

**Vergleich dielektrisch behinderter
Entladungen bezüglich der
physikalischen Eigenschaften und der
Wirkung auf Holz und
Holzwerkstoffe**

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Materialforschung Holz
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Frauke Peters

aus Hamburg

Göttingen, 2018

Betreuungsausschuss

Prof. apl. Prof. Dr. Wolfgang Viöl, Laser- und Plasmatechnologie, Fakultät für Naturwissenschaften und Technik, HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst Göttingen

Prof. Dr. Gisela Ohms, Analytische Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften und Technik, HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst Göttingen

Prof. Dr. Holger Militz, Holzbiologie und Holzprodukte, Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie, Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. apl. Prof. Dr. Wolfgang Viöl, Laser- und Plasmatechnologie,
Fakultät für Naturwissenschaften und Technik,
HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Holger Militz, Holzbiologie und Holzprodukte,
Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie,
Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Stephan Wieneke, Laser- und Plasma-Hybridtechnologie,
Fakultät für Naturwissenschaften und Technik,
HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Gisela Ohms, Analytische Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften und Technik, HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst Göttingen

Prof. Dr. Carsten Mai, Holzbiologie und Holzprodukte, Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Cynthia Volkert, Nanomechanik, Institut für Materialphysik,
Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 22.10.2018

Danksagung

Als Erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Wolfgang Viöl für die Anregung zu meinem Doktorarbeitsthema sowie für die Unterstützung während meiner Doktorarbeitszeit bedanken. Zudem gilt mein Dank den weiteren Mitgliedern meines Betreuungskomitees, Prof. Dr. Gisela Ohms und Prof. Dr. Holger Militz. Sie haben mir die Möglichkeit für diese Promotion gegeben und mir dabei zur Seite gestanden. Des Weiteren möchte ich Prof. Dr. Stephan Wieneke für die fachlichen Diskussionen und das Korrekturlesen meiner Arbeit danken. Den weiteren Mitgliedern meiner Prüfungskommission, Prof. Dr. Carsten Mai und Prof. Dr. Cynthia Volkert, gilt ebenfalls mein Dank.

Bei Joanna Hirschberg und Stephan Brückner möchte ich mich dafür bedanken, dass sie sich für mich Zeit genommen haben, wenn ich Gedankengänge laut aussprechen oder diskutieren musste. Auch Viktor Seifert gebührt mein Dank für die Konstruktion meines Versuchsaufbaus. Zudem möchte ich Christine Amberg für ihre Hilfe bei der Literaturbeschaffung meinen Dank aussprechen.

Außerdem möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe für eine schöne Arbeitsatmosphäre danken. Einen besonderen Anteil daran hatte die Mittagsgruppe der Küche von Haus F, von denen Julia Mrotzek und Ann-Kathrin Kirschner mir auch in der letzten Zeit im Büro mit aufmunternden Worten Beistand geleistet haben.

Weiterhin möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und meinem Partner für den Rückhalt in all den Jahren meiner Promotion bedanken. Meinem Partner Benjamin Bahr möchte ich zudem für die vielfältige Unterstützung, die hinsichtlich der Quantenmechanik auch fachlicher Natur war, sowie für die zuweilen benötigte Ablenkung danken. Auch bei meiner Schwimmgruppe möchte ich mich für die schönen Dienstagabende bedanken.

Zuletzt möchte ich noch den zahlreichen Korrekturlesern danken!

Kurzfassung

In der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung von Holz und Holzwerkstoffen werden schwerpunktmäßig drei Entladungsprinzipien basierend auf der dielektrisch behinderten Entladung verwendet. Diese unterscheiden sich maßgeblich in ihren Einsatzmöglichkeiten.

So benötigt die koplanare Oberflächengleitentladung (CSBD) sehr glatte und ebene Oberflächen um den benötigten Entladungsabstand von unter 1 mm realisieren zu können, ist dafür aber unabhängig von der Materialstärke. Die direkte dielektrisch behinderte Entladung (DDBD) wiederum reagiert relativ unempfindlich auf unebene Oberflächen, ist aber durch die zur Verfügung stehenden Hochspannungen auf Materialdicken in der Größenordnung von einigen Zentimetern limitiert. Die letzte Variante ist universell einsetzbar. Das Remote-Plasma (RP), das auch als Jet-System bezeichnet wird, ist unabhängig von den Materialbeschaffenheiten. Durch die Remoteanwendung kann diese Entladung im Abstand zur behandelnden Oberfläche gezündet werden. Hierbei werden die Plasmaspezies über einen Gasstrom auf die Oberfläche geleitet. Der Abstand zur Materialoberfläche beeinflusst dabei die Anzahl der reaktiven Plasmaspezies, da diese für größere Abstände eine größere Wahrscheinlichkeit für Rekombinationen haben.

Bisherige Untersuchungen auf Holz und Holzwerkstoffen wurden meistens nur mit einer Plasmaquelle durchgeführt. Eine Vergleichbarkeit der Studien ist durch die Nutzung unterschiedlicher Geometrien und Spannungsquellen nicht gegeben.

Diese Vergleichbarkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit ermöglicht. Zu diesem Zweck wurden alle drei Entladungsarten mit den gleichen Elektroden und gleicher Spannungsquelle realisiert. Zudem wurde eine Angleichung der eingekoppelten Leistung durchgeführt.

Der Vergleich der Entladungsarten wurde sowohl in plasmaphysikalischer Hinsicht

über die Messungen der Plasmatemperaturen – Rotations-, Gas-, Vibrations- und Elektronentemperatur – und der reduzierten elektrischen Feldstärke geführt als auch unter dem Aspekt des Einflusses auf die Modifikation der Oberflächen von Holz und Holzwerkstoffen.

Zudem wurden verschiedene Methoden der Temperaturbestimmung über optische Emissionsspektroskopie verglichen und hinsichtlich ihrer Eignung zur Temperaturbestimmung bei den betrachteten Plasmaentladungen bewertet.

Die Temperaturen zeigten keine signifikanten Änderungen in Abhängigkeit der Entladungsart oder des behandelten Materials. Die berechneten Elektronentemperaturen liegen in einem Bereich von 49 000 K bis 65 000 K, was reduzierten elektrischen Feldstärken¹ von 250 Td bis 390 Td entspricht. Für die Vibrationstemperatur wurde ein Wert von (2500 ± 300) K bestimmt. Die Rotationstemperatur, die näherungsweise die lokale Gastemperatur beschreibt, liegt unterhalb von 400 K. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den über spektroskopische Methoden bestimmten Rotationstemperaturen mit den Werten erreicht, die über ein Glasfaserthermometer bestimmt wurden. Die durch Infrarotaufnahmen bestimmte Oberflächentemperatur nach einer 30 sekündigen Plasmabehandlung überstieg 320 K nicht. Die Plasmabehandlung mit dem RP zeigte keine Erwärmung der Oberfläche ($T = 300$ K).

Der Einfluss der verschiedenen Plasmabehandlungen auf Ahorn, die hochdichte Faserplatte (HDF) und den Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoff (WPC) wurde durch die experimentielle Bestimmung der Oberflächenenergie nach der Methode von Fowkes, durch den pH-Wert sowie durch Haftfestigkeitstests quantifiziert.

Dabei zeigten die CSBD und die DDBD vergleichbare Steigerungen der Oberflächenenergie, Senkungen des pH-Werts und Erhöhungen der Haftfestigkeit, wobei die Stärke der Änderungen materialspezifisch variierte. Die Plasmabehandlung mittels RP bewirkte, im Vergleich zur CSBD und DDBD, leicht geringere Änderungen der Oberflächeneigenschaften. Eine Ausnahme bildet die Behandlung einer WPC Variante. Hier konnte durch das RP eine bessere Haftfestigkeit erreicht werden als mit der CSBD.

Zusammenfassend konnte ein Vergleich der Entladungsarten basierend auf den gleichen Elektroden und eingekoppelten Leistungen erfolgreich durchgeführt werden.

¹ $1 \text{ Td} = 1 \cdot 10^{-21} \text{ V m}^2$

In diesem Rahmen wurden die gleichen Temperaturen für alle drei Entladungsarten unter Berücksichtigung des Messfehlers bestimmt. Zwischen CSBD und DDBD gab es keine signifikanten Unterschiede in der Modifikation der Materialoberflächen. Die Modifikationen durch das RP waren im Allgemeinen geringer, mit Ausnahme einer Art von WPC.

Abstract

There are mainly three discharge types known for the treatment of wood and wooden materials with atmosphere pressure plasmas. These differ significantly in their range of applications.

The coplanar surface barrier discharge (CSBD) requires very smooth and planar surfaces, to realise the required discharge distance of below 1 mm. It is, however, independent of the strength of the material. The direct dielectric barrier discharge (DDBD) works well on uneven surfaces, but is limited to material strengths in the order of a few centimeters, due to the available voltages. The third variant, called Remote-Plasma (RP) or jet system, is universally applicable and independent of material features. For the latter type, the plasma is ignited further away from the surface, and the plasma species are being directed towards it by a gas stream.

So far, investigations on wood and wooden surfaces were mostly performed with single plasma sources. Different setups and power supplies make a comparison of the reported studies difficult. The aim of this work was therefore to provide a comparative analysis of the three different discharge types. To this end, all three plasma sources were realised with the same electrodes and power supply. Furthermore, the same power has been used in all cases.

The three discharge types were characterised by comparison of plasma temperatures – rotational, gaseous, vibrational and electron temperature – as well as the reduced electrical field strength. Furthermore, the influence on the surfaces of wood and wooden materials were considered. Also, different methods to measure temperatures via optical emission spectroscopy were compared in terms of their applicability within the used plasma discharges.

The temperatures did not show any significant differences depending on the discharge type or the treated material. The calculated electron temperatures are between 49 000 K and 64 000 K, which corresponds to reduced electrical

field strengths between 250 Td and 390 Td. The vibrational temperature was determined to be (2500 ± 300) K. The rotational temperature, which can be used as approximation for the local gas temperature, lies below 400 K. There was a good agreement between the rotational temperatures determined by emission spectroscopy and the gas temperatures measured with an optical fibre thermometer. The surface temperature after a 30 s plasma treatment determined by infrared imaging did not exceed 320 K. Treatment with RP did not show any surface temperature increase at all ($T = 300$ K).

The influence of different plasma treatments on maple, high density fibreboard (HDF) and wood-plastic-composite (WPC) were investigated considering a change of surface energy, pH, and adhesive strength. In general, CSDB and DDBD showed similar plasma-induced increases of the surface energy and the adhesion strength as well as a decrease of the pH. The magnitude of the effect was material-dependent. Treatment with RP showed slightly reduced changes. An exception to this was one kind of WPC, where the increase of adhesion by the RP treatment was higher than the one caused by the CSBD treatment.

In summary, a comparison between different discharge types could be achieved. In this framework, based on similar electrodes and power, the same types of temperatures were determined for all three discharge types, including the error measurement. There were no significant differences between CSDB and DBDD in terms of their effect on surfaces. Surface modifications with RP were in general slightly diminished, with exception of one kind of WPC.

Lizenz

Diese Arbeit wird unter der Creative Commons Licence CC BY-NC-ND 4.0 International  veröffentlicht. Eigentum dritter Parteien bleibt davon ausgenommen.

Publikationen und Konferenzbeiträge

Themabezogene Publikationen

1. F. Peters, B. Hünnekens, S. Wieneke, H. Militz, G. Ohms, W. Viöl: Comparison of three dielectric barrier discharges regarding their physical characteristics and influence on the adhesion properties on maple, high density fiberboards and wood plastic composite, *Journal of Physics D: Applied Physics* 50 475206 (2017), DOI: 10.1088/1361-6463/aa8fad
2. F. Peters, B. Hünnekens, S. Wieneke, H. Militz, G. Ohms, W. Viöl: Corrigendum: Comparison of three dielectric barrier discharges regarding their physical characteristics and influence on the adhesion properties of maple, high density fiberboard and wood plastic composite, *Journal of Physics D: Applied Physics* 51 159501 (2018), DOI :10.1088/1361-6463/aab378
3. F. Peters, M. Gelker, M. Fleckenstein, H. Militz, G. Ohms, W. Viöl: Decrease of the surface pH of maple and the production of nitrate by three pulsed dielectric barrier discharges, *Wood Science and Technology* 52 1495-1510 (2018), DOI: 10.1007/s00226-018-1036-8
4. B. Hünnekens, F. Peters, G. Avramidis, A. Krause, H. Militz, W. Viöl: Plasma treatment of wood-polymer composites: A comparison of three different discharge types and their effect on surface properties, *Journal of Applied Polymer Science* 133 (2016) 18, DOI: 10.1002/app.43376

5. R. Wascher, G. Avramidis, U. Vetter, R. Damm, F. Peters, H. Militz, W. Viöl: Plasma Induced Effects within the Bulk Material of Wood Veneers, Surface and Coatings Technology 259 A (2014), DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.005
6. B. Hünnekens, A. Krause, F. Peters, H. Militz: Contact angle measurement and calculation of surface free energy: comparison of different approaches on plasma modified wood-polymer composites (WPC), *eingereicht in European Journal of Wood and Wood Products*

Themanah Publikationen

1. F. Peters, J. Hirschberg, N. Mertens, S. Wieneke, W. Viöl: Comparison of Nitric Oxide Concentrations in μs - and ns-Atmospheric Pressure Plasmas by UV Absorption Spectroscopy, Plasma Science and Technology 18 (2016) 4, DOI: 10.1088/1009-0630/18/4/13
2. C. Gerhard, S. Roux, F. Peters, S. Brückner, S. Wieneke, W. Viöl: Hybrid Laser Ablation of Al_2O_3 Applying Simultaneous Argon Plasma Treatment at Atmospheric Pressure, Journal of Ceramic Science and Technology 4 (2013) 1, 19-24 DOI: 10.4416/JCST2012-00034a

Konferenzbeiträge und Poster

1. F. Peters, G. Avramidis, M. Bellmann, A. Wolkenhauer, K. Repenning, H. Militz, W. Viöl: Modification of chemical properties on wood surfaces using atmospheric pressure plasma. In: Lina Nunes, Dennis Jones, Callum Hill, Holger Militz (2014) The Seventh European Conference on Wood Modification. Book of Abstracts, Laboratorio Nacional de Engenharia Civil, Lissabon, ISBN 978-972-49-2267-6, Posterbeitrag mit Kurzvortrag
2. F. Peters, S. Brückner, N. Mertens, S. Wieneke, W. Viöl: Measurement of Nitric Oxide in Atmospheric Pressure Plasma using Absorption Spectroscopy, 16. Fachtagung für Plasmatechnologie PT-16, Greifswald, 18.-20. Februar 2013, Posterbeitrag
3. F. Peters, B. Hünnekens, H. Militz, G. Ohms, W. Viöl: Vergleich dreier dielektrisch behinderter Entladungen und ihrer Wirkung, 18. Fachtagung für Plasmatechnologie PT-18, Göttingen, 20.-22. Februar 2017, Posterbeitrag

Abkürzungsverzeichnis

1nS	erstes negatives System von Stickstoff N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$)
2pS	zweites positives System von Stickstoff $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$
CSBD	koplanare Oberflächengleitentladung (englisch: Coplanar Surface Barrier Discharge)
DBE	dielektrisch behinderte Entladung
DDBD	direkte dielektrisch behinderte Entladung (englisch: Direct Dielectric Barrier Discharge), Volumenentladung
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LTE	lokales thermodynamisches Gleichgewicht (englisch: Local Thermal Equilibrium)
RP	Remote-Plasma, Jet-System
TE	thermodynamischer Gleichgewichtszustand (englisch: thermal equilibrium)
UF	Harnstoff (Urea) - Formaldehyd-Harz
WPC	Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoff (englisch: Wood-Plastic-Composite)

Symbolverzeichnis

A	Strahlungsabregungsrate, Einstein-Koeffizient für spontane Emission
A_v	Spin-Kopplungs-Konstante
B_v	Rotationskonstante erster Ordnung
c	Lichtgeschwindigkeit
$\delta_{0,\Lambda}$	Kronecker-Delta, $\delta = 1$ für $\Lambda = 0$, sonst $\delta = 0$
D_v	Rotationskonstante zweiter Ordnung
\mathcal{E}	Energie
e	Elementarladung, Ladung eines Elektrons
E/N	reduzierte elektrische Feldstärke
\mathcal{E}_R	Rydberg Energie
$e'v'J'$	oberer angeregter elektronischer Zustand e' mit der Vibrationsquantenzahl v' und der Rotationsquantenzahl J'
$e''v''J''$	unterer angeregter elektronischer Zustand e'' mit der Vibrationsquantenzahl v'' und der Rotationsquantenzahl J''
\tilde{F}	Rotationsenergie in Wellenzahlen
f	Verteilungsfunktion, meistens Elektronenverteilungsfunktion
f_B	Oszillatorstärke
$f_M(\vec{v})$	Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeiten
\tilde{G}	Vibrationsenergie in Wellenzahlen
g	Gewichtungsfaktor
g_e	Statistisches Gewicht eines elektronischen Zustands e
g_J	Statistisches Gewicht eines Rotationszustands J

g_n	Statistisches Gewicht resultierend aus dem Kernspin I_n
g_v	Statistisches Gewicht eines Vibrationszustands v
\hat{H}	Hamilton-Operator
h	Planck'sches Wirkungsquantum
H_v	Rotationskonstante dritter Ordnung
\hbar	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
J	Rotationsquantenzahl
\mathcal{K}	Gesamtdrehimpuls ohne Elektronenspin
k_B	Boltzmannkonstante
L	elektronischer Bahndrehimpuls für mehrere Elektronen
Λ	Quantenzahl zum Bahndrehimpuls L
λ	Wellenlänge
m	Masse eines Teilchens
m_e	Masse eines Elektrons
$M_{n'n''}$	Übergangsdipolmoment
μ	Dipolmoment
N	Besetzungsdichte eines Zustands
n_e	Elektronendichte
n_i	Dichte der Ionen im Ionisationszustand i
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Ω	Quantenzahl zum Gesamtdrehimpuls J
ω_e	Vibrationskonstante erster Ordnung
$\omega_e x_e$	Vibrationskonstante zweiter Ordnung
$\omega_e y_e$	Vibrationskonstante dritter Ordnung
p	Zustand mit $q < p$
π	Kreiszahl
ψ	Wellenfunktion, Lösung der Schrödinger-Gleichung
ψ_e	Elektronenwellenfunktion, Lösung der Schrödinger-Gleichung für Elektronenbewegungen in einem Feld fester Atomkerne
ψ_{vr}	Wellenfunktion der Kerne, Lösung der Schrödinger-Gleichung der Atomkernbewegungen in einem Potential
Q	Zustandssumme, auch Partitionsfunktion genannt

q	Zustand mit $q < p$
$q_{v'v''}$	Franck-Condon-Faktor, Quadrat des Vibrationsübergangsdipolmoments
R	Kernabstand
\vec{r}	Ortsvektor
R^2	Bestimmtheitsmaß
R_e	Kernabstand im Gleichgewichtszustand
S	elektronischer Spin / Eigendrehimpuls für mehrere Elektronen
$S_{J''}^{\Delta J}$	Hönl-London-Faktor, Quadrat des Rotationsübergangsdipolmoments
Σ	Quantenzahl zum Spin S
T	Temperatur
t	Zeit
T_e	Elektronentemperatur
\tilde{T}_{el}	Energie eines elektronischen Zustands in Wellenzahlen
$T_{el\text{ex}}$	elektronische Anregungstemperatur
T_{rot}	Rotationstemperatur
T_{trans}	Translationstemperatur
T_{vib}	Vibrationstemperatur
V	potentielle Energie
\vec{v}	Geschwindigkeit
V_n	Coulomb-Potential der Kerne
v	Vibrationsquantenzahl
X	Abregungsrate durch Stöße
x	Ionisationsgrad

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	xv
Symbolverzeichnis	xvii
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen	5
2.1 Der Plasmazustand von Gasen	5
2.1.1 Klassifizierung von Plasmen	5
2.1.2 Dielektrisch behinderte Entladungen	15
2.2 Prozesse im Plasma	20
2.3 Temperaturen in Nichtgleichgewichtsplasmen	23
2.4 Molekulare optische Emissionsspektroskopie	25
2.4.1 Quantenmechanische Beschreibung von Zuständen	25
2.4.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung	28
2.4.3 Energien elektronischer Zustände	30
2.4.4 Elektronische Drehimpulse und Termsymbole von Molekülen	32
2.4.5 Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung	38
2.4.6 Entartung der Energieniveaus	43
2.4.7 Dipolmomente und Übergangswahrscheinlichkeiten	46
2.4.8 Auswahlregeln für elektronische Übergänge	48
2.4.9 Auswahlregeln für Rotationsübergänge	52
2.4.10 Auswahlregeln für Vibrationsübergänge	52
2.4.11 Franck-Condon-Prinzip	53
2.4.12 Intensität spektraler Emissionslinien	54
2.4.13 Bandkanten in elektronischen Spektren	55
2.5 Zweites positives System von Stickstoff	57

2.6	Verwendete Materialien	59
3	Stand der Forschung und Technik	61
3.1	Plasmaoberflächenbehandlung von Holz und Holzwerkstoffen	61
3.2	Plasmadiagnostik zur Temperaturbestimmung	64
4	Temperaturbestimmung mittels optischer Emissionsspektroskopie	67
4.1	Optische Emissionsspektroskopie	67
4.2	Berechnungen von Emissionsspektren und der Boltzmann-Gleichung	69
4.2.1	Specair	69
4.2.2	BOLSIG+	70
4.3	Bestimmung der Rotationstemperatur T_{rot}	72
4.3.1	Methode des Spektrenvergleichs zur Bestimmung von T_{rot}	72
4.3.2	Boltzmann-Plot-Verfahren zur Bestimmung von T_{rot}	76
4.3.3	Vergleich der Methoden und Temperaturen	79
4.4	Bestimmung der Vibrationstemperatur T_{vib}	81
4.4.1	Methode des Linienintensitätsvergleichs zur Bestimmung von T_{vib}	81
4.4.2	Methode des Spektrenvergleichs zur Bestimmung von T_{vib}	82
4.4.3	Boltzmann-Plot-Verfahren zur Bestimmung von T_{vib}	83
4.4.4	Vergleich der Methoden und Temperaturen	85
4.5	Bestimmung der elektronischen Temperatur $T_{\text{el ex}}$ über das Boltzmann-Plot-Verfahren	86
4.6	Bestimmung der Elektronentemperatur T_e	89
4.6.1	Bestimmung der reduzierten elektrischen Feldstärke	89
4.6.2	Berechnung der mittleren Elektronenenergie	97
5	Wissenschaftliche Publikationen	101
5.1	Charakterisierung der Plasmaquellen	102
5.2	pH- und Nitratkonzentrationsänderung auf Ahorn	116
5.3	Entladungsvergleich auf verschiedenen Wood Plastic Composites	134
6	Zusammenfassung und Diskussion	145

7 Ausblick	151
Abbildungsverzeichnis	152
Tabellenverzeichnis	156
Literaturverzeichnis	159
Index	180
Anhang	185
A Verwendete Druckluft	185
B Dolly-Tests auf WPC	187
C Strom-Spannungsverläufe	189
D Molekülphysik	191
D.1 Konstanten für das zweite positive System von Stickstoff	191
D.2 Dunham Koeffizienten in Relation zur Herzberg Notation	193
D.3 Zuordnung der Rotationsquantenzahlen	193
D.4 Termschema N ₂	196
E Emissionsspektroskopie	197
E.1 Kenndaten des verwendeten Echelle-Spektrometers	197
F Zusätzliche Informationen zur Plasmasimulation	199
F.1 Specair	199
F.2 BOLSIG+	200
G Fehlerabschätzung für die Oberflächenenergiebestimmung	203
G.1 Fehlerabschätzung für den dispersen Teil der Oberflächenenergie . .	204
G.2 Fehlerabschätzung für den polaren Teil der Oberflächenenergie . . .	205
H Infrarotaufnahmen zur Oberflächentemperaturbestimmung	207

I	Weitere wissenschaftliche Publikationen	209
I.1	Voruntersuchungen pH-/Nitratkonzentrationsänderungen auf Holz .	209
I.2	Absorptionsspektroskopie für NO	214

1 Einleitung und Motivation

Holz hat die Menschheit seit jeher als Bau- und Brennmaterial begleitet. Auch heute wird Holz als Energieträger und in Möbeln, Baumaterialien und Wandverkleidungen genutzt. Die Holzsorten unterscheiden sich jedoch stark in ihren Eigenschaften. So findet Eiche wegen seiner Dauerhaftigkeit, auch in Verbindung mit Wasser, im traditionellen Schiffs- und Hafenbau seine Verwendung [1]. Bei hochwertigen Gartenmöbeln ist beispielsweise das Tropenholz Teak wegen seiner sehr guten Beständigkeit sowohl gegen Wettereinflüsse aber auch gegen Pilze und Insekten weit verbreitet [1]. Da jedoch der tropische Regenwald stark abgeholzt wird und als Ökosystem bedroht ist, findet in der Holzindustrie eine Rückbesinnung auf einheimische Hölzer wie Buche und Fichte statt.

Die Forschung beschäftigt sich daher damit, einheimische Hölzer mit geringer Dauerhaftigkeit oder schlechten mechanischen Eigenschaften durch Modifikationen oder als Holzwerkstoffe besser nutzbar zu machen. Hierbei können die Modifikationen wie die Thermobehandlung von Holz zum Teil auch für die Weiterverarbeitung unerwünschte Effekte haben. Bei Thermoholz folgt neben der verbesserten Dimensionsstabilität und Abbauresistenz [2] durch die erhöhte Hydrophobizität eine geringere Penetration von Klebern, die durch eine Änderung des Klebeprozesses verbessert werden muss [3]. Auch der Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoff WPC, der mittlerweile mit steigender Tendenz für Terrassendielen genutzt wird, lässt sich durch den Kunststoffanteil mit gängigen Farben schlecht lackieren und somit nicht vor der Farbveränderung durch UV-Licht schützen.

Für diese und andere Anwendungen bietet die Plasmabehandlung eine Lösung. So wurde bei Thermobuche eine gesteigerte Aufnahme von Melaminharz nachgewiesen [4] und auf WPC eine verbesserte Haftung von Farben [5]. Um die Plasmabehandlung von Holz und Holzwerkstoffen attraktiv für die Holzindustrie

zu machen, werden Atmosphärendruckplasmen genutzt, die ohne aufwendige Vakuumanlagen auskommen. Da jedoch Holz ein temperaturempfindlicher Werkstoff ist, werden meistens dielektrisch behinderte Entladungen (DBE) genutzt, die durch das Dielektrikum in ihrem Stromfluss begrenzt sind und sich somit durch die geringen Gastemperaturen im Vergleich zu den Elektronentemperaturen auszeichnen. Diese Plasmen werden als kalte Plasmen oder Nichtgleichgewichtsplasmen bezeichnet. Als DBE wird meistens eine der folgenden Versionen eingesetzt: eine Oberflächengleitentladung (CSBD), eine Volumenentladung (DDBD) oder ein Remote-Plasma (RP), das auch als Jet bezeichnet wird.

Ein Großteil der bisherigen Untersuchungen hat sich mit der Wirkung auf Holz oder Holzwerkstoffe beschäftigt. Hierbei wurde meistens eine Plasmaquelle mit einer definierten Leistung genutzt und teilweise die Behandlungszeit oder das Prozessgas variiert. Da die Geometrie und Spannungsversorgung der Plasmaquelle einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionen im Plasma haben, sind die einzelnen Untersuchungen nur bedingt miteinander vergleichbar. Allerdings ist ein Vergleich der Entladungsarten sinnvoll für die Evaluation, ob eine Variante einen durch die Bauart bedingten Vorteil hat.

Dieser notwendige Vergleich von Entladungsarten ist die Grundlage der vorliegenden Arbeit. Zum Erreichen dieses Ziels wurde ein Aufbau entwickelt, der durch geringfügige Änderungen für jede der drei Entladungsvarianten genutzt werden kann.

Für die CSBD liegt eine der Elektroden auf Hochspannung, während die andere geerdet ist. Da die Oberflächengleitentladung auf der Oberfläche entlang zündet, ist ein sehr geringer Abstand zur Holzoberfläche nötig, in diesem Fall 0,5 mm. Als zusätzliche Barriere befindet sich ein Glasdielektrikum zwischen den Elektroden.

Für die DDBD werden beide Elektroden mit der Hochspannung verbunden. Als Erdung wird eine mit einer Glasplatte abgedeckte Aluminiumplatte unterhalb des Holzes genutzt. Der Abstand zur Holzoberfläche, also der Entladungsspalt, wird auf 2 mm eingestellt.

Auch für das RP beträgt der Entladungsspalt 2 mm, befindet sich aber zwischen den Elektroden. Hierbei liegt allerdings nur eine Elektrode auf Hochspannung, während die andere geerdet ist.

Für alle drei Varianten wird als Prozessgas entfeuchtete Druckluft mit einem Volumenstrom von 120 L min^{-1} sowie dieselbe Gasverteilung über ein poröses Keramikrohr genutzt. Zudem ist die eingekoppelte Leistung, die von derselben Spannungsversorgung bereit gestellt wird, standardisiert. Somit sind vergleichbare Entladungen geschaffen worden.

Der Effekt dieser Entladungen wird durch Oberflächenenergiebestimmungen und Haftfestigkeitstests, aber auch durch eine Änderung des pH-Wertes und der Nitrat-Konzentration nachgewiesen. Als Probenmaterial wird eine Auswahl von Holz und Holzwerkstoffen genutzt: Ahorn als eine homogene, einheimische Holzart, hochdichte Faserplatte als ein Vertreter der Faser- und Spanplatten und der Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoff WPC.

Auch die physikalischen Eigenschaften der Entladungen in Form der verschiedenen Plasmatemperaturen werden verglichen. Hierfür werden mittels spektroskopischer Verfahren und dem Vergleich mit theoretischen Modellen die Rotationstemperatur, die näherungsweise der Gastemperatur entspricht, die Vibrationstemperatur und die Elektronentemperatur ermittelt. Weiterhin ist die reduzierte elektrische Feldstärke ein Resultat der Untersuchungen. Da es insbesondere für die Rotations- und Vibrationstemperatur verschiedene Bestimmungsmethoden gibt, werden diese anhand der Entladungen hinsichtlich ihrer Eignung zur Temperaturbestimmung überprüft. Zudem wird der Einfluss der genutzten Literaturdaten bei der Bestimmung der reduzierten elektrischen Feldstärke und der Elektronentemperatur dargestellt.

Um die aus den Emissionsspektren berechneten Temperaturen mit direkt gemessenen zu vergleichen, wird die Gastemperatur zusätzlich mit einem Glasfaserthermometer und der thermische Effekt auf die Materialien durch Infrarotaufnahmen bestimmt.

All diese Untersuchungen zeigen in thermischer Hinsicht kaum Unterschiede zwischen den Entladungsarten. Bei der Wirkung sind für die CSBD und DDBD ungefähr die gleichen Effekte zu messen, während das RP im Durchschnitt leicht geringere Änderungen bewirkt.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die notwendigen Grundlagen zum Plasma im Allgemeinen, sowie zu den verwendeten Entladungsarten, den Prozessen im Plasma als auch den für die Plasmadiagnostik benötigten Zusammenhängen auf Grundlage der Quantenmechanik dargestellt.

2.1 Der Plasmazustand von Gasen

Das physikalische Plasma ist ein Gas, dem Energie in thermischer oder elektrischer Form zugeführt worden ist, sodass das neutrale Gas teilweise oder vollständig ionisiert ist. Daher wird beim Plasma zwischen verschiedenen Plasmaspezies unterschieden:

- den neutralen Gasteilchen,
- den angeregten Gasteilchen, also Molekülen oder Atomen in einem höheren Energiezustand,
- den Radikalen,
- den Ionen und
- den Elektronen.

Durch die freien Ladungsträger – Elektronen und Ionen – ist ein Plasma elektrisch leitend.

2.1.1 Klassifizierung von Plasmen

Je nachdem, wie oder unter welchen Bedingungen ein Plasma erzeugt wird oder existiert, sind die Ausprägungen bezüglich der herrschenden Temperaturen,

der stattfindenden Stoßprozesse sowie der Teilchendichten unterschiedlich. So wird beispielsweise zwischen Niedertemperatur- und Hochtemperaturplasmen unterschieden, abhängig von der Größenordnung der Temperaturen (siehe Tab. 2.1). Aber auch der Gasdruck, die Temperaturverteilungen sowie der Ionisationsgrad sind Möglichkeiten zur Klassifizierung von Plasmen.

Tab. 2.1: Klassifizierung von Plasmen nach der Größenordnung der Temperaturen; Erläuterungen zu den Temperaturen sind in Abschnitt 2.3 zu finden. Nach [6] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons

Niedertemperaturplasma		Hochtemperaturplasma
thermisch	nichtthermisch	
$T_e \approx T_i \approx T \lesssim 2 \cdot 10^4 \text{ K}$	$T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$ $T_i \ll T_e \lesssim 10^5 \text{ K}$	$T_i \approx T_e \gtrsim 10^7 \text{ K}$
z. B. Bogenentladungen bei Atmosphärendruck	z. B. Niederdruck- Glimmentladungen	z. B. Fusionsplasmen

Gasdruck

Der Gasdruck p , unter dem das Plasma erzeugt wird, hat einen großen Einfluss auf die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ und damit auf die mittlere Stoßanzahl \bar{z} . Für diese gilt unter der Annahme eines idealen Gases mit den Radien r_1 und r_2 der Stoßpartner, einer mittleren Geschwindigkeit \bar{v} sowie der Temperatur T die folgenden Gleichungen [7]:

$$\bar{\lambda} = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2}\pi \cdot (r_1 + r_2)^2 \cdot p} \quad (1)$$

$$\bar{z} = \sqrt{2}\pi \cdot (r_1 + r_2)^2 \cdot \bar{v} \cdot \frac{p}{k_B \cdot T}. \quad (2)$$

Bei einem Druck von $p = 1013,25 \text{ hPa}$, einer Temperatur von $T = 298,15 \text{ K}$ und einer relativen Feuchtigkeit von 50 % liegt in Luft eine mittlere freie Weglänge von $\bar{\lambda} = 66,38 \text{ nm}$ vor [8].

Niederdruckplasmen: Niederdruckplasmen werden meistens zur Herstellung von elektronischen Bauteilen durch Plasmaätzen oder Sputterverfahren, aber auch für Beschichtungen zum Beispiel von Gläsern zur Herstellung von Spiegeln eingesetzt. Hierbei werden meistens Drücke in der Größenordnung einiger Pascal genutzt. Wegen der großen freien Weglänge und damit verbundenen geringen Stoßwahrscheinlichkeit kann sich kein Gleichgewicht bei den Temperaturen der Plasmaspezies (neutrale Moleküle, Ionen, Atome und Elektronen) einstellen. Die Niederdruckplasmen gehören daher zu der Gruppe der Nichtgleichgewichtsplasmen (siehe Seite 13).

Atmosphärendruckplasmen: Diese auch als Normaldruckplasmen bezeichneten Plasmen werden unter „normalen“ Luftdruck¹ gezündet. Sie benötigen deshalb keine expliziten Einhausungen. Bekannteste Vertreter der Atmosphärendruckplasmen sind dielektrisch behinderte Entladungen, auf denen diese Arbeit basiert, Korona-Entladungen sowie thermische Plasmabögen [9]. Je nach Art der Entladung können hier Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbedingungen vorliegen.

Hochdruckplasmen: Die Hochdruckplasmen entstehen beispielsweise beim Unterwasserschweißen oder sind in Hochdruckgasentladungslampen zu finden. Zu den Hochdruckgasentladungslampen gehören auch die insbesondere in der Autoindustrie eingesetzten Xenonlampen. Der hohe Druck bewirkt eine sehr geringe freie Weglänge der Teilchen und damit eine Häufung der Stoßprozesse. Durch die geringe freie Weglänge können die Elektronen nur wenig Energie aufnehmen, bevor sie auf den nächsten Stoßpartner treffen. Die große Anzahl an Stoßprozessen führt in der Regel zu einer Angleichung der unterschiedlichen Plasmatemperaturen und damit zur Annäherung ans thermodynamische Gleichgewicht.

Thermodynamisches Gleichgewicht

Grundlegend bedeutet der Begriff thermodynamisches Gleichgewicht, dass alle Prozesse mit ihren Umkehrprozessen in einem stationären Zustand sind. Plasmen,

¹ In dieser Arbeit werden als Normalbedingungen ein Druck von $p = 1013,25 \text{ hPa}$ und eine Temperatur von $T = 293,15 \text{ K} = 20^\circ\text{C}$ verwendet.

bei denen das thermodynamische Gleichgewicht vorhanden ist, werden auch thermische Plasmen genannt. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit der Energie \mathcal{E} anzutreffen, ist im thermodynamischen Gleichgewicht abhängig von der Temperatur:

$$p(\mathcal{E}) \sim \exp\left(\frac{\mathcal{E}}{k_B \cdot T}\right). \quad (3)$$

Allgemein wird bei Plasmen zwischen vier Gleichgewichten unterschieden [10, 11]:

- Das Gleichgewicht, dass sich für elastische Stöße ($X + Y \rightleftharpoons X' + Y'$) zwischen zwei Teilchen X und Y einstellt, wird Maxwell-Gleichgewicht genannt. Hierbei findet ein Energieaustausch in der Höhe von $\Delta\mathcal{E}$ zwischen den Teilchen X und Y statt, die Energie \mathcal{E}_X des Teilchen X wird um ein $\Delta\mathcal{E}$ erhöht, die des Teilchens Y entsprechend erniedrigt:

$$\mathcal{E}_X + \mathcal{E}_Y = (\mathcal{E}_X + \Delta\mathcal{E}) + (\mathcal{E}_Y - \Delta\mathcal{E}) = \mathcal{E}_{X'} + \mathcal{E}_{Y'}.$$

Aus diesem Gleichgewicht resultiert die Maxwell-Boltzmann-Verteilung $f_M(\vec{v})$ für die Geschwindigkeiten \vec{v}

$$f_M(\vec{v}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \vec{v}^2 \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right). \quad (4)$$

Hierbei ist m die Masse der Plasmateilchen, T ihre Temperatur und k_B die Boltzmannkonstante. Wenn die Verteilungsfunktion auf eins normiert wird,

$$\int f_M(\vec{v}) d|\vec{v}| = 1, \quad (5)$$

dann beschreibt $f_M(\vec{v})$ die Wahrscheinlichkeit p ein Teilchen mit der Masse m bei einer Temperatur T mit der Geschwindigkeit \vec{v} anzutreffen. Mit steigender Temperatur wandert das Maximum der Funktion in Richtung höherer Geschwindigkeiten (siehe Abb. 2.1).

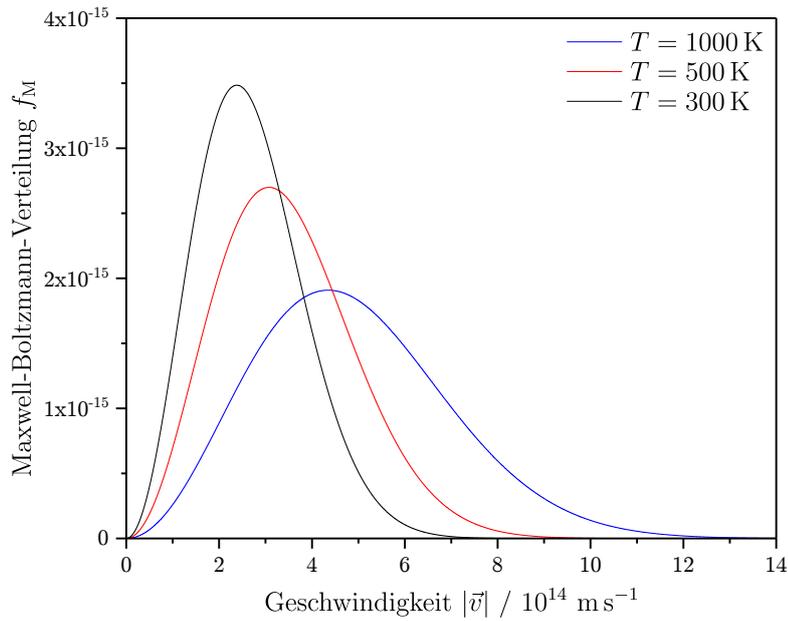


Abb. 2.1: Darstellung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung für Elektronen: Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit bei einer Temperatur T ein Elektron in einer bestimmten Geschwindigkeit anzutreffen.

- Das Boltzmann-Gleichgewicht beschreibt den Gleichgewichtszustand von Anregung und Abregung zwischen den Energieniveaus p und q des Gasteilchens Y durch inelastische Stöße:



Die Besetzungsverteilung der Niveaus p und q der Spezies Y in Abhängigkeit der Temperatur wird dann durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$\frac{N_q}{N_p} = \frac{g_q}{g_p} \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}_{qp}}{k_B T}\right). \quad (6)$$

N_q und N_p beschreiben die Besetzungsdichten der Zustände q und p mit den statistischen Gewichten g_q und g_p . Mit steigenden Temperaturen steigt auch die Besetzung der höheren Energieniveaus.

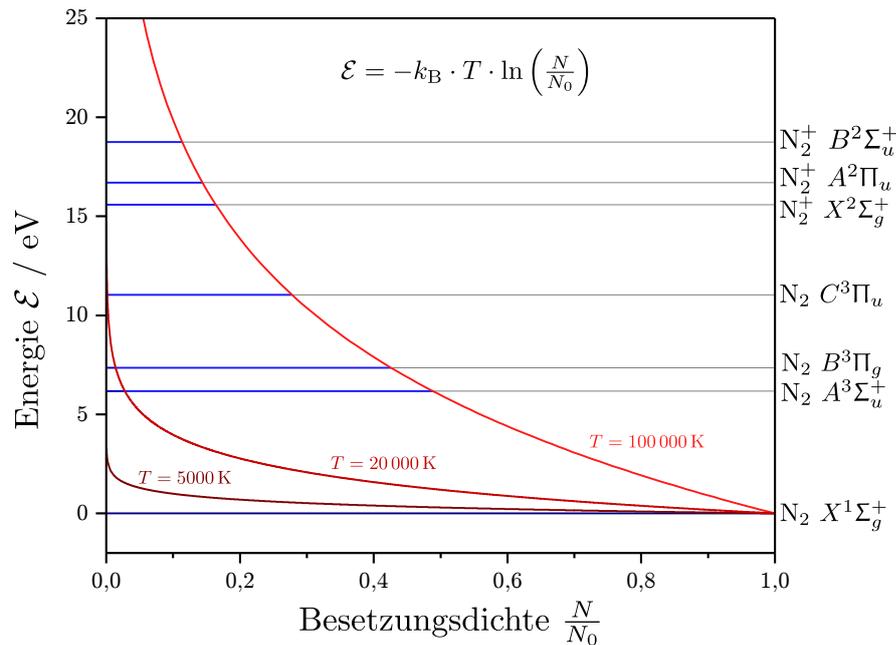
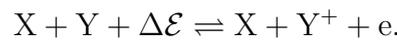


Abb. 2.2: Darstellung der Boltzmannverteilung der Besetzungsdichten am Beispiel der Energien von Stickstoffniveaus; hierbei sind die statistischen Gewichte für eine vereinfachte Darstellung als gleich angenommen worden. Für die genaue Berechnung der Besetzungsdichten müssen die statistischen Gewichte der unterschiedlichen Niveaus berücksichtigt werden (siehe Gleichung (6) und Gleichung (63)).

- Bei dem Saha-Gleichgewicht herrscht ein Gleichgewichtszustand zwischen der Ionisation und Rekombination:



Die Saha-Gleichung beschreibt dabei die Änderung des Ionisationszustands i in Abhängigkeit der Temperatur:

$$\frac{n_{i+1}n_e}{n_i} = \frac{2}{\lambda_B^3} \frac{g_{i+1}}{g_i} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{i+1} - \mathcal{E}_i}{k_B T}\right) \quad (7)$$

mit $\lambda_B = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T}}$ als thermische de-Broglie-Wellenlänge eines Elektrons, n_e als Elektronendichte, n_i als Dichte der Ionen mit Ladung i , m_e als

2.1 Der Plasmazustand von Gasen

Elektronenmasse sowie \mathcal{E}_i und T als entsprechende Energie und Temperatur.

- Das Planck'sche Gleichgewicht beschreibt die Wechselwirkung der Teilchen mit Licht der Frequenz ν_{pq} durch Absorption und Emission:

$$Y_p \rightleftharpoons Y_q + h\nu_{pq}.$$

Im Gleichgewichtsfall wird Schwarzkörperstrahlung ausgesendet, deren Intensität über das Planck'sche Strahlungsgesetz von der Temperatur und der Frequenz abhängt:

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (8)$$

h ist dabei das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit.

