die von einer Fläche $d\zeta$ im Plasma im Fokus erzeugt wird, wird über die Linse über den Raumwinkel Ω gesammelt und auf die Fläche $d\zeta''$ in der Ebene des Eintrittsspalts abgebildet. Strahlung, die von einem Punkt außerhalb des Fokus emittiert wird, wird entsprechend vor oder hinter der Ebene des Eintrittsspalts abgebildet. Der Kegel innerhalb der Plasmaquelle lässt sich durch einen Zylinder der Länge L und der Fläche $d\zeta$ ersetzen, bei dem die Strahlung an jedem Punkt durch den Raumwinkel Ω gesammelt wird (Abbildung 2.12, unten).

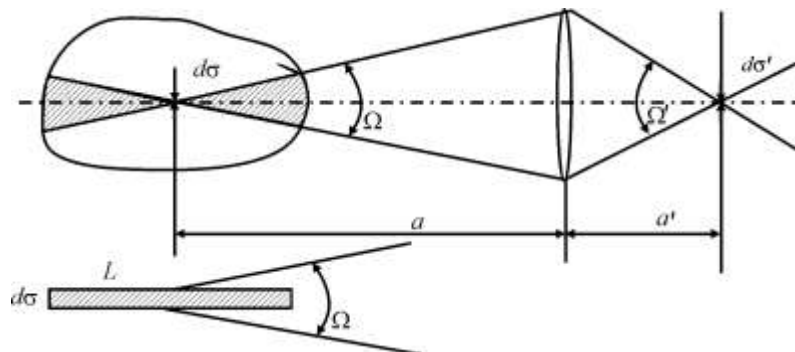


Abbildung 2.12: Abbildung einer ausgedehnten Plasmaquelle auf den Eintrittsspalt des Spektrometers [Och09]

Die gesamte Strahlungsleistung F , die durch die Fläche ζ' des Eintrittspaltes fällt, lässt sich nun wie folgt berechnen:

$$F = I\sigma' L \frac{\Omega'}{4\pi} = I\sigma L \frac{\Omega}{4\pi} \quad (2.22)$$

Zur Berechnung des Signals, das schließlich vom Detektor angezeigt wird, muss die Breite des Austrittspaltes δ und die Dispersion des Spektrometers $d\lambda/dx$ berücksichtigt werden. Für eine optisch dünne Plasmaquelle gilt somit:

$$F = I_\lambda \sigma L \frac{\Omega}{4\pi} \frac{d\lambda}{dx} \delta \propto u_{pl} \quad (2.23)$$

Die Berechnung der Strahlung von der Standard-Lichtquelle ist wegen der planen Geometrie des Glühwendels einfacher. Die spektrale Strahldichte des Wendels b_λ ist abhängig von dessen Temperatur. Diese kann z.B. einem beiliegenden Datenblatt entnommen werden. Die Berechnung erfolgt entsprechend dem Planckschen Strahlungsgesetz nach Gleichung (2.24).

$$b_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \quad (2.24)$$

Die Strahlung, die durch die Linse gesammelt und den Spalt mit der Fläche ζ' passiert, ist

$$F_{st} = b \frac{S}{S'} \sigma' \Omega = b \sigma \Omega \quad (2.25)$$

Dabei ist S die Fläche des Glühwendels und $b = \int_0^\infty b_\lambda d\lambda$. Da der Glühwendel in der Abbildung vergrößert wird, gelang nur der Teil S/S' der Strahlung durch den Eintrittspalt in das Spektrometer. Für das Signal, das vom Detektor registriert wird gilt

$$F_{st} = b_\lambda \sigma \Omega \frac{d\lambda}{dx} \delta \propto u_{st} \quad (2.26)$$

Setzt man die vom Detektor gemessenen Strahlungsleistungen von Plasma und Standardlichtquelle entsprechend Gleichung (2.27) ins Verhältnis, kürzen sich die durch den experimentellen Aufbau und das Spektrometer bedingten geometrischen Größen heraus und man erhält schließlich einen Ausdruck für die absolute Linienintensität bei der Wellenlänge λ (Gleichung (2.28)).

$$\frac{u_{pl}}{u_{st}} = \frac{I_\lambda \sigma L \frac{\Omega}{4\pi} \frac{d\lambda}{dx} \delta}{b_\lambda \sigma \Omega \frac{d\lambda}{dx} \delta} = \frac{I_\lambda L}{b_\lambda 4\pi} \quad (2.27)$$

$$I_\lambda = 4\pi b_\lambda \frac{1}{L} \frac{u_{pl}}{u_{st}} \quad (2.28)$$

Die absolute Besetzungsdichte eines angeregten Zustands erhält man durch Integration der Kontinuums-Intensität I_λ über die entsprechende Bande

$$I_{k \rightarrow l} = \int_{Linie} I_\lambda d\lambda \quad (2.29)$$

und Einsetzen der so erhaltenen Linienintensität $I_{k \rightarrow l}$ in Gleichung (2.21).

2.2.1.3 Bestimmung der Anregungstemperatur

Die Besetzungsdichte N_i eines Zustandes hängt im Gleichgewicht nur von der Energie E_i des jeweiligen Zustands und von der Temperatur T der betrachteten Spezies ab. Dies wird über die Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2.30)$$

Q ist die Zustandssumme und g_i das statistische Gewicht des Zustands i . Bei bekannter Besetzungsdichte lässt sich somit die Temperatur des jeweiligen Systems bestimmen. Hierzu geht man wie folgt vor:

Für die Intensität eines Übergangs gilt nach Gleichung (2.21) und (2.30):

$$I_{k \rightarrow l} = A_{kl} h\nu_{k \rightarrow l} N_0 \frac{g_k}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (2.31)$$

Durch Logarithmieren und Ersetzen von $\nu = c/\lambda$ erhält man

$$\ln\left(\frac{I_{k \rightarrow l} \lambda_{k \rightarrow l}}{g_k A_{kl}}\right) = -\frac{E_k}{kT} + \ln\left(\frac{hcN_0}{Q(T)}\right) = -\frac{E_k}{kT} + C \quad (2.32)$$

Misst man eine ganze Reihe von Linien und trägt $\ln(I\lambda/gA)$ über der Energie E_k auf, erhält man eine so genannte Boltzmann-Auftragung. Die Punkte liegen auf einer Geraden mit der Steigung $-1/kT$, über die T dann berechnet werden kann [Kim03].

Führt man diese Prozedur für Spektrallinien aus unterschiedlich elektronisch angeregten Zuständen durch, erhält man in einem Gleichgewichtsplasma (Vorliegen einer Boltzmann- und Maxwell-Verteilung) die Elektronentemperatur T_e . Die Elektronentemperatur ist ein Maß für die kinetische Energie der Elektronen. In dem hier vorliegenden Nichtgleichgewichts-

plasma (kein Vorliegen einer Boltzmann- und Maxwell-Verteilung) erhält man stattdessen die sogenannte Anregungstemperatur T_{exc} . Die Anregungstemperatur beschreibt nicht die kinetische Energie der Elektronen, sondern lediglich die Verteilung der betrachteten angeregten Zustände. Trotzdem folgt sie dem gleichen Trend wie die Elektronentemperatur und gibt wertvolle Informationen über An- und Abregungsprozesse im Plasma [Sto02].

Die Anregungstemperatur wurde in der hier vorliegenden Arbeit über das Verhältnis der Übergänge $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=2} \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)_{v''=0}$ und $N_2(B^3\Pi_g)_{v'=2} \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)_{v''=0}$ sowie über das Verhältnis der Übergänge $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=3} \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)_{v''=1}$ und $N_2(B^3\Pi_g)_{v'=3} \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)_{v''=1}$ berechnet. Aus beiden Werten wurde der Mittelwert gebildet. Abbildung 2.13 zeigt ein Beispiel für eine solche Auftragung zur Bestimmung der Anregungstemperatur.

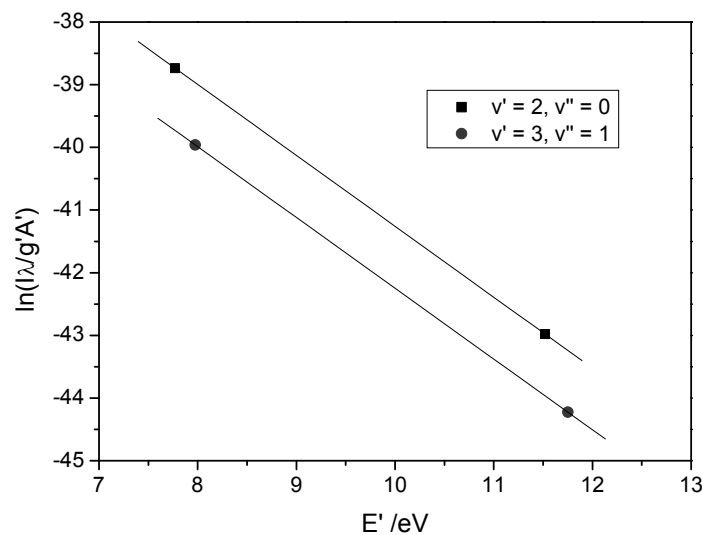


Abbildung 2.13: Boltzmann-Auftragung für Banden des FPS und des SPS mit $\Delta v = 2$ zur Berechnung der Anregungstemperatur, aus [Mei08]

2.2.1.4 Bestimmung der Rotationstemperatur

Die Rotationstemperatur T_{rot} dient als Näherung für die kinetische Gastemperatur des Plasmas. Die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Rotationsniveaus ist gering und die Rotationsrelaxation durch Stöße der schweren Teilchen untereinander ist sehr schnell. Daher kann man annehmen, dass sich die angeregten Rotationsniveaus mit der kinetischen Gastemperatur im Gleichgewicht befinden [Mas05].

Ist die Rotationsstruktur im Spektrum aufgelöst, kann die Bestimmung der Rotationstemperatur über eine Boltzmann-Auftragung erfolgen. Da die Rotationsstruktur bei den hier vorliegenden Spektren nicht ausreichend aufgelöst ist, werden stattdessen mit einer in C++ erstellten Routine theoretische Spektren berechnet und mit dem experimentellen

Spektrum verglichen. T_{rot} wird dazu als freier Parameter so gewählt, dass das synthetische und das experimentelle Spektrum möglichst gut (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) übereinstimmen.

Zur Auswertung wurde die Bande des Übergangs $C^3\Pi_u, v'=2 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=0$ (SPS) bei 380,49 nm herangezogen. Diese Bande wird von keiner anderen überlagert und besitzt zudem eine ausreichende Intensität. Die Spektrenberechnung erfolgte analog zu der in [Mei08] dargestellten Vorgehensweise. Abbildung 2.14 zeigt ein so berechnetes Spektrum für $T_{rot} = 385$ K.

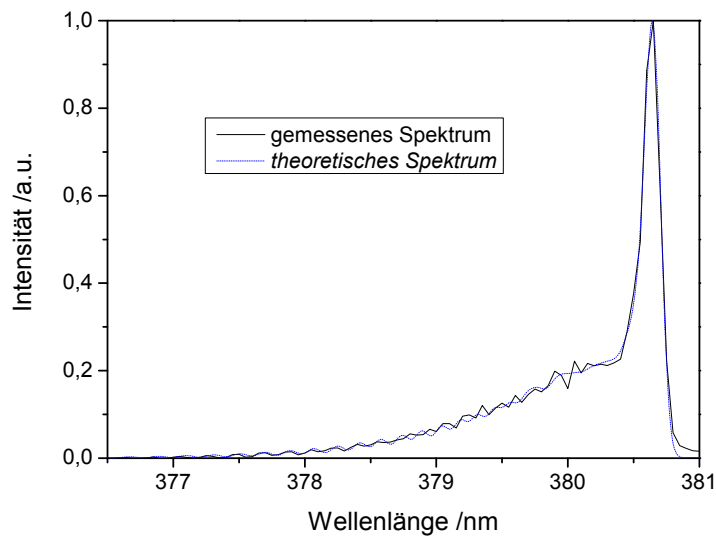


Abbildung 2.14: Gemessenes und theoretisches Spektrum des N_2 -Übergangs $C^3\Pi_u, v'=2 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=0$ mit $T_{rot} = 385$ K, aus [Mei08]

2.2.2 Elektrische Messtechnik

Durch die Messung des Stroms und der Spannung an der Plasmaquelle lassen sich sowohl die Leistung als auch die Elektronendichte im Plasma berechnen.

2.2.2.1 Bestimmung der Leistung

Die vom Hochspannungsnetzteil an die Plasmaquelle abgegebene Gesamtleistung P_0 lässt sich nach Gleichung (2.33) über das Produkt aus dem im Gesamtsystem fließenden Strom $i_0(t)$ und der an den Elektroden anliegenden Wechselspannung $u_0(t)$ berechnen.

$$P_0 = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} i_0(\tau) u_0(\tau) d\tau \quad (2.33)$$

Diese Größen lassen sich z.B. mit einem digitalen Speicheroszilloskops messen und in den Computer übertragen (s. Abbildung 4.2 auf Seite 58). Um die tatsächliche Leistung im Plasma P_p nach Gleichung (2.34) zu berechnen, muss der im Plasma fließende Strom $i_p(t)$ und die Spannung direkt über dem Gasspalt $u_g(t)$ bekannt sein. Diese Größen können aus $i_0(t)$, $u_0(t)$ und den Kapazitäten des Dielektrikums und des Gasspalts C_d und C_g anhand des Ersatzschaltbilds aus Abbildung 2.15 berechnet werden.

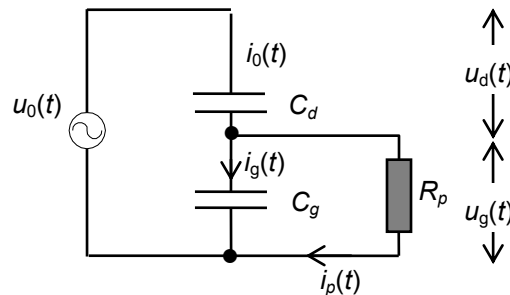


Abbildung 2.15: Ersatzschaltbild mit Entladung zwischen den Elektroden, aus [Val06]

Die notwendige Herleitung und Formeln hierzu finden sich in [Liu03], [Mas98], [Mei08] und [Val06].

$$P_p = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} i_p(\tau) u_g(\tau) d\tau \quad (2.34)$$

Abbildung 2.16 zeigt ein typisches Oszillogramm von $u_0(t)$ und den hieraus berechneten Größen $i_p(t)$ und $u_g(t)$. Die direkt über dem Gasspalt liegende Spannung $u_g(t)$ ist im Vergleich zu $u_0(t)$ kleiner und phasenverschoben. Dies ist eine Folge der Ansammlung von Ladungsträgern auf der Oberfläche des Dielektrikums während einer Entladung.

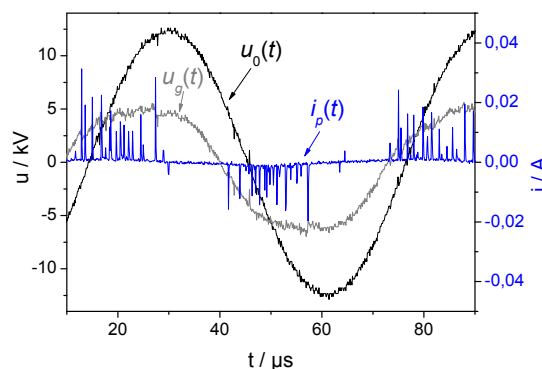


Abbildung 2.16: Typischer Strom- und Spannungsverlauf einer filamentierten Entladung

2.2.2.2 Bestimmung der Elektronendichte

Die Elektronendichte lässt sich über den im Plasma fließenden Strom $i_p(t)$ berechnen. Der Elektronenleitungsstrom J_{cond}^e ist gegeben durch

$$J_{cond}^e = -n_e e \mu_e E \quad (2.35)$$

J_{cond}^e kann durch Integration von $i_p(t)$ nach Gleichung (2.36) erhalten werden. A ist hier die Fläche einer Elektrode.

$$J_{cond}^e = \frac{1}{A \cdot T} \int_0^T |i_p(t)| dt \quad (2.36)$$

Die Berechnung der Elektronenmobilität μ_e kann z.B. mit Hilfe des Boltzmann-Solvers Bolsig+ [Hag05] erfolgen. Die mittlere elektrische Feldstärke E über dem Gasspalt wird mit Hilfe von $u_g(t)$ nach Gleichung (2.37) berechnet.

$$E = \frac{\hat{u}_g}{\sqrt{2} \cdot d} \quad (2.37)$$

2.2.3 Absorptionsspektroskopie

Bei der Absorptionsspektroskopie wird die zu messende Probe mit Licht durchstrahlt. Über die Absorption, die das Licht beim Durchgang durch die Probe erfährt, kann die Konzentration der Probe bestimmt werden. In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Absorptionsspektroskopie dazu benutzt, die Ozonkonzentration im Plasmastrahl zu bestimmen.

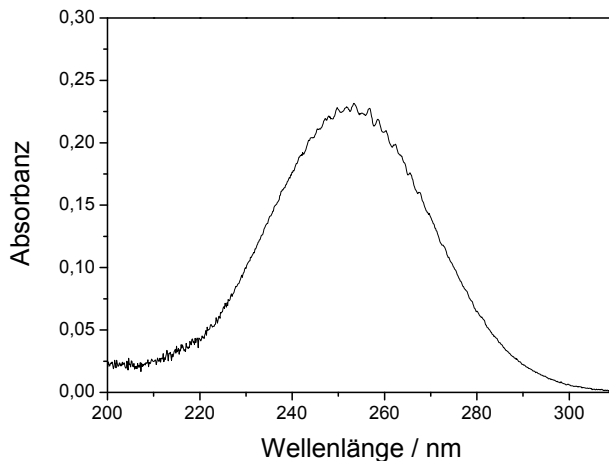
2.2.3.1 Bestimmung der Ozonkonzentration

Ozon lässt sich mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie über die Hartley-Bande bei 254 nm quantifizieren. Die dazugehörigen Absorptionsquerschnitte sind in der Literatur tabelliert ([Mal89], [Yos88]). Die Ozonkonzentration lässt sich dann über das Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung (2.38)) berechnen.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.38)$$

Hierbei ist I_0 die Intensität des einfallenden Lichts, I die Intensität des transmittierten Lichts, ε der Absorptionsquerschnitt, c die Konzentration der absorbierenden Substanz, d die Länge der Küvette und A die Absorbanz. Den prinzipiellen Versuchsaufbau zeigt Abbildung 4.20 auf

Seite 76. Um den Einfluss der Absorption der verwendeten Küvette zu eliminieren, erfolgt die Messung von I_0 mit dem identischen Versuchsaufbau (mit Küvette), jedoch ohne Plasma. Abbildung 2.17 zeigt ein typisches Absorptionsspektrum und das Beispiel einer Berechnung der dazugehörigen Ozonkonzentration.



$$\begin{aligned}
 c &= \frac{A}{\varepsilon \cdot d} \cdot \frac{1000000}{N_n} \\
 &= \frac{0,228}{1,14 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot 12,5 \text{ cm}} \cdot \frac{1000000}{2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}} \\
 &= 64 \text{ ppm}
 \end{aligned}$$

Abbildung 2.17: Absorptionsspektrum (Hartley-Bande) und Berechnungsbeispiel zur Bestimmung der Ozonkonzentration

Üblich sind in der Literatur Konzentrationsangaben in ppm. Daher erfolgt eine Umrechnung der Ozonkonzentration von $[\text{cm}^{-3}]$ in $[\text{ppm}]$ durch Multiplikation mit dem Faktor $1.000.000/N_n$. Hierbei ist N_n die Gesamtanzahl an Luftmolekülen in $[\text{cm}^{-3}]$ bei 1 bar und 293 K.

2.3 Plasmasimulation

Mit den im vorigen Kapitel 2.2 beschriebenen Verfahren zur Plasmadiagnostik werden Eigenschaften von Plasmen mit Hilfe experimenteller Untersuchungen ermittelt. Ein ergänzendes Verfahren, das im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung des Plasmas und des Plasmastrahls eingesetzt wurde, ist die Plasmasimulation. Die Plasmasimulation dient sowohl zur Bestätigung der experimentellen Messwerte als auch zur Generierung zusätzlicher Informationen wie z.B. der Konzentration experimentell nicht zugänglicher Plasmaspezies oder Informationen zu den im Plasma ablaufenden Vorgängen.

Ein vollständiges Plasmamodell umfasst dabei die Simulation der Kinetik von neutralen und geladenen Spezies, den Strahlungstransport, das elektrische Feld sowie eine große Anzahl an Volumen- und Oberflächenreaktionen. Die Schwierigkeit bei der Entwicklung eines Modells für dielektrisch behinderte Entladungen ist, dass ein hochgradig nichtlineares gekoppeltes System von Differentialgleichungen gelöst werden muss, das sowohl zeit- als auch

ortsabhängig ist. Die zu betrachtende Zeitskala umfasst mehrere Größenordnungen, angefangen bei der sehr schnellen Streamerentwicklung (einige ns), über die Periodendauer der Anregungsspannung (10-100 μ s), bis hin zu sehr langsamen Reaktionen wie Rekombination, chemische Kinetik neutraler Spezies und Diffusion (bis zu einigen ms) [Bar05].

Aufgrund der sich ergebenden Komplexität der einzelnen Vorgänge ist ein vollständiges Plasmamodell zu rechenintensiv und daher nicht behandelbar. Somit sind Vereinfachungen des Modells und der Simulationstechnik notwendig. Die hierzu existierenden Modelle sind vor allem das Fluid-Modell, das Particle-in-Cell Monte-Carlo-Modell und Hybridmodelle, die eine Mischung aus den beiden ersteren darstellen [Kim05].

Die im Folgenden beschriebene Theorie entspricht dem Fluid-Modell und damit der Vorgehensweise der hier zur Simulation eingesetzten Software COMSOL.

2.3.1 Boltzmann-Transportgleichung

Die allgemeinste Beschreibung eines Plasmas ist im Rahmen der kinetischen Theorie mit Hilfe der Boltzmann-Transportgleichung (2.39) möglich. In der Boltzmann-Transportgleichung wird für jede Teilchensorte (Elektronen, Ionen, Moleküle, Atome,...) eine Verteilungsfunktion $f=f(r, t, v)$ definiert, die die Dichte der Teilchen am Ort r zum Zeitpunkt t mit der Geschwindigkeit v beschreibt.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla f + \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} = S(f) \quad (2.39)$$

Die Verteilungsfunktion unterliegt durch die Geschwindigkeit der Teilchen und durch die Beschleunigung der Teilchen mit der Masse m durch eine äußere Kraft F einer zeitlichen Änderung. Außerdem führen Stöße zwischen den einzelnen Teilchen zu einer Änderung der Verteilungsfunktion. Diese Prozesse werden durch den Quell- oder Stoßterm $S(f)$ beschrieben. [Hum02, Gub09]

2.3.2 Fluid-Modell

Eine Möglichkeit zur Vereinfachung des Modells liegt in der Betrachtung der Plasmabestandteile als Fluid [Gub09]. Hierbei werden – statt einzelne Teilchen zu betrachten – gemittelte makroskopische Größen wie Dichte, mittlere Geschwindigkeit und mittlere Energie der jeweiligen Spezies zur Beschreibung des Plasmas verwendet. Die Werte dieser makroskopischen Größen werden durch Lösen der Kontinuitäts-, Impuls- und

Energieerhaltungsgleichungen für jede einzelne Plasmaspezies erhalten. Diese sogenannten Fluidgleichungen werden als Momenten-Gleichungen der Boltzmann-Transportgleichung formuliert [Hum02, Fer00, Kim05, Com10].

Die nullte Momentengleichung bzw. **Kontinuitätsgleichung** (2.40) erhält man durch die Integration der Boltzmann-Transportgleichung (2.39) über den Geschwindigkeitsraum d^3v .

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{\Gamma} = S \quad (2.40)$$

$\vec{\Gamma}$ ist der Teilchenfluss und S gibt die Anzahl der pro Zeit- und Raumeinheit veränderten, erzeugten oder vernichteten Teilchen durch Stöße an (z.B. Impulsübertragung, Ionisation, Rekombination,...).

Durch Multiplikation der Boltzmann-Transportgleichung mit dem Impuls $m \cdot v$ und Integration über den Geschwindigkeitsraum erhält man das erste Moment bzw. die **Impulserhaltungsgleichung**. Da diese Gleichung zusätzlicher Erklärung bedarf, im Weiteren aber nicht benutzt wird, wird ihre allgemeine Form an dieser Stelle nicht angegeben.

Durch Multiplikation der Gleichung (2.39) mit $1/2mv^2$ und anschließender Integration über den Geschwindigkeitsraum erhält man das zweite Moment der Boltzmann-Transportgleichung, die **Energieerhaltungsgleichung** (2.41).

$$\frac{\partial n_\varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{\Gamma}_\varepsilon = S_\varepsilon \quad (2.41)$$

Hierbei gilt $n_\varepsilon = n_e \bar{\varepsilon}$, wobei n_ε die Elektronenenergiedichte und $\bar{\varepsilon}$ die mittlere Elektronenenergie ist. $\vec{\Gamma}_\varepsilon$ ist der Elektronenenergiefluss und S_ε der Quellterm für Elektronenenergiegewinn und -verlust durch Stöße.

Die drei Erhaltungsgleichungen bilden die sogenannten hydrodynamischen Gleichungen zur Beschreibung der makroskopischen Größen des Teilchensystems. Zur Beschreibung des Teilchenflusses $\vec{\Gamma}$ und des Elektronenenergieflusses $\vec{\Gamma}_\varepsilon$ sind weitere Annahmen notwendig, die im folgenden Drift-Diffusions-Modell beschrieben werden.

2.3.3 Drift-Diffusions-Näherung

In der Drift-Diffusions-Näherung wird der durchschnittliche Teilchenfluss $\vec{\Gamma}$ durch einen Diffusionsterm und einem Driftterm beschrieben [Kim05]. Ursache der Diffusion ist ein Dichtegradient, Ursache des Drifts ein elektrisches Feld.

Die Driftbewegung geladener Teilchen lässt sich wie folgt beschreiben: Die Teilchen werden entlang des elektrischen Felds \mathbf{E} beschleunigt. Durch (elastischen) Stoß mit einem anderen Teilchen ändert sich die Richtung der Bewegung in zufälliger Weise. Danach wird das Elektron erneut entlang des elektrischen Felds beschleunigt und so weiter. Die gemittelte Bewegung entlang der Richtung der Feldlinien wird als Drift bezeichnet. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Mittelung ist, dass die Stoßfrequenz groß gegenüber der externen Anregungsfrequenz ist [Kim05]. Für die Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_d gilt [Rai97]:

$$\mathbf{v}_d = \frac{q\mathbf{E}}{m\nu_m} = \pm\mu\mathbf{E} \quad (2.42)$$

Hierbei ist ν_m die Frequenz für elastische Stöße mit dem Hintergrundgas und m die Masse des betrachteten Teilchens. Die Richtung der Driftgeschwindigkeit wird durch das Vorzeichen der Ladung q bestimmt. Die Beweglichkeit bzw. **Mobilität** μ des jeweiligen Teilchens ist definiert als Quotient aus Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_d und elektrischer Feldstärke \mathbf{E} [Rai97]:

$$\mu = \frac{\mathbf{v}_d}{\mathbf{E}} = \frac{e}{m\nu_m} \quad (2.43)$$

Der **Diffusionskoeffizient** D beschreibt die Größe des Teilchenflusses aufgrund eines Konzentrationsgradienten entsprechend dem ersten Fick'sche Gesetz:

$$\vec{\Gamma} = -D\nabla n \quad (2.44)$$

Für geladene Teilchen ist der Diffusionskoeffizient über die Nernst-Einstein-Beziehung mit der Mobilität verknüpft:

$$D = \mu T \text{ bzw. } D = \frac{\mu k_B T}{q} \quad (2.45)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die Temperatur T in der linken Gleichung in [V] einzusetzen ist und in der rechten Gleichung in [K].

Der Fluss $\vec{\Gamma}$ kann im Rahmen der Drift-Diffusionsnäherung mit Hilfe der Mobilität μ und des Diffusionskoeffizienten D schließlich nach Gleichung (2.46) berechnet werden:

$$\vec{\Gamma} = -n(\mu \cdot \mathbf{E}) - D\nabla n \quad (2.46)$$

Die Berechnung des Elektronenenergieflusses $\vec{\Gamma}_\varepsilon$ erfolgt analog:

$$\vec{\Gamma}_\varepsilon = -n_\varepsilon(\mu_\varepsilon \cdot \mathbf{E}) - D_\varepsilon \nabla n_\varepsilon \quad (2.47)$$

Hierbei ist n_ε die Elektronenenergiedichte, μ_ε die Elektronenenergiemobilität und D_ε der Diffusionskoeffizient der Elektronenenergie. Diese Größen stehen mit der mittleren Elektronenenergie $\bar{\varepsilon}$ und der Elektronenmobilität μ_e in folgender Beziehung [Com10]:

$$n_\varepsilon = n_e \bar{\varepsilon} \quad (2.48)$$

$$\mu_\varepsilon = \frac{5}{3} \mu_e \quad (2.49)$$

$$D_\varepsilon = \mu_\varepsilon T_\varepsilon \quad (2.50)$$

T_ε ist die Elektronentemperatur und es gilt $T_\varepsilon = 2/3 \bar{\varepsilon}$.

2.3.4 Lokale Feldnäherung

Die Driftgeschwindigkeit und der Diffusionskoeffizient hängen von der jeweiligen lokalen Geschwindigkeitsverteilung ab, die jedoch nicht per se bekannt ist. Daher geht man in einer weiteren Näherung, der lokalen Feld-Näherung (LFA), davon aus, dass sich die lokale Geschwindigkeitsverteilung im Gleichgewicht mit dem lokalen elektrischen Feld befindet. Die Driftgeschwindigkeit und der Diffusionskoeffizient sind somit nur noch eine Funktion der reduzierten Feldstärke [Boe88]:

$$\mu = \mu(E), \quad D = D(E) \quad (2.51)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit der lokalen Feldnäherung ist, dass die räumliche Änderung des elektrischen Felds klein gegenüber der mittleren freien Weglänge ist. In der Randschicht ist die Änderung der elektrischen Feldstärke jedoch sehr groß, daher wird beispielsweise die Ionisationsrate an dieser Stelle überschätzt [Boe88], [Gub09].

2.3.5 Elektrostatisches Feld

Das lokale elektrische Feld \mathbf{E} wird mit Hilfe der Poisson-Gleichung berechnet:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\Delta \cdot \varphi = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \quad (2.52)$$

ϑ ist das elektrische Potential. Die Raumladungsdichte ρ , die sich aufgrund der im Plasma enthaltenen Ionen und Elektronen ergibt, berechnet sich nach:

$$\rho = \sum_i q_i n_i \quad (2.53)$$

2.3.6 Oberflächenprozesse

Neben den Vorgängen im Plasma, die durch die Kontinuitätsgleichung (für alle Teilchen), die Energieerhaltungsgleichung (für Elektronen) und die Poisson-Gleichung (elektrisches Feld) beschrieben werden, müssen im Rahmen der Simulation auch die an den Oberflächen ablaufenden Prozesse berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 2.1.3 auf Seite 14). Die Oberflächen bilden im einfachsten Fall das Dielektrikum oder auch eine leitfähige Elektrode. Hier finden Prozesse wie Abregung, Neutralisation, der Verlust von Elektronen bzw. deren Gewinn durch Sekundärelektronenemission statt. Weiterhin muss die Ansammlung von Ladungsträgern an nicht leitenden Oberflächen wie dem Dielektrikum berücksichtigt werden.

2.3.6.1 Oberflächenreaktionen

Um den Einfluss von Oberflächenreaktionen auf die Konzentration der Gasphasenspezies zu untersuchen, muss der Transport dieser Spezies zur Wand hin und von der Wand weg betrachtet werden.

Der Teilchenfluss aufgrund der thermischen Bewegung der Teilchen innerhalb einer Randschicht mit der Dicke λ (λ ist die mittlere freie Weglänge des betrachteten Teilchens) und aufgrund eines Konzentrationsgradienten kann durch folgende Gleichungen beschrieben werden [Cap00]:

$$\Gamma_- = \frac{1}{4} \bar{v}_A n_{AS} - \frac{1}{2} D \frac{\partial n_{AS}}{\partial r} \quad (2.54)$$

$$\Gamma_+ = \frac{1}{4} \bar{v}_A n_{AS} + \frac{1}{2} D \frac{\partial n_{AS}}{\partial r} \quad (2.55)$$

Hierbei ist Γ_- bzw. Γ_+ der Teilchenfluss senkrecht zur Wand hin bzw. von der Wand zurück, \bar{v}_A ist die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen und n_{AS} die Konzentration des Teilchens A an der Oberfläche. Für die mittlere Geschwindigkeit gilt:

$$\bar{v}_A = \sqrt{\frac{8k_b T_A}{\pi m_A}} \quad (2.56)$$

D ist der Diffusionskoeffizient und r eine Ortskoordinate. Im Gleichgewicht gilt:

$$\Gamma_- = (1 - \gamma) \Gamma_+ \quad (2.57)$$

γ ist der sog. Haftkoeffizient (sticking coefficient) der beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teilchen, das auf eine Oberfläche auftrifft, adsorbiert wird und es

somit zu einer Reaktion (wie z.B. Abregung oder Neutralisation) kommen kann. Aus den Gleichungen (2.54) - (2.57) erhält man für den an der Oberfläche adsorbierten Teilchenfluss folgenden Ausdruck:

$$\mathbf{n} \cdot \Gamma_{ads} = D \frac{\partial n_{AS}}{\partial r} = \left(\frac{2\gamma}{2-\gamma} \right) \frac{1}{4} \bar{v}_A n_{AS} \quad (2.58)$$

Der Normalenvektor \mathbf{n} definiert die Richtung des Flusses senkrecht zur Wand. Mit $\gamma' = \frac{2\gamma}{2-\gamma}$ vereinfacht sich die Gleichung zu [Cap00], [Com10]:

$$\mathbf{n} \cdot \Gamma_{ads} = \frac{1}{4} \gamma' \bar{v}_A n_{AS} \quad (2.59)$$

Für $\gamma \ll 1$ gilt $\gamma' \approx \gamma$.

Der Teilchenfluss von Ionen wird zusätzlich durch das elektrische Feld beeinflusst. Dieser Anteil kann analog zur Drift-Diffusions-Näherung (vgl. Gleichung (2.46)) berechnet werden:

$$\Gamma_I = \alpha_i \mu_i n_i \mathbf{E} \quad (2.60)$$

Der Faktor α_i berücksichtigt, ob die Richtung des Drifts zur Wand hin oder von der Wand weg erfolgt. Es gilt $\alpha_i = 1$ für ($E > 0$) und $\alpha_i = 0$ für ($E \leq 0$) [Com10]. Aufgrund der entgegengesetzten Driftichtung von Elektronen und positiven Ionen entsteht durch die Ladungstrennung ein elektrisches Feld, das der Driftbewegung entgegen gerichtet ist. Hierdurch wird die Driftgeschwindigkeit der Elektronen verlangsamt. Für Elektronen kann der Anteil des Drifts am Gesamtfluss somit aufgrund der ambipolaren Diffusion vernachlässigt werden.

Trifft ein positives Ion oder auch ein metastabiles Molekül auf das Dielektrikum, können Sekundärelektronen emittiert werden (vgl. Kapitel 2.1.3 auf Seite 14). Die Sekundärelektronenemission wird für den Elektronenfluss zusätzlich in Form der folgenden Gleichung berücksichtigt:

$$\Gamma_{se} = -\alpha_e \sum_i \gamma_i (\mathbf{n} \cdot \Gamma_i) \quad (2.61)$$

Hierbei ist γ_i der Sekundärelektronenkoeffizient (s. Gleichung (2.7) auf Seite 15) und α_e berücksichtigt die Richtung des Drifts. Es gilt $\alpha_e = 1$ für ($E < 0$) und $\alpha_e = 0$ für ($E \geq 0$) [Com10].

Die so berechneten Flüsse repräsentieren die Reaktionsgeschwindigkeiten der jeweiligen Plasmaspezies an der Oberfläche. Die folgende Tabelle 2-2 fasst die Reaktionsgeschwindigkeiten noch einmal zusammen:

Tabelle 2-2: Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Plasmaspezies an Oberflächen

Spezies	Reaktion	Reaktionsgeschwindigkeit
elektronisch angeregte Spezies	Abregung: $M^* \Rightarrow M$	$\mathbf{n} \cdot \Gamma_i = \frac{1}{4} \gamma' \bar{v}_i n_i$
Ionen	Neutralisation: $M^+ \Rightarrow M$	$\mathbf{n} \cdot \Gamma_i = \frac{1}{4} \gamma' \bar{v}_i n_i + \alpha_i \mu_i n_i \mathbf{E}$
Elektronen	Neutralisation, Sekundärelektronenemission	$\mathbf{n} \cdot \Gamma_i = \frac{1}{2} \bar{v}_e n_e - \alpha_e \sum_i \gamma_i (\mathbf{n} \cdot \Gamma_i)$

2.3.6.2 Änderung der Elektronenenergie an der Oberfläche

Der Verlust und die Generierung von Elektronen an den Wänden der Plasmakammer führt auch zu einer Änderung der mittleren Elektronenenergie ε . Für den Elektronenenergiefluss Γ_ε gilt unter Berücksichtigung von Gleichung (2.48) und (2.49) auf Seite 36 [Com10]:

$$\mathbf{n} \cdot \Gamma_\varepsilon = \frac{5}{6} \bar{v}_e n_\varepsilon - \sum_i \gamma_i \varepsilon_i (\mathbf{n} \cdot \Gamma_i) \quad (2.62)$$

2.3.6.3 Ansammlung von Oberflächenladungen

An nichtleitenden Wänden wie dem Dielektrikum muss die Ansammlung von Oberflächenladungen berücksichtigt werden:

$$\mathbf{n}(\mathbf{D}_g - \mathbf{D}_d) = \rho_s \quad (2.63)$$

\mathbf{D}_g und \mathbf{D}_d sind die dielektrischen Verschiebungen des Gasspalts bzw. des Dielektrikums. Die dielektrische Verschiebung ist über die Permittivität ε mit dem elektrischen Feld verknüpft:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.64)$$

Für die Oberflächenladungsdichte ρ_s gilt:

$$\frac{d\rho_s}{dt} = \sum_i q_i (\mathbf{n} \cdot \Gamma_i) \quad (2.65)$$

An einer leitfähigen (Metall-)Elektrode ist $\rho_s = 0$.

2.3.7 Erforderliche Eingabedaten

Zur Simulation des Plasmas im Rahmen des Fluid-Modells (Gleichung (2.40) auf Seite 34) muss der Teilchenfluss Γ (linke Seite der Gleichung) und der Stoßterm S (rechte Seite der Gleichung) berechnet werden. Zur Berechnung des Teilchenflusses werden die Diffusionskoeffizienten und die Mobilität der jeweiligen Spezies benötigt (vgl. Gleichung (2.46) auf Seite 35). Der Stoßterm entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit R der betrachteten Spezies, d.h. zur Berechnung des Stoßterms werden die Geschwindigkeitskonstanten für alle im Plasma ablaufenden Reaktionen benötigt. Die Bezugsquellen bzw. die Berechnung dieser Größen sind im folgenden Abschnitt aufgeführt.

2.3.7.1 Geschwindigkeitskonstanten für Elektronenstoßreaktionen

Die Geschwindigkeitskonstanten für Elektronenstoßreaktionen werden unter Zuhilfenahme von Elektronenstoßquerschnitten berechnet. Die Elektronenstoßquerschnitte beschreiben die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Molekül durch einen inelastischen Stoß mit einem Elektron in Abhängigkeit von der Elektronenenergie in den betrachteten Zustand angeregt wird. Stoßquerschnitte stehen z.B. unter [Lxc11] online zur Verfügung. Die Geschwindigkeitskonstante ist das Integral über dem Produkt aus Stoßquerschnitt und Elektronenenergie [Fan06]:

$$k_j = \sqrt{\frac{2q}{m_e}} \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.66)$$

Hierbei ist ε die Elektronenenergie in [V] und $f(\varepsilon)$ die Elektronenenergieverteilungsfunktion in [V^{-1}] (vgl. Kapitel 2.1.2.2 auf Seite 9). Achtung: Oft findet man die Formel zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten auch in der Form [Com10]:

$$k_j = \sqrt{\frac{2q}{m_e}} \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.67)$$

In diesem Fall ist die Einheit von $f(\varepsilon)$ [$V^{-3/2}$]. Der Grund ist, dass Gleichung (2.2) auf Seite 9 zur übersichtigeren Darstellung durch $\sqrt{\varepsilon}$ geteilt wird und somit $f(\varepsilon)/\sqrt{\varepsilon}$ betrachtet wird (vgl. Abbildung 2.3 auf Seite 10).

Abbildung 2.18 veranschaulicht die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten noch einmal. Für eine Maxwell'sche EEDF mit einer Elektronentemperatur von 1,5 eV ist die Geschwindigkeitskonstante im Prinzip Null. Für eine Elektronentemperatur von 4,5 eV entspricht die Geschwindigkeitskonstante dem schraffierten Bereich.

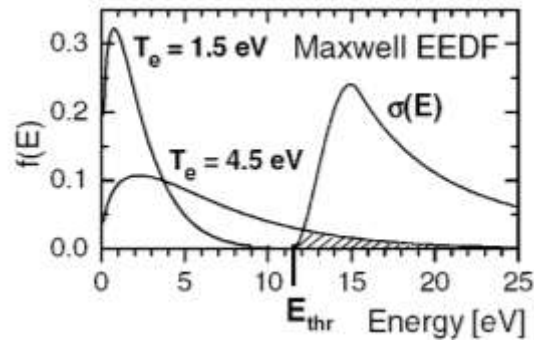


Abbildung 2.18: Faltung eines Stoßquerschnitts mit der EEDF zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für Elektronenstoßreaktionen, aus Ref. [Fan06]

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Elektronen insgesamt R_e ist die Summe über alle j stattfindenden Elektronenstoßreaktionen:

$$R_e = \sum_j k_j n_j n_e \quad (2.68)$$

Für den daraus resultierenden Elektronenenergiegewinn und -verlust R_ε gilt:

$$R_\varepsilon = \sum_j k_j n_j n_e \Delta\varepsilon_j \quad (2.69)$$

wobei $\Delta\varepsilon_j$ der Energiegewinn/-verlust der Elektronen durch Reaktion j ist.

2.3.7.2 Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von Ionen und Neutralen

Die Geschwindigkeitskonstanten k_j für die Reaktionen zwischen schweren Teilchen (Ionen, Radikale, Neutrale) können direkt der Literatur entnommen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Geschwindigkeitskonstanten stammen vor allem aus [Kos92], aber auch aus [Ste01], [Hum02], [Mok98], [Dor03] und [Guo10]. Die Reaktionsgeschwindigkeit r_i für eine Reaktion mit Spezies i errechnet sich aus

$$r_i = k_i \prod_{k=1}^Q n_k^{v_{ki}} \quad (2.70)$$

Dabei ist v_{ki} der stöchiometrische Koeffizient. Die Bildungsgeschwindigkeit R_i von Spezies i ist die Summe über alle N beteiligten Reaktionen:

$$R_i = \sum_{j=1}^N v_{ki} r_j \quad (2.71)$$

2.3.7.3 Mobilität und Diffusionskoeffizient der Elektronen

Die Elektronenmobilität μ_e kann entweder der Literatur entnommen werden oder aber mit einem Boltzmann-Solver wie BOLSIG+ [Hag05] berechnet werden.

Da die Elektronenmobilität druck- und feldabhängig ist, wird sie in der Literatur als Funktion der reduzierten elektrischen Feldstärke E/n oder auch E/p angegeben. Ein typischer Wert für die Elektronenmobilität für ein Luftplasma ist $\mu_{ep} = 0,45 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ Torr V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Rai97]. Abbildung 2.19 zeigt die mit BOLSIG+ berechnete Elektronenmobilität in Luft in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke.

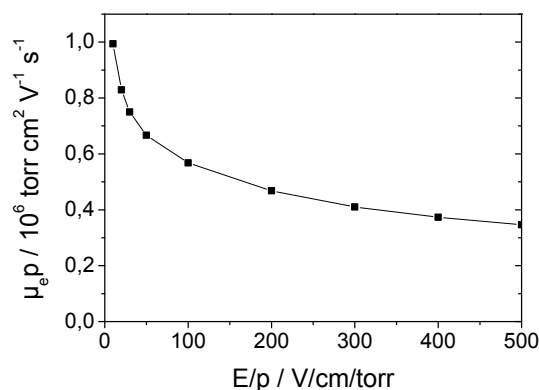


Abbildung 2.19: Elektronenmobilität in Luft in Abhängigkeit der reduzierten Feldstärke, Berechnung mit BOLSIG+, aus Ref. [Sig11] modifiziert

Da es in der Literatur [Rai97] üblich ist, eine lineare Beziehung mit $\mu_e = \text{konst.}$ für die theoretische Analyse verschiedenster Entladungsprozesse zu benutzen, wurde in dieser Arbeit ebenfalls mit $\mu_e = \text{konst.}$ gerechnet.

2.3.7.4 Mobilität und Diffusionskoeffizient der Ionen und Neutralteilchen

Der Diffusionskoeffizient D ist nach Gleichung (2.72) proportional zum Produkt der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} und der mittleren freien Weglänge λ [War01], [Hir54].

$$D_{\text{harteKugeln}} = \frac{3\pi}{16} \bar{v} \lambda = \frac{3\pi}{16} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi\sigma^2 p}} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{k_B^3 T^3}{\pi m}} \frac{1}{\sigma^2 p} \quad (2.72)$$

Diese Gleichung basiert auf dem sogenannten Harte-Kugeln-Modell, d.h. zwischenmolekulare Wechselwirkungen wie Anziehung und Abstoßung zwischen den Molekülen werden vernachlässigt. Zur Berücksichtigung dieser zwischenmolekularen Wechselwirkungen wird das Harte-Kugeln-Potential durch ein reales Potential wie dem

Lennard-Jones-(6,12)-Potential ersetzt. Dies geschieht in der Form eines Korrekturfaktors, dem dimensionslosen Stoßintegral $\Omega^{(1,1)*}$.

$$D_{real} = \frac{D_{harteKugeln}}{\Omega^{(1,1)*}} \quad (2.73)$$

Betrachtet man eine Mischung aus zwei Stoffen, wird die Masse m durch die reduzierte Masse μ ersetzt:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.74)$$

Hierbei muss berücksichtigt werden, dass für $m_A = m_B$ gilt: $m = 2\mu$. Durch Einsetzen von Gleichung (2.73) und (2.74) in Gleichung (2.72) erhält man den sogenannten binären Diffusionskoeffizienten des Stoffes A in B :

$$D_{AB} = \frac{3\pi}{16} \sqrt{\frac{8k_B T}{2\pi\mu}} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi\sigma^2 p}} \frac{1}{\Omega^{(1,1)*}} \quad (2.75)$$

Fasst man Gleichung (2.75) weiter zusammen und ersetzt $m = M \cdot N_A$ erhält man

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{2k_B^3 N_A}{\pi}} \sqrt{\frac{T^3 (M_A + M_B)}{(M_A M_B)}} \frac{1}{\sigma_{AB}^2 p \Omega^{(1,1)*}} \quad (2.76)$$

bzw. weiter vereinfacht [War01], [Com10]:

$$D_{AB} = 5,95 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{T^3 (M_A + M_B)}{(M_A M_B)}} \frac{1}{\sigma_{AB}^2 p \Omega^{(1,1)*}} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (2.77)$$

Die Temperatur T ist in K, die molare Masse M in kg/mol und der Druck p in Pa einzusetzen. ζ_{AB} entspricht der charakteristischen Länge des Lennard-Jones Potentials in Å.

Das Stoßintegral $\Omega^{(1,1)*}$ ist eine Funktion der reduzierten Temperatur T^* und lässt sich nach [Neu72] und [Com10] wie folgt berechnen:

$$\Omega^{(1,1)*} = \frac{1,06036}{T^{*0,1561}} + \frac{0,1930}{\exp(0,47635 \cdot T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \cdot T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \cdot T^*)} + \frac{0,19\delta_{AB}^2}{T^*} \quad (2.78)$$

Für die reduzierte Temperatur gilt:

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} \quad (2.79)$$

ε_{AB}/k_B ist die charakteristische Temperatur des Lennard-Jones Potentials in K. Die hier verwendeten Lennard-Jones Parameter ζ und ε/k_B sind im Anhang in Tabelle 10-2 aufgeführt. Es gilt [Com10], [War01]:

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (2.80)$$

$$\delta_{AB} = \sqrt{\delta_A \delta_B} \quad (2.81)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad (2.82)$$

$$\delta = \frac{\mu^2}{2\varepsilon\sigma^3} \quad (2.83)$$

Das μ in Gleichung (2.83) ist das Dipolmoment der jeweiligen Spezies in Debye. Die hier verwendeten Dipolmomente sind in Tabelle 10-2 im Anhang aufgeführt.

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{AB} entspricht dem Fick'schen Diffusionskoeffizienten aus Gleichung (2.44), in Gasmischungen mit geringer Dichte auch dem Stefan-Maxwell-Multikomponenten-Diffusionskoeffizienten aus Gleichung (5.1) (vgl. Kapitel 5.1.2 auf Seite 86) [Bir02].

Die Mobilität der Ionen μ_i lässt sich mit Hilfe der Temperatur der Ionen über die Nernst-Einstein-Beziehung (Gleichung (2.45) auf Seite 35) berechnen. Eine einfache Näherung für die Ionentemperatur ist die Annahme, dass diese in etwa der Gastemperatur entspricht:

$$T_i \approx T_g \quad (2.84)$$

2.4 Randwinkelmessungen

Durch eine Plasmabehandlung werden u.a. sauerstoffhaltige, polare funktionelle Gruppen wie C–OH, C=O oder COOH in die behandelte Oberfläche eingebracht. Dieser Behandlungseffekt macht sich in einem Anstieg der Oberflächenspannung bemerkbar.