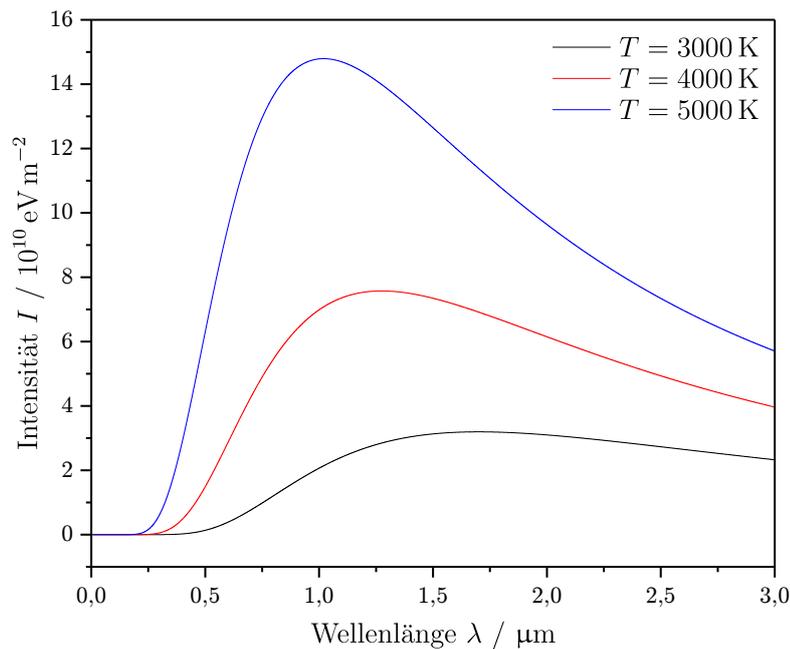


Abb. 2.3: Darstellung der Schwarzkörperstrahlung für die Temperaturen 3000 K, 4000 K und 5000 K; mit steigender Intensität verschiebt sich das Intensitätsmaximum in Richtung kürzerer Wellenlängen

Vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht: Plasmen im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht, bei denen alle vorher genannten Gleichgewichte vorherrschen, sind technisch nicht oder nur unter ganz speziellen Bedingungen zu erzeugen. Für das vollständige thermodynamische Gleichgewicht ist ein geschlossenes System erforderlich, bei dem an den Wänden kein Energieaustausch stattfindet. Im Inneren jedoch sollte der Energieaustausch so schnell sein, dass sich kein Temperaturgradient einstellt.

Lokales thermodynamisches Gleichgewicht: In technischen Anwendungen und im Labor wird das vollständige thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht, da meistens das Planck'sche Gleichgewicht nicht erfüllt ist, Licht also aus dem Plasma entflieht. Daher wurde der Begriff lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTE) definiert. Hierbei ist bei hohen Stoßwahrscheinlichkeiten und Plasmadichten das Boltzmann- und Saha-Gleichgewicht erfüllt, die Besetzungsdichten folgen also der Boltzmann-Verteilung und die Verteilung der Ionisationszustände der Saha-Gleichung. Da die Elektronenstöße schneller sind als die Stöße der Gasteilchen, sind die Elektronen für das Einstellen des Gleichgewichts verantwortlich und folgen der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung.

Für die Überprüfung der Existenz eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts wurde in [12] die Bedingung vorgeschlagen, dass die Anregungsrate durch Elektronenstöße über die größte Energielücke $\Delta\mathcal{E}_{pq}$ eines Gasteilchens mit der Ladungszahl z zehnmal größer sein sollte als die Lichtemissionsrate für diesen Übergang. In diesem Fall ist auch die Abregungsrate X_z durch Stöße größer als die Strahlungsabregungsrate A_z [10]:

$$N_z(p)n_e X_z(p, q) \geq 10 \cdot N_z(p)A_z(p, q). \quad (9)$$

Die Strahlungsabregung $A_z(p, q)$ wird dabei beschrieben durch

$$A_z(p, q) = \frac{2r_e}{\hbar^2 c} \frac{g(q)}{g(p)} f(q, p) (\mathcal{E}_z(p) - \mathcal{E}_z(q))^2 \quad (10)$$

und der Abregungsratenkoeffizienten durch

$$X_z(p, q) = 16\sqrt{\frac{\pi}{3}}\alpha c\pi a_0^2 \frac{g(q)}{g(p)} f_B(q, p) \frac{\mathcal{E}_R}{\Delta\mathcal{E}_{pq}} \left(\frac{\mathcal{E}_R}{k_B T_e}\right)^{\frac{1}{2}} P\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_{pq}}{k_B T_e}\right). \quad (11)$$

Hierbei ist \mathcal{E}_R die Rydberg-Energie, f_B die Oszillatorstärke, P der Gaunt-Faktor, a_0 der Bohr'sche Radius, r_e der klassische Radius eines Elektrons, α die Feinstrukturkonstante und T_e die Elektronentemperatur. Aus diesem Zusammenhang folgt das sogenannte Griem-Kriterium:

$$n_e \geq \frac{5}{16\pi} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^3 \left(\frac{\Delta\mathcal{E}_{pq}}{\mathcal{E}_R}\right)^3 \left(\frac{k_B T_e}{\mathcal{E}_R}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{P(\Delta\mathcal{E}_{pq}/(k_B T_e))}, \quad (12)$$

das mit dem kleinsten Gaunt-Faktor $P = 0,2$ eine Bedingung für die Elektronendichte definiert, über der ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (englisch: Local Thermal Equilibrium) (LTE) existiert:

$$\frac{n_e}{\text{m}^{-3}} \geq 1,4 \cdot 10^{20} \left(\frac{\Delta\mathcal{E}_{pq}}{\text{eV}}\right)^3 \left(\frac{k_B T_e}{\text{eV}}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (13)$$

Partielles lokales thermodynamisches Gleichgewicht: Bei geringeren Elektronendichten entstehen Abweichungen der Besetzungsdichten von der Boltzmannverteilung. Diese beginnen dort, wo die große Energielücke des Gasteilchens ist, bei Wasserstoff und Helium Ionen zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand. In den Niveaus über dieser Energielücke mit den Hauptquantenzahlen $n_p > n_{\text{th}}$ gilt dann weiterhin die Boltzmann-Verteilung und die Saha-Gleichung. Die Grenze n_{th} kann durch die folgende Ungleichung bestimmt werden:

$$\frac{n_e}{\text{m}^{-3}} \geq 1,1 \cdot 10^{24} \frac{(z+1)^6}{n_{\text{th}}^{17/2}} \left(\frac{k_B T_e}{\text{eV}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

mit z als Ladungszahl. Weitere Beschreibungen von Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht sind in [11, 13] zu finden.

Nichtgleichgewichtsplasma: Bei Nichtgleichgewichtsplasmen (nichtthermische Plasmen), die bei vielen technischen Anwendungen genutzt werden, sind die verschiedenen Gleichgewichte nicht oder nur im geringen Maße vorhanden. Das führt zu Unterschieden in den Temperaturen von Elektronen und Gasteilchen. Das Plasma wird weiterhin durch Verteilungsfunktionen der Plasmaspezies beschrieben. Jedoch sind diese nicht mehr nur noch von der Geschwindigkeit abhängig, wie im thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Maxwellverteilung in Gleichung (4)), sondern zusätzlich auch vom Ort und der Zeit: $f(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t)$. Die Verteilungsfunktionen von Nichtgleichgewichtsplasmen können für jede Spezies durch die Boltzmann-Gleichung bestimmt werden. Die Boltzmann-Gleichung folgt dem Prinzip, dass die Verteilungsfunktion durch äußere Einflüsse bzw. Kräfte, durch Diffusionsprozesse und durch Stöße geändert wird. Für eine Kraft \vec{F} , eine Masse der Spezies m und eine Geschwindigkeit \vec{v} sieht die Boltzmann-Gleichung dann folgendermaßen aus:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}}. \quad (15)$$

Da jedoch die Elektronen von großer Bedeutung in einem Nichtgleichgewichtsplasma sind, wird vor allem die Elektronenverteilungsfunktion f für Elektronen (mit Ladung e und Masse m_e) in einem elektrischen Feld \vec{E} über die folgende Form der Boltzmann-Gleichung bestimmt [14]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f - \frac{e\vec{E}}{m_e} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}}. \quad (16)$$

Diese Gleichung kann näherungsweise mit dem numerischen Gleichungslöseprogramm Bolsig+ [14] und den gasspezifischen Wirkungsquerschnitten (siehe Datenbank [15]) gelöst werden, sodass man eine Elektronenverteilungsfunktion erhält. Mit dieser Elektronenverteilungsfunktion und prozessspezifischen Wirkungsquerschnitten lassen sich dann Aussagen über Plasmaprozesse treffen.

Ionisationsgrad

Der Ionisationsgrad x ist eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung von Plasmen. Hierbei beschreibt x das Verhältnis der ionisierten Teilchen zu der Gesamtanzahl der Teilchen:

$$x = \frac{n_i}{n_n + n_i}. \quad (17)$$

Bei vollständig ionisierten Plasmen kann ein maximaler Ionisationsgrad von $x = 1$ erreicht werden.

2.1.2 Dielektrisch behinderte Entladungen

Da sich diese Arbeit mit der Plasmabehandlung von Holz und Holzwerkstoffen beschäftigt, müssen die verwendeten Plasmaentladungen einige Bedingungen erfüllen. So sollte die thermische Wirkung auf die Materialien gering sein, damit keine thermischen Schädigungen auftreten. Weiterhin ist eine Entladung unter Atmosphärendruck sinnvoll, da somit die Möglichkeit einer Inline-Nutzung innerhalb einer Produktionsstrecke gegeben ist. Daher sind drei Entladungsarten gewählt

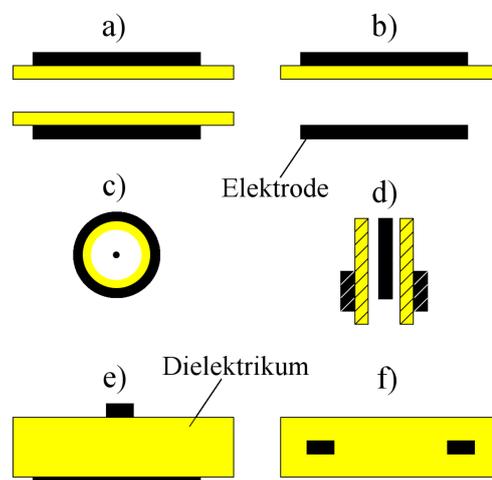


Abb. 2.4: Einige Beispiele für mögliche Varianten einer dielektrisch behinderte Entladung (DBE): a-b) doppelte und einfache Barriere durch das Dielektrikum, c-d) zwei Querschnitte durch eine koaxiale Ausführung und e-f) Varianten einer Oberflächengleitentladung, aus [16] ©1666

worden, die auf dem Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung (DBE) basieren. Eine DBE besteht grundsätzlich aus zwei gegenpoligen Elektroden oder aus einer spannungsführenden und einer geerdeten Elektrode. Dazwischen ist zur Begrenzung des Entladungsstroms ein Dielektrikum platziert. Dieses Dielektrikum kann auf unterschiedliche Arten zwischen den Elektroden positioniert werden. Beispielmöglichkeiten sind in Abb. 2.4 dargestellt.

Das Dielektrikum wirkt innerhalb des Stromkreises einer Plasmaentladung als ein Kondensator, genauso wie der Entladungsspalt. Durch eine Plasmaentladung wird die Kapazität des Entladungsspalt überbrückt, das im Entladungsspalt enthaltene Gas wird elektrisch leitfähig. Durch den Stromfluss der Plasmaentladung wird der durch das Dielektrikum gebildete Kondensator geladen, es bildet sich eine Ladungsansammlung auf der Oberfläche. Da sich durch die Ladungsansammlung ein elektrisches Feld ausbildet, das die Plasmaentladung zum Erliegen bringt, können DBE nur mit Wechselspannung oder gepulster Spannung betrieben werden. Entsprechende elektrische Ersatzschaltbilder für DBE sind in Abb. 2.5 dargestellt.

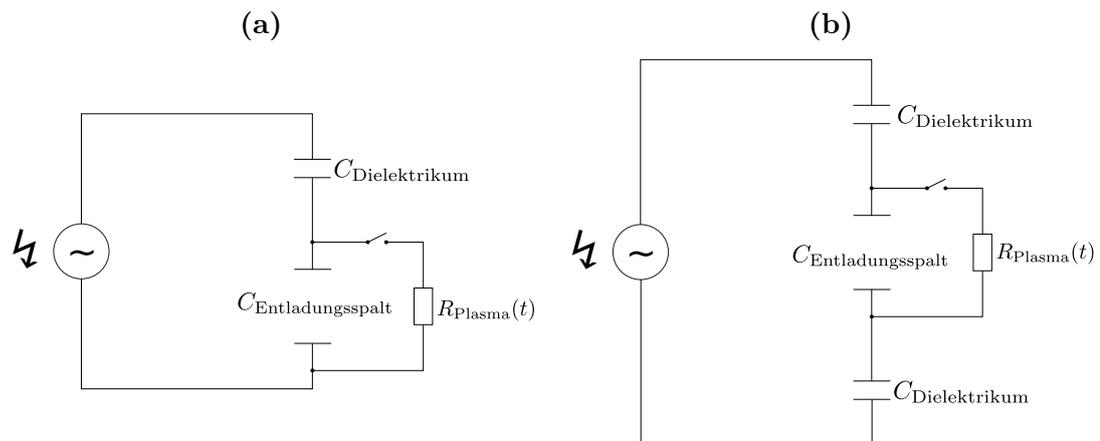
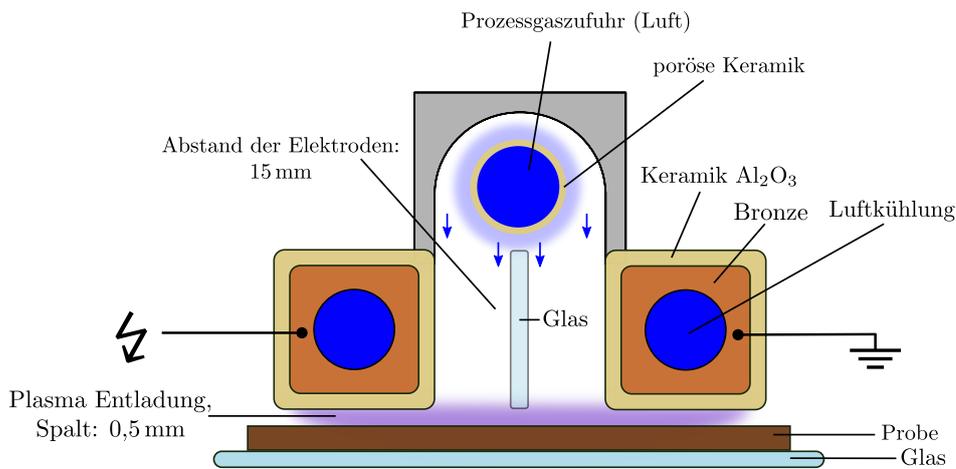


Abb. 2.5: Elektrisches Ersatzschaltbild für DBE (vereinfacht): Bei Plasmazündung wird der Schalter geschlossen und die Kapazität des Entladungsspalts überbrückt. (a) einfach behinderte Entladung, (b) doppelt behinderte Entladung

Im Folgenden soll näher auf die Plasmaquellen eingegangen werden, auf deren Vergleich diese Arbeit basiert. Der Aufbau der drei Entladungsarten ist in Abb. 2.6a, Abb. 2.7a und Abb. 2.8a schematisch skizziert. Alle drei Entladungsarten basieren auf den identischen Elektroden. Diese bestehen aus einem Keramikvierkantrohr

2.1 Der Plasmazustand von Gasen

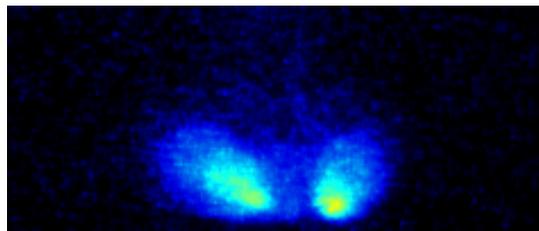
mit einem innen liegenden Kupferrohr, durch das zur Kühlung Luft geleitet wird. Um eine Entladung innerhalb der Keramikvierkantrohre zu verhindern und eine gleichmäßige Ladungsverteilung zu gewährleisten, ist der Hohlraum zwischen der Keramik und dem Kupferrohr mit Bronzepulver ausgefüllt. Der Zwischenraum zwischen der Keramik und dem Kupferrohr ist mit Bronzepulver gefüllt. Die Plasmaquellen bestehen aus zwei dieser Elektroden, deren Abstand zwischen einander und zum Probenmaterial verändert werden kann.



(a) skizzierter Querschnitt des Aufbaus, nach [17] mit freundlicher Erlaubnis von John Wiley and Sons



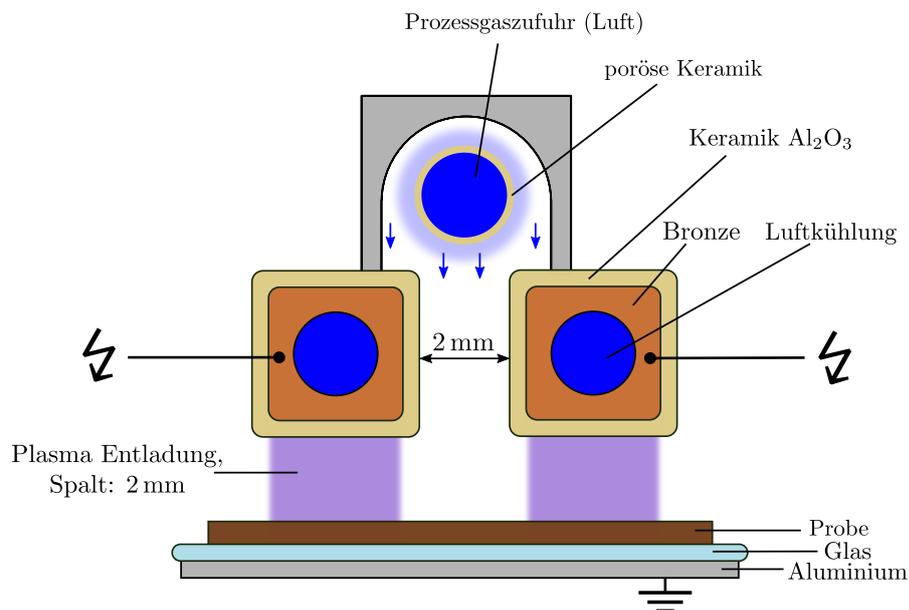
(b) Foto der Entladung aufgenommen mit einer Nikon D90 Kamera (Nikon Corporation, Tokyo, Japan) und einer Belichtungszeit von 1/3 s, aus [18] ©



(c) Lichtintensitätsbild aufgenommen mit der FlameStar II F (LaVision, Göttingen, Deutschland) und einer Belichtungszeit von 500 ns, aus [18] ©

Abb. 2.6: Koplanare Oberflächengleitentladung (CSBD)

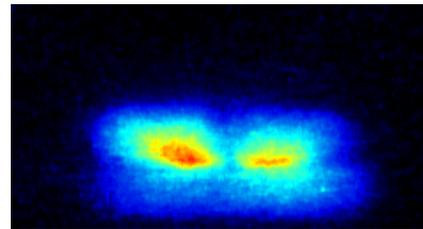
So beträgt für die koplanare Oberflächengleitentladung (CSBD) der Abstand



(a) skizzierter Querschnitt des Aufbaus, nach [17] mit freundlicher Erlaubnis von John Wiley and Sons



(b) Foto der Entladung aufgenommen mit einer Nikon D90 Kamera (Nikon Corporation, Tokyo, Japan) und einer Belichtungszeit von 1 s, aus [18] ©

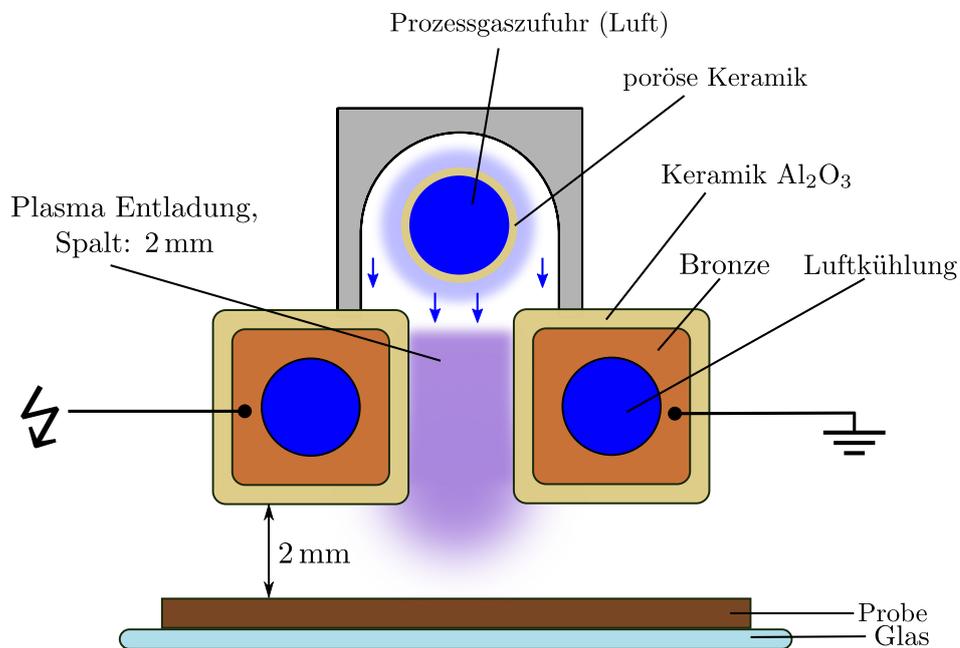


(c) Lichtintensitätsbild aufgenommen mit der FlameStar II F (LaVision, Göttingen, Deutschland) und einer Belichtungszeit von 500 ns, aus [18] ©

Abb. 2.7: Direkte dielektrisch behinderte Entladung (DDBD)

zwischen den Elektroden 15 mm, während dieser Abstand für die direkte dielektrisch behinderte Entladung (DDBD) und das Remote-Plasma (RP) 2 mm beträgt. Damit die CSBD (siehe Abb. 2.6) gemäß einer Oberflächengleitentladung entlang der Oberfläche zündet, ist hier der Abstand zwischen den Elektroden und dem Probenmaterial 0,5 mm. Zudem ist eine zusätzliche Floatglasbarriere von 3 mm

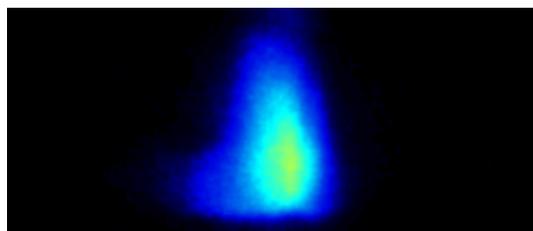
zwischen den Elektroden integriert. Für die DDBD (siehe Abb. 2.7) und das RP (siehe Abb. 2.8) beträgt der Abstand zum Probenmaterial 2 mm. Bei der CSBD ist



(a) skizzierter Querschnitt des Aufbaus, nach [17] mit freundlicher Erlaubnis von John Wiley and Sons



(b) Foto der Entladung aufgenommen mit einer Nikon D90 Kamera (Nikon Corporation, Tokyo, Japan) und einer Belichtungszeit von 1/10 s, aus [18] ©©



(c) Lichtintensitätsbild aufgenommen mit der FlameStar II F (LaVision, Göttingen, Deutschland) und einer Belichtungszeit von 500 ns, aus [18] ©©

Abb. 2.8: Remote-Plasma (RP)

eine Elektrode an die Hochspannung angeschlossen, während die andere geerdet ist. Die Entladung zündet entlang der Oberfläche (siehe Abb. 2.6). Für die DDBD

sind beide Elektroden Hochspannungselektroden und die Entladung zündet zu einer geerdeten, mit einer 4 mm dicken Floatglasplatte bedeckten Aluminiumplatte (siehe Abb. 2.7). Für das RP ist eine Elektrode mit der Hochspannung verbunden und die andere geerdet. Die Entladung zündet zwischen den Elektroden und ist substratunabhängig (siehe Abb. 2.8).

Bei allen drei Entladungsarten wird das Prozessgas durch eine poröse Keramik zwischen den Elektroden geleitet. Da für industriennahe Anwendungen die Kosteneffizienz von großer Bedeutung ist, wurde bei diesen Entladungsarten normale, entfeuchtete Druckluft (genauere Daten siehe Anhang Abschnitt A) mit einem Volumenstrom von $\dot{V} = 120 \text{ L min}^{-1}$ genutzt. Die eingekoppelten Leistungen sind angeglichen worden, hängen aber für die CSBD und DDBD noch leicht vom verwendeten Material ab. Die Leistungen sind zusammen mit der maximalen Spannungsamplitude in Tab. 2.2 dargestellt.

Tab. 2.2: Mittlere elektrische Leistung, Oberflächenleistungsdichte und maximale Spannungsamplitude in Abhängigkeit von dem verwendeten Material für die drei Entladungsarten

Entladungsart	Material	elektr. Leistung in W	Leistung / Fläche in W cm^{-2}	max. Spannung in kV
CSBD	Ahorn	192 ± 10	$3,03 \pm 0,16$	$28,49 \pm 0,19$
	HDF	185 ± 10	$4,09 \pm 0,22$	$28,38 \pm 0,06$
	WPC	175 ± 9	$3,10 \pm 0,16$	$28,38 \pm 0,10$
DDBD	Ahorn	147 ± 7	$1,57 \pm 0,07$	$24,16 \pm 0,00$
	HDF	127 ± 4	$1,42 \pm 0,04$	$24,50 \pm 0,05$
	WPC	144 ± 5	$1,52 \pm 0,05$	$24,11 \pm 0,10$
RP	Ahorn	149 ± 5	$1,65 \pm 0,06$	$19,34 \pm 0,18$
	HDF	149 ± 4	$1,70 \pm 0,05$	$19,30 \pm 0,12$
	WPC	155 ± 5	$1,67 \pm 0,05$	$19,58 \pm 0,00$

2.2 Prozesse im Plasma

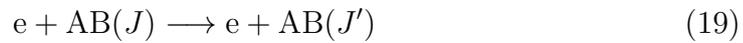
Da die Anregung in den betrachteten Plasmen größtenteils über Elektronenstöße erfolgt, sind die Elektronenstoßprozesse sowohl für die Entstehung des Plasmas aber

auch für die Plasmadiagnostik von großer Bedeutung. Daher sind hier die wichtigsten Stoßprozesse zwischen den Elektronen und den Gasmolekülen (dargestellt als AB) aufgelistet:

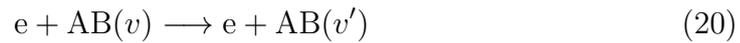
- elastische Stöße



- Rotationsübergang vom Rotationsniveau mit der Rotationsquantenzahl J in das Niveau mit der Quantenzahl J'



- Vibrationsübergang vom Vibrationsniveau mit der Vibrationsquantenzahl v in das Niveau mit der Quantenzahl v'



- Anregung elektronischer Zustände



- Dissoziation, gegebenenfalls mit zusätzlicher Anregung (*)



- Ionisation, gegebenenfalls mit zusätzlicher Anregung (*) und Dissoziation



oder



- Elektronenanlagerung (electron attachment) mit und ohne eines zusätzlichen

Stoßpartners M (Atom oder Molekül)



oder



Für die radiativen Prozesse und die Plasmadiagnostik mittels Emissionsspektroskopie werden insbesondere Stöße betrachtet, die zur Anregung von Rotations-, Vibrations- und elektronischen Niveaus sowie zur Ionisation führen (Reaktionsgleichungen (19), (20), (21) und (23)). Alle Stoßprozesse mit Elektronen finden sofort nach dem Zünden des Plasmas statt (siehe Abb. 2.9).

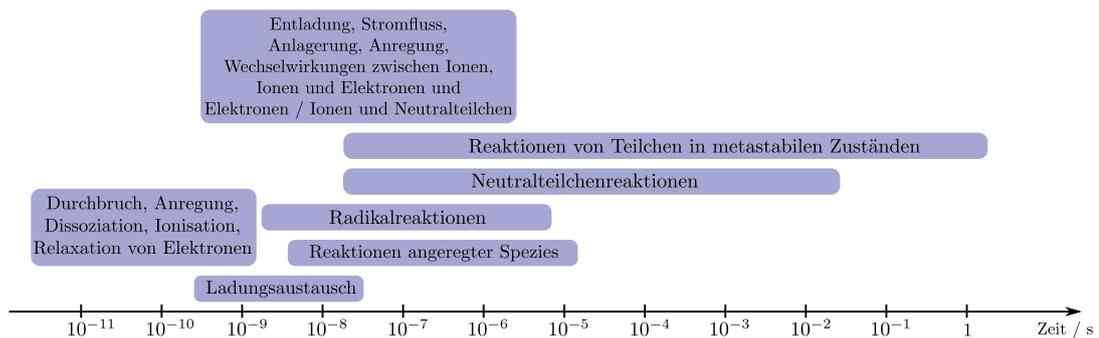


Abb. 2.9: Plasmaprozesse in technischen Plasmen und ihre Einordnung auf einer Zeitskala, nach [16].

Zum Bestimmen bzw. Simulieren der Prozesse innerhalb eines Plasmas sind die Wahrscheinlichkeiten der möglichen Prozesse nötig. Diese werden durch die sogenannten Wirkungsquerschnitte beschrieben. Die Elektronenstoßwirkungsquerschnitte sind energie- und gasspezifisch. Sie werden in Form einer Fläche angegeben (Größenordnung: 10^{-20} m^2) und sind sozusagen die Zielfläche dafür, dass beim Stoß zwischen einem Elektron mit einer bestimmten Energie und einem definierten Gasteilchen ein spezifischer Prozess stattfindet. Ausführliche Informationen zu Elektronenstößen mit Molekülen, den zugehörigen

Wirkungsquerschnitten sowie den Messmethoden sind in [19] zu finden.

Zusätzlich zu den Elektronenstoßprozessen können natürlich auch Stöße zwischen den Atomen und Molekülen im Plasma stattfinden. Hierbei ist beispielsweise die assoziative Anlagerung in filamentierten Entladungen in der Plasmadiagnostik von Bedeutung:



Für die Emissionsspektroskopie sind natürlich auch radiative Prozesse wichtig. Zusätzlich zur Emission berücksichtigt die folgende Reaktionsgleichung auch die Strahlungsabsorption:



Je nach Molekülart, Anregungszustand und Relaxionsprozess wird im Plasma Strahlung verschiedener Frequenzen emittiert. Diese Strahlung kann mittels Emissionsspektroskopie untersucht werden. Auf Grundlage der Emissionsspektren ist es möglich, Rückschlüsse auf die Zustände im Plasma zu treffen.

2.3 Temperaturen in Nichtgleichgewichtsplasmen

Im Gegensatz zu Gleichgewichtsplasmen herrschen in Nichtgleichgewichtsplasmen verschiedene Temperaturen. Diese beschreiben, zusammen mit den Teilchendichten und einigen anderen Parametern, den Zustand eines Plasmas. Hierbei muss mindestens zwischen fünf verschiedenen Temperaturen unterschieden werden [20]:

- der Translationstemperatur T_{trans} bzw. der Gastemperatur T_{Gas} ,
- der Rotationstemperatur T_{rot} ,
- der Vibrationstemperatur T_{vib} ,
- der elektronischen Anregungstemperatur T_{ellex} und

- der Temperatur der freien Elektronen T_e .

Diese Temperaturen können bei Nichtgleichgewichtsplasmen nicht als gleich angenommen werden. Zudem können sie sich je nach Plasmaspezies unterscheiden. Somit wird häufig auch noch zwischen der Temperatur der Ionen T_i und der Temperatur der Neutralteilchen T_n unterschieden. Als Gastemperatur T_{Gas} wird meistens die mittlere Translationstemperatur der schweren Plasmaspezies bezeichnet.

Die Rotations-, Vibrations- und elektronische Anregungstemperatur sind „innere“ Temperaturen, die im Falle einer Boltzmann-Verteilung die Besetzungsdichten der verschiedenen Rotations-, Vibrations- und elektronischen Niveaus beschreiben. Da die Masse der Atome und Moleküle deutlich größer ist als die der freien Elektronen, können die inneren Temperaturen, insbesondere die Vibrations- und elektronische Anregungstemperatur, als Maß für die Reaktivität der Moleküle betrachtet werden [21].

Für Aussagen über die Gaserwärmung wird die Gastemperatur bzw. die Translationstemperatur untersucht. Da diese jedoch spektroskopisch nicht bestimmbar ist, werden für die Bestimmung Näherungen verwendet. In [22] wird folgende Relation zwischen der Raumtemperatur, der Gastemperatur und der Rotationstemperatur genannt:

$$T_{\text{Raum}} \leq T_{\text{Gas}} \leq T_{\text{rot}}. \quad (29)$$

Die Näherung, dass die Gastemperatur ungefähr der Rotationstemperatur entspricht, wird bei Atmosphärendruckplasmen häufig verwendet [20, 23]. Diese Näherung ist valide, wenn die Relaxationszeit des angeregten Niveaus größer ist als die zur Angleichung der Temperaturen benötigten Zeit. Bei Atmosphärendruck ist die Bedingung meistens durch die kurze freie Weglänge und die hohe Anzahl an Stößen erfüllt. Wenn die Relaxation, beispielsweise durch Quenching oder chemische Reaktionen, beschleunigt wird, kann diese Näherung hinfällig werden. In der vorliegenden Dissertation wird bei dem Vergleich der verschiedenen Entladungsarten ein Schwerpunkt auf die Bestimmung der Rotations-, Vibrations-, elektronischen Anregungstemperatur und Elektronentemperatur gelegt. Die Annahme, dass die Gastemperatur und Rotationstemperatur gleich sind, wird

verwendet, insbesondere bei der Simulation von Spektren. Da die Elektronen im Plasma den Großteil der Anregung übernehmen und somit einen großen Einfluss auf die Plasmaprozesse haben, wird deren Temperatur ebenfalls betrachtet.

Die Messungen der Temperaturen erfolgt in dieser Arbeit über Emissionsspektroskopie. Um aus der emittierten Strahlung Temperaturen bestimmen zu können, werden einige Kenntnisse der Molekülphysik und Quantenmechanik benötigt. Diese werden im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

2.4 Molekulare optische Emissionsspektroskopie

Im diesem Abschnitt sind die für die molekulare Emissionsspektroskopie wichtigen Grundlagen zusammengefasst². Hierbei wird zwischen elektronischen, Vibrations- und Rotationszuständen und -niveaus in Molekülen unterschieden. Diese und die dazugehörigen möglichen Übergänge sind in Abb. 2.10 schematisch dargestellt. Da die Schrödinger-Gleichung und die auf dieser basierende Quantenmechanik Grundlage aller Zusammenhänge auf molekularer oder kleinerer Ebene unter Vernachlässigung relativistischer Effekte ist, werden auch diese Zusammenhänge in diesem Abschnitt betrachtet. Für die Übergänge gilt: Je größer die Energiedifferenz der Niveaus und damit des Übergangs ist, desto kurzwelliger ist das daraus entstehende Licht.

2.4.1 Quantenmechanische Beschreibung von Zuständen

Die Schrödinger-Gleichung ist die Basis der Quantenmechanik und ermöglicht die Bestimmung von Zuständen von Quantensystemen. Hierbei können die zeitlichen Veränderungen eines Zustands durch den Hamiltonoperator \hat{H} , auch Energieoperator genannt, bestimmt werden. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ist in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (30)$$

² Dieser Abschnitt wurde mithilfe der Bücher [24–31] erarbeitet, mit Schwerpunkt auf dem Standardwerk für Spektren zweiatomiger Moleküle [24].

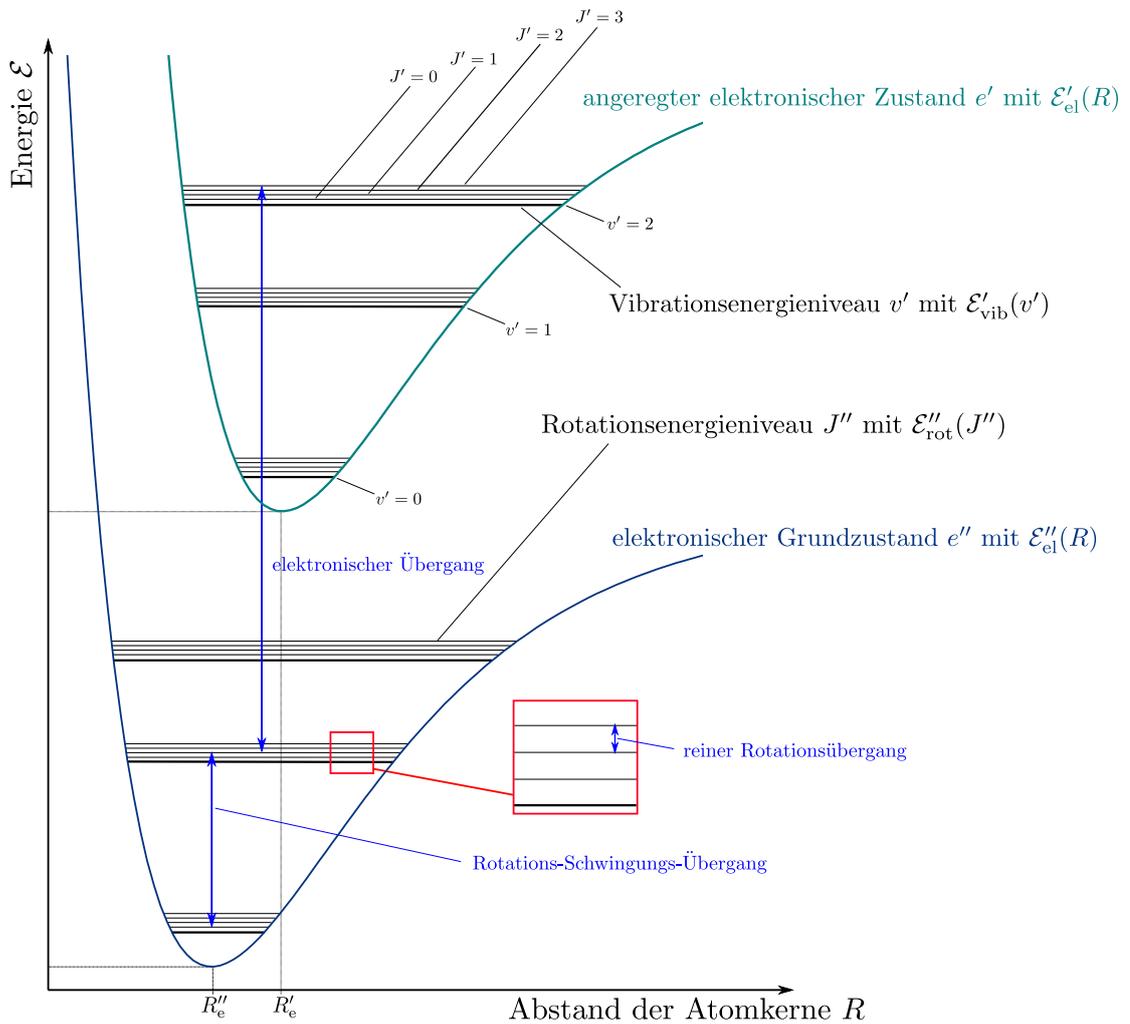


Abb. 2.10: Schematische Darstellung möglicher Übergänge der Zustände $(e'v'J')$ und $(e''v''J'')$ in zweiatomigen Molekülen

mit der Wellenfunktion ψ als Lösung in Abhängigkeit des Ortsvektors \vec{r} und der Zeit t . In der Quantenmechanik werden die klassischen Größen Energie \mathcal{E} , Impuls \vec{p} und Ort \vec{r} durch quantenmechanische Operatoren ersetzt:

$$\mathcal{E} \rightarrow \hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (31)$$

$$\vec{p} \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \nabla \quad (32)$$

$$\vec{r} \rightarrow \hat{r} = \vec{r}. \quad (33)$$

Die Lösungen der potentialfreien Schrödinger-Gleichung, die auch als Wellenfunktionen bezeichnet werden, können durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (\mathcal{E} \cdot t - \vec{p} \cdot \vec{r})\right) \quad (34)$$

mit ψ_0 als Konstante. Die Wellenfunktion ψ beinhaltet somit die gesamte dynamische Information über ein System [32]. Zusätzlich kann das Superpositionsprinzip für die Lösungen der Schrödinger-Gleichung genutzt werden, da es sich beim Hamiltonoperator um eine lineare Transformation handelt. Für Wellenfunktionen gilt also $\psi(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \psi_i(\vec{r}, t)$, mit α_i als Gewichtungsfaktor. Die Wellenfunktionen eines Systems mit mehreren Teilchen werden zu einer Wellenfunktion zusammengefasst, die abhängig ist von den Ortsvektoren aller Teilchen des Systems. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\psi|^2$ beschreibt dabei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der dazugehörigen Teilchen.

Für stationäre Zustände wie Energiezustände wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung genutzt. Bei der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung wird der Energieoperator \hat{H} zu einer zeitunabhängigen Energie \mathcal{E} :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \mathcal{E}\psi(\vec{r}). \quad (35)$$

Unter Berücksichtigung des Potentials V folgt für den Hamiltonoperator \hat{H} bei einem Molekülsystem aus Elektronen mit der Masse m_e und Ortsvektoren $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ und Atomkernen mit den Massen M_k und Ortsvektoren $\vec{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$ folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{m_e} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \right. \\ & \left. + \sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) - \frac{8\pi^2}{\hbar^2} V \right). \end{aligned} \quad (36)$$

Als Spezialfall ergibt sich daher für zweiatomige Moleküle die folgende zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung mit der potenziellen Energie V :

$$\frac{1}{m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \sum_{k=1}^2 \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (\mathcal{E} - V) \psi = 0. \quad (37)$$

Die Schrödinger-Gleichung kann ab dem Wasserstoffmolekül bzw. ab drei Teilchen nur noch numerisch gelöst werden. Zusätzlich steigt mit jedem zusätzlichen Teilchen der Rechenaufwand exponentiell an, sodass für Luftmoleküle wie Sauerstoff und Stickstoff die Schrödinger-Gleichung nicht oder nur mit extremen Rechenaufwand gelöst werden kann. Eine Möglichkeit zur Umgehung dieses Rechenaufwands liefert die Born-Oppenheimer-Näherung.

2.4.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Born-Oppenheimer-Näherung, auch adiabatische Näherung, ist dann anwendbar, wenn schwere Teilchen wie die Atomkerne ihre Bewegung deutlich langsamer ändern als die leichten Teilchen (Elektronen). Sie wird bei Molekülen angewendet, da dort die Schrödinger-Gleichung nicht mehr ohne Näherungen zu lösen ist, und ist insbesondere bei Molekülen im Grundzustand eine gute Näherung. Bei dieser adiabatische Näherung wird davon ausgegangen, dass sich die Elektronenwellenfunktion quasi sofort auf Änderungen der Position der Atomkerne einstellt und daher hauptsächlich von deren Position abhängig ist, während der Einfluss der Geschwindigkeit der Kerne vernachlässigt werden kann. Gleichzeitig wird der direkte Einfluss der Elektronen auf die Kerne aufgrund des großen Massenunterschieds ebenfalls vernachlässigt.

Die gesamte Wellenfunktion wird also aufgeteilt in eine Elektronenwellenfunktion ψ_e , die den Abstand der Atomkerne nur als Parameter berücksichtigt und sonst nur von den Ortsvektoren der Elektronen abhängig ist, und die Wellenfunktion der Kerne ψ_{vr} , die von den Ortsvektoren der Kerne abhängig ist:

$$\psi = \psi_e(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots) \cdot \psi_{vr}(\dots, x_k, y_k, z_k, \dots). \quad (38)$$

Dabei ist die Elektronenwellenfunktion ψ_e die Lösung der Schrödinger-Gleichung für Elektronenbewegungen in einem Feld fester Atomkerne mit der potenziellen Energie V_e , die sowohl von den Ortsvektoren der Elektronen als auch vom Abstand der Atomkerne abhängt:

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (\mathcal{E}^{\text{el}} - V_e) \psi_e = 0. \quad (39)$$

Die Wellenfunktion der Kerne ψ_{vr} hingegen ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung für Atomkernbewegungen im Potential $\mathcal{E}^{\text{el}} + V_n$, wobei V_n das Coulomb-Potential der Kerne ist:

$$\sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (\mathcal{E} - \mathcal{E}^{\text{el}} - V_n) \psi_{vr} = 0. \quad (40)$$

Bei zweiatomigen Molekülen mit einem Kernabstand R und Kernladungen von Z_1 und Z_2 wird das Coulomb-Potential durch folgende Gleichung beschrieben³:

$$V_n = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \quad (41)$$

Wenn die gesamte Wellenfunktion aus Gleichung (38) in die stationäre Schrödinger-Gleichung für zweiatomige Moleküle (Gleichung (37)) eingesetzt wird, ergibt sich zusätzlich zu den Gleichungen (39) und (40) der folgende Wechselwirkungsterm:

$$\sum_k \frac{2}{M_k} \left(\frac{\partial \psi_e}{\partial x_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial x_k} + \frac{\partial \psi_e}{\partial y_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial y_k} + \frac{\partial \psi_e}{\partial z_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial z_k} + \psi_{vr} \left(\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_k^2} \right) \right). \quad (42)$$

Wenn die Änderung der Elektronenwellenfunktion durch den Abstand der Atomkerne gering ist, kann dieser Wechselwirkungsterm vernachlässigt werden. Diese Näherung wird die Born-Oppenheimer Näherung genannt. Als weitere Näherung kann die Wellenfunktion der Kerne aufgeteilt werden in einen Vibrations- und einen Rotationsteil, sodass für die gesamte Wellenfunktion folgende Beziehung

³ In [24] wird die Einheit Franklin (Fr) oder auch Statcoulomb (statC) genutzt. Hierbei ist die Formel für das Coulomb-Potential $V_n = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R}$.

gilt:

$$\psi = \psi_e \cdot \frac{1}{R} \cdot \psi_v \cdot \psi_r. \quad (43)$$

Beide Näherungen werden als sehr gut eingestuft. Unter speziellen Bedingungen jedoch wird die Born-Oppenheimer-Näherung ungenau. Diese Störungen, speziell die Störung bedingt durch die Spin-Bahndrehimpuls-Kopplung, sind in Abschnitt 2.4.5 dargestellt.

2.4.3 Energien elektronischer Zustände

Das Minimum der Summe $\mathcal{E}^{\text{el}} + V_n$ (siehe Gleichung (40)) wird als elektronische Energie \mathcal{E}_{el} bezeichnet. Für das energetische Minimum des elektronischen Grundzustands wird die Energie \mathcal{E}_{el} meistens auf den Nullpunkt der Energieskala gelegt. Der Teil von $\mathcal{E}^{\text{el}} + V_n$, der über das Minimum hinausgeht, wird als Vibrationsenergie bezeichnet und ist vom Abstand der Atomkerne abhängig (siehe Gleichung (41)). Als weitere Bewegungsform ist die Rotation des Moleküls möglich. Die Gesamtenergie \mathcal{E}_{evJ} eines elektronischen Zustands (evJ) setzt sich somit als Näherung aus der Summe der elektronischen, der Vibrations- und der Rotationsenergie zusammen:

$$\mathcal{E}_{evJ} = \mathcal{E}_{\text{el}} + \mathcal{E}_v + \mathcal{E}_r. \quad (44)$$

In Wellenzahlen⁴ ausgedrückt werden für die Energien andere Buchstaben verwendet. So bezeichnet \tilde{T} die Gesamtenergie, \tilde{T}_{el} die elektronische Energie, \tilde{G} die Vibrationsenergie und \tilde{F} die Rotationsenergie:

$$\tilde{T} = \tilde{T}_{\text{el}} + \tilde{G} + \tilde{F}. \quad (45)$$

⁴ $1 \text{ eV} \hat{=} 1/8065,5 \text{ cm}^{-1}$

Die Vibrationsenergie \tilde{G} und Rotationsenergie \tilde{F} können für Singulett-Zustände⁵ durch die folgenden Taylorreihen bestimmt werden:

$$\tilde{G} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (46)$$

$$\tilde{F} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots. \quad (47)$$

Hierbei ist v die Vibrationsquantenzahl und J die Rotationsquantenzahl. ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ sind die Vibrationskonstanten und B_v , D_v , H_v die Rotationskonstanten. Generell gilt dabei, dass die Rotationsenergie klein gegenüber der Vibrationsenergie ist. Daher werden bei der Rotationsenergie häufig die quadratischen und höheren Terme vernachlässigt. Die für die Rotationsenergie benötigten Konstanten können aus der Literatur entnommen werden oder über die folgenden Gleichungen aus weiteren Konstanten berechnet werden:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \quad (48)$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (49)$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}, \quad (50)$$

$$H_v \approx H_e = \frac{2D_e}{3\omega_e^2} (12B_e^2 - \alpha_e \omega_e). \quad (51)$$

Werte für \tilde{T}_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e und α_e sind beispielsweise in [33] zu finden. Eine weitere Energieberechnungsmethode, die Dunham-Formel, ist in [34] beschrieben:

$$\tilde{T}_{v,J} = \sum_{jk} Y_{jk} \left(v + \frac{1}{2} \right)^j (J(J+1))^k. \quad (52)$$

Der Zusammenhang zwischen den vorherigen Gleichungen und der Dunham-Formel ist durch den Vergleich der Koeffizienten im Anhang in Abschnitt D.2 dargestellt.

Aus den Differenzen der Energien unterschiedlicher Energieniveaus kann dementsprechend die Wellenlänge des Übergangs bestimmt werden.

⁵ Genauere Erläuterungen zur Multiplizität und Entartung sind in den Abschnitten 2.4.4 (Seite 34) und 2.4.6 (Seite 43) zu finden.

2.4.4 Elektronische Drehimpulse und Termsymbole von Molekülen

Elektronische Niveaus von Molekülen werden nicht nur durch die dazugehörigen Energien definiert. Zusätzlich bestimmen die verschiedenen Drehimpulse sowie ihre Kopplung die Ausprägung und Entartung der Energieniveaus und werden daher in den Termsymbolen zur Unterscheidung der Niveaus genutzt.

Die elektronischen Drehimpulse

Ähnlich der Beschreibung bei Atomen wird der Zustand von Elektronen im Molekül über den Drehimpuls beschrieben. Hierbei wird zwischen dem Bahndrehimpuls und dem Elektroneneigendrehimpuls, auch Spin genannt, unterschieden. Bei der Beschreibung eines einzelnen Elektrons werden kleine Buchstaben verwendet. So ist der Bahndrehimpuls l und der Spin s . Als Quantenzahlen sind die Projektionen auf die Hauptachse des Moleküls, die Kernverbindungsline, definiert. Bei dem Bahndrehimpuls l ist λ die dazugehörige Quantenzahl und beim Spin s wird die Quantenzahl σ genannt. Für Moleküle mit mehreren Elektronen werden zur Beschreibung entsprechend große Buchstaben verwendet und die einzelnen Drehimpulse der Elektronen addiert. Hierbei ist L der Bahndrehimpuls mit

$$L = \sum_i l_i \quad (53)$$

und der Spin S mit

$$S = \sum_i s_i. \quad (54)$$

Die Projektionen auf die Molekülhauptachse, häufig auch als z-Achse⁶ dargestellt, werden als Λ und Σ bezeichnet.

⁶ Die Molekülhauptachse / z-Achse ist zu unterscheiden von der raumfesten z-Achse.

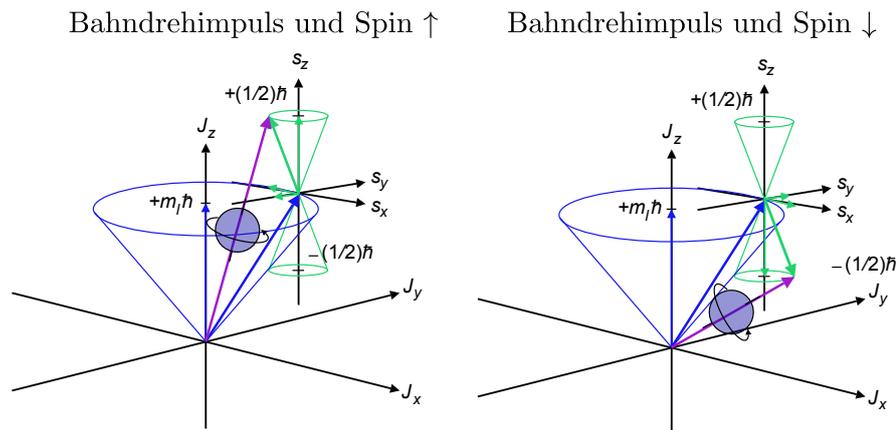


Abb. 2.11: Kopplung von l und s für ein einzelnes Elektron, aus [35] ©©

Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung, exemplarisch für ein Elektron in Abb. 2.11 dargestellt, resultiert aus der Summe des Bahndrehimpulses L und des Spins S ein Gesamtdrehimpuls J . Weitere Ausführungen zur Drehimpulskopplung, insbesondere mit der Molekülrotation, sind im Abschnitt 2.4.5 durch die Hund'schen Kopplungsfälle beschrieben. Die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die z -Achse wird als Quantenzahl Ω beschrieben mit

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \quad (55)$$

Alle Drehimpulse sind gequantelt in Vielfachen von $\hbar = h/(2\pi)$. So entspricht beispielsweise die Projektion von L auf die Hauptachse genau genommen $\Lambda\hbar$. Das \hbar wird allerdings meistens weggelassen. In Tab. 2.3 sind alle Drehimpulse mit ihren dazugehörigen Quantenzahlen aufgelistet. Alle elektronischen Zustände mit $\Lambda > 0$ sind zweifach entartet [30]. Diese Entartung, Λ -Verdoppelung genannt, kann man sich durch zwei Zustände gleicher Energie mit unterschiedlichen Drehrichtungen um die Hauptachse vorstellen.

Tab. 2.3: Auflistung der Drehimpulse für Atome und Moleküle, das zweite Symbol beschreibt jeweils die Komponente entlang einer definierten Achse, bei Molekülen beispielsweise entlang der Molekülachse. Nach [36], mit freundlicher Genehmigung der American Physical Society

	Moleküle	Atome
Gesamtdrehimpuls inklusive Kernspin ^a	F, Ω_F	F, M_F
Gesamtdrehimpuls ohne Kernspin ^{a,b,d}	J, Ω	J, M_J
Gesamter Bahndrehimpuls ^{b,c,d}	\mathcal{K}, K	L, M_L
Elektronischer Bahndrehimpuls ^c	L, Λ	L, M_L
Elektronischer Spin	S, Σ	S, M_S
Kernspin	I, Ω_I	I, M_I

^a Wenn F, Ω_F und J, Ω gleich sind (ohne Kernspin), wird J, Ω genutzt.

^b Wenn \mathcal{K} und J gleich sind, wird J genutzt.

^c In zweiatomigen Molekülen ist Λ identisch mit K und Λ wird genutzt.

^d In mehratomigen Molekülen (ohne elektronischen Spin) ist Ω identisch mit K und K wird genutzt.

Im Falle eines äußeren magnetischen oder elektrischen Felds hat der Gesamtdrehimpuls J eine Komponente in Feldrichtung. Wenn eine Wechselwirkung zwischen Feld und Molekül besteht, präzediert J um eine Achse entlang der Feldrichtung. Die Projektion auf diese Achse ist die Quantenzahl M_J .

Multiplizität / Spin

Als Multiplizität wird der Faktor $2S + 1$ bezeichnet, analog zu den Atomen. Das bedeutet, dass Σ bei Zustände mit $\Lambda > 0$ eine Anzahl von $2S + 1$ verschiedenen Werten annehmen kann. Am Beispiel des zweiten positiven System von Stickstoff, das aus ${}^3\Pi$ -Zuständen besteht, heißt das, dass es drei Komponenten gibt:

$${}^3\Pi_2, {}^3\Pi_1 \text{ und } {}^3\Pi_0.$$

Hierbei ist $\Lambda = 1$ und $\Sigma = 1, 0, -1$. Die tiefer gestellte Zahl entspricht $\Lambda + \Sigma$. In Abb. 2.12 sind die Kopplungen des Bahndrehimpulses und des Spins in einem Triplett dargestellt. Diese Kopplung führt zu den leicht unterschiedlichen Energien der Multipletts. Die Energieunterschiede können dabei über die folgende Gleichung

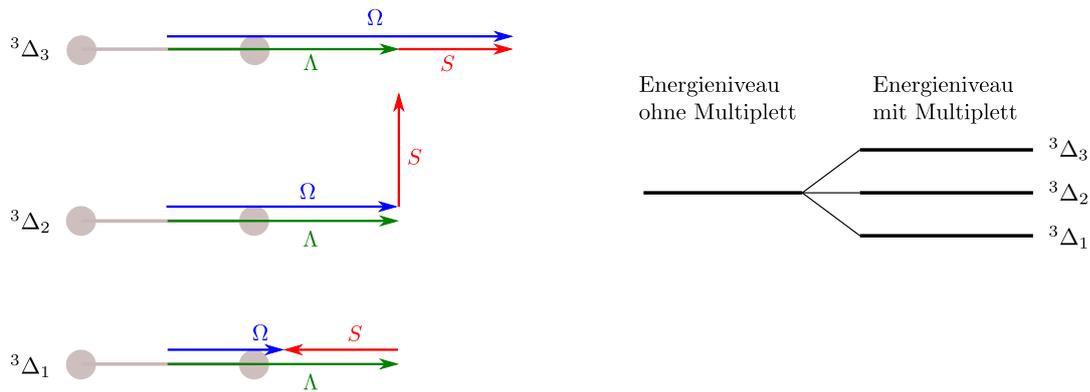


Abb. 2.12: Schematisches Vektor- und Energiediagramm für einen ${}^3\Delta$ Zustand mit $\Lambda = 2$ und $S = 1$

näherungsweise bestimmt werden:

$$\Delta\mathcal{E} = A_v\Lambda\Sigma. \quad (56)$$

Für einen Multipllett-Zustand ist A_v eine Konstante, sodass in dieser Näherung die Multipllettkomponenten äquidistant sind.

Symmetrieverhalten / Parität

Die Paritäten sind Bezeichnungen von speziellen Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen und spezifizieren Energieniveaus.

+/- Parität: Diese Parität ist für alle zweiatomigen Moleküle definiert und wird auch totale Parität genannt. Hierbei wird das Symmetrieverhalten der gesamten Wellenfunktion bezüglich einer Invertierung⁷ der Raumkoordinaten der Teilchen (X_i, Y_i, Z_i) in einem Koordinatensystem mit Ursprung im Massenschwerpunkt des Moleküls betrachtet. Diese Invertierung wird häufig durch den Operator \hat{E}^*

⁷ Da die Wellenfunktionen in einem allgemeinen Raumkoordinatensystem nicht bekannt sind, wurde von Hougen [37–39] nachgewiesen, dass diese Invertierung gleichbedeutend ist zu einer Spiegelung σ_v an einer Symmetrieffläche bei zweiatomigen Molekülen im molekuleigenen System mit (x_i, y_i, z_i) .

beschrieben:

$$\hat{E}^* \psi(X_i, Y_i, Z_i) = \pm \psi(X_i, Y_i, Z_i) \quad (57)$$

$$\psi(-X_i, -Y_i, -Z_i) = \pm \psi(X_i, Y_i, Z_i). \quad (58)$$

Wenn die Wellenfunktion ψ symmetrisch zu dieser Invertierung ist, sich das Vorzeichen nicht ändert, wird diese Parität als $+$ bezeichnet. Entsprechend wird ein antisymmetrisches Verhalten der Wellenfunktion mit einem $-$ benannt. Diese Parität wird vor allem durch die elektronische und Rotationswellenfunktion bestimmt, da die Inversion der Koordinaten den Abstand r vom Massenschwerpunkt gleich lassen und somit die Vibrationswellenfunktion sich nicht ändert. Insbesondere bei Zuständen mit $\Lambda = 0$ wird diese Parität angegeben, also bei Σ^+ und Σ^- (Notation siehe Abschnitt 2.4.4). Bei $\Lambda > 0$ wird die Parität selten angegeben, da diese durch die zweifache Entartung (Λ -Verdopplung) nur in \pm Paaren auftreten.

e/f -Parität: Da sich die $+/-$ Parität in Abhängigkeit des Gesamtdrehimpulses J ändert, wurde eine Parität definiert, die das alternierende Vorzeichen durch J berücksichtigt:

$$\psi(-x_i, -y_i, -z_i) = \pm (-1)^J \psi(x_i, y_i, z_i) \quad \text{für ganzzahlige } J, \quad (59)$$

$$\psi(-x_i, -y_i, -z_i) = \pm (-1)^{(J-\frac{1}{2})} \psi(x_i, y_i, z_i) \quad \text{für halbzahlige } J. \quad (60)$$

Hierbei entspricht das $+$ der e -Parität und das $-$ der f -Parität. Diese Parität ist dadurch, dass die Abhängigkeit vom Drehimpuls negiert wurde, nur noch von der Symmetrie der Elektronenwellenfunktion abhängig.

s/a -Parität: Die s/a -Parität beschreibt die Symmetrie der Rotationsniveaus für homonukleare Moleküle bezüglich der Vertauschung der Atomkerne. Wenn bei dem Austausch der Kerne die gesamte Wellenfunktion sich nicht ändert, wird der Zustand als symmetrisch (s) bezeichnet. Wenn sich das Vorzeichen ändert, ist der Zustand antisymmetrisch (a). Für einen definierten elektronischen Zustand sind entweder die $+$ Niveaus symmetrisch und die $-$ Niveaus antisymmetrisch oder umgekehrt.

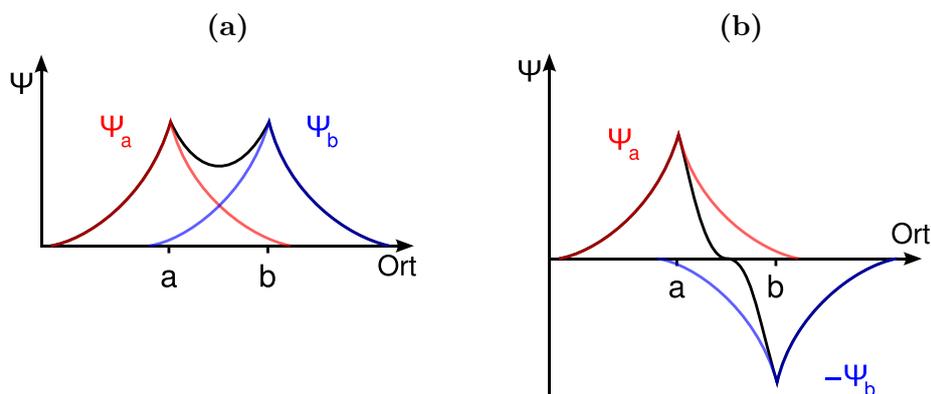


Abb. 2.13: Wellenfunktionen für (a) bindende Orbitale und (b) antibindende Orbitale, aus [40, 41] ©©

g/u -Parität: Die g/u -Parität beschreibt die Symmetrieeigenschaften der Elektronenwellenfunktion bezüglich eines Molekülzentrums. Da nur homonukleare zweiatomige Moleküle ein Inversionszentrum besitzen, ist die g/u -Parität entsprechend auch nur für diese Moleküle definiert:

$$\psi_e(-x_i, -y_i, -z_i) = \pm \psi_e(x_i, y_i, z_i). \quad (61)$$

Das + gehört zu der Parität g für gerade, das – gehört zu der Parität u für ungerade. g und u kennzeichnen in der Chemie zusätzlich, ob die Orbitale, die durch die Wellenfunktion beschrieben sind, bindend oder antibindend sind (Abb. 2.13).

Termsymbolik für zweiatomige Moleküle

Um einen elektronischen Zustand zu spezifizieren, wird vor dem Termsymbol der Anregungszustand durch einen großen oder kleinen Buchstaben beschrieben. Hierbei steht X für den Grundzustand. Die großen Buchstaben (A, B, C, \dots) stehen dabei für angeregte Zustände mit der gleichen Multiplizität wie der Grundzustand und werden in der Reihenfolge steigender Energie genannt. Die kleinen Buchstaben (a, b, c, \dots) bezeichnen angeregte Zustände mit einer anderen Multiplizität als der Grundzustand. Die Termsymbol wird im Allgemeinen wie folgt angegeben:

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega,w} \quad (62)$$

Der Term $2S + 1$ bezeichnet dabei die Multiplizität (siehe Seite 34) mit S als Elektronenspin. Λ wird durch große griechische Buchstaben beschrieben, während kleine griechische Buchstaben für die Bezeichnung der Orbitale einzelner Elektronen genutzt werden [29]. So stehen $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ für die Werte $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$. Hierbei ist aber zu beachten, dass Σ als Wert von Λ nicht mit Σ , der Komponente von S entlang der Kernverbindungsline verwechselt wird. Wird beim Termsymbol zwischen den einzelnen Multipllett-Komponenten unterschieden, wird als Index Ω eingefügt. Normalerweise wird Ω als $|\Lambda + \Sigma|$ definiert. Um jedoch wie bei ${}^4\Pi$ mit $S = \frac{3}{2}$ zwischen den vier verschiedenen Komponenten oder Unterniveaus unterscheiden zu können, wird beim Termsymbol $\Omega = \Lambda + \Sigma$ genutzt. So werden bei ${}^4\Pi$ mit $\Lambda = 1$ die Multipletts als ${}^4\Pi_{\frac{5}{2}}, {}^4\Pi_{\frac{3}{2}}, {}^4\Pi_{\frac{1}{2}}$ und ${}^4\Pi_{-\frac{1}{2}}$ bezeichnet. Hierbei haben ${}^4\Pi_{\frac{1}{2}}$ und ${}^4\Pi_{-\frac{1}{2}}$ die gleiche Quantenzahl $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$. Zusätzlich kann noch die Parität w (siehe Seite 37) in Form von g und u oder bei $\Lambda = \Sigma$ als Exponent für die +/- Parität (siehe Seite 35) ergänzt werden. Da aber einige der Quantenzahlen abhängig vom Hund'schen Kopplungsfall nicht definiert sind ($\Lambda, \Sigma, S, \dots$), ändert sich dementsprechend die Nomenklatur (siehe Tab. 2.4 und [42]).

Tab. 2.4: Verschiedene Nomenklaturen der Termsymbole abhängig vom Kopplungsfall [42]

Hund'scher Kopplungsfall	Nomenklatur
(a)	${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega,w}$
(b)	${}^{2S+1}\Lambda_w$
(c)	Ω_w
(d)	—
(e)	—

2.4.5 Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung

Von einem Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung wird bei sogenannten „Störungen“ der Spektren geredet. Diese Störungen treten auf, wenn die experimentell beobachteten Spektren Abweichungen zu den theoretisch ermittelten Spektren zeigen. Dies ist durch strahlungslose Übergänge oder aber auch durch Kopplungen zwischen unterschiedlichen Energieniveaus möglich.

Hund'sche Kopplungsfälle

Die Hund'schen Kopplungsfälle beschreiben die Drehimpulskopplung durch das magnetische Feld der Elektronenbewegung zwischen Bahndrehimpuls und Spin und verbinden diese mit dem Drehimpuls der Molekülrotation. Diese Kopplungsfälle sind für die Betrachtung des Gesamtdrehimpulses wichtig und klassifizieren Störungen durch Drehimpulskopplung in Molekülspektren. Hierbei wird zwischen „guten“ (wohldefinierten) Quantenzahlen und „schlechten“ (nicht mehr sinnvoll zu definierenden) Quantenzahlen unterschieden. Beim Zustand $^1\Sigma$ können die Kopplungsfälle vernachlässigt werden. In diesem Zustand sind $S=0$ und $\Lambda=0$ und damit ist der Moleküldrehimpuls R gleichzeitig der Gesamtdrehimpuls J . Bei allen anderen Zuständen erfolgt eine Zuordnung zu einem der Hund'schen Kopplungsfälle.

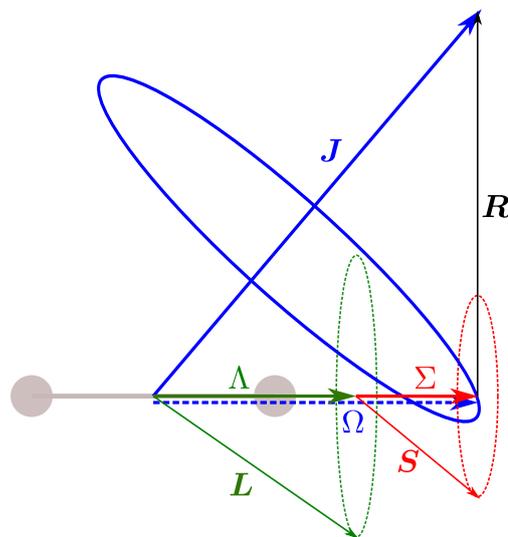


Abb. 2.14: Hund'scher Kopplungsfall (a)

Hund'scher Kopplungsfall (a): Bei diesem Kopplungsfall ist die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und der Moleküldrehung gering. Im Gegensatz dazu ist die Kopplung der Elektronen an die Kernverbindungsachse sehr stark. Der Gesamtdrehimpuls J wird daher aus Ω und R bestimmt. In Abb. 2.14 ist das entsprechende Vektordiagramm dargestellt. Ω und R rotieren in diesem Fall um J (Nutation). Zusätzlich gibt es eine Präzession von L und S um

die Hauptachse. Bei diesem Kopplungsfall sind die Quantenzahlen J , S , Λ , Σ und Ω wohldefiniert.

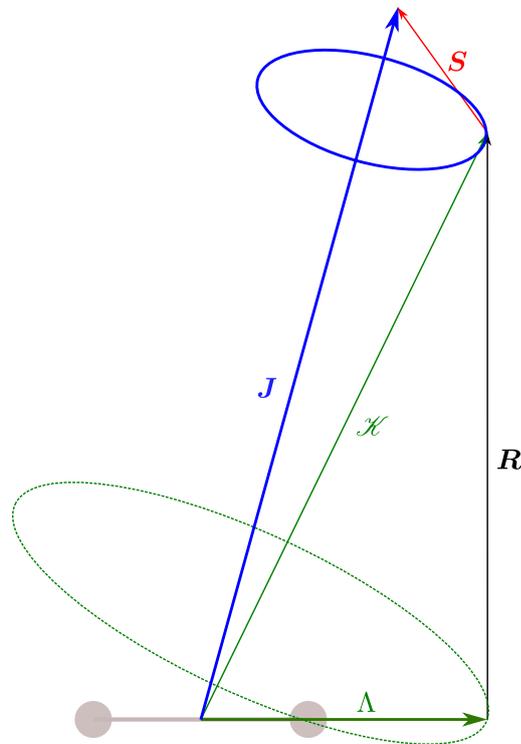


Abb. 2.15: Hund'scher Kopplungsfall (b)

Hund'scher Kopplungsfall (b): Wenn der Bahndrehimpuls $\Lambda = 0$ ist oder das Molekül eine geringe Masse hat, ist der Spin S nur schwach oder gar nicht an die Hauptachse gebunden. Dieses Verhalten von S führt zu dem Kopplungsfall (b). Das dazugehörige Vektordiagramm ist in Abb. 2.15 dargestellt. Hierbei formen Λ , wenn ungleich 0, und R einen Vektor namens \mathcal{K} , dessen Projektion auf die Hauptachse bei zweiatomigen Molekülen identisch mit Λ ist (siehe Tab. 2.3). \mathcal{K} ist der Gesamtdrehimpuls ohne Spin. Wenn $\Lambda = 0$ ist, entspricht \mathcal{K} dem Moleküldrehimpuls R . Aus der Kopplung von \mathcal{K} und S resultiert dann der Gesamtdrehimpuls inklusive Spin der Elektronen J . Hier sind die Vektorsummen \mathcal{K} und J wohldefiniert. Im Allgemeinen besteht ein Niveau \mathcal{K} aus $2S+1$ Unterniveaus, außer wenn $\mathcal{K} < S$. Das leichte magnetische Feld der Moleküldrehung sorgt für eine

leichte Kopplung zwischen S und \mathcal{K} . Diese Kopplung ist eine der Ursachen für eine Aufspaltung der Niveaus für unterschiedliche J und gleiche \mathcal{K} . Die Aufspaltung wird mit steigendem \mathcal{K} verstärkt.

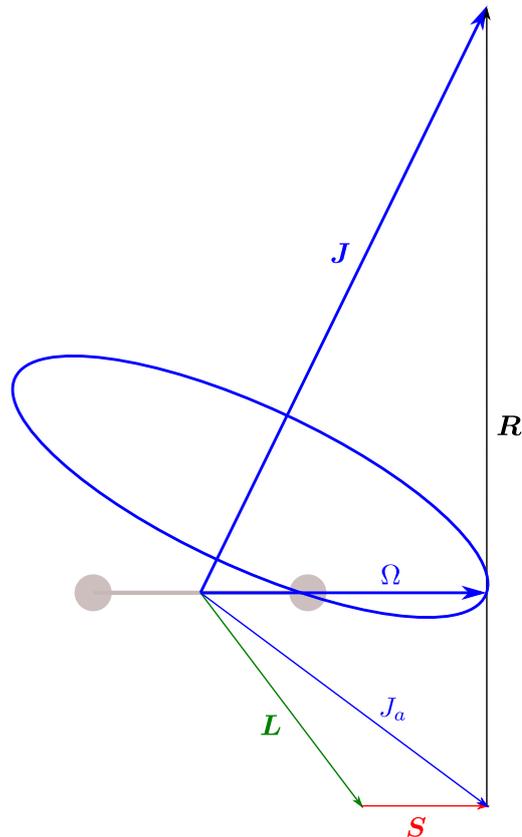


Abb. 2.16: Hund'scher Kopplungsfall (c)

Hund'scher Kopplungsfall (c): Dieser Kopplungsfall gilt besonders für schwere Moleküle, bei denen die Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls L und dem Elektronenspin S stärker ist als die Wechselwirkung mit der Achse durch die Atomkerne. Diese Kopplung führt dazu, dass L und Σ nicht definiert sind. Wie in Abb. 2.16 zu sehen, resultiert die Kopplung von L und S in einem J_a , der dann jedoch mit der Kernverbindungsline wechselwirkt. Ω ist somit wohldefiniert.

Hund'scher Kopplungsfall (d): Beim Kopplungsfall (d) ist die Wechselwirkung des Bahndrehimpulses L mit dem Rotationsdrehimpuls des Moleküls R stark, während die Kopplung an die Molekülachse (Kernverbindungsline) gering ist. Beide zusammen bilden dann den Gesamtdrehimpuls ohne Elektronenspin \mathcal{H} , wie in Abb. 2.17 dargestellt. Für jedes R gibt es $2L + 1$ verschiedene K -Werte. Aus \mathcal{H} und S wird der Gesamtdrehimpuls J entsprechend zu Kopplungsfall (c) geformt (siehe Abb. 2.16). Beim Kopplungsfall (d) ist jedoch die Wechselwirkung zwischen \mathcal{H} und S so gering, dass nur \mathcal{H} genutzt wird.

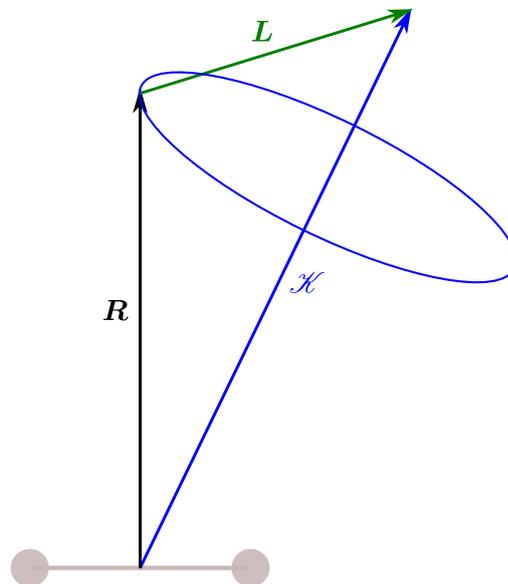


Abb. 2.17: Hund'scher Kopplungsfall (d)

Hund'scher Kopplungsfall (e): Der Kopplungsfall (e) wurde lange Zeit nicht beobachtet und ist auch heute nur von untergeordneter Bedeutung. Bei diesem Fall sind L und S stark miteinander gekoppelt, während die Wechselwirkung mit der Achse durch die Kerne wie beim Fall (d) gering ist. So wie in Fall (c) formen L und S einen Vektor J_a , der zusammen mit R den Gesamtdrehimpuls J bildet.

2.4.6 Entartung der Energieniveaus

Eine Entartung tritt immer dann auf, wenn die Schrödinger-Gleichung durch unterschiedliche Wellenfunktionen gelöst werden kann bei gleicher Energie. Ein Zustand ist also d -fach entartet, wenn es d linear unabhängige Wellenfunktionen / Eigenvektoren gibt für eine bestimmte Energie, einen bestimmten Eigenwert.

Statistisches Gewicht für elektronische Zustände

Ein molekularer elektronischer Zustand mit $^{2S+1}\Lambda$ ist entsprechend seiner Multiplizität entartet. Diese Zustände werden dann Singulett, Doublett, Triplett usw. genannt. Jeder dieser entarteten Zustände ist jedoch für $\Lambda \neq 0$ zusätzlich doppelt entartet. Somit ergibt sich für das statistische Gewicht g_e folgende Beziehung [29]:

$$g_e = (2S + 1)(2 - \delta_{0,\Lambda}). \quad (63)$$

Statistisches Gewicht für Vibrationsniveaus

Die Vibrationsniveaus von zweiatomigen und einigen mehratomigen Molekülen sind nicht entartet und somit gilt für das statistische Gewicht g_v [31]:

$$g_v = 1. \quad (64)$$

Dies bedeutet, dass nur eine Schwingung für zweiatomige Moleküle entlang der Kernverbindungsachse möglich ist. Für mehratomige Moleküle wird das statistische Gewicht ein wenig komplexer und ist abhängig von der Anzahl der möglichen Vibrationsschwingungen, also den Freiheitsgraden der Schwingungen. Für lineare Moleküle sind die Freiheitsgrade n_v abhängig von der Anzahl der Atome im Molekül N_a und der Anzahl der entarteten Vibrationen l_v [31]:

$$n_v = 3N_a - 5 - l_v. \quad (65)$$

Diese Gleichung wird auch vereinfacht als $n_v = 3N_a - 5$ angegeben [43]. Für nichtlineare Moleküle werden die Freiheitsgrade folgendermaßen berechnet:

$$n_v = 3N_a - 6 - \sum_{n=1}^{n=l_v} (d_n - 1). \quad (66)$$

Hierbei ist d_n die Entartungsmultiplizität. Wenn die Vibrationsschwingung und die zugehörigen Energieniveaus nicht entartet sind, ist $d_n = 1$. Werte für d_n können in [31, 44, 45] gefunden werden. Für einen Vibrationszustand eines mehratomigen Moleküls mit n_v verschiedenen Schwingungen und deren Moden v_{n_v} , der durch die Quantenzahlen / Moden der möglichen Schwingungen $\{v_1 v_2 \dots v_{n_v}\}$ beschrieben wird, kann das totale statistische Gewicht über folgende Formel bestimmt werden [31, 46]:

$$g_{\{v_1 v_2 \dots v_{n_v}\}} = \prod_{n=1}^{n=n_v} \frac{(v_n + d_n - 1)!}{v_n! (d_n - 1)!}. \quad (67)$$

Statistisches Gewicht für Rotationsniveaus

Für das statistische Gewicht von Rotationsniveaus gibt es unterschiedliche Definitionen. Zum Teil wird das statistische Gewicht durch den Kernspin vernachlässigt oder separat betrachtet. Häufig gilt daher für das statistische Gewicht eines Rotationsniveaus

$$g_J = 2J + 1. \quad (68)$$

In [31] wird das statistische Gewicht durch den Kernspin mit in das statistische Gewicht der Rotationsniveaus gezogen:

$$g_J = g_n(2J + 1). \quad (69)$$

Statistisches Gewicht durch den Kernspin

Das statistische Gewicht g_n resultierend aus dem Kernspin kann für mehratomige und heteronukleare zweiatomige Moleküle aus folgendem Zusammenhang bestimmt

werden:

$$g_n = \frac{1}{\sigma} \prod_{n=1}^{N_a} (2I_n + 1). \quad (70)$$

Das σ ist die sogenannte Symmetrienummer und I_n der Kernspin des n -ten Atoms. Der Wert für σ kann aus [31] entnommen werden. Der Kernspin I_n ist abhängig von den Eigenschaften der Kernbausteine und ihrer Anzahl und ist somit eine Konstante für jedes Isotop eines Elements (z. B. Isotop $^{14}\text{N} \rightarrow I_n = +1$). Für zweiatomige homonukleare Moleküle wird das statische Gewicht g_n je nach Parität und Kernspin unterschiedlich definiert, es wird zwischen g_{n_1} und g_{n_2} unterschieden:

$$g_{n_1} = I_n(2I_n + 1), \quad (71)$$

$$g_{n_2} = (I_n + 1)(2I_n + 1). \quad (72)$$

Die Abhängigkeit von der Parität und dem Kernspin ist in Tab. 2.5 dargestellt. Wenn bei homonuklearen, zweiatomigen Molekülen mit $\Lambda > 0$ die Dubletts nicht

Tab. 2.5: Statistische Gewichte definiert durch Parität und Kernspin für zweiatomige homonukleare Moleküle [31]

Parität	+, g	-, u	-, g	+, u
Kernspin	ganzzahlig	halbzahlig	ganzzahlig	halbzahlig
für gerade J	g_{n_1}	g_{n_2}	g_{n_2}	g_{n_1}
für ungerade J	g_{n_2}	g_{n_1}	g_{n_1}	g_{n_2}

aufgelöst werden können, kann ein Mittelwert von g_{n_1} und g_{n_2} genutzt werden. Dieser Mittelwert folgt dann wieder Gleichung (70).

Gesamtes statistisches Gewicht eines Zustands

Das komplette statistische Gewicht wird durch das Produkt der einzelnen statistischen Gewichte bestimmt [47]. Das statistische Gewicht für einen elektronischen Zustand ($e'v'J'$) unter Berücksichtigung der durch den Kernspin bestehenden Entartung ist somit das folgende Produkt:

$$g(e'v'J') = g_{e'} \cdot g_{v'} \cdot g_{J'} \cdot g_n \quad (73)$$

2.4.7 Dipolmomente und Übergangswahrscheinlichkeiten

Um Emissionsspektren auswerten zu können, sind die Übergangswahrscheinlichkeiten von essenzieller Bedeutung. Diese basieren auf dem elektrischen Dipolmoment und dem Übergangsdipolmoment. Aus dem Übergangsdipolmoment ergeben sich dann wiederum die Auswahlregeln, die auf einfache Art darstellen, welche Übergänge in Molekülen möglich sind und somit gemessen werden können.

Dipolmoment

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind abhängig von dem elektrischen Dipolmoment, in der Quantenmechanik auch Dipoloperator genannt. Dieser ist definiert durch den Ortsvektor der einzelnen Ladungen des Moleküls r_i und ihren Ladungen q_i :

$$\mu = \sum_i q_i r_i. \quad (74)$$

Aufgeteilt werden kann diese Summe in einen elektronischen Teil⁸ und einen Teil der Atomkerne⁹:

$$\mu = \sum_i q_i r_i + \sum_j q_j R_j = \mu_e + \mu_N. \quad (75)$$

Übergangsdipolmoment

Um aus dem Dipolmoment die Übergangswahrscheinlichkeiten zu bestimmen, wird das Übergangsdipolmoment benötigt. Dieses ist ein Maß für die Fähigkeit der Moleküle, elektromagnetische Strahlung zu emittieren oder zu absorbieren. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind proportional zu dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $M_{n'n''}$, das auch Matrixelement des elektrischen Dipolmoments genannt wird. Das Übergangsdipolmoment¹⁰ wird durch die Wellenfunktionen zweier Zustände (n' und n'') und das elektrische Dipolmoment

⁸ Ortsvektor der Elektronen ist r_i .

⁹ Ortsvektor der Kerne ist R_j .

¹⁰ In [24] wird das Übergangsdipolmoment R^{nm} genannt und sollte nicht mit dem Radialanteil der Wellenfunktion $R(r)$ verwechselt werden.

bestimmt. Die Integration erfolgt dabei über den Konfigurationsraum τ , in kartesischen Koordinaten also über x , y und z :

$$M_{n'n''} = \langle \psi_{n'} | \mu | \psi_{n''} \rangle = \int \psi_{n'}^* \mu \psi_{n''} d\tau. \quad (76)$$

Mit der Aufspaltung der Wellenfunktion in einen elektronischen, einen Vibrations- und einen Rotationsteil folgt für das Gesamtübergangsdipolmoment¹¹ $M_{e''v''J''}^{e'v'J'}$ die folgende Näherung:

$$M_{e''v''J''}^{e'v'J'} \approx M_{e'e''}^{\text{el}} M_{v'v''}^{\text{vib}} M_{J'J''}^{\text{rot}}. \quad (77)$$

Hierbei ist das Vibrationsübergangsdipolmoment $M_{v'v''}^{\text{vib}}$ definiert über

$$M_{v'v''}^{\text{vib}} = \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} dr. \quad (78)$$

Dieses Integral wird auch Überlappungsintegral genannt. Je ähnlicher sich die Wellenfunktionen sind, desto größer wird das Integral. Dieser Zusammenhang wird auch im Franck-Condon-Prinzip beschrieben (siehe Seite 53). Dementsprechend wird das Quadrat des Vibrationsübergangsdipolmoments $M_{v'v''}^{\text{vib}}$ mit $q_{v'v''}$ bezeichnet und Franck-Condon-Faktor genannt:

$$q_{v'v''} = |M_{v'v''}^{\text{vib}}|^2. \quad (79)$$

Der Rotationsanteil wiederum heißt Hönl-London-Faktor¹²:

$$S_{J''}^{\Delta J} = |M_{J'J''}^{\text{rot}}|^2. \quad (80)$$

¹¹ Zum Teil wird $|M|^2$ als Linienstärke $S_{J'J''} = |M_{e'e''}|^2 q_{v'v''} S_{J''}^{\Delta J}$ bezeichnet [10, 29]. Der Hönl-London-Faktor $S_{J''}^{\Delta J}$ wird jedoch in [48], dem Standardwerk für Hönl-London-Faktoren, auch Linienstärke genannt. In der jeweiligen Literatur muss also genau darauf geachtet werden, welche Linienstärke gemeint ist. Zudem existiert noch die Bandstärke $S_{e'v',e''v''} = |M_{e'e''}|^2 q_{v'v''}$.

¹² Der Hönl-London-Faktor wird auch (Rotations-) Linienstärke, i-Faktor oder Intensitätsfaktor genannt [49].

Das ΔJ wird meistens durch die Bezeichnung des Rotationszweigs¹³ R, P oder Q ersetzt. Die entsprechenden Formeln für Singulettts und Multipletts als auch für verschiedene Hund'sche Kopplungsfälle sind in [48] zu finden.

Einstein-Koeffizienten

Zwischen dem elektronischen Übergangsdipolmoment, dem Franck-Condon-Faktor und dem Hönl-London-Faktor besteht die in Gleichung (82) zum Einstein Koeffizienten der spontanen Emission [23, 48, 50, 51]:

$$A_{e''v''J''}^{e'v'J'} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h\epsilon_0} \frac{|M_{e''v''J''}^{e'v'J'}|^2}{g_{e'}g_{v'}g_{J'}} \quad (81)$$

$$= \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h\epsilon_0} \frac{|M_{e'e''}^{e'e''}|^2 q_{v'v''} S_{J''}^{\Delta J}}{(2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2S + 1) (2J' + 1)}. \quad (82)$$

Mit dieser können die vorhandenen oder experimentell ermittelten Größen in die jeweils anderen umgerechnet werden¹⁴.

Von dem Einstein-Koeffizienten hängt die Intensität der Emissionen ab. Daher ist er für die Plasmadiagnostik, bei der Informationen aus der Intensität von spektralen Linien gezogen werden, von entscheidender Bedeutung. Zum Teil jedoch, beispielsweise bei der Rotationstemperaturbestimmung, wird er durch die entsprechenden Übergangsdipolmomente gemäß der Gleichung (82) ersetzt.

2.4.8 Auswahlregeln für elektronische Übergänge

Die Auswahlregeln für elektronische Übergänge resultieren aus elektrischen Dipolübergängen, bei denen das Übergangsdipolmoment ungleich null und somit der Übergang erlaubt ist und beschreiben auf einfache Weise, welche Übergänge in Molekülen möglich sind. Hierbei wird zwischen allgemeinen und für die Hund'schen Kopplungsfälle spezifischen Auswahlregeln unterschieden.

¹³ R-Zweig: $J'' = J' + 1 \longleftrightarrow J'$, $\Delta J = +1$; Q-Zweig: $J'' = J' \longleftrightarrow J'$, $\Delta J = 0$; P-Zweig: $J'' = J' - 1 \longleftrightarrow J'$, $\Delta J = -1$

¹⁴ Einstein-Koeffizienten, Franck-Condon-Faktoren sowie elektronische Übergangsdipolmomente sind für Stickstoff beispielsweise in [52] und [53] zu finden.

Allgemeine Auswahlregeln

Unabhängig von dem Hund'schen Kopplungsfall gelten diese allgemeinen Auswahlregeln :

- Die Auswahlregel für die Quantenzahl des Gesamtdrehimpuls J besagt, dass

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (83)$$

mit der Einschränkung, dass $J' = 0 \nrightarrow J'' = 0$ gilt.

Der Einfluss des Symmetrieverhaltens der Wellenfunktionen bestimmt die weiteren allgemeinen Auswahlregeln. Informationen zu den Paritäten sind ab 35 zu finden.

- Die totale Parität muss sich bei elektronischen Übergängen ändern:

$$+ \leftrightarrow -, \quad + \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow -. \quad (84)$$

- Für homonukleare Moleküle gilt, dass nur Übergänge zwischen Zuständen gleicher Symmetrie (symmetrisch, antisymmetrisch) erlaubt sind:

$$s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a, \quad s \leftrightarrow a. \quad (85)$$

- Bei Molekülen mit gleicher Kernladung sind nur Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Symmetrien der Elektronenwellenfunktion möglich:

$$g \leftrightarrow u, \quad g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow u. \quad (86)$$

Auswahlregeln für sowohl den Hund'schen Kopplungsfall (a) als auch für den Fall (b)

Für die häufigsten Kopplungsfälle (a) und (b) werden mögliche Übergänge durch die folgenden, spezifischen Regeln ergänzt.