Zur Messung der Oberflächenspannung von Festkörpern gibt es verschiedene Verfahren [Kop07]. Bei der Methode des liegenden Tropfens (Abbildung 2.20) wird ein Tropfen einer Testflüssigkeit, deren Oberflächenspannung bekannt ist, auf die Festkörperoberfläche aufgebracht. Der Winkel, den die an die Tropfenoberfläche geneigte Tangente mit der Festkörperoberfläche bildet, wird als Randwinkel θ , Kontaktwinkel oder Benetzungswinkel bezeichnet.

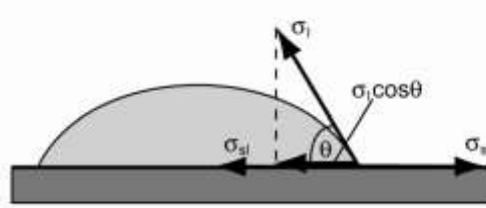


Abbildung 2.20: Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche. Der Randwinkel wird durch das Kräftegleichgewicht bestimmt. Aus Ref. [Kop07]

Das Kräftegleichgewicht zwischen der Oberflächenspannung des Festkörpers, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Grenzflächenspannung zwischen dem Festkörper und dem Flüssigkeitstropfen beschreibt die Young'sche Gleichung:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta \quad (2.85)$$

Der Randwinkel ist somit ein Maß für das Benetzungsverhalten. Ist die Oberflächenspannung der Testflüssigkeit gleich oder kleiner als die des Substrates, findet eine vollständige Benetzung statt, der Randwinkel wird zu 0° . Die Oberflächenspannung lässt sich nach Owens und Wendt [Owe69] in einen unpolaren dispersen (ζ^d) Anteil und einen polaren (ζ^p) Anteil aufteilen:

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad (2.86)$$

Zur Bestimmung der dispersen und polaren Anteile der Festkörperoberflächenspannung sind mindestens zwei Testflüssigkeiten erforderlich. Voraussetzung ist, dass eine der beiden Testflüssigkeiten einen polaren Anteil aufweist. Bei dem Verfahren nach Wu [Wu82] wird zur Auswertung des dispersen und polaren Anteils das harmonische Mittel gebildet:

$$\sigma_l (1 + \cos \theta) = 4 \left(\frac{\sigma_l^d \sigma_s^d}{\sigma_l^d + \sigma_s^d} + \frac{\sigma_l^p \sigma_s^p}{\sigma_l^p + \sigma_s^p} \right) \quad (2.87)$$

Man erhält ein Set von quadratischen Gleichungen, die dann gelöst werden können. Ein möglicher Lösungsweg hierzu findet sich in [Wu82].

3 Stand des Wissens

3.1 Plasmajets auf Grundlage einer DBE

In den letzten Jahren wurden zahlreiche kalte, nichtthermische Plasmajets auf Grundlage einer DBE entwickelt. Als Arbeitsgase werden typischerweise Argon, Helium, Stickstoff oder Mischungen dieser Gase mit Sauerstoff mit einem Gasstrom von einigen Litern pro Minute verwendet. Die wichtigsten Anwendungsgebiete dieser Plasmajets sind die Modifizierung oder das Ätzen von Oberflächen [Hub02], [Foe05] aber auch Sterilisation und biomedizinische Anwendungen [Lar05], [Che06a], [Che06b], [Che06c], [Xu06], [Fri07]. An dieser Stelle sollen ausgewählte Plasmajets kurz vorgestellt werden, um einen Überblick über bereits existierende Bauformen aufzuzeigen. Ausführlichere Darstellungen sind in [Lar07] und [Sch98] zu finden.

Der erste kalte Plasmajet wurde 1992 von Koinuma et al. [Koi92] beschrieben. Ein Schema des Plasmajets zeigt Abbildung 3.1. Die Hochspannungselektrode besteht aus einer Metallnadel (Wolfram oder Edelstahl) mit einer Dicke von 1 mm. Die Nadel ist in einen geerdeten Metallzylinder eingesetzt. Zwischen beiden Elektroden befindet sich ein Quarzglasrohr als Dielektrikum. Der Hochspannungsgenerator arbeitet mit einer Frequenz im RF-Bereich (13,56 MHz). Der Jet wird mit He oder Ar mit Strömungsgeschwindigkeiten um 5 m/s betrieben. Die Gastemperatur beträgt je nach Arbeitsgas 200 – 400°C. Der Plasmajet wurde in zahlreichen Materialbearbeitungsverfahren wie Silikonätzen, Abscheidung von SiO₂- und TiO₂-Filmen, Behandlung von vulkanisiertem Gummi und der Produktion von Fullerenen eingesetzt [Sch98] (und Literaturzitate darin).

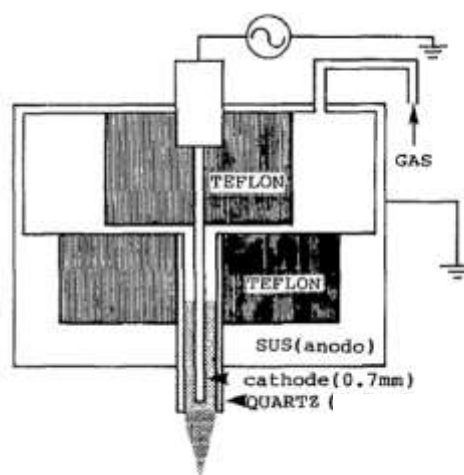


Abbildung 3.1: Schema des ersten kalten Plasmajets von Koinuma et al. [Koi92]

Ein Plasmajet mit einer gepulsten Spannungsquelle im kHz-Bereich wurde 2005 an der HAWK in Göttingen von Förster et al. [För05] entwickelt. Der Aufbau des Jets ist in

Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Zwischen einer zylindrischen Elektrode und einer zentriert angeordneten Gegenelektrode (beide aus Messing) wird das Plasma gezündet. Das Dielektrikum zwischen den Elektroden besteht aus Quarzglas und hat eine Dicke von 2 mm. Die Spaltbreite zwischen Dielektrikum und innerer Elektrode beträgt 0,75 mm. Das Arbeitsgas ist Argon mit einem Volumenstrom von 4 l/min. Der Jet arbeitet mit Spannungspulsen mit einer Amplitude von 20 kV, einer Pulsbreite von 600 ns und einer Folgefrequenz von 25 kHz.

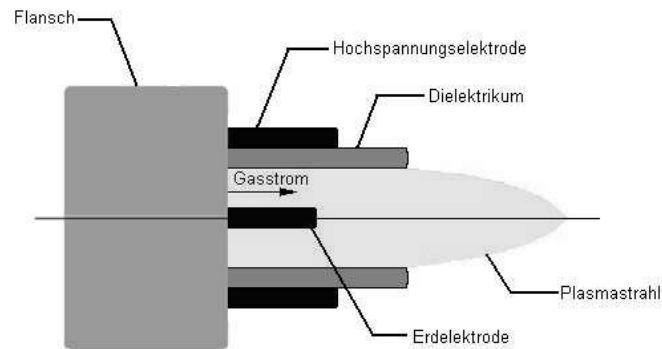


Abbildung 3.2: Schema des Plasmajets von Förster et al. [För05]

Plasmajets auf Grundlage einer DBE mit sinusförmigen Spannungsquellen im kHz-Bereich wurden 2005/2006 von Teschke et al. [Tes05], Chen et al. [Che06a], Cheng et al. [Che06b] und Kim et al. [Kim06] vorgestellt. Der von Cheng et al. entwickelte Plasmajet (Abbildung 3.3) besteht aus zwei konzentrischen Metallrohren. Das äußere Rohr ist mit der Hochspannung verbunden und mit einer dielektrischen Schicht bedeckt. Es wurde eine Spannung von 30-80 kV bei einer Frequenz von 6-20 kHz angelegt. Argon wird mit 8-30 l/min durch die innere Elektrode geblasen. Das Plasma hat an der Düse eine Temperatur von 25-30°C.

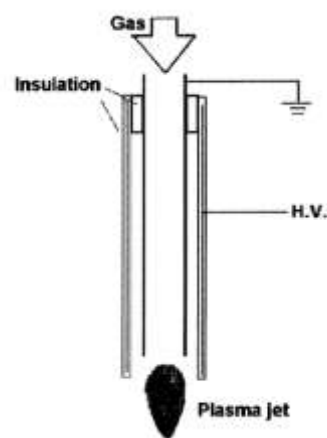


Abbildung 3.3: Schema des Plasmajets von Cheng et al. [Che06b]

2007 wurde an der HAWK in Göttingen ein Plasmajet auf Grundlage einer DBE patentiert, der netzunabhängig mit Hilfe eines Akkus und ohne zusätzliche Gasversorgung betrieben werden kann [Hof07], [Viö07]. Abbildung 3.4 zeigt ein Foto des Plasmajets.

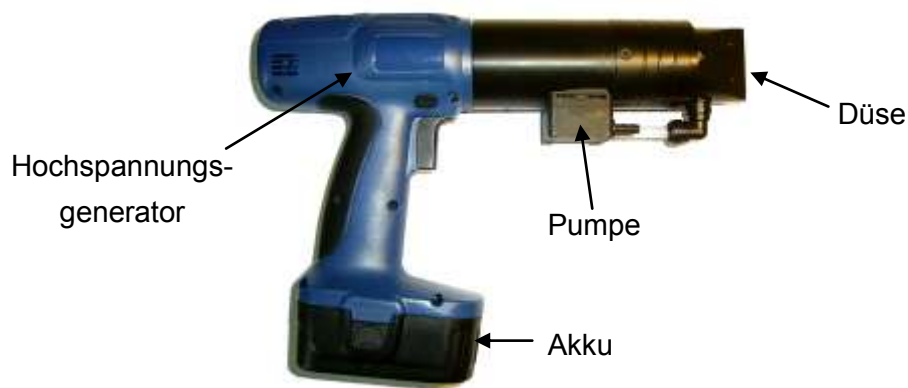


Abbildung 3.4: Mobiler Plasmajet, aus Ref. [Lec10]

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Plasmajets wird das Plasma hier in einer planaren Geometrie erzeugt (Abbildung 3.5). Die Dielektrika (29, 30) bestehen aus Al_2O_3 mit einer Dicke < 1 mm. Die Spaltgröße beträgt 0,6 mm. Der Jet wird mit einer Pulsfolgefrequenz von 15 kHz und einer Spannung von ca. 5 kV betrieben. Hierdurch ergibt sich eine Plasmaleistung von etwa 12 W. Um ohne zusätzliche Gasversorgung auszukommen, arbeitet dieser Jet mit Umgebungsluft. Die Gasversorgung erfolgt mit einer Pumpe mit einem Volumenstrom von 9 l/min [Lec10].

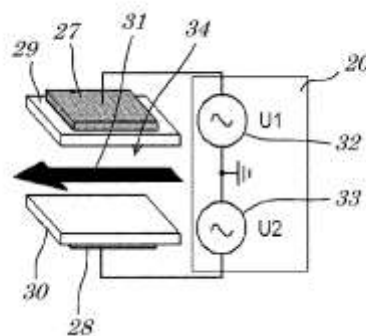


Abbildung 3.5: Elektrodengeometrie des mobilen Plasmajets, aus Ref. [Viö07]

Da in jüngster Zeit zunehmend Anwendungen im biomedizinischen Bereich wie z.B. zur Wundheilung oder auch zur Zahnbehandlung an Bedeutung gewinnen, geht der Trend der Entwicklung hin zu Mikro-Plasmajets [San08], [Xio08], [Ye08]. Diese bestehen z.B. aus einem Quarzglasrohr mit einem Durchmesser von wenigen Millimetern. Die Elektroden werden entweder beide außen als Ring oder eine Elektrode als Ring und die andere als konzentrischen Stab ausgelegt (Abbildung 3.6). Das Plasma wird innerhalb des

Quarzglasrohres erzeugt. Die Länge des sichtbaren Plasmastrahls erreicht mit Betriebsgasen wie Helium oder Argon einige Zentimeter [Xio08].

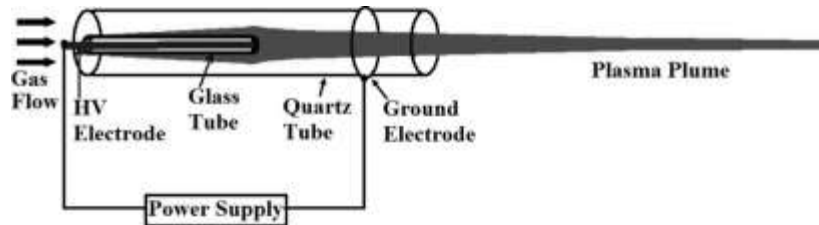


Abbildung 3.6: Schema eines Mikro-Plasmajets, aus Ref. [Xio08]

3.2 Plasmajets mit Hochgeschwindigkeitsdüsen

Eine wesentliche Strategie zur Verbesserung der Reichweite reaktiver Plasmaspezies in dieser Arbeit ist die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit im Plasmastrahl. Je höher die Strömungsgeschwindigkeit, je kürzer ist die Zeit, in der reaktive Spezies z.B. durch Sauerstoff abgeregt werden können und desto mehr von ihnen gelangen auf das zu behandelnde Substrat.

In der Literatur gibt es mehrere Studien zu Hochgeschwindigkeits- oder auch Überschall-Plasmajets. Diese beziehen sich jedoch auf Jets, in denen das Plasma durch thermische DC-Bogenplasmen oder durch induktiv bzw. kapazitiv gekoppelte Niedertemperatur-RF-Entladungen im Niederdruckbereich generiert wird. Solche Jets werden überwiegend in der Materialbearbeitung zur Oberflächenmodifizierung oder zum Aufbringen von Beschichtungen (Plasmaspritzen) eingesetzt.

Nutsch et al. [Nut99] berichten allerdings von einem Plasmajet auf Grundlage einer DBE, der mit sehr hohen Gasströmen bis zu 117 l/min betrieben wird. Angaben zum Düsenquerschnitt oder zur tatsächlichen Strömungsgeschwindigkeit werden nicht gemacht. Arbeitsgas ist Luft oder Stickstoff, die Leistung liegt zwischen 200 und 800 W. Eine schematische Darstellung des Jets zeigt Abbildung 3.7.

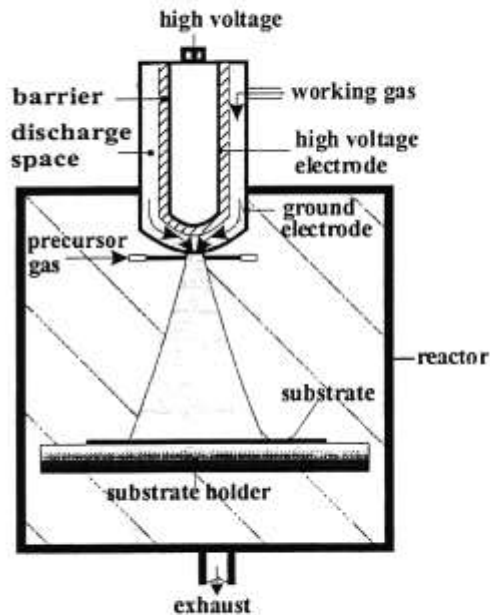


Abbildung 3.7: Schema des DBD Jets von Nutsch et al. mit hohem Gasfluss, aus Ref. [Nut99]

Der Jet wurde zur Oberflächenmodifizierung und zur Plasmapolymerisation eingesetzt. Studien auf PP-Folie zeigten, dass sich die Oberflächenspannung der PP-Folie durch eine Behandlung mit dem Jet erhöhen lässt. Die Oberflächenspannung wird dabei umso größer, je höher der Gasfluss, je höher die Leistung und je kleiner der Arbeitsabstand gewählt wird. So konnte nach einer Plasmabehandlungszeit von 20 s, einer Plasmaleistung von 200 W, einem Arbeitsabstand von 10 mm und einem Gasfluss von 100 l/min die Oberflächenspannung der PP-Folie von 35 auf 56 mN/m gesteigert werden.

3.3 Optimierung von Plasmaquellen

Ein wichtiger Schritt bei der Entwicklung des Plasmajets war in dieser Arbeit die Optimierung der äußeren Betriebsparameter. Das Ziel war, dadurch möglichst viele reaktive Spezies im Plasmajet zu erzeugen und diese möglichst vollständig auf die zu behandelnde Substratoberfläche zu transportieren. Zusätzlich sollte hierdurch die Ozonproduktion minimiert werden.

In der Literatur sind bereits einige Untersuchungsergebnisse zum Einfluss äußerer Betriebsparameter auf die Eigenschaften einer DBE veröffentlicht. Die vorliegenden Ergebnisse zum Einfluss des Dielektrikums, des Gasspalts und der Gasströmungsgeschwindigkeit sowie Möglichkeiten zur Minimierung der Ozonkonzentration sollen im Folgenden vorgestellt werden.

3.3.1 Dielektrikum

Der starke Einfluss des Dielektrikums wurde von Choi et al. [Cho06] 2006 durch numerische Berechnungen an einem Stickstoffplasma simuliert. Dabei stellten sie fest, dass durch einen höheren Sekundärelektronenkoeffizienten mehr Strompeaks während einer Periode entstehen, sich die Amplitude dabei aber kaum verändert. Eine höhere Permittivitätszahl hatte eine höhere Stromdichte in Form eines höheren und breiteren Strompeaks zur Folge. Dies wurde durch den geringeren Spannungsabfall über dem Dielektrikum bei Materialien mit höherer Permittivitätszahl erklärt.

Bereits zwei Jahre vorher wurde von Li et al. [Li04] eine $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ -Keramik als Dielektrikum einer DBE verwendet. Titanate weisen eine sehr hohe Permittivität und damit eine entsprechend hohe Kapazität auf. Die Charakteristik des Plasmas mit dieser Keramik und die Effizienz bezüglich des Abbaus von CO_2 zu CO und O_2 wurden mit kommerziellen Al_2O_3 - und Quarzglas-Dielektrika verglichen. Mit dem $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ -Dielektrikum wurden deutlich größere CO_2 -Umsetzungsraten erreicht. Der fließende Strom war mit 120 mA im Vergleich zu Al_2O_3 - und Quarzglas (30-40 mA) deutlich höher.

MgO kommt schon seit vielen Jahren aufgrund seines hohen Sekundärelektronenkoeffizienten als Dielektrikum in Plasmabildschirmen zum Einsatz. Daher beschäftigen sich viele Arbeiten mit der Sekundärelektronenausbeute von MgO [Aud00], [Vin02]. Vink et al. [Vin02] untersuchte 2002 den Einfluss verschiedener Metalloxidbeschichtungen auf die Zündspannung von Plasmabildschirmen. Ziel war es hier, Materialien mit einer höheren Sekundärelektronenausbeute als die von MgO zu finden. Je höher die Sekundärelektronenausbeute, desto geringer ist nach dem Paschen-Gesetz die Zündspannung. Die geringsten Zündspannungen wurden dabei mit Beschichtungen aus BaO und Cs_2O gefunden. Es konnte gezeigt werden, dass die Sekundärelektronenausbeute von der Ionisierungsenergie, von der Elektronenaffinität und von der Bandlücke abhängt.

Ohtsu [Oht06] untersuchte 2006 den Einfluss von verschiedenen Metalloxidelektroden auf das Plasma einer kapazitiv gekoppelten RF-Entladung. Zum Einsatz kamen MgO, SrTiO_3 , CuO und TiO_2 . Es zeigte sich, dass die Zündspannung für MgO und SrTiO_3 kleiner ist als für CuO und TiO_2 . Die Plasmadichte war für MgO und SrTiO_3 deutlich höher. Als Grund wurde auch hier der höhere Sekundärelektronenkoeffizient dieser Materialien angegeben.

3.3.2 Gasströmungsgeschwindigkeit

Der Einfluss der Gasströmungsgeschwindigkeit auf das Plasma wurde von Reichen et al. untersucht [Rei10]. Er konnte zeigen, dass die Anzahl von Mikroentladungen und die durchschnittlich transportierte Ladung pro Periode bei sehr hohen Strömungsgeschwindig-

keiten stark reduziert werden. Die einzelne Mikroentladung transportiert dabei jedoch mehr Ladung. Begründet wurde dies durch die relativ kurze Lebensdauer der Ionen. Diese liegt im Plasma bei wenigen Mikrosekunden. Daraus folgt, dass Ionen erst bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten eine zusätzliche signifikante Drift aufgrund von Konvektion erfahren. Die daraus resultierende Verdünnung am Ort einer vorangegangenen Mikroentladung verhindert die sonst erleichterte Neuzündung der Entladung an der gleichen Elektroden- oder Barrierenposition. Daher ist eine höhere Spannung für jede Zündung erforderlich. Dadurch steigt die transportierte Ladung je Mikroentladung aber deren Gesamtanzahl sinkt.

Der Einfluss der Gasströmungsgeschwindigkeit auf den Plasmastrahl wurde u.a. von Nutsch et al. [Nut99] untersucht. Er stellt einen Jet vor, der mit sehr hohen Gasströmen arbeitet und mit Luft oder N_2 betrieben wird. Der Jet wurde bereits in Kapitel 3.2 vorgestellt (vgl. Abbildung 3.7. auf Seite 50). Der Jet wurde zur Oberflächenmodifizierung von PP-Folie eingesetzt. Er konnte zeigen, dass der Behandlungseffekt (Erhöhung der Oberflächenspannung) umso größer wurde, je höher der Gasstrom gewählt wurde.

3.3.3 Gasspalt

Der Einfluss des Gasspalts auf die Eigenschaften einer DBE wurde z.B. von [Mei09] untersucht. Der Gasspalt hat einen unmittelbaren Einfluss auf die Stärke des elektrischen Feldes. Je kleiner der Gasspalt, desto eher ist die kritische Feldstärke über dem Gasspalt erreicht und es kommt zum Streamerdurchbruch. Bei einem kleineren Gasspalt zünden die Streamer daher eher und häufiger (Abbildung 3.8).

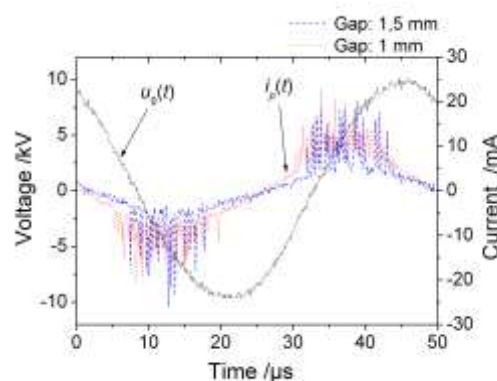


Abbildung 3.8: Typischer Strom- und Spannungsverlauf einer filamentierten Entladung für zwei verschiedene Spaltgrößen, $\hat{u}_0 = 10$ kV, $f = 20,5$ kHz, Al_2O_3 -Dielektrikum, Dicke 2 mm, aus Ref. [Mei09]

Ein schmalerer Gasspalt führt nach [Mei09] zu einer vermehrten elektronischen Anregung der Gasmoleküle, die Gastemperatur bleibt jedoch niedriger. Die höhere Anzahl an Streamerdurchbrüchen bedeutet ein insgesamt homogeneres Plasma.

3.3.4 Ozonkonzentration

Arbeiten, die sich explizit mit der Minimierung der Ozonkonzentration befassen, existieren in der Literatur nicht. Allerdings gibt es zahlreiche Arbeiten ([Yag79], [Eli87], [Sam01], [Hav02], [Hul05], [Sun05], [Nis08] und [Bun09]), die sich mit einer Erhöhung der Ozonausbeute z.B. für Ozongeneratoren befassen. Variiert wurden hier das Dielektrikum, der Gasspalt, die Spannung, die Leistung, der Elektrodenabstand, der Gasfluss sowie die Elektrodenlänge. Der Einfluss dieser Parameter auf die Ozonkonzentration und die hierzu erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden kurz diskutiert. Die Möglichkeiten zur Minimierung der Ozonkonzentration lassen sich dann hieraus einfach ableiten.

Grundsätzlich ist es für eine hohe Ozonbildungsrate notwendig, eine ausreichende Konzentration an O-Atomen zu erzeugen sowie die Ozondissoziation zu minimieren. Hierzu ist eine möglichst hohe Elektronendichte sowie eine niedrige Konzentration an Stickoxiden, OH und HO₂ erforderlich.

Da die Geschwindigkeitskonstanten der für die Ozonbildung und -dissoziation verantwortlichen Reaktionen temperaturabhängig sind, hat die **Gastemperatur** des Plasmas einen entscheidenden Einfluss auf die Ozonkonzentration. So führt ein Temperaturanstieg sowohl zu einer Verminderung der Ozonneubildung als auch zu einem Anstieg der Reaktionen mit NO_x, die für den Verbrauch von O-Atomen und den Abbau von O₃ zuständig sind. Ein Anstieg der Temperatur führt somit insgesamt zu einer deutlichen Verminderung der Ozonkonzentration.

Mit steigendem **Gasfluss** sinkt die Konzentration an Nebenprodukten wie NO_x, HO oder HO₂. Außerdem sinkt die Temperatur durch die hiermit einhergehende verbesserte Kühlung. Daher ist bei hohem Gasfluss die Ozonkonzentration größer. Haverkamp et al. [Hav02] erreichte eine Verbesserung der Ozonproduktion von 20% durch Verdoppelung des Gasflusses. Buntat et al. [Bun09] erzielte eine Verdopplung der Ozonausbeute, wenn der Gasfluss von 0,2 l/min auf 1 l/min erhöht wurde. Samaranayake [Sam01] beobachtete allerdings eine Erniedrigung der Ozonkonzentration bei einer Erhöhung des Gasflusses von 1,5 l/min auf 3 l/min. Begründet wurde dies mit der Erhöhung der Verweilzeit im Reaktor.

Mit zunehmender **Leistung** erhöht sich die Elektronendichte und damit steigt die Dissoziation von O₂-Molekülen durch Elektronenstoß. Daher steigt die Ozonkonzentration aufgrund der höheren O-Konzentration zunächst an. Da aber mit zunehmender Leistung sowohl die

Gastemperatur als auch die Konzentration an Nebenprodukten steigt, erreicht die Ozonkonzentration einen Maximalwert und fällt schließlich aus den oben genannten Gründen mit weiterer Erhöhung der Leistung wieder ab. Von Sung et al. [Sun05] wurde ein Maximum bei einer Leistung von ca. 15 W für eine Elektrodenfläche von 28 cm² und einem Gasfluss von 3 l/min gefunden. In [Yag79] lag die maximale Ozonkonzentration bei einem Verhältnis von Leistung/Gasfluss im Bereich von 5 – 150 W min l⁻¹ bei einer Elektrodenfläche von 160 cm².

Einen weiteren Einfluss auf die Ozonkonzentration hat die Kapazität der Plasmaquelle. Diese wird maßgeblich durch das verwendete **Dielektrikum** bestimmt. Eine Erhöhung der Kapazität bewirkt – wie bereits in Kapitel 2.1.4.1 auf Seite 17 beschrieben – eine Erhöhung des im Plasma fließenden Stroms und damit eine höhere Elektronendichte [Hul05]. Hierdurch wird auf der einen Seite die Konzentration an O-Atomen erhöht und damit die Ozonbildung begünstigt. Auf der anderen Seite werden aber auch die Leistung und damit die Temperatur des Plasmas erhöht. Außerdem ist bei höherer Permittivität des Dielektrikums auch der Verlustfaktor im Dielektrikum höher und damit die Erwärmung des Dielektrikums größer. Beides wirkt einer Ozonbildung entgegen. So wurde in [Sun05] unter gleichen äußeren Bedingungen mit einem Quarzglas-Dielektrikum ($\epsilon_r = 3,8$) eine Leistung von 15 W erzielt, mit einem Al₂O₃-Dielektrikum ($\epsilon_r = 8,5$) hingegen 48 W. In Summe wurde mit dem Quarzglas-Dielektrikum eine höhere Ozonkonzentration erzielt als mit dem Al₂O₃-Dielektrikum.

Eine Vergrößerung des **Gasspalts** bewirkt in einem Sauerstoffplasma immer eine Erhöhung der Ozonkonzentration, in einem Luftplasma ist der Einfluss des Gasspalts unterschiedlich. So wurde in einem Luftplasma von Sung et al. [Sun05] durch Erhöhung des Gasspalts mit einem Al₂O₃-Dielektrikum eine Erniedrigung der Ozonkonzentration festgestellt, mit einem Quarzglas-Dielektrikum jedoch eine Erhöhung. Buntat et al. [Bun09] stellte für Pulsspannungen unterhalb von 16 kV eine Erniedrigung der Ozonkonzentration bei höherem Gasspalt fest. Begründet wurde das durch die geringere Energiedichte. Von Yagi et al. [Yag79] wurde mit der Vergrößerung des Gasspalts bei einem Verhältnis Leistung/Gasfluss von 50 W min l⁻¹ eine Erhöhung der Ozonkonzentration festgestellt, während die Ozonkonzentration unter 10 W min l⁻¹ nahezu unabhängig vom Gasspalt war. Der Grund sind nach [Yag79] zwei gegenläufige Effekte: Zum einen sinkt bei größeren Gasspalt die NO_x-Bildungsgeschwindigkeit, was zu einer Erhöhung der Ozonkonzentration führt, zum anderen steigt aber auch die Temperatur, was wiederum zu einer Erniedrigung der Ozonkonzentration führt.

Die **Länge der Elektrode** bestimmt zusammen mit dem Gasfluss die Verweilzeit der Gasmoleküle im Plasma. Samaranayake et al. [Sam01] variierte die Elektrodenlänge zwischen 0,1 und 0,4 m. Bei gleicher angelegter Spannung stieg die Ozonkonzentration bei einem Gasfluss von 1,5 l/min mit zunehmender Reaktorlänge von etwa 4000 ppm auf über 6000 ppm an. Die Ozonausbeute (g/kWh) war jedoch unabhängig von der Reaktorlänge. Buntat et al. [Bun09] beobachtete, dass bei kleinen Pulsspannungen die Elektrodenlänge

keinen Einfluss auf die Ozonkonzentration hat. Bei Spannungen über 14 kV führte eine Verlängerung der Elektrode um 60 mm zu einer Erhöhung der Ozonkonzentration um bis zu 40 %.

3.4 Plasmasimulation

Das Modell, das gewöhnlich zur Simulation von Niedertemperaturplasmen benutzt wird, ist das Fluidmodell (vgl. Kapitel 2.3.2 auf Seite 33). Auf Grundlage dieses Modells wurden bereits vor einigen Jahrzehnten erste Simulationen zur Entstehung und Ausbreitung von einzelnen Streamern erstellt. Diese frühen Arbeiten benutzen dabei ein- oder zwei-dimensionale Fluidmodelle, die – ohne eine detaillierte Plasmachemie zu berücksichtigen – mit gemittelten Koeffizienten für Ionisation, Rekombination, Anlagerung usw. arbeiten [Kul95], [Kul97], [Mor97], [Li97], [Ste99]. In den letzten Jahren konnten diese Modelle auf zwei- und dreidimensionale Modelle erweitert und mit einer umfangreichen Plasmachemie und Reaktionskinetik ergänzt werden [Ste01], [Che02], [Bar05], [Yur06], [Cho06], [Pan07], [Eic02]. Einfachere Reaktionsschemen für die Simulation einer DBE in Luft werden z.B. von Yurgelenas et al. [Yur06] und Barni et al. [Bar05] vorgestellt. Ein sehr umfangreiches Schema für ein Nichtgleichgewichtsplasma in Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen mit nahezu 300 Einzelreaktionen bietet die Arbeit von Kossy et al. [Kos92].

Die zunehmende Komplexität der entwickelten Algorithmen legte nahe, die Software universeller zu konstruieren, so dass sie auch für andere Anwendungen genutzt werden kann [Dij09]. Seit einigen Jahren sind solche universell einsetzbaren Softwaretools als kommerzielle Programmpakete auf dem Markt. Ein Beispiel hierfür ist COMSOL Multiphysics, das seit 1998 (ursprünglich unter dem Namen FEMLAB) vertrieben wird. Das Programm basiert auf der sogenannten Finite-Elemente-Methode (FEM). Seit August 2010 stellt COMSOL ein spezielles Plasmamodul bereit, das eigens zur Simulation von Nichtgleichgewichtsplasmen entwickelt worden ist. COMSOL-basierte Studien zur Plasmasimulation existieren seit wenigen Jahren z.B. von Sakiyama et al. [Sak06], Jimenz et al. [Jim07], El-Deib [Eld08] und Jia et al. [Jia10].

4 Experimente zur Optimierung von Plasmajets

In Kapitel 3.3 ab Seite 50 wurden bereits umfangreiche Untersuchungsergebnisse aus der Literatur zum Einfluss äußerer Betriebsparameter auf die Eigenschaften einer DBE vorgestellt. In dieser Arbeit wurden weitere, eigene Experimente zum Einfluss des Dielektrikums, der Gasströmungsgeschwindigkeit, der Höhe des Gasspalts und der Länge der Elektrode durchgeführt. Dies war notwendig, da die bereits bekannten Ergebnisse nicht vollständig bzw. nicht unmittelbar auf die Problematik dieser Arbeit übertragbar waren. Ein wichtiger Teil dieser Arbeit bestand daher darin, fehlende Informationen, die für die Entwicklung des Jets notwendig waren, zu ergänzen.

So war es eine der Strategien zur Entwicklung des Jets, durch die Wahl eines geeigneten Dielektrikums die Elektronendichte bei gleicher Leistung zu erhöhen und damit ein dichteres Plasma zu generieren. In der Literatur wird lediglich beschrieben, dass sich durch ein Dielektrikum mit höherer Permittivität ϵ_r der Stromfluss und damit die Elektronendichte im Plasma bei gleicher Spannung erhöhen lässt. Dies ließe sich aber auch einfach durch das Anlegen einer höheren Spannung erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher untersucht, ob der Stromfluss auch bei gleicher Gesamtleistung höher ist. Der positive Einfluss eines höheren Sekundärelektronenkoeffizienten γ_i wurde ebenfalls bereits beschrieben, allerdings nur für Mikroplasmaquellen. Die Frage war hier, inwieweit sich dieser Effekt auf größere Plasmaquellen übertragen lässt.

Eine weitere Idee zur Optimierung des Jets war, die Strömungsgeschwindigkeit im Plasmastrahl zu erhöhen. Hierdurch sollten mehr reaktive Spezies die Substratoberfläche erreichen, bevor diese wieder zerfallen sind. In der Literatur wurde beschrieben, dass ein hoher Gasfluss zu einer Verringerung der transportierten Ladungen bzw. des Ionisierungsgrads führt. Daher musste hier zunächst überprüft werden, ob sich ein Plasma bei sehr hohen Gasströmen noch problemlos zünden lässt und inwieweit ein sehr hoher Gasfluss negative Auswirkungen auf die Konzentration und Menge reaktiver Plasmaspezies im Plasmastrahl haben könnte.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Minimierung der Ozonkonzentration im Plasmastrahl. In der Literatur wird der Einfluss des Gasspalts auf die Ozonkonzentration unterschiedlich beschrieben, da er stark von den jeweiligen Betriebsparametern abhängt. Hier musste folglich im Einzelfall überprüft werden, welchen Einfluss der Gasspalt auf die Ozonkonzentration hat.

Im diesem Kapitel wird der Einfluss des Dielektrikums (Material, Dicke sowie Anzahl), der Gasströmungsgeschwindigkeit und der Höhe des Gasspalts vorgestellt. In Kapitel 7 ab Seite 108 wird später noch der Einfluss der Elektrodenlänge diskutiert.

4.1 Optische Emissionsspektroskopie und elektrische Messtechnik

Die wichtigsten Größen zur Beschreibung eines Plasmas sind die Elektronendichte und –temperatur. Hierdurch werden die wesentlichen reaktiven Eigenschaften eines Plasmas definiert, da die Initiierung chemischer Reaktionen und die Bildung reaktiver Plasmaspezies im Plasma durch inelastische Stöße mit hochenergetischen Elektronen erfolgen. Eng einher mit der Elektronendichte und –temperatur geht daher die Konzentration elektronisch angeregter Spezies. Eine weitere sehr wichtige Größe ist die kinetische Gastemperatur des Plasmas. Diese liegt in dem hier verwendeten Nichtgleichgewichtsplasma deutlich unterhalb der Elektronentemperatur. Ist diese niedrig genug, lassen sich auch temperaturempfindliche Materialien behandeln. Um verschiedene Plasmaquellen untereinander vergleichen zu können ist außerdem ein Bezug dieser Größen auf die Leistung notwendig.

Die OES diente in dieser Arbeit zur Bestimmung der Anregungs- und Rotationstemperatur (als Näherung für die Elektronen- und Gastemperatur) sowie zur Ermittlung der Konzentration elektronisch angeregter Moleküle im Plasma. Durch die Übergänge des zweiten positiven Systems (SPS) $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ entsteht das Hauptleuchten des Plasmas und somit die intensivsten Banden im Spektrum. Daher wird im Folgenden – stellvertretend für die Konzentration elektronisch angeregter Spezies – die Konzentration an $N_2(C^3\Pi_u)$ -Molekülen betrachtet. Die zur Ermittlung der Konzentration der $N_2(C^3\Pi_u)$ -Moleküle benötigten Einsteinkoeffizienten und spektroskopische Konstanten sind im Anhang in Kapitel 10.7 auf Seite 142 aufgeführt.

Mit Hilfe der elektrischen Messtechnik wurden die Leistung und die Elektronendichte berechnet.

4.1.1 Experimenteller Aufbau

Als Plasmaquelle diente eine eigens für diese Zwecke konstruierte Mikro-Plasmaquelle. Diese Plasmaquelle erlaubt eine einfache Variation der äußeren Betriebsparameter und ist bereits derart konstruiert, dass die Ergebnisse später leicht auf den Plasmajet übertragbar sind. Abbildung 4.1 zeigt ein Foto der Plasmaquelle im Betrieb.

Der Korpus der Plasmaquelle ist aus Teflon hergestellt. Die beiden Dielektrika sind Metalloxid-Einkristalle und haben eine Größe von 10 mm x 10 mm, die Dicke beträgt, wenn nicht anders angegeben, 1mm. Der Gasspalt ist in der Regel 1 mm breit. Die Elektroden bestehen aus Kupferfolie mit einer Größe von 6 mm x 6 mm. Zur Gasversorgung enthält der Teflonkörper zwei Bohrungen, in die Schlauchverbinder eingeklebt sind. Die zwei im Teflonkörper enthaltenen Schlitze zum Austreten der Strahlung sind mit Quarzglasfenstern versehen. Als Prozessgas dient Umgebungsluft.

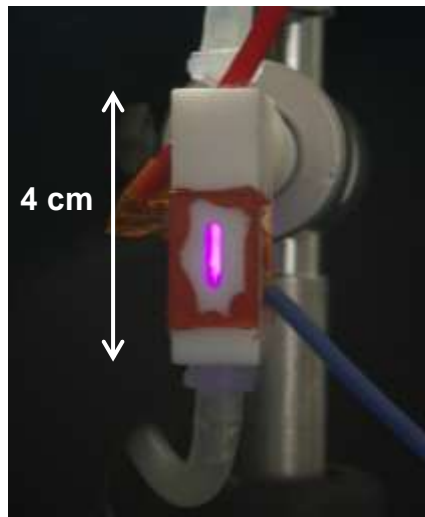


Abbildung 4.1: Plasmaquelle für die Experimente zur OES und elektrischen Messtechnik im Betrieb

Der prinzipielle Versuchsaufbau zur Aufnahme der Emissionsspektren und zur Messung des Strom-Spannungs-Signals ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

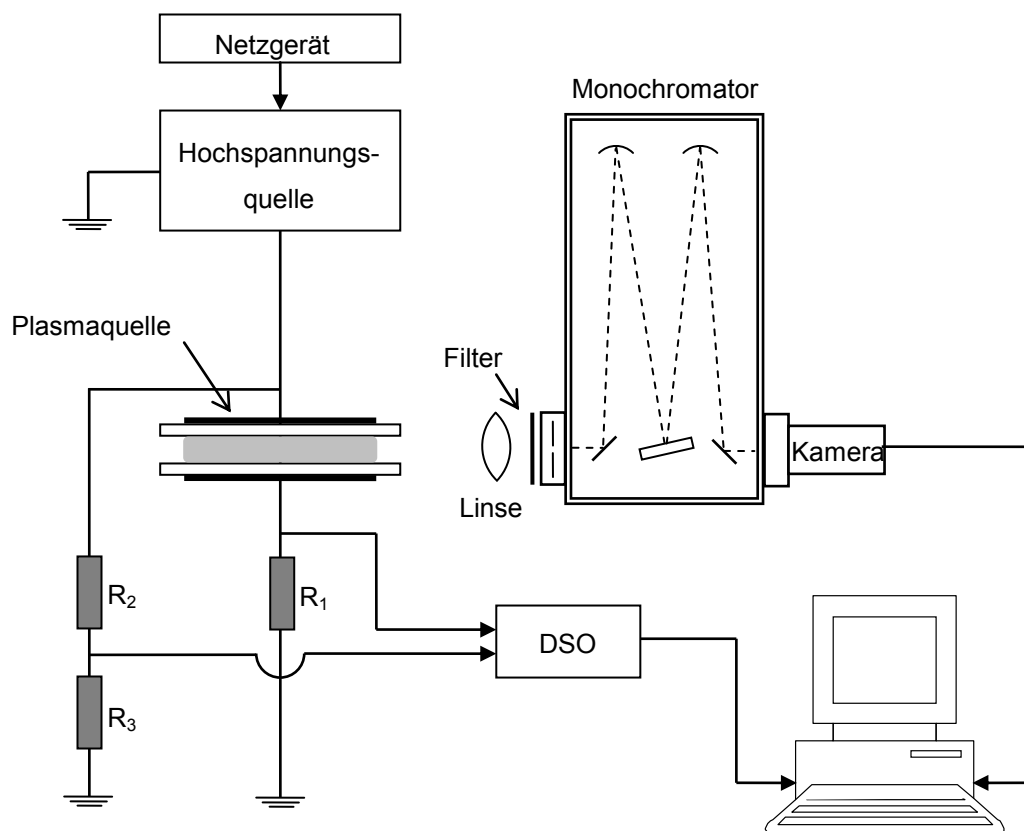


Abbildung 4.2: Versuchsaufbau zur OES und elektrischen Messtechnik

Hochspannungsquelle ist ein von der Firma Electrofluid Systems entwickelter frei ansteuerbarer Hochspannungsgenerator vom Typ Minipuls2. Die Minipuls2 erzeugt Wechselspannungen im Bereich von 5 – 30 kHz mit einer Amplitude von bis zu 10 kV. Die Spannungsversorgung der Minipuls erfolgt über ein übliches Labornetzgerät, die Ansteuerung zur Frequenzvariation übernimmt ein Sinusgenerator. Der Ausgangsstrom wird über den Spannungsabfall am Widerstand R_1 (560 Ω) gemessen, die Ausgangsspannung über den Spannungsteiler der Widerstände R_2 und R_3 . Das Strom-Spannungs-Signal wird über ein digitales Speicheroszilloskop (DSO) vom Typ Tektronix 2012B erfasst.

Das von der Plasmaquelle emittierte Licht wird mit Hilfe einer Quarzlinse ($f_{Linse} = 25,4$ mm, $d_{Linse} = 22$ mm) auf den Eintrittspalt des Monochromators abgebildet. Der verwendete Monochromator SR-303i stammt von der Firma Andor und ist nach dem Czerny-Turner-Prinzip aufgebaut. Er besitzt eine fokale Länge von 303 mm, ein Öffnungsverhältnis von f/4, eine reziproke Lineardispersion von $D^{-1} = 2,6$ nm/mm und eine Auflösung von 0,1 nm. Der Eintrittspalt lässt sich zwischen 10 μm und 2 mm variieren. In dem Monochromator stehen drei Reflexionsgitter zur Verfügung. Gitter 1 besitzt 2400 Striche/mm und eine Blaze-Wellenlänge von 300 nm, Gitter 2 hat 1200 Striche/mm und einer Blaze-Wellenlänge bei 500 nm und Gitter 3 hat 600 Striche/mm mit einer Blaze-Wellenlänge bei 500 nm. Um zu vermeiden, dass Beugungsmaxima höherer Ordnung mit erfasst werden, wurde für Messungen über 500 nm ein Kantenfilter eingesetzt.

Die Detektion erfolgt über eine CCD-Kamera DV401-BV der Firma Andor. Mit der verwendeten Kamera lassen sich Photonen im Wellenlängenbereich von 200 – 1000 nm erfassen. Die Spektren wurden mit Hilfe von Excel ausgewertet.

4.1.2 Optimierung des Materials des Dielektrikums

Da das Dielektrikum bestimmt maßgeblich die Eigenschaften einer DBE (vgl. Kapitel 2.1.4 auf Seite 16). Um das für den Plasmajet optimale Dielektrikum zu finden, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Materialien auf ihre Eignung als Dielektrikum hin untersucht.

4.1.2.1 Verwendete Materialien

Zum Einsatz kamen Einkristalle aus Al_2O_3 , MgO , SrTiO_3 , TiO_2 und $\text{ZrO}_2\text{:Y}$. Al_2O_3 ist, weil am weitesten verbreitet, in dieser Arbeit Standard- und somit Referenzmaterial. MgO wurde aufgrund des höheren Sekundärelektronenkoeffizienten gewählt, SrTiO_3 wegen seiner sehr hohen Permittivität. TiO_2 und ZrO_2 besitzen im Vergleich zu Al_2O_3 ebenfalls eine etwas höhere Permittivität. Bei diesen Materialien wurde aber vor allem erwartet, dass es aufgrund des vierwertigen Kations (Ti^{4+} bzw. Zr^{4+}) [Mil03] zu einer katalytischen Zersetzung von Ozon

an der Oberfläche des Dielektrikums und somit zu einer Minimierung der Ozonbelastung kommt.

Die Kennwerte der verwendeten Materialien sind in Tabelle 4-1 dargestellt. Aus den Kennwerten wird deutlich, dass mit höherer Permittivität auch ein höherer Verlustfaktor (s. Kapitel 2.1.4.3 auf Seite 19) einhergeht. Je höher der Verlustfaktor, je mehr Leistung dissipiert im Dielektrikum selbst (s. Gleichung (2.20) auf Seite 20).

Tabelle 4-1: Kennwerte der verwendeten Dielektrika

Material	ϵ_r	$\tan \delta$ (300 K, 10 kHz)	Durchschlagsfestigkeit/ kV/mm	γ_i
Al₂O₃	11,5 [Cry]	$4,5 \cdot 10^{-6}$ [Vil98]	17 [Kera]	0,17 (Ar ⁺) [Heo07] 0,099 (N ₂ ⁺) [Rai97]
MgO	8,1 [Cry]	$1,3 \cdot 10^{-3}$ [Hol94]	39 [Bea71]	0,20 (Ar ⁺) [Heo07] 0,11 (N ₂ ⁺) [Rai97]
TiO₂	88 [Cry]	1,6 [Par60]	8 [Kera]	
SrTiO₃	300 [Cry]	$7,0 \cdot 10^{-3}$ [Tka08]	25 [Sch74]	
ZrO₂:Y	27 [Cry]	-	10-12 [Kerb]	
Kupfer	∞			0,01 (Ar ⁺) [Rai97]

So entsteht z.B. bei einem Plasma mit hier verwendeten typischen Betriebsparametern von $f = 15$ kHz und $\hat{u}_0 = 10$ kV bei dem Al₂O₃-Dielektrikum eine Verlustleistung von 17 μ W im Dielektrikum, bei dem MgO-Dielektrikum 2,9 mW, bei dem TiO₂-Dielektrikum immerhin 39 W und mit dem SrTiO₃-Dielektrikum 580 mW. Dies führt insbesondere bei einem TiO₂-Dielektrikum bei längerem Betrieb zu einer verstärkten Erwärmung des Dielektrikums.

Beim praktischen Betrieb des Plasmas mit den verschiedenen Dielektrika stellte sich heraus, dass nicht alle Materialien gleichermaßen gut als Dielektrikum geeignet sind. So führten die Dielektrika mit höherer Permittivität zu unerwartet heißen Plasmen. Die Rotationstemperatur betrug bei einem Plasma mit SrTiO₃ ($\epsilon_r = 300$), aber auch mit einem TiO₂-Dielktrikum ($\epsilon_r = 88$) ca. 1000 K. Um die Plasmatemperatur zu senken und um trotzdem den Effekt eines Dielektrikums mit hoher Permittivität testen zu können, wurde eine Kombination aus *einem* SrTiO₃-Dielktrikum mit *einem* Al₂O₃-Dielktrikum eingesetzt. Das TiO₂-Dielktrikum erwies sich als ungeeignet, da es schon nach wenigen Betriebsminuten defekt war. Der Grund kann in der zu geringen Durchschlagsfestigkeit aber wahrscheinlich eher in dem hohen Verlustfaktors und der damit verbunden starken Erwärmung liegen. Daher wurden hiermit keine weiteren Messungen durchgeführt. Ebenfalls ungeeignet war ZrO₂. Das hiermit gezündete Plasma war extrem inhomogen. Daher wurden auch hiermit keine weiteren Versuche unternommen.

4.1.2.2 Entladungscharakteristik in Abhängigkeit vom Dielektrikum

Abbildung 4.3 stellt die typischen Strom- und Spannungsverläufe $i_0(t)$ und $u_0(t)$ für die verwendeten verschiedenen Materialien und Materialkombinationen dar. Die Reihenfolge der Darstellung entspricht dabei den durch die Dielektrika bedingten ansteigenden Kapazitäten der Plasmaquellen.

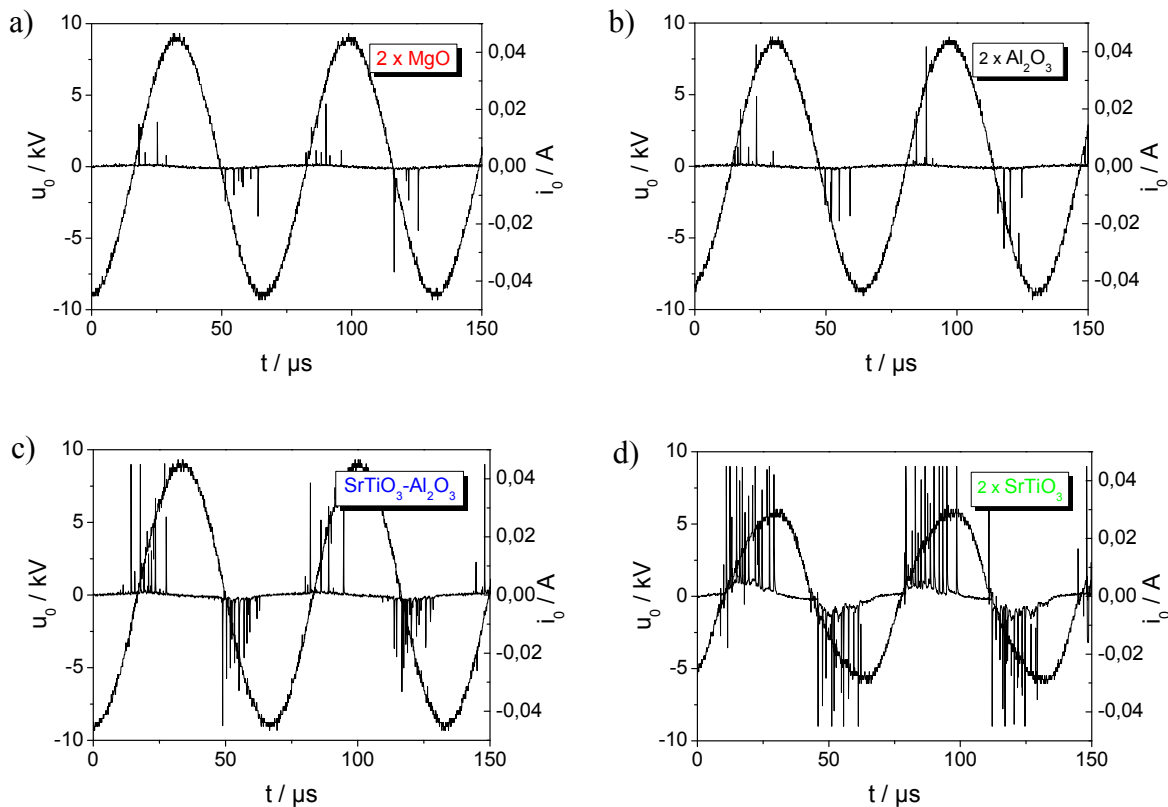


Abbildung 4.3: Charakteristischer Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit vom Dielektrikum, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 15$ kHz, Umgebungsdruck, $\hat{u}_0 \approx 9$ kV, Dicke Dielektrikum 1mm, Spalt 1mm

Je höher die Kapazität, desto mehr Strom fließt bei gleicher äußerer Spannung. Dabei steigt sowohl die Anzahl der Filamente als auch deren Intensität. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus [Cho06b]. Der Grund ist der geringere Spannungsabfall über dem Dielektrikum bei Materialien mit höherer Permittivität.

Integriert man den Stromverlauf und berechnet so die transportierte Ladung je Zeiteinheit in Abhängigkeit von der Spannung (Abbildung 4.4), wird der Zusammenhang zwischen Kapazität und transportierte Ladung auch quantitativ deutlich: Die transportierte Ladung bei gleicher Spannung ist proportional zur Kapazität der verwendeten Dielektrika.

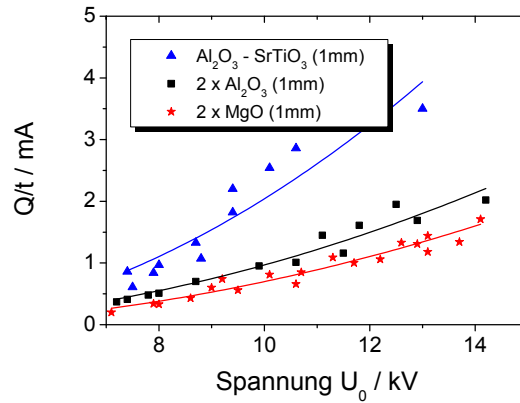


Abbildung 4.4: Transportierte Ladung Q pro Zeiteinheit in Abhängigkeit von der Spannung für versch. Dielektrika, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 14\text{-}16$ kHz, Umgebungsdruck, Dicke Dielektrikum 1mm, Spalt 1mm

4.1.2.3 Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit vom Dielektrikum

Die Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit von der Leistung für Dielektrika aus unterschiedlichen Materialien, jeweils mit einer Dicke von 1 mm, sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

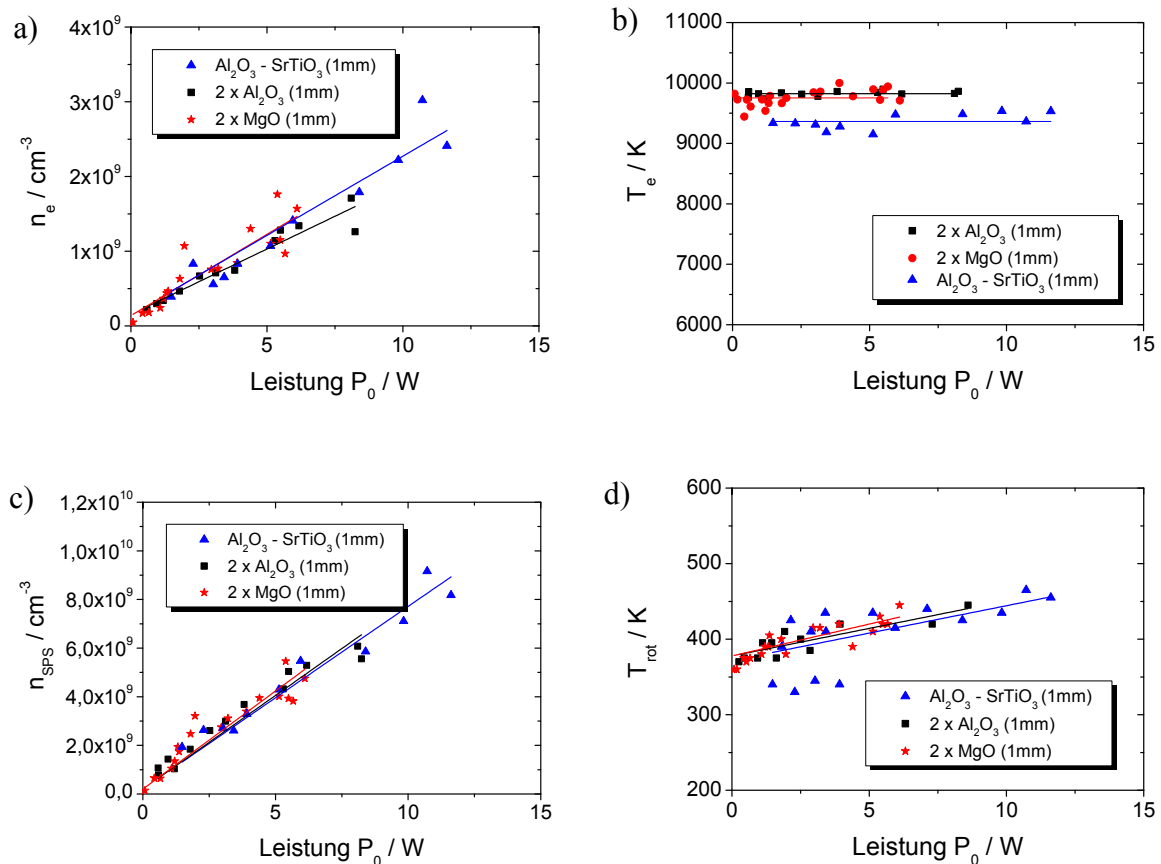


Abbildung 4.5: Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit vom Dielektrikum, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 14\text{-}16$ kHz, Umgebungsdruck, Dicke Dielektrikum 1 mm, Spalt 1mm

Mit zunehmender Kapazität des Dielektrikums steigen der Stromfluss (Abbildung 4.4) und damit auch die Elektronendichte im Plasma bei gleicher äußerer Spannung an. Um die gleiche Elektronendichte zu erreichen, ist bei einem Dielektrikum mit höherer Permittivität eine geringere Spannung erforderlich. Bezieht man die Elektronendichte auf die gleiche Leistung (Abbildung 4.5a), wird jedoch deutlich, dass die Gesamtleistung zur Erzeugung einer bestimmten Elektronendichte unabhängig vom Dielektrikum ist.

Die Anregungstemperatur liegt für alle Dielektrika im Bereich um 9700 K (Abbildung 4.5b) und liegt damit im typischen Bereich für DBEs (s. Tabelle 2-1 auf Seite 7). Am niedrigsten ist sie für die Kombination $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrTiO}_3$. Darüber hinaus ist die Anregungstemperatur unabhängig von der Leistung. Erreichen die Elektronen eine Energie oberhalb der jeweiligen Anregungsenergien, steigt die Wahrscheinlichkeit für einen inelastischen Stoß. Bei höherer Leistung erfolgen somit lediglich mehr inelastische Stöße.

Entsprechend der Elektronendichte ist auch die Konzentration elektronisch angeregter Teilchen im Bezug auf die Leistung unabhängig vom Dielektrikum (Abbildung 4.5c).

Die Rotationstemperatur (Abbildung 4.5d) liegt für alle Dielektrika ebenfalls in einem ähnlichen Bereich. Je nach Leistung liegt sie zwischen 370 und 480 K. Hier muss allerdings erwähnt werden, dass die Plasmaküvetten immer nur kurz betrieben worden sind. Bei längerer Betriebsdauer ist insbesondere beim SrTiO_3 aufgrund des höheren Verlustfaktors mit einer stärkeren Erwärmung des Dielektrikums und somit auch des Plasmas zu rechnen.

Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass sich mit der Kombination $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrTiO}_3$ die größte Leistung in das Plasma eintragen ließ. Das Plasma konnte hier mit bis zu 14 W betrieben werden. Mit allen anderen Varianten waren maximal 10 W möglich. Die maximale Leistung war durch die Eigenschaften des Netzteils beschränkt.

Der Einfluss des höheren Sekundärelektronenkoeffizienten des MgO -Dielektrikums (vgl. Kapitel 2.1.4.2 auf Seite 19 und Kapitel 4.1.2.1 auf Seite 59) kommt in Abbildung 4.5 offenbar nicht zum tragen. Daher wurden weitere Versuche mit dünneren Dielektrika durchgeführt. Je dünner das Dielektrikum, desto größer ist das Verhältnis Oberfläche/Volumen und desto mehr treten Oberflächeneigenschaften wie der Sekundärelektronenkoeffizient in den Vordergrund [Tac06]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Es wird deutlich, dass sich hier bei gleicher Leistung die Elektronendichte und die Konzentration elektronisch angeregter Spezies (Abbildung 4.6a und c) durch ein MgO -Dielektrikum erhöhen lassen. Damit einhergehend steigt ebenfalls die Anregungstemperatur (Abbildung 4.6b). Die Rotationstemperaturen (Abbildung 4.6d) sind vergleichbar.

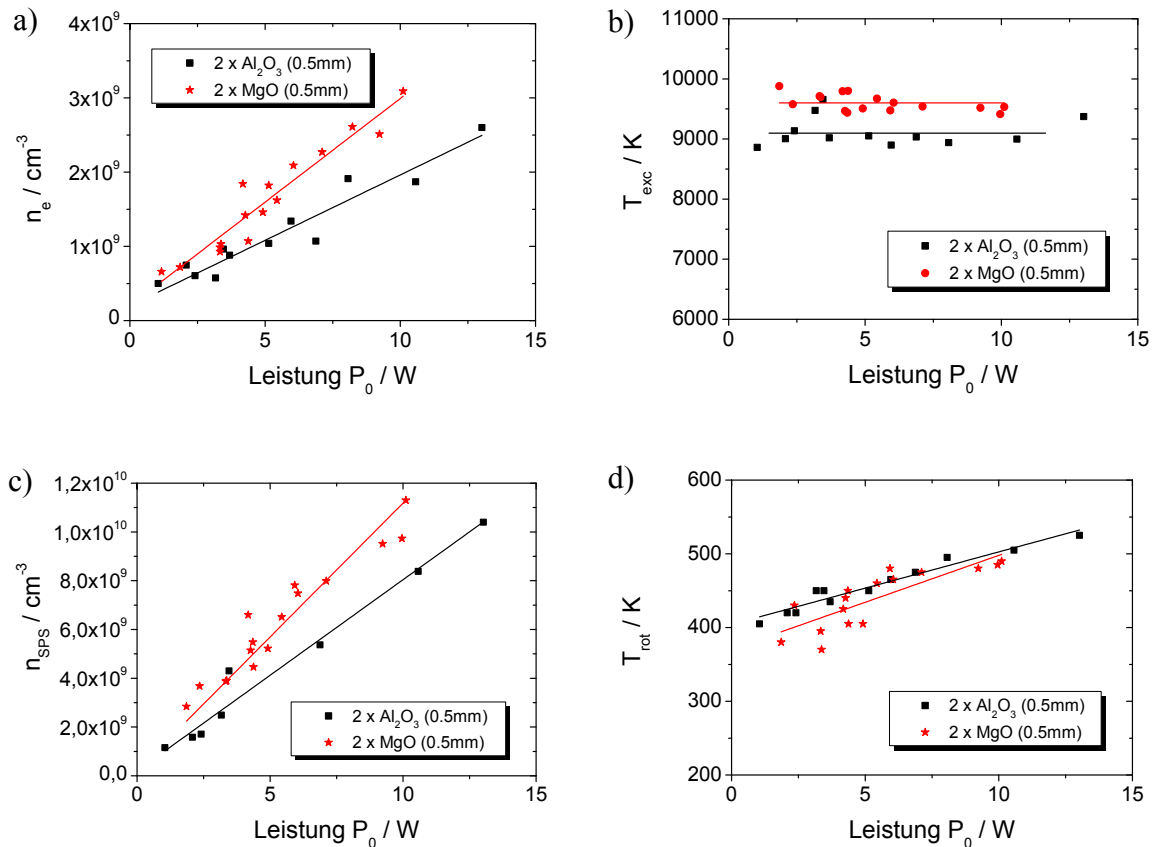


Abbildung 4.6: Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit vom Dielektrikum, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 14-16$ kHz, Umgebungsdruck, Dicke Dielektrikum 0,5 mm, Spalt 1mm

Insgesamt lässt sich somit mit den dünnen MgO-Dielektrika die höchste Konzentration an Elektronen und elektronisch angeregten Spezies bei gleicher Leistung erzielen. Für den Betrieb eines Luftplasmajets dies von enormem Vorteil, da sich hierdurch auch die Konzentration reaktiver Spezies, die bis zu dem zu behandelndem Substrat gelangen, erhöhen lässt.

4.1.3 Optimierung der Dicke des Dielektrikums

Neben der Permittivitätszahl beeinflusst auch die Dicke des Dielektrikums dessen Kapazität und hat somit einen unmittelbaren Einfluss auf den im Plasma fließenden Strom. Hier wurden Dielektrika mit einer Dicke von 0,5 mm, 1 mm (Standard) und 2 mm untersucht.

4.1.3.1 Entladungskarakteristik in Abhängigkeit der Dicke des Dielektrikums

Den charakteristischen Stromverlauf zeigt Abbildung 4.7. Dieser steigt mit abnehmender Dicke (und damit zunehmender Kapazität) der einzelnen Dielektrika. Bei 2 mm Dicke ist die

Spannung \hat{u}_0 vergleichsweise höher, da sich das Plasma sonst nicht zünden lässt. Trotzdem fließt kaum Strom.

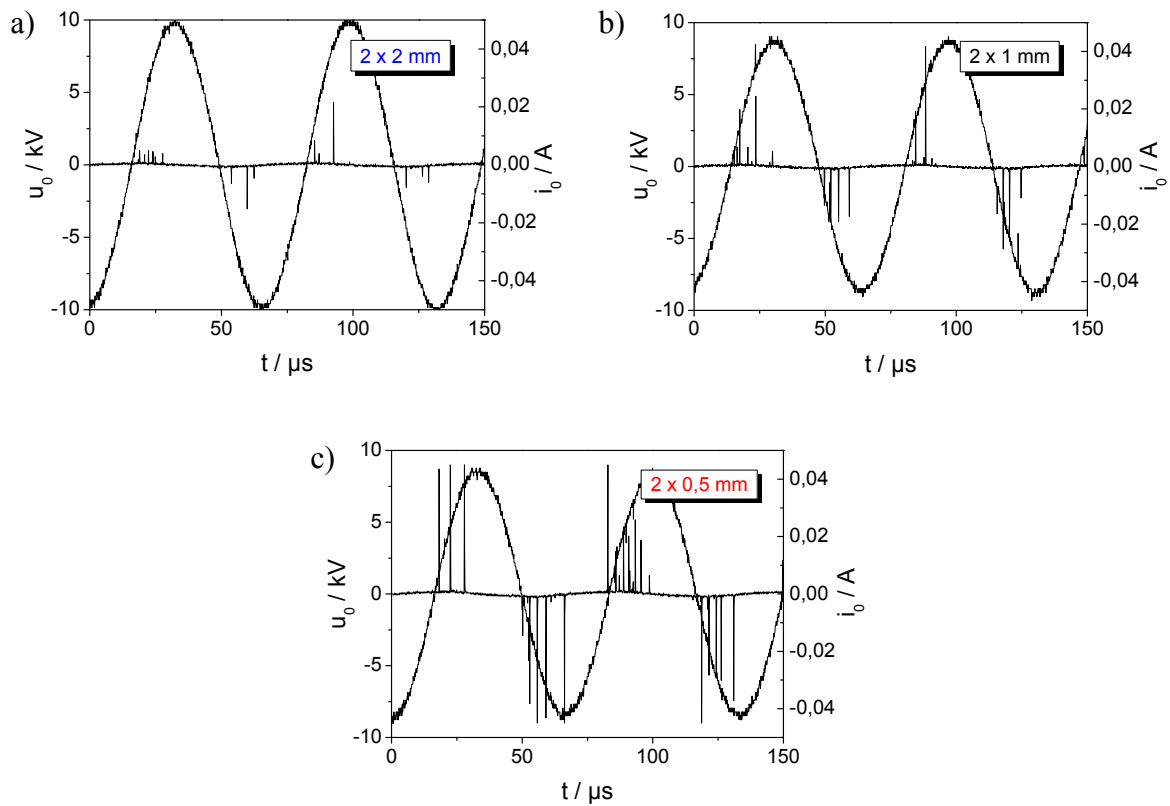


Abbildung 4.7: Charakteristischer Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 15$ kHz, Umgebungsdruck, $\hat{u}_0 \approx 9$ kV, Dielektrikum Al_2O_3 , Spalt 1mm

Abbildung 4.8 zeigt den quantitativen Zusammenhang zwischen transportierter Ladung und Dicke des Dielektrikums.

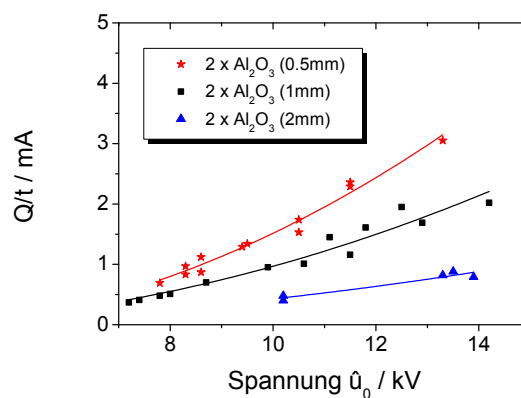


Abbildung 4.8: Transportierte Ladung Q pro Zeiteinheit in Abhängigkeit von der Spannung für Dielektrika verschiedener Dicke, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 14$ -16 kHz, Umgebungsdruck, Spalt 1mm

Theoretisch müsste sich bei einer Halbierung der Dicke des Dielektrikums die transportierte Ladung verdoppeln. Dieses Verhältnis passt recht gut für die 2 mm und die 1 mm-Dielektrika. Der Stromfluss für die 0,5 mm-Dielektrika ist jedoch zu gering. Das zeigt, dass weitere Effekte eine Rolle spielen, die einem hohen Stromfluss im Wege stehen.

4.1.3.2 Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums

Die Elektronendichte (Abbildung 4.9a) und die Konzentration elektronisch angeregter Spezies (Abbildung 4.9c) sind – genau wie auch schon im vorigen Kapitel beobachtet – bei gleicher Leistung unabhängig von der Kapazität bzw. der Dicke der Dielektrika.

Die Anregungstemperatur (Abbildung 4.9b) variiert zwischen 9000 und 10.000 K. Auch hier ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Kapazität und Anregungstemperatur erkennbar. Die höchste Anregungstemperatur erhält man mit dem 1 mm-Dielektrikum.

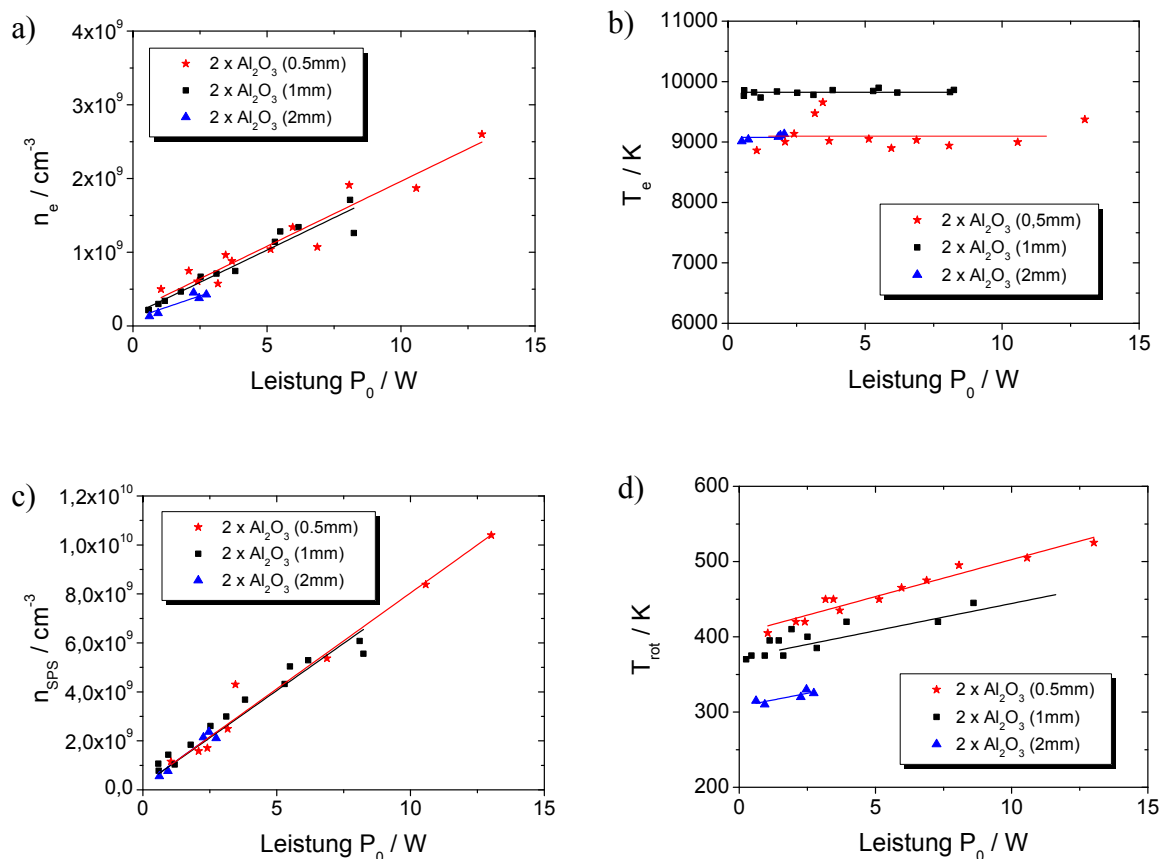


Abbildung 4.9: Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 14\text{--}16$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Spalt 1mm

Auf die Rotationstemperatur (Abbildung 4.9d) hat die Dicke des Dielektrikums jedoch einen deutlichen Einfluss. Diese ist umso höher, je dünner die Dielektrika sind. So bewirkt eine

Halbierung der Dicke etwa eine Temperaturerhöhung um 70 K. Der Grund hierfür wird in Abbildung 4.7 deutlich. Je dünner das Dielektrikum, desto höher sind die Strompulse, d.h. desto mehr Ladung wird innerhalb einer einzelnen Mikroentladung transportiert. Je mehr Ladung transportiert wird, desto mehr Energie enthält die Mikroentladung und desto wärmer wird sie. Da die Rotationstemperatur über einen elektronisch angeregten Zustand innerhalb einer Mikroentladung bestimmt wird, spiegelt sich dieses Verhalten in der Rotationstemperatur wieder.

4.1.4 Optimierung der Anzahl der Dielektrika

Um den Einfluss einer freien Metallelektrode zu erfassen (einseitig behinderte Entladung, vgl. Abbildung 2.1 auf Seite 6), wurde nur eine Elektrode mit einem Dielektrikum (Al_2O_3 , 1 mm dick) versehen, die andere Elektrode bestand aus einer Kupferplatte. Der Vergleich erfolgt mit zwei Al_2O_3 -Dielektrika mit einer Dicke von 0,5 mm, um gleiche Kapazitäten zu gewährleisten. (Für die Gesamtkapazität spielt es keine Rolle, ob auf jeder Elektrode ein Dielektrikum mit einer Dicke von z.B. 0,5 mm verwendet wird oder ob insgesamt nur ein Dielektrikum mit einer Dicke von 1 mm benutzt wird.)

4.1.4.1 Entladungscharakteristik in Abhängigkeit von der Anzahl der Dielektrika

Abbildung 4.10 zeigt den charakteristischen Strom- und Spannungsverlauf für ein bzw. zwei Dielektrika. Trotz gleicher Kapazität unterscheiden sich die beiden deutlich voneinander. Bei nur einem Dielektrikum sind mehr Stromspitzen vorhanden als bei zwei Dielektrika mit halber Dicke, ihre Höhe ist etwa gleich.

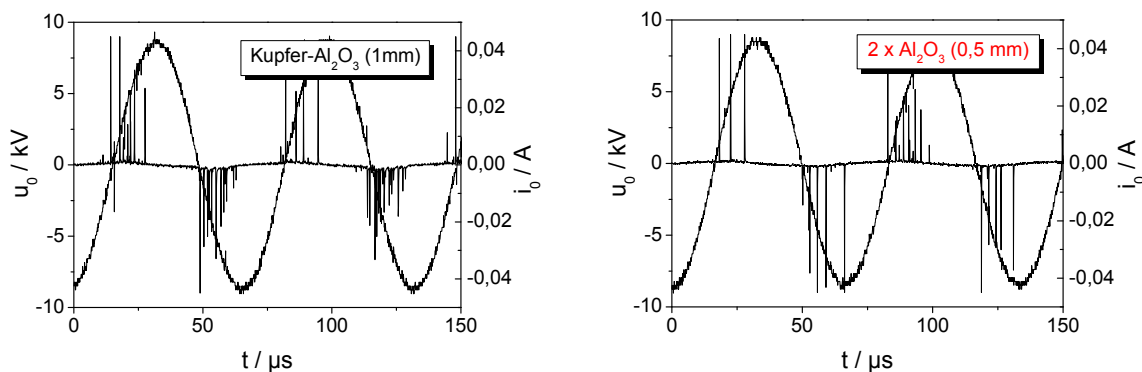


Abbildung 4.10: Charakteristischer Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Anzahl der Dielektrika, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 15$ kHz, Umgebungsdruck, $\hat{u}_0 \approx 9$ kV, Spalt 1 mm

Durch die freiliegende Kupferelektrode bei nur einem Dielektrikum wird hier die Ansammlung von Ladungsträgern verhindert und es können mehr Elektronen in das Plasma abgegeben werden bzw. aufgenommen werden. Hierdurch ist ein höherer Stromfluss möglich. Die insgesamt größere Menge an transportierter Ladung bei gleicher Spannung wird auch in Abbildung 4.11 deutlich.

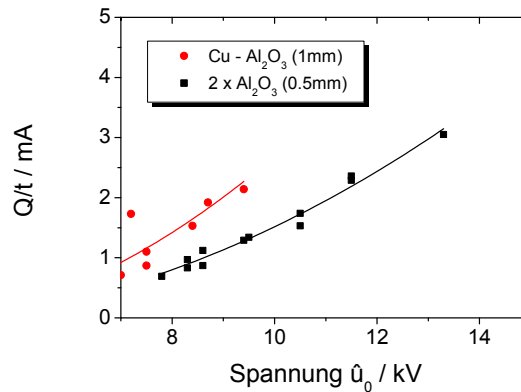


Abbildung 4.11: Transportierte Ladung Q pro Zeiteinheit in Abhängigkeit von der Anzahl der Dielektrika, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 14\text{--}16$ kHz, Umgebungsdruck, Spalt 1 mm

4.1.4.2 Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit von der Anzahl der Dielektrika

Die Elektronendichte und damit auch die Konzentration elektronisch angeregter Spezies lassen sich auch bei gleicher Leistung durch das Ersetzen eines Dielektrikums durch eine freie Metallelektrode erhöhen (Abbildung 4.12a und c). Die Anregungstemperatur (Abbildung 4.12b) ist durch die Metallelektrode mit 9400 K ebenfalls etwas höher, die Rotationstemperatur bleibt etwa 25 K niedriger.

In der Praxis hat sich zudem gezeigt, dass sich das Plasma besser betreiben lässt, wenn der Hochpunkt der Hochspannungsversorgung an die Kupferelektrode gelegt wird. Das Plasma scheint homogener und es lässt sich mit dem Netzteil mehr Leistung in das Plasma eintragen.

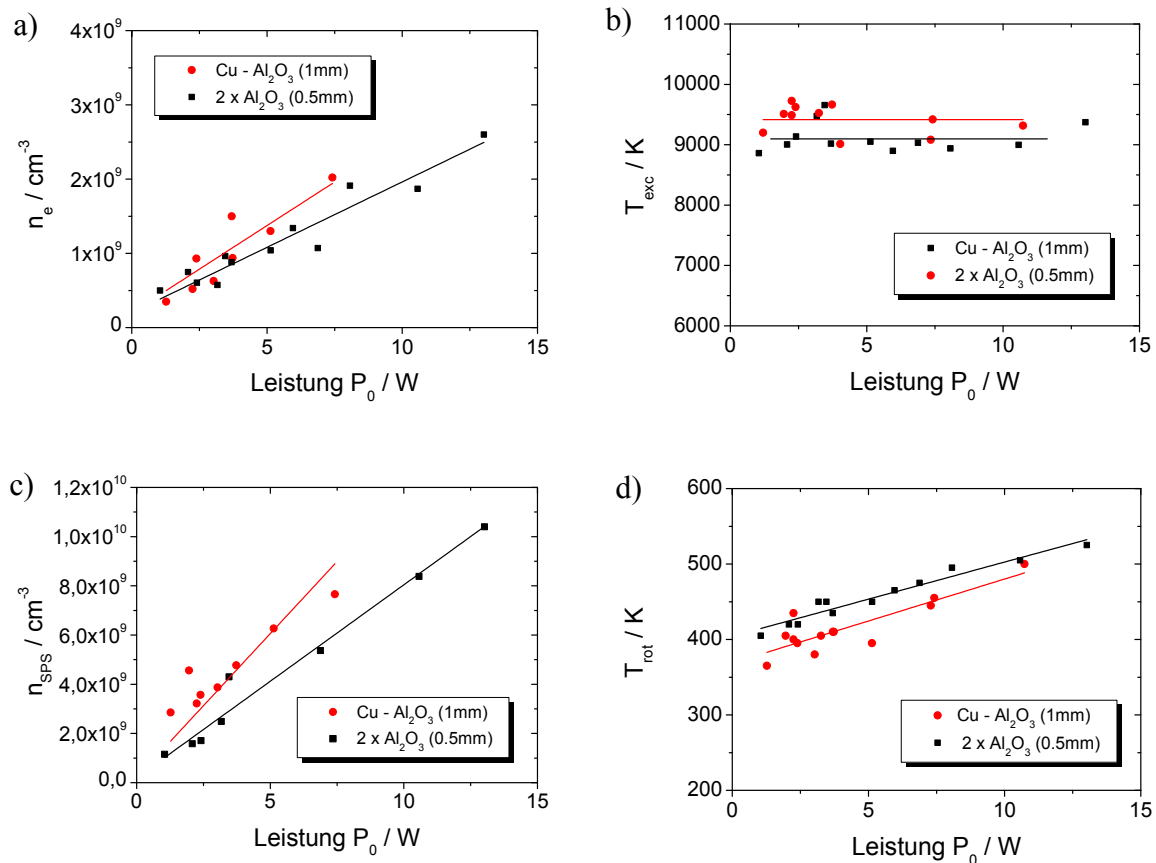


Abbildung 4.12: Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit von der Anzahl der Dielektrika, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 14\text{-}16$ kHz, Umgebungsdruck, Spalt 1mm

4.1.5 Optimierung der Gasströmungsgeschwindigkeit

Ein Jet arbeitet im Gegensatz zu anderen Plasmaquellen mit sehr hohen Volumenströmen (einige l/min). Diese hohen Gasströme sind notwendig, um die angeregten Teilchen – innerhalb ihrer oft kurzen Lebensdauer – auf die Substratoberfläche zu transportieren. Für einen Gasfluss von beispielsweise 4 l/min beträgt die Strömungsgeschwindigkeit in dem hier verwendeten System 6,6 m/s. Bei einem Arbeitsabstand von 1 mm müssten mit einem derartigen Jet die angeregten Teilchen folglich eine Lebensdauer von mindestens 150 μs besitzen, um die Substratoberfläche noch vor ihrem Zerfall zu erreichen. Die Lebensdauer von Ionen beträgt in einem Luftplasma allerdings nur wenige μs , d.h. diese Spezies würden die Substratoberfläche schon nicht mehr erreichen. Nur über die Variation des Volumenstroms hat man eine Möglichkeit, die Art und Menge an Plasmaspezies, die mit der Substratoberfläche in Wechselwirkung treten, zu beeinflussen.

Darüber hinaus beeinflusst der Gasfluss die Zusammensetzung des Plasmas, insbesondere im Bezug auf entstehende Nebenprodukte wie NO_x . Solche Verbindungen sind auf der einen

Seite (unerwünschte) Quencher metastabiler Zustände, auf der andern Seite führen sie zu einem (erwünschten) Abbau von Ozon. Durch einen höheren Gasfluss wird die Konzentration dieser Nebenprodukte gesenkt.

Um den Einfluss des Gasflusses auf die Plasmaeigenschaften experimentell zu erfassen, wurden Messungen im Bereich von 0 – 6 l/min durchgeführt.

4.1.5.1 Entladungscharakteristik in Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit

Bereits am Stromverlauf (Abbildung 4.13) lässt sich ein Einfluss des Gasvolumenstroms auf die Plasmaeigenschaften erkennen. Die Anzahl der sich bildenden Stromspitzen nimmt – trotz gleicher Spannung – mit steigendem Gasfluss deutlich ab, d.h. es fließt weniger Strom. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von [Rei10]. Die Ionen erfahren bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten eine zusätzliche Drift aufgrund von Konvektion. Die daraus resultierende Verdünnung verhindert die sonst erleichterte Neuzündung der Entladung an der gleichen Elektroden- oder Barrierenposition.

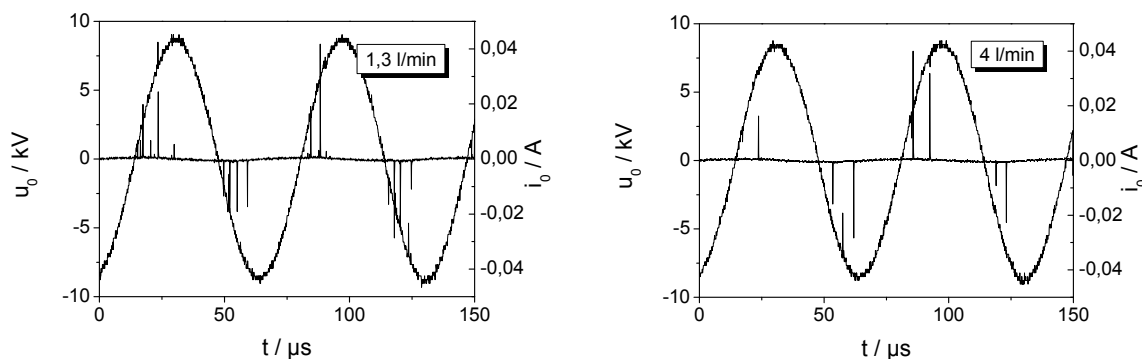


Abbildung 4.13: Charakteristischer Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit vom Gasfluss, $f = 15$ kHz, Umgebungsdruck, $\hat{u}_0 \approx 9$ kV, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1mm, Gasspalt 1mm

Die Abnahme an transportierter Ladung mit steigender Strömungsgeschwindigkeit veranschaulicht auch noch mal die folgende Abbildung 4.14.

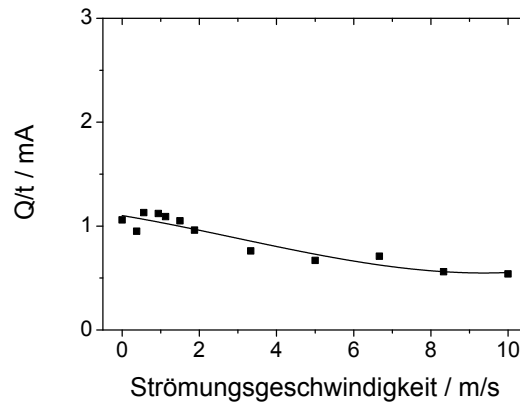


Abbildung 4.14: Transportierte Ladung Q pro Zeiteinheit in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, Leistung ca. 5 W, $f = 14\text{--}16$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm, Spalt 1 mm

4.1.5.2 Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit

Durch den mit zunehmendem Gasfluss geringeren Stromfluss verringert sich bei gleicher Spannung auch die Leistung P_0 (Abbildung 4.15) und damit auch die Elektronendichte und die Besetzungsdichte elektronisch angeregter Spezies.

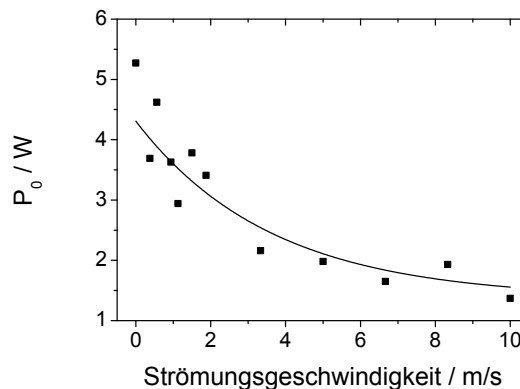


Abbildung 4.15: Abhängigkeit der Leistung vom Gasfluss bei gleicher Spannung $\hat{u}_0 = 10$ kV, $f = 15,5$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm, Gasspalt 1 mm

Da zwischen der Leistung und Elektronendichte bzw. Besetzungsdichte ein linearer Zusammenhang besteht (s. z.B. Abbildung 4.5a auf Seite 62), lässt sich dieser Effekt kompensieren indem die Werte auf die Leistung normiert werden. Daher sind in der folgenden Abbildung die Elektronendichte und die Besetzungsdichte elektronisch angeregter Zustände zusätzlich durch die jeweilige Leistung dividiert.

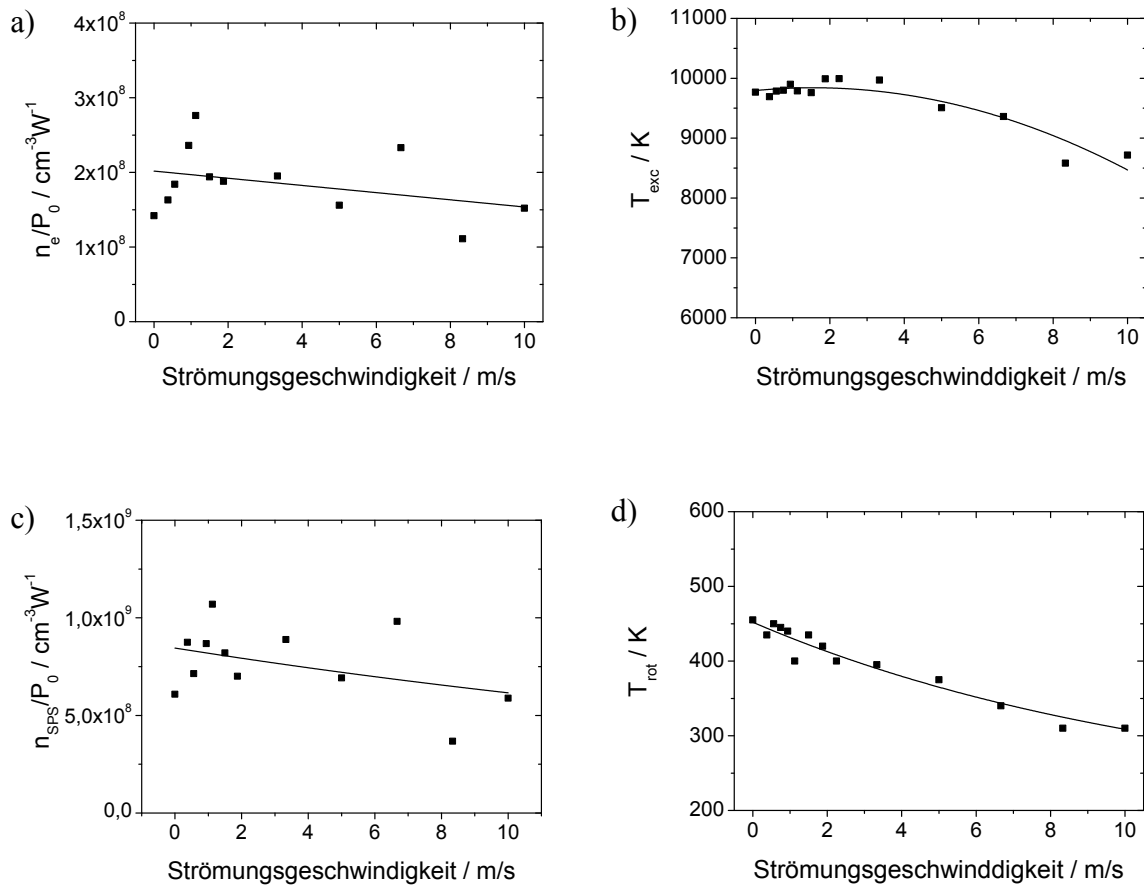


Abbildung 4.16: Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit vom Gasfluss, Leistung ca. 5 W, $f = 15,5$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm, Gasspalt 1 mm

Wie erwartet sinkt die Rotationstemperatur (Abbildung 4.16d) mit steigendem Gasfluss durch die einhergehende verbesserte Kühlung. Die Elektronendichte ist nahezu unabhängig vom Gasfluss, bei sehr hohen Gasflüssen fällt sie leicht ab (Abbildung 4.16a). Bei der Besetzungsdichte elektronisch angeregter Zustände ist ebenfalls ein leichter Abfall zu verzeichnen (Abbildung 4.16c). Das bedeutet, dass die Konzentration an den zur Oberflächenbehandlung wichtigen Ionen, Atomen oder metastabilen Spezies ebenfalls mit zunehmendem Gasfluss leicht abfallen wird.

Betrachtet man allerdings die Gesamtmenge der angeregten Teilchen pro Zeiteinheit – multipliziert man also die Konzentration mit dem Gasfluss – so erhält man ein anderes Bild (Abbildung 4.17). Die Gesamtmenge der je Zeiteinheit entstandenen angeregten Teilchen steigt mit zunehmendem Gasfluss. Dies erklärt auch den beobachteten Abfall der Anregungstemperatur mit steigendem Gasfluss (Abbildung 4.16b). Mit zunehmendem Gasfluss tritt das Plasma mit mehr Gasteilchen in Wechselwirkung. Hierdurch steigt die Wahrscheinlichkeit für inelastische Elektronenstöße. Dies führt zu einer vermehrten Bildung angeregter Spezies und zu einem damit einhergehenden Absinken der Elektronenenergie.

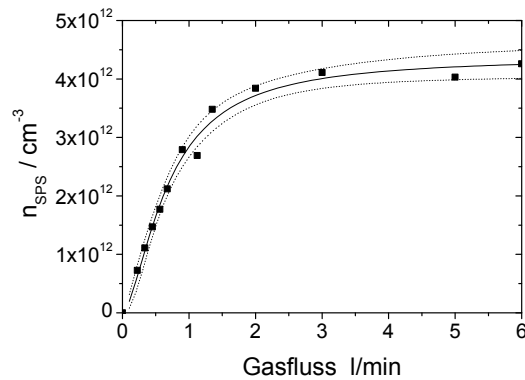


Abbildung 4.17: Gesamtmenge an $\text{C}^3\Pi_u$ -Zustand (SPS) in min^{-1} in Abhängigkeit vom Gasfluss, Leistung ca. 5 W, $f = 14\text{-}16$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm, Gasspalt 1mm

Da bei der Behandlung mit einem Jet nicht die Konzentration im Plasma sondern viel mehr die Gesamtmenge reaktiver Teilchen ausschlaggebend ist, ist hier entsprechend das Arbeiten mit sehr hohen Gasflüssen von Vorteil.

4.1.6 Optimierung des Gasspaltes

Die Größe des Gasspalts bestimmt bei gegebener Spannung die Feldstärke über dem Gasspalt und somit die Energieaufnahme der Elektronen und Ionen im elektrischen Feld. Sie wird daher auch die Plasmaeigenschaften maßgeblich beeinflussen. Die Spaltweite wurde in dieser Arbeit zwischen 0,16 – 1 mm variiert.

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss beachtet werden, dass sich durch Reduktion des Gasspalts bei gleichem Gasfluss die Strömungsgeschwindigkeit erhöht bzw. die Verweilzeit der Teilchen im Plasma verkürzt wird. Der Gasstrom wurde daher sowohl reduziert, um bei gleicher Verweilzeit zu messen, als auch konstant gehalten, um bei gleichem Gasfluss und somit gleicher Gasmenge zu messen.

Außerdem muss berücksichtigt werden, dass mit kleinerem Gasspalt das Plasmavolumen geringer wird und sich die eingebrachte Leistung auf ein kleineres Volumen verteilt. Bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit wäre somit allein wegen der höheren Leistungsdichte eine höhere Konzentration aktivierter Teilchen zu erwarten. Bei gleichem Gasfluss verteilt sich die Leistung auf die gleiche Gasmenge und die Konzentration aktivierter Teilchen müsste gleich sein.

4.1.6.1 Entladungscharakteristik in Abhängigkeit vom Gasspalt

Der Stromverlauf in Abbildung 4.18 zeigt bereits signifikante Unterschiede bei unterschiedlichen Spaltgrößen.

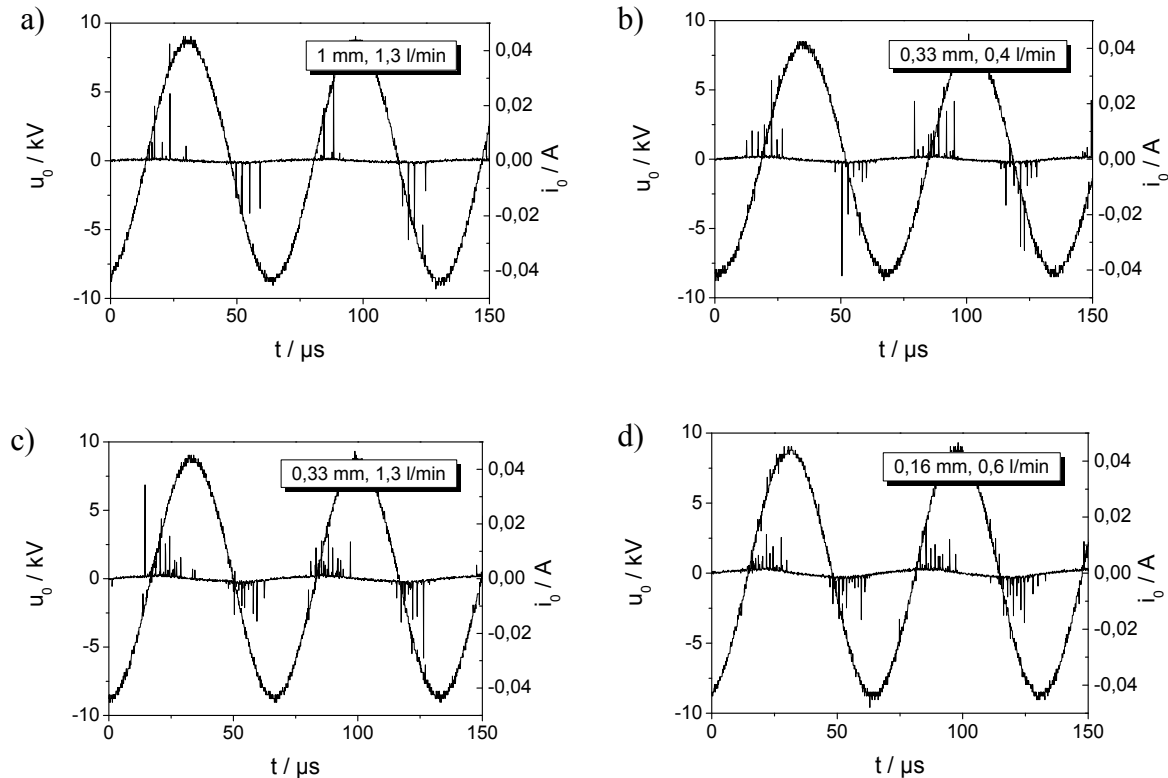


Abbildung 4.18: Charakteristischer Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit vom Gasspalt, $f = 15$ kHz, Umgebungsdruck, $\hat{u}_0 \approx 9$ kV, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm

Je kleiner der Spalt, je flacher sind die Stromspitzen. Dafür sind diese umso zahlreicher und über einen breiteren Bereich verteilt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus [Mei09]. Der Grund ist, dass die kritische Feldstärke, die zur Bildung eines Streamerdurchbruchs erforderlich ist, bei einem kleineren Gasspalt eher erreicht wird. Ein kleinerer Spalt bedeutet somit eine Verbesserung der Homogenität des Plasmas. Dieser Effekt tritt bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit auf (Abbildung 4.18b) und wird bei gleichem Gasfluss (Abbildung 4.18c) durch die dann höhere Strömungsgeschwindigkeit noch verstärkt.