- Für beide Fälle ist die Quantenzahl Λ definiert und somit auch die folgende

Auswahlregel:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1. \quad (87)$$

- Σ -Zustände können nicht in einen Σ -Zustand anderer totaler Parität übergehen:

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-. \quad (88)$$

- Eine weitere Auswahlregel beschreibt, dass Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität nicht erlaubt sind:

$$\Delta S = 0. \quad (89)$$

Diese Bedingung wird mit steigender Wechselwirkung von S und Λ , also mit steigender Kernladung, aufgeweicht.

Weitere Auswahlregeln existieren, wenn beide am Übergang beteiligten Zustände zum gleichen Kopplungsfall gehören.

Auswahlregeln speziell für den Hund'schen Kopplungsfall (a)

- Die Komponente des Spins entlang der Hauptachse darf sich nicht ändern:

$$\Delta\Sigma = 0. \quad (90)$$

- Die folgende Auswahlregel ergänzt die Regeln in den Gleichungen (87) und (90) für den Fall einer starken Wechselwirkung zwischen Spin und Bahndrehimpuls. Sonst beschreibt die Regel das Gleiche wie die anderen beiden:

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1 \quad (91)$$

Für den Fall, dass für beide beteiligten Zustände $\Omega = 0$ ist, ist der Übergang $\Delta J = 0$ nicht erlaubt.

Auswahlregeln speziell für den Hund'schen Kopplungsfall (b)

Für den Hund'schen Kopplungsfall (b) ist außer dem Spin S die Quantenzahl K des Gesamtdrehimpulses \mathcal{K} definiert und für diese gilt folgende Auswahlregel:

$$\Delta K = 0, \pm 1 \quad (92)$$

mit der Einschränkung, dass $\Delta K = 0$ nicht für $\Sigma - \Sigma$ -Übergänge erlaubt ist.

Auswahlregeln speziell für den Hund'schen Kopplungsfall (c)

- Da für den Hund'schen Kopplungsfall (c) L und Σ nicht definiert sind, bekommt die Auswahlregel in Gleichung (91) hier ihre Bedeutung:

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1. \quad (93)$$

- Zudem wird die Regel in Gleichung (88) zu der folgenden Regel umgewandelt:

$$0^+ \leftrightarrow 0^+, \quad 0^- \leftrightarrow 0^-, \quad 0^+ \leftrightarrow 0^-. \quad (94)$$

Auswahlregeln speziell für den Hund'schen Kopplungsfall (d)

Für den Hund'schen Kopplungsfall (d) sind die Quantenzahlen K , R und L definiert.

- Für K gilt die folgende Regel, die in Gleichung (92) auch für den Hund'schen Kopplungsfall (b) genannt wurde:

$$\Delta K = 0, \pm 1. \quad (95)$$

- Für den Bahndrehimpuls L gilt das Gleiche wie bei Atomen:

$$\Delta L = 0, \pm 1. \quad (96)$$

- Bei elektronischen Übergängen können keine Änderungen von R entstehen:

$$\Delta R = 0. \quad (97)$$

2.4.9 Auswahlregeln für Rotationsübergänge

Für reine Rotationspektren gelten separate Auswahlregel.

- Das Molekül muss ein permanentes Dipolmoment μ haben:

$$\mu \neq 0. \quad (98)$$

Diese Bedingung ist sowohl für homonukleare Moleküle (z. B. N_2) als auch für symmetrische lineare Moleküle (z. B. CO_2) nicht erfüllt. Diese Moleküle haben somit kein reines Rotationspektrum.

- Für den Gesamtdrehimpuls gilt:

$$\Delta J = \pm 1. \quad (99)$$

- In einem externen elektrischen oder magnetischen Feld gilt zusätzlich:

$$\Delta M_J = 0, \pm 1. \quad (100)$$

2.4.10 Auswahlregeln für Vibrationsübergänge

- Genau wie für reine Rotationspektren gilt auch für reine Vibrationspektren, dass das Molekül ein permanentes Dipolmoment haben muss:

$$\mu \neq 0. \quad (101)$$

- Für die Vibrationsquantenzahl v gilt, dass folgende Übergänge möglich sind:

$$\Delta v = \pm 1. \quad (102)$$

- Durch die mechanische und elektrische Anharmonizität gilt, dass auch Oberschwingungen mit geringer Intensität möglich sind mit

$$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots \quad (103)$$

2.4.11 Franck-Condon-Prinzip

Zusätzlich zu den Auswahlregeln der Vibration gilt das sogenannte Franck-Condon-Prinzip. Dieses besagt, dass der Wechsel der Elektronen zwischen zwei elektronischen Zuständen so schnell stattfindet, dass sich der Abstand der Atome im Molekül währenddessen nicht ändert. Dadurch sind elektronische Übergänge dann am wahrscheinlichsten, wenn die Vibrationswellenfunktionen der beiden Zustände bei dem betrachteten Kernabstand übereinstimmen. In Abb. 2.18 ist das Franck-Condon-Prinzip schematisch dargestellt. Vom elektronischen Grundzustand mit der Vibrationsquantenzahl $v'' = 0$ sind Übergänge in den angeregten Zustand am wahrscheinlichsten für die Vibrationsquantenzahl $v' = 2$. Genauso sind Übergänge aus dem elektrisch angeregten Zustand mit $v' = 0$ am wahrscheinlichsten und damit am intensivitätsstärksten für Übergänge in den Zustand mit $v'' = 2$. Andere Übergänge sind auch möglich, aber weniger wahrscheinlich und treten daher mit geringerer Intensität auf.

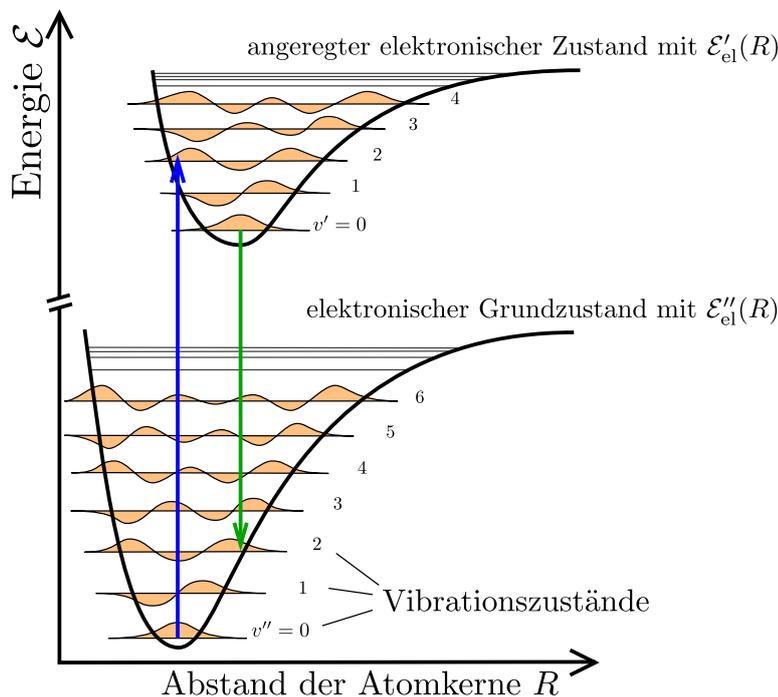


Abb. 2.18: Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips, nach [54] ©©

2.4.12 Intensität spektraler Emissionslinien

Zur Berechnung der Intensität spektraler Linien werden die Besetzungsdichte N , die Wellenzahl des Übergangs $\tilde{\nu}$ sowie der dazugehörige Einstein Koeffizient benötigt¹⁵:

$$I_{e''v''J''}^{e'v'J'} = N_{e'v'J'} hc\tilde{\nu} A_{e''v''J''}^{e'v'J'}. \quad (104)$$

Wenn die Besetzungsdichte einer Boltzmann-Verteilung folgt, gilt für $N_{e'v'J'}$ die folgende Gleichung:

$$N_{e'v'J'} = \frac{N_0}{Q} g_{e'} g_{v'} g_{J'} g_n \exp\left(-\frac{hc\tilde{T}_{e'}}{k_B T_{\text{ellex}}} - \frac{hc\tilde{G}_{e'}(v')}{k_B T_{\text{vib}}} - \frac{hc\tilde{F}_{e'v'}(J')}{k_B T_{\text{rot}}}\right). \quad (105)$$

Die Zustandssumme Q kann für zweiatomige Moleküle über die folgende Formel berechnet werden, ebenfalls unter der Bedingung einer vorliegenden Boltzmann-Verteilung:

$$Q(T_{\text{ellex}}, T_{\text{vib}}, T_{\text{rot}}) = \sum_{evJ} g_e g_v g_J g_n \exp\left(-\frac{hc\tilde{T}_e}{k_B T_{\text{ellex}}} - \frac{hc\tilde{G}_e(v)}{k_B T_{\text{vib}}} - \frac{hc\tilde{F}_{ev}(J)}{k_B T_{\text{rot}}}\right). \quad (106)$$

Für die Analyse eines spezifischen Plasmazustands können die Temperaturen als definiert angenommen werden. Daraus folgt, zusammen mit der Summierung über die Quantenzahlen e , v und J , dass Q für einen Zustand mit den Temperaturen T_{ellex} , T_{rot} und T_{vib} als konstant angesehen werden kann und für relative Intensitäten nicht berücksichtigt werden muss. Mit Gleichung (82) folgt für die Intensität in Abhängigkeit des Hönl-London-Faktors und des Franck-Condon-Faktors diese Gleichung:

$$I_{e''v''J''}^{e'v'J'} = \frac{N_0}{Q} g_{e'} g_{v'} g_{J'} g_n \exp\left(-\frac{hc\tilde{T}_{e'}}{k_B T_{\text{ellex}}} - \frac{hc\tilde{G}_{e'}(v')}{k_B T_{\text{vib}}} - \frac{hc\tilde{F}_{e'v'}(J')}{k_B T_{\text{rot}}}\right) \cdot \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^4 c}{3\epsilon_0} \cdot \frac{|M_{e'e''}|^2 q_{v'v''} S_{J''}^{\Delta J}}{(2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2S' + 1) (2J' + 1)}. \quad (107)$$

¹⁵ Weitere Definitionen und Schreibweisen sind in den Referenzen [23, 51, 55–57] zu finden.

Mit $g_{e'} = (2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2S' + 1)$, $g_{v'} = 1$ für zweiatomige Moleküle und $g_{J'} = 2J' + 1$ vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$I_{e''v''J''}^{e'v'J'} = \frac{N_0}{Q} g_n \exp \left(-\frac{hc\tilde{T}_{e'}}{k_B T_{\text{ellex}}} - \frac{hc\tilde{G}_{e'}(v')}{k_B T_{\text{vib}}} - \frac{hc\tilde{F}_{e'v'}(J')}{k_B T_{\text{rot}}} \right) \cdot \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^4 c}{3\epsilon_0} \cdot |M_{e'e''}|^2 q_{v'v''} S_{J''}^{\Delta J}. \quad (108)$$

Wenn die bei $\Lambda > 0$ entstehenden Dubletts nicht aufgelöst werden können und gemittelt werden, folgt mit

$$g_n = \frac{g_{n_1} + g_{n_2}}{2} = \frac{(2I_n + 1)^2}{2}$$

für zweiatomige Moleküle

$$I_{e''v''J''}^{e'v'J'} = \frac{N_0}{Q} \frac{16\pi^4 c}{3\epsilon_0} (2I_n + 1)^2 \tilde{\nu}^4 |M_{e'e''}|^2 q_{v'v''} S_{J''}^{\Delta J} \cdot \exp \left(-\frac{hc\tilde{T}_{e'}}{k_B T_{\text{ellex}}} - \frac{hc\tilde{G}_{e'}(v')}{k_B T_{\text{vib}}} - \frac{hc\tilde{F}_{e'v'}(J')}{k_B T_{\text{rot}}} \right). \quad (109)$$

Für die Temperaturbestimmung mittels Boltzmann-Plot gilt somit folgender Zusammenhang:

$$I_{e''v''J''}^{e'v'J'} = C \tilde{\nu}^4 |M_{e'e''}|^2 q_{v'v''} S_{J''}^{\Delta J} \exp \left(-\frac{hc\tilde{T}_{e'}}{k_B T_{\text{ellex}}} - \frac{hc\tilde{G}_{e'}(v')}{k_B T_{\text{vib}}} - \frac{hc\tilde{F}_{e'v'}(J')}{k_B T_{\text{rot}}} \right) \quad (110)$$

mit

$$C = \frac{N_0}{Q} \frac{16\pi^4 c}{3\epsilon_0} (2I_n + 1)^2 = \text{konstant.}$$

2.4.13 Bandkanten in elektronischen Spektren

Die gängigen Rotations-Vibrations-Spektren im infraroten Bereich können meistens in drei Zweige zerlegt werden: den P-, Q- und R-Zweig. Bei elektronischen Spektren jedoch sind diese überlagert in Abhängigkeit der Rotationskonstante B_v und der Richtungsänderung eines Zweiges. Die Richtungsänderung eines Zweiges ist in Abb. 2.19 dargestellt. Der „Ort“, die Wellenzahl und Rotationsquantenzahl, bei der diese Richtungsänderung stattfindet, wird Bandkante genannt. Die Wellenzahlen

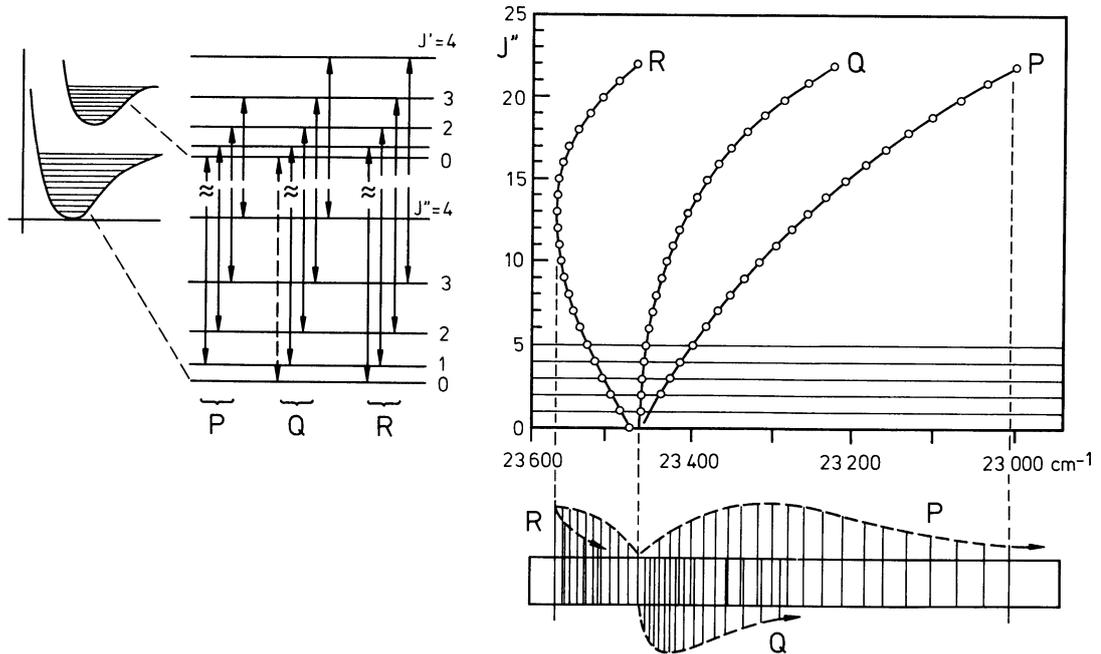


Abb. 2.19: Fortrat-Diagramm und Spektrum für AlH, aus [58] mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature

der Rotationspeaks eines Singulett-Übergangs können mithilfe der Wellenzahl des 0-0-Übergangs $\tilde{\nu}_0$ und den Rotationskonstanten der jeweiligen Niveaus bestimmt werden:

$$\tilde{\nu}_{P,R} = \tilde{\nu}_0 + (B'_v + B''_v) \cdot m + (B'_v - B''_v) \cdot m^2, \quad (111)$$

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_0 + (B'_v - B''_v) \cdot m \cdot (m + 1). \quad (112)$$

Hierbei ist $m = J'' + 1$ für den R-Zweig, $m = -J''$ für den P-Zweig und $m = J''$ für den Q-Zweig. Aus der Voraussetzung, dass sich die Wellenzahl bei der Bandenkante durch eine Änderung der Rotationsquantenzahl nicht mehr ändert, kann dann die dazugehörige Rotationsquantenzahl bestimmt werden:

$$\frac{d\tilde{\nu}}{dm} = 0 = (B' + B'') + 2m \cdot (B' - B''), \quad (113)$$

$$m = -\frac{B' + B''}{2(B' - B'')}. \quad (114)$$

2.5 Zweites positives System von Stickstoff

Da diese Arbeit auf Luftplasmen basiert, bei denen vorwiegend Stickstoffbanden, im UV-Bereich insbesondere das zweite positive System, angeregt werden, sind hier die rotationsspezifischen Größen, die im vorherigen Abschnitt eingeführt wurden, speziell für das zweite positive System dargestellt.

Das zweite positive System von Stickstoff geht mit steigender Rotationsquantenzahl J von dem Hund'schen Kopplungsfall (a) in den Kopplungsfall (b) über. Somit sind die folgenden Gleichungen für den sogenannten intermediären Fall zwischen (a) und (b). Zudem berücksichtigen sie die Triplett-Übergänge des zweiten positiven System.

Rotationsenergien für Triplett-Zustände beim N_2 -Molekül:

Die Rotationsenergien \tilde{F}_2 , \tilde{F}_1 und \tilde{F}_0 entsprechen den Quantenzahlen $\Sigma = 1$, $\Sigma = 0$ und $\Sigma = -1$ und damit den Zuständen ${}^3\Pi_2$, ${}^3\Pi_1$ und ${}^3\Pi_0$ [59]:

$$\tilde{F}_2(J) = B_v \left(J(J+1) + (y_1 + 4J(J+1))^{\frac{1}{2}} - \frac{2y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right) \quad (115)$$

$$\tilde{F}_1(J) = B_v \left(J(J+1) + \frac{4y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right) \quad (116)$$

$$\tilde{F}_0(J) = B_v \left(J(J+1) - (y_1 + 4J(J+1))^{\frac{1}{2}} - \frac{2y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right) \quad (117)$$

mit

$$y_1 = \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3}, \quad (118)$$

$$y_2 = \Lambda^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9}. \quad (119)$$

$Y = \frac{A_v}{B_v}$ ist die Kopplungskonstante und kann ebenso wie B_v und A_v aus [59] entnommen werden. Für das Niveau $C^3\Pi_u(v=0)$ von Stickstoff ist $Y = 21,5$, für $B^3\Pi_g(v=0)$ ist $Y = 25,9$.

Hönl-London-Faktoren für den R-Zweig von Triplet-Übergängen mit $\Delta\Lambda = 0$:

Ebenso wie für die Rotationsenergien müssen auch die Hönl-London-Faktoren auf den intermediären Fall zwischen (a) und (b) und die Triplet-Zustände und -Übergänge angepasst werden. In [48] sind die Hönl-London-Faktoren für intermediäre Kopplungsfälle bis zu Septetts zu finden. Hier sind die Gleichungen für die Hönl-London-Faktoren passend für das zweite positive System von Stickstoff für den R-Zweig aufgelistet:

$$\begin{aligned}
 R_0(J) : S_{J,J-1}^R = & \frac{(J - \Lambda + 1)(J + \Lambda + 1)}{16(J + 1)C_1'(J + 1)C_1''(J)} \\
 & \cdot \left((J - \Lambda + 2)(J + \Lambda)u_1'^+(J + 1)u_1''^+(J) \right. \\
 & + (J - \Lambda)(J + \Lambda + 2)u_1'^-(J + 1)u_1''^-(J) \\
 & \left. + 8(J - \Lambda + 1)(J + \Lambda + 1)(J - \Lambda)(J + \Lambda) \right)^2 \quad (120)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_1(J) : S_{J,J-1}^R = & \frac{4(J - \Lambda + 1)(J + \Lambda + 1)}{(J + 1)C_2'(J + 1)C_2''(J)} \\
 & \cdot \left(\frac{1}{2}\Lambda^2(Y' - 2)(Y'' - 2) + (J - \Lambda)(J + \Lambda + 2) \right. \\
 & \left. + (J - \Lambda + 2)^R(J + \Lambda) \right)^2 \quad (121)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_2(J) : S_{J,J-1}^R = & \frac{(J - \Lambda + 1)(J + \Lambda + 1)}{16(J + 1)C_3'(J + 1)C_3''(J)} \\
 & \cdot \left((J - \Lambda + 2)(J + \Lambda)u_3'^-(J + 1)u_3''^-(J) \right. \\
 & + (J - \Lambda)(J + \Lambda + 2)u_3'^+(J + 1)u_3''^+(J) \\
 & \left. + 8(J - \Lambda + 1)(J - \Lambda + 2)(J + \Lambda + 1)(J + \Lambda + 2) \right)^2. \quad (122)
 \end{aligned}$$

Die allgemeinen Koeffizienten für den intermediären Kopplungsfall sind dabei:

$$u_1^\pm = \left[\Lambda^2 Y(Y - 4) + 4J^2 \right]^{\frac{1}{2}} \pm \Lambda(Y - 2), \quad (123)$$

$$u_3^\pm = \left[\Lambda^2 Y(Y - 4) + 4(J + 1)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \pm \Lambda(Y - 2), \quad (124)$$

$$C_1(J) = \Lambda^2 Y(Y - 4)(J - \Lambda + 1)(J + \Lambda) + 2(2J + 1)(J - \Lambda)J(J + \Lambda), \quad (125)$$

$$C_2(J) = \Lambda^2 Y(Y - 4) + 4J(J + 1), \quad (126)$$

$$C_3(J) = \Lambda^2 Y(Y - 4)(J + \Lambda + 1)(J - \Lambda) + 2(2J + 1)(J - \Lambda + 1)(J + 1)(J + \Lambda + 1). \quad (127)$$

Mit $\Lambda = 1$ vereinfachen sich die zuvor genannten Gleichungen deutlich. Als weitere Konstanten werden dann nur noch B_v und Y benötigt. Beide können aus [59] entnommen oder aus der Rotationskonstante B_e (siehe Gleichung (48)) und der Spin-Kopplungs-Konstante A_v berechnet werden.

2.6 Verwendete Materialien

Für die Untersuchungen der Entladungsarten wurde eine Auswahl an Holz und Holzwerkstoffen genutzt. Als Holzart wurde Ahorn im Radialschnitt wegen der Homogenität der Holzstruktur verwendet [60]. Für die Holzwerkstoffe wurde ein Material basierend auf der Faserverklebung mit Leimen gewählt und als Verbundwerkstoff ein Holz-Polymer-Werkstoff. Diese Holzwerkstoffe sind die hochdichte Faserplatte (HDF) und „Wood Plastic Composite“ (WPC). Als HDF wurde eine kommerziell erhältliche, trocken gepresste Platte verwendet. Das WPC wurde von Benedikt Hünnekens per Extrusionsprozess aus 60,9 % Nadelholz (Arbocel[®], Rettenmaier & Söhne GmbH und Co. KG, Rosenberg, Deutschland) und 39,1 % Polypropylen (SABIC 575 P, Saudi Basic Industries Corporation, Riyadh, Saudi-Arabien) sowie 3 % Haftvermittler (Licocene PP MA 6452 Granulate TP, Clariant International Ltd., Muttenz, Schweiz) hergestellt. Als wichtige Parameter für den Einfluss auf die Entladungen sind in Tab. 2.6 die gemessenen Werte für die Dichte sowie Literaturwerte für die Feuchtigkeitsgehalte aufgelistet. Hierbei gelten

folgende Beziehungen für die Dichten ρ und die Feuchtigkeitsgehalte MC :

$$\begin{aligned}\rho_{\text{Ahorn}} &< \rho_{\text{HDF}} < \rho_{\text{WPC}}, \\ MC_{\text{Ahorn}} &> MC_{\text{HDF}} > MC_{\text{WPC}}.\end{aligned}$$

Die Materialien wurden vor den Versuchen mindestens 48 h bei Normklima (20 °C und 65 %RH) aufbewahrt.

Tab. 2.6: Eigenschaften der verwendeten Materialien

	Dichte in kg m^{-3}	Feuchtigkeit in % (20 °C, 65 %RH)
Ahorn	$633,6 \pm 3,7$	10,3–13,0 [61]
HDF	$836,1 \pm 10,9$	≈ 8 [62]
WPC ¹⁶	$1154,1 \pm 9,5$	≈ 3 [63]

¹⁶ Dichte für WPC aus 39,1 % Polypropylen und 60,9 % Nadelholz, Feuchtigkeitsgehalt für WPC aus 30 % Polypropylen und 70 % Kiefer

3 Stand der Forschung und Technik

Dieses Kapitel stellt einen Querschnitt der Forschung zur Plasmaoberflächenbehandlung von Holz und Holzwerkstoffen sowie ihrer möglichen Anwendungen dar. Zusätzlich wird ein für diese Arbeit relevanter Auszug der Forschung zur Plasmatemperaturbestimmung mittels optischer Emissionsspektroskopie dargelegt.

3.1 Plasmaoberflächenbehandlung von Holz und Holzwerkstoffen

Holz als Werkstoff bietet mit verhältnismäßig geringen Kosten, einer nachhaltigen Produzierbarkeit sowie einer guten Balance zwischen Gewicht und mechanischer Festigkeit auch heutzutage noch viele Gründe für seine Verwendung [64]. Die Forschung verfolgt daher viele Ansätze um die Beständigkeit gegenüber der Witterung, Pilzen und Insekten zu erhöhen sowie das Quell- und Schwindverhalten durch Feuchtigkeit zu verringern. Einerseits wird Holz in Form von Spänen oder Fasern zu Holzwerkstoffen wie Faserplatten oder Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffen verarbeitet, andererseits werden Modifikationen am Massivholz in Form von thermischen oder chemischen Behandlungen oder Beschichtungen durchgeführt [2, 65–67]. Bei diesen Verfahren kann Plasma auf zwei verschiedene Arten eingesetzt werden, zur Erzeugung von hydrophoben Schichten auf der Holzoberfläche oder zur Hydrophilierung derselbigen.

Erste Untersuchungen der Plasmabehandlung auf Holz wurden diesbezüglich bereits 1971 durchgeführt [68]. Verstärkt erforscht wurde der Einfluss von

Plasmaentladungen erst in den Neunziger Jahren, mit seitdem zunehmender Tendenz. Anfang des 21. Jahrhunderts wurde bereits ein Patent zur Plasmabehandlung von Holzoberflächen unter Atmosphärendruck eingereicht und bewilligt [69]. Auch wenn in den letzten Jahren einige Arbeiten zur Niederdruckbehandlung von Holz und Holzwerkstoffen veröffentlicht wurden [70–77], konzentriert sich das Gros auf Plasmabehandlungen bei Atmosphärendruck, da diese ohne aufwendige Vakuumanlagen auskommen.

Hierbei können zum Erzeugen von Schichten auf Holz Plasmaentladungen in Methan, Acetylen, HMDSO oder anderen Präkusoren [78–84] genutzt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Schichten ist das sogenannte Kaltplasmasprühen, mit dem unter anderem Metalloxid- und Polyesterschichten [85, 86] erzeugt werden können.

Zur Hydrophilierung der Oberflächen mittels Plasmabehandlung werden hauptsächlich Luft, Stickstoff, Argon oder Helium als Prozessgas eingesetzt¹. So konnte die Wasser- und Melamin-Aufnahme sowie die prozentuale Gewichtszunahme, insbesondere bei Thermobuche, gesteigert werden [4, 88] und somit das Quellen von Sperrholzplatten verringert werden [4, 89]. Die durch die Thermobehandlung verringerte Benetzbarkeit, gemessen durch den Kontaktwinkel von Wasser und UF-Harz/Harnstoff (Urea) - Formaldehyd-Harz (UF) sowie durch die Oberflächenenergie, kann durch eine Plasmabehandlung deutlich verbessert werden [90, 91]. Dieser Effekt, teilweise zusammen mit einer Erhöhung der Haftfestigkeit, wurde auch auf verschiedenen Holzsorten sowie auf den Holzwerkstoffen WPC, Span- und Faserplatten gemessen [5, 92–96]. Die Verbesserung der Benetzbarkeit und die Erhöhung der Oberflächenenergie, insbesondere des polaren Anteils, resultieren aus einer Anlagerung von Sauerstoffgruppen an der Holzoberfläche, die das Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnis erhöhen [90]. In [97] konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnis und dem Kontaktwinkel gezeigt werden. Weiterhin wurde eine erhöhte Absorption in den Banden von Hydroxylgruppen und Kohlenstoff-Sauerstoff-Einfach- und Doppelbindungen mittels FTIR nachgewiesen [94].

¹ In [87] wurde dagegen bei Mischungen von Stickstoff und Sauerstoff als Prozessgas in den Verhältnissen 3:1, 1:1 und 1:3 für ein dielektrisch behindertes Remote-Plasma ein hydrophoberes Verhalten der Holzoberfläche gezeigt.

Zudem lassen sich die mechanischen Eigenschaften von Span- und Sperrholzplatten durch eine Plasmabehandlung vor der Plattenproduktion verbessern [98, 99]. Hierbei konnte eine verstärkte Aufnahme von Modifikationsmitteln wie DMDHEU-Lösung oder Melamin aber auch von Wasser nachgewiesen werden [88, 100, 101].

Der überwiegende Teil der bei Atmosphärendruck genutzten Plasmaquellen basiert auf dem Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung, da die dielektrische Barriere den Entladungsstrom begrenzt und somit die Gastemperaturen gering gehalten wird. Hierbei kann grundsätzlich zwischen drei Versionen unterschieden werden, zwischen der Volumen-Entladung, in dieser Arbeit als DDBD bezeichnet, der Oberflächengleitentladung, CSBD oder DCSBD genannt, und dem Jet bzw. Remote-Plasma (RP). Bei der DDBD, die in [78, 93, 102, 103] verwendet wurde, befindet sich das komplette Probenmaterial im elektrischen Feld der Elektroden. Die Probe wird hierbei zwischen den Elektroden positioniert. Bei der CSBD, zu der Untersuchungen in [94, 104, 105] veröffentlicht wurden, wird die Entladung entlang der Oberfläche des Materials erzeugt. Beim RP [87, 97, 106–108] wird das Plasma unabhängig vom Material gezündet und nur die langlebigen Plasmaspezies durch einen Gasstrom auf die Oberfläche geleitet. Die Entladungen unterscheiden sich durch ihren Aufbau in den möglichen Anwendungsfeldern. Für die Oberflächengleitentladung sind sehr ebene Oberflächen nötig, die Volumen-Entladung ist durch die Spannungsversorgung in der Dicke des Materials begrenzt und das Remote-Plasma transportiert nur die langlebigen Plasmaspezies auf die Oberflächen.

Da es aber Anwendungsgebiete gibt, bei denen mehrere Entladungsarten möglich sind, ist ein Vergleich der Entladungen sinnvoll. Erste Ansätze eines Entladungsvergleichs sind in [94] zu finden. Hier wurde die Aussage getätigt, dass die dort genutzte DCSBD, mit einer Höhe des Entladungsspalts von 0,3 mm, effizienter sei als die Volumen-DBE in [93]. Hierbei wurden aber die Ergebnisse auf verschiedenen Materialien und mit unterschiedlichen Plasmaquellen und Spannungsversorgungen betrachtet. In [109, 110] wurden verschiedene Entladungen bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen in Form eines Überblicks über verschiedene Entladungsarten. Dort wurden jedoch ebenfalls weder die Spannungsversorgung noch der Aufbau gleich gehalten.

3.2 Plasmadiagnostik zur Temperaturbestimmung

Um die Plasmabehandlung effektiver zu gestalten, sind Kenntnisse über die Plasmatemperaturen essentiell. Die Temperaturen und Energien haben einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeiten von Prozessen und somit auf die Zusammensetzung und die Konzentrationen von Plasmaspezies [111–113]. Diese wiederum beeinflussen die Reaktionen mit den Materialien. Plasmadiagnostik im Zusammenhang mit der Plasmabehandlung von Holz und Holzwerkstoffen – außer der Leistungsbestimmung – wurde bisher nur wenig durchgeführt. In [114] wurde die Emissionsspektroskopie zur Identifikation von Plasmaspezies in einem Heliumplasma auf Eiche und Buche eingesetzt. In [115–117] wurde ebenfalls Emissionsspektroskopie an Heliumplasmen auf verschiedenen Holzarten durchgeführt und hierbei auch die Elektronentemperatur bestimmt. Zudem wurde in [117] das Ausgasverhalten von Ahorn im Heliumplasma sowie der Einfluss auf die Elektronentemperatur untersucht. Auch in [118] sind Studien zu Plasmen in Ar/C₃F₈- sowie N₂/C₃F₈-Gemischen und ihrem Einfluss auf den Wasserkontaktwinkel auf Ahorn von Emissionsspektroskopie begleitet worden. In [107] werden begleitend zu XPS- und FTIR-Messungen auch die Rotations- und Vibrationstemperatur eines N₂-Plasmajets über Emissionsspektroskopie bestimmt.

Soweit bekannt, sind die bisher genannten Publikationen die einzigen, die die Plasmadiagnostik und Temperaturbestimmung mittels Emissionsspektroskopie mit der Behandlung von Holz und Holzwerkstoffen kombinieren. Ein weit größerer Anteil beschäftigt sich mit der Temperaturbestimmung von Plasmen ohne Bezug zu einer direkten Anwendung auf einem Material.

Die meisten Rotations- und Vibrationstemperaturbestimmungen basieren auf der Intensitätsgleichung, bei der die Besetzung der Energieniveaus über eine Boltzmann-Verteilung beschrieben wird (siehe Gleichung (110)). In vielen Fällen wurden die Spektren auf Grundlage der zuvor genannten Gleichung berechnet [51, 55, 119–125], andere wiederum nutzen das kommerziell erhältliche Programm Specair [20, 126–130], das auf [23] beruht. Dieses Programm wurde anhand von Plasmen im LTE evaluiert [23, 131]. Meistens werden die Vibrations- und Rotationstemperaturen über Gasspezies wie NO, OH, O₂ und N₂ bzw. N₂⁺ bestimmt. Zusätzlich kann über

den Spektrenvergleich bei Nutzung verschiedener elektronischer Systeme wie dem zweiten positiven und ersten negativen System von Stickstoff auch die elektronische Temperatur bestimmt werden. Diese ist die Temperatur der im Molekül gebundenen Elektronen und wird im Englischen häufig einfach nur als Elektronentemperatur bezeichnet [132].

Zur Bestimmung aller drei Temperaturen kann aber auch die Boltzmann-Plot-Methode genutzt werden, da die Simulationen ebenfalls auf Boltzmannverteilungen basieren und die Temperaturen durch die Boltzmann-Verteilung der Besetzungsdichten definiert sind. In [120] wird ein Rotations-Boltzmann-Plot an LIF-Spektren von NO durchgeführt. Hierfür wurde dann der Einstein-Koeffizient für stimulierte Emission genutzt. Da die Rotationsbanden von Molekülen jedoch schwieriger aufzulösen sind, werden Boltzmann-Plots zur Rotationstemperaturbestimmung seltener als der Spektrenvergleich durchgeführt, sind aber beispielsweise in [130, 133, 134] für OH und N_2^+ zu finden. Allerdings lassen sich mittels Boltzmann-Plot Abweichungen von einer Boltzmann-Verteilung darstellen [129, 135–138]. Auch zur Vibrationstemperaturbestimmung kann die Boltzmann-Plot-Methode genutzt werden [139–141]. Während die Rotationstemperatur ein Maß für die Gaserwärmung bildet, stellen die Vibrations- und elektronische Anregungstemperatur eines für die Reaktivität des Gases dar. Da aber die elektronische Anregungstemperatur meistens größer ist als die Vibrationstemperatur, wird diese als Maß für die in der Entladung und dem Gas vorhandene Energie präferiert. Für den elektronischen Boltzmann-Plot werden Linienintensitäten aus unterschiedlichen elektronischen Systemen benötigt. Da diese für Moleküle über große Wellenlängenintervalle verbreitet sind, wird dieser Boltzmann-Plot meistens nur für atomare Linien genutzt [142–144].

Auch wenn die elektronische Anregungstemperatur für Plasmen im Gleichgewichtszustand (oder LTE) eine Näherung für die Elektronentemperatur darstellen kann, muss die Elektronentemperatur bei Nichtgleichgewichtsplasmen, wie den in dieser Arbeit betrachteten Plasmen, separat bestimmt werden. Hierfür muss zuerst die reduzierte elektrische Feldstärke bestimmt werden.

Erste Untersuchungen zur Bestimmung der reduzierten elektrischen Feldstärke aus den Intensitätsverhältnissen des zweiten positiven und ersten negativen Systems von Stickstoff sind in [145] zu finden. In [146–148] wurde die Abhängigkeit des

Intensitätsverhältnisses vom Druck und der reduzierten elektrischen Feldstärke experimentell untersucht. Diese Untersuchungen wurden in [149] mit theoretischen Berechnungen der Abregungsprozesse kombiniert, die auch auf [145] basierten. Hierbei wurde speziell die Bedeutung der assoziativen Anlagerung bei den Abregungsprozessen des ersten negativen Systems hervorgehoben, die bei den theoretischen Berechnungen für filamentierte Entladungen berücksichtigt werden muss. Auf diesen Arbeiten entwickelte sich die Bestimmung der reduzierten elektrischen Feldstärke und mittleren Elektronenenergie bzw. Elektronentemperatur aus den Intensitätsverhältnissen des zweiten positiven und ersten negativen Systems von Stickstoff [127, 128, 150, 151].

Zusammenfassend kann zum Stand der Forschung gesagt werden, dass die bisher getätigten Studien zur Plasmabehandlung von Holz und Holzwerkstoffen, insbesondere beim Prozessgas Luft, meistens die Wirkung einzelner Plasmaquellen auf die Oberflächen charakterisieren. Dadurch sind die Resultate selten vergleichbar, zumal verschiedene Plasmaquellen und Spannungsversorgungen genutzt werden. Die verwendeten Plasmen zur Behandlung von Holz und Holzwerkstoffen wurden nur in Einzelfällen hinsichtlich ihrer Temperaturen charakterisiert, obwohl die Methoden zur Bestimmung der Plasmatemperaturen über Emissionsspektroskopie wohlbekannt sind. Allerdings werden diese hauptsächlich zur Untersuchung von Plasmen ohne Berücksichtigung eines Substrats genutzt. Zudem wird meistens nur eine Auswahl an Temperaturen mit einer ausgewählten Methode bestimmt. Somit ist auch ein Vergleich der Temperaturbestimmungsmethoden am Beispiel von Nichtgleichgewichtsplasmen in Form von dielektrisch behinderten Entladungen von Vorteil. Diese Aspekte, zusammen mit einem Vergleich dreier Entladungsarten auf einer Auswahl von Holz und Holzwerkstoffen, werden in der vorliegenden Arbeit behandelt.

4 Temperaturbestimmung mittels optischer Emissionsspektroskopie

Zum Vergleich der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Entladungsarten wurde die Bestimmung der Temperaturen und reduzierten elektrischen Feldstärken genutzt. Da Faserthermometer die Entladungen beeinflussen und zudem nur die Gastemperaturen messen, erfolgte die Ermittlung der Plasmatemperaturen durch optische Emissionsspektroskopie.

4.1 Optische Emissionsspektroskopie

Die Emissionsspektroskopie wurde mit einem Echelle-Spektrometer der Firma LTB Berlin (Aryelle Butterfly, Kenndaten in Tab. E.1) durchgeführt. Dafür wurde emittiertes Licht der Entladung aus dem Entladungsspalt mit einer Glasfaser zum Spektrometer geleitet (siehe Abb. 4.1). Das Licht der Entladung entlang der Elektroden in Sichtrichtung der Glasfaser wurde integriert, sodass nur Integrationszeiten von 3 min benötigt wurden. Zudem wurde somit entlang der Entladung gemittelt.

Da die Entladungen mit getrockneter Druckluft betrieben wurden, wird das Spektrum (siehe Abb. 4.2) dominiert vom zweiten positiven System von Stickstoff. Die Temperaturen (Rotations-, Vibrations-, Elektronentemperatur und elektronische Anregungstemperatur) können jedoch nicht einfach abgelesen werden, sondern müssen mit numerischen Modellen verglichen oder durch Annahmen wie einer Boltzmann-Verteilung oder der Beschreibung von An- und Abregemechanismen bestimmt werden.

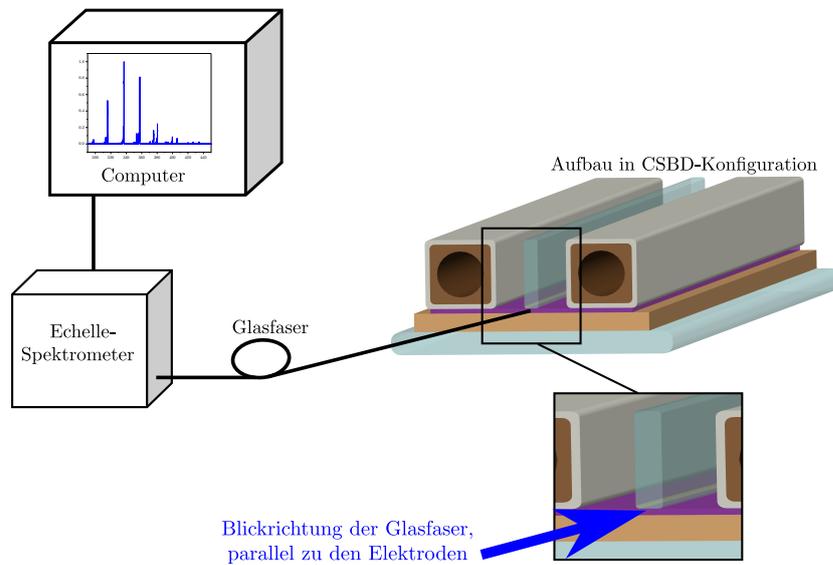


Abb. 4.1: Aufbau für die Emissionsspektroskopie am Beispiel der CSBD

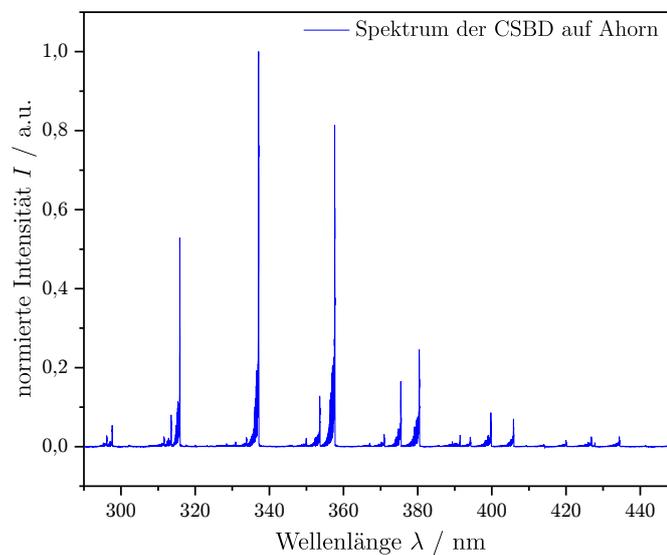


Abb. 4.2: Spektrum einer dielektrisch behinderten Entladung betrieben mit Luft, am Beispiel der CSBD auf Ahorn, dominiert durch die Banden des zweiten positiven Systems von Stickstoff ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$).

4.2 Berechnungen von Emissionsspektren und der Boltzmann-Gleichung

Für die Auswertung der gemessenen Emissionsspektren werden Berechnungen benötigt, die zum Teil mit der Unterstützung zweier Simulationsprogramme durchgeführt wurden. Hierbei ist Specair eine kommerziell vertriebene Software, die auf Grundlage der Gleichung (110) Spektren berechnet, und BOLSIG+ ein kostenloses Programm zum Lösen der Boltzmann-Gleichung (siehe Gleichung (16)).

4.2.1 Specair

Specair ist ein Spektren-Simulationsprogramm, das hauptsächlich für Luft und Luftbestandteile geschrieben wurde. Abgesehen von den atomaren Linien von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff können molekulare Systeme mit C_2 , CN , CO , N_2 , N_2^+ , NH , NO , O_2 und OH simuliert werden. Eine genauere Übersicht über die integrierten Übergänge ist in Abschnitt F.1 zu finden. Im Gegensatz zu der Simulationssoftware LIFBASE kann auch das zweite positive System von Stickstoff simuliert werden.

Als Eingangsparameter werden die Temperaturen, der Druck, der Wellenlängenbereich, die Zusammensetzung des Gases¹ sowie die zu betrachtenden strahlenden Übergänge und das Absorptionsverhalten genutzt. Zudem kann eine Spaltfunktion angegeben werden.

Für Nichtgleichgewichtsplasmen besteht die Möglichkeit, die elektronische Temperatur, die Rotations-, Vibrations- und Translationstemperatur anzugeben. Mit den Temperaturen werden über Boltzmannverteilungen der unterschiedlichen Temperaturen die Besetzungsdichten der Moleküle in spezifischen Zustand berechnet [152]. Die weiteren Berechnungen basieren auf den Formeln, die in Abschnitt 2.4 dargestellt sind, mit Schwerpunkt auf den Energieberechnungen und der Intensitätsberechnung (Gleichung (110)), wobei allerdings auch Intensitätsalternierungsfaktoren für unterschiedliche Paritäten berücksichtigt worden sind [23].