4.1.6.2 Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit vom Gasspalt

Die folgende Abbildung zeigt die Plasmaeigenschaften für eine Spaltgröße von 0,33 mm im Vergleich zur „Standardspaltgröße“ von 1 mm, sowohl bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit (0,4 l/min) als auch bei gleichem Gasfluss (1,3 l/min).

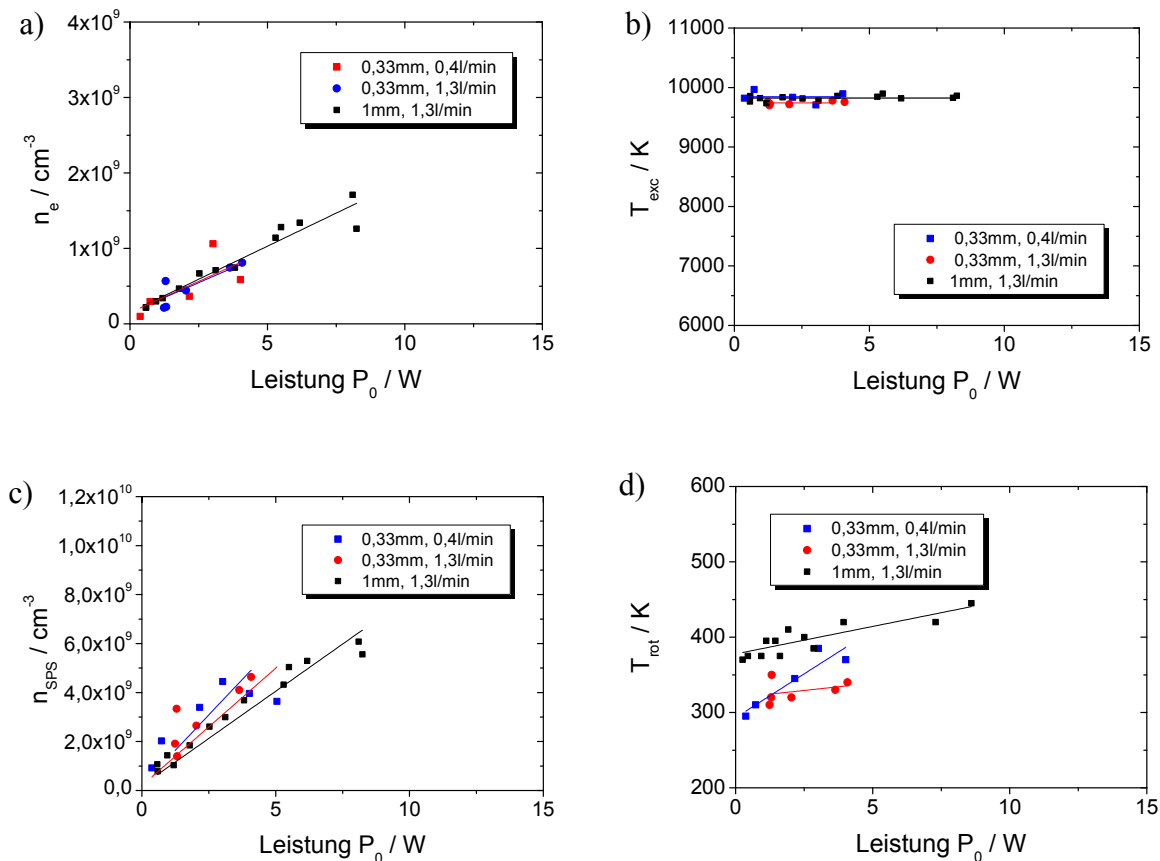


Abbildung 4.19: Plasmaeigenschaften in Abhängigkeit vom Gasspalt, $f = 14\text{-}16 \text{ kHz}$, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm

Die Elektronendichte (Abbildung 4.19a) ist bei gleicher Leistung unabhängig vom Gasspalt. Hier wäre wegen der höheren Feldstärke eigentlich eine Erhöhung der Elektronendichte zu erwarten gewesen. Eine mögliche Erklärung ist schnellere Rekombination von Elektronen und Ionen aufgrund der engeren räumlichen Nähe bei einem schmaleren Spalt. Eine Erhöhung der Elektronendichte lässt sich offenbar nicht durch eine Reduktion des Gasspalts bewirken, sondern nur durch eine höhere Spannung oder durch eine höhere Kapazität des Dielektrikums.

Die Anregungstemperatur (Abbildung 4.19b) bleibt trotz größer werdender Feldstärke gleich. Begründet werden kann dies mit einer höheren Wahrscheinlichkeit für inelastische Stöße. Da die Elektronen bei höherer Feldstärke schneller beschleunigt werden und somit schneller Energie aufnehmen, steigt die Häufigkeit eines inelastischen Stoßes. Dementsprechend ist die Konzentration elektronischer angeregter Teilchen (Abbildung 4.19c) höher als bei einem Gasspalt von 1 mm .

Die Rotationstemperatur (Abbildung 4.19d) ist mit einem kleineren Gasspalt niedriger. Der Grund ist, dass – genauso wie bereits bei einem dickeren Dielektrikum beobachtet – die transportierte Ladung je Mikroentladung kleiner wird.

4.2 Absorptionsspektroskopie

Um die Ozonkonzentration im Plasmajet minimieren zu können, wurde die Abhängigkeit der Ozonkonzentration von äußeren Parametern wie Material und Dicke des Dielektrikums, Gasfluss, Leistung und Gasspalt erfasst. Die Ozonkonzentration wurde mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie bestimmt.

4.2.1 Experimenteller Aufbau

Zur Bestimmung der Ozonkonzentration wurde der aus der Plasmakammer austretende Gasstrom während der Entladung durch eine Absorptionsküvette mit einer Länge von 12,5 cm geleitet. Die Absorption der durch die Deuteriumlampe erzeugten Strahlung im Bereich von 200 – 310 nm wurde mit dem Spektrographen (SR 303i mit CCD-Kamera DV401-BV, Andor) erfasst. Die Aufnahme des Hintergrund-Spektrums erfolgte dabei mit demselben Aufbau, ebenfalls mit Luftstrom, aber ohne Plasma. Den prinzipiellen Aufbau zeigt die folgende Skizze:

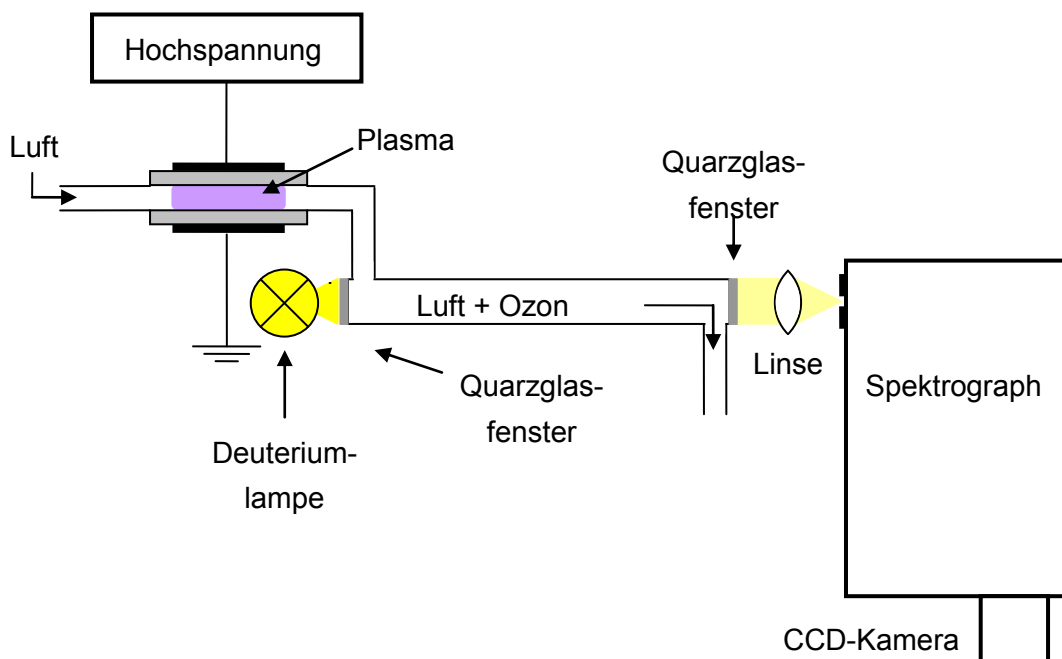


Abbildung 4.20: Experimenteller Aufbau zur Ozonmessung

4.2.2 Optimierung der Ozonproduktion

4.2.2.1 Ozonproduktion in Abhängigkeit vom Dielektrikum

Die Ozonkonzentration wurde zunächst in Abhängigkeit des Dielektrikums bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 4.21. Generell steigt die Ozonkonzentration mit zunehmender Leistung zunächst linear an. Grund ist die steigende Elektronendichte und die damit verbunden höhere Konzentration an O-Atomen. (O-Atome werden zur Generierung von Ozon benötigt, s. Kapitel 2.1.2.3 auf Seite 10). Mit weiter steigender Leistung steigen aber auch die Temperatur des Plasmas sowie die Konzentration an Nebenprodukten wie NO. Daran anknüpfend erhöht sich die Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon (s. Kapitel 2.1.2.3) und die Ozonkonzentration sinkt langsam wieder.

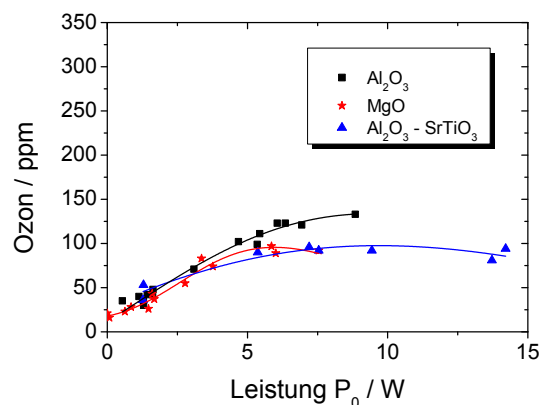


Abbildung 4.21: Ozonkonzentration in ppm in Abhängigkeit vom Dielektrikum, Gasfluss 4 l/min, $f = 14\text{-}16$ kHz, Umgebungsdruck, Dicke Dielektrikum 1 mm, Gasspalt 1mm

Die beobachteten Ozonkonzentrationen liegen für alle Dielektrika in einem ähnlichen Bereich, die niedrigste Ozonkonzentration wird am ehesten mit der Kombination Al_2O_3 -SrTiO₃, also mit dem Dielektrikum mit der höchsten Permittivität, erreicht. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus [Sun05]. Hier wurde ein Abfall der Ozonkonzentration bei höherer Permittivität festgestellt. Grund ist die höhere Temperatur des Plasmas durch den höheren Verlustfaktor und der damit verbundenen stärkeren Erwärmung des Dielektrikums.

4.2.2.2 Ozonproduktion in Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums

Die Dicke des Dielektrikums hat nach Abbildung 4.22 bei gleicher Leistung ebenfalls nur einen geringen Einfluss auf die Ozonkonzentration. Die geringste Ozonkonzentration erhält man am ehesten mit einem dünnen Dielektrikum. Der Grund liegt wieder in der dann höheren Temperatur des Plasmas bei dünnerem Dielektrikum (s. Abbildung 4.9d auf Seite 66).

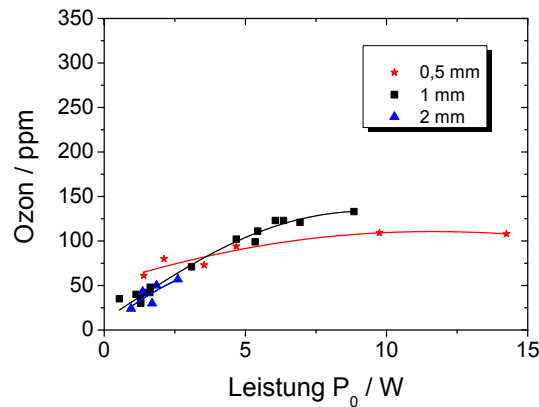


Abbildung 4.22: Ozonekonzentration in Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 14-16$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Spalt 1mm

4.2.2.3 Ozoneproduktion in Abhängigkeit von der Anzahl der Dielektrika

Durch die Verwendung einer Elektrode ohne Dielektrikum lässt sich ebenfalls keine wesentliche Änderung der Ozonekonzentration erreichen. Bei niedrigen Leistungen ist die Ozonekonzentration bei Verwendung nur eines Dielektrikums leicht erhöht.

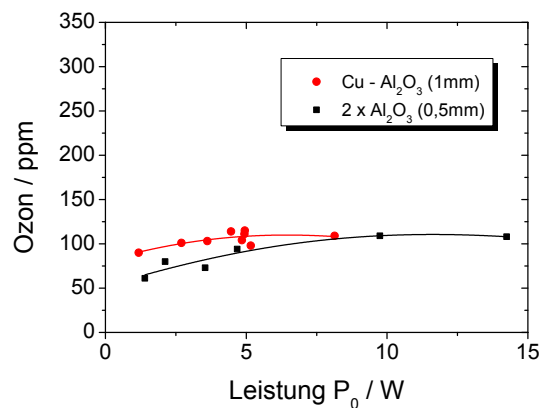


Abbildung 4.23: Ozonekonzentration in Abhängigkeit von der Anzahl der Dielektrika, Gasfluss 1,3 l/min, $f = 14-16$ kHz, Umgebungsdruck, Spalt 1mm

4.2.2.4 Ozoneproduktion in Abhängigkeit der Gasströmungsgeschwindigkeit

Die Abhängigkeit der Ozonekonzentration von der Gasströmungsgeschwindigkeit wurde ebenfalls experimentell untersucht. Hierzu kamen zwei Al_2O_3 -Dielektrika zum Einsatz.

Die Gasströmungsgeschwindigkeit hat einen deutlichen Einfluss auf die Ozonekonzentration. Ohne Gasfluss ist sie aufgrund der hohen Konzentration an NO und NO_2 gleich Null. Diese

Produkte führen zu einem Abbau von Ozon („discharge poisoning“, s. Kapitel 2.1.2.3 auf Seite 10). Bei niedriger Gasströmungsgeschwindigkeit um 1 m/s ist die Ozonkonzentration maximal. Mit zunehmendem Gasfluss fällt die Ozonkonzentration dann wieder ab. Hier machen sich Verdünnungseffekte durch den zunehmenden konvektiven Transport der Plasmaspezies bemerkbar.

Insgesamt lässt sich die höchste Ozonkonzentration bei niedriger Leistung erreichen. Mit steigender Leistung wird das erste Ozonmaximum weniger stark ausgeprägt, da die Temperatur höher ist. Bei höherer Strömungsgeschwindigkeit ist die Ozonkonzentration bei größerer Leistung höher. Hier macht sich die verbesserte Kühlung durch den höheren Gasstrom bemerkbar.

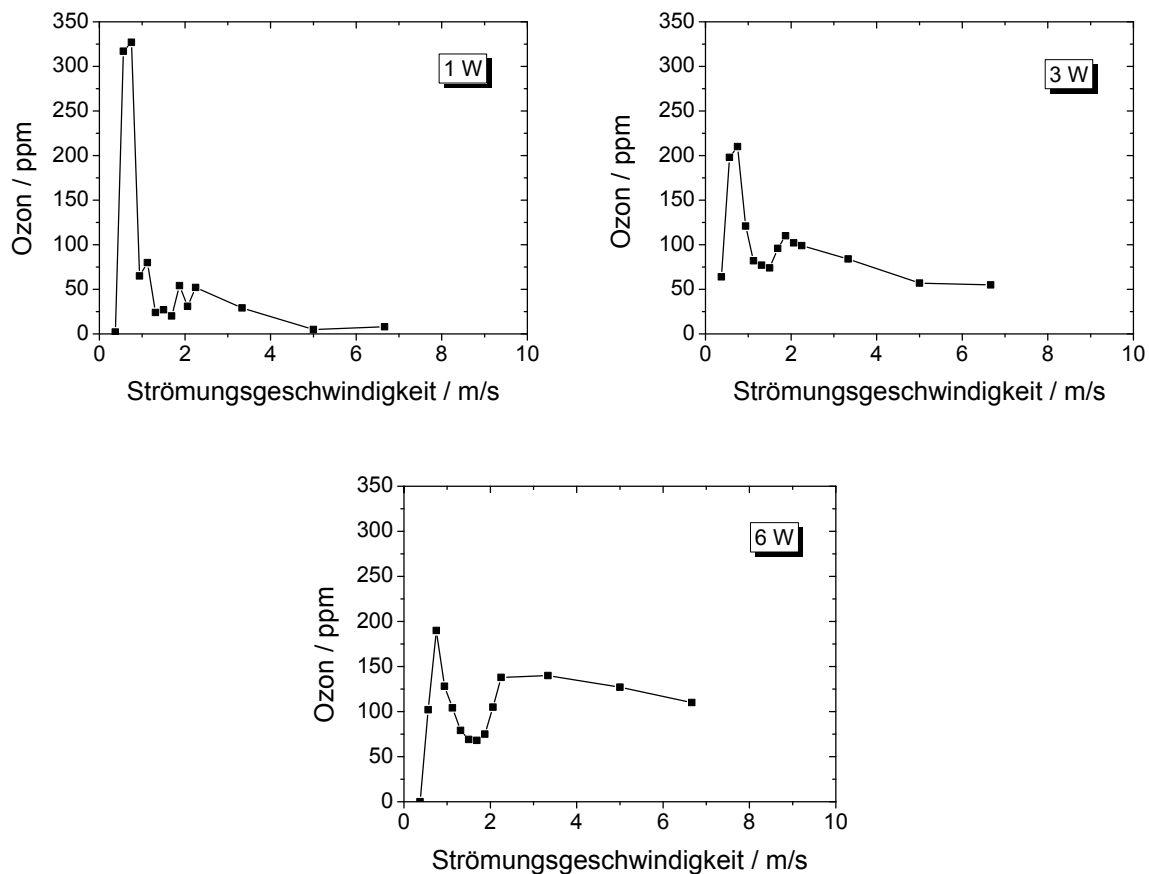


Abbildung 4.24: Ozonkonzentration in ppm in Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit, Leistung ca. 1-6 W, $f = 15-16$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm, Gasspalt 1mm

Auffällig ist das lokale Minimum im Bereich von 2 m/s. Dieser Verlauf korreliert mit den Eigenschaften des Plasmas in Abhängigkeit vom Gasfluss, die in Kapitel 4.1.5.2 auf Seite 71 vorgestellt wurden. Sieht man sich die Elektronendichte und auch die Konzentration elektronisch angeregter Teilchen in Abbildung 4.16 auf Seite 72 genauer an, erkennt man auch hier ein Maximum bei 1 m/s und ein leichtes Minimum bei 2 m/s. (Für eine sichere Aussage wären allerdings noch weitere Untersuchungen mit mehr Messpunkten im relevanten

Bereich notwendig.) Eine Erklärung für die Entstehung dieses lokalen Minimums konnte bisher noch nicht gefunden werden.

Die absolute Menge an gebildetem Ozon steigt mit zunehmendem Gasfluss weiter an (Abbildung 4.25).

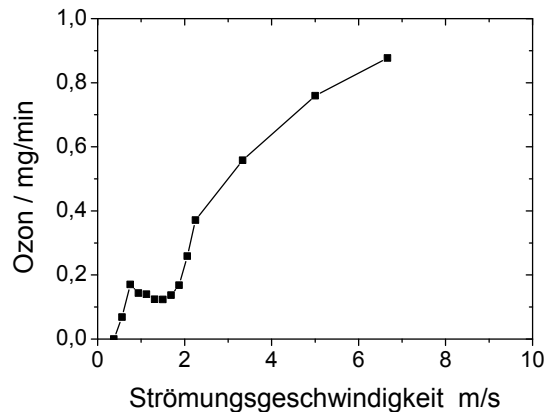


Abbildung 4.25: Ozonmenge in mg/min in Abhängigkeit vom Gasfluss, Leistung ca. 6 W, $f = 15\text{-}16$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm, Gasspalt 1 mm

Je höher der Gasfluss beim Betrieb eines Plasmajets gewählt wird, desto höher ist zwar die Gesamtmenge reaktiver Plasmateilchen, aber desto höher wird aber auch unvermeidlich die gebildete Gesamtmenge an Ozon sein.

4.2.2.5 Ozonproduktion in Abhängigkeit von der Leistung

Die Abhängigkeit der Plasmaeigenschaften und der Ozonkonzentration von der Leistung wurden im Prinzip schon in Kapitel 4.2.2.1 vorgestellt. Während die Ozonkonzentration dort nur bei einem Gasfluss von 4 l/min gemessen wurde, wird hier die Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Leistung bei verschiedenen Gasflüssen betrachtet. Als Dielektrikum wurde Al_2O_3 verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 dargestellt. Abbildung 4.26 zeigt die gebildete Ozonkonzentration in ppm während Abbildung 4.27 die absolute Menge an gebildeten Ozon in mg/min darstellt.

Die höchste Ozonkonzentration mit ca. 250 ppm lässt sich bei niedrigen Gasflüssen und niedriger Leistung erreichen. Mit zunehmender Leistung fällt die Ozonkonzentration allerdings rasch ab. Grund ist die steigende Temperatur des Plasmas sowie die höhere Konzentration an Stickoxiden. Beides ist, wie bereits in Kapitel 2.1.2.3 auf Seite 10 beschrieben, für den vermehrten Zerfall von Ozon verantwortlich („discharge poisoning“).

Bei höheren Gasflüssen (Abbildung 4.26b-d) steigt die Ozonkonzentration mit zunehmender Leistung zunächst an, durchläuft ein Maximum und fällt schließlich aufgrund der Temperaturerhöhung des Plasmas wieder ab. Diese Beobachtungen decken sich auch mit den Literaturangaben aus [Sun05] und [Yag79].

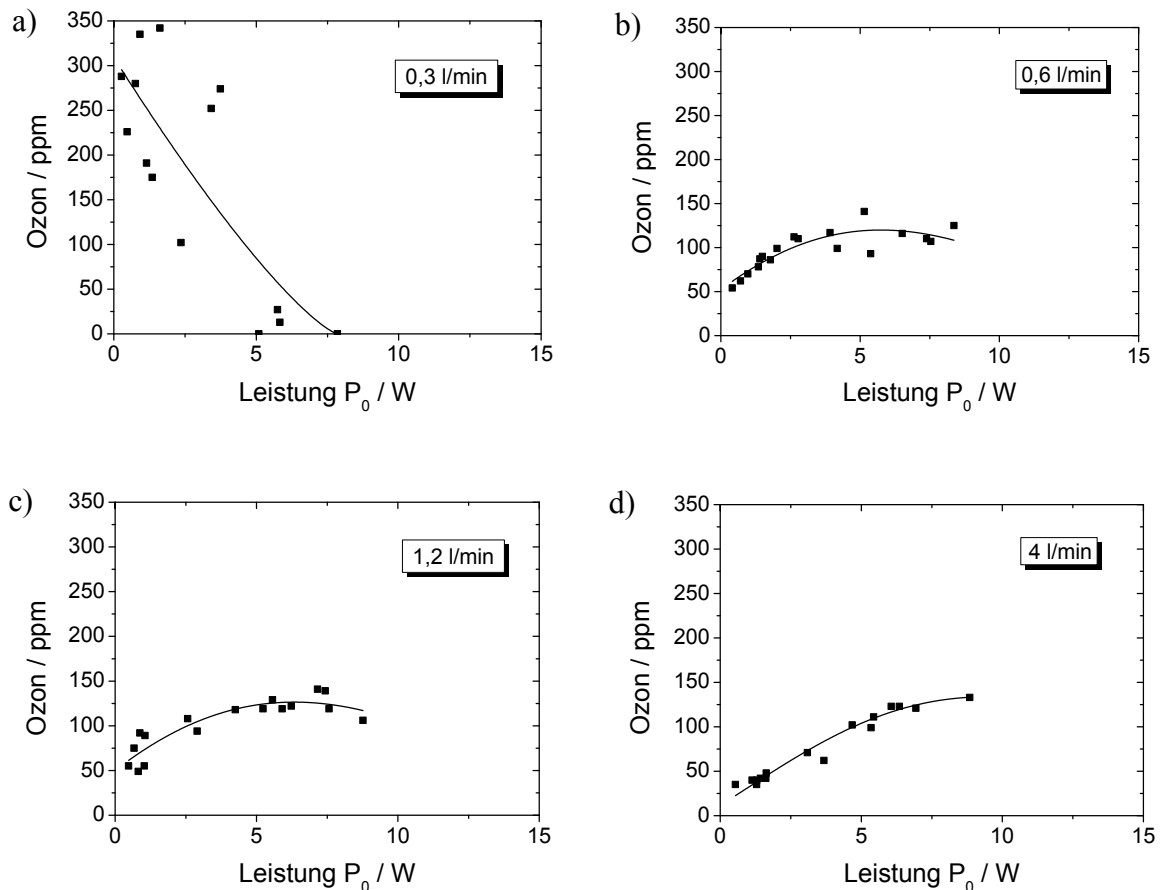


Abbildung 4.26: Ozonkonzentration in ppm in Abhängigkeit von der Leistung bei verschiedenen Gasflüssen, $f = 14-16$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm, Gasspalt 1mm

Je höher der Gasfluss, desto weiter ist das Maximum außerdem zu größeren Leistungen verschoben. So erhält man die maximale Ozonkonzentration bei einem Gasfluss von 0,6 l/min bei einer Leistung von 5 W, bei einem Gasfluss von 4 l/min liegt das Maximum schon bei ca. 10 W. Das bedeutet für den Betrieb eines Plasmajets, der ja mit sehr hohen Volumenströmen arbeitet, dass mit sehr hohen Leistungsdichten gearbeitet werden muss, um eine Minimierung der Ozonproduktion durch Temperaturerhöhung zu erreichen.

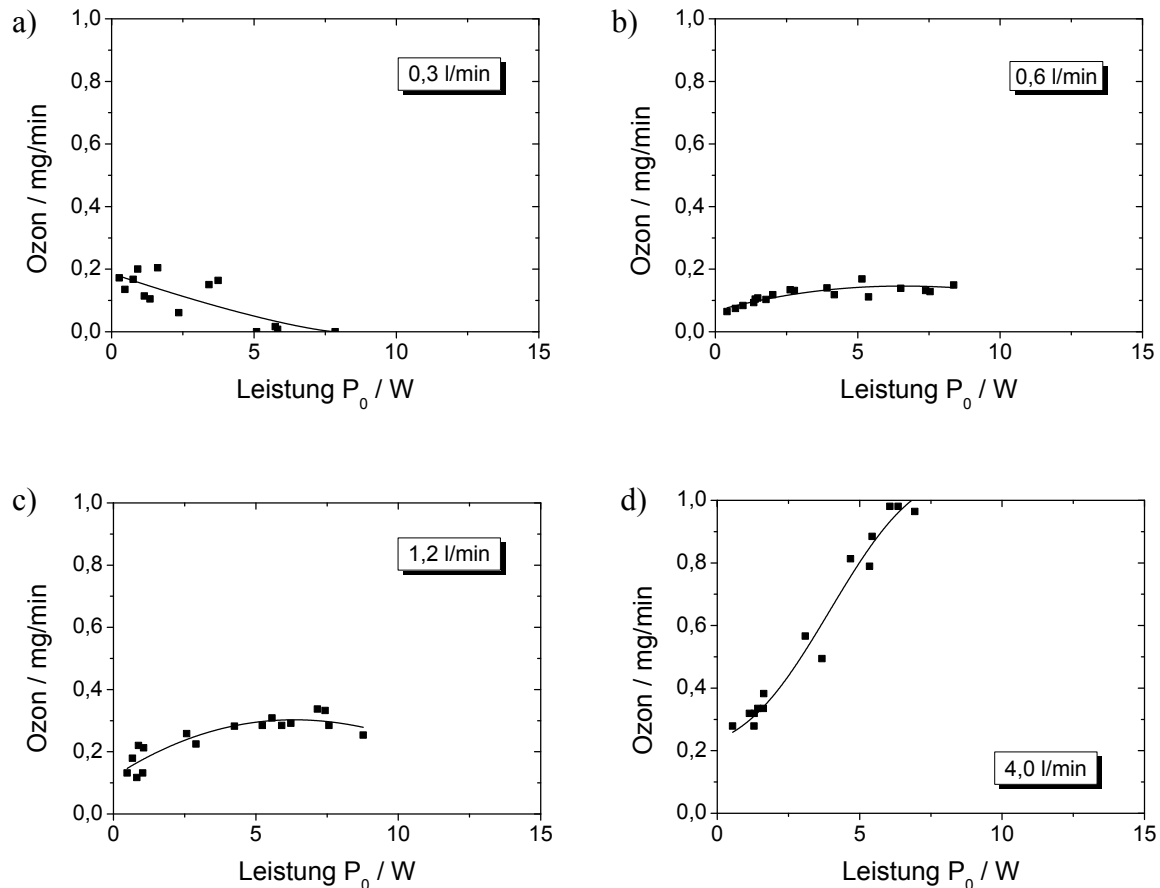


Abbildung 4.27: Ozonmenge in mg/min in Abhängigkeit von der Leistung bei verschiedenen Gasflüssen, $f = 14-16$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm, Gasspalt 1mm

Die größte Gesamtmenge an Ozon (Abbildung 4.27) bildet sich bei hohen Gasflüssen in Kombination mit hoher Leistung. Da ein Plasmajet mit hohen Gasflüssen betrieben werden muss, ist somit per se mit einer hohen Ozonbelastung zu rechnen. Eine Reduktion des Gasflusses würde zwar eine Abnahme der Ozonmenge bewirken, allerdings ließe sich dann ein Jet nicht mehr effektiv betreiben.

4.2.2.6 Ozonproduktion in Abhängigkeit vom Gasspalt

Bei der Variation des Gasspalts muss berücksichtigt werden, dass sich mit kleiner werdendem Gasspalt bei gleichem Gasfluss die Strömungsgeschwindigkeit erhöht. Daher wurden nicht nur Untersuchungen mit gleicher Strömungsgeschwindigkeit (Abbildung 4.28) sondern auch mit gleichem Gasfluss (Abbildung 4.29) durchgeführt.

Sowohl die Ozonkonzentration als auch Gesamtmenge an Ozon zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Gasspalt. Je kleiner der Gasspalt, desto höher ist – bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit und somit geringerem Gasfluss – die Ozonkonzentration (Abbildung 4.28a). Der Grund ist vor allem die niedrigere Gastemperatur (Abbildung 4.19d)

auf Seite 75). Die Gesamtmenge an produziertem Ozon (Abbildung 4.28b) wird jedoch mit kleiner werdendem Gasspalt aufgrund des geringeren Volumenstroms niedriger.

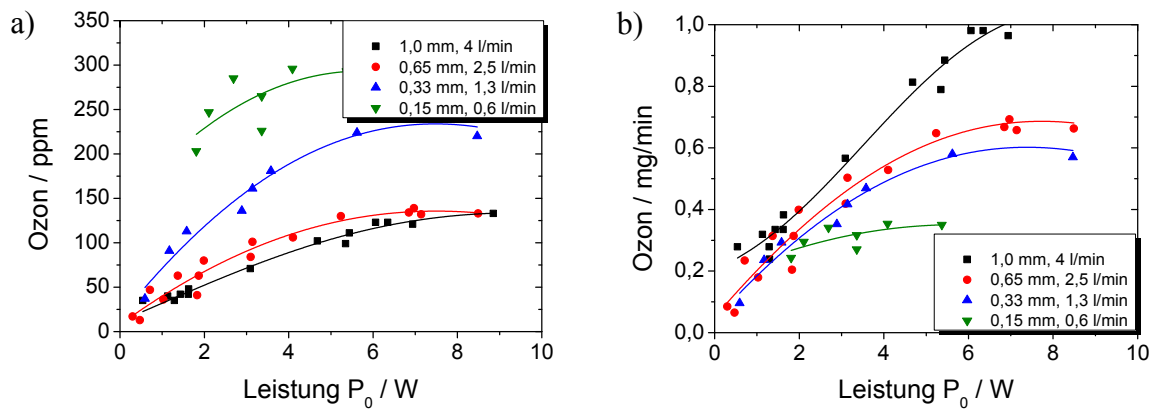


Abbildung 4.28: a) Ozonkonzentration in ppm und b) Ozonmenge in mg/min in Abhängigkeit vom Gasspalt bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit, $f = 14\text{--}16$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm

Selbst bei gleichem Gasfluss und damit höherer Strömungsgeschwindigkeit (Abbildung 4.29) ist die Ozonkonzentration bei kleinerem Gasspalt geringer.

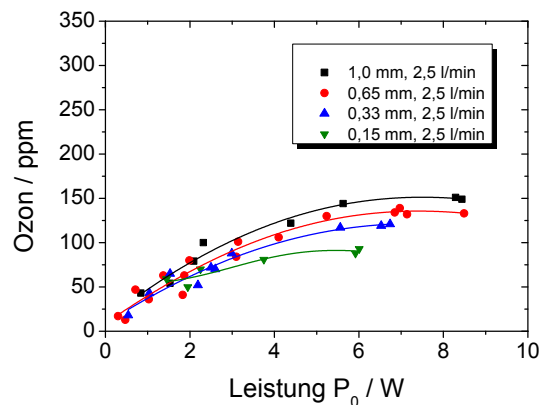


Abbildung 4.29: Ozonkonzentration/ppm in Abhängigkeit vom Gasspalt bei gleichem Gasfluss, $f = 14\text{--}16$ kHz, Umgebungsdruck, Dielektrikum Al_2O_3 , Dicke 1 mm

In der Literatur wird die Abhängigkeit der Ozonkonzentration vom Gasspalt bei einem Luftplasma nicht einheitlich berichtet [Sun05], [Yag79]. Eine Verringerung des Gasspaltes führte hier – je nach äußeren Bedingungen – sowohl zu einer Verminderung als auch zu einer Erhöhung der Ozonkonzentration. Unter den in dieser Arbeit betrachteten Bedingungen ist eine Verkleinerung des Gasspaltes jedoch ein effizientes Mittel für die Reduktion der Ozonproduktion beim Betrieb eines Plasmajets.

4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Optimierung des Plasmajets lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Das Dielektrikum sollte möglichst dünn sein und aus MgO bestehen. Je dünner das Dielektrikum, desto wärmer das Plasma und desto geringer die Ozonkonzentration. MgO bewirkt bei dünnen Dielektrika durch seinen höheren Sekundärelektronenkoeffizienten eine höhere Elektronendichte und damit eine höhere Konzentration angeregter Spezies.
- Durch die Verwendung nur eines Dielektrikums lässt sich die Elektronendichte ebenfalls erhöhen, allerdings steigt hierdurch auch die Ozonkonzentration.
- Der Gasfluss sollte so hoch wie möglich sein. Dadurch steigt die Gesamtzahl gebildeter reaktiver Spezies. Dies geht allerdings unvermeidlich mit einer höheren Menge an gebildetem Ozon einher.
- Der Gasspalt sollte möglichst klein sein. Hierdurch steigt die Konzentration angeregter Spezies während die Ozonkonzentration sinkt.
- Mit zunehmender Leistung erreicht die Ozonkonzentration zunächst ein Maximum und fällt dann wieder ab. Zur Minimierung der Ozonkonzentration sollte daher oberhalb dieses Maximums gearbeitet werden. Bei sehr hohen Gasflüssen liegt dieses Maximum allerdings bei sehr hoher Leistung, so dass dies unter Umständen nicht mehr praktikabel ist.

5 Simulation zur Optimierung von Plasmajets

Ergänzend zur experimentellen Optimierung des Plasmajets erfolgte eine Optimierung durch numerische Simulation. Hierdurch sollten zum einen die experimentellen Ergebnisse bestätigt werden, d.h. die in Kapitel 4 durchgeführten Experimente wurden in der Simulation nachgestellt. Zum anderen konnten aber auch zusätzliche Informationen zu den Eigenschaften und Vorgängen im Plasma erlangt werden, da die Simulation wesentlich umfangreichere Informationen liefert als das Experiment.

Die Simulation des Plasmas erfolgte mit Hilfe der kommerziell erhältlichen Software COMSOL Multiphysics 4.0a. COMSOL Multiphysics ist eine Software, die es erlaubt, physikalische Probleme aus den verschiedensten Bereichen zu simulieren. Für die unterschiedlichen physikalischen Probleme gibt es fertige Module, die alle wichtigsten benötigten Differentialgleichungen und Randbedingungen bereits enthalten. In der hier vorliegenden Arbeit kam das Plasmamodul zum Einsatz.

Mit Hilfe der Software wird zunächst eine Geometrie erstellt, die dem zu lösenden Problem entspricht. Der wichtigste Schritt besteht dann in der Auswahl der Gebiets- und Randbedingungen. Hierdurch wird ein Set von Differentialgleichungen entsprechend dem physikalischen Problem für die jeweiligen Gebiete und Ränder der zuvor definierten Geometrie festgelegt. Die korrekte Auswahl und Anpassung dieser Bedingungen sowie das festsetzen von geeigneten Anfangsbedingungen erfordert dabei eine besondere Sorgfalt, da diese das Modell definieren und dafür Sorge tragen, dass das Modell später bei der Berechnung konvergiert und richtige bzw. sinnvolle Ergebnisse erhalten werden können. Schließlich wird ein Netz über die Geometrie gelegt und das Problem mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) mit einem Solver gelöst. Anschließend lassen sich die Ergebnisse graphisch darstellen oder die Daten in Tabellen übertragen.

5.1 Definition des Modells

5.1.1 Geometrie

Die verwendete Geometrie ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Berücksichtigt wurden die Dielektrika und der Gasspalt, in dem die Entladung stattfindet. Die Dicken des Dielektrikums und des Gasspalts stellen in der Abbildung die verwendeten Standardparameter dar. Je nach zu simulierender Plasmaquelle wurden diese Werte entsprechend angepasst. Der obere Rand der Plasmaquelle wird auf Hochspannung gelegt, der untere Rand ist geerdet.

In der Simulation wurde explizit keine externe Spannungsquelle berücksichtigt. Hierdurch können sich geringfügige Abweichungen zum Experiment ergeben, da der Innenwiderstand

einer realen Spannungsquelle dazu führen kann, dass hohe Ströme begrenzt werden. Dies wird in der Simulation jedoch nicht berücksichtigt.

Das Modell ist ein 1D-Modell, d.h. die Simulation erfolgte nur entlang der y-Achse. Es wurde angenommen, dass die physikalischen Größen in x- und z-Richtung konstant und die Elektroden in dieser Richtung unendlich ausgedehnt sind. Die Simulation eines 2D- oder 3D-Modells wäre prinzipiell ebenfalls denkbar gewesen, hätte aber einen erheblich höheren Rechenaufwand erfordert. Hierzu hätte das Modell an anderer Stelle weiter vereinfacht werden müssen. Daher wurde hier das 1D-Modell bevorzugt.

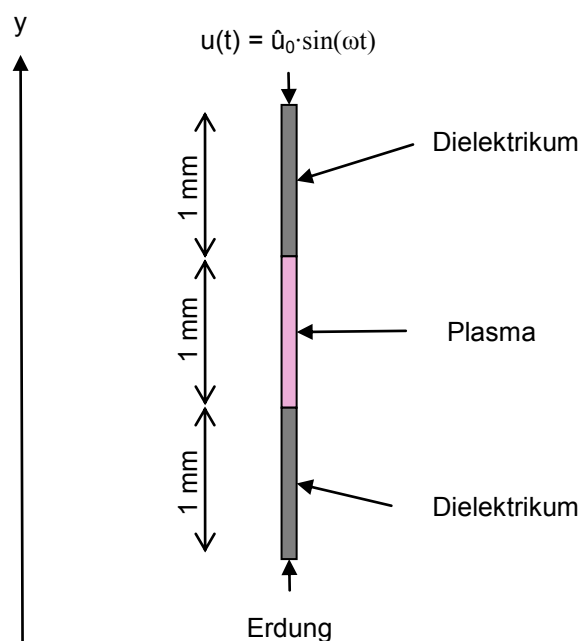


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der zur Simulation verwendeten Geometrie. Die dargestellte Bemaßung stellen die Standardparameter dar.

5.1.2 Gebietsbedingungen

Die **Elektronendichte** wird in COMSOL über die Elektronen-Kontinuitätsgleichung (Gleichung (2.40) auf Seite 34) beschrieben. Die Berechnung der **Elektronenenergie** erfolgt in analoger Weise über die Elektronen-Energieerhaltungsgleichung (Gleichung (2.41) auf Seite 34).

Die **Dichten der schweren Plasmaspezies** (positive und negative Ionen, Atome, Moleküle) werden ebenfalls mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung berechnet, allerdings rechnet COMSOL

in einer leicht abgewandelten Form. Üblicherweise wird die Diffusion von Multi-komponentensystemen in Gasen mit geringer Dichte mit Hilfe der Stefan-Maxwell-Diffusionsgleichung beschrieben [Bir02], da in Gasen der Geschwindigkeitsunterschied $\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$ zwischen den Teilchen (molekulare Reibung) die Diffusion dominiert:

$$\nabla x_A = - \sum_{B=1}^N \frac{x_A x_B}{D_{AB}} (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) = - \sum_{B=1}^N \frac{1}{c D_{AB}} (x_A \mathbf{J}_A - x_B \mathbf{J}_B) \quad (5.1)$$

D_{AB} ist der binäre Diffusionskoeffizient aus Gleichung (2.77), x_A ist der Molenbruch von Spezies A und \mathbf{J}_A der molare Flussvektor von Spezies A . Das Stefan-Maxwell-Modell ist das genaueste, aber auch das rechenintensivste Modell, da für jede einzelne Spezies alle N binären Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden müssen. Speziell in Plasmen ist es jedoch möglich, eine weniger strikte Beziehung als die Stefan-Maxwell-Diffusionsgleichung zu benutzen [Com10], da zum einen die Konzentration reaktiver Spezies sehr gering ist (so dass diese als verdünnt betrachtet werden können) und zum anderen das Plasma mehr von der chemischen Kinetik als vom diffusiven Transport dominiert wird. COMSOL benutzt daher zur Reduzierung des Rechenaufwands das sogenannte Mischungsgemittelte Modell. Hierbei wird für jede Spezies lediglich ein Mischungsgemittelter Diffusionskoeffizient betrachtet. Die Kontinuitätsgleichung wird in der folgenden leicht abgewandelten Form verwendet:

$$\rho \frac{\partial w_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_k = R_k - c_k \frac{u}{l} \quad (5.2)$$

Hierbei ist w_k der Massenanteil von Spezies k und ρ die Dichte, d.h. COMSOL rechnet die Diffusion hier als Funktion der Massendichte und nicht der Teilchendichte. In der einfachen kinetischen Theorie lässt sich der Fluss über das erste Fick'sche Gesetz (Gleichung (2.44) auf Seite 35) beschreiben. In Multikomponenten-Mischung ist der Ausdruck für den Fluss komplizierter [Hir54]. Für den diffusiven Massenflussvektor \mathbf{j}_k gilt hier [Com10], [Com10b]:

$$\mathbf{j}_k = -\rho D_k \nabla w_k - \rho \frac{w_k}{M} D_k \nabla M + \rho w_k Z_k \mu_k \mathbf{E} \quad (5.3)$$

M ist das mittlere Molekulargewicht, Z_k die Anzahl der Ladungen von Spezies k , μ_k die Mobilität und \mathbf{E} das elektrische Feld. Die rechten Terme von Gleichung (5.2) berücksichtigt zusätzlich die Verweilzeit von Spezies k aufgrund der Gas-Strömungsgeschwindigkeit u und der Länge der Plasmakammer l . Der Mischungsgemittelte Diffusionskoeffizient D_k für Spezies k in der jeweiligen Mischung lässt sich mit Hilfe der binären Diffusionskoeffizienten D_{kj} (Gleichung (2.77) auf Seite 43) nach Gleichung (5.4) berechnen.

$$D_k = \frac{1 - w_k}{\sum_{j \neq k} \frac{x_j}{D_{kj}}} \quad (5.4)$$

Hierbei ist w_k der Massenanteil von Spezies k und x_j der Molenbruch von Spezies j in der Mischung.

Das **lokale elektrische Feld** wird mit Hilfe der Poisson-Gleichung (Gleichung (2.52) auf Seite 36) berechnet.

Die während der Entladung emittierten Photonen tragen auch zur Ionisierung und Anregung der Gasmoleküle bei, d.h. die **Photoionisation** spielt ebenfalls eine Rolle bei der Modellierung von Plasmen. Die korrekte Berechnung des Strahlungstransfers ist kompliziert und rechenaufwendig [Lik07]. Eine mögliche Näherung ist z.B. die Definition einer homogenen Hintergrundladungsdichte [Lik07]. In COMSOL wurde daher zur Vereinfachung eine „allgemeine Leistungsaufnahme“ von $4 \cdot 10^4 \text{ W/m}^3$ definiert.

5.1.3 Randbedingungen

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten von **Oberflächenreaktionen** wie Abregung, Neutralisation und Sekundärelektronenemission erfolgt nach den Gleichungen in Tabelle 2-2 auf Seite 39.

Die **Änderung der Elektronenenergie** an der Oberfläche des Dielektrikums wird nach Gleichung (2.62) auf Seite 39 berechnet.

An den Rändern zwischen Plasma und Dielektrikum wird die **Ansammlung von Oberflächenladungen** entsprechend der Gleichungen (2.63) und (2.65) auf Seite 39 berücksichtigt.

5.1.4 Eingabeparameter

Die Zusammensetzung des Prozessgases wurde entsprechend der durchschnittlichen Zusammensetzung von Luft wie folgt definiert:

- 78,6 Mol-% N_2 ,
- 21,0 Mol-% O_2 und
- 0,4 Mol-% H_2O .

Außerdem wurden zahlreiche elektronisch angeregte Spezies, positive und negative Ionen, Radikale und weitere neutrale Reaktionsprodukte berücksichtigt. Eine vollständige Liste aller

30 im Plasma berücksichtigten Spezies und die jeweiligen Anfangskonzentrationen gibt Tabelle 10-2 auf Seite 134 im Anhang.

Zur Berechnung der Kontinuitätsgleichung für Elektronen und schwere Teilchen werden die Diffusionskoeffizienten, die Mobilität und die Geschwindigkeitskonstanten benötigt. Die Elektronenmobilität wurde mit Hilfe von BOLSIG+ für ein Plasma mit durchschnittlichen Eigenschaften (Tabelle 5-1) berechnet. Der so ermittelte Wert von $\mu_e = 0,9 \cdot 10^{24} [1/(V \cdot m \cdot s)] / N_n$ wurde dann für alle weiteren Rechnungen konstant gehalten.

Tabelle 5-1: Eingabeparameter zur Berechnung der Elektronenmobilität μ_e mit BOLSIG+.
(N_n ist die Neutralgasdichte in m^{-3} .)

Feldstärke	7 kV/mm
Reduzierte Feldstärke	476 Td
Frequenz	15 kHz
Ionisierungsgrad	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Gastemperatur	400 K
μ_e	$0,9 \cdot 10^{24} [1/(V \cdot m \cdot s)] / N_n$

Die Diffusionskoeffizient der Elektronen D_e wird über die Nernst-Einstein-Beziehung (Gleichung (2.45) auf Seite 35) unter der Annahme einer Maxwell'schen Elektronenenergieverteilungsfunktion berechnet. Die hierzu benötigte Elektronentemperatur berechnet COMSOL mit Hilfe der Elektronenenergieerhaltungsgleichung. Die Energiemobilität μ_e und der Diffusionskoeffizient der Elektronenenergie D_e , die zur Berechnung der Elektronenenergieerhaltungsgleichung benötigt werden, können entsprechend den Gleichungen (2.49) und (2.50) berechnet werden.

Der Diffusionskoeffizient D_k für die schweren Plasmaspezies wird mit Hilfe der kinetischen Gastheorie über die Gleichungen (2.77) und (5.4) auf Seite 87 berechnet. Die hierzu benötigten Lennard-Jones Parameter und Dipolmomente zur Berechnung der Stoßintegrale sind in Tabelle 10-2 im Anhang aufgeführt. Als Gastemperatur wurde, wenn nicht anders angegeben, eine Temperatur von 400 K angenommen. Dieser Wert ist angelehnt an eine mittlere, experimentell ermittelte Rotationstemperatur aus Kapitel 4.1. Für Ionen wird angenommen, dass sie aufgrund ihrer im Vergleich zu den Elektronen sehr viel größeren Masse die gleiche Temperatur wie das Neutralgas besitzen.

Insgesamt wurden 151 Reaktionen im Plasma berücksichtigt. Hierzu gehören Elektronenstoßreaktionen, Anlagerung, Elektronen-Ionen-Rekombination, Charge-Transfer-Reaktionen und Reaktionen zwischen den neutralen Spezies. Eine Liste aller Reaktionen findet sich in Tabelle 10-3, Tabelle 10-4 und Tabelle 10-5 im Anhang ab Seite 135. Die

Elektronenstoßquerschnitte zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Elektronenstoßreaktionen stammen von [Sig11]. Die Geschwindigkeitskonstanten zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten der übrigen Reaktionen sind aus [Kos92], [Hum02], [Ste01], [Mok98], [Dor03] und [Guo10] und den darin enthaltenen Literaturziten.