¹ Die Zusammensetzung von Luft kann auch automatisch generiert werden.

4.2.2 BOLSIG+

BOLSIG+ [14, 153] ist ein Löseprogramm der Elektronen-Boltzmann-Gleichung, dargestellt in Gleichung (16). Es nutzt die Zwei-Term-Näherung, bei der die Elektronenverteilungsfunktion durch Legendre-Polynome beschrieben wird. Durch diese Näherung wird die Funktion in einen isotropen und anisotropen Teil aufgeteilt. Zusätzlich wird die Zeit- und Orts-Abhängigkeit von der Funktion separiert, sodass eine Funktion resultiert, die nur noch von der Elektronenenergie abhängt. Mit dem isotropen und anisotropen Teil der Funktion können Ratenkoeffizienten und Transportprozesse beschrieben werden.

Ausgegeben wird u.a. eine Elektronenenergiewahrscheinlichkeitsfunktion EEPF, die aus dem isotropen Teil der Funktion besteht. Als Parameter sind die reduzierte elektrische Feldstärke, die Gastemperatur, die Elektronendichte und der Ionisierungsgrad einzugeben. Zudem müssen Systeme aus Wirkungsquerschnitten geladen werden. Diese findet man in dem beigefügten Datensatz oder in der Datenbank LXCat. Da in der Boltzmann-Gleichung die Feldstärke \vec{E} immer

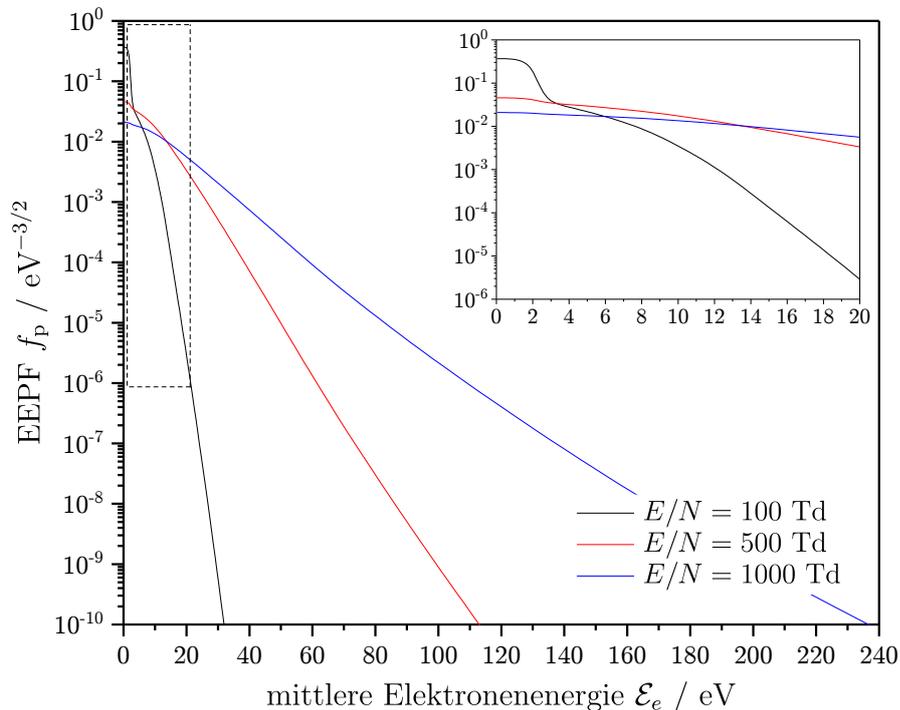


Abb. 4.3: Elektronenenergiewahrscheinlichkeitsfunktionen EEPF

nur in Kombination mit der Teilchendichte N in der Form E/N auftaucht, wird die reduzierte elektrische Feldstärke E/N in der Plasmadiagnostik genutzt. Die reduzierte elektrische Feldstärke bildet auch einen der Parameter, in deren Abhängigkeit die EEPF berechnet wird.

In Abb. 4.3 sind für reduzierte elektrische Feldstärken² von 100 Td, 500 Td und 1000 Td exemplarisch die EEPF aufgetragen. Anhand dieser Funktion können Ratenkoeffizienten berechnet werden, die zum Beispiel zur Bestimmung der reduzierten elektrischen Feldstärke und mittleren Elektronenenergie benötigt werden (siehe Abschnitt 4.6).

Der benötigte Zusammenhang zwischen der reduzierten elektrischen Feldstärke und der mittleren Elektronenenergie zur Bestimmung der letzteren kann auch von BOLSIG+ berechnet werden. Hierbei hat die Gastemperatur nur einen geringen Einfluss. Ein solcher Zusammenhang ist in Abb. 4.4 dargestellt. Der Bereich oberhalb von 300 Td kann als linear angesehen werden.

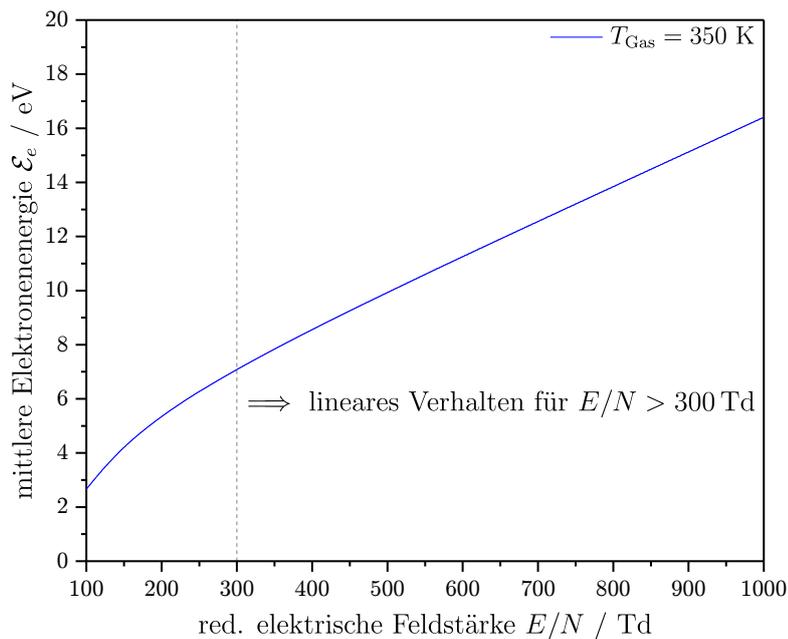


Abb. 4.4: Abhängigkeit der mittleren Elektronenenergie von der reduzierten elektrischen Feldstärke: Für größere reduzierte elektrische Feldstärken kann der Zusammenhang als linear angesehen werden.

² Die reduzierten elektrischen Feldstärken werden in der Einheit Townsend angegeben. Hierbei gilt: $1 \text{ Td} = 1 \cdot 10^{-21} \text{ V m}^{-2}$.

4.3 Bestimmung der Rotationstemperatur T_{rot}

Die Rotationstemperatur kann durch zwei Methoden aus den gemessenen Spektren bestimmt werden. Beide Versionen implizieren eine Boltzmann-Verteilung. Die erste Version funktioniert über einen Spektrenvergleich mit einer Datenbank aus durch die Software Specair simulierten Spektren und der Methode der kleinsten Quadrate. Die zweite legt die Gleichung (110) zugrunde, die auch in Specair zum Simulieren der Spektren genutzt wird, und löst diese graphisch über eine lineare Regression, den sogenannten Boltzmann-Plot.

4.3.1 Methode des Spektrenvergleichs zur Bestimmung von T_{rot}

Für den Spektrenvergleich wurde eine Datenbank von 70000 simulierten Spektren im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 400 nm angelegt³, bei der jedes Spektrum aus Specair einzeln in eine Textdatei exportiert wurde. Jedes gemessene Spektrum wurde zur Temperaturbestimmung durch ein Matlab-Programm mit jedem einzelnen Spektrum in einem definierten Wellenlängenbereich verglichen. Dazu wurde zuerst die Intensität jeweils auf das Maximum in dem Wellenlängenbereich normiert und eine eventuelle Wellenlängenverschiebung abgezogen. Die Unterschiede der gemessenen Spektren zu den simulierten wurden durch die Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, die zusätzlich durch die gemessene Intensität gewichtet wurde⁴.

Zur Veranschaulichung des Spektrenvergleich ist in Abb. 4.5 für die Sequenz der Vibrationsübergänge mit $\Delta v = 0$ ein gemessenes Spektrum mit der CSBD auf Ahorn sowie das simulierte Spektrum mit der geringsten Abweichung mit $T_{\text{rot}} = 370 \text{ K}$ aufgetragen, in Abb. 4.6 der entsprechende Spektrenvergleich für den Vibrationsübergang $v = 0 - 0$ des zweiten positiven Systems von

³ Hierbei wurde angenommen, dass $T_{\text{rot}} = T_{\text{trans}}$. Variiert wurde die Rotationstemperatur, die Vibrationstemperatur, die Spaltfunktion sowie in geringem Maße auch die elektronische Anregungstemperatur.

⁴ Eine Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die ungewichteten Intensitäten $\left(\min (I_{\text{gemessen}} - I_{\text{simuliert}})^2 \right)$ führte zu einer Dominanz großer Intensitäten und somit zu einer ungenügenden Anpassung an die Rotationsbanden niedriger Intensität. Daher wurde die gewichtete Variante genutzt: $\left(\min \left(\frac{(I_{\text{gemessen}} - I_{\text{simuliert}})^2}{I_{\text{gemessen}}} \right) \right)$. Dies entspricht der in [119] genutzten Methode.

4.3 Bestimmung der Rotationstemperatur T_{rot}

Stickstoff. Die Resultate des Spektrenvergleichs sind in Tab. 4.1 für die Sequenzen von Vibrationspeaks dargestellt und in Tab. 4.2 für die Vibrationspeaks der Sequenzen mit den höchsten Intensitäten. Für die Sequenz $\Delta v = 0$ zeigten

Tab. 4.1: Rotationstemperaturen bestimmt mittels Spektrenvergleich der Sequenzen sowie der Mittelwert mit Standardabweichung für die vier ermittelten Temperaturen

Entladungsart	Material	T_{rot} in K				\bar{T}_{rot} in K
		$\Delta v = 1$	$\Delta v = 0$	$\Delta v = -1$	$\Delta v = -2$	
CSBD	Ahorn	375	370	400	460	401 ± 41
	HDF	360	355	380	440	384 ± 40
	WPC	340	330	360	420	363 ± 40
DDBD	Ahorn	375	400	390	460	406 ± 37
	HDF	360	380	380	(640)	373 ± 12
	WPC	305	320	335	370	333 ± 28
RP	Ahorn	310	310	335	370	331 ± 28
	HDF	310	310	335	380	334 ± 33
	WPC	315	310	335	400	340 ± 40

sich insbesondere in den höheren Rotationsbanden Abweichungen zwischen den simulierten und gemessenen Spektren. Die Vergrößerung in Abb. 4.5 zeigt die geringeren Intensitäten der höheren Rotationsbanden bei den simulierten Spektren. Die resultierenden Rotationstemperaturen sind also ebenfalls an diesen Stellen zu niedrig. Allerdings zeigen Abb. 4.6 und Abb. 4.5, dass es auch Abweichungen bei den niedrigeren Rotationsbanden in Richtung niedrigerer Temperaturen gibt. Dies lässt somit die Vermutung zu, dass die Verteilung der Rotationsniveaus durch zwei Temperaturen beschrieben werden kann. Dass die Verteilung von Rotationsniveaus durch unterschiedliche Temperaturen beschrieben werden kann, wurde in [129, 135] für die OH-Rotationsbanden gezeigt.

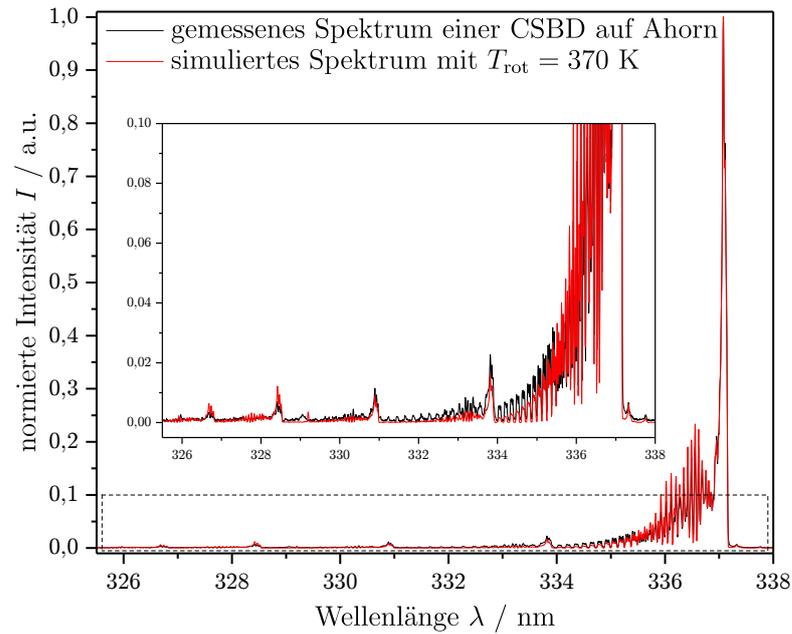


Abb. 4.5: Theoretisch und experimentell ermittelte Spektren der CSBD auf Ahorn im Wellenlängenbereich 325 nm bis 338 nm (Sequenz der Vibrationsübergänge mit $\Delta v = 0$)

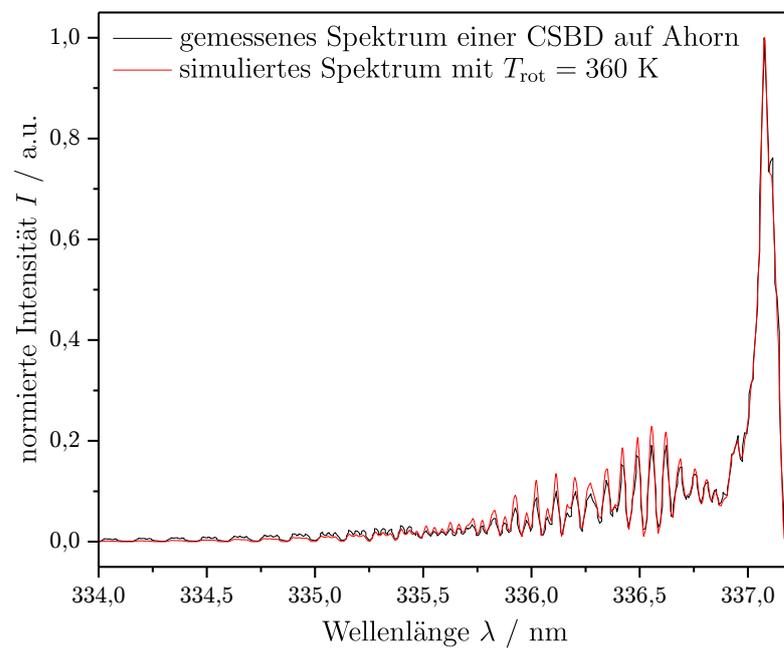


Abb. 4.6: Theoretisch und experimentell ermittelte Spektren einer CSBD auf Ahorn für den Vibrationsübergang $v = 0 - 0$

Tab. 4.2: Rotationstemperaturen bestimmt mittels Spektrenvergleich der Rotationsbanden einzelner Vibrationsübergänge

Entladungsart	Material	T_{rot} in K				\bar{T}_{rot} in K
		$v = 1 - 0$	$v = 0 - 0$	$v = 0 - 1$	$v = 0 - 2$	
CSBD	Ahorn	360	360	380	460	390 ± 48
	HDF	340	340	370	440	373 ± 47
	WPC	330	320	360	410	358 ± 45
DDBD	Ahorn	370	390	390	480	408 ± 49
	HDF	350	370	370	450	385 ± 44
	WPC	310	310	330	360	328 ± 24
RP	Ahorn	300	310	320	380	328 ± 36
	HDF	300	310	330	380	330 ± 36
	WPC	310	310	330	400	338 ± 43

Maximale und mittlere Rotationstemperatur

In [127, 128] wurden bereits zwei Rotationstemperaturen durch den Vibrationspeaks des zweiten positiven Systems mit $v = 0 - 0$ bestimmt, eine „mittlere“ und eine „maximale“ Rotationstemperatur durch die Intervalle [334 nm, 337,1 nm] und [334 nm, 335,5 nm]. Die resultierenden Temperaturen sind in Tab. 4.3 dargestellt. Die „maximalen“ Temperaturen entsprechen ungefähr den durch den Boltzmann-Plot bestimmten Temperaturen (beschrieben im nächsten Abschnitt). Da diese Temperaturen in dem gleichen Intervall bestimmt werden und beide Methoden auf der Annahme einer Boltzmann-Verteilung basieren, bestätigt somit die eine Methode die andere Variante.

Hierbei ist diese „maximale“ Temperatur aber nicht als maximal mögliche Temperatur anzusehen, sondern als eine zweite Temperatur, die die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus beschreibt. Die Abhängigkeit der Besetzungsverteilung von zwei oder mehr Temperaturen kann beispielsweise aus Abkühlungsprozessen im mit 7,5 kHz gepulsten Plasma resultieren.

Tab. 4.3: Rotationstemperaturen bestimmt mittels Spektrenvergleich in den Intervallen 334–335,5 nm und 334–337,1 nm

Entladungsart	Material	T_{rot} in K	
		334–335,5 nm „maximale“ T_{rot}	334–337,1 nm „mittlere“ T_{rot}
CSBD	Ahorn	520	360
	HDF	520	340
	WPC	490	320
DDBD	Ahorn	630	390
	HDF	550	370
	WPC	480	320
RP	Ahorn	460	310
	HDF	460	310
	WPC	460	310

4.3.2 Boltzmann-Plot-Verfahren zur Bestimmung von T_{rot}

Für den Boltzmann-Plot zur Rotationstemperaturbestimmung wurde Gleichung (110) von Seite 55 verwendet. Durch die Betrachtung von Rotationsniveaus innerhalb eines ($e'v'$)-Zustands können sowohl das elektronische Dipolmoment $M_{e'e''}$ und der Franck-Condon-Faktor als auch die zu dem Zustand gehörigen Temperaturen und Energien als konstant angenommen werden. Somit resultiert die folgende Gleichung:

$$I_{J'J''} = C\tilde{\nu}^4 S_{J''}^{\Delta J} \exp\left(-\frac{hc\tilde{F}_{e'v'}(J')}{k_{\text{B}}T_{\text{rot}}}\right). \quad (128)$$

Mit der Auftragung von $\ln\left(\frac{I_{J'J''}\lambda^4}{S_{J''}^{\Delta J}}\right)$ über der Rotationsenergie $\tilde{F}_{e'v'}(J')$ kann aus der Steigung unter der Annahme einer Boltzmann-Verteilung die Rotationstemperatur T_{rot} bestimmt werden. Da sich die Rotationsniveaus bei Stickstoff in Triplets mit zusätzlichen Doublets aufsplitten (siehe Abb. 4.7) und von dem Hund'schen Kopplungsfall (a) in den Kopplungsfall (b) übergehen⁵, wurden die entsprechenden Formeln zur Energieberechnung des intermediären

⁵ In Abb. 4.7 als Wechsel von J nach N dargestellt. N ist die Bezeichnung bei [31] für die Quantenzahl K . Eine Auflistung der verschiedenen Quantenzahlen ist in Tab. 2.3 zu finden.

Falls aus Abschnitt 2.5 genutzt. Bevor die entsprechende Energie berechnet werden

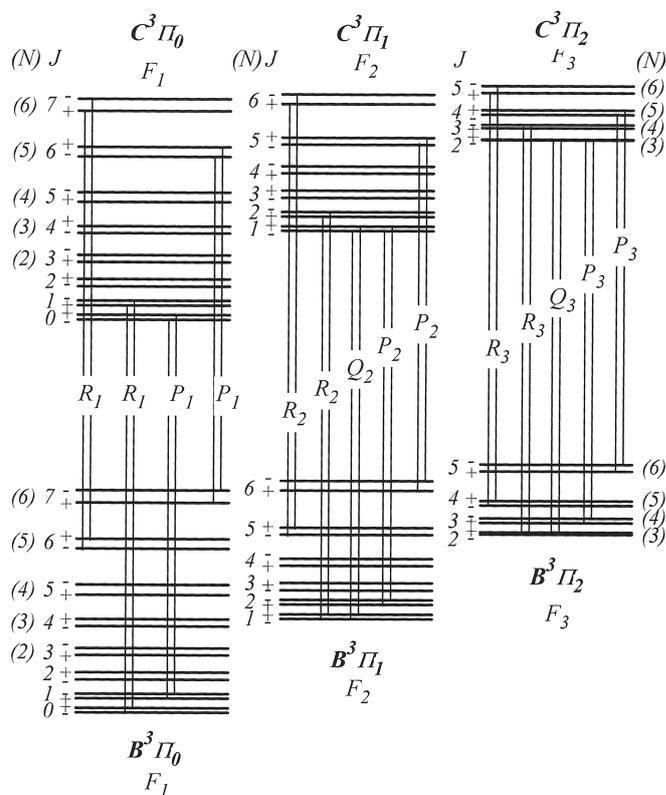


Abb. 4.7: Aufspaltung der Rotationsniveaus beim zweiten positiven System von Stickstoff; die Quantenzahl N entspricht der in dieser Arbeit genutzten Quantenzahl K . Aus [31] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons

konnten, mussten den Rotationspeaks die entsprechenden Rotationsquantenzahlen zugeordnet werden. Die entsprechenden Zuordnungen nach [31, 154, 155] und durch die Energieberechnung für den intermediären Kopplungsfall (zwischen Fall (a) und (b)) sind im Abschnitt D.3 dargestellt. Mit der Zuordnung konnte der R-Zweig bis zu einer Rotationsquantenzahl von $K = 29$ aufgelöst werden⁶. Danach wurde der Vibrationsübergang ($v' = 1 \rightarrow v'' = 1$) des zweiten positiven System gemessen.

Die in Abb. 4.7 gezeigten Dubletts durch $\Lambda > 0$ sind aufgrund der zu geringen Auflösung des Spektrometers nicht unterscheidbar. Dafür muss die Auflösung besser sein als der Abstand von $\Delta\lambda \leq 4 \text{ pm}$ [156].

⁶ $K = 29$ entspricht Rotationsquantenzahlen von $J(R_1) = 30$, $J(R_2) = 29$ und $J(R_3) = 28$.

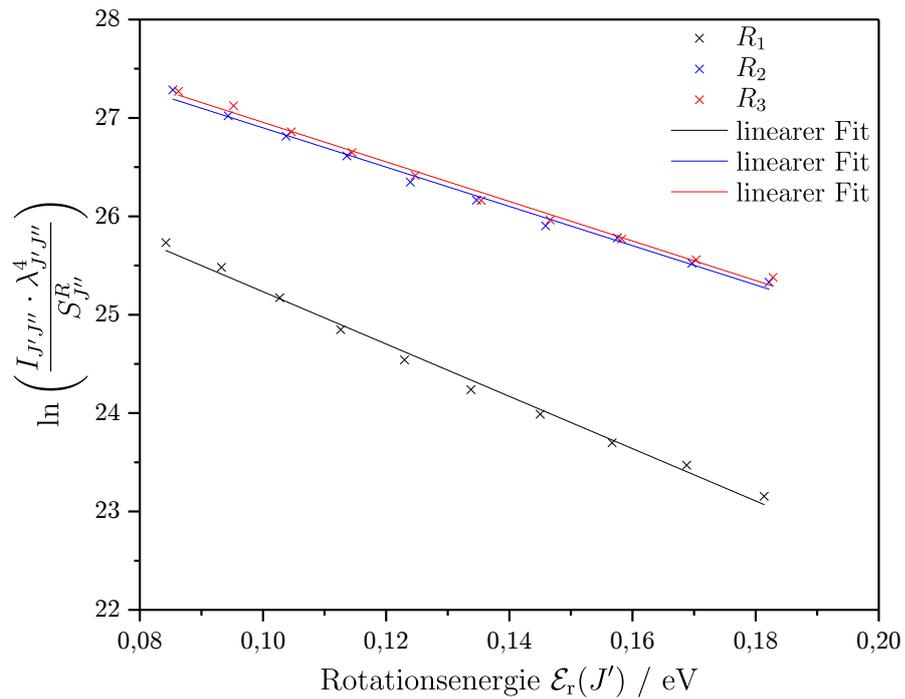


Abb. 4.8: Rotations-Boltzmann-Plot in dem Bereich $20 \leq K \leq 29$, exemplarisch für die CSBD-Behandlung auf Ahorn

Für den Boltzmann-Plot wurde somit der Bereich $20 \leq K \leq 29$ genutzt, da bei diesen Rotationspeaks die Tripletstruktur klar erkennbar war. Für die CSBD-Behandlung von Ahorn ist in Abb. 4.8 ein exemplarischer Boltzmann-Plot gezeigt. Die dazugehörigen Temperaturen sind in Tab. 4.4 dargestellt zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß R^2 . Alle Werte für R^2 sind größer als 0,96. Daher kann vermutet werden, dass die Rotationsniveaus, zumindest im Bereich $20 \leq K \leq 29$, näherungsweise einer Boltzmann-Verteilung folgen.

4.3 Bestimmung der Rotationstemperatur T_{rot}

Tab. 4.4: Rotationstemperatur bestimmt über den Boltzmann-Plot im Bereich $20 \leq K \leq 29$ zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Regression

Entl.- art	Material	R_1 -Zweig		R_2 -Zweig		R_3 -Zweig		\bar{T}_{rot} in K
		T_{rot} in K	R^2	T_{rot} in K	R^2	T_{rot} in K	R^2	
CSBD	Ahorn	437 ± 29	0,99	582 ± 42	0,99	577 ± 39	0,99	532 ± 21
	HDF	432 ± 31	0,99	580 ± 50	0,99	583 ± 44	0,99	532 ± 24
	WPC	415 ± 37	0,99	572 ± 53	0,99	546 ± 46	0,99	511 ± 26
DDBD	Ahorn	487 ± 35	0,99	660 ± 48	0,99	660 ± 43	0,99	602 ± 24
	HDF	447 ± 36	0,99	620 ± 48	0,99	621 ± 56	0,99	563 ± 27
	WPC	445 ± 55	0,98	589 ± 96	0,96	603 ± 80	0,97	546 ± 46
RP	Ahorn	407 ± 44	0,98	533 ± 69	0,98	532 ± 48	0,99	491 ± 32
	HDF	399 ± 38	0,99	517 ± 64	0,98	430 ± 51	0,99	449 ± 30
	WPC	410 ± 44	0,98	529 ± 67	0,98	532 ± 53	0,99	490 ± 32

4.3.3 Vergleich der Methoden und Temperaturen

In Tab. 4.5 sind die Mittelwerte der unterschiedlichen Methoden sowie die „maximale“⁷ und „mittlere“⁸ Temperatur aufgelistet. Die Mittelwerte der aus

Tab. 4.5: Vergleich der verschiedenen Rotationstemperaturen

Entladungs- art	Material	\bar{T}_{rot} in K			T_{rot} in K	
		Sequenzen	Peaks	B.-Plot	$v = 0 - 0$	max.
CSBD	Ahorn	401 ± 41	390 ± 48	532 ± 21	360	520
	HDF	384 ± 40	373 ± 47	532 ± 24	340	520
	WPC	363 ± 40	358 ± 45	511 ± 26	320	490
DDBD	Ahorn	406 ± 37	408 ± 49	602 ± 24	390	630
	HDF	373 ± 12	385 ± 44	563 ± 27	370	550
	WPC	333 ± 28	328 ± 24	546 ± 46	320	480
RP	Ahorn	331 ± 28	328 ± 36	491 ± 32	310	460
	HDF	334 ± 33	330 ± 36	449 ± 30	310	460
	WPC	340 ± 40	338 ± 43	490 ± 32	310	460

⁷ Bestimmung durch das Intervall [334 nm, 335,5 nm]

⁸ Bestimmung über die Rotationsbanden des Vibrationspeaks $v = 0 - 0$ im Intervall [334 nm, 337,2 nm]

den Spektrenvergleichsmethoden resultierenden Temperaturen der Sequenzen und einzelnen Vibrationspeaks stimmen sehr gut überein. Da der Spektrenvergleich für einzelne Peaks geringere Rechenzeit benötigt, ist hierbei die Version mit den Peaks vorzuziehen. Der Boltzmann-Plot beschreibt dadurch, dass nur die hohen Rotationsbanden mit $20 \leq K \leq 29$ ausgewertet werden, eine höhere Temperatur, die mit der „maximalen“ Temperatur aus dem Intervall [334 nm, 335,5 nm] zu vergleichen ist. Unter Berücksichtigung der Fehler der Boltzmann-Plot-Methode stimmen auch hierbei die Temperaturen recht gut überein. Größere Abweichungen, die nicht im Bereich des Fehlers liegen, gibt es hier nur bei der DDBD auf Ahorn und WPC. Da die Boltzmann-Plot-Methode keine Simulationen benötigt und zudem die Bestimmung eines Fehlers über die Genauigkeit der Steigung ermöglicht, ist diese vorzuziehen. Jedoch wird bei dieser Methode eine genaue Zuordnung der Rotationsbanden benötigt, was durch Überlagerung von Rotationsbanden erschwert werden kann. Die Abb. D.3 zeigt, dass bei separierbaren Rotationsbanden die Quantenzahlen durch die Nutzung der Energieformel für den intermediären Kopplungsfall in ausreichender Genauigkeit zu bestimmen sind.

Die Temperatur über den Vibrationspeak $v = 0 - 0$ sind zusammen mit den Temperaturen aus dem Vibrationspeak $v = 1 - 0$ die niedrigsten, die bestimmt wurden. In [18], zu sehen in Abschnitt 5.1, wurde gezeigt, dass diese Werte relativ gut mit den durch ein Faserthermometer bestimmten Werten für die Gastemperatur übereinstimmen.

Somit kann für den Vergleich der Rotationstemperaturbestimmungsmethoden zusammengefasst werden, dass der Mittelwert der Temperaturen über die einzelnen Peaks in fast den gleichen Temperaturen endet wie die Methode über die Sequenzen. Der Rotations-Boltzmann-Plot im Bereich $20 \leq K \leq 29$ gibt die höhere Temperatur einer Verteilung an, die vermutlich auf zwei Temperaturen basiert. Die zweite Temperatur könnte sich in der Größenordnung der Mittelwerte des Spektrenvergleichs befinden bzw. leicht geringere Werte annehmen. Eine Begründung für eine zwei-Temperaturen-Verteilung könnte in der Anregung des $C^3\Pi_u$ -Niveaus durch Kaskadenprozesse liegen [50], in einem räumlichen Gradienten der Rotationstemperatur [124] oder aber in der gepulsten Anregung und den dadurch möglicherweise vorhandenen Abkühlungsprozessen. Wenn die Rotationsbanden mit $K < 20$ voneinander separiert werden können, könnte ein

stückweise definierter Boltzmann-Plot wie in [129, 135] durchgeführt und somit die Rotationstemperaturen ohne Spektrenvergleich bestimmt werden. Separat dazu kann die Rotationstemperatur über den Vibrationspeak $v = 0 - 0$ näherungsweise als Gastemperatur angenommen werden.

Der Vergleich der Entladungsarten und Materialien zeigt, dass die Temperaturen beim RP, außer beim Boltzmann-Plot, für alle Materialien gleich sind. Diese Unabhängigkeit vom Substrat liegt darin begründet, dass sich das Substrat beim RP nicht innerhalb des Stromkreises befinden und somit keinen Einfluss auf die Entladung hat. Bei der DDBD und CSBD sind die Materialien Teil des Stromkreises und bewirken leichte Änderungen der Rotationstemperaturen. Sowohl die CSBD als auch die DDBD zeigen eine ähnliche Materialabhängigkeit. Bei beiden wurden für Ahorn die höchsten Temperaturen gemessen und für die WPC die niedrigsten. Die Temperaturen für HDF befinden sich in der Mitte. Dieser Einfluss lässt sich durch unterschiedliche Feuchtigkeiten und Dichten der Materialien erklären (siehe Abschnitt 2.6). Allgemein wurden die niedrigsten Rotationstemperaturen für das RP gemessen.

4.4 Bestimmung der Vibrationstemperatur T_{vib}

Die Vibrationstemperatur kann genauso wie die Rotationstemperatur über den Spektrenvergleich oder über einen Boltzmann-Plot bestimmt werden. Jedoch ist im Vergleich zur Rotationstemperatur die Peakzuordnung eindeutig und somit der Boltzmann-Plot deutlich einfacher und über ein größeres Intervall durchzuführen. Allerdings gibt es zusätzlich die Methode der Temperaturbestimmung über das Verhältnis zweier Vibrationspeaks im Vergleich zu den simulierten Peakverhältnissen. Diese Methoden werden in den folgenden Abschnitten beschrieben und verglichen.

4.4.1 Methode des Linienintensitätsvergleichs zur Bestimmung von T_{vib}

Der Vorteil der Methode zur Bestimmung über Linienintensitätsverhältnisse besteht in der numerischen Effizienz und der daraus resultierenden geringen Laufzeit der Auswertung. In Tab. 4.6 sind die aus dem Peakvergleich resultierenden

Temperaturen sowie deren Mittelwert dargestellt. Hierbei zeigen sich sehr große Schwankungen. So sind die einen Werte zum Teil mehr als das Dreifache der anderen. Die Größenordnung der Mittelwerte jedoch stimmt mit der der anderen Methoden überein. Jedoch bestimmt die Auswahl des Peaks stark das Ergebnis.

Tab. 4.6: Vibrationstemperatur bestimmt durch den Vergleich von Peakverhältnissen zu simulierten Peakverhältnissen

Entladungsart	Material	T_{vib} in K			\bar{T}_{vib} in K
		$v = 0 - 1$ & $v = 1 - 2$	$v = 0 - 0$ & $v = 1 - 1$	$v = 1 - 0$ & $v = 2 - 1$	
CSBD	Ahorn	2075	1700	1650	1808 ± 232
	HDF	2075	2400	3050	2508 ± 496
	WPC	2075	1700	1500	1758 ± 292
DDBD	Ahorn	2025	6000	3575	3867 ± 2003
	HDF	2050	5800	1600	3150 ± 2306
	WPC	2000	3800	1500	2433 ± 1210
RP	Ahorn	2025	6000	1600	3208 ± 2427
	HDF	2025	5600	1550	3058 ± 2214
	WPC	2050	1700	1625	1792 ± 227

4.4.2 Methode des Spektrenvergleichs zur Bestimmung von T_{vib}

Als Nebenresultat des Spektrenvergleichs (siehe Abschnitt 4.3.1) zur Bestimmung der Rotationstemperatur wurden ebenfalls die entsprechenden Vibrationstemperaturen in den Intervallen ermittelt, da die Spektren auch in Abhängigkeit der Vibrationstemperatur simuliert wurden. Da aber zur vernünftigen Vibrationstemperaturbestimmung mindestens zwei Vibrationsübergänge berücksichtigt werden sollten, sind in Tab. 4.7 nur die Temperaturen für die Vibrationspeaksequenzen aufgelistet. Die Mittelwerte der Temperaturen bewegen sich im Bereich von 2200 K bis 2525 K. Allerdings erreicht die Standardabweichung von \bar{T}_{vib} teilweise fast 50% des Mittelwerts. Die Temperaturen sind also,

4.4 Bestimmung der Vibrationstemperatur T_{vib}

genauso wie bei dem Vergleich von Peakverhältnissen, ziemlich Schwankungen unterworfen, je nachdem, in welchem Intervall die Temperaturbestimmung erfolgt.

Tab. 4.7: Vibrationstemperaturen bestimmt mittels Spektrenvergleich der Vibrationssequenzen sowie der Mittelwert mit Standardabweichung für die vier ermittelten Temperaturen

Entladungsart	Material	T_{vib} in K				\bar{T}_{vib} in K
		$\Delta v = 1$	$\Delta v = 0$	$\Delta v = -1$	$\Delta v = -2$	
CSBD	Ahorn	1900	2900	1700	3000	2375 ± 643
	HDF	1900	2900	1700	3000	2375 ± 643
	WPC	1900	2800	2200	3000	2475 ± 458
DDBD	Ahorn	1900	3500	1700	3000	2525 ± 987
	HDF	1900	3500	1700	1700	2200 ± 987
	WPC	1800	3000	2200	2900	2475 ± 611
RP	Ahorn	1800	3000	2200	3000	2500 ± 611
	HDF	1800	3000	2200	3000	2500 ± 611
	WPC	1800	3000	2200	3000	2500 ± 611

4.4.3 Boltzmann-Plot-Verfahren zur Bestimmung von T_{vib}

Für den Vibrations-Boltzmann-Plot vereinfacht sich Gleichung (110) zu der folgenden Formel:

$$I_{v'v''} = C\tilde{\nu}^4 q_{v'v''} \exp\left(-\frac{hc\tilde{G}_{e'}(v')}{k_{\text{B}}T_{\text{vib}}}\right). \quad (129)$$

Anstelle des Franck-Condon-Faktors kann auch der Einstein-Koeffizient für den Vibrationsübergang genutzt werden. Für den Einstein-Koeffizienten gilt folgender Zusammenhang:

$$A_{e''v''}^{e'v'} = \frac{64\pi^4\tilde{\nu}^3}{3h\epsilon_0} \frac{|M_{e'e''}|^2 q_{v'v''}}{g_{e'}g_{v'}}. \quad (130)$$

Da $|M_{e'e''}|^2$ und $g_{e'}$ innerhalb eines elektronischen Systems – wie dem zweiten positiven System von Stickstoff – konstant sind und die Entartung $g_{v'}$ für zweiatomige Moleküle 1 ist, folgt damit für die Abhängigkeit der Intensität vom

Einstein-Koeffizienten diese Gleichung:

$$I_{v'v''} = C\tilde{\nu}A_{v'v''} \exp\left(-\frac{hcG_{e'}(v')}{k_B T_{\text{vib}}}\right). \quad (131)$$

Zur Bestimmung der Vibrationstemperatur wurde somit $\ln\left(\frac{I_{v'v''} \cdot \lambda_{v'v''}}{A_{v'v''}}\right)$ über der

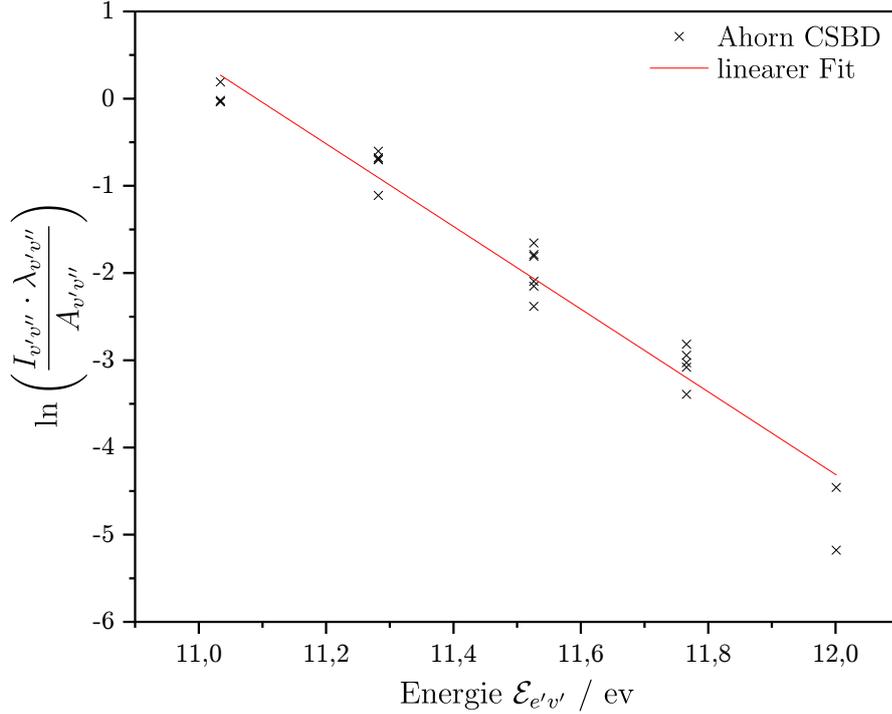


Abb. 4.9: Vibrations-Boltzmann-Plot exemplarisch für die CSBD auf Ahorn, veröffentlicht in [18]

Vibrationsenergie $\mathcal{E}_{e'v'}$ aufgetragen und aus der Steigung der linearen Regression dann die Temperatur berechnet. Die resultierenden Temperaturen für die drei Entladungsarten und die drei Materialien, zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß, sind in Tab. 4.8 dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regressionen ist immer größer oder gleich 0,94. Somit scheinen die betrachteten Vibrationsniveaus des zweiten positiven System einer Boltzmann-Verteilung zu folgen.

Tab. 4.8: Vibrationstemperatur sowie dem Bestimmtheitsmaß R^2 , bestimmt über den Boltzmann-Plot [18]

Entladungsart	Material	T_{vib} in K	R^2
CSBD	Ahorn	2447 ± 245	0.96
	HDF	2387 ± 252	0.95
	WPC	2375 ± 223	0.96
DDBD	Ahorn	2655 ± 307	0.94
	HDF	2576 ± 291	0.94
	WPC	2533 ± 291	0.94
RP	Ahorn	2474 ± 300	0.94
	HDF	2500 ± 264	0.95
	WPC	2444 ± 258	0.95

4.4.4 Vergleich der Methoden und Temperaturen

Die aus den verschiedenen Methoden resultierenden Vibrationstemperaturen sind in Tab. 4.9 aufgeführt. Hierbei sind für die Temperaturen aus dem Spektrenvergleich und Peakverhältnissen Mittelwerte dargestellt. Der Vergleich der Fehler zeigt, dass

Tab. 4.9: Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Vibrationstemperaturbestimmung

Entladungsart	Material	\bar{T}_{vib} in K		T_{vib} in K
		Peakverhältnis	Sequenzen	Boltzmann-Plot
CSBD	Ahorn	1808 ± 232	2375 ± 643	2447 ± 245
	HDF	2508 ± 496	2375 ± 643	2387 ± 252
	WPC	1758 ± 292	2475 ± 458	2375 ± 223
DDBD	Ahorn	3867 ± 2003	2525 ± 987	2655 ± 307
	HDF	3150 ± 2306	2200 ± 987	2576 ± 291
	WPC	2433 ± 1210	2475 ± 611	2533 ± 291
RP	Ahorn	3208 ± 2427	2500 ± 611	2474 ± 300
	HDF	3058 ± 2214	2500 ± 611	2500 ± 264
	WPC	1792 ± 227	2500 ± 611	2444 ± 258

die Temperaturen aus den Peakverhältnissen sogar für das RP großen Schwankungen unterliegen. Somit kann diese Methode eher als „Schätzreizen“ bezeichnet werden.

Die Temperaturen aus dem Spektrenvergleich und dem Boltzmann-Plot liegen jeweils im Fehlerintervall der anderen Methode. Jedoch lässt sich bei dem Spektrenvergleich die Abhängigkeit vom Material für die CSBD und DDBD nicht erkennen, während sie beim Boltzmann-Plot in sehr geringem Maße zu erkennen ist. Zusätzlich benötigt der Spektrenvergleich deutlich größere Rechenzeiten und somit ist der Boltzmann-Plot am besten geeignet zur Vibrationstemperaturbestimmung der verwendeten Plasmen.

4.5 Bestimmung der elektronische Temperatur $T_{\text{el ex}}$ über das Boltzmann-Plot-Verfahren

Die elektronische Anregungstemperatur $T_{\text{el ex}}$ ist, genauso wie die Rotations- und Vibrationstemperatur, eine „innere“ Temperatur des Moleküls und beschreibt die Besetzungsverteilung der elektronischen Niveaus unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung. Dementsprechend wird die elektronische Temperatur auch über den Boltzmann-Plot bestimmt. Häufig wird diese elektronische Temperatur auch als Elektronentemperatur angenommen oder bezeichnet⁹. Jedoch kann diese nur als Elektronentemperatur angenommen werden, wenn die elektronischen Niveaus der Moleküle und die Elektronen in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand vorliegen. Somit muss LTE oder zumindest ein pLTE vorliegen [142, 157]. Zum Teil wird die elektronische Temperatur aber auch als erste Näherung der Elektronentemperatur genutzt [143].

Genauso wie bei der Rotations- und Vibrationstemperatur wird die Gleichung (110) so umgeformt, dass sie nur noch von der elektronischen Temperatur abhängig ist. Auch hier kann die Intensität in Abhängigkeit des Einstein-Koeffizienten oder des elektronischen Übergangsdipolmoments beschrieben

⁹ Die elektronische Temperatur kann auch als Temperatur der im Molekül gebundenen Elektronen bezeichnet werden, sollte aber nicht mit der Elektronentemperatur im Plasma verwechselt werden.