Die EEDF (s. Kapitel 2.1.2.2 auf Seite 9) wurde vereinfacht als Maxwell-verteilt angenommen. Dies ist auch in der Literatur eine durchaus übliche Vorgehensweise [Jia10], [Bar05], [Kim05].

5.1.5 Netz

Zur Berechnung muss die Geometrie in eine endliche (finite) Anzahl an Elementen zerlegt werden. Das hier verwendete Netz zeigt Abbildung 5.2. In den beiden Dielektrika kann eine große Netzweite gewählt werden, da die auftretenden Gradienten hier klein sind. Das Netz im Plasma selbst ist wesentlich feiner. Es besteht aus insgesamt 400 Elementen, die zu den Rändern in Richtung Dielektrikum hin noch feiner werden (geometrische Sequenz mit einem Elementverhältnis von 8).

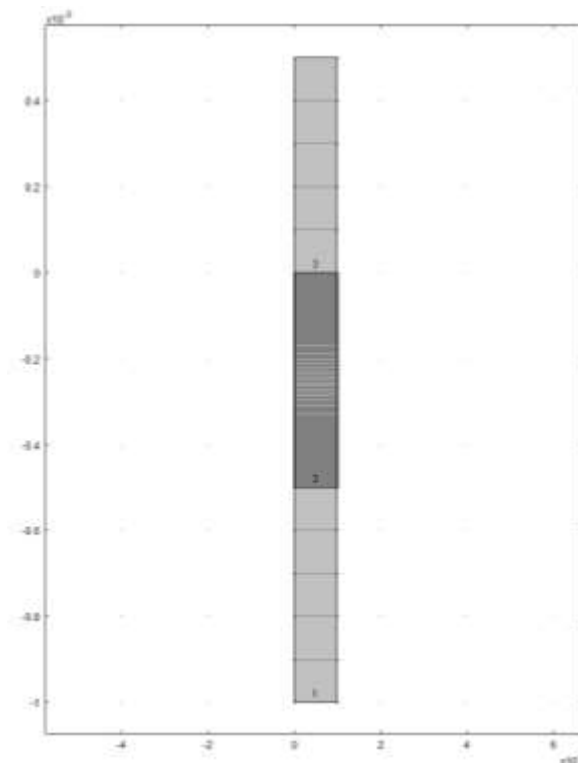


Abbildung 5.2: Darstellung des zur Simulation verwendeten Netzes

5.1.6 Löser

Zur Berechnung des Differentialgleichungssystems wurde der in COMSOL bereits voreingestellte zeitabhängige direkte Löser PARDISO benutzt. Das Programmpaket PARDISO ist eine Software zum Lösen großer, dünnbesetzter symmetrischer und unsymmetrischer linearer Gleichungssysteme. Der Code wurde von Olaf Schenk⁸ und Mitarbeitern entwickelt.

Da es sich gezeigt hat, dass die erste halbe Periode oft keine repräsentativen Ergebnisse liefert, wurden bei der Simulation mindestens drei halbe Perioden berechnet, also z.B. 100 μ s bei einer Frequenz von 15 kHz. Die erste halbe Periode wurde dann bei der Auswertung der Ergebnisse verworfen.

Der erste Zeitschritt wurde mit $1 \cdot 10^{-15}$ s festgesetzt, die nachfolgenden Zeitschritte wurden dann durch den Löser selbst in Abhängigkeit der auftretenden Gradienten bestimmt (adaptive Schrittweite). Die relative Genauigkeit betrug $1 \cdot 10^{-5}$.

Die typische Rechenzeit für drei Perioden lag auf einem handelsüblichen PC mit 64 Bit-Betriebssystem, i7-Prozessor und 9 GB Arbeitsspeicher bei durchschnittlich 20 Stunden.

5.1.7 Berechnung des Stroms

Da angenommen wird, dass die Elektroden unendlich in x- und z-Richtung ausgedehnt sind, liefert das Modell keine Ströme, sondern nur Stromdichten [A/m^2]. Durch Multiplikation mit der Elektrodenfläche lassen sich die Werte jedoch in [A] umrechnen und erlauben so einen direkten Vergleich mit den experimentellen Werten.

5.2 Ergebnisse der Simulation

5.2.1 Zeitabhängige Entwicklung der verschiedenen Plasmaspezies

Eine der wichtigsten zusätzlichen Informationen aus den hier durchgeführten Simulationen ist die genaue Kenntnis der zeitabhängigen Entwicklung der verschiedenen Plasmaspezies. Das Plasma einer DBE ist in keinem stationären Zustand sondern unterliegt in Abhängigkeit von der Anregungsspannung räumlichen und zeitlichen Änderungen der Konzentrationen der verschiedenen Spezies. Dieses Verhalten beeinflusst insbesondere die Eigenschaften eines Plasmajets maßgeblich.

⁸ <http://www.pardiso-project.org/>

In Kapitel 2.1.2.4 auf Seite 12 wurde bereits eine simulierte zeitabhängige Entwicklung eines N_2/O_2 -Gemisches von Eliasson et al. [Eli87] vorgestellt. Diese Simulation basiert jedoch auf einem 0D-Modell nach einem einmaligen Strompuls und berücksichtigt daher nicht die zeitliche Entwicklung aufgrund der wiederholten Streamerbildung und räumlicher Konzentrationsgradienten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zeitabhängige Entwicklung der Plasmaspezies auf Grundlage eines 1D-Modells ermittelt. Dieses Modell berücksichtigt sowohl die wiederholte Streamerbildung als auch den Einfluss räumlicher Konzentrationsgradienten und entspricht daher für diesen Fall mehr der Realität.

Abbildung 5.3a zeigt den simulierten Stromverlauf für die in Kapitel 4 verwendete Plasmaquelle mit zwei Al_2O_3 -Dielektrika (1 mm dick), einer Spaltgröße von 1 mm und eine sinusförmige Anregungsspannung mit einer Amplitude von 10 kV. Abbildung 5.3b zeigt zum Vergleich das experimentell gemessene Oszillogramm. Jeder einzelne Strompeak entspricht dabei einer einzelnen Mikroentladung (Streamer). Die Dauer einer solchen Mikroentladung beträgt in der Simulation wie auch im Experiment ca. 100 ns (Halbwertsbreite). Man sieht, dass in der Simulation sowohl die Dauer als auch die Intensität der einzelnen Mikroentladungen gut wiedergespiegelt werden. Allerdings zünden die Mikroentladungen in der Simulation vergleichsweise früher, d.h. in der Simulation wird die Durchbruchspannung zu früh erreicht. Als mögliche Ursachen kommt z.B. eine zu ungenaue Berechnung der Eingabewerte für μ_e oder auch γ_i in Betracht, da beide Parameter Einfluss auf die Zündspannung haben. Die genäherte Maxwell-verteilte EEDF und eine damit nicht korrekt berechnete Elektronentemperatur kann ebenfalls mögliche Ursache sein.

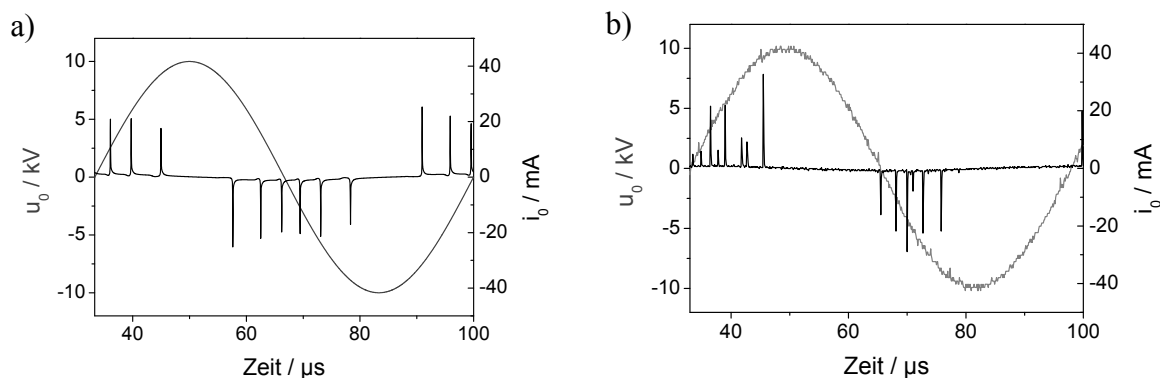


Abbildung 5.3: Simulierte (a) und experimenteller (b) Stromverlauf als Funktion der Zeit, $f = 15$ kHz, $\hat{u}_0 = 10$ kV, Atmosphärendruck, $T_g = 400$ K, Dielektrikum: 2 x Al_2O_3 1mm, Spalt 1 mm

Die zeitliche Verteilung der einzelnen Mikroentladungen während einer Periode lässt sich erklären, wenn man sich den Verlauf des elektrischen Feldes über dem Gasspalt in Abbildung 5.5 anschaut: Wenn die über der Plasmaquelle anliegende Spannung u_0 ansteigt, steigt auch die elektrische Feldstärke über dem Gasspalt E_g an. Ab einer Feldstärke von etwa 1,5 kV/mm

kommt es zur Bildung der ersten Mikroentladung. Durch die Ansammlung von Ladungsträgern auf dem Dielektrikum bricht das Feld aber schnell zusammen und die Mikroentladung erlischt. Da die äußere Spannung u_0 weiter ansteigt, steigt auch E_g wieder an und es kommt zur Bildung erneuter Mikroentladung. Am Maximum von u_0 kommen die Mikroentladungen dann zum Erliegen, da u_0 nicht weiter ansteigt. Ändert u_0 dann die Polarität, beginnt der Vorgang von Neuem.

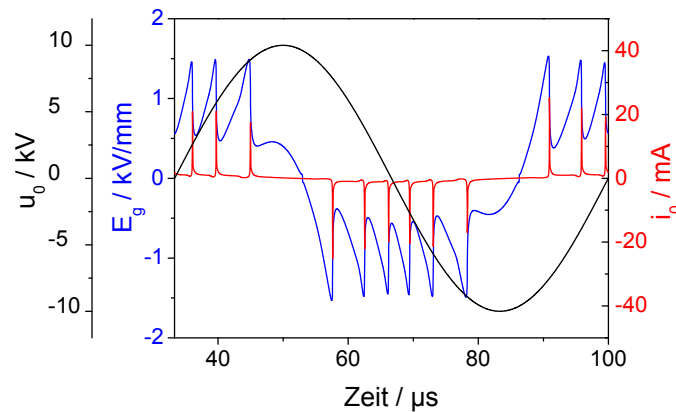


Abbildung 5.4: Simulierte elektrische Feldstärke über dem Gasspalt E_g als Funktion der Zeit im Vergleich zu u_0 und i_0 , $f = 15 \text{ kHz}$, $\hat{u}_0 = 10 \text{ kV}$, $p = 1,013 \text{ bar}$, $T_g = 400 \text{ K}$, Dielektrikum: $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 1mm}$, Spalt 1 mm

Abbildung 5.5 zeigt die simulierte, über den Gasspalt gemittelte Elektronendichte als Funktion der Zeit. Während einer Mikroentladung steigt die Elektronendichte bis auf $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ an. Die Lebensdauer⁹ der Elektronen liegt bei 30 ns . Die gemittelte Elektronendichte liegt in der Simulation bei $1,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Sie ist etwas größer als der experimentell gefundene Wert ($0,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$), da in der Simulation die Streamerbildung zu früh einsetzt. Gegebenenfalls kann auch der fehlende Innenwiderstand der Spannungsquelle (vgl. Kapitel 5.1.1 auf Seite 85) dazu führen, dass ein im Vergleich zum Experiment höherer Strom fließt und damit die Elektronendichte in der Simulation zu groß ist.

⁹ Die Lebensdauer bezeichnet die Zeit, in der die Konzentration auf den $1/e$ -ten Teil abgefallen ist.

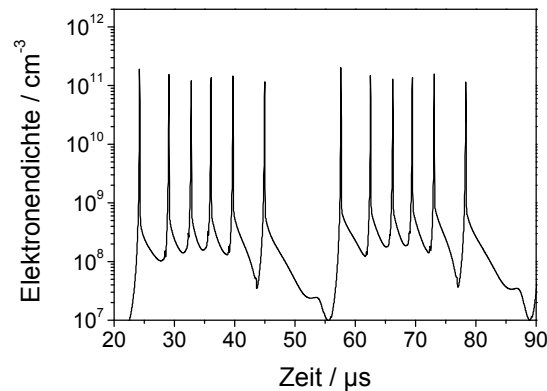


Abbildung 5.5: Simulierte Elektronendichte als Funktion der Zeit, $f = 15 \text{ kHz}$, $\hat{u}_0 = 10 \text{ kV}$, $p = 1,013 \text{ bar}$, $T_g = 400 \text{ K}$, Dielektrikum: $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 1 mm , Spalt 1 mm

Die Elektronentemperatur (Abbildung 5.6) folgt im zeitlichen Verlauf der elektrischen Feldstärke über dem Gasspalt. Dieses vereinfachte Verhalten wird als lokale Feldnäherung bezeichnet und wurde bereits in Kapitel 2.3.4 auf Seite 36 beschrieben. Die Elektronentemperatur beträgt hier im Mittel etwa $1,8 \text{ eV}$.

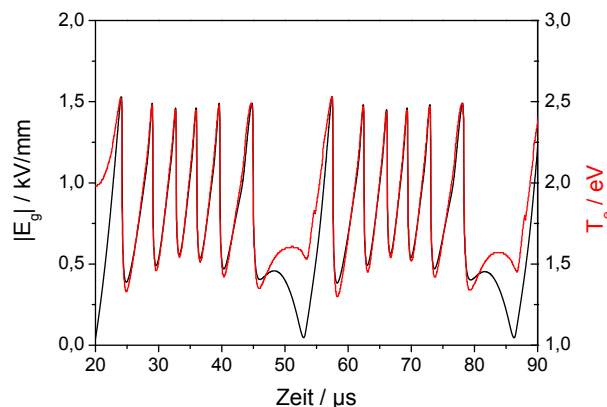


Abbildung 5.6: Simuliertes Elektronentemperatur T_e als Funktion der Zeit im Vergleich zu E_g , $f = 15 \text{ kHz}$, $\hat{u}_0 = 10 \text{ kV}$, $p = 1,013 \text{ bar}$, $T_g = 400 \text{ K}$, Dielektrikum: $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 1 mm , Spalt 1 mm

Der zeitliche Verlauf der Dichte positiver und negativer Ionen verhält sich entsprechend der Elektronendichte (Abbildung 5.7), die Lebensdauer ist mit etwa $1 \mu\text{s}$ jedoch länger. Die Konzentrationen liegen mit durchschnittlich $9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ insgesamt höher als die Elektronendichte. Den Hauptanteil der Ionen bilden die Ionen N_2^+ , O_2^+ und O_2^- ; N_4^+ ist kaum vorhanden.

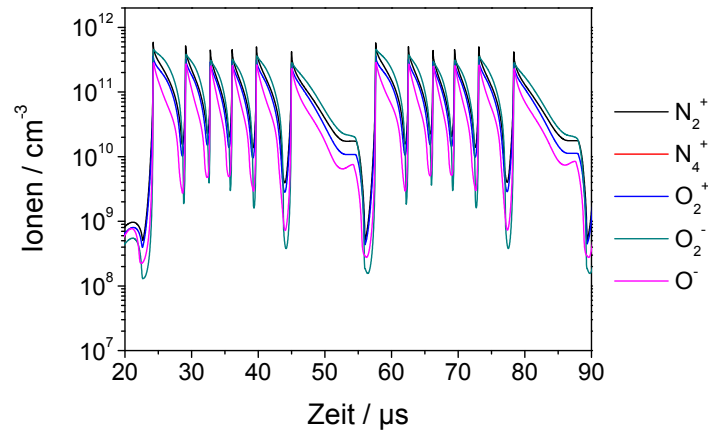


Abbildung 5.7: Simulierte Ionendichte als Funktion der Zeit, $f = 15$ kHz, $\hat{u}_0 = 10$ kV, $p = 1,013$ bar, $T_g = 400$ K, Dielektrikum: $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 1mm, Spalt 1 mm

Zusammen mit der Elektronendichte steigt auch die Konzentration elektronisch angeregter Spezies während einer Mikroentladung (Abbildung 5.8). Da ihre Lebensdauer aufgrund von Stößen mit dem Neutralgas und Strahlungsübergängen sehr kurz ist, nimmt die Konzentration mit sinkender Elektronendichte innerhalb weniger 10 ns schnell wieder ab. Eine Ausnahme bilden O_2 -Moleküle im $a^1\Delta_g$ - und $b^1\Sigma_g^+$ -Zustand. Diese beiden Zustände sind metastabil¹⁰, d.h. es erfolgt keine Abregung durch einen optischen Übergang. Zudem liegen die beiden Energieniveaus so tief (s. Abbildung 2.8 auf Seite 22), dass sie nicht mehr durch Stöße mit anderen Molekülen gequencht werden. Insbesondere der $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ -Zustand erreicht in einem Luftplasma daher relativ hohe Konzentrationen.

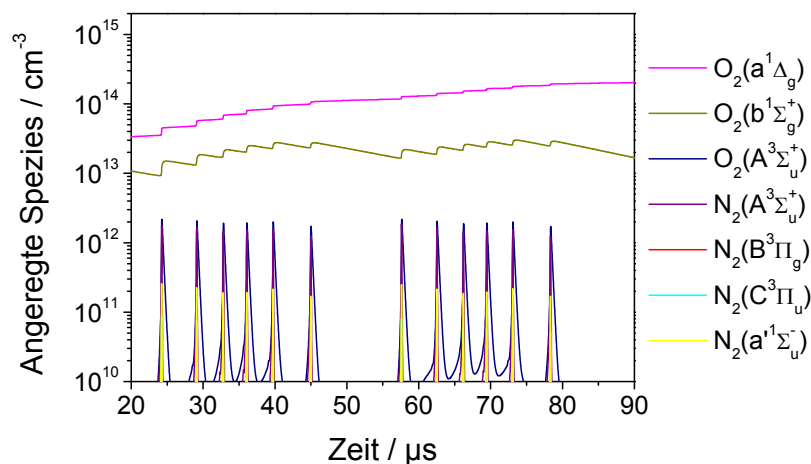


Abbildung 5.8: Simulierte Dichte elektronisch angeregter Spezies als Funktion der Zeit, $f = 15$ kHz, $\hat{u}_0 = 10$ kV, $p = 1,013$ bar, $T_g = 400$ K, Dielektrikum: $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 1mm, Spalt 1 mm

¹⁰ Der Übergang von $a^1\Delta_g$ -Zustand in den $X^3\Sigma_g^-$ -Grundzustand ist spinverboten; der Übergang vom $b^1\Sigma_g^+$ - in den $a^1\Delta_g$ -Zustand ist verboten, da beim Übergang der axialen Komponente des Bahndrehimpulses gelten muss: $\Delta\Lambda=0,\pm 1$

Die Lebensdauer von O- und N-Atomen ist mit 80 – 100 μs relativ lang (Abbildung 5.9), die der H-Atome ist mit 0,5 μs deutlich kürzer. Die Lebensdauer von O(¹D)-Atome liegt entsprechend der typischen Lebensdauer elektronisch angeregter Spezies bei einigen 10 ns.

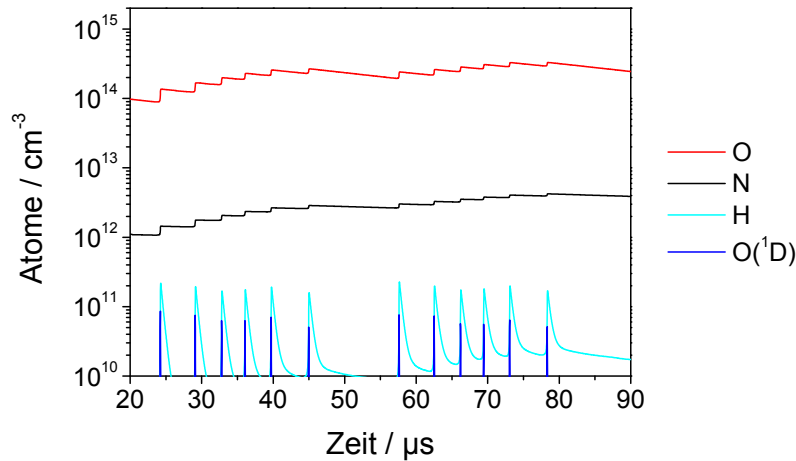


Abbildung 5.9: Simulierte Dichte von Atomen als Funktion der Zeit, $f = 15 \text{ kHz}$, $\hat{u}_0 = 10 \text{ kV}$, $p = 1,013 \text{ bar}$, $T_g = 400 \text{ K}$, Dielektrikum: $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 1mm, Spalt 1 mm

Den Konzentrationsverlauf neutraler Spezies und Radikale zeigt Abbildung 5.10. Sowohl die Bildungsgeschwindigkeit als auch die Lebensdauer dieser Spezies liegt hier eher im Millisekunden-Bereich und ist damit vergleichsweise sehr lang. Das Hauptreaktionsprodukt ist O_3 , gefolgt von N_2O . Weiterhin entstehen nennenswerte Konzentrationen an OH-, HO_2 - und NO-Radikalen. Bis auf N_2O und dem NO-Radikal werden alle weiteren Stickoxide nur in Spuren gebildet.

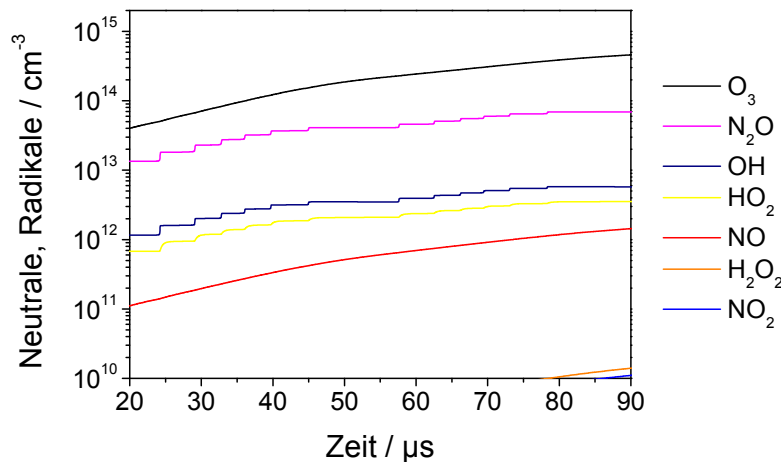


Abbildung 5.10: Simulierte Dichte von neutralen Spezies und Radikalen als Funktion der Zeit, $f = 15 \text{ kHz}$, $\hat{u}_0 = 10 \text{ kV}$, $p = 1,013 \text{ bar}$, $T_g = 400 \text{ K}$, Dielektrikum: $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 1mm, Spalt 1 mm

Durch die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten und Lebensdauern wird die Konzentration der gebildeten Plasmaspezies über die Aufenthaltsdauer im Plasma unterschiedlich beeinflusst. Die Aufenthaltsdauer der Gasmoleküle im Plasma wird durch den Quotienten aus Elektrodenlänge und Strömungsgeschwindigkeit bestimmt. Sie liegt im Plasmajet bei dem für hier verwendeten Gasstrom von 46 l/min bei der langen Elektrode (vgl. Abbildung 6.2 auf Seite 107) bei 136 μs , bei der kurzen Elektrode bei 18 μs . Ist die Bildungsgeschwindigkeit der betrachteten Spezies länger, reicht die Zeit für eine maximale Produktbildung nicht aus und die Konzentration bleibt niedriger. Dies ist vor allem der Fall für Neutrale und Radikale in Kombination mit der kurzen Elektrode. Eine Reduktion der Konzentration durch den Gasstrom kann nur erfolgen, wenn die Lebensdauer länger als die Aufenthaltsdauer im Plasma ist. Eine Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit hat somit ebenfalls hauptsächlich einen Einfluss auf die Konzentration neutraler Spezies und Radikale. Die Konzentration von N- und O-Atomen könnten bei der kurzen Elektrode ebenfalls noch durch einen zu hohen Gasstrom reduziert werden. Die Lebensdauer von Ionen und elektronisch angeregten Spezies ist zu kurz, um durch die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst werden zu können.

5.2.2 Abhängigkeit vom Material des Dielektrikums

Abbildung 5.12 zeigt die simulierte Entladungscharakteristik für ein Plasma mit Al_2O_3 -Dielektrika im Vergleich zu einem Plasma mit MgO -Dielektrika, jeweils mit einer Dicke von 1 mm. Die vergleichbaren experimentellen Oszillogramme zeigt Abbildung 4.3 auf Seite 61. Genau wie im Experiment zeigt auch die Simulation, dass durch die Verwendung eines MgO -Dielektrikums aufgrund der geringeren Permittivität bei gleicher Spannung weniger Strom fließt, die Stromspitzen also kleiner werden.

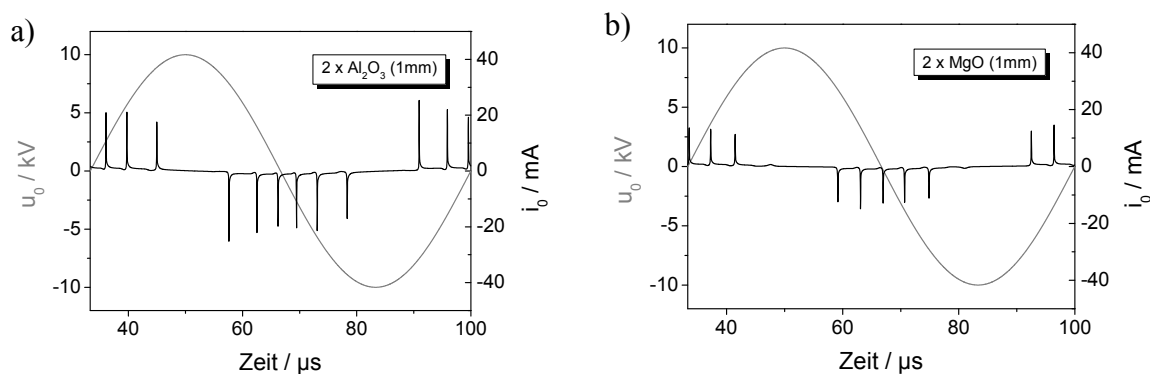


Abbildung 5.11: simulierter Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit vom Material des Dielektrikums: a) Al_2O_3 1 mm b) MgO 1 mm, $f = 15$ kHz, Spalt 1 mm

Tabelle 5-3 zeigt die simulierte, über Ort und Zeit gemittelte Elektronendichte und Konzentration elektronisch angeregter N_2 -Moleküle im $C^3\Pi_u$ -Zustand (SPS). Die simulierten und experimentellen Werte stimmen auch hier gut überein, d.h. die Simulation spiegelt zumindest die Größenordnung der jeweiligen Teilchendichten wieder. Weiterhin ist in Tabelle 5-3 die simulierte Konzentration der O-Atome angegeben. Es hat sich gezeigt, dass O-Atome bei der Oberflächenbehandlung mit dem Plasmajet eine entscheidende Rolle spielen (vgl. Abbildung 7.10 auf Seite 120 und die dazugehörige Erklärung). Da die O-Atomkonzentration experimentell nicht erfasst werden konnte, ist die Simulation an dieser Stelle ein wertvolles Werkzeug, um trotzdem Informationen über die Abhängigkeit dieser Konzentration von äußeren Parametern zu erhalten.

Da bei der Verwendung eines MgO-Dielektrikums weniger Strom fließt, wird damit auch die Leistung P_0 reduziert. Die Elektronendichte und die Dichte angeregter Spezies sind bei gleicher Leistung jedoch – genau wie im Experiment (Kapitel 4.1.2.3 auf Seite 62) – unabhängig vom Dielektrikum. Die Konzentration der O-Atome verhält sich entsprechend.

Tabelle 5-2: Simulierte Werte für n_e , n_{SPS} , n_O und P_0 bei $\hat{u}_0 = 10$ kV, $f = 15$ kHz, Spalt 1 mm

Dielektrikum	2 x Al_2O_3 , 1 mm		2 x MgO, 1 mm	
	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment
n_e / cm^{-3}	$1,7 \cdot 10^9$	$0,68 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$	$0,43 \cdot 10^9$
$n_e/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$1,9 \cdot 10^9$	$0,23 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^9$	$0,25 \cdot 10^9$
$n_{SPS}/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$1,0 \cdot 10^9$	$0,92 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$	$0,98 \cdot 10^9$
$n_O/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$3,2 \cdot 10^{14}$	-	$3,1 \cdot 10^{14}$	-
P_0 / W	0,91	3,0	0,61	1,7

Abbildung 5.12 zeigt die simulierte Entladungscharakteristik für ein Plasma mit Al_2O_3 -Dielektrikum im Vergleich zu einem Plasma mit MgO-Dielektrikum, jetzt jeweils mit einer Dicke von nur 0,5 mm. Der simulierte Stromverlauf mit dem Al_2O_3 -Dielektrikum (Abbildung 5.12a) zeigt je Halbperiode nur einen Strompeak, dieser jedoch mit einer vergleichsweise hohen Intensität von 100 mA. Das Experiment (Abbildung 4.7c auf Seite 65) zeigt hier ebenfalls größere, aber vor allem mehrere Strompeaks. In diesem Fall spiegelt die Simulation somit nur bedingt das Experiment wieder. Bei dem MgO-Dielektrikum (Abbildung 5.12b) werden aufgrund des höheren Sekundärelektronenkoeffizienten im gleichen Zeitraum mehr Mikroentladungen gebildet. Die Intensität der einzelnen Mikroentladung sinkt dabei.

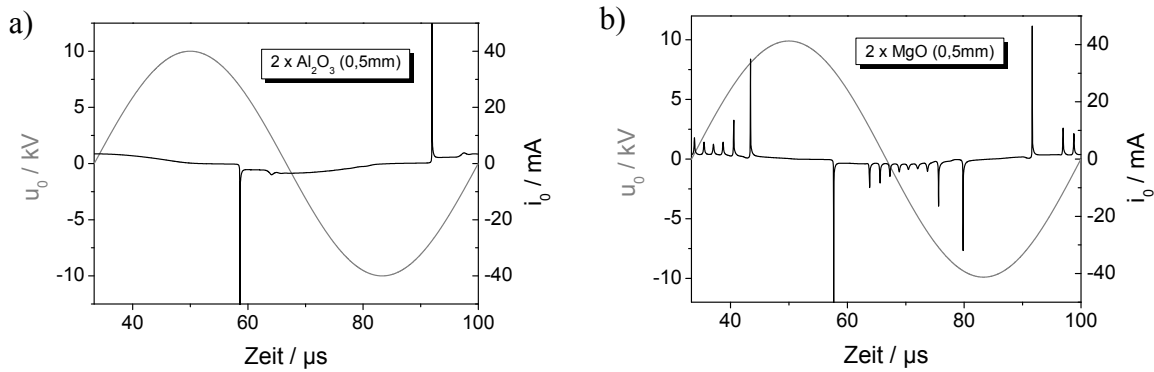


Abbildung 5.12: simulierter Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit vom Material des Dielektrikums: a) Al_2O_3 0,5 mm b) MgO 0,5 mm, $f = 15$ kHz, Spalt 1mm

Tabelle 5-3 zeigt die simulierte Elektronendichte sowie die Konzentration elektronisch angeregter Spezies und O-Atome für die dünnen Dielektrika. Man sieht, dass – anders als im Experiment (Kapitel 4.1.2.3 auf Seite 62) – die Elektronendichte und die Konzentration elektronisch angeregter Spezies bei gleicher Leistung ebenfalls identisch sind. Der positive Effekt eines höheren Sekundärelektronenkoeffizienten γ_i wird in der Simulation nicht ausreichend wiedergespiegelt. Wahrscheinlich ist der hier verwendete Wert von γ_i , der mit Hilfe von Gleichung (2.7) auf Seite 15 nur näherungsweise berechnet wurde, zu ungenau. Um dies zu überprüfen, müsste γ_i zusätzlich experimentell bestimmt werden.

Tabelle 5-3: Simulierte Werte für n_e , n_{SPS} , n_O und P_0 bei $\hat{u}_0 = 10$ kV, $f = 15$ kHz, Spalt 1mm

Dielektrikum	2 x Al_2O_3 , 0,5 mm		2 x MgO , 0,5 mm	
	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment
n_e / cm^{-3}	$2,8 \cdot 10^9$	$1,18 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$	$1,61 \cdot 10^9$
$n_e/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$1,4 \cdot 10^9$	$0,21 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$	$0,32 \cdot 10^9$
$n_{SPS}/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$0,9 \cdot 10^9$	$0,72 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$	$1,19 \cdot 10^9$
$n_O/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$3,0 \cdot 10^{14}$	-	$3,1 \cdot 10^{14}$	-
P_0 / W	2,03	5,5	1,51	5,0

5.2.3 Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums

Abbildung 5.13 zeigt die simulierte Entladungscharakteristik für ein Plasma mit Al_2O_3 -Dielektrika mit einer Dicke von 0,5 mm (Abbildung 5.13a) im Vergleich zu einer Dicke von 1 mm (Abbildung 5.13b). Die vergleichbare experimentelle Entladungscharakteristik findet sich in Abbildung 4.7 auf Seite 65. Bei gleicher Spannung entstehen bei einem dünneren Dielektrikum weniger, aber dafür erheblich größere Strompeaks. Im Experiment wurden ebenfalls größere, aber ungefähr gleich viele Strompeaks gefunden.

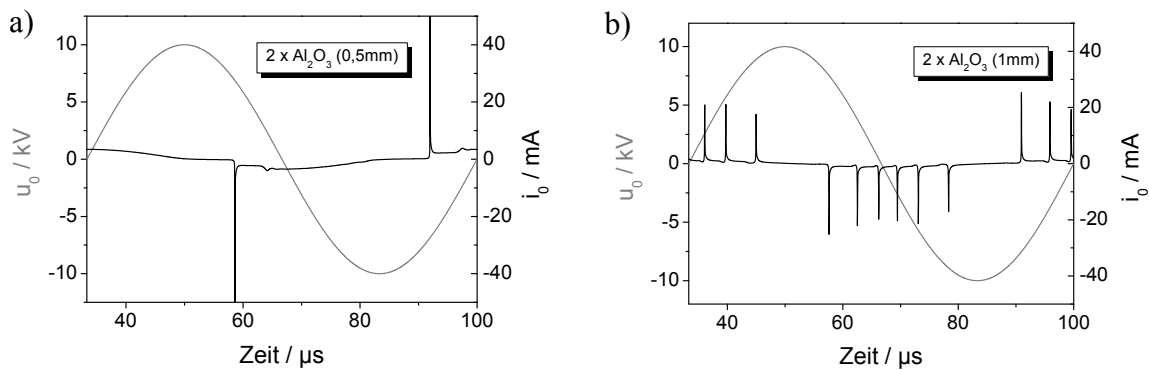


Abbildung 5.13: simulierter Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums: a) 0,5 mm b) 1mm, $f = 15$ kHz, Spalt 1mm

Die gemittelte Elektronendichte ist bei gleicher Spannung \hat{u}_0 höher (Tabelle 5-4). Betrachtet man die Elektronendichte und die Konzentrationen angeregter Spezies und O-Atome bei gleicher Leistung P_0 , sind die Werte für beide Dielektrika-Dicken – genau wie auch im Experiment (Kapitel 4.1.3.2 auf Seite 66) – vergleichbar. Bei gleicher Leistung ist die Plasmadichte unabhängig von der Dicke des Dielektrikums.

Tabelle 5-4: Simulierte Werte für n_e , n_{SPS} , n_O und P_0 bei $\hat{u}_0 = 10$ kV, $f = 15$ kHz, Spalt 1mm

Dielektrikum	2 x Al ₂ O ₃ , 1 mm		2 x Al ₂ O ₃ , 0,5 mm	
	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment
n_e / cm^{-3}	$1,7 \cdot 10^9$	$0,68 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^9$	$1,18 \cdot 10^9$
$n_e/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$1,9 \cdot 10^9$	$0,23 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$	$0,21 \cdot 10^9$
$n_{SPS}/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$1,0 \cdot 10^9$	$0,92 \cdot 10^9$	$0,9 \cdot 10^9$	$0,72 \cdot 10^9$
$n_O/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$3,2 \cdot 10^{14}$	-	$3,0 \cdot 10^{14}$	-
P_0 / W	0,91	3,0	2,03	5,5

5.2.4 Abhängigkeit vom Gasfluss

Abbildung 5.14 zeigt den simulierten Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit vom Gasfluss. Im Experiment (Abbildung 4.13 auf Seite 70) führt eine Erhöhung des Gasflusses zu einer geringeren Anzahl an Mikroentladungen. Der Grund ist die zunehmende Verdünnung der Ionen am Ort der vorangegangenen Mikroentladung, die die Neuzündung einer Entladung am gleichen Ort erleichtern. Im Gegensatz zum Experiment ist in der Simulation kein Unterschied zu sehen. Der Grund liegt wahrscheinlich in der eindimensionalen Betrachtungsweise des Modells. Hierdurch können Konzentrationsgradienten in x-Richtung

und eine daraus resultierende Verdünnung der Ladungsdichte nicht berücksichtigt werden. Der Einfluss der Gasströmungsgeschwindigkeit auf die Streamerbildung wird somit durch die Simulation nicht ausreichend wiedergegeben.

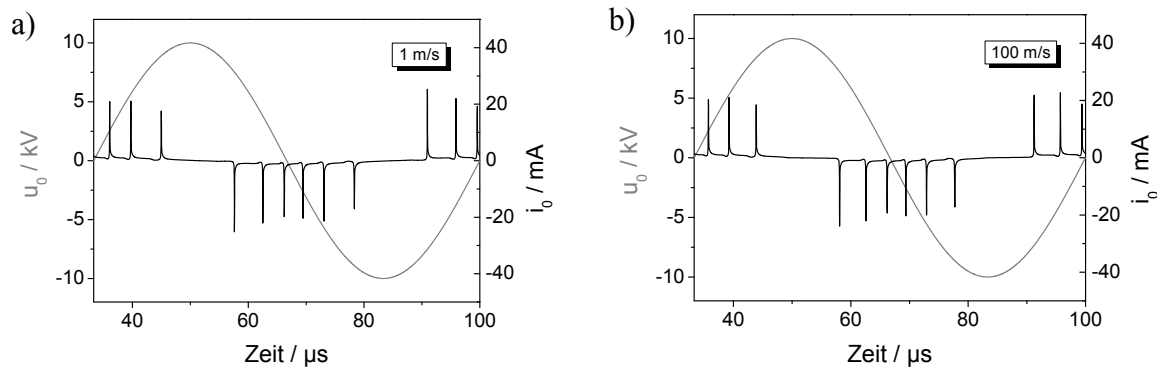


Abbildung 5.14: simulierter Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit: a) 1 m/s, b) 100 m/s, $f = 15$ kHz, Dielektrikum $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 1 mm

Entsprechend kommt es – anders als im Experiment – auch nicht zu einer Abnahme der Leistung bei Erhöhung des Gasflusses (Tabelle 5-5). Die Elektronendichte und die Konzentration elektronisch angeregter Spezies sind in der Simulation unabhängig vom Gasfluss. Die Vermutung aus Kapitel 5.2.1, dass ein sehr hoher Gasfluss zu einer Verminderung der O-Atomkonzentration führen könnte, wird in der Simulation bestätigt. Hierbei muss jedoch wieder berücksichtigt werden, dass die Gesamtmenge an O-Atomen (= Konzentration \cdot Gasfluss) mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit steigt.

Tabelle 5-5: Simulierte Werte für n_e , n_{SPS} , n_O und P_0 bei $\hat{u}_0 = 10$ kV, $f = 15$ kHz, Dielektrikum $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 1 mm, Spalt 1mm

Dielektrikum	1 m/s		10 m/s		100 m/s
	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation
n_e / cm^{-3}	$1,7 \cdot 10^9$	$0,68 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^9$	$0,21 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^9$
$n_e/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$1,9 \cdot 10^9$	$0,23 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^9$	$0,15 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^9$
$n_{SPS}/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$1,0 \cdot 10^9$	$0,92 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$	$0,51 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$
$n_O/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$3,2 \cdot 10^{14}$	-	$3,0 \cdot 10^{14}$	-	$2,1 \cdot 10^{14}$
P_0 / W	0,91	3,0	0,90	1,4	0,90

5.2.5 Abhängigkeit vom Gasspalt

Abbildung 5.15 zeigt die Abhängigkeit des Stromflusses vom Gasspalt. Bei einem kleineren Gasspalt (0,4 mm) treten kleinere, aber dafür mehr Mikroentladungen auf. Dies deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen aus Abbildung 4.18 auf Seite 74. Die kritische Feldstärke über dem Gasspalt ist schneller wieder erreicht, daher zünden die Mikroentladungen früher. Da die (räumliche) Länge der Mikroentladungen kürzer ist, erreichen sie dafür eine geringere Intensität.

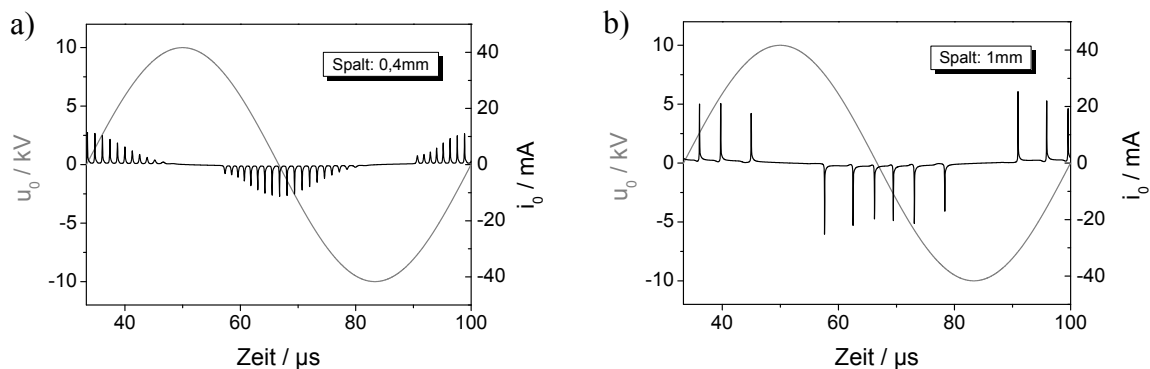


Abbildung 5.15: simulierter Strom- und Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Spaltbreite: a) 0,4 mm, b) 1 mm, $f = 15$ kHz, Dielektrikum $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 1 mm

Tabelle 5-6: Simulierte Werte für n_e , n_{SPS} , n_O und P_0 bei $\hat{u}_0 = 10$ kV, $f = 15$ kHz, Dielektrikum: $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$, 1 mm dick

Gasspalt	0,4 mm		0,4 mm	
	1 m/s		2,5 m/s	
	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment
n_e / cm^{-3}	$1,2 \cdot 10^9$	$0,62 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$	$0,57 \cdot 10^9$
$n_e/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$1,8 \cdot 10^9$	$0,24 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^9$	$0,22 \cdot 10^9$
$n_{SPS}/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$2,8 \cdot 10^9$	$1,24 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^9$	$1,31 \cdot 10^9$
$n_O/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$7,7 \cdot 10^{14}$	-	$7,7 \cdot 10^{14}$	-
P_0 / W	0,67	2,6	0,67	2,6

Gasspalt	1 mm	
	1 m/s	
	Simulation	Experiment
n_e / cm^{-3}	$1,7 \cdot 10^9$	$0,68 \cdot 10^9$
$n_e/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$1,9 \cdot 10^9$	$0,23 \cdot 10^9$
$n_{SPS}/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$1,0 \cdot 10^9$	$0,92 \cdot 10^9$
$n_O/P_0 / \text{cm}^{-3}/\text{W}$	$3,2 \cdot 10^{14}$	-
P_0 / W	0,91	3,0

Sowohl die Simulation als auch das Experiment (Kapitel 4.1.6.2 auf Seite 74) zeigen, dass die Elektronendichte bei gleicher Leistung unabhängig ist von der Spaltgröße (Tabelle 5-6). Die Konzentration elektronisch angeregter Spezies (SPS) und auch die Konzentration an O-Atomen lassen sich jedoch durch eine Halbierung der Spaltgröße bei gleicher Leistung nahezu verdoppeln. Dies gilt sowohl für gleiche Gasströmungsgeschwindigkeiten (1. Spalte) als auch für gleiche Gasvolumenströme (2. Spalte).

5.2.6 Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der Gasströmungsgeschwindigkeit

In Kapitel 4.2.2.4 auf Seite 78 wurde die Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der Gasströmungsgeschwindigkeit experimentell untersucht. Hierbei wurde neben einem Maximum bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten ein zusätzliches lokales Ozon-Minimum bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 2 m/s festgestellt (Abbildung 4.24 auf Seite 79), für das keine Erklärung gefunden werden konnte. Ebenfalls unbeantwortet blieb die Frage, wie sich die Ozonkonzentration bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten (>10 m/s) verhält, da die für die Experimente verwendete Plasmaquelle nicht für so hohe Strömungsgeschwindigkeiten ausgelegt war. Daher wurde versucht, diese Fragen mit Hilfe der Simulation zu beantworten. Da die Ozonbildung auf der Zeitskala von mehr als $100 \mu\text{s}$ verläuft, war die Simulation eines längeren Zeitintervalls notwendig. Weil dies mit dem bisher verwendeten 1D-Modell zu zeitaufwendig gewesen wäre, erfolge die Berechnung hier mit Hilfe eines 0D-Modells. Hierzu wurde zunächst die mittlere Elektronendichte und –temperatur mit einem 1D-Modells berechnet und als konstant angesehen. Die Gastemperatur wurde in Anlehnung an die experimentellen Werte aus Abbildung 4.16d auf Seite 72 gewählt. Transiente Vorgänge wie die Bildung von Mikroentladungen bleiben in einem 0D-Modell unberücksichtigt.

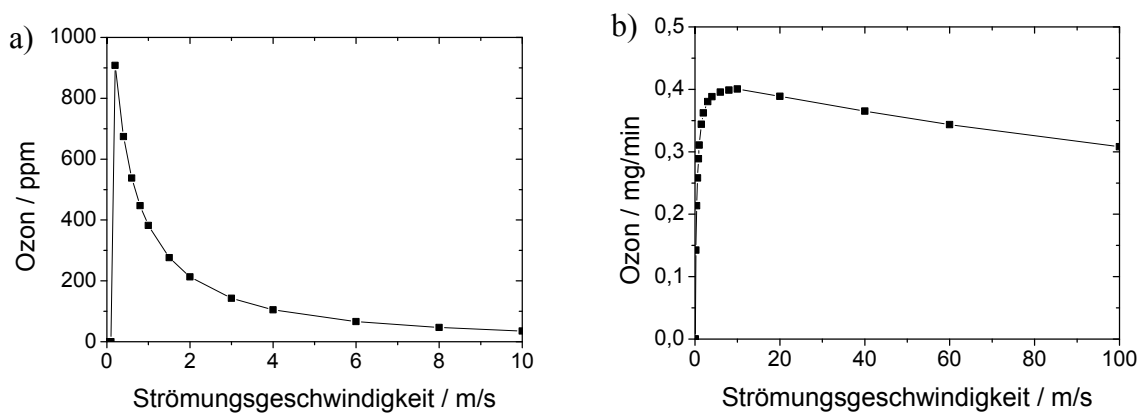


Abbildung 5.16: Simulierte Abhängigkeit der Ozonproduktion von der Strömungsgeschwindigkeit, $f = 15$ kHz, Umgebungsdruck, $\hat{u}_0 = 10$ kV, Dielektrikum: $2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 1mm, Spalt 1mm, $P_0 \approx 0,9$ W

Abbildung 5.16a zeigt die mit einem 0D-Modell simulierte Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der Strömungsgeschwindigkeit. Der Verlauf ähnelt dem vergleichbaren Experiment aus Abbildung 4.24a,

allerdings wird das zusätzliche Minimum bei 2 m/s nicht wiedergegeben. In diesem Fall liefert also auch die Simulation keine befriedigende Erklärung für die gemachte Beobachtung. Abbildung 5.16b zeigt die gebildete Gesamtmenge an Ozon. Diese steigt zunächst – genau wie in Abbildung 4.25 auf Seite 80 – bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 10 m/s an, fällt danach jedoch wieder langsam ab. Für den Bau des Plasmajets heißt dies, dass bei den hier verwendeten sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten wieder mit einer leichten Abnahme der Ozonbelastung zu rechnen ist.

5.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Hilfe der Simulation konnten Informationen über die zeitabhängige Entwicklung der Plasmaspezies erhalten werden. Durch diese Ergebnisse lässt sich abschätzen, inwieweit die Konzentration einzelner Spezies durch die Strömungsgeschwindigkeit und die damit verbundene Aufenthaltsdauer im Entladungsspalt des Plasmajets beeinflusst werden. Aufgrund ihrer langen Lebensdauer werden vor allem neutrale Spezies und Radikale beeinflusst. N- und O-Atome können nur bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten in Kombination mit sehr kurzen Elektroden reduziert werden. Die Lebensdauer von Ionen und elektronisch angeregten Spezies ist zu kurz, um durch die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst werden zu können. Eine Ausnahme bilden die metastabilen Zustände des O₂.

Weiterhin konnten die experimentellen Ergebnisse zum größten Teil bestätigt werden und zusätzliche Ergebnisse wie die Abhängigkeit der O-Atomkonzentration von äußeren Parametern erhalten werden.