4.5 Bestimmung der elektronische Temperatur T_{elec} über das Boltzmann-Plot-Verfahren

werden:

$$I_{v'v''} = C_1 \tilde{\nu}^4 |M_{e'e''}|^2 q_{v'v''} \exp\left(-\frac{hc\tilde{T}_{e'}}{k_B T_{\text{elec}}}\right), \quad (132)$$

$$I_{v'v''} = C_2 \tilde{\nu} A_{e''v'}^{e'v'} g_{e'} \exp\left(-\frac{hc\tilde{T}_{e'}}{k_B T_{\text{elec}}}\right). \quad (133)$$

Meistens wird der Boltzmann-Plot zur Bestimmung der elektronischen Anregungstemperatur nur bei atomaren Emissionslinien durchgeführt innerhalb eines Ionisationszustands. Teilweise werden aber auch weitere Ionisationszustände mit berücksichtigt [142, 158]. Da in dem betrachteten Wellenlängenbereich (300 nm–400 nm) nur das zweite positive und das erste negative System vorhanden sind, wurden diese trotz der unterschiedlichen Ionisationszustände genutzt. Weitere mögliche Systeme von Stickstoff in anderen Wellenlängenbereichen sind in [159], in Abb. D.5 und in den Tabellen von [33] zu finden, wie zum Beispiel das erste positive System oder die Vegard-Kaplan-Banden. Anders als bei der Rotationstemperatur und Vibrationstemperatur, bei denen man anhand der Datenpunkte und eines linearen Zusammenhangs Rückschlüsse auf die Verteilung ziehen kann, ist dieses bei der elektronischen Temperatur durch die wenigen unterschiedlichen elektronischen Zustände nicht möglich. Da das zweite positive und das erste negative System unterschiedliche elektronische Systeme und unterschiedlichen Entartungen sind, muss die Entartung in den Gleichungen (132) und (133) beachtet werden. Die Entartung kann durch die Gleichung (63) berechnet werden:

- $\text{N}_2 \text{C}^3\Pi_u \rightarrow g_e = 6,$
- $\text{N}_2^+ \text{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow g_e = 4.$

In Abb. 4.10 ist exemplarisch ein Boltzmann-Plot für die elektronische Anregungstemperatur dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß wurde bei diesem Boltzmann-Plot vernachlässigt, weil es trotz der hohen Werte durch die geringe Anzahl an Datenpunkten keine Aussage über die Verteilung der Niveaus treffen kann. Es resultieren Temperaturen im Bereich von 25 000 K bis 31 000 K (siehe Tab. 4.10).

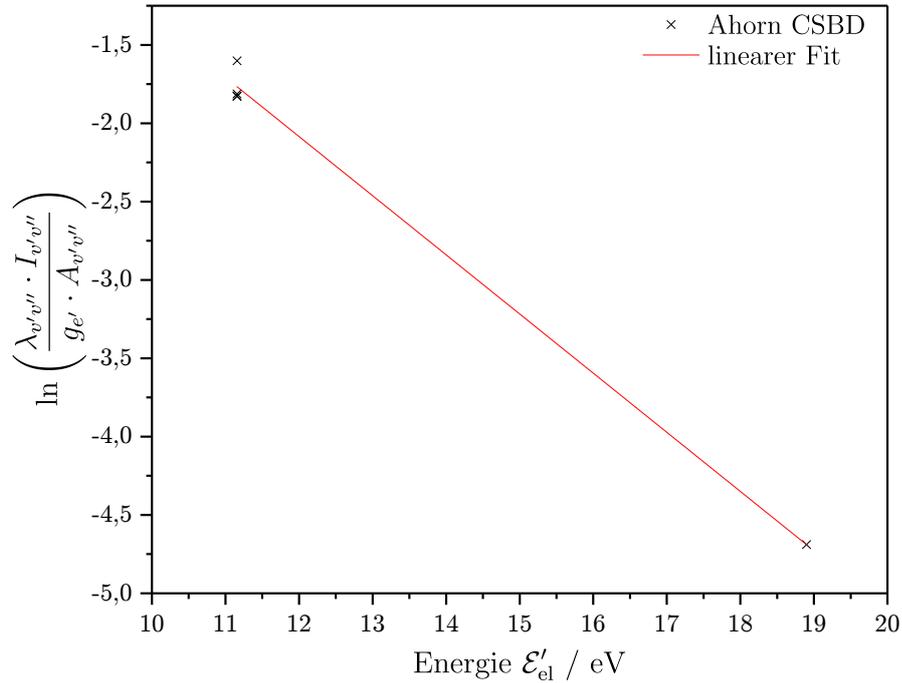


Abb. 4.10: Boltzmann-Plot zur Bestimmung der elektronischen Anregungstemperatur exemplarisch für die CSBD-Behandlung von Ahorn unter Nutzung der N_2 $C^3\Pi_u$ -Peaks mit $v' = 0$ und des N_2^+ $B^2\Sigma_u^+$ -Peaks mit $v' = 0$ und $v'' = 0$

Tab. 4.10: Elektronische Anregungstemperatur, bestimmt über die Boltzmann-Plot-Methode

Entladungsart	Material	T_{ellex} in K
CSBD	Ahorn	$30\,742 \pm 4151$
	HDF	$28\,891 \pm 3673$
	WPC	$28\,464 \pm 3647$
DDBD	Ahorn	$26\,846 \pm 4472$
	HDF	$25\,016 \pm 4193$
	WPC	$29\,363 \pm 5463$
RP	Ahorn	$26\,981 \pm 4559$
	HDF	$26\,853 \pm 4790$
	WPC	$26\,615 \pm 4127$

4.6 Bestimmung der Elektronentemperatur T_e über den Vergleich von Linienintensitäten

Die Methode zur Elektronentemperaturbestimmung nutzt den Vergleich von Peakverhältnissen zwischen des zweiten positiven Systems ($N_2 C^3\Pi_u \rightarrow N_2 B^3\Pi_g$) und des ersten negativen Systems ($N_2^+ B^2\Sigma_u^+ \rightarrow N_2^+ X^2\Sigma_g^+$) zu theoretisch berechneten mit dem Zwischenschritt der Bestimmung der reduzierten elektrischen Feldstärke.

4.6.1 Bestimmung der reduzierten elektrischen Feldstärke

Für die Bestimmung der reduzierten elektrischen Feldstärke wurden die folgenden Übergänge genutzt:

1. $N_2(C^3\Pi_u, v = 0) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v = 0)$ bei $\lambda = 337,1$ nm,
2. $N_2(C^3\Pi_u, v = 0) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v = 1)$ bei $\lambda = 357,6$ nm,
3. $N_2(C^3\Pi_u, v = 0) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v = 2)$ bei $\lambda = 380,4$ nm und
4. $N_2^+(B^2\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v = 0)$ bei $\lambda = 391,4$ nm.

Die Verhältnisse der Intensitäten der Peaks 1-3 zu Peak 4 wurden mit berechneten Verhältnissen aus Simulationen verglichen. Diese theoretischen Verhältnisse wurden in Abhängigkeit der reduzierten elektrischen Feldstärke E/N durch Modelle und das Lösen der Elektronen-Boltzmann-Gleichung bestimmt.

Für die Berechnung der theoretischen Verhältnisse wird die Annahme getroffen, dass die Zustände $N_2(C^3\Pi_u, v = 0)$ und $N_2^+(B^2\Sigma_g^+, v = 0)$ nur durch Elektronenstöße aus dem Grundniveau $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$ angeregt werden:

$$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) + e \xrightarrow{k_{\text{ex}, N_2(C^3\Pi_u, v=0)}} N_2(C^3\Pi_u, v = 0) + e \quad (134)$$

$$\xrightarrow{k_{\text{ex}, N_2^+(B^2\Sigma_g^+, v=0)}} N_2^+(B^2\Sigma_g^+, v = 0) + e + e. \quad (135)$$

Für die Verhältnisse der Intensitäten zweier Linien gilt die folgende Gleichung, mit

k^{eff} als effektivem Emissionsratenkoeffizient [160]:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{N_1 k_1^{\text{eff}}}{N_2 k_2^{\text{eff}}}. \quad (136)$$

Da bei den Anregungsprozessen Anregungen durch Stöße mit angeregten Molekülen und Atomen sowie An-/Abregungen von anderen Niveaus vernachlässigt werden und damit die Anregung aus dem gleichen Niveau – dem Stickstoffgrundniveau $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$ – erfolgt, können die Startbesetzungsdichten $N_{0,1}$ und $N_{0,2}$ in Gleichung (6), mit denen die Besetzungsdichten N_1 und N_2 aus Gleichung (136) berechnet werden können, als gleich angenommen werden. Das Intensitätsverhältnis am Beispiel der Linien $\lambda = 337 \text{ nm}$ ($N_2 C^3\Pi_u, v = 0$) und $\lambda = 391 \text{ nm}$ ($N_2^+ B^2\Sigma_u^+, v = 0$) wird in [149] wie folgt dargestellt:

$$R_{391 \text{ nm}/337 \text{ nm}} = \frac{I_{391 \text{ nm}}}{I_{337 \text{ nm}}} = \left(\frac{\lambda_{391 \text{ nm}}}{\lambda_{337 \text{ nm}}} \right)^{-1} \frac{A_{\text{vib}}^{391 \text{ nm}} g_{391 \text{ nm}} k_{\text{ex}}^{391 \text{ nm}}}{A_{\text{vib}}^{337 \text{ nm}} g_{337 \text{ nm}} k_{\text{ex}}^{337 \text{ nm}}}. \quad (137)$$

Hierbei wird für k^{eff} der Anregungsratenkoeffizient k_{ex} für die Niveaus $N_2 C^3\Pi_u(v = 0)$ und $N_2^+ B^2\Sigma_u^+(v = 0)$, der Gewichtungsfaktor g zur Berücksichtigung der strahlungslosen Übergänge, die Übergangswahrscheinlichkeit A_{vib} und die Wellenlänge λ gemäß Gleichung (104) genutzt. In [149, 161] wird A_{vib} über die Franck-Condon-Faktoren $q_{v'v''}$ berechnet:

$$A_{\text{vib},e'v'e''v''} = \frac{q_{e'v'e''v''} \tilde{\nu}_{e'v'e''v''}^3}{\sum_{v''} q_{e'v'e''v''} \tilde{\nu}_{e'v'e''v''}^3}. \quad (138)$$

Die Franck-Condon-Faktoren können beispielsweise [52] entnommen werden. Aber auch die Nutzung der Einstein-Koeffizienten statt der Franck-Condon-Faktoren und das Einbeziehen weiterer elektronischer Niveaus ist eine Möglichkeit [19]:

$$A_{\text{vib},e'v'e''v''} = \frac{A_{e'v'}^{e''v''}}{\sum_{e'' < e'} \sum_{v''} A_{e'v'}^{e''v''}}. \quad (139)$$

Im Folgenden wurde die Wahrscheinlichkeit des Übergangs über die Franck-Condon-Faktoren berechnet. Der Anregungsratenkoeffizient¹⁰ k_{ex} wurde mithilfe

¹⁰ Durch die Nutzung der EEPF unterscheidet sich die Gleichung für den Ratenkoeffizienten

der Wirkungsquerschnitte σ_{ex} für die jeweiligen oberen Niveaus sowie der Elektronenenergiewahrscheinlichkeitsfunktion (EPPF) $f_p(\mathcal{E}, E/N)$ in Abhängigkeit der Energie \mathcal{E} und der reduzierten elektrischen Feldstärke bestimmt [14, 153, 163]:

$$k_{\text{ex}}(E/N) = \frac{1}{n_e} \int_0^\infty \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \cdot \mathcal{E} \cdot \sigma_{\text{ex}}(\mathcal{E}) \cdot f_p(\mathcal{E}, E/N) d\mathcal{E}, \quad (140)$$

mit

$$\int f_p(\mathcal{E}) \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E} = n_e. \quad (141)$$

Die EPPF hat die Einheit $\text{eV}^{-\frac{3}{2}}$ und kann durch den Boltzmann-Gleichungs-Löser BOLSIG+¹¹ in Abhängigkeit der reduzierten elektrischen Feldstärke mithilfe eines Systems aus Wirkungsquerschnitten berechnet werden. Sie muss zudem von der Elektronenenergieverteilungsfunktion EEDF mit der Einheit eV^{-1} unterschieden werden [163]:

$$f_p(\mathcal{E}) = \frac{f_{\text{EEDF}}(\mathcal{E})}{\sqrt{\mathcal{E}}}. \quad (142)$$

Für den g -Faktor werden folgende Abregungsprozesse berücksichtigt¹²:

1. Strahlungsübergänge

$$\text{N}_2(C^3\Pi_u, v=0) \xrightarrow{\tau_{0,2\text{pS}}^{-1}} \text{N}_2(B^3\Pi_g, v=0) + h\nu_{337\text{ nm}} \quad (143)$$

$$\xrightarrow{\tau_{0,2\text{pS}}^{-1}} \text{N}_2(B^3\Pi_g, v=1) + h\nu_{357\text{ nm}} \quad (144)$$

$$\xrightarrow{\tau_{0,2\text{pS}}^{-1}} \text{N}_2(B^3\Pi_g, v=2) + h\nu_{380\text{ nm}} \quad (145)$$

$$\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+, v=0) \xrightarrow{\tau_{0,1\text{nS}}^{-1}} \text{N}_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0) + h\nu_{391\text{ nm}}, \quad (146)$$

von der in [149, 160, 162]

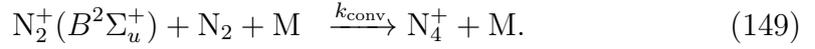
¹¹ Weitere Informationen sind in Unterabschnitt 4.2.2, Unterabschnitt 4.2.2, Abschnitt F.2 sowie in [14, 153] zu finden.

¹² Es werden die folgenden Abkürzungen genutzt: zweites positives System von Stickstoff $\text{N}_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ (2pS) und erstes negatives System von Stickstoff $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ (1nS).

2. Quenchingprozesse bei Stößen mit schweren Teilchen M wie N₂ oder O₂



3. aber auch, da die Entladungen filamentiert sind, die assoziative Anlagerung des Stickstoffions



Somit folgen für die Gewichtungsfaktoren g , die den Anteil der strahlenden Moleküle beschreiben, diese Zusammenhänge:

$$g_{\text{N}_2} = C^{-1} \quad \text{und} \quad (150)$$

$$g_{\text{N}_2^+} = \left(C + \tau_{0,1nS} k_{\text{conv}} n_{\text{N}_2} N_0^2 \right)^{-1} \quad (151)$$

mit

$$C = 1 + \tau_0 (n_{\text{N}_2} k_{q,\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} k_{q,\text{O}_2}) N_0. \quad (152)$$

Der Einfluss der assoziativen Anlagerung und der verschiedenen Werte für die Prozesse auf das theoretische Verhältnis zur Bestimmung der reduzierten elektrischen Feldstärke ist im nächsten Abschnitt dargestellt. Eine Auflistung unterschiedlicher Datensätze für die Gewichtungsfaktoren sind in Tab. 4.11 zu finden.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten und die Wellenlängen bringen eine Peak-Abhängigkeit in das theoretische Verhältnis. Die Ratenkoeffizienten sind jeweils abhängig von dem Prozess und dem betrachteten oberen Niveau ($e'v'$). Die Ratenkoeffizienten bewirken durch die Simulation der EEPF¹³ für verschiedene reduzierte elektrische Feldstärken eine Abhängigkeit des theoretischen Verhältnisses von der reduzierten elektrischen Feldstärke. Durch die Abhängigkeit kann durch

¹³ Die Wirkungsquerschnitte für Stickstoff und Sauerstoff wurden für BOLSIG+ der Datenbank IST-Lisbon aus LXcat genommen [15, 164]

den Vergleich der theoretischen Verhältnisse mit den gemessenen Verhältnissen der Peakintensitäten die reduzierte elektrische Feldstärke der entsprechenden Entladung bestimmt werden.

In Tab. 4.14 sind die resultierenden reduzierten elektrischen Feldstärken aufgelistet. Hierfür wurde die assoziative Anlagerung berücksichtigt¹⁴. Des Weiteren wurden die Anregungs- und Ionisierungswirkungsquerschnitte aus [165] sowie die Daten für den Gewichtungsfaktor aus [149] – was den Datensätzen 2 und 4 aus Tab. 4.11 entspricht – genutzt. Für eine Fehlerabschätzung wurden die drei verschiedenen Peaks vom zweiten positiven System ins Verhältnis gesetzt zum Peak des ersten negativen Systems. Aus den resultierenden Werten wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen der reduzierten elektrischen Feldstärke berechnet, die in Tab. 4.14 dargestellt sind. Mit der durch BOLSIG+ simulierten Abhängigkeit der mittleren Elektronenenergie von der reduzierten elektrischen Feldstärke (siehe Abb. 4.4) wurde dann die dazugehörige mittlere Elektronenenergie bestimmt.

Einfluss der g -Faktoren mit und ohne assoziative Anlagerung

Die g -Faktoren haben einen großen Einfluss auf das theoretische Intensitätsverhältnis. Einerseits wird, je nachdem, ob man eine filamentierte Entladung betrachtet, die assoziative Anlagerung mit berücksichtigt oder nicht (siehe [147–149]). Zusätzlich haben die Werte der Lebensdauern τ_0 und der Ratenkoeffizienten k der Abregungsprozesse einen weiteren großen Einfluss. Dieser Effekt soll hier anhand der Datensätze in Tab. 4.11 und der resultierenden g -Faktoren gezeigt werden. Da jedoch die Verhältnisse der g -Faktoren für das theoretische Intensitätsverhältnis wichtig sind, sind diese ebenfalls berechnet, mit (Tab. 4.13) und ohne (Tab. 4.12) assoziative Anlagerung. Einen Nachweis für eine filamentierte Entladung, bei der die assoziative Anlagerung berücksichtigt werden sollte, findet man in den Stromverläufen (siehe Anhang C). Die Verhältnisse der g -Faktoren unterscheiden sich bei den Werten ohne assoziative Anlagerung je nach Datensatz um bis zu einem Faktor von 2,6. Unter Berücksichtigung der assoziativen Anlagerung unterscheiden sich die Werte maximal um einen Faktor

¹⁴ Die drei Entladungsarten sind filamentiert, wie die Strom-Spannungsverläufen in Anhang C zeigen.

Tab. 4.11: Datensätze für den Gewichtungsfaktor g sowie die resultierenden Gewichtungsfaktoren g bei $N(293\text{ K}) = 2,50474 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, $n_{\text{N}_2} = 0,78$ und $n_{\text{O}_2} = 0,21$

Datensatz	N ₂ C ³ Π _u (<i>v</i> = 0)		N ₂ ⁺ B ² Σ _u ⁺ (<i>v</i> = 0)	
	1	2	3	4
Referenzen	[166]	[167]	[168–170]	[166, 170]
τ_0 in 10 ⁻⁹ s	37 ± 4	42 ± 2	66	62 ± 6
$k_q^{\text{N}_2}$ in 10 ⁻¹⁰ cm ³ s ⁻¹	0,09 ± 0,03	0,13 ± 0,02	4,53	2,1 ± 0,2
$k_q^{\text{O}_2}$ in 10 ⁻¹⁰ cm ³ s ⁻¹	2,7 ± 0,3	3,0 ± 0,3	7,36	5,1 ± 0,5
k_{conv} in 10 ⁻²⁹ cm ² s ⁻¹	—	—		5,0
g ohne ass. Anlagerung	1,67 · 10 ⁻²	1,28 · 10 ⁻²	1,19 · 10 ⁻³	2,37 · 10 ⁻³
g mit ass. Anlagerung	—	—	4,07 · 10 ⁻⁴	5,16 · 10 ⁻⁴

Tab. 4.12: Verhältnisse der Gewichtungsfaktoren g ohne Berücksichtigung der assoziativen Anlagerung für N₂⁺

	Datensatz 3 ($g = 1,19 \cdot 10^{-3}$)	Datensatz 4 ($g = 2,37 \cdot 10^{-3}$)
Datensatz 1 ($g = 1,67 \cdot 10^{-2}$)	14,00	7,02
Datensatz 2 ($g = 1,28 \cdot 10^{-2}$)	10,79	5,41

von 1,6. Zwischen den g -Faktoren mit und ohne assoziative Anlagerung findet man aber den größten Unterschied mit einem Faktor von bis zu 7,6. Der Einfluss auf die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der reduzierten elektrischen Feldstärke ist in Abb. 4.11 dargestellt. Bei einem gemessenen Intensitätsverhältnis von 0,0247 für die CSBD auf Ahorn resultieren reduzierte elektrische Feldstärken im Bereich von 218,3 Td bis 514,1 Td. Berücksichtigt man nur die g -Faktoren mit assoziativer Anlagerung, liegen die reduzierten elektrischen Feldstärken immer noch mehr als 100 Td auseinander (409,4 Td und 514,1 Td).

Tab. 4.13: Verhältnisse der Gewichtungsfaktoren g mit Berücksichtigung der assoziativen Anlagerung für N_2^+

	Datensatz 3 ($g = 4,07 \cdot 10^{-4}$)	Datensatz 4 ($g = 5,16 \cdot 10^{-4}$)
Datensatz 1 ($g = 1,67 \cdot 10^{-2}$)	40,89	32,28
Datensatz 2 ($g = 1,28 \cdot 10^{-2}$)	31,50	24,87

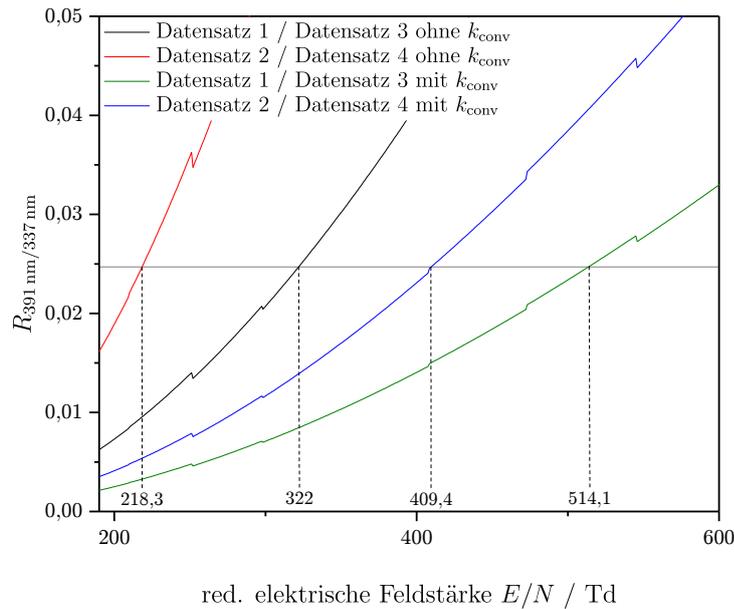


Abb. 4.11: Einfluss der g -Faktoren auf das berechnete, theoretische Verhältnis der Peaks $\lambda = 337$ nm und $\lambda = 391$ nm bei $T_{\text{Gas}} = 350$ K, angewendet auf das gemessene Verhältnis bei der CSBD auf Ahorn mit $R_{391/337} = 0,0247$.

Einfluss der Wirkungsquerschnitte

Ebenso wie die g -Faktoren haben natürlich auch die Wirkungsquerschnitte für die Berechnung der Anregungsratenkoeffizienten einen großen Einfluss. Es können Anregungs- und Ionisierungswirkungsquerschnitte [18, 149] genutzt werden, aber auch Emissionswirkungsquerschnitte [127, 128]. Die Emissionswirkungsquerschnitte beinhalten die direkte Anregung des oberen Niveaus, aber auch die Anregung durch so genannte Kaskadenprozesse, also der Anregung aus höher liegenden Niveaus, in Kombination mit der Abregungswahrscheinlichkeit des oberen Niveaus mit der expliziten Wellenlänge.

Die Anregungs-/ Ionisierungswirkungsquerschnitte betrachten nur die Anregung des entsprechenden Zustands, die Abregungswahrscheinlichkeiten müssen noch separat betrachtet werden. Somit ändert sich Gleichung (137) bei Nutzung der Emissionswirkungsquerschnitte zu:

$$\frac{I_{391}}{I_{337}} = \left(\frac{\lambda_{391}}{\lambda_{337}} \right)^{-1} \frac{g_{391} k_{\text{em}}^{391}}{g_{337} k_{\text{em}}^{337}}. \quad (153)$$

Zwischen den Anregungs- und Emissionswirkungsquerschnitten besteht somit der folgende Zusammenhang, unter Vernachlässigung der Kaskadenprozesse [19]:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda_{e'v',e''v''}) = \frac{A_{e''v''}^{e'v'}}{A_{e'v'}} \sigma_{\text{ex}}^{e'v'} \quad (154)$$

mit $A_{e'v'}$ als Summe aller Übergangswahrscheinlichkeiten in Niveaus mit $e'' < e'$

$$A_{e'v'} = \sum_{e'' < e'} \sum_{v''} A_{e''v''}^{e'v'}. \quad (155)$$

In Abb. 4.12 ist der Einfluss der Wirkungsquerschnitte auf das Intensitätsverhältnis dargestellt. Hier führt das gemessene Verhältnis von der CSBD auf Ahorn zu reduzierten elektrischen Feldstärken von 383,9 Td und 709,7 Td. Die Emissionswirkungsquerschnitte beschreiben die Prozesse genauer. Jedoch kann hierbei nur der Peak bei 337 nm mit dem bei 391 nm verglichen werden, weil für die weiteren Peaks leider keine Emissionswirkungsquerschnitte gefunden wurden. Da auch der Vergleich der g -Faktoren gezeigt hat, dass die Werte nur relativ zu einander verglichen werden können, wurde für den Vergleich der Entladungsarten die Bestimmung über die Anregungswirkungsquerschnitte genutzt. Somit konnten auch Mittelwerte und Standardabweichungen dreier Werte gebildet werden. Die Standardabweichungen helfen bei der Beurteilung der Daten und dem Vergleich der Entladungsarten.

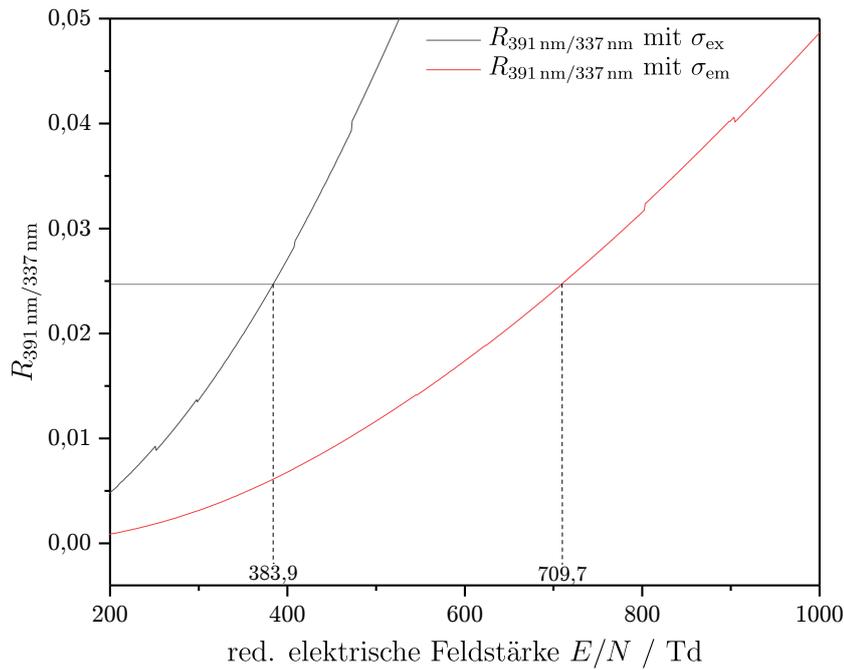


Abb. 4.12: Einfluss der Wahl der Wirkungsquerschnitte [165, 171] auf das berechnete, theoretische Verhältnis der Peaks $\lambda = 337 \text{ nm}$ und $\lambda = 391 \text{ nm}$ bei $T_{\text{Gas}} = 350 \text{ K}$, angewendet auf das gemessene Verhältnis bei der CSBD auf Ahorn mit $R_{391/337} = 0,0247$.

4.6.2 Berechnung der mittleren Elektronenenergie

Um aus den reduzierten elektrischen Feldstärken, die aus dem Vergleich der theoretischen und gemessenen Intensitätsverhältnissen bestimmt wurden, eine mittlere Elektronenenergie zu bekommen, wurde deren Zusammenhang auch mit dem Boltzmann-Gleichungs-Löser BOLSIG+ berechnet. In Abb. 4.13 ist dieser Zusammenhang dargestellt.

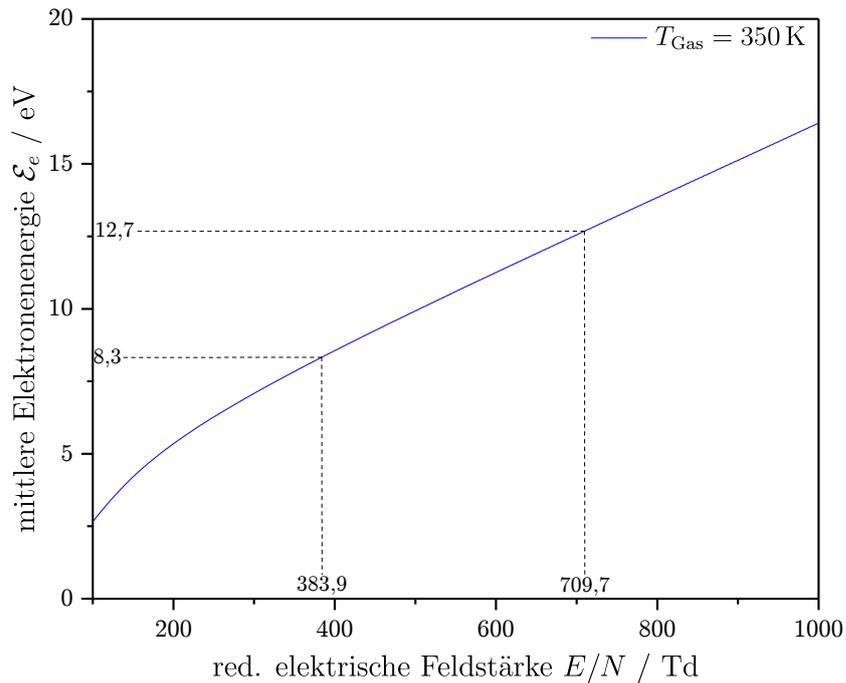


Abb. 4.13: Abhängigkeit der mittleren Elektronenenergie von der reduzierten elektrischen Feldstärke mit Datenpunkten für die Werte bei der CSBD auf Ahorn bei Anwendung der Wirkungsquerschnitte σ_{ex} und σ_{em} .

Hier sind auch die mittleren Elektronenenergien zu sehen, die durch die Nutzung der Anregungswirkungsquerschnitte oder der Emissionswirkungsquerschnitte für die CSBD auf Ahorn resultieren. Für die Nutzung der Anregungswirkungsquerschnitte mit einer reduzierten elektrischen Feldstärke von 383,9 Td ergibt sich eine mittlere Elektronenenergie von 8,3 eV, für die Nutzung der Emissionswirkungsquerschnitte ($E/N = 709,7$ Td) folgt eine Elektronenenergie von 12,7 eV. Aus der mittleren Elektronenenergie kann mit dem Zusammenhang $\mathcal{E} = 3/2k_{\text{B}}T$ eine mittlere Elektronentemperatur berechnet werden. In Tab. 4.14 sind die bestimmten Daten bei Nutzung der Anregungs-/Ionisationswirkungsquerschnitte dargestellt, in Tab. 4.15 die bei Nutzung der Emissionswirkungsquerschnitte.

Tab. 4.14: Reduzierte elektrische Feldstärke E/N , mittlere Elektronenenergie \mathcal{E}_e und mittlere Elektronentemperatur T_e für die verschiedenen Entladungsarten bei Nutzung der Anregungs-/Ionisationswirkungsquerschnitte, veröffentlicht in [18]

Entladungsart	Material	E/N in Td	\mathcal{E}_e in eV	T_e in 10^3 K
CSBD	Ahorn	362 ± 21	$8,0 \pm 0,3$	$62,0 \pm 2,4$
	HDF	341 ± 21	$7,7 \pm 0,3$	$59,6 \pm 2,4$
	WPC	348 ± 23	$7,8 \pm 0,3$	$60,3 \pm 2,6$
DDBD	Ahorn	305 ± 24	$7,2 \pm 0,4$	$55,4 \pm 2,9$
	HDF	255 ± 18	$6,4 \pm 0,3$	$49,2 \pm 2,3$
	WPC	387 ± 33	$8,4 \pm 0,5$	$64,8 \pm 3,6$
RP	Ahorn	321 ± 27	$7,4 \pm 0,4$	$57,2 \pm 3,2$
	HDF	316 ± 27	$7,3 \pm 0,4$	$56,7 \pm 3,2$
	WPC	316 ± 27	$7,3 \pm 0,4$	$56,6 \pm 3,2$

Die Daten zeigen keine systematische Abhängigkeit von der Entladungsart oder dem Material. Die Schwankungen der Werte können somit als Messfehler interpretiert werden und sind bei dem RP am geringsten.

Tab. 4.15: Reduzierte elektrische Feldstärke E/N , mittlere Elektronenenergie \mathcal{E}_e und mittlere Elektronentemperatur T_e für die verschiedenen Entladungsarten bei Nutzung der Emissionswirkungsquerschnitte, veröffentlicht in [172]

Entladungsart	Material	E/N in Td	\mathcal{E}_e in eV	T_e in 10^3 K
CSBD	Ahorn	702	12,6	97,4
	HDF	663	12,1	93,4
	WPC	681	12,3	95,2
DDBD	Ahorn	605	11,3	87,6
	HDF	492	9,8	76,0
	WPC	797	13,8	106,7
RP	Ahorn	634	11,7	90,5
	HDF	626	11,6	89,7
	WPC	625	11,6	89,6

5 Wissenschaftliche Publikationen

In diesem Kapitel werden die zu dem Thema des Entladungsvergleichs und innerhalb dieses Promotionsvorhabens entstandenen Paper vorgestellt. Alle drei Publikationen [17, 18, 173] evaluieren die Entladungsarten sowie ihren Einfluss auf Holz und Holzwerkstoffe.

Die drei Entladungsarten, DDBD, CSBD und RP, sind gängige Entladungsformen basierend auf dem Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung. Die Oberflächengleitentladung (CSBD) ist limitiert durch den geringen Abstand zwischen den Elektroden und dem zu behandelnden Material und somit nur für ebene Oberflächen geeignet. Die direkte dielektrisch behinderte Entladung (DDBD) ist unempfindlicher gegenüber Unebenheiten in der Materialoberfläche, jedoch durch die Spannung des verwendeten Netzteils in der Dicke des Materials begrenzt. Somit können beispielsweise Holzbalken nur unter der Verwendung eines Netzteils mit Spannungen größer als 50 kV behandelt werden. Die dritte Entladungsart, das Remote-Plasma (RP), wird unabhängig vom Material gezündet und ist somit auch von den Kenndaten am besten zu reproduzieren. Jedoch gelangen nur die Plasmaspezies mit einer längeren Lebensdauer auf die Materialoberfläche. Daher sind die Effekte auf den Oberflächen meistens geringer als bei den anderen Entladungsarten.

Für den Vergleich der Entladungsarten wurden sie auf ungefähr die gleiche Leistung normiert und der Unterschied der Entladung bezüglich der Plasmatemperaturen sowie der Änderungen auf Ahorn, HDF und WPC untersucht. Die Materialien wurden bezüglich der Änderungen der Oberflächenenergie, des pH-Wert sowie der Haftfestigkeit analysiert.

5.1 Charakterisierung der Plasmaquellen sowie ihrer Wirkung auf eine Auswahl von Holz und Holzwerkstoffen

Für eine Bewertung der Einflüsse der Entladungsarten auf die Materialoberflächen sind Informationen über die Plasmaeigenschaften von großer Bedeutung. Dafür wurden verschiedene Methoden der Temperaturbestimmung durch optische Emissionsspektroskopie erarbeitet (siehe Kapitel 4) und für jede Plasmatemperatur eine Methode ausgewählt. Zusätzlich wurde die Gastemperatur durch ein Faserthermometer bestimmt sowie die Proben­temperatur durch Infrarotaufnahmen. Beide Temperaturen wurden mit den durch die Emissionsspektroskopie bestimmten Rotationstemperaturen verglichen.

Da für Klebprozesse das Verhältnis der Oberflächenenergien zwischen Materialoberfläche und Kleber einen Einfluss auf die Haftfestigkeit der Verbindung hat und insbesondere für wasserbasierte Kleber auch ein polarer Anteil an Oberflächenenergie vorhanden sein sollte, wurde der Effekt der drei Entladungsarten auf die Oberflächenenergie von Ahorn, HDF und WPC in Abhängigkeit der Behandlungszeit untersucht¹.

Die Rotations-, Vibrations- und Elektronentemperatur zeigten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Entladungsarten. Im Allgemeinen war jedoch das RP den geringsten Schwankungen unterworfen. Bei Vernachlässigung des Fehlers konnte eine leichte Abhängigkeit der Rotations- und Vibrationstemperaturen bei CSBD und DDBD von den Materialien vermutet werden. Zudem wurde die Oberflächenenergie auf allen Materialien und durch alle Entladungsarten deutlich erhöht. Die geringste Änderung zeigte dabei das RP.

¹ Der Effekt der Entladungsarten wurde auch mittels Dolly-Tests überprüft. Da es jedoch bei Ahorn und HDF zu Brüchen im Material gekommen ist, wurden diese nicht veröffentlicht. Die Dolly-Test auf WPC sind in Anhang B dargestellt.

5.1 Charakterisierung der Plasmaquellen

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den folgenden Publikationen veröffentlicht:

Frauke Peters, Benedikt Hünnekens, Stephan Wieneke, Holger Militz, Gisela Ohms und Wolfgang Viöl:

Comparison of three dielectric barrier discharges regarding their physical characteristics and influence on the adhesion properties on maple, high density fiberboards and wood plastic composite

Journal of Physics D: Applied Physics **2017** Vol. 50 475206

©IOP Publishing Ltd. CC BY 3.0 

Frauke Peters, Benedikt Hünnekens, Stephan Wieneke, Holger Militz, Gisela Ohms und Wolfgang Viöl:

Corrigendum: Comparison of three dielectric barrier discharges regarding their physical characteristics and influence on the adhesion properties on maple, high density fiberboards and wood plastic composite (2017 J. Phys. D: Appl. Phys. 50 475206)

Journal of Physics D: Applied Physics **2018** Vol. 51 159501

©IOP Publishing Ltd. CC BY 3.0 

Comparison of three dielectric barrier discharges regarding their physical characteristics and influence on the adhesion properties on maple, high density fiberboards and wood plastic composite

F Peters^{1,2} , B Hünnekens², S Wieneke¹, H Militz², G Ohms¹ and W Viöl^{1,3}

¹ HAWK University of Applied Sciences and Arts, Von-Ossietzky-Straße 100, 37085 Göttingen, Germany

² Georg August University of Goettingen, Wood Biology and Wood Products, Burckhardt-Institute, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen, Germany

³ Fraunhofer IST Application Center for Plasma and Photonic, Von-Ossietzky-Straße 100, 37085 Göttingen, Germany

E-mail: wolfgang.vioel@hawk-hhg.de

Received 26 June 2017, revised 15 September 2017

Accepted for publication 28 September 2017

Published 3 November 2017



Abstract

In this study, three different dielectric barrier discharges, based on the same setup and run with the same power supply, are characterized by emission spectroscopy with regards to the reduced electrical field strength, and the rotational, vibrational and electron temperature. To compare discharges common for the treatment on wood, a coplanar surface barrier discharge, a direct dielectric barrier discharge and a jet system/remote plasma are chosen. To minimize influences due to the setups or power, the discharges are realized with the same electrodes and power supply and normalized to the same power. To evaluate the efficiency of the different discharges and the influence on treated materials, the surface free energy is determined on a maple wood, high density fiberboard and wood plastic composite. The influence is measured depending on the treatment time, with the highest impact in the time of 5 s.

Keywords: dielectric barrier discharge, low temperature plasma, emission spectroscopy, surface free energy, wood

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

For several application fields and materials, plasma treatment is used for surface activation in order to enhance adhesion properties. Particularly for the treatment of polymers, extensive research has been done in the past [1–4]. In recent years,

natural materials such as wood and wood-based materials, have become increasingly relevant in this field. Wood is the most common building material and combines several advantages, such as comparatively low cost, renewable and sustainable production, carbon capture and storage potential, as well as a balanced relation of weight and mechanical strength [5].

The plasma treatment of wood and wooden materials is still in its beginning stages although the first patents have existed for more than 15 years [6]. Often, surfaces are treated or coated by low pressure plasma discharges. Atmospheric

 Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

pressure plasma treatment on wood is preferable to low pressure treatment, due to the much simpler handling. Wood as a natural material has some properties which might cause problems in several applications. Its hygroscopicity enables the wood to absorb moisture, which leads to swelling, whereas the drying of wood causes shrinkage of the material. Therefore, the dimensions are not stable and strongly dependent on the relative humidity of the ambient air. Moreover, many wood species have low natural durability; weathering and biological attacks by fungi and insects affect the appearance and mechanical properties negatively and result in material degradation [7–9]. Both the treatments necessary for increasing the durability as well as the production of wooden materials can be improved significantly by a plasma treatment [10–13]. Plasma is applied to wood and wooden surfaces to enhance the wetting properties for further improvement of the surface and composite properties in various applications. It is known to improve adhesion, leading to better bonding performance of the materials [14–17].

Still, the plasma treatment of wood and wooden materials needs further investigation. For these materials, dielectric barrier discharges are the most commonly used plasma sources, due to their low thermal impact. This study compares three kinds of plasma discharges, using normal air as the process gas, with regards to their temperatures. Cold, non-equilibrium plasmas are defined by their electron temperature T_e , their vibrational temperature T_{vib} , as well as by their rotational temperature T_{rot} and their translational temperature T_{trans} , which is equivalent to the gas temperature T_{gas} . The rotational temperature corresponds to the gas temperature, while the electrons and vibrationally excited species are chemically reactive [18]. All of these temperatures are mean temperatures, since the temperatures in plasma are defined by distributions. The efficiency of the plasma treatment and the used plasma sources is presently evaluated by surface energy measurements.

A setup was built which can be used for the three discharge types: a coplanar surface barrier discharge (CSBD), a direct dielectric barrier discharge (DDBD) and a remote plasma configuration (RP) [19]. For better comparability, all three configurations are connected to the same power supply and normed to the same power, but are still dependent on the used material.

The treatment is applied to three different materials, taken as examples for wood and wooden materials: maple (*Acer spec.*), high density fiberboard (HDF) and wood plastic composite (WPC). Fiberboards are often covered by veneers or décor papers, so improving the gluing process is of interest to a large commercial market. The market for WPC is growing, especially for outdoor applications. Due to the UV of sunlight, the WPC changes its color. Coatings usually have a low adhesive strength on a WPC. Thus, an improvement of the adhesion behavior finds its application here as well.

2. Setup

All three plasma setups were based on the principle of the dielectric barrier discharge (DBD) and realized by the

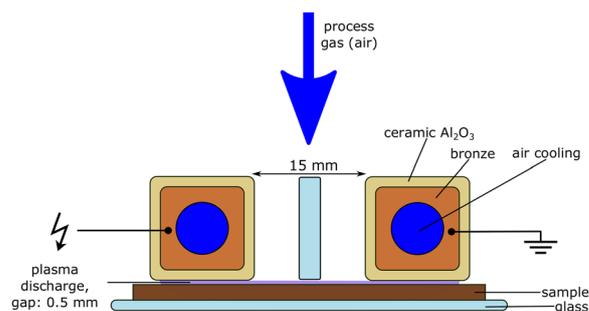


Figure 1. Coplanar surface barrier discharge (CSBD), modified after [19]. [19] John Wiley & Sons. © 2016 Wiley Periodicals, Inc.

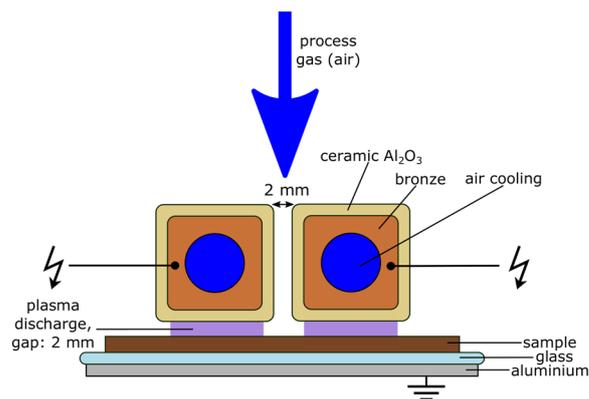


Figure 2. Direct dielectric barrier discharge (DDBD), modified after [19]. [19] John Wiley & Sons. © 2016 Wiley Periodicals, Inc.

same two 250 mm-long electrodes. The bronze electrodes were covered with a dielectric material, Al_2O_3 ceramic, of 2.5 mm thickness and cooled inside with an air flow. As the process gas, normal air (120 l min^{-1}) was streamed into the discharges between the electrodes. The different setups were created by different wirings and placements. Diagrams of the three kinds of setup are shown in figures 1–3. For visualisation, pictures of the discharges were taken by a Nikon D90 camera (Nikon Corporation, Tokyo, Japan) and are shown in figures 4–6. The coplanar surface barrier discharge (CSBD, figure 1) had one electrode on high voltage, the other one grounded and both separated by an additional glass barrier of 3 mm thickness. The distance to the samples was approx. 0.5 mm. The second configuration, the direct dielectric barrier discharge (DDBD, figure 2), had two electrodes connected to the high voltage and an additional with a 4 mm glass covered, grounded electrode below the sample. The distances between both the high voltage electrodes and to the sample were 2 mm. The third configuration was the remote plasma (RP, figure 3) setup with one grounded electrode and one which was connected to the high voltage. The distances, the inter-electrode distance as well as the electrode-sample distance, were the same as for the DDBD. For all configurations, the applied power supply was pulsed with a frequency of 15 kHz with alternating pulses of 27 μs duration. The high voltage ranges from 19 kV to 29 kV (table 4). To lower the thermal impact, 1 s of plasma treatment was followed by an interval of 1 s.