- Die Simulation bestätigte, dass ein Dielektrikum mit höherer Permittivität oder geringerer Dicke bei gleicher Spannung zu einer Erhöhung der Elektronendichte und damit der Konzentration elektronisch angeregten Spezies und O-Atomen führt. Normiert man die Ergebnisse auf die Leistung, sind die Teilchendichten jeweils gleich.
- Bei einem dünnen Dielektrikum aus MgO konnte gezeigt werden, dass aufgrund des höheren Sekundärelektronenkoeffizienten mehr Mikroentladungen gebildet werden. Dies führte allerdings – anders als im Experiment – nicht zu einer Erhöhung der Plasmadichte bei gleicher Leistung. Eine mögliche Erklärung ist, dass der zur Simulation verwendete Wert für γ_i zu ungenau ist.
- Eine Verringerung der Spaltgröße führte auch in der Simulation zur Bildung von kleineren und dafür zahlreicheren Mikroentladungen. Obwohl die Elektronendichte bei gleicher Leistung gleich bleibt, kommt es hierdurch – genau wie auch im Experiment – zu einer signifikanten Erhöhung der Konzentration angeregter Spezies und O-Atome.

Die Simulationsergebnisse haben auch gezeigt, dass sich Abweichungen zwischen Simulation und Experiment ergeben können. So konnte die Charakteristik einer Entladung mit zwei dünnen Al_2O_3 -Dielektrika nicht zufriedenstellen wiedergegeben werden. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf Anzahl der Mikroentladungen konnte ebenfalls nicht gezeigt werden. Das zeigt, dass die Ergebnisse einer Simulation in jedem Fall mit einem Experiment überprüft und bestätigt werden müssen. Im Einzelfall ist dann eine spezielle Anpassung oder Erweiterung des Modells notwendig.

6 Bau eines Hochgeschwindigkeits-Plasmajets

6.1 Aufbau

Auf Grundlage der Ergebnisse aus den Experimenten zur Optimierung des Plasmajets (Kapitel 4.3 auf Seite 84) und der Simulation (Kapitel 5.2.7 auf Seite 104) konnte ein funktionsfähiges Labormuster eines neuen Plasmajets aufgebaut werden. Abbildung 6.1 zeigt eine Skizze des Plasmajet im Querschnitt.

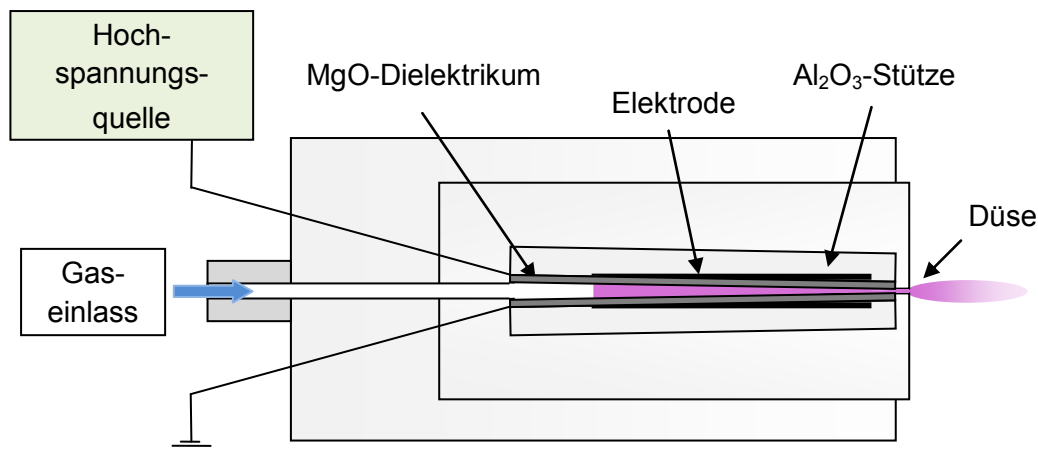


Abbildung 6.1: Schematischer Querschnitt durch den Plasmajet im Maßstab 2:1

Der Jet besitzt einen konisch zulaufenden Gasspalt, der sich von 1 mm auf 0,15 mm verjüngt. Dies ermöglicht auf der einen Seite die Zufuhr größerer Gasmengen, eine kontinuierliche Beschleunigung des Gases und auf der anderen Seite einen schmalen Gasspalt und eine schmale Düse. Ein schmaler Gasspalt ist für eine homogene und effektive Entladung notwendig und bewirkt darüber hinaus eine Verringerung der Ozonkonzentration. Die schmale Düse mit einem Querschnitt von $15 \times 0,15 \text{ mm}^2$ sorgt für eine hohe Strömungsgeschwindigkeit des Plasmastrahls. Hierdurch gelangt eine höhere Konzentration reaktiver Spezies zur Substratoberfläche. Die Dielektrika sind MgO-Einkristalle mit einer Dicke von 0,5 mm und einem Querschnitt von $25,4 \times 25,4 \text{ mm}^2$. MgO besitzt einen vergleichsweise hohen Sekundärelektronenkoeffizienten und sorgt somit für eine Erhöhung der Elektronendichte. Die Elektroden bestehen aus 0,6 mm starker Kupferfolie mit einer Breite von 15 mm. Der Jet wurde dabei mit zwei unterschiedlich langen Elektroden ausgestattet (Abbildung 6.2). Die eine Elektrode (Abbildung 6.2a, im Folgenden als „lange Elektrode“ bezeichnet) besitzt eine Länge von 15 mm, die andere eine Länge von 3 mm (Abbildung 6.2b, im Folgenden als „kurze Elektrode“ bezeichnet). Eine Verkürzung der Elektrode bewirkt eine Erhöhung der Spannung bei gleicher Leistung und eine kürzere Aufenthaltsdauer der Gasmoleküle im Plasma. Hierdurch lässt sich die Konzentration reaktiver Spezies erhöhen und gleichzeitig die Ozonkonzentration senken. Dies wird in Kapitel 7 noch einmal näher

erläutert. Um eine mechanische Belastung der dünnen und daher bruchempfindlichen MgO-Dielektrika zu vermeiden, werden die Elektroden nicht auf das Dielektrikum direkt sondern auf eine dickere Al_2O_3 -Stütze geklebt. Diese „Sandwichbauweise“ schützt außerdem das umliegende Kunststoffgehäuse vor Überhitzung durch die Elektrode. Zur sicheren Vermeidung von Überschlügen ist die Elektrode zusätzlich an allen vier Seiten mit Kaptonfolie umgeben.

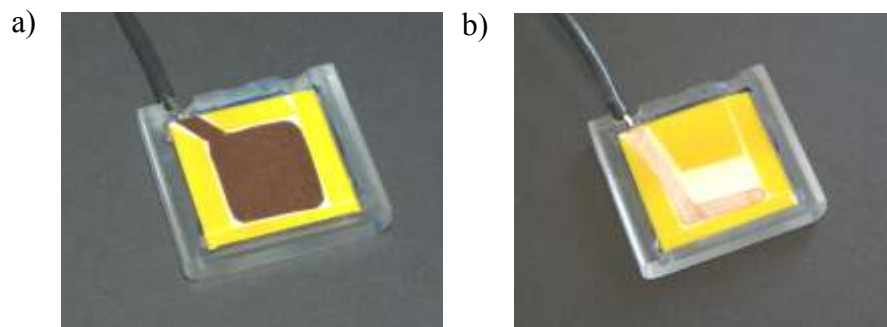


Abbildung 6.2: Elektrode mit Al_2O_3 -Stütze in einer der PMMA-Halbschalen mit angelötetem Massekabel, a) lange Elektrode, b) kurze Elektrode

An die überstehende Lasche der Elektrode werden die Zuleitungskabel gelötet. Die Gasversorgung übernimmt ein Kompressor (Sparmax Saturn A60) mit einer Ansaugleistung von 46 l/min und einer elektrischen Leistung von 370 W. Mit einem Düsenquerschnitt von $2,25 \text{ mm}^2$ ergibt sich für den Plasmastrahl eine maximale Strömungsgeschwindigkeit von 340 m/s. Dies entspricht in etwa Schallgeschwindigkeit.

Abbildung 6.3 zeigt ein Foto des Plasmajets im Betrieb.

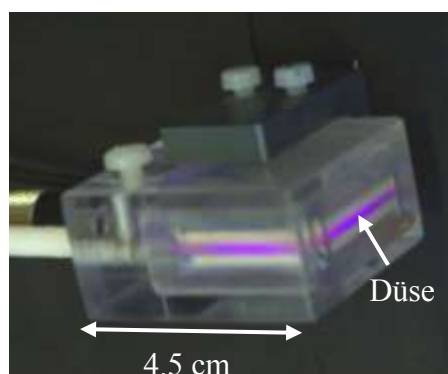


Abbildung 6.3: Foto des Plasmajets im Betrieb

Der Jet erzeugt offensichtlich keinen sichtbaren Plasmastrahl. Trotzdem konnte die gute Wirksamkeit des Plasmastrahls über Randwinkelmessungen (s. Kapitel 8) nachgewiesen werden.

7 Charakterisierung eines Plasmajets

Um die tatsächlichen Eigenschaften des hier entwickelten Plasmajets beschreiben zu können, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden sowohl die Eigenschaften des Plasmas im Entladungsspalt als auch die Eigenschaften des Plasmastrahls experimentell und mit Hilfe numerischer Simulation charakterisiert.

Der Plasmajet wurde mit unterschiedlich langen Elektroden aufgebaut (vgl. Abbildung 6.2 auf Seite 107). Der Einfluss der unterschiedlichen Elektrodenlängen wird in diesem Kapitel ebenfalls diskutiert.

7.1 Experimentelle Charakterisierung des Plasmajets

7.1.1 Plasma

7.1.1.1 Optische Emissionsspektroskopie und elektrische Messtechnik

Zur experimentellen Charakterisierung des Plasmas im Entladungsspalt wurden von diesem optische Emissionsmessungen (wie in Kapitel 4.1.1 auf Seite 57) durchgeführt. Die Elektronendichte wurde mit Hilfe elektrischer Messtechnik bestimmt. Das Plasma wurde hierzu mit einem Gasfluss von 46 l/min, einer Frequenz von 14,5 kHz und einer Gesamtleistung von etwa 12 W betrieben. Untersucht wurde der Plasmajet sowohl mit langer als auch mit kurzer Elektrode (s. Abbildung 6.2 auf Seite 107). Tabelle 7-1 fasst die wichtigsten Ergebnisse zusammen:

Tabelle 7-1: Eigenschaften des Plasmas im Jet, Gasfluss = 46 l/min, $f = 14,5$ kHz, $P_0 \approx 12$ W

	Lange Elektrode	Kurze Elektrode
\hat{u}_0 / kV	6,5	10
n_e / cm^{-3}	$0,7 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$
T_{exc} / K	11.000	9100
n_{SPS} / cm^{-3}	$0,9 \cdot 10^9$	$6,5 \cdot 10^9$
T_{rot} / W	290	325

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass eine kürzere Elektrode bei vergleichbarer Leistung eine Erhöhung der Spannung über dem Gasspalt bewirkt. Dadurch steigen die Elektronendichte und die Konzentration elektronisch angeregter Spezies im Plasma deutlich an. Zusätzlich wird die Rotationstemperatur erhöht. Die Anregungstemperatur ist niedriger, da die Strömungsgeschwindigkeit aufgrund des kleineren Gasspalts höher ist (vgl. Tabelle 7-4 auf Seite 116 und Abbildung 4.16b auf Seite 72). Die Rotationstemperatur ist in beiden Plasmen relativ niedrig. Grund ist hier zum einen die geringe Spaltweite des Plasmajets und zum anderen der hohe Gasstrom.

7.1.2 Plasmastrahl

Emissionsmessungen vom Plasmastrahl selbst sind nicht möglich, da hier zu wenige Photonen emittiert werden bzw. die Empfindlichkeit des Spektrometers für die wenigen Photonen nicht ausreicht. Zur experimentellen Charakterisierung des Plasmastrahls wurde die Ozonkonzentration im Plasmastrahl mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie (wie in Kapitel 4.2.1 auf Seite 76) ermittelt sowie die Temperatur im Plasmastrahl mit einem Thermometer gemessen. Zusätzlich wurde zur orts aufgelösten, integralen Bestimmung der Gesamtkonzentration der entstandenen Plasmaspezies Raman-Spektroskopie am Plasmastrahl durchgeführt.

7.1.2.1 Absorptionsspektroskopie

Ozon stellt das Hauptreaktionsprodukt im Plasmastrahl dar (vgl. Abbildung 7.6 und Abbildung 7.7 auf Seite 117). Die gemessene Ozonkonzentration liegt bei der Verwendung der langen Elektrode bei 42 ppm, bei der kurzen Elektrode bei 32 ppm (Tabelle 7-2). Bei gleicher Plasmaleistung lässt sich somit die Ozonkonzentration allein durch Verwendung einer kürzeren Elektrode um fast 25 % vermindern! Ursache ist die Verkürzung der Verweilzeit von 136 μs auf 18 μs im Plasma. Dies wird anhand der Abbildung 5.10 auf Seite 96 deutlich: Das Maximum der Ozonkonzentration ist erst nach etwa 100 μs erreicht. Die Verkürzung der Elektrode stellt im Rahmen dieser Arbeit die wirksamste Maßnahme zur Verringerung der Ozonkonzentration dar, zumal sie zusätzlich mit einer Erhöhung der Plasmadichte verbunden ist.

Um den absoluten Erfolg der Bemühungen zur Ozonreduktion zu beurteilen, ist ein Vergleich der hier erreichten Ozonkonzentration mit der Ozonkonzentration anderer Plasmajets hilfreich. Nishiyama et al. [Nis08] beschreiben einen koaxialen Luft-Plasmajet mit Quarz-Dielektrikum, der bei einer Leistung von 75 W 1500 ppm Ozon produziert. Einem linearen Zusammenhang vorausgesetzt entspräche dies bei 12 W einer Ozonkonzentration von 250 ppm. Der mobile Plasmajet, der in Abbildung 3.4 auf Seite 48 gezeigt ist, erzeugt eine Ozonkonzentration von ca. 130 ppm. Das zeigt, dass die hier erreichte Ozonkonzentration mit 32 ppm vergleichsweise sehr niedrig liegt und die durchgeführten Maßnahmen zur Ozonreduktion somit erfolgreich waren. Allerdings ist die Gesamtmenge an produzierten Ozon aufgrund des hohen Gasflusses immer noch vergleichsweise hoch. Zudem wird der TRK-Wert von 0,15 ppm nach wie vor deutlich überschritten.

7.1.2.2 Temperaturmessung

Die Temperatur im Plasmastrahl T_g wurde mit Hilfe eines Glas-Laborthermometers bestimmt und liegt mit 307 K (Tabelle 7-2) nur wenig oberhalb der Raumtemperatur.

Tabelle 7-2: Eigenschaften des Plasmastrahls, Gasfluss = 46 l/min, $f = 14,5$ kHz, $P_0 \approx 12$ W

	Lange Elektrode	Kurze Elektrode
$c(\text{O}_3) / \text{ppm}$	42	32
$c(\text{O}_3) / \text{cm}^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{15}$	$0,8 \cdot 10^{15}$
T_g / K	307	307

7.1.2.3 Raman-Spektroskopie

Abbildung 7.1 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau zur orts aufgelösten Raman-Spektroskopie des Plasmastrahls. Der frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laser (Quantel Brilliant) erzeugt Pulse mit einer Dauer von 4 ns, einer Frequenz von 10 Hz, einer Wellenlänge von 532 nm und einer Pulsenergie von 180 mJ. Der Laserstrahl durchläuft zunächst ein Periskop, um eine genaue Justage des Laserstrahls zu ermöglichen. Durch die Zylinderlinse (ZL) wird der Laserstrahl direkt über der Düse des Plasmajets fokussiert. Hierdurch wird das Messvolumen verkleinert und damit die Signalintensität erhöht und gleichzeitig die Ortsauflösung in y-Richtung verbessert. Der Vorteil einer Zylinderlinse im Vergleich zu einer sphärischen Linse ist, dass durch den breiteren Fokus Gasdurchschläge vermieden werden, die die Kamera schädigen könnten. Der Plasmajet ist unterhalb des Laserstrahls platziert und kann in y-Richtung verfahren werden. Auf diese Weise ist eine orts aufgelöste Messung des Plasmastrahls möglich. Das Streulicht wird über ein Kameraobjektiv auf den Eintrittsspalt des Spektrometers abgebildet. Das Spektrometer ist hierfür um 90° gedreht, damit der Eintrittsspalt waagrecht und somit parallel zum Laserstrahl verläuft. Im Kameraobjektiv ist ein Notch-Filter integriert. Dieser filtert die intensivere Rayleigh-Streuung mit der Wellenlänge von 532 nm zum größten Teil heraus. Das Spektrometer (Princeton Instruments, Acton SP 2300) ist nach dem Czerny-Turner-Prinzip aufgebaut und besitzt eine fokale Länge von 300 mm. Im Spektrometer stehen zwei Reflexionsgitter zur Verfügung. Gitter 1 besitzt 1200 Striche/mm und eine Blaze-Wellenlänge von 300 nm, Gitter 2 hat 600 Striche/mm und eine Blaze-Wellenlänge bei 500 nm. Die Detektion erfolgt über eine CCD-Kamera Newton DU940-FI der Firma Andor. Die Kamera hat eine Auflösung von 2048x512 Pixel und erfasst Photonen im Wellenlängenbereich von 400 – 1000 nm. Zwischen Kamera und Spektrograph ist ein zusätzlicher Bildverstärker IRO (Intensified Relay Optics) der Firma LaVision integriert. Der Bildverstärker dient als elektronischer Shutter, der die Kamera zwischen den Laserpulsen verschließt und damit die Aufnahme von Fremdlicht (z.B. durch Photonen aus dem Plasma selbst) in diesem Zeitraum verhindert. Hierzu ist es notwendig, die Öffnungszeiten des IROs an die Laserpulse anzupassen. Die hierzu notwendige Taktung und Steuerung übernimmt der IRO-Controller. Ein Triggersignal, das den Laserpuls auslöst, startet auch die Fensterweite (Gate) des Bildverstärkers. Damit Laserpuls und Gate zeitgleich aufeinanderliegen, wird das Gate mit Hilfe einer Verzögerungszeit (Delay) entsprechend verschoben. Die Einstellungen des IRO-Controllers erfolgt mit Hilfe der verwendeten Software Davis.

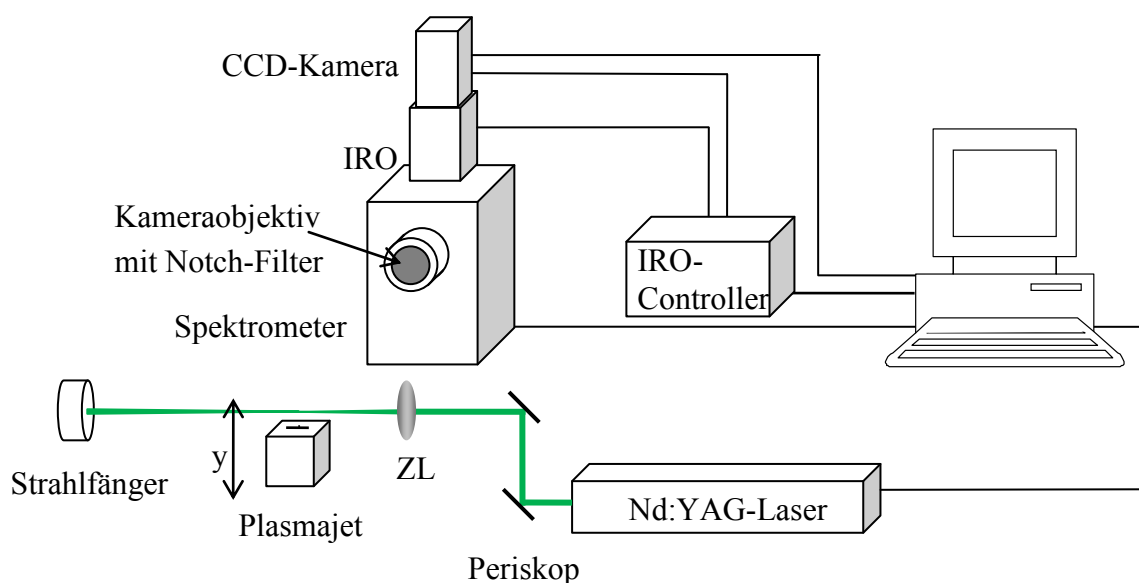


Abbildung 7.1: Versuchsaufbau zur orts aufgelösten Raman-Spektroskopie am Plasmastrahl

Die hier verwendeten Einstellungen und Parameter sind in Tabelle 7-3 zusammengestellt.

Tabelle 7-3: Verwendete Einstellungen zur Aufnahme der Raman-Spektren

Eintrittsspalt Spektrometer	50 μm
Blende Kameraobjektiv	4
Gate IRO	50 ns
Delay IRO	605 ns
Gain IRO	65 %
Binning CCD-Kamera	2
Aufnahmezeit CCD-Kamera	5 min

Bei der Auswertung der Spektren muss berücksichtigt werden, dass die Intensität der Raman-Streuung temperaturabhängig ist, da die Teilchendichte mit zunehmender Temperatur sinkt. Für die Intensität der Raman-Streuung der Komponente i gilt

$$F_{Ram,i} \propto I_{Laser} \cdot n_i \cdot V \cdot \sigma_{Ram,i} \quad (7.1)$$

Der Raman-Streuquerschnitt $\zeta_{Ram,i}$ ist (im Gegensatz zum Rayleigh-Streuquerschnitt) aufgrund der Boltzmann-verteilter Besetzung der Vibrations- und Rotationsniveaus des streuenden Moleküls ebenfalls temperaturabhängig. Es gilt

$$\sigma_{Ram,i} \propto \frac{1}{1 - \exp(-h\nu / k_B T)} \quad (7.2)$$

Diese Temperaturabhängigkeit macht sich jedoch erst ab höheren Temperaturen (> 500 K) bemerkbar.

Diese Temperaturabhängigkeit des Raman-Signals lässt sich mit Hilfe der Rayleigh-Streuung kompensieren. Die Intensität der Rayleigh-Streuung ist proportional zur Intensität des Lasers I_{Laser} , zur Teilchendichte n im Streuvolumen V und zum Rayleigh-Streuquerschnitt ζ_{Ray} der Gasmischung [Gro03]:

$$F_{Ray} \propto I_{Laser} \cdot n \cdot V \cdot \sigma_{Ray} \quad (7.3)$$

Für den Rayleigh-Streuquerschnitt gilt

$$\sigma_{Ray} = \sum_i x_i \sigma_{Ray,i} \quad (7.4)$$

d.h. es tragen alle in der Gasmischung vorhandenen Spezies entsprechend ihrer Molenbrüche x_i zur Rayleigh-Streuung bei. Daher kann eine Normierung auf diese Bande den Temperatureffekt ausgleichen.

Vom Plasmastrahl wurden entsprechend Abbildung 7.1 im Abstand von 1 mm, 2 mm, 3 mm und 5 mm von der Düse Raman-Spektren aufgenommen. Abbildung 7.2 zeigt beispielhaft das Raman-Spektrum im Abstand von 5 mm von Düse. Die rote Kurve zeigt das Spektrum des Plasmastrahls. Die schwarze Kurve dient als Referenz und wurde ohne Plasma, aber ebenfalls mit Luftstrom aufgenommen. Beide Kurven sind auf den ersten Blick identisch. Die Intensitäten der N_2 - und O_2 -Banden sind nahezu gleich und es treten keine neuen, plasmazuspezifischen Banden auf. Erwarten würde man hier vor allem zusätzliche Banden der entstandenen Hauptreaktionsprodukte. Das Hauptreaktionsprodukt O_3 zeigt jedoch nur extrem schwache Raman-aktive Banden [Sut32]. Die Konzentration der übrigen Spezies liegt unterhalb der Nachweisgrenze.

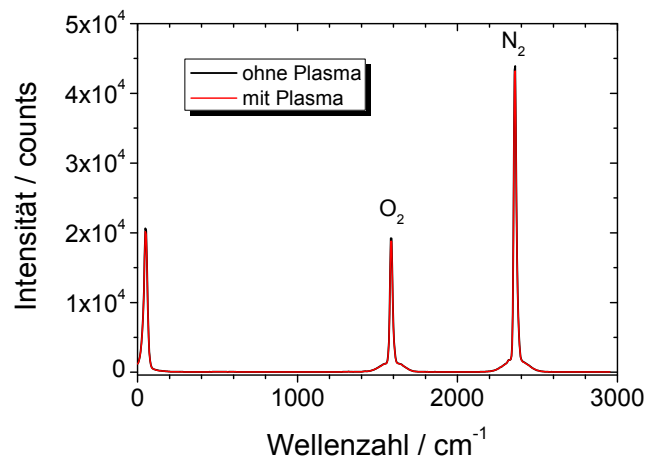


Abbildung 7.2: Raman-Spektrum des Plasmastrahls (rot) und Referenzspektrum (schwarz)

Schaut man sich das Differenzspektrum (Abbildung 7.3) genauer an, erkennt man jedoch eine geringfügige Abnahme der Bandenintensitäten im Plasmastrahl im Vergleich zum Luftstrom.

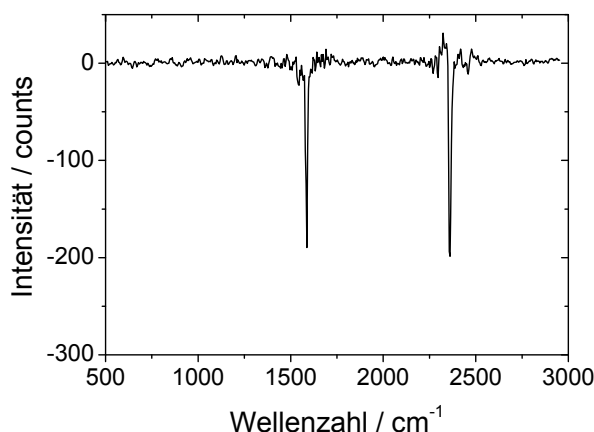


Abbildung 7.3: Differenzspektrum (aus Abbildung 7.2)

Diese Abnahme der Bandenintensitäten begründet sich zum einen in der höheren Temperatur des Plasmastrahls, zum anderen durch die Entstehung von Reaktionsprodukten wie NO und O₃. Um den Temperatureinfluss zu eliminieren, wurde die gemessene Raman-Linienintensität durch folgende Rechnung (7.5) auf die Intensität der Rayleigh-Bande normiert (hier am Beispiel für N₂ dargestellt). Als Ergebnis erhält man den relativen Gehalt an N₂ bzw. O₂ im Plasmastrahl.

$$\text{rel. Gehalt(N}_2\text{)} = \frac{F_{\text{N}_2, \text{Raman mit Plasma}}}{F_{\text{Rayleigh mit Plasma}}} \cdot \frac{F_{\text{N}_2, \text{Raman ohne Plasma}}}{F_{\text{Rayleigh ohne Plasma}}} \quad (7.5)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Raman-Streuquerschnitts (Gleichung (7.2)) wurde hierbei vernachlässigt, da diese erst für höhere Temperaturen relevant wird. Trägt man den relativen Gehalt von N₂ und O₂ in Abhängigkeit vom Abstand von der Düse auf, erhält man Abbildung 7.4. Demnach sind im Schnitt 0,3 % der N₂-Moleküle in die Bildung von Reaktionsprodukten involviert, der Anteil der O₂-Moleküle steigt innerhalb der 5 mm auf 1 % an. Da eigentlich mit einer Abnahme der Reaktionsprodukte mit der Zeit bzw. mit zunehmender Düsenentfernung gerechnet wurde, war dieses Ergebnis zunächst überraschend. Mit Hilfe der Simulation des Plasmastrahls (Kapitel 7.2.2) konnte für dieses Phänomen jedoch eine Erklärung gefunden werden. Hier zeigt sich, dass die Produktion von O₃, aber auch die von OH, HO₂ und NO im Plasmastrahl zunächst weiter fortschreitet. Der mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie und der Simulation bestimmte Gehalt an O₃ beträgt allerdings lediglich ca. 0,004 % (Kapitel 7.1.2 und 7.2.2), d.h. die mit Hilfe der Raman-Spektroskopie bestimmten Konzentrationen sind mit fast 1 % deutlich zu groß. Der Grund kann in der

mangelnden Empfindlichkeit des Verfahrens und den damit verbundenen relativ großen Fehlern liegen.

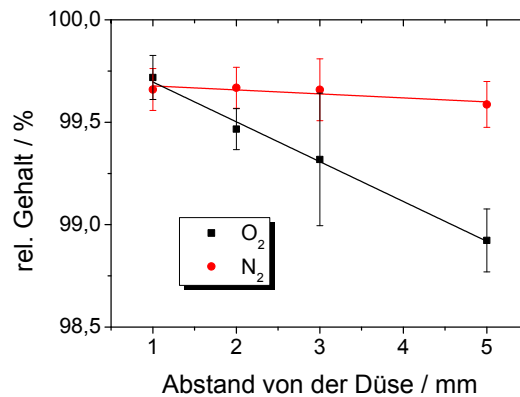


Abbildung 7.4: Relativer Gehalt von N₂ und O₂ im Plasmastrahl in Abhängigkeit vom Düsenabstand

Insgesamt ist die Raman-Spektroskopie am Plasmastrahl geeignet, den prinzipiellen Verlauf der integral im Plasmastrahl gebildeten Reaktionsprodukte indirekt zu ermitteln. Ein genauer quantitativer Nachweis oder der Nachweis einzelner Spezies ist jedoch nicht möglich.

7.2 Charakterisierung des Plasmajets durch Simulation

Die Plasmasimulation war in dieser Arbeit das wichtigste Werkzeug zur Charakterisierung des Plasmajets, da sich hierdurch auch die Konzentrationen der Spezies ermitteln lassen, die auf experimentellem Wege nicht ohne weiteres zugänglich sind. Mit Hilfe der Simulation konnte die genaue Zusammensetzung des Plasmas in der Entladungszone sowie die genaue Zusammensetzung des Plasmastrahls nach Austritt aus der Düse und die damit verbundene Reichweite der einzelnen Plasmaspezies ermittelt werden.

Zur Simulation des Plasmajets werden zunächst Druck und Temperatur im Plasma und im Plasmastrahl benötigt. Hierzu sind die folgenden Überlegungen notwendig:

Durch die Kompression des Gases am Anfang des Plasmajets steigt der Druck auch damit auch die Temperatur. Zum Düsenausgang hin sinken Druck und Temperatur allmählich wieder ab, die Strömungsgeschwindigkeit steigt dabei an. Dieser Sachverhalt ist noch einmal in Abbildung 7.5 veranschaulicht.

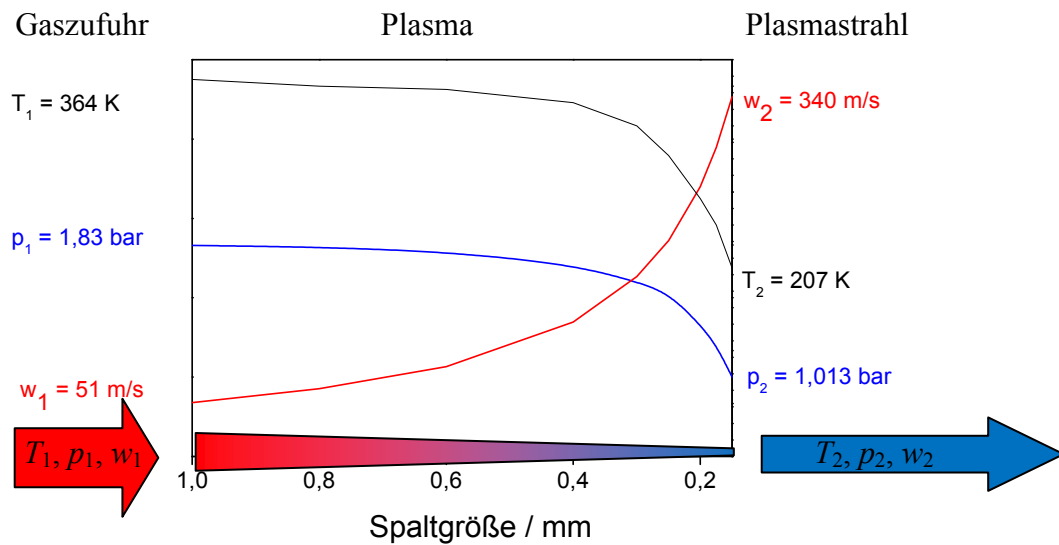


Abbildung 7.5: Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Temperatur, Druck und Strömungsgeschwindigkeit im Plasmajet

Am Düsenausgang herrscht schließlich Normaldruck. Der Jet wurde bei den in Kapitel 7.1 durchgeführten Messungen mit etwa 12 W betrieben. Mit einem Gasstrom von 46 l/min ($= 7,67 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$) führt dies zu einer Temperaturerhöhung im Plasmastrahl von max. 13 K:

$$\Delta T = \frac{\dot{Q}}{c_p \cdot \dot{m}} = \frac{\dot{Q}}{c_p \cdot \dot{V} \cdot \rho} = \frac{12 \text{ W}}{1005 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot 7,67 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s} \cdot 1,2 \text{ kg}/\text{m}^3} = 13 \text{ K} \quad (7.6)$$

Bei einer Umgebungstemperatur von 21°C entspricht dies exakt der in Kapitel 7.1 tatsächlich gemessene Temperatur von 307 K.

Den mathematischen Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit v und Druck p ist durch die Energiegleichung für Strömung idealer Gase gegeben [Bös10]:

$$\frac{1}{2} v_1^2 - \frac{1}{2} v_2^2 = \frac{k}{k-1} p_1 \cdot V_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad (7.7)$$

Der Adiabatenkoeffizient für Luft k ist gleich 1,4. Das spezifische Volumen V berechnet sich nach

$$p \cdot V = R \cdot T \quad (7.8)$$

Die Gaskonstante R in Luft ist gleich 287,0 Nm/kg·K. Für die Temperaturänderung bei Druckänderung gilt:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad (7.9)$$

Die schließlich mit Hilfe der Gleichungen (7.7) – (7.9) berechneten und zur Simulation verwendeten Werte sind in Tabelle 7-4 aufgeführt. Da Temperatur und Druck sich bei dem hier gewählten konischen Aufbau kontinuierlich ändern, erfolgte die Simulation mit den Werten, die sich jeweils in der Mitte der Elektrode ergeben.

**Tabelle 7-4: Temperatur, Druck und Strömungsgeschwindigkeit
im Plasma (Index1) und im Plasmastrahl (Index2)**

		Lange Elektrode	Kurze Elektrode
Eingangsgrößen:	d / mm	0,5	0,3
	T_2 / K	307	307
	p_2 / bar	1,013	1,013
	$v_2 / \text{m/s}$	340	340
Berechnete Größen:	T_1 / K	359	350
	p_1 / bar	1,76	1,60
	$v_1 / \text{m/s}$	102	170

7.2.1 Plasma

Die simulierten Eigenschaften des Plasmas, zu denen experimentelle Vergleichswerte existieren, sind in Tabelle 7-5 für beide verwendeten Elektroden (s. Abbildung 6.2 auf Seite 107) gegenübergestellt.

**Tabelle 7-5: Vergleich der simulierten Eigenschaften des Plasmas im Jet mit experimentellen Daten,
Gasfluss = 46 l/min, $f = 14,5 \text{ kHz}$, $P_0 \approx 12 \text{ W}$, \hat{u}_0 (lange Elektrode) = 6,5 kV, \hat{u}_0 (kurze Elektrode) = 10 kV**

	Lange Elektrode		Kurze Elektrode	
	Simuliert	Experiment	Simuliert	Experiment
P_0 / W	4,4	12	4,0	12
n_e / cm^{-3}	$1,0 \cdot 10^9$	$0,7 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$
n_{SPS} / cm^{-3}	$1,2 \cdot 10^9$	$0,9 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^9$	$6,5 \cdot 10^9$

Die simulierten Teilchendichten stimmen im Prinzip gut mit dem Experiment überein, allerdings ist die simulierte Leistung für den Jet mit der kurzen Elektrode etwas niedriger.

Trotz geringerer Leistung sind die mit der kurzen Elektrode simulierte Elektronendichte und Dichte des $N_2(C^3\Pi_u)$ -Zustands – genau wie im Experiment – größer!

Abbildung 7.6 und Abbildung 7.7 zeigen die simulierten Dichten aller Spezies im Entladungsspalt mit einer Konzentration größer als $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ für beide Elektrodenformen. Das Hauptreaktionsprodukt ist in beiden Fällen O_3 . Ebenfalls in größerer Konzentration werden metastabile O_2 -Atome, N- und O-Atome und N_2O gebildet. In geringerer Menge finden sich NO-, OH- und HO_2 -Radikale. Die Konzentration an Ionen, kurzlebigen elektronisch angeregten Spezies und weiterer Stickoxiden ist sehr gering.

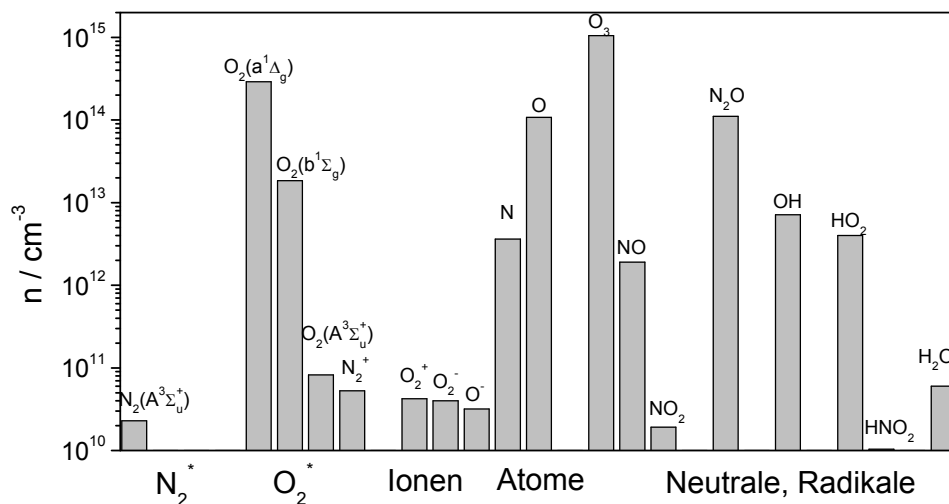


Abbildung 7.6: Simulierte Zusammensetzung des Plasmas im Entladungsspalt für die lange Elektrode, $f = 14,5 \text{ kHz}$, $\hat{u}_0 = 6,5 \text{ kV}$, $p = 1,76 \text{ bar}$, $T_g = 356 \text{ K}$, MgO-Dielektrikum $0,5 \text{ mm}$, Spalt $0,5 \text{ mm}$

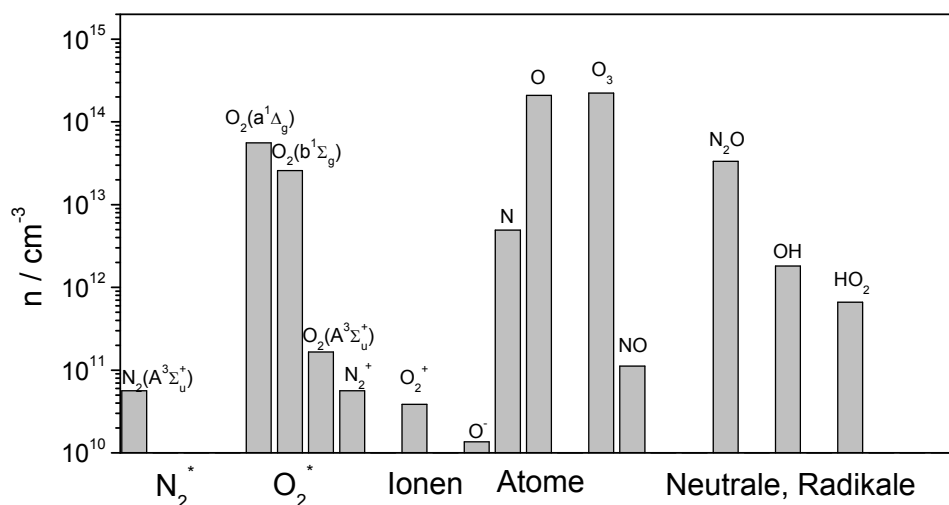


Abbildung 7.7: Simulierte Zusammensetzung des Plasmas im Entladungsspalt für die kurze Elektrode, $f = 14,5 \text{ kHz}$, $\hat{u}_0 = 10 \text{ kV}$, $p = 1,60 \text{ bar}$, $T_g = 350 \text{ K}$, MgO-Dielektrikum $0,5 \text{ mm}$, Spalt $0,3 \text{ mm}$

Vergleicht man die Konzentrationen in Abbildung 7.6 und Abbildung 7.7, wird ebenfalls der beachtliche Vorteil der kurzen Elektrode deutlich: Im Plasma mit der kurzen Elektrode sind doppelt so viele O-Atome enthalten, dafür ist die Ozonkonzentration um fast 80 % geringer! Zusätzlich werden bei der kurzen Elektrode weniger Stickoxide gebildet, was ebenfalls ein Vorteil ist. Das Plasma mit der kurzen Elektrode enthält außerdem weniger metastabile O_2 -Atome im $a^1\Delta_g$ -Zustand. Dies ist aber kein Nachteil, da metastabile O_2 -Atome aufgrund ihrer geringen Energie (vgl. Abbildung 2.8 auf Seite 22) ohnehin nicht zur Oberflächenmodifizierung beitragen. Weiterhin entstehen allerdings auch weniger reaktive OH- und HO_2 -Radikale. Hier zeigt jedoch das Experiment (Abbildung 8.6 auf Seite 127), dass dieser Nachteil durch die höhere O-Atomkonzentration mehr als ausgeglichen wird.

7.2.2 Plasmastrahl

Die folgenden Diagramme stellen den zeitlichen Verlauf der Plasmaspezies im Plasmastrahl dar, d.h. bei $t = 0$ verlässt das Plasma die Düse und wird zum Plasmastrahl.

Im Plasmastrahl sinkt die Elektronentemperatur (Abbildung 7.8a) im Bruchteil einer μs schnell auf 0 eV ab, da das äußere elektrische Feld außerhalb der Entladungszone gleich Null ist. Die Elektronendichte (Abbildung 7.8b) sinkt zunächst ebenfalls innerhalb von $0,2 \mu\text{s}$ aufgrund einer Neubildung von O_2^- -Ionen schnell ab, steigt dann jedoch wegen der noch vorhandenen negativen Ionen (O_2^- , O^-) wieder an und fällt dann erst nach einigen Millisekunden auf Null ab.

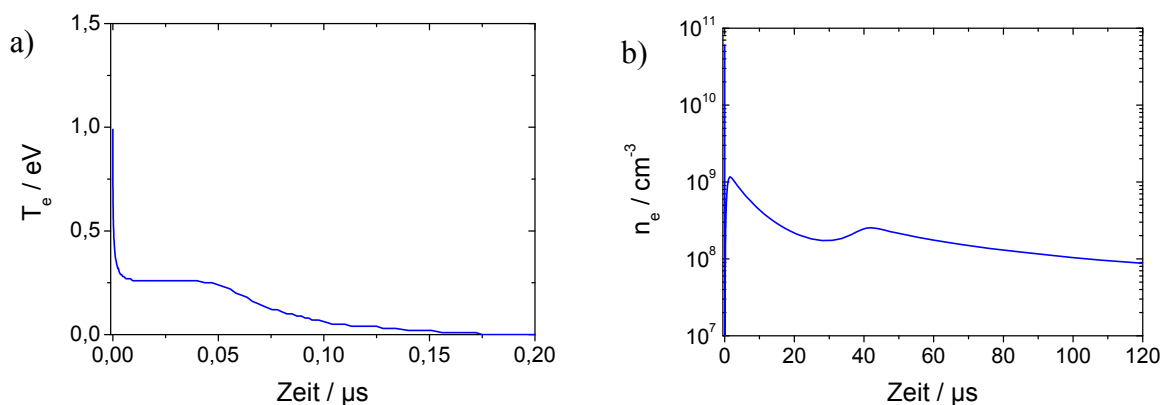


Abbildung 7.8: Simulierte Elektronentemperatur und Elektronendichte im Plasmastrahl, kurze Elektrode

Abbildung 7.9a zeigt den Verlauf der Dichte elektronisch angeregter Spezies. Entsprechend der abnehmenden Elektronentemperatur sinkt auch die Dichte des $N_2(B^3\Pi_g)$ - und $N_2(C^3\Pi_u)$ -Zustands durch Strahlungsübergänge innerhalb weniger Nanosekunden. Da diese Zustände für das Hauptleuchten im Plasma zuständig sind, zeigt auch die Simulation, dass der

Plasmastrahl nicht leuchtet. Die übrigen, allesamt metastabilen N_2 - und O_2 -Moleküle zeigen eine entsprechend längere Lebensdauer.

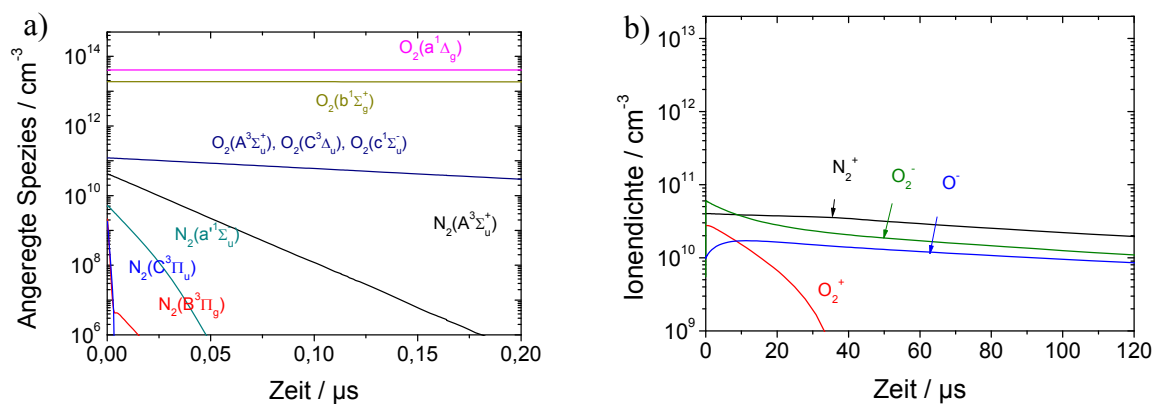


Abbildung 7.9: Simulierte Dichte der angeregter Spezies und Ionen im Plasmastrahl, kurze Elektrode

Den Verlauf der Dichte der Ionen ist in Abbildung 7.9b dargestellt. Die Lebensdauer von O_2^+ -Ionen liegt im Plasmastrahl bei $15 \mu\text{s}$, die der übrigen Ionen bei etwa $150 \mu\text{s}$.

Abbildung 7.10 und Abbildung 7.11 zeigt den simulierten Konzentrationsverlauf der wichtigsten neutralen Spezies und Radikale im Plasmastrahl. Multipliziert man die Zeitachse mit der Strömungsgeschwindigkeit von 340 m/s , erhält man eine Ortsachse. Diese ist in diesen Diagrammen jeweils am oberen Rand dargestellt. Da bis auf Elektronenstoßreaktionen alle Reaktionen im Plasmastrahl weiter stattfinden, steigt die Konzentration an O_3 , aber auch die der OH -, HO_2 - und NO -Radikale im Plasmastrahl zunächst sogar noch an. Lediglich die Konzentration der O -Atome sinkt im Plasmastrahl schnell ab. Ihre Lebensdauer beträgt – ähnlich wie die der Ionen – nur etwa $20 \mu\text{s}$. Je schneller die Strömungsgeschwindigkeit, desto größer wird somit vor allem die Reichweite von O -Atomen und Ionen! Sie liegt bei dem hier verwendeten Aufbau bei wenigen 10 mm .

Beim Vergleich zwischen Abbildung 7.10 und Abbildung 7.11 wird deutlich, dass – entsprechend der Zusammensetzung im Plasma – der Plasmastrahl mit der kürzeren Elektrode weniger Ozon und Stickoxide enthält und die O -Atomkonzentration am Anfang der Düse größer ist. Allerdings fällt die O -Atomkonzentration im Vergleich zur langen Elektrode schneller ab, so dass diese in einem Abstand von etwa 10 mm von der Düse gleich sind. Dies zeigt, dass der Konzentrationsverlauf der Plasmaspezies von zahlreichen Faktoren wie z.B. auch der Ausgangskonzentration der Spezies abhängig ist.

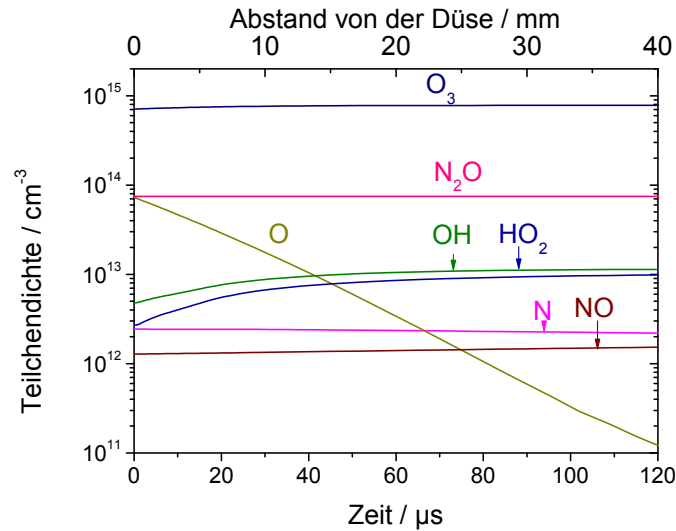


Abbildung 7.10: Simulierte Zusammensetzung im Plasmastrahl, lange Elektrode

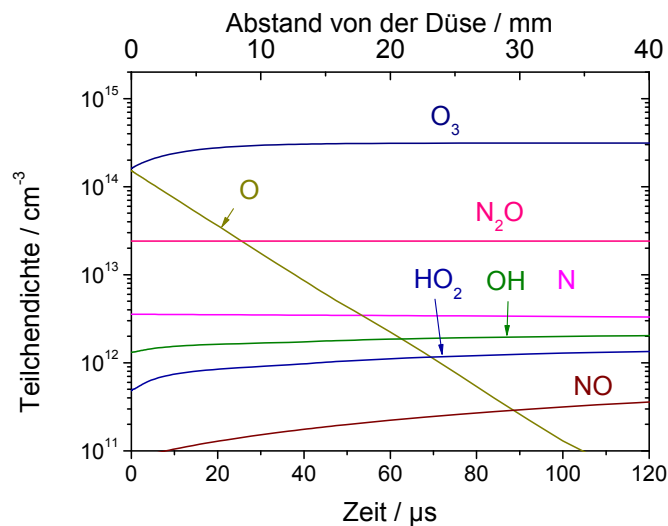


Abbildung 7.11: Simulierte Zusammensetzung im Plasmastrahl, kurze Elektrode

Tabelle 7-6 zeigt noch mal einen Vergleich der simulierten Ozonkonzentration im Plasmastrahl mit den mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie ermittelten experimentellen Werten. Simulation und Experiment stimmen auch in diesem Fall sehr gut überein. Während die Simulation jedoch eine O_3 -Reduktion von 60 % durch die Verwendung einer kürzeren Elektrode prognostiziert, sind es tatsächlich jedoch „nur“ 25 %.

Tabelle 7-6: Vergleich der simulierten Ozonkonzentrationen im Plasmastrahl mit den experimentellen Werten aus der Absorptionsspektroskopie

	Lange Elektrode		Kurze Elektrode	
	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment
O_3 / cm^{-3}	$7,8 \cdot 10^{14}$	$11,0 \cdot 10^{14}$	$3,1 \cdot 10^{14}$	$8,0 \cdot 10^{14}$

8 Überprüfung von Behandlungseffekten

Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete nichtthermischer Plasmajets ist die Aktivierung und Modifizierung von Oberflächen. Der Vorteil bei der Verwendung nichtthermischer Plasmen besteht darin, dass reaktive Spezies wie Ionen oder Radikale bei niedrigen Temperaturen generiert werden. Dies ermöglicht den Ablauf chemischer Reaktionen, ohne die Substratoberfläche thermisch zu belasten. Mögliche Reaktionen auf organischen Substraten bei der Behandlung mit einem Luftplasma sind zum einen Bindungsbrüche, Radikalbildung und damit einhergehende Bildung neuer Bindungen (Quervernetzung). Zum anderen werden neue, sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen wie C–OH, C=O oder COOH in die Substratoberfläche eingebracht. Der Eintrag von stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen wird in der Regel nicht beobachtet.

Zum Nachweis des Behandlungseffekts stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Da die Reaktionen lediglich in den obersten Atomlagen der Substratoberfläche ablaufen, d.h. tieferliegende Schichten unverändert bleiben, ist zum Nachweis des Behandlungseffekts ein oberflächensensitives Verfahren erforderlich. Die mit dem Eintrag funktioneller Gruppen verbundene Erhöhung der Oberflächenspannung lässt sich über Randwinkelmessungen nachweisen. Dies wird in Kapitel 8.2 noch näher erläutert. Eine Möglichkeit der qualitativen und quantitativen Analyse der entstandenen funktionellen Gruppen bietet die XPS- und FTIR-Spektroskopie. Der Vorteil der XPS-Spektroskopie im Vergleich zur IR-Spektroskopie besteht in der geringeren Eindringtiefe der verwendeten Röntgenstrahlung (einige nm) und die damit verbundene hohe Oberflächenempfindlichkeit des Messverfahrens. Nachteilig ist, dass die Banden des C1s-Peaks sehr nah beieinander liegen, so dass eine differenzierte Zuordnung zu den funktionellen Gruppen nicht möglich ist. Im Gegensatz hierzu dringt die IR-Strahlung bei der FTIR-Spektroskopie wesentlich tiefer in die Substratoberfläche ein (μm -Bereich), d.h. hier ist mit einer hohen Verdünnung des zu messenden Effekts zu rechnen (Bulkeffekt). Dafür erlaubt die FTIR-Spektroskopie eine detailliertere Zuordnung einzelner funktioneller Gruppen. Aus diesem Grund ist die Kombination beider Verfahren eine sinnvolle Ergänzung. Dies soll anhand des folgenden Anwendungsbeispiels in Kapitel 8.1 für Glasfaserverbundwerkstoffe deutlich gemacht werden.

8.1 Anwendungen und Oberflächendiagnostik

Faserverbundwerkstoffe bestehen aus einer relativ weichen Polymermatrix und darin eingebetteten festen, die Matrix verstärkenden Fasern. Der Zweck der weichen Polymermatrix ist es, Kräfte, die auf den Verbundwerkstoff einwirkt, in die Fasern einzuleiten. Die Adhäsion zwischen Fasern und Harz bestimmt somit maßgeblich die Eigenschaften und die Qualität des Werkstoffs. Ist diese nicht optimal, kommt es bei Belastung des Werkstoffs zu Delamination und schließlich zu Materialversagen. Da die organische Polymermatrix und die anorganischen Glasfasern chemisch verschieden sind, ist eine Oberflächenbehandlung der Glasfasern zur

Verbesserung der Adhäsion notwendig. Hierzu wird bereits herstellerseits ein Haftvermittler, in der Regel eine sogenannte Kunststoffschichte, auf die Glasfasern aufgebracht. Diese Schichten enthalten einen (Silan-)Haftvermittler, bestehen allerdings überwiegend aus weiteren Zusatzstoffen wie Epoxid- oder Polyesterharze, die für eine verbesserte Verarbeitbarkeit des Fasergewebes notwendig sind.

Ziel aktueller Forschung [Lec09] ist es, durch eine Plasmabehandlung des Glasfasergewebes die Schichte derart zu modifizieren, dass die Adhäsion zum Harz weiter optimiert und somit die mechanischen Kennwerte des Werkstoffs verbessert werden. Um zunächst den Einfluss der Plasmabehandlung auf die Schichte zu erfassen, wurden Schichteproben (ohne Glasfasern) mit Hilfe eines nichtthermischen Luft-Plasmajets behandelt und mit XPS- und FTIR-Spektroskopie untersucht. Hauptkomponenten der untersuchten Kunststoffschichte waren Bisphenol A-Diglycidylether (DGEBA) (Abbildung 8.1a) und Fettsäurepolyglykolester (Abbildung 8.1b).

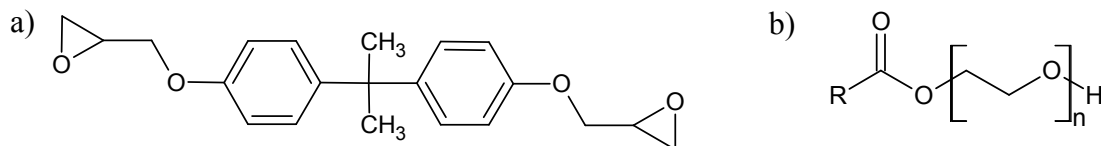


Abbildung 8.1: a) Bisphenol A-Diglycidylether (DGEBA) und b) Fettsäurepolyglykolester

Abbildung 8.2 zeigt die C1s XPS-Spektren der unbehandelten und plasmabehandelten Schichte. Die unbehandelte Probe (Abbildung 8.2a) zeigt vor allem C-C-, C-H- und C-O-gebundene Kohlenstoffatome. Nach einer kurzen Plasmabehandlung von 1 s (Abbildung 8.2b) zeigt sich ein Anstieg von C-O-Gruppen, gleichzeitig sinkt der C-C/C-H-Gehalt. Der Anteil an C=O/O-C=O-Gruppen bleibt konstant. Nach einer längeren Plasmabehandlungszeit (Abbildung 8.2c) sinkt der Gehalt an C-O-Gruppen wieder, dafür kann ein Anstieg an C=O/O-C=O-Gruppen beobachtet werden. Letzteres zeigt die Entstehung neuer Carbonyl-, Carboxyl- oder Estergruppen an. Weiterhin steigt er Anteil an C-C/C-H-Bindungen wieder an. Dies kann mit der fortschreitenden Oxidation der Schichte und der daraus resultierenden Decarboxylation erklärt werden.

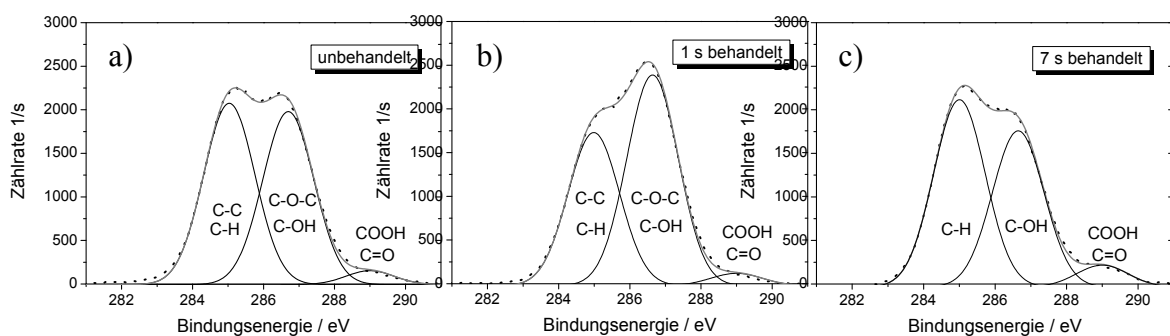


Abbildung 8.2: C1s XPS-Spektren von un behandelter und plasmabehandelter Kunststoffschichte. Die gepunktete Linie stellt die gemessenen Daten dar, die durchgezogenen Linien sind Fits. Aus [Mei11]

Insgesamt steigt der Sauerstoffgehalt mit zunehmender Plasmabehandlungszeit an (Tabelle 8-1).

Tabelle 8-1: Relative Atomkonzentration (%) der chemischen Spezies unbehandelter und plasmabehandelter Kunststoffschichte, [Mei11]

Photoelektronenlinie	chemische Spezies	Unbehandelte Schlichte	1 s plasmabehandelte Schlichte	7 s plasmabehandelte Schlichte
C1s	C-C, C-H	44	36	43
C1s	C-O-C, C-OH	41	49	37
C1s	C=O, COOH	3	3	6
O1s	O	12	13	14

Abbildung 8.3 zeigt die IR-Spektren der unbehandelten und der plasmabehandelten Schlichte. Die Zuordnung der IR-Banden zu den funktionellen Gruppen gibt Tabelle 8-2. Nach einer kurzen Plasmabehandlung (1s, rote Kurve) zeigen sich eine Reduktion der OH-Streckschwingung (1) und ein Shift dieser Bande zu kleineren Wellenzahlen. Der Shift zeigt eine Änderung innerhalb der Struktur der OH-Gruppen an. Die OH-Streckschwingung bei 3444 cm^{-1} kann Hydroperoxiden zugeordnet werden [Voo94]. Eine Reduktion in diesem Bereich gibt einen Hinweis auf eine Reaktion bereits vorhandener Hydroperoxide. Diese Hydroperoxide könnten durch Autoxidation der Schlichte während der Lagerung an Luft entstanden sein. Nach längerer Plasmabehandlungszeit (7s, blaue Kurve) steigt die OH-Bande an, d.h. es werden zusätzliche OH-Gruppen gebildet. Außerdem ist ein Anstieg der Carbonylgruppen (4) zu beobachten. Weitere Änderungen zeigen sich in Bereich der C-O-C-Schwingungen (8,10 und 11). Hier ist die starke Abnahme der Bande bei 1116 cm^{-1} (10) besonders bemerkenswert. Da sich diese Bande den C-O-C-Schwingungen des Fettsäurepolyglykolesters zuordnen lässt, zeigt dies eine Etherspaltung der Polyethylenglykolkette an. Auslöser der Etherspaltung könnte die Reaktion der Ethergruppe mit Hydroperoxiden sein [Mor01].

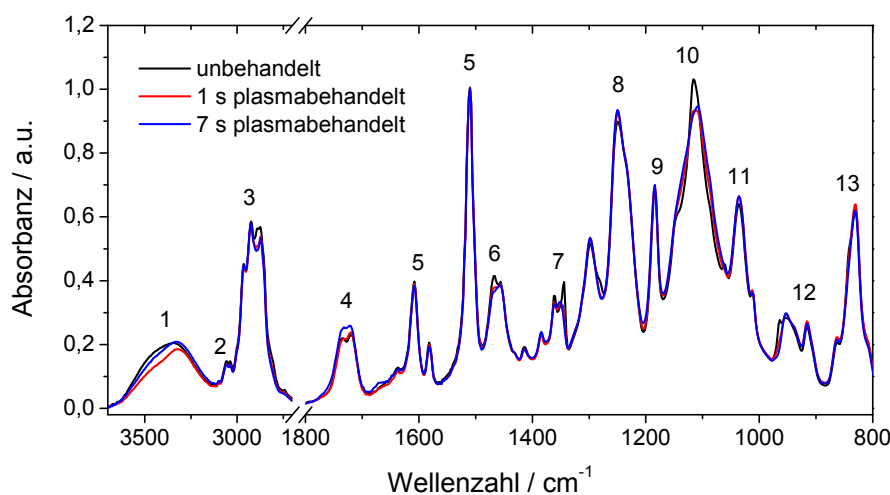


Abbildung 8.3: IR-Spektren von unbehandelter und plasmabehandelter Kunststoffschicht [Mei11]

Tabelle 8-2: IR-Absorptionswellenzahlen und Bandenzuordnung (aus [Che98] und [Soc01])

Nr.	Zuordnung	Wellenzahl (cm ⁻¹)
1	v(O-H)	3440, 3320
2	v(C-H) aromatisch	3050
3	v(C-H) aliphatisch	2875, 2929, 2969
4	v(C=O)	1740, 1724
5	v(C=C) para-substituierter Aromat (Bisphenol)	1510, 1610
6	δ (CH ₂), δ (CH ₃)	1470 - 1450
7	δ (CH ₃)	1368 - 1339
8	v(C-O-C) _{asym} aromatischer Ether (Bisphenol)	1251
9	δ (C-H) Benzol	1183
10	v(C-O-C) aliphatischer Ether (Polyethylenglykol)	1116
11	δ (C-H) Benzol und v(C-O-C) _{sym} aromatischer Ether (Bisphenol)	1036
12	Asym. Ringschwingung der Epoxy-Gruppe	916
13	Sym. Ringschwingung der Epoxy-Gruppe	830

Anhand dieses Beispiels werden die Möglichkeiten sowie die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Analysemethoden deutlich. Während z.B. mit Hilfe der XPS-Spektroskopie lediglich eine integrale Zunahme der C-O-Bindungen detektierbar ist, lässt sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie diese Zunahme den verschiedenen Hydroxyl- und Ethergruppen zuordnen und erlaubt somit eine detailliertere Zuordnung des zugrunde liegenden Mechanismus. Da IR-Strahlung jedoch weit in die Probe eindringt, sind die messbaren Änderungen im IR-Spektrum im Vergleich zum XPS-Spektrum durch den Verdünnungseffekt sehr klein. Zwischen beiden Verfahren sind zudem Unterschiede in den Ergebnissen erhalten worden. So zeigen die XPS-Spektren nach 1 s Plasmabehandlung eine Zunahme der C-O-Bindungen, während im IR-Spektrum die C-O- bzw. OH-Banden kleiner werden. Der Grund ist wieder in der unterschiedlichen Eindringtiefe der beiden Verfahren zu suchen. Möglich ist, dass nach 1 s Plasmabehandlung in den tieferliegenden Schichten die Hydroperoxidgruppen zur Etherspaltung geführt haben, während auf den obersten Atomlagen bereits weitere OH-Gruppen gebildet wurden. Im IR-Spektrum zeigt sich die Bildung neuer OH-Gruppen erst nach einer längeren Plasmabehandlungszeit.

8.2 Randwinkelmessungen

Um die tatsächliche Wirksamkeit des neuen Plasmajets nachzuweisen, wurden Kunststofffolien (PP, PVC) mit dem neuen Jet plasmabehandelt. Der Anstieg der Oberflächenspannung durch den Eintrag polarer funktioneller Gruppen lässt sich integral über

Randwinkelmessungen nachweisen. Je höher der Anstieg der Oberflächenspannung, je mehr funktionelle Gruppen wurden eingetragen und umso größer war die Wirksamkeit des Plasmas.

Für die Versuche kamen 1,5 x 4 cm² große definierte PP- und auf PVC-Folien zum Einsatz. Die Messung des Randwinkels erfolgte mit einem Kontaktwinkelmessgerät (Surftens) der Firma OEG. Als Testflüssigkeiten wurden demineralisiertes Wasser und Methyleniodid verwendet. Für jeden Messwert wurde der Randwinkel von jeweils fünf Tropfen dreimal gemessen und aus allen 15 Messwerten der arithmetische Mittelwert gebildet.

Untersucht wurde die Abhängigkeit der Plasmabehandlung von der Behandlungszeit, vom Arbeitsabstand, vom Gasfluss und von der Elektrodenlänge.

8.2.1 Abhängigkeit von der Behandlungszeit

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Abhängigkeit von der Behandlungszeit sind in Abbildung 8.4 und Abbildung 8.5 dargestellt. Die größten Änderungen der Oberflächenspannung erhält man demnach bereits innerhalb der ersten Sekunden der Behandlung. Dabei steigt vor allem der polare Anteil der Oberflächenspannung, da durch die Plasmabehandlung vor allem polare funktionelle Gruppen auf der Oberfläche gebildet werden.

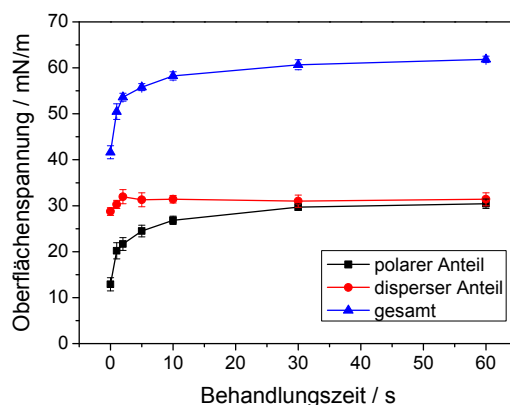


Abbildung 8.4: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von PVC von der Behandlungszeit, lange Elektrode, Behandlungsabstand 1mm, Gasfluss 46 l/min, $P_0 = 15$ W

Insgesamt lässt sich die Oberflächenspannung von PVC nach einer Plasmabehandlungszeit von 60 s von 42 mN/m auf maximal 62 mN/m erhöhen. Die Oberflächenspannung der verwendeten PP-Folie lässt sich nach einer Behandlungszeit von 60 s von 35 auf 56 mN/m erhöhen.

Abbildung 8.5 zeigt zusätzlich einen Vergleich zwischen den unterschiedlichen Elektrodenlängen des Plasmajets. In Abbildung 8.5a wurde die Elektrode mit einer Länge von 15 mm benutzt, in Abbildung 8.5b die Elektrode mit einer Länge von 3 mm. Es wird deutlich, dass sich allein aufgrund der Verwendung einer kürzeren Elektrode bei gleicher Leistung der Anstieg der Oberflächenspannung insbesondere in den ersten Sekunden der Behandlungszeit deutlich beschleunigen lässt.

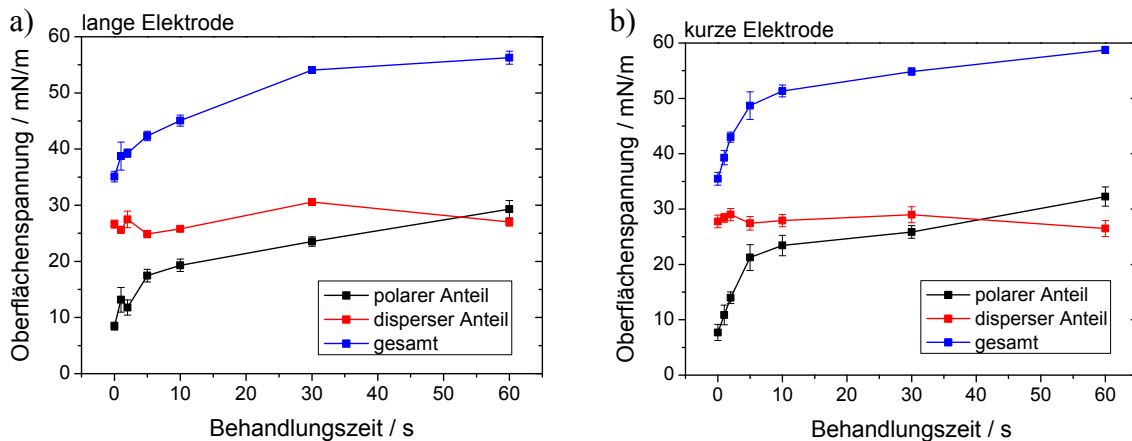


Abbildung 8.5: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von PP von der Behandlungszeit, a) lange Elektrode b) kurze Elektrode, Behandlungsabstand 1 mm, Gasfluss 46 l/min, $P_0 \approx 12$ W

8.2.2 Abhängigkeit vom Arbeitsabstand und der Elektrodenlänge

Mit zunehmendem Behandlungsabstand sinkt die Wirksamkeit der Plasmabehandlung deutlich (Abbildung 8.6a). Bei Behandlungsabständen oberhalb von 30 mm lässt sich kaum noch ein Behandlungseffekt nachweisen.

Beim Vergleich zwischen beiden Elektrodenlängen wird deutlich, dass die kurze Elektrode insbesondere bei kürzeren Behandlungsabständen bis 10 mm von Vorteil ist.

Vergleicht man die Abhängigkeit des Behandlungseffekts vom Behandlungsabstand mit der simulierten Spezieskonzentration im Plasmastrahl (Abbildung 7.10 und Abbildung 7.11 auf Seite 120) erkennt man, dass O-Atome die wichtigsten reaktiven Spezies im Plasmastrahl darstellen. Um dies besser zu verdeutlichen, ist die simulierte Dichte der O-Atome zum Vergleich noch einmal daneben in Abbildung 8.6b dargestellt. Die Bedeutung der O-Atome bei der Behandlung von Oberflächen wird auch von anderen Autoren bestätigt [Jeo99], [Reu09].

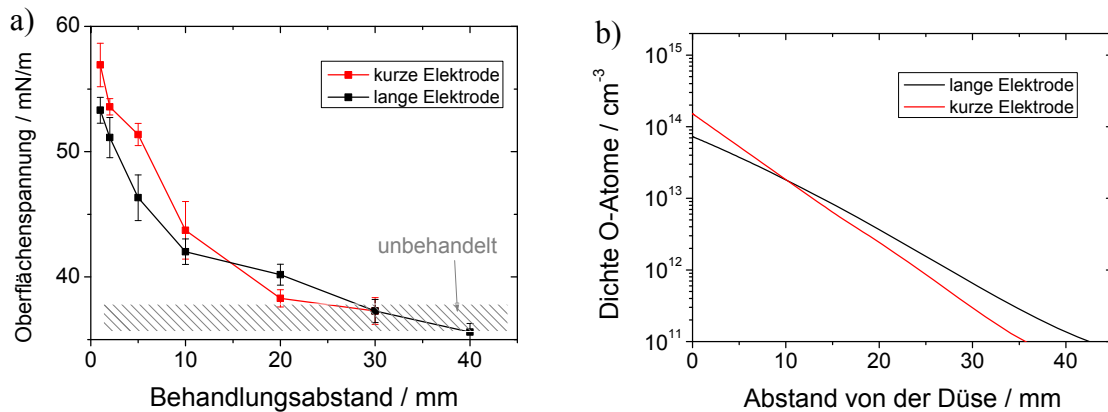


Abbildung 8.6: a) Abhängigkeit der Oberflächenspannung von PP vom Behandlungsabstand, (■) lange Elektrode, (■) kurze Elektrode, Behandlungszeit 20 s, Gasfluss 46 l/min, $P_0 \approx 12$ W
b) Simulierte Dichte der O-Atome im Plasmastrahl

8.2.3 Abhängigkeit vom Gasfluss

Ein weiterer wesentlicher Parameter beim Betrieb des Plasmajets ist der Gasfluss. Je höher der Gasfluss, je höher die Strömungsgeschwindigkeit und je höher ist der insgesamt zu erzielende Effekt. Die besten Ergebnisse wurden mit dem maximal einstellbaren Gasfluss von 46 l/min erreicht, was einer Strömungsgeschwindigkeit von 340 m/s entspricht. Eine Reduzierung des Gasflusses bewirkt sofort einen deutlichen Abfall des Behandlungseffekts.

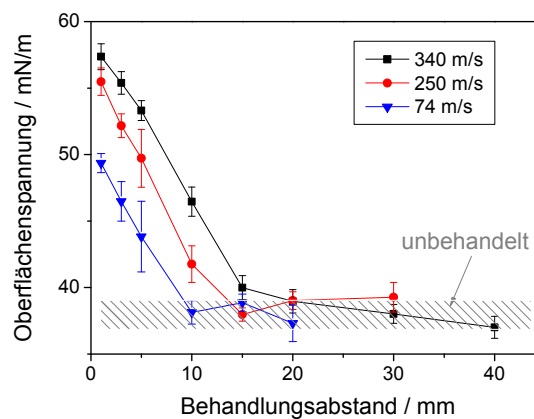


Abbildung 8.7: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von PP vom Behandlungsabstand für verschiedene Gasflüsse, Behandlungszeit 20 s, lange Elektrode, $P_0 \approx 15$ W

8.3 Vergleich mit anderen Plasmajets

Um den tatsächlichen Optimierungserfolg des Plasmajets zu überprüfen, soll an dieser Stelle noch ein Vergleich der Wirksamkeit der Plasmabehandlung mit anderen Plasmajets erfolgen (Tabelle 8-3). Als Vergleichskriterium wird wieder die Erhöhung der Oberflächenspannung einer PP-Folie nach der Plasmabehandlung herangezogen.

Als Referenz wurde eine 2 x 4 cm² große definierte PP-Folie (von Goodfellow) mit dem Plasmajet (aus dieser Arbeit) mit der langen Elektrode, einer Leistung P_0 von 20 W und einem Arbeitsabstand von 1 mm 30 s lang behandelt. Dies führte zu einem Anstieg der Oberflächenspannung von 34 auf 56 mN/m. Der von Nutsch [Nut99] entwickelte Plasmajet, der bereits in Kapitel 3.2 auf Seite 49 vorgestellt wurde und ebenfalls mit sehr hohen Gasströmen arbeitet, erreicht vergleichbar gute Werte, allerdings mit einer höheren Leistung. (Der Vergleich der Leistungen ist allerdings nur eingeschränkt möglich, da sich die behandelten Flächen und Behandlungszeiten unterscheiden!) Andere Jets – von Noeske et al. [Noe04] und Jacobs et al. [Jac10] – erreichen signifikant schlechtere Ergebnisse. Der letzte in Tabelle 8-3 vorgestellte Jet arbeitet mit Helium als Arbeitsgas. Die hier erreichte Oberflächenspannung liegt nicht höher also die der Luftplasmajets.

Tabelle 8-3: Vergleich der Erhöhung der Oberflächenspannung auf PP nach einer Behandlung mit verschiedenen Plasmajets

Oberflächenspannung der PP-Folie* nach der Behandlung	Plasmaquelle	Arbeitsgas	Leistung
56 mN/m	DBE-Jet aus dieser Arbeit, lange Elektrode	Luft	20 W
56 mN/m	DBE-Jet (ebenfalls hoher Gasstrom), aus [Nut99]	Luft	200 W
52 mN/m	DBE-Jet, aus [Noe04]	Luft	?
39 mN/m	Remote-Plasma einer DC-Glimmentladung, aus [Jac10]	Luft	~100W
48 mN/m	DBE-Jet, aus [Kuw08]	He	?

*Die Oberflächenspannung der unbehandelten PP-Folie liegt bei ~34 mN/m.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Hauptanwendungsgebiet für nichtthermische Plasmajets ist die Behandlung von Oberflächen im Hinblick auf Reinigung, Aktivierung, Modifizierung oder auch Beschichtung. Ein weiteres Einsatzfeld mit hohem Innovationspotential sind biomedizinische Anwendungen und die Verwendung zur Sterilisation. Voraussetzung für eine effektive Plasmabehandlung ist in jedem Fall eine hohe Konzentration reaktiver Plasmaspezies und eine ausreichende Reichweite dieser Spezies.

Herkömmliche Plasmajets benutzen als Prozessgas überwiegend Edelgase (He, Ar) oder auch Stickstoff. Mit solchen Jets lassen sich sichtbare Plasmastrahlen bis zu einer Länge von einigen Zentimetern erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein nichtthermischer Plasmajet auf Grundlage einer dielektrisch behinderten Entladung (DBE) entwickelt, der ausschließlich mit Umgebungsluft betrieben werden kann. Dieser Jet erzeugt allerdings keinen sichtbaren Plasmastrahl. Da Sauerstoff ein effektiver Quencher angeregter Zustände ist, ist es prinzipbedingt nicht möglich, langreichweitige sichtbare Plasmastrahlen mit Luft zu erzeugen. Ein generelles Problem beim Betrieb von Plasmajets ist die Ozonproduktion. Naturgemäß entstehen bei allen atmosphärischen Plasmen erhebliche Mengen Ozon.

Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, eine möglichst hohe Konzentration chemisch reaktiver Plasmaspezies zu erzeugen und die Reichweite dieser Teilchen zu maximieren. Ein weiteres Ziel war die Minimierung der Ozonproduktion beim Betrieb des Plasmajets.

Zum Erreichen dieser Ziele wurde zunächst der Einfluss äußerer Betriebsparameter wie Material und Dicks des Dielektrikums, Leistung, Gasvolumenstrom, Spaltgröße sowie die Länge der Elektrode auf die Eigenschaften eines Luftplasmas erfasst. Die Charakterisierung des Plasma erfolgte hierzu mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie (OES) und elektrischen Messtechnik, die Bestimmung der Ozonkonzentration erfolgte über Absorptionsspektroskopie. Die Optimierungsergebnisse konnten durch die Simulation des Plasmas mit Hilfe von COMSOL bestätigt und ergänzt werden. Die Plasmasimulation lieferte dabei insbesondere zusätzliche Ergebnisse über die Bildungsgeschwindigkeiten und Lebensdauern der einzelnen Plasmaspezies.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass sich durch eine geeignete Anpassung des Dielektrikums, der Gasströmungsgeschwindigkeit, der Spaltgröße und der Elektrodengeometrie die Leistungsfähigkeit eines Plasmajets deutlich steigern lässt. Auch die Ozonkonzentration konnte deutlich minimiert werden, jedoch waren im Sinne einer Wirkungsminimierung Kompromisse notwendig.

Der hier konzipierte Plasmajet weist vor allem vier Besonderheiten auf:

- Der Jet besitzt ein Dielektrikum aus MgO. MgO hat im Vergleich zu Al₂O₃ oder Quarzglas einen höheren Sekundärelektronenkoeffizienten. Hierdurch werden während der Entladung mehr Sekundärelektronen von der Oberfläche des Dielektrikums emittiert, die zudem aufgrund der geringeren Austrittsarbeit eine höhere Energie aufweisen. Dies führt zur Entstehung von mehr Mikroentladungen und damit zu einer höheren Elektronendichte und einer höheren Konzentration reaktiver Plasmaspezies. Die Verwendung von MgO als Dielektrikum für BDEs ist bisher nur für Mikro-Plasmaquellen vor allem aus Plasmabildschirmen bekannt. Die Skalierung auf größere Plasmaquellen im Zentimeter-Maßstab wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführt. Da die Emission von Sekundärelektronen ein Oberflächeneffekt ist, ist es wichtig dass das Dielektrikum möglichst dünn ist (großes Verhältnis Oberfläche/Volumen), damit der Effekt zum Tragen kommt. Die Dicke der hier verwendeten Dielektrika beträgt 0,5 mm.
- Der Jet besitzt einen schmalen Entladungsspalt. Dies führt trotz gleicher Leistung und gleichem Gasvolumenstrom zu mehr Mikroentladungen und damit zu einer höheren Konzentration an O-Atome und elektronisch angeregter Spezies.
- Der Jet besitzt eine sehr schmale Düse mit einer Höhe von nur 0,15 mm. In Kombination mit einem relativ hohen Gasfluss (46 l/min) ergibt dies eine sehr hohe Strömungsgeschwindigkeit im Plasmastrahl von 340 m/s (Schallgeschwindigkeit). Hierdurch lässt sich die Reichweite kurzlebiger Plasmaspezies – insbesondere die der O-Atome – sehr effektiv verlängern.
- Der Jet besitzt eine kurze Elektrode mit einer Länge von 3 mm. Damit steigt im Vergleich zu einer größeren Elektrode zum einen bei gleicher Leistung die Spannung über dem Gasspalt. Dies führt zu einer höheren Elektronendichte und somit zu einer höheren Konzentration reaktiver Plasmaspezies. Zum anderen ist dadurch die Aufenthaltsdauer der Gasmoleküle im Plasma verkürzt. Bei einem Gasstrom von 46 l/min beträgt diese nur 18 µs. Dies führt zu einer Verminderung der Ozonproduktion von rund 25 %, da die Bildungsgeschwindigkeit von Ozon mit ca. 100 µs länger ist. Die Konzentration wichtiger reaktiver Plasmaspezies wie O-Atome bleibt davon unberührt, da diese in weniger als 1 µs gebildet werden. Eine Verkürzung der Elektrode zur Erhöhung der Elektronendichte und zur gleichzeitigen Reduktion der Ozonkonzentration ist neu und wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Die Charakterisierung des Plasmajets erfolgte im Wesentlichen über numerische Simulation. Der Vorteil der Simulation war dabei, dass Informationen über die zeitabhängige Konzentration aller Spezies erhalten werden konnten. Das Hauptreaktionsprodukt im Plasmastrahl ist demnach Ozon mit einer Konzentration von $3,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bzw. 12 ppm. In geringeren Konzentrationen entstehen N₂O, OH, HO₂, N und NO. Diese Produkte sind relativ stabil, die Reichweite dieser Stoffe ist somit lang. Die Konzentration an O-Atomen beträgt am Ende der Düse bzw. zu Beginn des Plasmastrahls $1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Da die Lebensdauer jedoch nur 20 µs beträgt, fällt die Konzentration auf der Zeitskala von einigen 10 µs schnell ab. Die Reichweite von O-Atomen ist daher auf wenige Zentimeter begrenzt. Die Konzentration an

Ionen ist mit etwa $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ um einige Zehnerpotenzen geringer und fällt ebenfalls innerhalb von Mikrosekunden schnell ab. Die Ergebnisse aus der Simulation konnten experimentell mit Hilfe von Absorptions- und Raman-Spektroskopie verifiziert werden.

Zum Nachweis des tatsächlichen Behandlungseffekts wurden PVC- und PP-Folien mit dem Plasmajet behandelt. Der Behandlungserfolg – d.h. die Erhöhung der Oberflächenspannung – wurde über Randwinkelmessungen nachgewiesen. Mit dem Plasmajet lässt sich die Oberflächenspannung einer PP-Folie nach einer Behandlungszeit von 10 s/cm^2 mit einer Leistung von 12 W von 35 mN/m auf 59 mN/m erhöhen. Die Reichweite des Plasmajets beträgt einige 10 mm. Sowohl die Reichweite als auch der Behandlungseffekt werden mit abnehmendem Gasstrom deutlich geringer. Dies korreliert mit der abnehmenden Konzentration an O-Atomen.

Insgesamt konnten die hier entwickelten Neuerungen in entscheidender Weise dazu beitragen, einen nichtthermischen Luft-Plasmajet auf Grundlage einer DBE zu verbessern. Das Ziel, die Ozonkonzentration unter ein gesundheitlich unbedenkliches Maß (der TRK-Wert liegt bei 0,15 ppm) zu bringen, konnte nicht erreicht werden. Der Grund ist, dass Maßnahmen, die zu einer deutlichen Reduktion der Ozonkonzentration führen, auch mit einer Einbuße der Leistungsfähigkeit des Plasmajets einhergehen. Die wirksamste Maßnahme zur Erniedrigung der Ozonkonzentration liegt z.B. in einer deutlichen Reduktion des Gasstroms. Hier haben Randwinkelmessungen jedoch gezeigt, dass damit auch der Behandlungseffekt des Jets deutlich nachlässt. Die Ozonkonzentration konnte zwar durch den schmalen Gasspalt und insbesondere auch durch die Verkürzung der Elektrode verringert werden; eine Reduktion der Ozonkonzentration unter ein gesundheitlich unbedenkliches Maß wird jedoch prinzipbedingt nicht möglich sein.

In künftigen Weiterentwicklungen wäre es wünschenswert, die Leistung des Plasmajets noch weiter zu erhöhen. Die maximal erreichbare Leistung des Jets lag mit der langen Elektrode bei 20 W, mit der kurzen Elektrode bei 15 W. Da jedoch insbesondere bei der kurzen Elektrode die Spannung über dem Gasspalt schnell Werte über 10 kV (Amplitude) erreicht, ist die Leistungsfähigkeit des hier verwendeten Netzteils damit ausgeschöpft. Zur weiteren Erhöhung der Leistung wäre ein leistungsstärkeres Netzteil notwendig. Die Durchschlagsfestigkeit der verwendeten MgO-Dielektrika wäre mit 39 kV/mm für eine weitere Leistungserhöhung bereits ausreichend.

Zur weiteren Erhöhung der Gasströmungsgeschwindigkeit über Schallgeschwindigkeit hinaus ist eine Lavaldüse notwendig. Dies würde bei dem hier gewählten Aufbau zu einer Verlängerung der Düse führen. Durch die hiermit verbundene Vergrößerung des Behandlungsabstands würde damit der positive Effekt durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit wieder zunichte gemacht werden. Für eine Lavaldüse müsste sich der Aufbau z.B. in der Art ändern, dass sich die Elektrode als schmaler Ring im divergenten Teil der Düse befindet.

10 Anhang

10.1 Verwendete Symbole

Tabelle 10-1: Verwendete Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Elektrodenfläche	m^2
A_{kl}	Einsteinkoeffizient der spontanen Emission	s^{-1}
b_λ	spektrale Strahldichte	$\text{W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ sr}^{-1}$
B	Kapazitiver Blindleitwert	$1/\Omega$
C	Kapazität	F
d	Spaltgröße	m
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
\mathbf{D}	Dielektrische Verschiebung	C m^{-2}
d	Dicke des Dielektrikums	m
D_{AB}	Binärer Diffusionskoeffizient	m^2/s
e	Elementarladung = $1,60218 \cdot 10^{-19}$	C
E	Energie	J
\mathbf{E}	Elektrisches Feld	V/m
E/N_n	Reduzierte Feldstärke, $1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ Vm}^2$	Td oder Vm^2
f	Frequenz der verwendeten Wechselspannung	Hz
F	Strahlungsleistung	W
g_m	statistisches Gewicht des Zustands m	-
G	Leitwert	$1/\Omega$
h	Plancksche Konstante = $6,6261 \cdot 10^{-34}$	J·s
I	Strahlungsintensität, -leistung	W
$i_0(t)$	Im Gesamtsystem fließender Strom	A
$I_{k \rightarrow l}$	spektrale Linienintensität	W cm^{-3}
I_λ	Kontinuumsintensität	$\text{W cm}^{-3} \text{ nm}^{-1}$
$i_p(t)$	Im Plasma fließender Strom	A
\mathbf{j}_k	Diffusiver Flussvektor	$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
\mathbf{J}_k	Diffusiver Flussvektor	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
k	Adiabatenkoeffizient	-
k_B	Boltzmann-Konstante = $1,3807 \cdot 10^{-23}$	J/K
M	Molekulargewicht	kg/mol
N_A	Avogadro-Konstante = $6,0221 \cdot 10^{23}$	1/mol
N_n	Neutralgasdichte	$1/\text{m}^3, 1/\text{cm}^3$
n_i	Teilchendichte, Besetzungsdichte des Zustands i	$1/\text{cm}^3$
P	Leistung	W
P_0	Gesamtleistung	W
p	Druck	Pa, Torr

Q	Zustandssumme	-
q	Ladung	C
R	Wirkwiderstand, Ohmscher Widerstand	Ω
R	Gaskonstante, für Luft = 287,0	Nm/kg·K
R_j	Reaktionsgeschwindigkeit für Spezies j	1/(m ³ s)
T	Temperatur	K
T_e	Elektronentemperatur	V, K
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
$u_0(t)$	Über den Elektroden anliegende Gesamtspannung	V
\hat{u}_0	Amplitude von $u_0(t)$	V
$u_p(t)$	Über dem Gasspalt anliegende Spannung	V
\hat{u}_p	Amplitude von $u_p(t)$	V
v	Geschwindigkeit	m/s
V	Spezifisches Volumen	m ³ /kg
w_k	Massenanteil von Spezies k	-
W	Arbeit, Energie	eV
x_k	Molenbruch von Spezies k	-
X	Blindwiderstand	Ω
Y	Scheinleitwert	1/ Ω
Z	Impedanz, Wechselstromwiderstand	Ω
Z	Scheinwiderstand	Ω

Γ	Teilchenfluss	1/(s·m ²)
γ_i	Sekundärelektronenkoeffizient	-
δ	Verlustwinkel	-
ε/k_B	Charakteristische Energie	K
ε_0	Dielektrizitätskonstante = 8,8542 · 10 ⁻¹²	C ² ·J ⁻¹ ·m ⁻¹
ε_e	Elektronenenergie	V
ε_r	Relative Permittivität	-
λ	Wellenlänge	m
λ	Mittlere freie Weglänge	m
μ	Mobilität	m ² /(V·s)
μ	Reduzierte Masse	kg
μ	Dipolmoment	D
$\nu_{k \rightarrow l}$	Frequenz eines Übergangs	1/s
ρ	Raumladungsdichte	C/m ³
ρ_s	Oberflächenladungsdichte	C/m ²
ζ	Stoßparameter, charakteristische Länge	Å
θ	Elektrisches Potential	V
ω	Kreisfrequenz, $\omega = 2\pi f$	1/s
Ω	Raumwinkel	Sr

10.2 Berücksichtigte Spezies und deren Eigenschaften

Tabelle 10-2: Im Modell berücksichtigte Spezies, Lennard-Jones-Parameter ζ und ϵ/k_B , Dipolmomente μ und Anfangskonzentrationen x_0 (Molenbruch)

Spezies	$\zeta / \text{\AA}$	$\epsilon/k_B / \text{K}$	Quelle	μ / D	Quelle	x_0
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$	3,681	91,5	[Eic02]	-		0,786
$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$	3,681	91,5		-		$1 \cdot 10^{-8}$
$\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$	3,681	91,5		-		$1 \cdot 10^{-8}$
$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$	3,681	91,5		-		$1 \cdot 10^{-8}$
$\text{N}_2(\text{a}^{\text{d}}\Sigma_u^-)$	3,681	91,5		-		$1 \cdot 10^{-8}$
N_2^+	3,681	91,5		-		$2,6 \cdot 10^{-11}$
N_4^+	3,681	91,5		-		$2,6 \cdot 10^{-11}$
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-)$	3,433	113	[Eic02]	-		0,21
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$	3,433	113		-		$1 \cdot 10^{-8}$
$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$	3,433	113		-		$1 \cdot 10^{-8}$
$\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$, $\text{O}_2(\text{C}^3\Delta_u)$, $\text{O}_2(\text{c}^1\Sigma_u^-)^{11}$	3,433	113		-		$1 \cdot 10^{-8}$
O_2^+	3,433	113		-		$2,6 \cdot 10^{-11}$
O_2^-	3,433	113		-		$2,6 \cdot 10^{-11}$
O^-	3,05	106,7		-		$2,6 \cdot 10^{-11}$
N	3,298	71,4	[Eic02]	-		$1 \cdot 10^{-8}$
O	3,05	106,7	[Eic02]	-		$1 \cdot 10^{-8}$
$\text{O}(1\text{D})$	3,05	106,7		-		$1 \cdot 10^{-8}$
O_3	3,875	208,4	[Eic02]	0,53	[Ayl86]	$1 \cdot 10^{-10}$
NO	3,47	119	[Eic02]	0,15	[Ayl86]	$1 \cdot 10^{-10}$
NO_2	3,765	210	[Eic02]	0,3	[Ayl86]	$1 \cdot 10^{-10}$
NO_3	3,77	395	[Eic02]	-		$1 \cdot 10^{-10}$
N_2O	3,879	220	[Eic02]	0,18	[Ayl86]	$1 \cdot 10^{-10}$
N_2O_5	4,57	450	[Eic02]	0,39	*	$1 \cdot 10^{-10}$
H_2O	2,71	506	[Wen91]	1,85	[Ayl86]	0,004
OH	3,147	79,8	[Wen91]	2,0	*	$1 \cdot 10^{-10}$
H	2,25	37	[Wen91]	-		$1 \cdot 10^{-10}$
HO_2	3,068	168	[Wen91]	1,49	*	$1 \cdot 10^{-10}$
HNO_2	4,36	200	[McG98]	1,68	*	$1 \cdot 10^{-10}$
HNO_3	4,28	421	[McG98]	2,15	[Ayl86]	$1 \cdot 10^{-10}$
H_2O_2	4,196	289	[Wen91]	2,19	[Ayl86]	$1 \cdot 10^{-10}$

* Da hierfür keine Literaturwerte existieren, wurden die Werte mit Gaussian (HF/ STO-3G) berechnet.

¹¹ Die Energieniveaus des $\text{A}^3\Sigma_u^+$, $\text{C}^3\Delta_u$ - und $\text{c}^1\Sigma_u^-$ -Zustands liegen sehr eng beieinander (s. Abbildung 2.8 auf Seite 22) und wurden in dieser Arbeit daher gemeinsam betrachtet. Die Bezeichnung im Text für die Gesamtheit aller drei Zustände ist der Einfachheit halber nur $\text{A}^3\Sigma_u^+$.