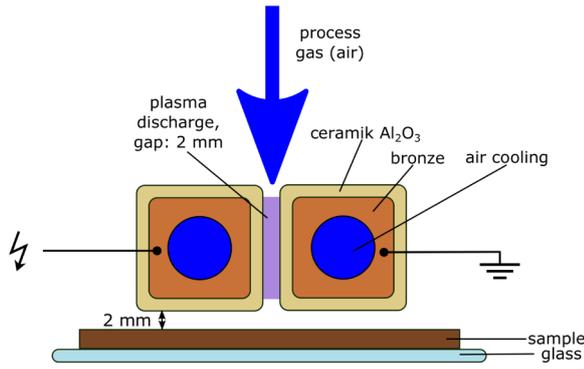


Figure 3. Remote plasma/jet configuration (RP), modified after [19]. [19] John Wiley & Sons. © 2016 Wiley Periodicals, Inc.

Table 1. Volumetric mass density.

	Mass density (kg m ⁻³)
Maple	633.6 ± 3.7
HDF	836.1 ± 10.9
WPC	1154.1 ± 9.5

3. Materials and methods

3.1. Materials

The impact of plasma treatment and the physical parameters resulting from the interaction between the plasma discharge and the substrate were analyzed based on three different types of wood and wood-based materials: solid wood of maple (*Acer spec.*), wood-polymer composites (WPC) and high density fiberboard (HDF). The densities are shown in table 1. On maple, the tests were performed on the radial surface. The HDF used in this study was a commercial product. The WPC was manufactured by an extrusion process in a parallel twin-screw extruder (ZSE 27 IMAXX-40D, Leistritz AG, Nürnberg, Germany). The content of the composite was 60.9 wt% softwood (Arbocel®C 100, Rettenmaier & Söhne GmbH und Co. KG, Rosenberg, Germany) and 39.1% PP (SABIC 575 P, Saudi Basic Industries Corporation, Riyadh, Saudi Arabia) with a melt flow rate (MFR) at 503 K and a 2.16 kg load of 1.1 g min⁻¹. A coupling agent (Licocene PP MA 6452 granulate TP, Clariant International Ltd., Muttenz, Switzerland) was added (3 wt% based on the weight of wood and PP). To determine the surface free energy, all of the samples were cut to size with dimensions of 100 × 50 × 4 mm³. For the other measurements, a sample size of 250 × 50 × 4 mm³ was used. Prior to testing, the samples were stored in a climate chamber at 20 °C/65% RH for two weeks.

3.2. Power measurement

To measure the electrical power, a high voltage probe (PVM-1, North Star High Voltage, Bainbridge Island, USA) with 13 pF and 400 MΩ was connected to the power supply. Two capacitors (2 · C_m = 200 nF) and a resistance of R_m = 1 kΩ were added to the circuit before grounding. At three locations, the voltage was measured with an oscilloscope (DL1740EL,



Figure 4. Coplanar surface barrier discharge (CSBD), exposure time: 1/3 s.

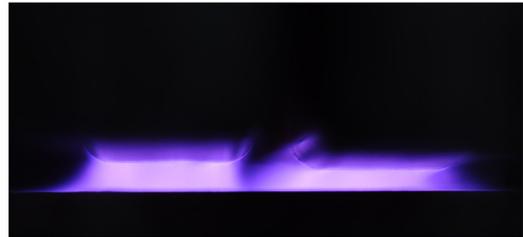


Figure 5. Direct dielectric barrier discharge (DDBD), exposure time: 1 s.

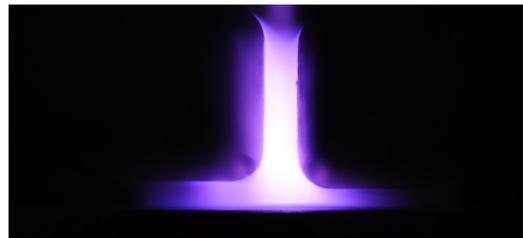


Figure 6. Remote plasma/jet configuration (RP), exposure time: 1/10 s.

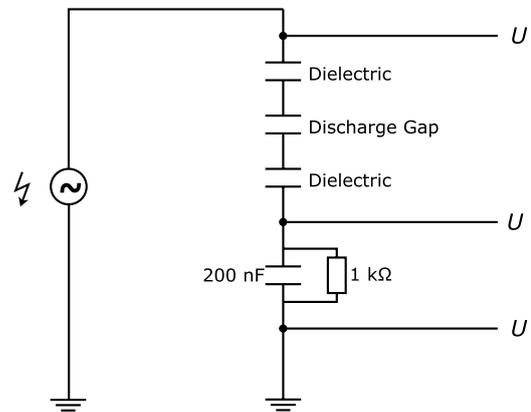


Figure 7. Equivalent circuit diagram for the power measurement.

Yokogawa Electric Corp., Musashino, Japan): at the high voltage probe (U_{total}), behind the grounded electrode (U_{m1}), and behind the added capacitors and the resistance (U_{m2}) to negate the influence of induced voltages inside the wiring due to the applied high frequency alternating voltage. The equivalent circuit diagram for the power measurement can be seen in figure 7. The instantaneous energy E can be estimated by the following equation:

$$E = U_{total} \cdot C_m \cdot (U_{m1} - U_{m2}). \quad (1)$$

The mean power \bar{P} can be determined by the integration of the Lissajous figure multiplied by the pulse repetition frequency f :

$$\bar{P} = f \cdot C_m \cdot \oint (U_{m1} - U_{m2}) dU_{\text{total}}. \quad (2)$$

3.3. Surface temperature measurements by infrared imaging

The maximum surface temperature was measured after 30 s of plasma treatment. Therefore, the samples were removed after the plasma treatment from the discharge and a video with 1 frame per second was taken with an infrared camera (VarioCam hr research, InfraTec GmbH, Dresden, Germany). With these measurements, the treated area and the maximum surface temperature were evaluated. The treated area is used to approximate the power surface density.

3.4. Temperature measurements by emission spectroscopy

The temperatures inside the plasma discharge were determined by emission spectroscopy with the echelle spectrometer Aryelle-Butterfly 400 (LTB Lasertechnik Berlin GmbH, Berlin, Germany). The spectrometer was calibrated to the wavelength and relative intensity. The optical fiber was placed vertical to the slit between the electrode, so that the light from the whole discharge could be collected. The integration time for all three discharges and samples was 3 min, with a plasma time of 90 s.

3.4.1. Rotational temperature. At atmospheric pressure, the gas temperature (translational temperature) can be approximated by the rotational temperature, due to the fast rotational-to-translational relaxation [20, 21]. The rotational temperatures were determined by comparing the measured spectra to a database of simulated ones with a Matlab routine (MATLAB R2015b, The MathWorks GmbH, Ismaning, Germany) using the least-squares-method. The simulated spectra were generated by the software Specair 3.0 (SpectralFit, Antony, France), which is a common software to simulate plasma spectra. The spectra were compared in the wavelength ranges of 334 nm to 337.2 nm and 360 nm to 382 nm, the rotational branches of the second positive system of nitrogen $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$ for vibrational band $v = 0 - 0$ and the vibrational band sequence with $\Delta v = -2$.

3.4.2. Vibrational temperature. The vibrational temperature T_{vib} was determined by the Boltzmann plot method. Therefore, the energy of the upper levels E was calculated with the equation [22]

$$E(v', J = 0) = T_{00} + G(v'), \quad \text{with} \quad (3)$$

$$G(v') = \omega_e(v' + \frac{1}{2}) - \omega_e \chi_e(v' + \frac{1}{2})^2. \quad (4)$$

The molecular constants for this nitrogen system, T_{00} , ω_e and $\omega_e \chi_e$, were taken from [23]. For nitrogen as a diatomic molecule, the statistic weight g is one [24], so for the Boltzmann plot method, $\ln(I_{v'v''} \cdot \lambda_{v'v''} \cdot A_{v'v''}^{-1})$ is plotted over the upper level energy in eV. The temperature is

$$T_{\text{vib}} = - \frac{\Delta E}{\Delta \ln(I_{v'v''} \cdot \lambda_{v'v''} \cdot A_{v'v''}^{-1})} \cdot k_B^{-1}. \quad (5)$$

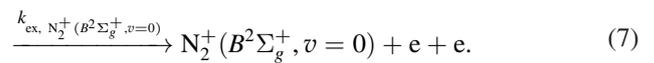
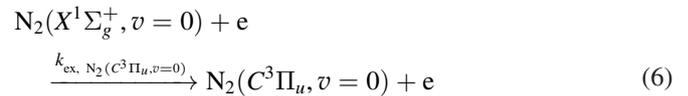
The Einstein coefficients $A_{v'v''}$ were obtained from [25]. The intensities were in the range of 300 nm to 400 nm with the upper vibrational numbers of $v = 0$ to $v = 4$. The error of the vibrational temperature was determined by the propagation of the slope error.

3.5. Electrical field strength and mean electron energy

The emission spectra measurements with the Aryelle-Butterfly 400 were used for the electrical field strength determination as well. This method was taken from [26–28]. Therefore, three nitrogen transitions of the second positive system (SPS) were considered:

- (i) $N_2(C^3\Pi_u, v = 0) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v = 0)$ (SPS(0,0)) at $\lambda = 337.1$ nm,
- (ii) $N_2(C^3\Pi_u, v = 0) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v = 1)$ (SPS(0,1)) at $\lambda = 357.6$ nm and
- (iii) $N_2(C^3\Pi_u, v = 0) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v = 2)$ (SPS(0,2)) at $\lambda = 380.4$ nm.

These transitions were set in relation to the transition of the first negative system (FNS) $N_2^+(B^2\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v = 0)$ (FNS(0,0)) at $\lambda = 391.4$ nm. The ratios of the corresponding measured peak intensities were compared to the theoretically calculated values dependent on the reduced electrical field strength (E/N). For a low degree of vibrational excitation, the population of these two upper nitrogen levels, $N_2(C^3\Pi_u, v = 0)$ and $N_2^+(B^2\Sigma_g^+, v = 0)$, is related to an electron-impact excitation from the ground state of nitrogen:



The excitation rate coefficient was calculated by the following equation with the cross sections and the electron energy probability function (EEPF) $f(\epsilon)$

$$k_{\text{ex}}(E/N) \sim \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \sigma_{\text{ex}}(\epsilon) \cdot f(\epsilon, E/N) d\epsilon. \quad (8)$$

The distribution function was normalized [27, 29]

$$\int_0^\infty f(\epsilon) \sqrt{\epsilon} d\epsilon = 1. \quad (9)$$

The excitation and ionisation cross sections for the rate coefficient were taken from [30]. The EEPF was simulated for the E/N -range from 100 Td to 1000 Td with the electron Boltzmann equation-solver Bolsig+ (03/2016) [29] and the cross section data for nitrogen and oxygen of LXcat with the database IST-Lisbon [31]. The ionisation degree was estimated as 10^{-6} and the electron density as $2.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$.

Table 2. Constants for the weighting factors of $N_2(C^3\Pi_u, v = 0)$ and $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v = 0)$ [27, 33, 34].

	$N_2(C^3\Pi_u, v = 0)$	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v = 0)$
τ_0 (10^{-9} s)	42	62
k_{q,N_2} (10^{-10} cm ³ s ⁻¹)	0.13	2.1
k_{q,O_2} (10^{-10} cm ³ s ⁻¹)	3.0	5.1
k_{conv} (10^{-29} cm ⁶ s ⁻¹)	—	5.0

Taking the following relaxation mechanism of $N_2(C^3\Pi_u, v = 0)$ and $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v = 0)$ into account,

(i) radiative transitions

$$N_2(C^3\Pi_u, v = 0) \xrightarrow{\tau_{0,SPS}^{-1}} N_2(B^3\Pi_g, v = 0) + h\nu_{337} \quad (10)$$

$$\xrightarrow{\tau_{0,SPS}^{-1}} N_2(B^3\Pi_g, v = 1) + h\nu_{357} \quad (11)$$

$$\xrightarrow{\tau_{0,SPS}^{-1}} N_2(B^3\Pi_g, v = 2) + h\nu_{380} \quad (12)$$

$$N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v = 0) \xrightarrow{\tau_{0,FNS}^{-1}} N_2^+(X^2\Sigma_u^+, v = 0) + h\nu_{391}, \quad (13)$$

(ii) quenching by collisions with heavy particles as N_2 or O_2

$$N_2(C^3\Pi_u) + M \xrightarrow{k_{q,SPS}} \text{products} \quad (14)$$

$$N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + M \xrightarrow{k_{q,FNS}} \text{products}, \quad (15)$$

(iii) as well as the associative attachment, due to the filamented character of the discharge

$$N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + N_2 + M \xrightarrow{k_{conv}} N_4^+ + M, \quad (16)$$

corresponding weighting factors g , fractions of radiating molecules, can be determined by

$$g_{SPS} = C^{-1} \quad \text{and} \quad (17)$$

$$g_{FNS} = (C + \tau_{0,FNS}k_{conv}n_{N_2}N_2)^{-1} \quad (18)$$

with

$$C = 1 + \tau_0(n_{N_2}k_{q,N_2} + n_{O_2}k_{q,O_2})N. \quad (19)$$

The data for the weighting factors are listed in table 2. With the wavelength of the transitions λ , the corresponding transition probability $A_{\text{vib},v'v''}$, the excitation rate coefficients k_{ex} , and the weighting factor g , a theoretical ratio R dependent on the electrical field strength could be determined:

$$R_{i/j} = \frac{I_i}{I_j} = \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j}\right)^{-1} \frac{A_{\text{vib},v'v''}^i g_i k_{\text{ex}}^i}{A_{\text{vib},v'v''}^j g_j k_{\text{ex}}^j}. \quad (20)$$

The transition probability is defined by the Franck–Condon factors q and the wavenumber ν in cm⁻¹ [32]:

Table 3. Surface tension data for the five liquids used [35].

Liquid	CAS#	Surface tension (mN m ⁻¹)	
		Dispers	Polar
Water	7732-18-5	21.8	51.0
Ethylene Glycol	107-21-1	31.4	16.4
Glycerol	56-81-5	34.4	29.5
Bromonaphthalene	90-11-9	44.4	—
Diiodomethane	75-11-6	50.8	—

$$A_{\text{vib},v'v''} = \frac{q_{v'v''} \nu_{v'v''}^3}{\sum_v q_{v'v''} \nu_{v'v''}^3}. \quad (21)$$

The Franck–Condon factors q were taken from [25]. The theoretically determined ratio as function of E/N is interpolated. By this function, the measured ratio is transferred into a reduced electrical field strength E/N . With Bolsig+, the reduced electric field strength can be converted into a mean electron energy and therefore a mean electron temperature. The resulting data from the ratios $R_{391/337}$, $R_{391/357}$ and $R_{391/380}$ were averaged.

3.6. Optical fiber thermometer measurements

The gas temperature inside the plasma was determined with a fiber optic temperature sensor, FOT-L-SD (FISO Technologies Inc., Québec, Canada) and a UMI4 (Universal Multichannel Instrument, FISO Technologies Inc., Québec, Canada). Due to the maximum treatment time, as well as the integration time of the emission spectroscopy, the temperatures were measured after 30 s and 90 s.

3.7. Contact angles and surface free energy

The contact angles required for determining the surface free energy were measured using the system KRÜSS GS 10 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Germany) with the corresponding software KRÜSS DSA 1.80. The sessile drop method with the advancing contact angles was chosen. Therefore, for each measurement point, a 10 s-video with 25 frames per second was taken. The contact angle videos taken with the GS 10 were converted into data with the software DSA1 and the circle fitting method. With a Matlab routine, the following data analysis was done. Due to the advancing and scattering behavior of the contact angles especially on wood, the decreasing values were smoothed by applying an exponential fit with the function $\Theta(t) = a \cdot \exp(-b \cdot t) + c \cdot t^2 + d \cdot t + e$. In this study, the contact angle was defined as the value of this function at the time $t = 0.4$ s as the point after the settling behavior of the drops and before an increasing soaking into the material. The resulting contact angle data for the five liquids (liquid surface tension data shown in table 3) were used as input for the Fowkes model of surface free energy determination. The Fowkes theory is mathematically equivalent to that

Table 4. Mean electrical power, surface power density and maximum voltage of the discharges, depending on the used material for different discharge types.

Discharge type	Material	Mean electrical power (W)	Power/area (W cm ⁻²)	Maximum voltage (kV)
CSBD	Maple	192 ± 10	3.03 ± 0.16	28.49 ± 0.19
	HDF	185 ± 10	4.09 ± 0.22	28.38 ± 0.06
	WPC	175 ± 9	3.10 ± 0.16	28.38 ± 0.10
DDBD	Maple	147 ± 7	1.57 ± 0.07	24.16 ± 0.00
	HDF	127 ± 4	1.42 ± 0.04	24.50 ± 0.05
	WPC	144 ± 5	1.52 ± 0.05	24.11 ± 0.10
RP	Maple	149 ± 5	1.65 ± 0.06	19.34 ± 0.18
	HDF	149 ± 4	1.70 ± 0.05	19.30 ± 0.12
	WPC	155 ± 5	1.67 ± 0.05	19.58 ± 0.00

of Owens–Wendt–Rabel [36]. All of the surface free energy theories are based on the Young equation [37]:

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \Theta \quad (22)$$

with σ_S as the overall surface energy of the solid, σ_L as the overall surface tension of the wetting liquid, σ_{SL} as the interfacial tension between the solid and the liquid and Θ as the contact angle between the liquid and the solid. The different surface free energy theories describe the interaction between the solid and the liquid, σ_{SL} . The Fowkes theory separates the interaction into a dispersive component and a non-dispersive (polar) component:

$$W_{SL} = 2 \left(\sqrt{\sigma_L^D \cdot \sigma_S^D} + \sqrt{\sigma_L^P \cdot \sigma_S^P} \right). \quad (23)$$

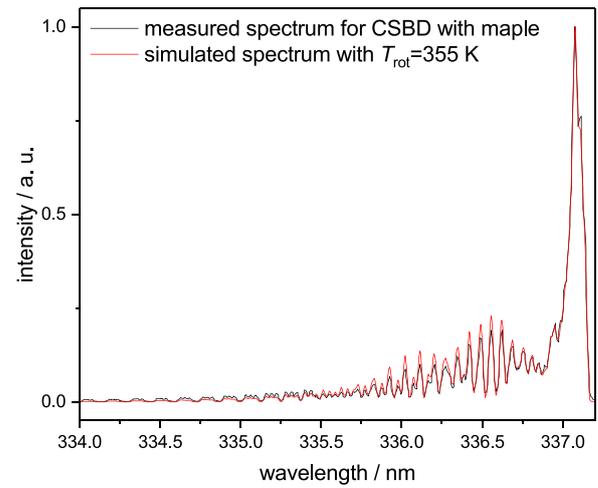
Here, W_{SL} is the work of adhesion per area between the liquid and the solid, σ_L^D the dispersive component of the liquid surface tension, σ_L^P the polar component of the liquid surface tension, and σ_S^D and σ_S^P consequently the dispersive and polar components of the solid surface energy. As a combination of these two equations with the Dupre definition of the adhesion work ($W_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - \sigma_{SL}$), the fundamental equation of Fowkes theory results in:

$$\frac{1}{2} \sigma_L (\cos \Theta + 1) = \sqrt{\sigma_L^D \cdot \sigma_S^D} + \sqrt{\sigma_L^P \cdot \sigma_S^P}. \quad (24)$$

As a first step, this equation was solved for only the dispersive liquids with $\sigma_L^P = 0$ and therefore $\sigma_L^D = \sigma_L$. This simplified the equation to

$$\cos \Theta = 2\sqrt{\sigma_S^D} \cdot \left(\sqrt{\sigma_L^D} \right)^{-1} - 1. \quad (25)$$

σ_S^D is determined by plotting $\cos \Theta$ against $\left(\sqrt{\sigma_L^D} \right)^{-1}$ for bromonaphthalene and diiodomethane and processing a linear regression with the interception of 10^{-1} . The slope was converted into the dispersive component of the solid surface energy. With the resulting σ_S^D , the contact angle data of the other liquids were calculated into $W_{SL}^P = \sigma_L (\cos \Theta + 1) - 2\sqrt{\sigma_L^D \cdot \sigma_S^D}$ and plotted against $2\sqrt{\sigma_L^P}$. The linear regression had to have an interception of 0. This second slope was transferred into the polar component of the solid surface energy σ_S^P . The errors

**Figure 8.** Measured and simulated spectra of $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g, v = 0 - 0)$ for CSBD with maple.

of the calculated surface energies derived by error propagation from the errors of the slopes with a confidence interval of 70%. These plots, fits and calculations were done in the Matlab R2015b as well.

4. Results and discussion

4.1. Electrical power

The measured electrical properties are listed in table 4. Due to the power supply, which can only be regulated by the voltage amplitude, the resulting powers depend on using material beside the RP. The highest sensitivity to material changes was seen with the CSBD. Here, the different electrical conductivities of the materials have a high influence. With the assumption $M_{\text{Maple}} > M_{\text{HDF}} > M_{\text{WPC}}$ for the moisture content M , the power dependence of CSBD can be explained. For the DDBD, different powers were measured as well. The samples work here as an additional dielectric material and influence the discharge. For both the CSBD and the DDBD, no significant relation between the measured powers and the material density was shown. The RP with the smallest variation is independent on the sample material, due to the jet configuration.

Table 5. Rotational temperatures, determined by comparison with simulated spectra (Specair), gas temperatures after 30 s and 90 s of plasma treatment time, and the surface temperatures.

Discharge type	Material	T_{rot} (K)		T_{gas} (K)		T_{surface} (K)
		$v = 0 - 0$	$\Delta v = -2$	$t_p = 30$ s	$t_p = 90$ s	
CSBD	Maple	355	420	349	367	315.4 ± 2.6
	HDF	340	440	335	337	
	WPC	315	340	333	343	
DDBD	Maple	390	460	330	340	310.4 ± 1.8
	HDF	370	340	322	326	
	WPC	310	365	322	330	
RP	Maple	310	400	311	312	300.7 ± 0.4
	HDF	310	400	306	308	
	WPC	310	400	308	309	

4.2. Surface temperatures

For the surface temperature T_{surface} , the maximum value resulting from a 30 s plasma treatment was below 318 K. The temperatures were dependent on the discharge types but not significantly on the surface material. Thus, the highest temperature was measured for the CSBD ($315.4 \text{ K} \pm 2.6 \text{ K}$) and the lowest for the RP ($300.7 \text{ K} \pm 0.4 \text{ K}$). The CSBD temperatures can be explained by the application of the electrical power on a smaller area, while the distance between the RP and the sample surface leads to a cooling of the plasma species. The DDBD lay in between, with a temperature of $310.4 \text{ K} \pm 1.8 \text{ K}$. Thus, a 30 s plasma treatment leads to only a small increase of the surface temperature, still comparable to the room temperature. A thermal degeneration of the materials by a plasma treatment as presented is highly unlikely.

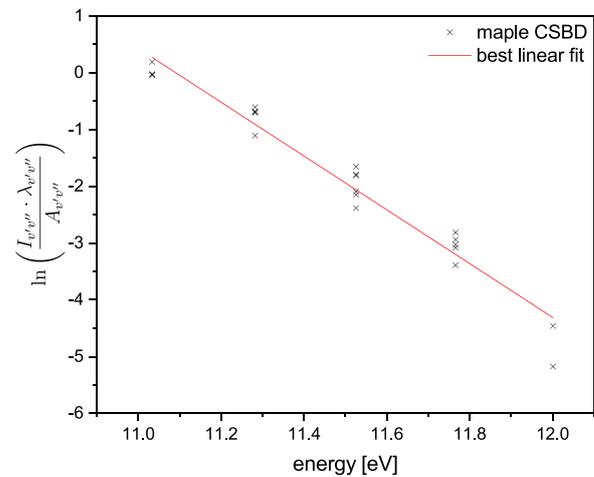
4.3. Rotational and gas temperature

Figure 8 shows the spectrum of $\text{N}_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g, v = 0 - 0)$ with the corresponding rotational bands measured for the CSBD on maple with the best fitting simulated spectrum. The other temperatures are listed in table 5, together with the gas temperatures determined by the optical fiber temperature measurements. With regards to the maximum plasma treatment time and the integration time of the emission spectroscopy measurements, the gas temperatures after 30 s and 90 s were measured. In this way, the temperatures after 90 s can be compared with the rotational temperatures. Since the rotational temperature determination with Specair in the wavelength range of 360 nm to 382 nm ($\text{N}_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$, vibrational band sequence with $\Delta v = -2$) has an error of up to $\pm 50 \text{ K}$ [38], the accuracy of the determination is assumed to be $\pm 100 \text{ K}$ as the maximum difference between both methods to determine T_{rot} .

For the CSBD and RP, the values of T_{rot} of the $v = 0 - 0$ peak especially match very well with the T_{gas} . The difference for the DDBD might be explained by the small measurement area of the optical fiber thermometer so that the measurement was not performed at the hottest area. For the emission spectroscopy measurements of the T_{rot} , areas with a higher

Table 6. Vibrational temperatures determined by Boltzmann plot together with the coefficient of determination R^2 .

Discharge type	Material	T_{vib} (K)	R^2
CSBD	Maple	2447 ± 245	0.96
	HDF	2387 ± 252	0.95
	WPC	2375 ± 223	0.96
DDBD	Maple	2655 ± 307	0.94
	HDF	2576 ± 291	0.94
	WPC	2533 ± 291	0.94
RP	Maple	2474 ± 300	0.94
	HDF	2500 ± 264	0.95
	WPC	2444 ± 258	0.95

**Figure 9.** Vibrational Boltzmann plot for CSBD with maple.

temperature can dominate the emitted light and heighten the measured temperatures. Nevertheless, the method works very well for determining of T_{gas} without disturbing the discharge. Of all three discharge types, WPC shows the lowest T_{rot} . This cannot be seen so clearly for T_{gas} . The RP is characterized by the lowest temperatures for T_{rot} of the $v = 0 - 0$ peak inside the plasma, as well as for T_{gas} between plasma and surface. The RP also shows the smallest variation of the temperatures between the materials; proof together with the power data for the independence from the materials.

Table 7. Determined reduced electric field strengths, mean electron energies and temperatures for different discharge types.

Discharge type	Material	Reduced electrical field strength ($1 \cdot 10^{-21} \text{ V m}^{-2}$) ^a	Mean electron energy (eV)	Mean electron temperature (10^3 K)
CSBD	Maple	420 ± 21	8.8 ± 0.3	68.4 ± 2.2
	HDF	391 ± 29	8.4 ± 0.4	65.2 ± 3.1
	WPC	395 ± 26	8.5 ± 0.4	65.6 ± 2.9
DDBD	Maple	355 ± 24	7.9 ± 0.3	61.2 ± 2.7
	HDF	296 ± 25	7.0 ± 0.4	54.3 ± 3.0
	WPC	437 ± 40	9.1 ± 0.5	70.2 ± 4.2
RP	Maple	361 ± 0.31	8.0 ± 0.5	61.8 ± 3.5
	HDF	353 ± 29	7.9 ± 0.4	61.0 ± 3.3
	WPC	354 ± 31	7.9 ± 0.5	61.1 ± 3.5

^a $1 \cdot 10^{-21} \text{ V m}^{-2} = 1 \text{ Td}$.

Table 8. Error estimation, due to the error propagation of the Fowkes model.

Liquid	Range of Θ ($^\circ$)		max $\Delta\Theta$ ($^\circ$)	max. est. $\Delta\sigma_S^D$ (mN m^{-1})	max. est. $\Delta\sigma_S^P$ (mN m^{-1})
	Min	Max			
Water	11.8	106.5	12.9	2.4	10.9
Ethylene	15.9	94.1	13.1	3.7	19.8
Glycol					
Glycerol	40.9	134.6	12.1	2.2	9.3
1-Bromonaphthalene	7.9	47.0	6.9	2.1	—
Diiodomethane	17.5	57.1	5.1	1.9	—

4.4. Vibrational temperature

The resulting vibrational temperatures are presented in table 6 and the Boltzmann plot for maple and the CSBD, as an example, is shown in figure 9. The quality of the Boltzmann plot is indicated by the R^2 next to the determined temperatures in table 6. R^2 values next to 1 imply a linear behavior. Due to the R^2 of 0.94 or greater, a thermalized distribution can be suggested [39]. The vibrational temperatures show no significant dependence on the discharge type or the sample material according to the uncertainty of the fit, only slightly higher values for the CSBD and DDBD neglecting the accuracy of the method.

4.5. Electrical field strength and mean electron energy

The averaged values for the reduced electrical field strength, mean electron energy and mean electron temperature determined from comparing the simulated data with the measured ratios $R_{391/337}$, $R_{391/357}$ and $R_{391/380}$ are shown in table 7 with the corresponding standard derivations. They indicate no dependence on the material properties of density or moisture but a slight dependence on the power. As a result, there are higher variations for the CSBD and DDBD than for the RP. However, the power does not seem to be the only parameter as the high variations in the case of the DDBD show. Based

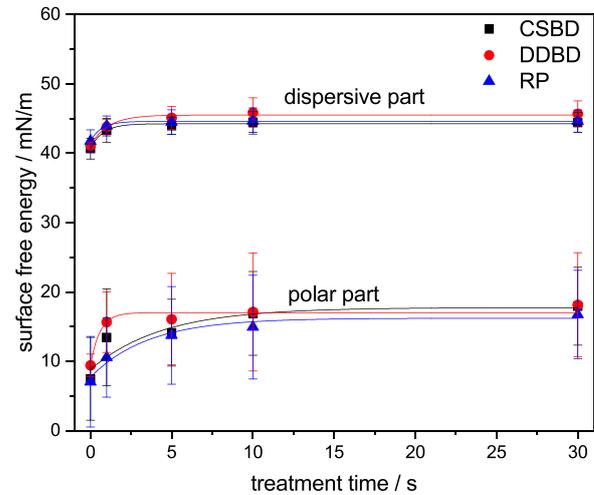


Figure 10. Surface free energy on maple depending on the plasma treatment time.

on an assumed error of factor two in the method [40], all the data are equal.

4.6. Contact angles and surface free energy

The contact angles of the five liquids show a significant reduction after the plasma treatment. By using liquids with different properties (table 3), the surface free energy can be calculated from the contact angles. Furthermore, the Fowkes model allows a distinction into a polar and dispersive part of the surface free energy. A rise of the surface free energies results from the reduction of contact angles.

Both the polar and dispersive part of the energy demonstrate an asymptotic behavior for all three materials (figures 10–12), except for the polar part on HDF. Here, a longer treatment time is necessary to indicate an asymptotic behavior.

For all parts—again, except the polar part on HDF—the largest increase is caused in the first seconds of the treatment time. A comparison of the three discharges shows nearly the same changes for the CSBD and DDBD and a slightly lower one for the RP. Thus, the efficiency of direct discharges, such as CSBD and DDBD, is higher than a jet system, such as RP. This difference is caused by a higher electron bombardment

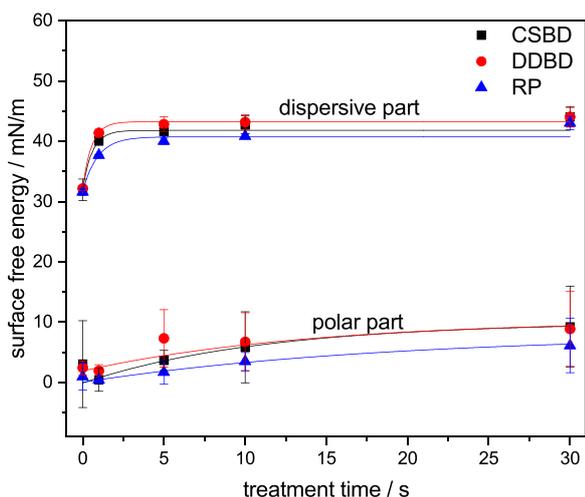


Figure 11. Surface free energy on HDF depending on the plasma treatment time.

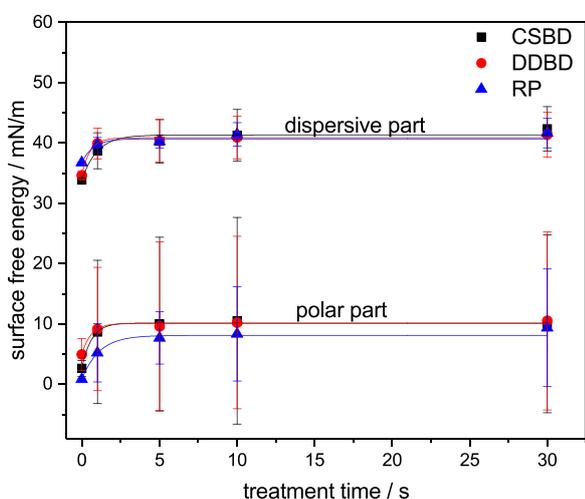


Figure 12. Surface free energy on WPC depending on the plasma treatment time.

and the production of reactive plasma species next to the surface.

Another discrepancy is the higher error of the polar part compared to the dispersive one. The reason for this is based on the calculation of the surface free energy and the error propagation. Table 8 shows a maximum error estimation. The higher errors of the polar part on WPC might be explained by a slightly lower treatment area and a sharp change of contact angle and therefore of the surface free energy.

The significant increase of the surface free energy indicates the possibility of changing the surface properties in the range defined by adhesives and coatings. Thus, especially on WPC, the adhesion of normal water-based wood coatings could be increased from less than 0.5 MPa to about 1 MPa for the CSBD and RP, and to 2 MPa for the DDBD.

5. Conclusion

The comparison of the three discharges shows only slight differences between the temperatures, the changes to the surface free energy and the reduced electrical field strength. The

surface free energy—both parts on all materials—increases roughly asymptotic over the exposure time. The maximum changes are in the order of 10 mN m^{-1} , with smaller ones for the RP. Treatment times in the range of 1 s to 5 s prove to be the most efficient ones, due to the fast rise of the surface free energies. Only the polar part on HDF shows a significantly slower behavior, while its dispersive part increases more than on the other two materials. In summary, the CSBD and DDBD demonstrate the same efficiency, while the RP, due to its remote character, shows a slightly lower impact. Nevertheless, with the same setup and power, the choice of discharge is defined by the specific application. The CSBD without a grounded electrode below the material can be used for thick materials as wooden beams, as there is no limitation by the voltage range of the power supply. For materials of up to 1 cm thickness with slight variations in the thickness, a DDBD is the best choice. The RP, although a little less efficient, finds its application on materials with greater thickness and structures on the surface.

Acknowledgments

This work was funded by the Lower Saxony Ministry of Science and Culture and the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), under the supervision of Dr-Ing Karen Otten in Jülich, Germany, and the joint research project “PlaNaWood” (grant no. 03X5519B). Moreover, the authors would like to thank Robert Koslowski, HAWK Göttingen, for the infrared temperature measurements, Roger Skarsten, HAWK Göttingen, for proofreading, and Viktor Seifert for designing the setup.

ORCID iDs

F Peters  <https://orcid.org/0000-0001-6700-5138>

References

- [1] Yao Y, Liu X and Zhu Y 1993 *J. Adhes. Sci. Technol.* **7** 63–75
- [2] Novák I and Florián Š 2001 *Polym. Int.* **50** 49–52
- [3] Carrino L, Moroni G and Polini W 2002 *J. Mater. Process. Technol.* **121** 373–82
- [4] Kikani P, Jain V, Nema S K, Visani A and Desai B 2015 *Surface Chemistry and Wettability Study of Air Plasma Treated Polyethylene by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge* (<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1026.0008>)
- [5] Risbrudt C D 2005 *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites* ed R M Rowell (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [6] Viöl W 2001 Method for modifying wooden surfaces by electrical discharges at atmospheric pressure *Patent* WO0139944
- [7] Ibach R E 2005 *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites* ed R M Rowell (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [8] Rowell R M 2005 *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites* ed R M Rowell (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [9] Hill C A S 2006 *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes* (Wiley Series in Renewable Resources) (Chichester: Wiley)
- [10] Wascher R, Leike N, Avramidis G, Wolkenhauer A, Militz H and Viöl W 2015 *Eur. J. Wood Wood Prod.* **73** 433–7

- [11] Konnerth J, Weigl M, Gindl-Altmutter W, Avramidis G, Wolkenhauer A, Viöl W, Gilge M and Obersriebnig M 2014 *Holzforschung* **68** 707–12
- [12] Avramidis G, Militz H, Avar I, Viöl W and Wolkenhauer A 2012 *Eur. J. Wood Wood Prod.* **70** 545–9
- [13] Avramidis G, Nothnick E, Militz H, Viöl W and Wolkenhauer A 2011 *Eur. J. Wood Prod.* **69** 329–32
- [14] Podgorski L, Chevet B, Onic L and Merlin A 2000 *Int. J. Adhes. Adhes.* **20** 103–11
- [15] Podgorski L, Bousta C, Schambourg F, Maguin J and Chevet B 2002 *Pigment Resin Technol.* **31** 33–40
- [16] Rehn P, Wolkenhauer A, Bente M, Förster S and Viöl W 2003 *Surf. Coat. Technol.* **174–5** 515–8
- [17] Odrášková M, Ráhel' J, Zahoranová A, Tiňo R and Černák M 2008 *Plasma Chem. Plasma Process.* **28** 203–11
- [18] Chelouah A, Marode E, Hartmann G and Achat S 1994 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** 940–5
- [19] Hünnekens B, Peters F, Avramidis G, Krause A, Militz H and Viöl W 2016 *J. Appl. Polym. Sci.* **133** 1097–4628
- [20] Staack D, Farouk B, Gutsol A F and Fridman A A 2006 *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 818–27
- [21] Laux C O 2002 *von Karman Institute Lecture Series* vol 7 (Rhode-Saint-Genèse, Belgium, 2002)
- [22] Herzberg G W 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure* 2nd edn (New York: Van Nostrand)
- [23] Mulliken R S 1958 *The Threshold of Space (Zelikoff, M.)* ed N Davidson pp 169–79
- [24] Ochkin V N 2009 *Spectroscopy of Low Temperature Plasma* (Weinheim: Wiley)
- [25] Gilmore F R, Laher R R and Espy P J 1992 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** 1005
- [26] Paris P, Aints M, Valk F, Plank T, Haljaste A, Kozlov K V and Wagner H E 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 3894–9
- [27] Pancheshnyi S 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 1708–10
- [28] Paris P, Aints M, Valk F, Plank T, Haljaste A, Kozlov K V and Wagner H E 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 2636–9
- [29] Hagelaar G J M and Pitchford L C 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 722–33
- [30] Itikawa Y 2006 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35** 31–53
- [31] Alves L L 2014 *J. Phys.: Conf. Ser.* **565** 012007
- [32] Pancheshnyi S V, Sobakin S V, Starikovskaya S M and Starikovskii A Y 2000 *Plasma Phys. Rep.* **26** 1054–65
- [33] Pancheshnyi S V, Starikovskaia S M and Starikovskii A 2000 *Chem. Phys.* **262** 349–57
- [34] Pancheshnyi S V, Starikovskaia S M and Starikovskii A 1998 *Chem. Phys. Lett.* **294** 523–7
- [35] Volpe C and Siboni S 1997 *J. Colloid Interface Sci.* **195** 121–36
- [36] Rulison C 1999 So you want to measure surface energy? *Technical Note* 306
- [37] Krüss GmbH 2002 *DSA1 v 1.80 Drop Shape Analysis: Manual V031008* (Hamburg: Krüss GmbH)
- [38] Laux C O, Spence T G, Kruger C H and Zare R N 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 125
- [39] Bruggeman P J, Sadeghi N, Schram D C and Linss V 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 023001
- [40] Fantz U 2006 *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** S137–47

Corrigendum

Corrigendum: Comparison of three dielectric barrier discharges regarding their physical characteristics and influence on the adhesion properties of maple, high density fiberboard and wood plastic composite (2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 475206)

F Peters^{1,2} , B Hünnekens², S Wieneke¹, H Militz², G Ohms¹ and W Viöl^{1,3} 

¹ HAWK University of Applied Sciences and Arts, Von-Ossietzky-Straße 100, 37085 Göttingen, Germany

² Georg August University of Goettingen, Wood Biology and Wood Products, Burckhardt-Institute, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen, Germany

³ Fraunhofer IST Application Center for Plasma and Photonic, Von-Ossietzky-Straße 100, 37085 Göttingen, Germany

E-mail: wolfgang.vioel@hawk-hhg.de

Received 20 February 2018

Accepted for publication 2 March 2018

Published 20 March 2018



In the article ‘Comparison of three dielectric barrier discharges regarding their physical characteristics and influence on the adhesion properties of maple, high density fiberboard and wood plastic composite’ (Peters *et al* 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 475206) in equation (8), the issue of using the EEPF (electron energy probability function) resulting from the electron Boltzmann equation-solver BOLSIG + is not taken into account. The EEPF, in BOLSIG + called EEDF (electron energy distribution function) or isotropic part of the electron distribution function [1], is defined as the EEDF divided through the root of the energy [2]:

$$f_{\text{EEPF}}(\epsilon) = \frac{f_{\text{EEDF}}(\epsilon)}{\sqrt{\epsilon}}. \quad (1)$$

So, the equation for the rate coefficient taken from [3, 4]

$$k(E/N) \sim \int_0^{\infty} \sqrt{\epsilon} \cdot \sigma(\epsilon) \cdot f_{\text{EEDF}}(\epsilon, E/N) d\epsilon \quad (2)$$

has to be converted into the one shown in [1, 2, 5]

$$k(E/N) \sim \int_0^{\infty} \epsilon \cdot \sigma(\epsilon) \cdot f_{\text{EEPF}}(\epsilon, E/N) d\epsilon. \quad (3)$$

The influence on the rate coefficient results in a change of the theoretical ratios of the intensities which leads to a lower resulting reduced electrical field strength and lower mean electron energies and temperatures.

Furthermore, it should be noticed that the values of the reduced electrical field strength, electron energy and

 Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

Table 1. Recalculated values for the reduced electric field strengths, mean electron energies and temperatures.

Discharge Type	Material	Reduced electrical field strength (10^{-21} V m^2) ^a	Mean electron energy (eV)	Mean electron temperature (10^3 K)
CSBD	Maple	362 ± 21	8.0 ± 3	62.0 ± 2.4
	HDF	341 ± 21	7.7 ± 3	59.6 ± 2.4
	HDF	341 ± 21	7.7 ± 3	59.6 ± 2.4
	WPC	348 ± 23	7.8 ± 3	60.3 ± 2.6
DDBD	Maple	305 ± 24	7.2 ± 4	55.4 ± 2.9
	HDF	255 ± 18	6.4 ± 3	49.2 ± 2.3
	WPC	387 ± 33	8.4 ± 5	64.8 ± 3.6
RP	Maple	321 ± 27	7.4 ± 4	57.2 ± 3.2
	HDF	316 ± 27	7.3 ± 4	56.7 ± 3.2
	WPC	316 ± 27	7.3 ± 4	56.6 ± 3.2

^a $1 \cdot 10^{-21} \text{ V m}^2 = 1 \text{ Td}$

temperature are relative values and depend on the used data for cross sections and the weighting factors. So, if the emission cross section are used instead of the excitation and ionization cross sections as in [6, 7], equation (20) should be changed into

$$R_{i/j} = \frac{I_i}{I_j} = \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^{-1} \frac{g_i k_{em}^i}{g_j k_{em}^j} \quad (4)$$

and the resulting values are higher, about a factor of $\approx 60\%$ for the temperatures. The emission cross sections can be taken from [8].

Although the absolute values are changed due to the change in the rate coefficient equation, the relative results stay unchanged. There might be a slight dependence on the power but the variations for the DDBD show that does not seem to be the only parameter. So, the change in the rate coefficient does not affect the comparison of the three discharges. Furthermore, the comparison of tables 1 and 2 and the influence of the cross sections show that only comparison of values determined in exactly the same manner is permitted.

Acknowledgements

This work was funded by the Lower Saxony Ministry of Science and Culture and the German Federal Ministry of

Table 2. Determined values for the reduced electric field strengths, mean electron energies and temperatures by using emission cross section and equation (4).