10.3 Berücksichtigte Reaktionen

Tabelle 10-3: Im Modell berücksichtigte Elektronenstoßreaktionen

Nr.	Reaktion	Energieverlust / eV	Kollisionstyp
1	$e + N_2 \Rightarrow e + N_2$	-	elastisch
2	$e + N_2 \Rightarrow e + N_2(A3)$	6,17	Anregung
3	$e + N_2 \Rightarrow e + N_2(B3)$	7,35	Anregung
4	$e + N_2 \Rightarrow e + N_2(C3)$	11,03	Anregung
5	$e + N_2 \Rightarrow e + N_2(a1)$	8,4	Anregung
6	$e + N_2 \Rightarrow e + e + N_2^+$	15,50	Ionisation
7	$e + N_2 \Rightarrow e + N + N$	9,0	Dissoziation
8	$e + O_2 \Rightarrow e + O_2$	-	Elastisch
9	$e + O_2 \Rightarrow e + O_2(a1)$	0,977	Anregung
10	$e + O_2 \Rightarrow e + O_2(b1)$	1,627	Anregung
11	$e + O_2 \Rightarrow e + O_2(A, c, C)$	4,50	Anregung
12	$e + O_2 \Rightarrow e + e + O_2^+$	12,06	Ionisation
14	$e + O_2 \Rightarrow O_2^-$	-	Anlagerung
15	$e + O_2 \Rightarrow O + O^-$	-	Anlagerung
16	$e + O_2 \Rightarrow e + O + O$	6,00	Dissoziation
17	$e + O_2 \Rightarrow e + O + O(1D)$	8,40	Dissoziation

Tabelle 10-4: Im Modell berücksichtigte Reaktionen mit Ionen, Rekombination

Nr.	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante [s ⁻¹], [cm ³ s ⁻¹], [cm ⁶ s ⁻¹]	Quelle *
18	$O^- + N_2(A3) \Rightarrow O + N_2 + e$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	[Kos92], [Hum02]
19	$O^- + O \Rightarrow O_2 + e$	$5 \cdot 10^{-10}$	[Kos92]
20	$O^- + O_2(a1) \Rightarrow O_2^- + O$	$1 \cdot 10^{-10}$	[Kos92] [Hum02]
21	$O^- + O_2(b1) \Rightarrow O + O_2 + e$	$6,9 \cdot 10^{-10}$	[Kos92], [Hum02]
22	$O_2^- + O_2(a1) \Rightarrow O_2 + O_2 + e$	$2 \cdot 10^{-10}$	[Kos92], [Hum02]
23	$O_2^- + O_2(b1) \Rightarrow O_2 + O_2 + e$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	[Kos92], [Hum02]
24	$O_2^- + O \Rightarrow O^- + O_2$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	[Hum02], [Hum02]
25	$O_2^- + N_2(A3) \Rightarrow O_2 + N_2 + e$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	[Kos92], [Hum02]
26	$N_2(A3) + N_2(a1) \Rightarrow N_4^+ + e$	$5 \cdot 10^{-11}$	[Kos92]
27	$N_2(a1) + N_2(a1) \Rightarrow N_4^+ + e$	$2 \cdot 10^{-10}$	[Kos92]
28	$N_4^+ + e \Rightarrow N_2 + N_2$	$2 \cdot 10^{-6} \cdot (300/T_e)^{0,5}$	[Kos92]
29	$N_2^+ + e \Rightarrow N + N$	$2,8 \cdot 10^{-7} \cdot (300/T_e)^{0,5}$	[Kos92]
30	$O_2^+ + e \Rightarrow O + O$	$2 \cdot 10^{-7} \cdot (300/T_e)$	[Kos92]
31	$N_4^+ + N_2 \Rightarrow N_2^+ + N_2 + N_2$	$10^{(-14,6+0,0036 \cdot (T-300))}$	[Kos92]
32	$N_4^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + N_2 + N_2$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	[Kos92]

* und Literaturzitate darin

Tabelle 10-5: Im Modell berücksichtigte Neutralgasreaktionen

Nr.	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante [s ⁻¹], [cm ³ s ⁻¹] bzw. [cm ⁶ s ⁻¹]	Quelle [*]
33	O ₂ (A, c, C) + O ₂ => O ₂ (b1) + O ₂ (b1)	2,9·10 ⁻¹³	[Kos92]
34	O ₂ (A, c, C) + N ₂ => O ₂ (b1) + N ₂	3·10 ⁻¹³	[Kos92]
35	O + O + N ₂ => O ₂ + N ₂	2,76·10 ⁻³⁴ · exp(720/T)	[Kos92]
36	O + O + O ₂ => O ₂ + O ₂	2,45·10 ⁻³¹ · T ^{-0,63}	[Kos92]
37	O + O + N ₂ => O ₂ (a1) + N ₂	1,3·10 ⁻³⁰ · T ⁻¹ · exp(-170/T)	[Ste01]
38	O + O + O ₂ => O ₂ (a1) + O ₂	1,3·10 ⁻³⁰ · T ⁻¹ · exp(-170/T)	[Ste01]
39	O + O + N ₂ => O ₂ (b1) + N ₂	6·10 ⁻³¹ · T ⁻¹ · exp(-170/T)	[Ste01]
40	O + O + O ₂ => O ₂ (b1) + O ₂	6·10 ⁻³¹ · T ⁻¹ · exp(-170/T)	[Ste01]
41	O + O + N ₂ => O ₂ (A, c, C) + N ₂	1,2·10 ⁻³⁴	[Ste01]
42	O + O + O ₂ => O ₂ (A, c, C) + O ₂	1,2·10 ⁻³⁴	[Ste01]
43	O + O ₂ + O ₂ => O ₃ + O ₂	6,9·10 ⁻³⁴ · (300/T) ^{1,25}	[Kos92]
44	O + O ₂ + N ₂ => O ₃ + N ₂	6,2·10 ⁻³⁴ · (300/T) ²	[Kos92]
45	O + O ₃ => O ₂ + O ₂	2·10 ⁻¹¹ · exp(-2300/T)	[Kos92]
46	O + O ₃ => O ₂ (a1) + O ₂	6,3·10 ⁻¹² · exp(-2300/T)	[Ste01]
47	O + O ₃ => O ₂ (b1) + O ₂	3,2·10 ⁻¹² · exp(-2300/T)	[Ste01]
48	O + NO + N ₂ => NO ₂ + N ₂	6,34·10 ⁻³² · (300/T) ^{1,8}	[Kos92]
49	O + NO + O ₂ => NO ₂ + O ₂	6,34·10 ⁻³² · (300/T) ^{1,8}	[Kos92]
50	O + NO ₂ => NO + O ₂	1,13·10 ⁻¹¹ · (T/1000) ^{0,18}	[Kos92]
51	O + NO ₂ => NO ₃	2,19·10 ⁻¹¹	[Kos92]
52	O + NO ₂ + N ₂ => NO ₃ + N ₂	8,08·10 ⁻³³ · (1000/T) ²	[Kos92]
53	O + NO ₂ + O ₂ => NO ₃ + O ₂	8,08·10 ⁻³³ · (1000/T) ²	[Kos92]
54	O + NO ₃ => NO ₂ + O ₂	1·10 ⁻¹¹	[Kos92], [Ste01] [Hum02]
55	O(1D) + N ₂ O => N ₂ + O ₂	4,4·10 ⁻¹¹	[Kos92], [Ste01]
56	O(1D) + N ₂ O => NO + NO	7,2·10 ⁻¹¹	[Kos92], [Ste01]
57	O(1D) + N ₂ O => O + N ₂ O	1·10 ⁻¹²	[Ste01] [Hum02]
58	O(1D) + NO => O ₂ + N	1,7·10 ⁻¹⁰	[Kos92] [Hum02]
59	O(1D) + NO ₂ => O ₂ + NO	1,4·10 ⁻¹⁰	[Ste01] [Hum02]
60	O(1D) + O => O + O	7,5·10 ⁻¹¹	[Ste01]
61	O(1D) + O ₂ => O + O ₂ (a1)	1·10 ⁻¹²	[Hum02]

62	$O(1D) + O_2 \Rightarrow O + O_2(b1)$	$2.56 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(67/T)$	[Kos92], [Ste01] [Hum02]
63	$O(1D) + O_2 \Rightarrow O + O_2$	$6,4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(67/T)$	[Kos92], [Ste01]
64	$O(1D) + N_2 \Rightarrow O + N_2$	$1,8 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(107/T)$	[Kos92], [Ste01]
65	$O(1D) + O_3 \Rightarrow O_2 + O + O$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	[Kos92], [Ste01] [Hum02]
66	$O(1D) + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	[Kos92] [Hum02]
67	$O(1D) + O_3 \Rightarrow O_2(a1) + O_2$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	[Ste01]
68	$O(1D) + O_3 \Rightarrow O_2(b1) + O_2$	$7,7 \cdot 10^{-12}$	[Ste01]
69	$O(1D) + O_3 \Rightarrow O_2(A, c, C) + O_2$	$7,4 \cdot 10^{-11}$	[Ste01]
70	$O_2(a1) + O \Rightarrow O_2 + O$	$7,10^{-16}$	[Kos92]
71	$O_2(a1) + N_2 \Rightarrow O_2 + N_2$	$3 \cdot 10^{-21}$	[Kos92]
72	$O_2(a1) + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2 + O$	$9,7 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-1564/T)$	[Kos92]
73	$O_2(a1) + O_2 \Rightarrow O_2 + O_2$	$2,2 \cdot 10^{-18} \cdot (T/300)^{0,8}$	[Kos92] [Hum02]
74	$O_2(a1) + O_2(a1) \Rightarrow O_2(b1) + O_2$	$2,2 \cdot 10^{-18}$	[Ste01]
75	$O_2(b1) + O \Rightarrow O_2(a1) + O$	$8 \cdot 10^{-14}$	[Kos92] [Ste01] [Hum02]
76	$O_2(b1) + O \Rightarrow O_2 + O(1D)$	$3,39 \cdot 10^{-11} \cdot (300/T)^{0,1} \cdot \exp(-4201/T)$	[Kos92]
77	$O_2(b1) + O_2 \Rightarrow O_2 + O_2$	$4 \cdot 10^{-17}$	[Ste01] [Hum02]
78	$O_2(b1) + N_2 \Rightarrow O_2(a1) + N_2$	$4,9 \cdot 10^{-15} \cdot \exp(-253/T)$	[Kos92]
79	$O_2(b1) + O_2 \Rightarrow O_2(a1) + O_2$	$4,3 \cdot 10^{-22} \cdot T^{2,4} \cdot \exp(-241/T)$	[Kos92]
80	$O_2(b1) + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2 + O$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	[Kos92]
81	$O_2(b1) + O_3 \Rightarrow O_2(a1) + O_2 + O$	$7 \cdot 10^{-12}$	[Ste01]
82	$N_2(A3) + N_2(A3) \Rightarrow N_2(B3) + N_2$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	[Sim03]
83	$N_2(A3) + N_2(A3) \Rightarrow N_2(C3) + N_2$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	[Sim03]
84	$N_2(A3) + O_2 \Rightarrow N_2 + O + O$	$2,54 \cdot 10^{-12}$	[Kos92]
85	$N_2(A3) + O_2 \Rightarrow N_2O + O$	$7,8 \cdot 10^{-12}$	[Kos92] [Hum02]
86	$N_2(A3) + O_2 \Rightarrow N_2 + O_2(a1)$	$1,29 \cdot 10^{-12}$	[Kos92]
87	$N_2(A3) + O \Rightarrow NO + N$	$7 \cdot 10^{-12}$	[Kos92] [Hum02]
88	$N_2(A3) + O \Rightarrow N_2 + O$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	[Kos92]

89	$N_2(A3) + N_2 \Rightarrow N_2 + N_2$	$3 \cdot 10^{-18}$	[Kos92]
90	$N_2(A3) + NO \Rightarrow N_2 + NO$	$7 \cdot 10^{-11}$	[Kos92] [Hum02]
91	$N_2(A3) + N_2O \Rightarrow N_2 + N_2 + O$	$1 \cdot 10^{-11}$	[Kos92] [Hum02]
92	$N_2(A3) + NO_2 \Rightarrow NO + O + N_2$	$1 \cdot 10^{-12}$	[Ste01] [Hum02]
93	$N_2(B3) + N_2 \Rightarrow N_2(A3) + N_2$	$5 \cdot 10^{-11}$	[Kos92]
94	$N_2(B3) + O_2 \Rightarrow N_2 + O + O$	$3 \cdot 10^{-10}$	[Kos92]
95	$N_2(B3) \Rightarrow N_2(A3)$	$1.5 \cdot 10^5$	[Kos92]
96	$N_2(C3) + N_2 \Rightarrow N_2(a1) + N_2$	$1 \cdot 10^{-11}$	[Kos92]
97	$N_2(C3) + O_2 \Rightarrow N_2 + O + O$	$3 \cdot 10^{-10}$	[Kos92]
98	$N_2(C3) \Rightarrow N_2(B3)$	$3 \cdot 10^7$	[Kos92]
99	$N_2(a1) + N_2 \Rightarrow N_2(B3) + N_2$	$2 \cdot 10^{-13}$	[Kos92]
100	$N_2(a1) + O_2 \Rightarrow N_2 + O + O$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	[Kos92]
101	$N + NO \Rightarrow N_2 + O$	$1,05 \cdot 10^{-12} \cdot T^{0,5}$	[Kos92] [Hum02]
102	$N + NO_2 \Rightarrow N_2O + O$	$3 \cdot 10^{-12}$	[Kos92] [Hum02]
103	$N + NO_2 \Rightarrow NO + NO$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	[Kos92]
104	$N + NO_2 \Rightarrow N_2 + O_2$	$7 \cdot 10^{-13}$	[Kos92]
105	$N + O_2 \Rightarrow NO + O$	$1,1 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(-3150/T)$	[Kos92] [Hum02]
106	$N + O_2(a1) \Rightarrow NO + O$	$1 \cdot 10^{-16}$	[Ste01]
107	$N + O_3 \Rightarrow NO + O_2$	$1 \cdot 10^{-16}$	[Kos92] [Hum02]
108	$N + N + N_2 \Rightarrow N_2 + N_2$	$8,27 \cdot 10^{-34} \cdot \exp(500/T)$	[Kos92]
109	$N + N + O_2 \Rightarrow N_2 + O_2$	$8,27 \cdot 10^{-34} \cdot \exp(500/T)$	[Kos92]
110	$N + O + N_2 \Rightarrow NO + N_2$	$1,76 \cdot 10^{-31} \cdot T^{-0,5}$	[Kos92]
111	$N + O + O_2 \Rightarrow NO + O_2$	$1,76 \cdot 10^{-31} \cdot T^{-0,5}$	[Kos92]
112	$NO + O_3 \Rightarrow NO_2 + O_2$	$4,3 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1560/T)$	[Kos92]
113	$NO + NO_3 \Rightarrow NO_2 + NO_2$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	[Kos92]
114	$NO + NO + O_2 \Rightarrow NO_2 + NO_2$	$3,3 \cdot 10^{-39} \cdot \exp(526/T)$	[Ste01]
115	$NO + NO_3 \Rightarrow NO + NO + O_2$	$2,71 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-947/T)$	[Ste01]
116	$NO_2 + NO_3 \Rightarrow N_2O_5$	$1.59 \cdot 10^{-12} \cdot (T/300)^{0,2}$	[Ste01]
117	$NO_2 + NO_3 + N_2 \Rightarrow N_2O_5 + N_2$	$3,69 \cdot 10^{-30} \cdot (300/T)^5$	[Kos92]
118	$NO_2 + NO_3 + O_2 \Rightarrow N_2O_5 + O_2$	$3,69 \cdot 10^{-30} \cdot (300/T)^5$	[Kos92]
119	$NO_2 + O_3 \Rightarrow NO_3 + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-2450/T)$	[Kos92] [Ste01] [Hum02]
120	$NO_2 + O_3 \Rightarrow NO + O_2 + O_2$	$1 \cdot 10^{-18}$	[Ste01]

121	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$	$2,3 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-1600/T)$	[Kos92], [Ste01]
122	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-3000/T)$	[Kos92]
123	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{N}_2$	$1,7 \cdot 10^8 \cdot T^{-4,4} \cdot \exp(-11080/T)$	[Ste01]
124	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1,7 \cdot 10^8 \cdot T^{-4,4} \cdot \exp(-11080/T)$	[Ste01]
125*	$e + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow e + \text{OH} + \text{H}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	[Mok98]
126	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}(1\text{D}) \Rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	[Mok98]
127	$\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2(\text{A3}) \Rightarrow \text{OH} + \text{N}_2 + \text{H}$	$5 \cdot 10^{-14}$	[NIST]
128	$\text{OH} + \text{O}_3 \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1,3 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-956/T)$	[Mok98]
129	$\text{OH} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4,8 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(250/T)$	[Mok98]
130	$\text{OH} + \text{N} \Rightarrow \text{NO} + \text{H}$	$4,9 \cdot 10^{-11}$	[Mok98]
131	$\text{OH} + \text{O} \Rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$2,3 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(110/T)$	[Mok98]
132	$\text{O}_3 + \text{H} \Rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$1,4 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-480/T)$	[Mok98]
133	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \Rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$2 \cdot 10^{-15}$	[Guo10]
134	$\text{HO}_2 + \text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$2,9 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(200/T)$	[Mok98]
135	$\text{HO}_2 + \text{H} \Rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$3 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-500/T)$	[Mok98]
136	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{N}_2$	$1 \cdot 10^{-32} \cdot (T/1000)^{-1,42}$	[Mok98]
137	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1 \cdot 10^{-32} \cdot (T/1000)^{-1,42}$	[Mok98]
138	$\text{NO} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3,7 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(240/T)$	[Mok98]
139	$\text{NO} + \text{OH} + \text{N}_2 \Rightarrow \text{HNO}_2 + \text{N}_2$	$7,4 \cdot 10^{-31} \cdot (T/300)^{-2,4}$	[Mok98]
140	$\text{NO} + \text{OH} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	$7,4 \cdot 10^{-31} \cdot (T/300)^{-2,4}$	[Mok98]
141	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{N}_2 \Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{N}_2$	$2,6 \cdot 10^{-30} \cdot (T/300)^{-2,7}$	[Mok98]
142	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	$2,6 \cdot 10^{-30} \cdot (T/300)^{-2,7}$	[Mok98]
143	$\text{NO}_3 + \text{OH} \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	[Mok98]
144	$\text{HNO}_2 + \text{OH} \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-390/T)$	[Mok98]
145	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \Rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(650/T)$	[Dor03]
146	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{N}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,9 \cdot 10^{-33} \cdot \exp(980/T)$	[Dor03]
147	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,9 \cdot 10^{-33} \cdot \exp(980/T)$	[Dor03]
148	$\text{OH} + \text{OH} + \text{N}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2$	$6,9 \cdot 10^{-31} \cdot (T/298)^{-0,8}$	[Dor03]
149	$\text{OH} + \text{OH} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$6,9 \cdot 10^{-31} \cdot (T/298)^{-0,8}$	[Dor03]
150	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2,9 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-160/T)$	[Dor03]
151	$\text{OH} + \text{OH} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	[Guo10]

* und Literaturzitate darin

10.4 Berücksichtigte Oberflächenreaktionen

Tabelle 10-6: Im Modell berücksichtigte Oberflächenreaktionen

Nr.	Reaktion	Haftkoeffizient
1	$N_2(A3) \Rightarrow N_2$	1
2	$N_2(B3) \Rightarrow N_2$	0,01
3	$N_2(C3) \Rightarrow N_2$	0,01
4	$N_2(a1) \Rightarrow N_2$	0,01
5	$N_2^+ \Rightarrow N_2$	1
6	$N_4^+ \Rightarrow N_2 + N_2$	1
7	$N \Rightarrow 0,5N_2$	0,001
8	$O_2(a1) \Rightarrow O_2$	0,01
9	$O_2(b1) \Rightarrow O_2$	0,01
10	$O_2(A3) \Rightarrow O_2$	0,01
11	$O_2^+ \Rightarrow O_2$	1
12	$O_2^- \Rightarrow O_2$	1
14	$O^- \Rightarrow O$	1
15	$O \Rightarrow 0,5O_2$	0,001
16	$O(1D) \Rightarrow O$	0,01

Hierzu erforderliche Eingabedaten:

- Sekundärelektronenkoeffizient γ_i :

MgO: 0,11

Al₂O₃ und anderen: 0,099

- Austrittsarbeit W_A :

MgO: 4,7 eV

Al₂O₃ und andere: 4,4 eV

- Energie der Sekundärelektronen:

Für Ionen: $W = W_I - 2 W_A$

Für Metastabile: $W = W^* - W_A$

10.5 Berechnung der Kapazität des Dielektrikums

Die Berechnung der Kapazität des Dielektrikums erfolgte entsprechend der Gleichungen (2.11) und (2.12) auf Seite 17. Die Werte für die relative Permittivität ϵ_r können Tabelle 4-1 auf Seite 60 entnommen werden. Die Schwierigkeit besteht in diesem Fall in der korrekten Bestimmung der Fläche A , da die Fläche von Elektrode und Dielektrikum bei den hier verwendeten Plasmaquellen unterschiedlich sind (Tabelle 10-7). Der tatsächliche Wert liegt irgendwo dazwischen. Die Bestimmung der genauen Werte für A erfolgte daher durch numerische Berechnung mit Hilfe von COMSOL. Die folgende Tabelle 10-8 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 10-7: Flächen der Elektroden und Dielektrika der verwendeten Plasmaquellen

	Fläche / mm²
Plasmaquelle zur Optimierung	
Elektrode	36
Dielektrikum	100
Plasmajet	
Lange Elektrode	225
Kurze Elektrode	45
Dielektrikum	645

Tabelle 10-8: Flächen, die zur Berechnung der Kapazitäten der Plasmaquellen verwendet wurden

	Fläche / mm²
Plasmaquelle zur Optimierung	
2 x Al ₂ O ₃ , 1mm dick, Spalt 1mm	82,8
2 x Al ₂ O ₃ , 1mm dick, Spalt 0,33mm	62,4
2 x Al ₂ O ₃ , 0,5 mm dick, Spalt 1mm	70,6
2 x MgO, 1mm dick, Spalt 1mm	72,8
2 x MgO, 0,5 mm dick, Spalt 1mm	66,4
1 x Al ₂ O ₃ , 1mm dick, Spalt 1mm	86,5
1 x Al ₂ O ₃ , 1 x SrTiO ₃ , 1mm dick, Spalt 1mm	84,6
Plasmajet	
Lange Elektrode	285
Kurze Elektrode	81

10.6 Berechnung des Ohmschen Widerstands des Plasmas

Berechnung des Leitwerts ζ :

$$\sigma = \frac{e^2 n_e \tau_e}{m_e} = \frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As})^2 \cdot 1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3} \cdot 0,43 \cdot 10^{-6} \text{ s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = 12,1 \text{ S/m}$$

η_e = Zeit zwischen zwei Stößen

Berechnung des Widerstands:

$$R_p = \frac{l}{\sigma \cdot A} = \frac{0,001 \text{ m}}{12,1 \text{ S/m} \cdot 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2} \approx 2 \Omega$$

Formel aus: www.gbv.de/HarriDeutsch/DesktopPhysik/daten/kap_16/node9.htm#337

Im Vergleich hierzu beträgt der kapazitiven Widerstand des Gasspalts ca. 150 M Ω :

$$C_g = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d} = \frac{1 \cdot 1,85 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2}{0,001 \text{ m}} = 0,07 \text{ pF}$$

$$X_g = \frac{1}{\omega C_g} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 15000 \text{ s}^{-1} \cdot 0,07 \cdot 10^{-12} \text{ F}} = 152 \text{ M}\Omega$$

10.7 Spektroskopische Konstanten

Tabelle 10.9: Einsteinkoeffizienten $A_{v'v''}$ / s⁻¹ zum SPS, N₂ [Lau92]

v''	0	1	2	3	4	5
v'						
0	13.370.000	8.905.000	3.532.000	1.089.000	286.300	68.100
1	12.660.000	579.200	5.590.000	4.885.000	2.375.000	867.600
2	4.323.000	10.650.000	846.100	1.744.000	4.045.000	3.081.000
3	576.600	7.858.000	6.149.000	2.992.000	119.500	2.381.000
4	12.970	1.385.000	9.590.000	3.063.000	3.864.000	128.200

Tabelle 10.10: elektronische Energie, harmonische Wellenzahl und anharmonische Konstante für N₂ [Lof77]

	T_e / cm^{-1}	T_e / eV	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$
C ³ Π _u	88977,84	11,03	2047,18	28,44

11 Literatur

- [And60] T. ANDREWS, P. G. TAIT, *On the volumetric relations of ozone, and the action of the electrical discharge on oxygen and other gases*, Phil. Trans. Roy. Soc. London 150, **1860**, 113
- [Atk01] P. W. ATKINS, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**
- [Aud00] G. AUDAY, PH. GUILLOT, J. GALY, *Secondary emission of dielectrics used in plasma display panels*, J. Appl. Phys. 88, **2000**, 4871
- [Ayl86] G. H. AYLWARD, T. J. V. FINDLAY, *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*, 2. Auflage, VCH, Physik-Verlag, Weinheim, **1986**
- [Ban99] C. N. BANWELL, E. C. MCCASH, *Molekülspektroskopie*, Oldenburg Verlag, München, **1999**
- [Bar05] R. BARNI, P. ESENA, C. RICARDI, *Chemical kinetics simulation for atmospheric pressure air plasmas in a streamer regime*, J. Appl. Phys. 97, **2005**, 073301
- [Bea71] E. K. BEAUCHAMP, *Effect of microstructure on pulse electrical strength of MgO*, J. Am. Ceram. Soc. 54, **1971**, 484
- [Bec05] K. H. BECKER, U. KOGELSCHATZ, K. H. SCHOENBACH, R. J. BARKER, *Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, **2005**
- [Beh01] K. BEHRINGER, *Spektroskopische Diagnostik von Nichtgleichgewichtsplasmen*, Universität Augsburg, **2001**
- [Ber95] P. F. BERNATH, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1995**
- [Bir02] R. B. BIRD, W. E. STEWART, E. N. LIGHTFOOT, *Transport Phenomena*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, **2002**
- [Boe88] J.-P. BOEUF, *A two-dimensional model of dc glow discharges*, J. Appl. Phys. 63, **1988**, 1342

- [Böh10] E. BÖHMER, D. EHRHARDT, W. OBERSCHELP, *Elemente der angewandten Elektronik*, Kompendium für Ausbildung und Beruf, 16. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2010**
- [Bös10] L. BÖSWIRTH, *Technische Strömungslehre*, 8, Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2010**
- [Bun09] Z. BUNTAT, I. R. SMITH, N. A. M. RAZALI, *Ozone generation by pulsed streamer discharge in air*, Applied Physics Research 1, **2009**, 2
- [Bur05] K. T. A. L. BURM, *Temperatures in dielectric barrier gas discharges for surface treatment*, Contrib. Plasma Phys. 45, **2005**, 54
- [Cap00] M. CAPITELLI, C. M. FERREIRA, B. F. GORDIETS, A. I. OSIPOV, *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*, Springer Series on Atomic, Optical and Plasma Physics 31, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2000**
- [Cha87] J. W. CHAMBERLEIN, D. M. HUNTEN, *Theory of planetary atmospheres*, second edition, Academic Press. Inc., Orlando, **1987**
- [Che02] J. CHEN, J. H. DAVIDSON, *Ozone production in the positive DC corona discharge: model and comparison to experiments*, Plasma Chemistry and Plasma Processing 22, **2002**, 495
- [Che06a] G. CHEN, S. CHEN, M. ZHOU, W. FENG, W. GU, S. YANG, *The preliminary discharging characterization of a novel APGD plume and its application in organic contaminant degradation*, Plasma Sources Sci. Technol. 15, **2006**, 603
- [Che06b] C. CHENG, Z. LIYE, R.-J. ZHAN, *Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet*, Surface and Coatings Technology 200, **2006**, 6659
- [Che06c] C. CHENG, P. LIU, L. XU, L. Y. ZHANG, R. J. ZHAN, *Development of a new atmospheric pressure cold plasma jet generator and application in sterilization*, Chinese Physics 15, **2006**, 1544
- [Che06d] H. L. CHEN, H. M. LEE, M. B. CHANG, *Kinetic modeling of the NF_3 decomposition via dielectric barrier discharges in N_2/NF_3 mixtures*, Plasma Process. Polym. 3, **2006**, 682

- [Che98] A. CHERDOUD-CHIHANI, M. MOUZALI, M. J. M. ABADIE, *Study of crosslinking AMS/DGEBA System by FTIR*, Journal of Applied Polymer Science 69, **1998**, 1167
- [Cho06] Y. H. CHOI, J. H. KIM, Y. S. HWANG, *One-dimensional discharge simulation of nitrogen DBD atmospheric pressure plasma*, Thin Solid Films 506-507, **2006**, 389
- [Com10] COMSOL Plasma Module, User's Guide, Version 4.0a, **2010**
- [Com10b] COMSOL Chemical Reaction Engineering Module, User's Guide, Version 4.1, **2010**
- [Cry] Datenblatt des Herstellers,
www.crystal-gmbh.com/seiten_deu/daten/subst_waf.html
- [Dij09] J. VAN DIJK, G. M. W. KROESEN, A. BOGAERTS, *Plasma modelling and numerical simulation*, J. Phys. D: Appl. Phys 42, **2009**, 190301
- [Dor03] R. DORAI, M. J. KUSHNER, *A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges*, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, **2003**, 666
- [Eic02] O. EICHSWALD, N. A. GUNTORO, M. YOUSFI, M. BENHENNI, *Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, **2002**, 439
- [Eld08] A. EL-DEIB, F. P. DAWSON, S. BHOSLE, D. BUSO, G. ZISSIS, *Simulation of dielectric barrier discharge lamp coupled to the external electrical circuit*, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference, Boston, **2008**
- [Eli87] B. ELIASSON, M. HIRTH, U. KOGELSCHATZ, *Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges*, J. Phys. D: Appl. Phys. 20, **1987**, 1421
- [Eli91] B. ELIASSON, U. KOGELSCHATZ, *Nonequilibrium volume plasma chemical processing*, IEEE Transaction on Plasma Science 19, **1991**, 1063
- [Fan06] U. FANTZ, *Basics of plasma spectroscopy*, Plasma Sources Sci. Technol. 15, **2006**, S137
- [Fer00] C. M. Ferreira, J. Loureiro, *Electron kinetics in atomic and molecular plasmas*, Plasma Sources Sci. Technol. 9 (**2000**) 528

- [Foe05] R. FOEST, E. KINDEL, A. OHL, M. STIEBER, K. D. WELTMANN, *Non-thermal atmospheric pressure discharges for surface modification*, Plasma Phys. Control. Fusion 47, **2005**, B525
- [För05] S. FÖRSTER, C. MOHR, W. VIÖL, *Investigations of an atmospheric pressure plasma jet by optical emission spectroscopy*, Surface Coat. Technol. 200, **2005**, 827
- [Fri07] G. FRIDMAN, A. D. BROOKS, M. BALASUBRAMANIAN, A. FRIDMAN, A. GUTSOL, V. N. VASILETS, A. AYNÄ, G. FRIEDMAN, *Comparison of direct and indirect effects of non-thermal atmospheric pressure plasma on bacteria*, Plasma Process. Polym. 4, **2007**, 370
- [Gro03] J. GRONKI, *Quantitative Visualisierung der Gemischbildung, Verbrennung und Schadstoffbildung eines Dieselsprays in einer Hochtemperatur-Hochdruck-Zelle durch multiple mehrdimensionale Laserdiagnostik*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2003**
- [Gub09] M. GUBSER, *Modellierung und Charakterisierung einer Hohlkathoden-Plasmaquelle*, Masterarbeit, Fachhochschule Vorarlberg, **2009**
- [Guo10] Z. GUOLI, Z. AIMIN, W. JIATING, L. ZHONGWEI, X. YONG, *Measurement of OH radicals in dielectric barrier discharge plasmas by cavity ring-down spectroscopy*, Plasma Science and Technology 12, **2010**, 166
- [Hag05] G.J.M. HAGELAAR, L.C. PITCHFORD, *Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models*, Plasma Sources Sci. Technol. 14, **2005**, 722
- [Hav02] R. G. HAVERKAMP, B. B. MILLER, K. W. FREE, *Ozone production in a high frequency dielectric barrier discharge generator*, Ozone Science & Engineering 24, **2002**, 321
- [Heo07] T. W. HEO, S. H. MOON, S. Y. PARK, J. H. KIM, H. J. KIM, *Semiempirical method for calculation of secondary electron emission coefficients of insulating materials using their spectra of x-ray photoelectron spectroscopy*, J. Mater. Res. 22, **2007**, 3178
- [Her39] G. HERZBERG, *Molekülspektren und Molekülstruktur: zweiatomige Moleküle*, Dresden: Steinkopff, **1939**

- [Hir54] J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, R. B. BIRD, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1954**
- [Hof07] D. HOFFMEISTER, *Netzunabhängiges mobiles Plasmahandgerät*, Diplomarbeit, HAWK, Göttingen, **2007**
- [Hol94] E. K. HOLLMANN, O. G. VENDIK, A. G. ZAITSEV, B. T. MELEKH, *Substrates for high- T_c superconductor microwave integrated circuits*, Supercond. Sci. Technol. **7**, **1994**, 609
- [Hub02] Z. HUBIČKA, M. ČADA, M. ŠÍCHA, A. CHURPITA, P. POKORNÝ, L. SOUKUP, L. JASTRABÍK, *Barrier-torch discharge plasma source for surface treatment technology at atmospheric pressure*, Plasma Sources Sci. Technol. **11**, **2002**, 195
- [Hul05] L. HULKA, G. J. PIETSCH, *Influence of dimensions and material of coplanar arrangements on ozone production*, Plasma Process. Polym. **2**, **2005**, 222
- [Hum02] C. HUMPERT, *Modellierung des dynamischen Verhaltens von Oberflächen-Barrierentladungen und der Ozonerzeugung*, Dissertation, RWTH Aachen, **2002**
- [Iti07] Y. ITIKAWA, *Molecular Processes in Plasmas*, Springer Series on Atomic, Optical and Plasma Physics **43**, **2007**
- [Jac10] T. JACOBS, E. CARBONE, R. MORENT, N. DE GEYTER, F. RENIERS, C. LEYS, *Surface modification of polymer films with a remote atmospheric pressure d.c. glow discharge: influence of substrate location*, Surf. Interface Anal. **42**, **2010**, 1316
- [Jan92] G. JANZEN, *Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*, Hüthig, Heidelberg, **1992**
- [Jeo99] J. Y. JEONG, S. E. BABAYAN, A. SCHÜTZE, V. J. TU, J. PRK, I. HENINS, G. S. SELWYN, R. F. HICKS, *Etching polyimide with a nonequilibrium atmospheric-pressure plasma jet*, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, **1999**, 2581
- [Jia10] C. JIA, J. LINHONG, Z. YU, S. YIXIANG, *Fluid model of inductively coupled plasma etcher based on COMSOL*, J. Semicond. **31**, **2010**, 3
- [Jim07] F. JIMENZ, S. D. EKPE, S. K. DEW, *Modeling of low pressure magnetron plasma discharge*, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference, **2007**, Boston

- [Kera] www.keramverband.de/keramik/deutsch/fachinfo/eigenschaften/eigenschaften_elektrisch.htm
- [Kerb] www.keramverband.de/keramik/pdf/06/sem06_05.pdf
- [Kim03] J. H. KIM, Y. H. KIM, Y. H. CHOI, W. CHOE, J. J. CHOI, Y. S. HWANG, *Optical measurements of gas temperatures in atmospheric pressure RF cold plasmas*, Surface and Coatings Technology 171, **2003**, 211
- [Kim05] H. C. KIM, F. IZA, S. S. YANG, M. RADMILOVIĆ-RADJENOCIĆ, J. K. LEE, *Particle and fluid simulations of low-temperature plasma discharges: benchmarks and kinetic effects*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, **2005**, R283
- [Kim06] D. B. KIM, J. K. RHEE, S. Y. MOON, W. CHOE, *Study of geometrical and operational parameters controlling the low frequency microjet atmospheric pressure plasma characteristics*, Appl. Phys. Lett. 89, **2006**, 061502
- [Kog03] U. KOGELSCHATZ, *Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*, Plasma Chemistry and Plasma Processing 23, **2003**, 1
- [Kog99] U. KOGELSCHATZ, B. ELIASSON, W. EGLI, *From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges*, Pure Appl. Chem. 71, **1999**, 1819
- [Koi92] H. KOINUMA, H. OHKUBO, T. HASHIMOTO, K. LKOMATA, T. SHIRAISHI, A. MIYANAGA, S. HAYASHI, *Development and application of a microbeam plasma generator*, Appl. Phys. Lett. 60, **1992**, 816
- [Kop07] A. KOPCZYNSKA, G. W. EHRENSTEIN, *Oberflächenspannung von Kunststoffen, Messmethoden am LKT*, Erlangen, **2007**, Sonderdruck, <http://www.lkt.uni-erlangen.de/publikationen/online-aufsaeetze/oberflaechenspannung.pdf>
- [Kor06] J. KORNEV, N. YAVOROVSKY, S. PREIS, M. KHASKELBERG, U. ISAEV, B. -N. CHEN, *Generation of Active Oxidant Species by Pulsed Dielectric Barrier Discharge in Water-Air Mixtures*, Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, 28, **2006**, 207
- [Kos92] I. A. KOSSYI, A. Y. KOSTINSKY, A. A. MATVEYEV, V. P. SILAKOV, *Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures*, Plasma Sources Sci. Technol. 1, **1992**, 207

- [Kul95] A. A. KULIKOVSKY, *Two-dimensional simulation of the positive streamer in N_2 between parallel-plate electrodes*, J. Phys. D: Appl. Phys. 28, **1995**, 2483
- [Kul97] A. A. KULIKOVSKY, *Positive streamer between parallel plate electrodes in atmospheric pressure air*, J. Phys. D: Appl. Phys. 30, **1997**, 441
- [Kuw08] A. KUWABARA, S. KURODA, H. KUBOTA, *Development of atmospheric pressure low temperature surface discharge plasma torch and application to polypropylene surface treatment*, Plasma Chem. Plasma Process. 28, **2008**, 263
- [Lar05] M. LAROUSSE, X. LU, *Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications*, Applied Physic Letters 87, **2005**, 113902
- [Lar07] M. LAROUSSE, T. AKAN, *Arc-free atmospheric pressure cold plasma jets: a review*, Plasma Process. Polym. 4, **2007**, 777
- [Lau92] C. O. LAUX, C. H. KRUGER, *Arrays of radiative transition probabilities for the N_2 first and second positive, NO beta and gamma, N_2^+ first negative, and O_2 Schumann-Runge band systems*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 48, **1992**, 9
- [Lec09] M. LECK, *Plasmabehandlung von Textilglasprodukten zur Performancesteigerung von Verbundrotorblättern von Windkraftanlagen*, AGIP-Forschungsschwerpunkt, HAWK, Göttingen, **2009**
- [Lec10] M. LECK, *Abschlussbericht zum Vorhaben "Entwicklung einer mobilen Plasmaquelle zur InSitu-Oberflächenvorbehandlung im Bauwesen zur Adhäsionsoptimierung"*, HAWK, Göttingen, **2010**
- [Li04] R. LI, Q. TANG, S. YIN, Y. YAMAGUCHI, T. SATO, *Dense and strong plasmas initiated by $Ca_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ceramic*, Phys. Plasmas 11, **2004**, 3715
- [Li97] J. LI, S. K. DHALI, *Simulation of microdischarges in a dielectric-barrier discharge*, J. Appl. Phys. 82, **1997**, 4205
- [Lie05] M. A. LIEBERMANN, A. J. LICHTENBERG, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Second Edition, Wiley-Interscience, New Jersey, **2005**
- [Lik07] A. V. LIKHANSKII, M. N. SHNEIDER, S. O. MACHERET, R. B. MILES, *Modeling of dielectric barrier discharge plasma actuator driven by repetitive nanosecond pulse*, Phys. Plasmas 14, **2007**, 073501

- [Liu03] LIU, S., M. NEIGER, *Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage*, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, **2003**, 3144
- [Lof77] A. LOFTHUS, P. H. KRUPENIE, *The spectrum of molecular nitrogen*, J. phys. Chem. Ref. Data 6, **1977**, 195
- [Lxc11] LXcat, Electron Scattering Database, www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr/cross_sec.php
- [Mal89] J. MALICET, J. BRION, D. DAUMONT, *Temperature dependence of the absorption cross-section of ozone at 254 nm*, Chemical Physics Letters 158, **1989**, 293
- [Mas05] N. MASOUD, K. MARTUS, M. FIGUS, K. BECKER, *Rotational and vibrational temperature measurements in a high-pressure cylindrical dielectric barrier discharge*, Contrib. Plasma Phys. 45, **2005**, 32
- [Mas98] F. MASSINES, G. GOUDA, *A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogenous and glow discharges in helium at atmospheric pressure*, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, **1998**, 3411
- [McG98] B. C. , MCGEE, M. L. HOBBS, M. R. BAER, *Exponential 6 Parameterization for the JCZ3-EOS*, Sandia Report, Albuquerque, New Mexico, **1998**
- [Mei08] A. MEINERS, *Emissionsspektroskopische Untersuchungen am Stickstoffplasma einer dielektrisch behinderten Entladung*, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2008**
- [Mei09] A. MEINERS, M. LECK AND B. ABEL, *Multiple parameter optimization and spectroscopic characterization of a dielectric barrier discharge in N₂*, Plasma Sources Sci. Technol. 18, **2009**, 045015
- [Mei11] A. MEINERS, G. OHMS, M. LECK, U. VETTER, B. ABEL, *Plasma treatment of glass fiber size to optimize fiber matrix adhesion*, Journal of Adhesion Science and Technology, eingereicht **2011**
- [Mic81] H. H. MICHELS, *The Excited State in Chemical Physics*, edited by J. W. McGowan, Wiley, New York, **1981**, Vol. II, Chap. 3
- [Mil03] A. MILLS, S.-K. LEE, A. LEPRE, *Photodecomposition of ozone sensitized by a film of titanium dioxide on glass*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 155, **2003**, 199

- [Mok98] Y. S. MOK, S. W. HAM, *Conversion of NO to NO₂ in air by pulsed corona discharge process*, Chemical Engineering Science 53, **1998**, 1667
- [Mor01] S. MORLAT, J.-L. GARDETTE, *Phototransformation of water-soluble polymers. I: photo- and thermooxidation of poly(ethylene oxide) in solid state*, Polymer 42, **2001**, 6071
- [Mor97] R. MORROW, J. J. LOWKE, *Streamer propagation in air*, J. Phys. D: Appl. Phys. 30, **1997**, 614
- [Neu72] P. D. NEUFELD, A. R. JANZEN, R. A. AZIZ, *Empirical Equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard-Jones (12-6) potential*, The Journal of Chemical Physics 57, **1972**, 1100
- [Nis08] H. NISHIYAMA, H. TAKANA, S. NIIKURA, H. SHIMIZU, D. FURUKAWA, T. NAKAJIMA, K. KATAGIRI, Y. NAKANO, *Characteristics of ozone jet generated by dielectric-barrier discharge*, IEEE Transactions on Plasma Science 36, **2008**, 1328
- [NIST] NIST Chemical Kinetics Database, kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp
- [Noe04] M. NOESKE, J. DEGENHARDT, S. STRUDTHOFF, U. LOMMATZSCH, *Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion*, International Journal of Adhesion & Adhesives 24, **2004**, 171
- [Nut99] G. NUTSCH, S. NOLIN, TH. HEIDER, W. ROTHER, *Application of the dielectric barrier discharge jet in surface treatment and film deposition*, Annals of the New York Academy of Science 891, **1999**, 216
- [Och09] V. N. OCHKIN, *Spectroscopy of low temperature Plasma*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, **2009**
- [Och09] V. N. OCHKIN, *Spectroscopy of low temperature Plasma*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, **2009**
- [Oht06] Y. OHTSU, T. SHIMAZOE, T. MISAWA, H. FUJITA, *Influence of oxide material on high density plasma production using capacitively coupled discharge*, Thin Solid Films 506-507, **2006**, 545
- [Owe69] D. K. OWENS, R. C. WENDT, *Estimation of the free energy of polymers*, J. Appl. Polym. Sci. 13, **1969**, 1741

- [Pan07] E. PANOUSIS, L. PAPAGEORGHIU, N. SPYROU, J.-F. LOISEAU, B. HELD, *Numerical modeling of an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in nitrogen: electrical and kinetic description*, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, **2007**, 4168
- [Par60] R. A. PARKER, J. H. WASILIK, *Dielectric constant and dielectric loss of TiO₂ (Rutile) at low frequencies*, Physical Review 120, **1960**, 1631
- [Pfl03] C. PFLUMM, M. NEIGER, *Modellierung der homogenen transienten Barrierenentladung*, BMBF Abschlussbericht zum Förderkennzeichen 13N7352/1, Universität Karlsruhe, **2003**
- [Rai97] Y. P. RAIZER, *Gas discharge physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1997**
- [Reu09] S. REUTER, K. NIEMI, V. SCHULZ-VON DER GATHEN, H. F. DÖBELE, *Generation of atomic oxygen in the effluent of an atmospheric pressure plasma jet*, Plasma Sources Sci. Technol. 18, **2009**, 015006
- [Sak06] Y. SAKIYAMA, D. GRAVES, *Finite element analysis of an atmospheric pressure rf-excited plasma needle*, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, **2006**, 3451
- [Sam01] W. J. M. SAMARANAYAKE, Y. MIYAHARA, T. NAMIHIRA, S. KATSUKI, R. HACKAM, H. AKIYAMA, *Ozone generation in dry air using pulsed discharges with and without a solid dielectric layer*, IEEE Transactions in Dielectric and Electrical Insulation 8, **2001**, 687
- [San08] B. L. SANDS, B. N. GANGULY, K. TACHIBANA, *A streamer-like atmospheric pressure plasma jet*, Applied Physics Letters 92, **2008**, 151503
- [Sch74] K. D. SCHOMANN, *Zum elektrischen Durchschlag von keramischen Bariumtitanat und Barium-Strontium-Titanat*, Archiv für Elektrotechnik 56, **1974**, 223-227
- [Sch98] A. SCHÜTZE, J. Y. JEONG, S. E. BABAYAN, J. PARK, G. S. SELWYN, R. F. HICKS, *The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources*, IEE Trans. Plasma Sci. 26, **1998**, 1685
- [Sie57] W. SIEMENS, *Über die electrostatische Induction und Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen*, Poggendorfs Ann. Phys. Chem. 102, **1857**, 66
- [Sig11] The Siglo Data base, CPAT and Kinema Software, <http://www.siglo-kinema.com>

- [Sim03] M. ŠIMEK, *Determination of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ metastable density produced by nitrogen streamers at atmospheric pressure: 1. Design of diagnostic method*, Plasma Sources Sci. Technol. 12, **2003**, 421
- [Soc01] G. SOCRATES, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, 3rd edition, John Wiley & Sons LTD, Chichester, **2001**
- [Ste01] I. STEFANOVIĆ, N. K. BIBINOV, A. A. DERYUGIN, I. P. VINOGRADOV, A. P. NAPARTOVICH, K. WIESEMANN, *Kinetics of ozone and nitric oxides in dielectric barrier discharges in O_2/NO_x and $N_2/O_2/NO_x$ mixtures*, Plasma Sources Sci. Technol. 10, **2001**, 406
- [Ste99] G. STEINLE, D. NEUNDORF, W. HILLER, M. PIETRALLA, *Two-dimensional simulation of filaments in barrier discharges*, J. Phys. D 32, **1999**, 1350
- [Sto02] E. STOFFELS, A. J. FLICKWEERT, W. W. STOFFELS, G. M. W. KROESEN, *Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio)materials*, Plasma Sources Sci. Technol. 11, **2002**, 383
- [Sun05] Y.-M. SUNG, T. SAKODA, *Optimum conditions for ozone formation in a micro dielectric barrier discharge*, Surface Coatings Technology 197, **2005**, 148
- [Sut32] G. B. B. M. SUTHERLAND, S. L. GERHARD, *Raman Spectrum and Molecular Structure of Ozone*, Nature 130, **1932**, 241
- [Tac06] K. TACHIBANA, *Current status of microplasma research*, IEEJ Trans. 1, **2006**, 145
- [Tes05] M. TESCHKE, J. KEDZIERSKI, E. G. FINANTU-DINU, D. KORZEC, J. ENGEMANN, *High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet*, IEEE Trans. Plasma. Sci. 33, **2005**, 310
- [Tka08] A. TKACH, P. M. VILARINHO, *Scandium doped strontium titanate ceramics: structure, microstructure, and dielectric properties*, Bol. Soc. Esp. Ceram. 47, **2008**, 238
- [Val06] R. VALDIVIA-BARRIENTOS, J. PACHECO-SOTELO, M. PACHECO-PACHECO, J. S. BENÍTEZ-READ, R. LÓPEZ-CALLEJAS, *Analysis and electrical modelling of a cylindrical DBD configuration at different operating frequencies*, Plasma Sources Sci. Technol. 15, **2006**, 237

- [Vil98] R. VILA, M. GONZÁLEZ, J. MOLLÁ, A. IBARRA, *Dielectric spectroscopy of alumina ceramics over a wide frequency range*, J. Nuc. Mat. 253, **1998**, 141
- [Vin02] T. J. VINK, A R. BALKENENDE, G G. F A. VERBEEK, H. A. M. VAN HAL, S T. ZWART, *Materials with a high secondary-electron yield for use in plasma displays*, Appl. Phys. Lett. 80, **2002**, 2216
- [Viö07] W. VIÖL, M. LECK, H. MACK, M. EBENER, T. AUSTERMANN als Erfinder und Construction Research Technology als Anmelder: *Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Oberflächen*, Europäische Patentanmeldung EP 07 122 801.9 angemeldet am 10.12.2007
- [Voo94] F. R. VAN DE VOORT, A. A. ISMAIL, J. SEDMAN, J. DUBOIS, T. NICODEMO, *The determination of peroxide value by Fourier Transform infrared (FTIR) spectroscopy*, J. Am. Oil Chem. Soc. 71, **1994**, 921
- [Wal06] J. L. WALSH, J. J. SHI, M. G. KONG, *Contrasting characteristics of pulsed and sinusoidal cold atmospheric plasma jets*, Appl. Phys. Lett. 88, **2006**, 171501
- [War01] J. WARNATZ, U. MAAS, R. W. DIBBLE, *Verbrennung, Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, 3. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2001**
- [Wen91] J.O.L. WENDT, W.C. LIN AND P. MWABE, *NO_x destruction in diffusion flame environments*, Final Report for. DOE Grant No. DE-FG22-88PC88944, **1991**
- [Wu82] S. WU, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1982**
- [Xio08] Q. XIONG, X. P. LU, Z. H. JIANG, Z. Y. TANG, J. HU, Z. L. XIONG, Y. PAN, *An atmospheric pressure nonequilibrium plasma jet device*, IEEE Transactions on Plasma Science 36, **2008**, 986
- [Xu06] L. XU, P. LIU, R. J. ZHAN, X. H. WEN, L. L. DING, M. NAGATSU, *Experimental study and sterilizing application of atmospheric pressure plasmas*, Thin Solid Films 506, **2006**, 400
- [Yag79] S. YAGI, M. TANAKA, *Mechanism of ozone generation in air-fed ozonisers*, J. Phys. D: Appl. Phys. 12, **1979**, 1509
- [Ye08] R. YE, W. ZHENG, *Temporal-spatial-resolved spectroscopic study on the formation of an atmospheric pressure microplasma jet*, Applied Physics Letters 93, **2008**, 071502

-
- [Yos88] K. YOSHINO, K., D. E. FREEMAN, J. R. ESMOND, W. H. PARKINSON, *Absolute absorption cross-section measurements of ozone in the wavelength region 238-335 nm and the temperature dependence*, Planet. Space Sci. 36, **1988**, 395
- [Yur06] Y. V. YURGELENAS, H.-E. Wagner, *A computational model of a barrier discharge in air at atmospheric pressure: the role of residual surface charges in microdischarge formation*, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, **2006**, 4031
- [Zin82] O. ZINKE, H. SEITHER, *Widerstände, Kondensatoren, Spulen und ihre Werkstoffe*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1982**

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen Danke sagen, die zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen haben und ohne deren Hilfe und Unterstützung diese Arbeit niemals zustande gekommen wäre.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Chef Herrn Prof. Micheal Leck, der meine Arbeit vor Ort an der HAWK betreut hat und mir bei allen Fragen und Problemen mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat, angefangen bei der Reparatur defekter Netzteile bis hin zur Bewilligung aller erdenklichen auch noch so teuren Sonderwünsche wie COMSOL oder Rechner mit i7-Prozessor.

Ebenfalls herzlich Danke sagen möchte ich dem Betreuer meiner Arbeit, Herrn Prof. Dr. Bernd Abel. Er hat sich trotz vollen Terminkalenders Zeit für mich genommen, zugehört, Probleme diskutiert und mich motiviert. Seine Anregungen und Ratschläge waren wertvolle Hilfen.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Troe danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Frau Prof. Dr. Andrea Koch danke ich dafür, dass ich die Gerätschaften ihres Labors an der HAWK benutzen durfte, um dort die Raman-Spektren aufzunehmen. Torsten Lex danke ich für die Zusammenarbeit am Raman-Spektrometer. Ohne seine Hilfe wäre wahrscheinlich kein brauchbares Spektrum zustande gekommen.

Herrn Ulrich Vetter und Herrn Marc Brötzmann von der Uni Göttingen danke ich ganz herzlich für die Unterstützung bei der Aufnahme der XPS-Spektren.

Danke auch an Sergej Gorchakov vom INP in Greifswald, der mir in einem regen Email-Austausch unermüdlich Fragen zur Plasmasimulation beantwortet hat. Daniel Smith von der Firma COMSOL danke ich für die schnelle und hervorragende Beantwortung meiner Service-Anfragen.

Ein ganz dickes Dankeschön für das Korrekturlesen dieser Arbeit geht an meinen Mann und meinen Chef.

Für die Finanzierung meiner Promotion bedanke ich mich herzlich bei der Niedersächsischen Vorab der Volkswagen-Stiftung.