Discharge Type	Material	Reduced electrical field strength (10^{-21} V m^2) ^a	Mean electron energy (eV)	Mean electron temperature (10^3 K)
CSBD	Maple	702	12.6	97.4
	HDF	663	12.1	93.4
	WPC	681	12.3	95.2
DDBD	Maple	605	11.3	87.6
	HDF	492	9.8	76.0
	WPC	797	13.8	106.7
RP	Maple	634	11.7	90.5
	HDF	626	11.6	89.7
	WPC	625	11.6	89.6

^a $1 \cdot 10^{-21} \text{ V m}^2 = 1 \text{ Td}$

Education and Research (BMBF), under the supervision of Dr-Ing Karen Otten in Jülich, Germany, and the joint research project “PlaNaWood” (Grant No. 03X5519B).

ORCID iDs

F Peters  <https://orcid.org/0000-0001-6700-5138>

W Viöl  <https://orcid.org/0000-0003-3425-9937>

References

- [1] Hagelaar G J M 2016 03.03.2016 Brief documentation of BOLSIG+ version 03/2016 (Université Paul Sabatier, Toulouse, France)
- [2] Lieberman M A and Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* 2nd edn (Hoboken, NJ: Wiley) (<https://doi.org/10.1002/0471724254>)
- [3] Pancheshnyi S 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 1708–10
- [4] Fantz U 2006 *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** S137–47
- [5] Hagelaar G J M and Pitchford L C 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 722–33
- [6] Helmke A, Wandke D, Mahmoodzade M, Weltmann K D and Viöl W 2013 *Contrib. Plasma Phys.* **53** 623–38
- [7] Hirschberg J, Omairi T, Mertens N, Helmke A, Emmert S and Viöl W 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 165201
- [8] Itikawa Y 2006 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35** 31–53

5.2 pH- und Nitratkonzentrationsänderung auf Ahorn

Der pH-Wert von Hölzern ist dafür bekannt das Abbindeverhalten von Harzen zu beeinflussen. So kann bei Harnstoff-Formaldehyd-Harzen (UF-Harzen)UF ein zu hoher pH-Wert dazu führen, dass das Harz nicht ausreichend aushärtet, während bei einem zu niedrigen pH-Wert ein zu schnelles Aushärten resultiert [174].

Durch die Entstehung von Stickoxiden in Luftplasmen entsteht beim Zusammentreffen mit Feuchtigkeit salpetrige und Salpetersäure, die zu einer Ansäuerung des Material führt [175].

Voruntersuchungen auf den gängigen Holzarten Buche und Fichte mittels Oberflächenelektrode zur pH-Wert-Bestimmung sowie reflektometrischen Messungen zur Nitratbestimmung wurden in [176] (siehe Abschnitt I.1) veröffentlicht. Da jedoch die Plasmabehandlung die Hydrophilie der Holzoberflächen verstärkt und somit das Wasser, das für die Messung des pH-Werts benötigt wird, mit steigender Dauer der Plasmabehandlung verstärkt eindringt, ist das Volumen des Wassertropfens nicht konstant und somit der gemessene pH-Wert einem systematischen Fehler unterworfen.

Daher wurde das Verfahren zur pH-Wert-Bestimmung überarbeitet und auf die homogene Holzart Ahorn angewendet. Da der Effekt der Plasmabehandlung größtenteils die Oberfläche betrifft, ist die gängige Bestimmung des pH-Werts über eine Suspension von Holzschnitzeln nicht zum Nachweis der Änderung auf der Oberfläche geeignet.

Als Methode wurde die Erstellung von Lösungen durch Abspülen sowie Einweichen der Oberflächen genutzt, in denen dann der pH-Wert und die Nitratkonzentration bestimmt wurde. Hierbei wurde eine Senkung des pH-Werts und eine Erhöhung der Nitratkonzentration, die als Nachweis für entstandene Salpetersäure dient, für alle drei Entladungen gemessen. Zudem zeigte sich eine Erhöhung der Pufferkapazität in Abhängigkeit der Einweichdauer sowie der Entladungsart.

Die dazugehörigen Messreihen sind in dem folgenden Artikel dargestellt:

Frauke Peters, Monika Gelker, Marco Fleckenstein, Holger Militz, Gisela Ohms
und Wolfgang Viöl:

*Decrease of the surface pH of maple and the production of nitrate by three dielectric
barrier discharges*

eingereicht in Wood Science and Technology



Decrease of the surface pH of maple and the production of nitrate by three pulsed dielectric barrier discharges

F. Peters^{1,2} · M. Gelker^{1,3} · M. Fleckenstein² · H. Militz² · G. Ohms¹ · W. Viöl^{1,4}

Received: 15 November 2017 / Published online: 28 August 2018
© The Author(s) 2018

Abstract

In this study, the influence of dielectric barrier discharges at atmospheric pressure on maple sapwood was analyzed. Three common discharge types, a coplanar surface barrier discharge (CSBD), a direct dielectric barrier discharge and a jet discharge/remote plasma, were realized by the same electrodes and power supply. In general, plasma treatments are known to modify various surface properties leading to improved adhesion. For resins such as urea formaldehyde, the curing behavior is dependent on the pH. Therefore, the change of the surface pH value of maple is measured. As the main product of plasma-generated nitrogen oxides, the nitrate concentrations and consequently the nitric acid concentrations of the surfaces were determined. A significant pH reduction from about pH 5.6 to pH 4.6 was reached after a 30 s plasma treatment. An increase in the nitrate concentration over the plasma treatment duration was measured for all three discharges with a maximum of 6.6 mg/L for the CSBD, which corresponds to a concentration of 8.25 mg per m² wooden surface.

✉ F. Peters
frau.peters@hawk-hhg.de

W. Viöl
wolfgang.vioel@hawk.de

¹ HAWK University of Applied Sciences and Arts, Von-Ossietzky-Straße 99, 37085 Göttingen, Germany

² Wood Biology and Wood Products, Burckhardt Institute, Georg August University of Göttingen, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen, Germany

³ Center of Pharmaceutical Engineering, Technische Universität Braunschweig, Franz-Liszt-Straße 35a, 38106 Brunswick, Germany

⁴ Fraunhofer IST Application Centre for Plasma and Photonic, Von-Ossietzky-Straße 100, 37085 Göttingen, Germany

Introduction

Wood is a traditional and continuously important material which has a comparatively low cost, a renewable and sustainable production, and a balanced relation of weight and mechanical strength (Risbrudt 2005). Further advantages of natural wood are the simple processing and low expansion due to thermal changes (Weatherwax and Stamm 1956). However, wood has also negative properties like low dimensional stability due to moisture content changes (Stamm 1964), changes in appearance due to weathering (Williams 2005; Evans 2009) and partially low resistance against fungi and insects (Ibach 2005). Objectives of the research are to minimize the negative properties of natural wood to give wood a wide field of applications. Therefore, solid wood is either coated by different coating systems (Hill 2006; Kielmann and Mai 2016), thermally and chemically modified, or wood-based panels are produced from wood chips, veneers or fibers. Wood-based panels have an increased dimensional stability, reduced anisotropy and higher homogeneity compared to solid wood (Dunky and Niemz 2002). In the wood-based panel industry, mainly formaldehyde-based resins (urea-, phenol- and melamine–formaldehyde resins) and isocyanates are applied (Stamm et al. 1962; Dunky 1998; Papadopoulos et al. 2002; Franke et al. 2016). The weak point of the system (coated solid wood and wood-based panels) is the adhesive strength, which is defined as the ability to hold two materials together under a given set of conditions (Frihart 2006). The adhesive strength is influenced by various factors like wood surface roughness, wood surface energy, flow of the adhesive across and into the wood pores/wood cell walls, adhesive viscosity and processing pressure. Further factors are the composition of the material with regard to the extractives and the functional groups on the surface as well as the pH value of the wood surface (Cheng and Sun 2006; Frihart 2006).

Plasma treatment of wood is known to lower the water contact angle and increase the wettability, surface free energy and the adhesion strength (Podgorski et al. 2000; Aydin and Demirkir 2010; Busnel et al. 2010; Acda et al. 2012; Viöl et al. 2013; Wascher et al. 2014a, b; Prigent et al. 2015a, b; Altgen et al. 2016; Hünnekens et al. 2016; Peters et al. 2017). During plasma treatment, radical species are placed on the surfaces (Hardy et al. 2015) and can replace or increase the effect of sanding (Evans et al. 2007; Wolkenhauer et al. 2009; Prigent et al. 2015b).

The influence of the pH is shown in studies like for example Johns and Niazi (1980) where the dependence of the urea formaldehyde resin gelation time on the pH value and the buffering capacity of wood is determined.

A pH reduction after a plasma treatment was measured using a surface pH electrode (Odráškova et al. 2008; Helmke et al. 2009; Wascher et al. 2014b). However, the increased wettability of wooden surfaces leads to absorption of test liquid into the material after plasma treatments, which causes a systematical error of measurements with pH surface electrodes. Therefore, this study compares soaking and rinsing sample preparations.

The field of wooden-surface plasma treatment at atmospheric pressure is dominated by dielectric barrier discharges due to the low thermal impact. The

dielectric barrier discharges are mainly used in the setups as direct volume barrier discharge (Topala and Dumitrascu 2007; Acda et al. 2012; Altgen et al. 2016; Avramidis et al. 2016; Hünnekens et al. 2016; Peters et al. 2017), coplanar surface barrier discharge (Odrášková et al. 2008; Černák et al. 2009) and remote plasma (Busnel et al. 2010; Riedl et al. 2014; Hardy et al. 2015; Prigent et al. 2015a).

In this study, the influence of atmospheric-pressure plasma treatment on chemical properties such as pH value and the nitrate concentration was measured on maple as a wooden material with a homogenous structure and a relatively low extractive content. The extractives can be transported toward the surface by a plasma treatment and decrease the wettability (Evans et al. 2007), so that higher energies are needed. The influences of three dielectric barrier discharges—a direct dielectric barrier discharge (DDBD), a coplanar surface barrier discharge (CSBD) and a remote plasma (RP)—are compared. All three discharges are based on the same electrodes and power supply and adjusted to the same power to minimize the influence of different powers, although the influence of different power densities still exists.

Materials and methods

Setup

For the plasma treatment of wood, plasma sources based on the principal of the dielectric barrier discharge (DBD) were used. All three experimental setups were based on the same electrodes consisting of 250-mm-long ceramic (Al_2O_3) square tubes of 2.5 mm thickness, filled with bronze and air cooling. For the CSBD (Fig. 1), the first electrode was connected to the high voltage and the second electrode was grounded. The distance between the electrodes was 15 mm, including an additional glass barrier of 3 mm. The discharge gap toward the sample was 0.5 mm. In contrast to other CSBD with a completely filled gap, the gap of this CSBD contains air and an additional glass barrier as dielectric material. The RP (Fig. 2) was configured in the same electrical manner but without an additional glass barrier and with gaps of 2 mm between the electrodes as well as between the electrodes and the sample. For the DDBD (Fig. 3), distances were the same as for the RP. The DDBD differed from the RP in that both tubular electrodes were contacted to the high voltage and a grounded aluminum electrode, covered by 4 mm glass, was below the samples.

For all three setups, the same power supply was used. The power supply was pulsed with a frequency of 15 kHz with alternating voltage pulses of 27 μs duration. For neglecting the thermal impact (surface temperatures after 30 s plasma treatment below 320 K, see Table 1) and the possibility of stationary filaments, 1 s of plasma treatment was followed by a pause of 1 s. As process gas, 120 L/min dried compressed air with a constant amount of humidity (less than 6.5%) was used.

A physical characterization of the three filamentary dielectric barrier discharges at atmospheric pressure is shown in Peters et al. (2017); a summary of the relevant data is in Table 1.

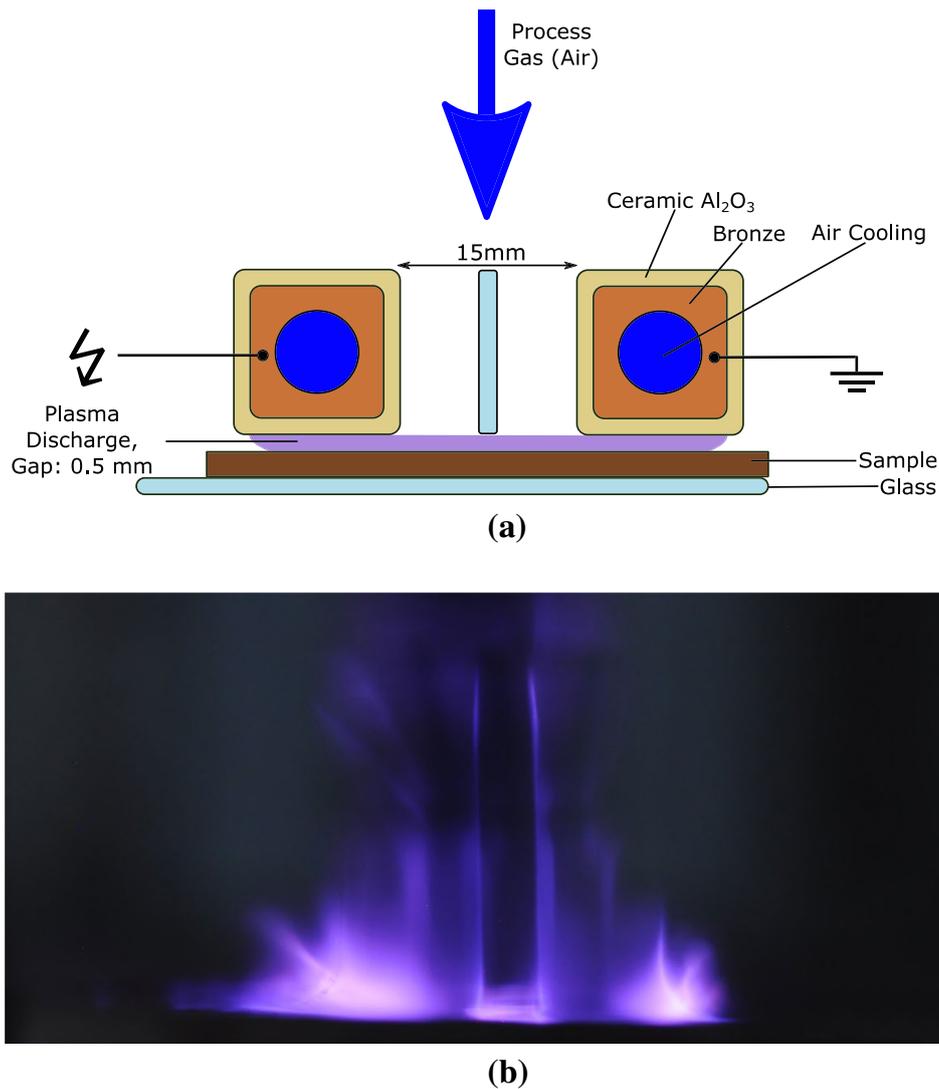


Fig. 1 Coplanar Surface Barrier Discharge. **a** Schematic setup, modified after Hünnekens et al. (2016), **b** picture of the discharge (Peters et al. 2017)

Materials

Solid sapwood of maple (*Acer spec.*) with a mass density of $(633.6 \pm 3.7) \text{ kg m}^{-3}$ was cut into pieces of $(80 \times 50 \times 4) \text{ mm}^3$. The tests were performed on the radial surface.

Prior to testing, the samples were stored in a climate chamber at $20 \text{ }^\circ\text{C}/65\% \text{ RH}$ for 2 weeks.

Plasma treatment and sample preparation

For the measurements, extracts of the whole wood surfaces $(80 \times 50) \text{ mm}^2$ were created by rinsing or soaking the surface with 5 ml low-level ionic strength adjuster (ISA) solution. The low-level ISA solution for nitrate determinations

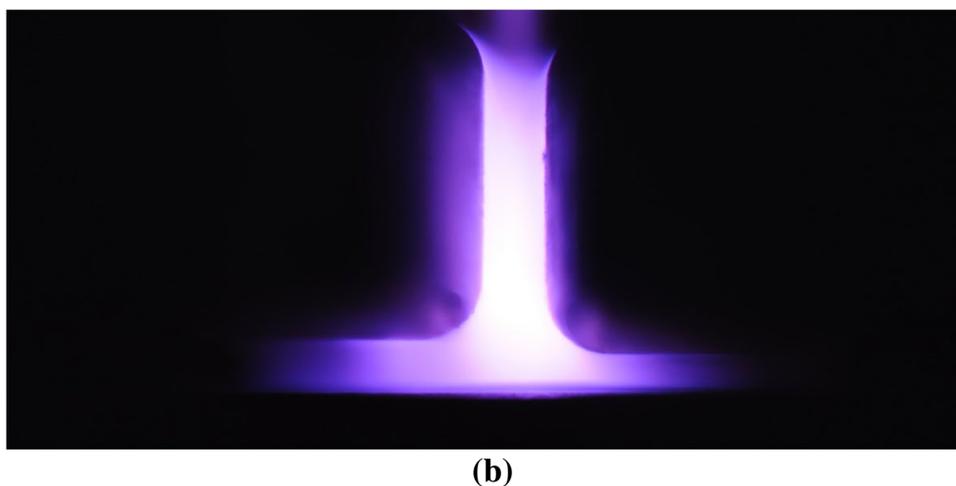
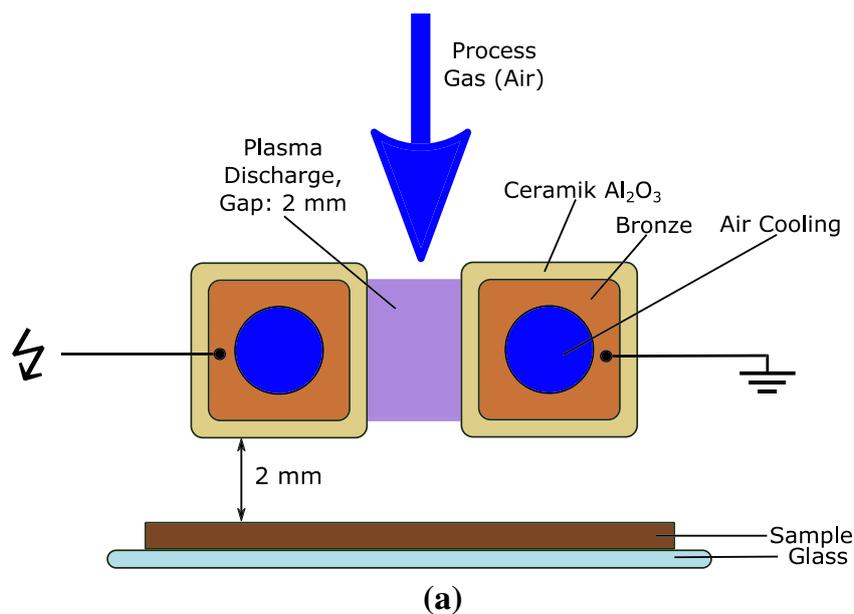


Fig. 2 Remote Plasma. **a** Schematic setup, modified after Hünnekens et al. (2016), **b** picture of the discharge (Peters et al. 2017)

consists of 20% ISA solution Nitrate (Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Germany) and 80% deionized water.

The soaking times were 10 and 60 s. For the rinsing method, the surfaces were rinsed repeatedly three times with the same 5 ml low-level ISA solution. In this way, three methods of sample preparation were compared.

The plasma treatment time was chosen as in Peters et al. (2017): 0 s as reference, 1, 5, 10 and 30 s.

For each discharge type, three samples per plasma treatment time and sample preparation were tested.

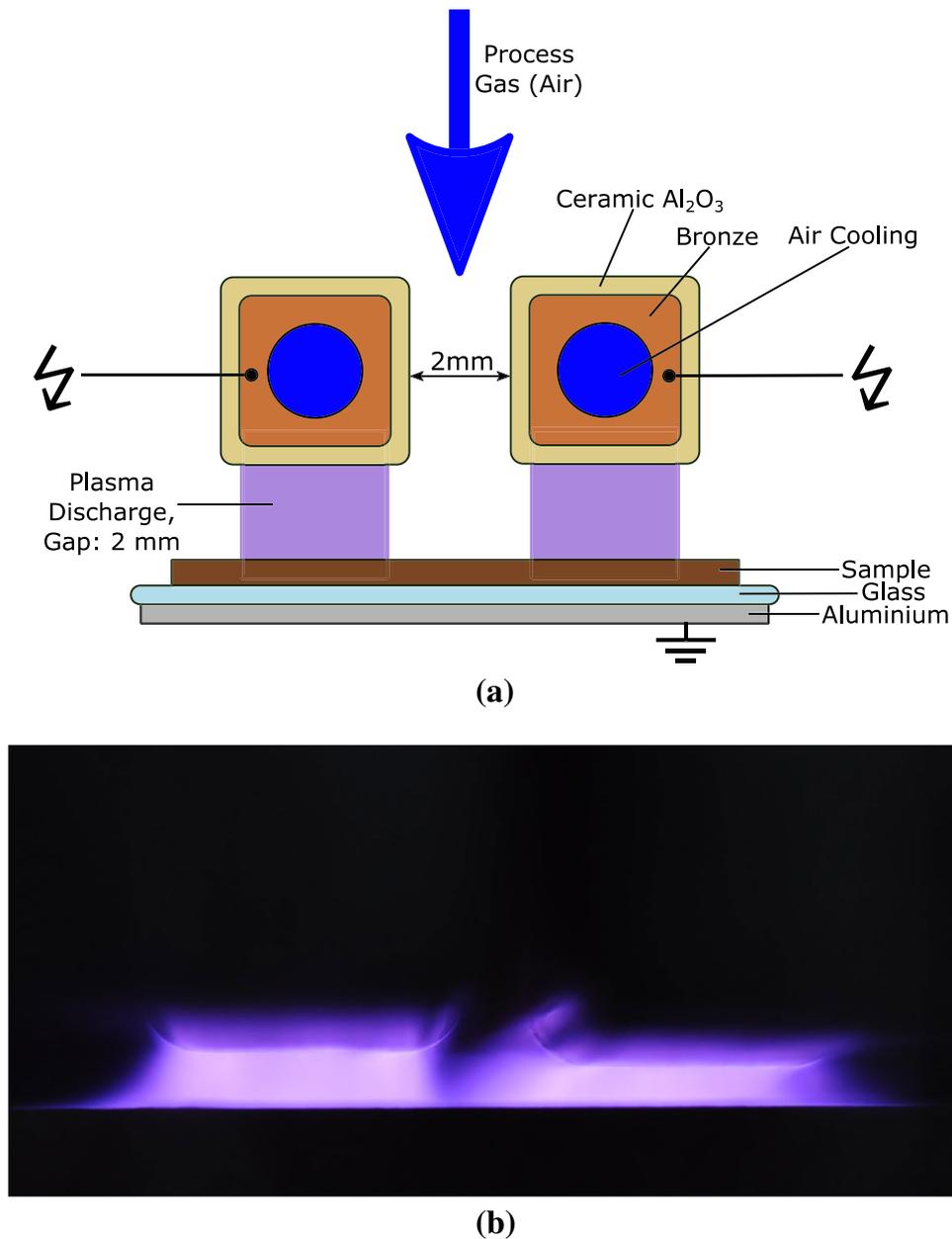


Fig. 3 Direct Dielectric Barrier Discharge. **a** Schematic setup, modified after Hünnekens et al. (2016), **b** picture of the discharge (Peters et al. 2017)

pH- and nitrate measurements

The pH of the extracts was measured with a pH-sensitive electrode, InLab Water Go (Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Germany). The nitrate concentrations of the same extracts were determined with an ion selective nitrate electrode, perfectION comb NO₃ (Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Germany) with a detection limit of 0.1 mg/L. For nitrate measurements, the low-level calibration was performed according to the manufacturer's manual. Before each measuring sequence, the pH electrode was calibrated using a pH 4.0 and pH 7.0 standard buffer solution.

Table 1 Physical characteristics of the three discharges (Peters et al. 2017)

	CSBD	DDBD	RP
Mean electrical power (W)	192 ± 10	147 ± 7	149 ± 5
Power/surface area (W cm ⁻²)	3.03 ± 0.16	1.57 ± 0.07	1.65 ± 0.06
Power/discharge volume (W cm ⁻³)	60.6 ± 12.5	7.9 ± 2.0	19.9 ± 5.9
Max. energy/discharge volume (10 ³ J L ⁻¹) (<i>t</i> _{plasma} = 30 s)	1818 ± 381	236 ± 60	596 ± 178
Maximum voltage (kV)	28.49 ± 0.19	24.16 ± 0.00	19.34 ± 0.18
Surface temperature (K)	315.4 ± 2.6	310.4 ± 1.8	300.7 ± 0.4
Gas temperature (K)	349	330	311
Rotational temperature (K)	355	390	310
Vibrational temperature (K)	2447 ± 245	2655 ± 307	2474 ± 300
Electron temperature (10 ³ K)	68.4 ± 2.2	61.2 ± 2.7	61.8 ± 3.5
Mean electron energy (eV)	8.8 ± 0.3	7.9 ± 0.3	8.0 ± 0.5
Reduced electrical field strength (Td)	420 ± 21	355 ± 24	361 ± 31

Titration

For the titration, maple samples with the dimension of (250×50×4) mm³ were soaked in or rinsed off with 15 ml deionized water. The resulting extracts of two samples were combined. Two 10 ml samples were titrated to determine either the acid or the alkaline buffer capacity. For the titration, 5 mM HCl and NaOH in deionized water were used. The values are the mean of two titrations. HCl and NaOH solutions were added in steps until a pH of 3 or 7 was exceeded (according to Johns and Niazi 1980). The acid equivalent, also called acid buffering capacity, is defined as the amount of NaOH solution required to raise the pH to pH of 7.0 per volume. Consequently, alkaline equivalent or alkaline buffering is the amount of HCl solution necessary to reach the pH 3.0 per volume. The total buffering capacity is the sum of both buffering capacities.

An additional titration was done for the 60-s soaking extracts of the 30 s plasma-treated wood samples in low-level ISA solution. For that, the three extracts for each discharge type were combined and aliquots of 5 ml were used.

Statistical analysis

All data are given as mean ± standard deviation calculated from at least three independent sample treatments unless noted otherwise. Statistical analyses were performed with IBM SPSS Statistics version 24 (IBM, Armonk, USA).

Differences between data groups were evaluated according to the three between-subjects factors discharge type, extract type and treatment time, using a multivariate analysis based on generalized linear models. For paired post hoc tests with a significance level of $\alpha=0.05$, the Tukey correction of *p* values was employed. The influence of all three between-subjects factors on nitrate concentration and pH was determined to be statistically significant.

In general, apart from 1 s plasma treatments, all changes in pH and nitrate were significant compared to reference samples.

Results and discussion

The pH changes dependent on treatment time are shown in Fig. 4 for CSBD, in Fig. 5 for DDBD, and in Fig. 6 for RP. For all three discharges, the initial pH value of about 5.6 was in the same range as presented in Johns and Niazi (1980) and is reduced asymptotically by 0.4–1.0 after 30 s of plasma treatment. The method of sample preparation (rinsed, 10- or 60-s soaking) also influences the size of the effect. The 60-s soaking method shows the smallest change of pH, while the pH of rinsed samples decreases the most.

The acid which is most likely to be responsible for the pH decrease is nitric acid (HNO_3) (Dorai and Kushner 2003). As shown in Fig. 7, nitric acid can be formed by various reactions of nitric oxide and nitrogen oxide, which are common species in plasma discharges (Stefanovic et al. 2001; Kogelschatz 2003; Peters et al. 2016). The process gas is compressed dried air, thus the source for humidity can be the surrounding air and the moisture of the maple samples.

To verify the generation of nitric acid, nitrate concentrations of the samples were analyzed. The amount of nitrogen in wooden material is less than 0.2 wt% (Keller and Nussbaumer 1993). Thus, the error by nitrate originating from the wood is expected to be negligible.

For the references (0 s), nitrate concentrations of less than 1 mg/L were measured. The plasma treatment increased the nitrate concentrations by 1–6 mg/L (Figs. 8, 9,

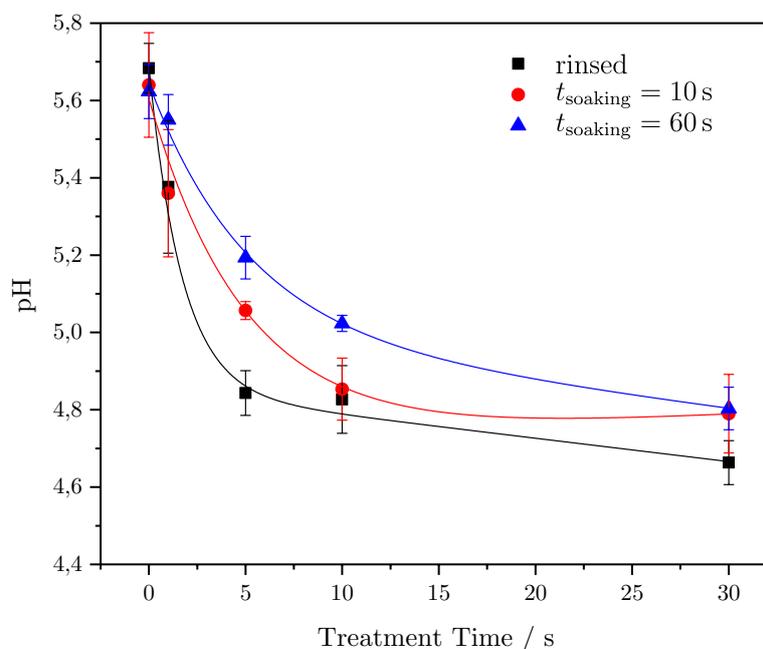


Fig. 4 Asymptotical pH decrease by CSBD plasma treatment. After a treatment time of 30 s, a pH change of 1.0 for the rinsed samples was measured; for the 60-s soaking samples, pH decreased by 0.8. The 10-s soaking sample curve is in between

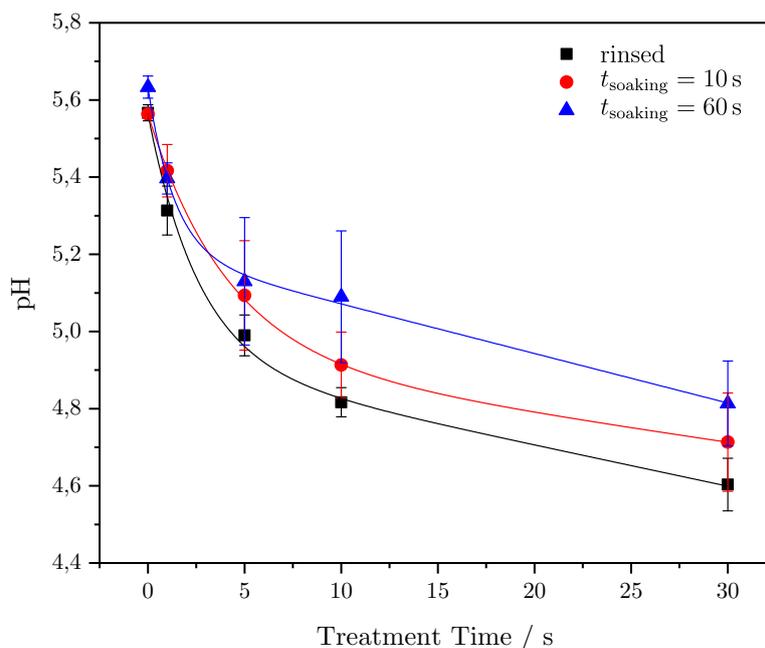


Fig. 5 Asymptotical pH decrease by DDBD plasma treatment (similar to the CSBD treatment). The maximal pH changes after 30 s of plasma treatment are in the range of 0.8 to 1

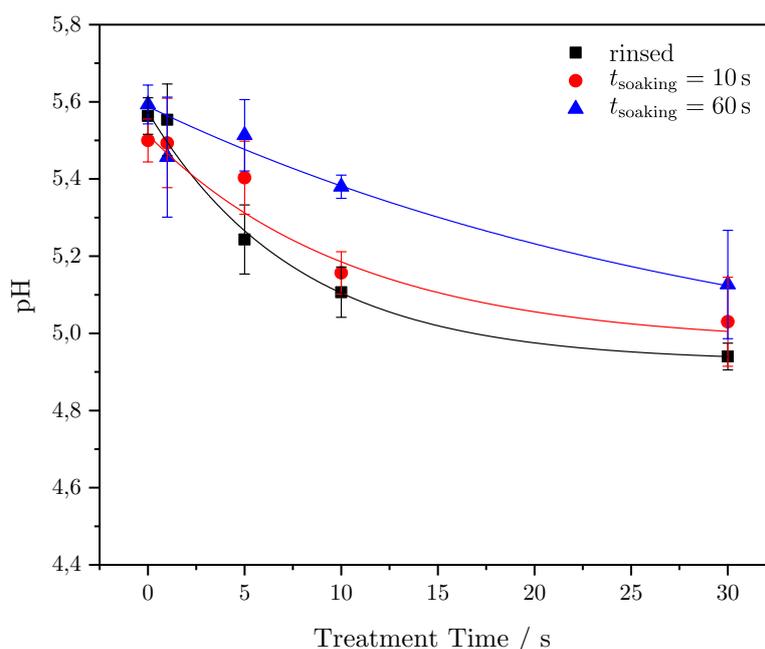


Fig. 6 Decrease in pH after RP treatment. The RP plasma treatment leads to a maximum pH decrease of 0.6 for the rinsed samples and a minimum change of 0.4 for the 60-s soaking samples

10). The highest concentrations were determined for the 60-s soaking samples and the lowest for the rinsed ones.

This relation between nitrate concentration and extract type is the opposite of that for the pH change.

Thus, the sample preparation seems to have a significant influence on the measured pH and the nitrate concentration. While the pH value decreases less

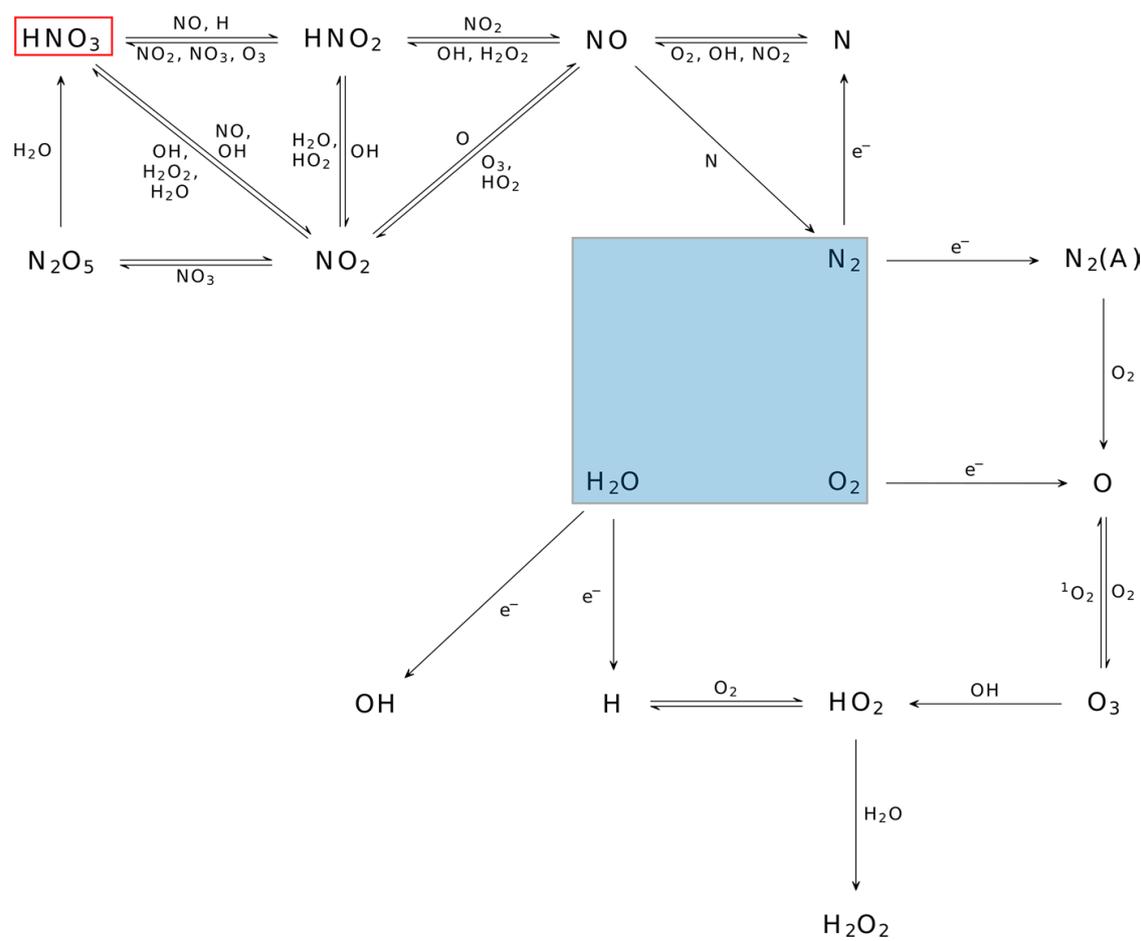


Fig. 7 Overview of chemical reactions inside an air plasma to produce HNO_3 , starting with the dissociation of nitrogen, oxygen and water via nitric oxide and nitrogen dioxide to nitric and nitrous acid (Dorai and Kushner 2003; Manion et al. 2017)

with a longer sample soaking time, the nitrate concentration increases. A possibility for observing a smaller pH change together with higher nitrate concentrations is the dissolution of pH-buffering substances from the wood.

For this reason, the acid and alkaline buffer capacities for samples without plasma treatment, prepared with deionized water, were measured. The resulting data are shown in Table 2. As expected, it is lowest for deionized water used as reference and highest for the 60-s soaking samples. Thus, the increased buffer capacity for the 60-s soaking samples explains the lower effect of the nitrate concentration on the pH.

To determine the differences between the discharge types, the mean of the different extract types was calculated. The means showed nearly the same pH for CSBD and DDBD, but a difference in the nitrate concentration. So, the relation between the measured nitrate concentrations and the pH is shown in Fig. 11. The fits show a difference, especially between the CSBD and the RP. Therefore, the buffering capacity was measured for the plasma-treated samples.

The acid buffering capacity determined for the 60-s soaking extracts of untreated and plasma-treated wood samples (Table 3) shows a difference for

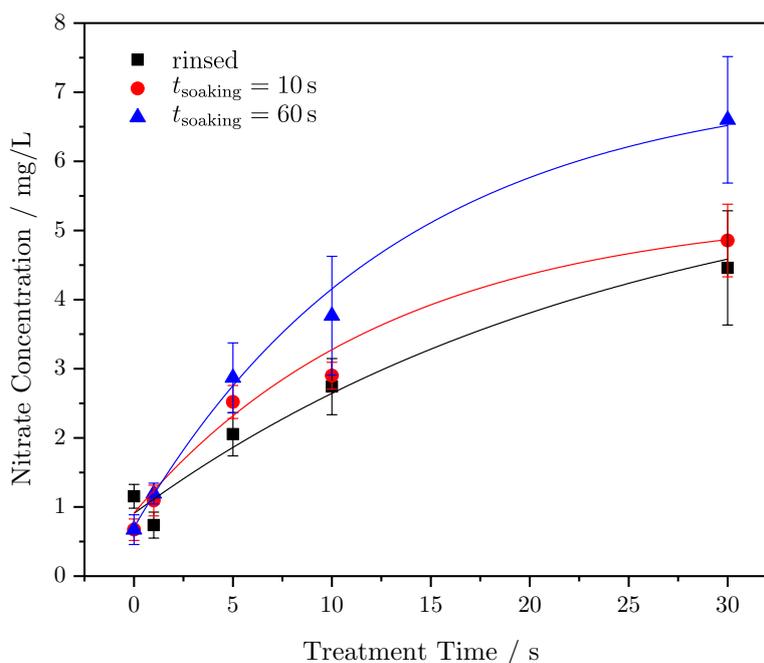


Fig. 8 Increase in nitrate concentrations for all three extract types after CSBD plasma treatment. The maximum value is detected in the 60-s soaking sample after 30 s treatment with a concentration of 6.6 mg/L. The concentration for the rinsed sample is 2.1 mg/L lower; the 10-s soaking sample falls in between

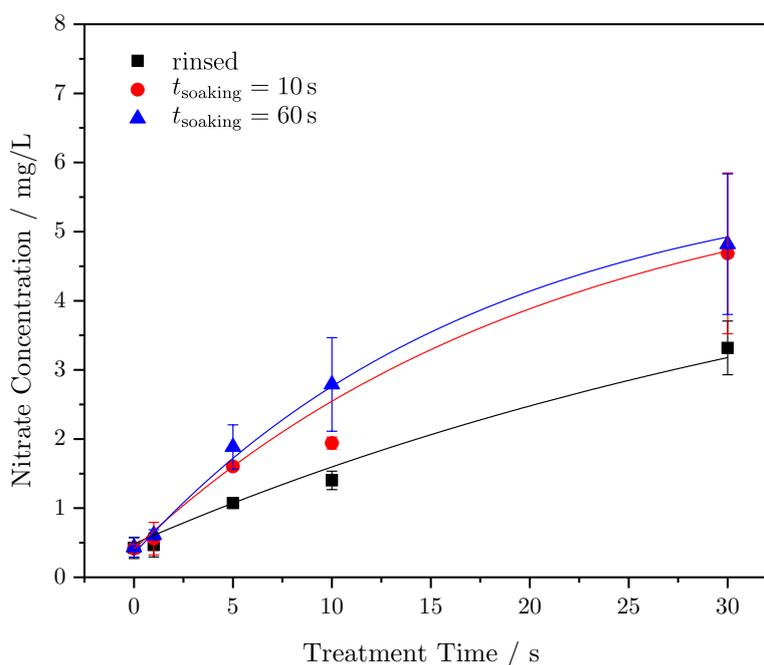


Fig. 9 Increase in nitrate concentration in all samples after DDBD plasma treatment. The highest concentration of 4.8 mg/L was detected after 60-s soaking; only 3.3 mg/L was detected after rinsing samples

CSBD and DDBD. While the acid buffering capacity for CSBD-treated extract is roughly the same as for the untreated one and the RP-treated sample, the acid buffering capacity for the extract of the DDBD treatment is markedly lower.

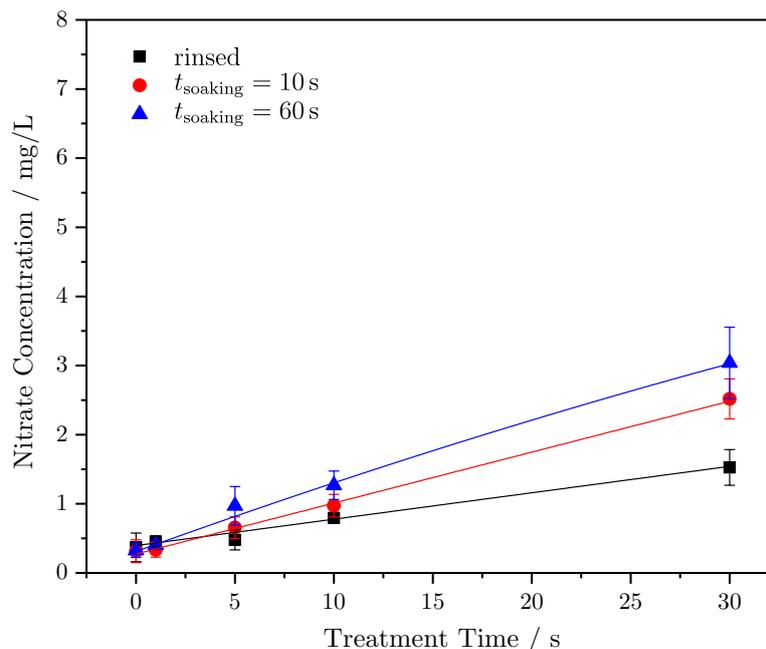


Fig. 10 Nitrate concentrations caused by RP plasma treatment. The concentrations rise linearly over the treatment time up to 3.0 mg/L for the 60-s soaking samples, 2.5 mg/L for the 10-s soaking samples and only up to 1.5 mg/L for the rinsed samples

Table 2 Acid/alkaline equivalent and buffer capacity for the different sample preparation types and deionized water as reference as determined by titration with 5 mM of NaOH and HCl according to Johns and Niazi (1980)

	water	rinsed	10 s	60 s
Acid equivalent (mmol/L)	2.54×10^{-2}	3.80×10^{-2}	3.08×10^{-2}	4.23×10^{-2}
Alkaline equivalent (mmol/L)	1.0549	1.1198	1.1041	1.1908
Buffer capacity (mmol/L)	1.0803	1.1578	1.1349	1.2331

This divergence can explain the same pH change with lower nitrate concentrations. The buffering capacity is caused by weak acids, such as acetic acid (Risholm-Sundman et al. 1998), originating from the wood. A degradation of these weak acids is plausible for the DDBD due to the depth effect and direct electron bombardment (Meiners et al. 2012; Wascher et al. 2014b). The RP shows only half the pH reduction seen for CSBD and DDBD and about half of the CSBD nitrate concentrations. This is consistent with the same acid buffering capacity for CSBD and RP. Differences between the presented discharge types in surface power density, discharge volume power density and the gas temperatures (see Table 1) as well as the remote character of the RP lead to changes in the nitric acid production. Dorai and Kushner (2003) showed simulations of densities of gas phase species depending on the energy deposition and gas temperature, especially for the production of HNO_3 . Although the simulated range of energy deposition is much lower than the energies applied by the three discharge types in this study, the tendency can be applied. The energies per discharge volume for the CSBD, DDBD and RP are related as follows:

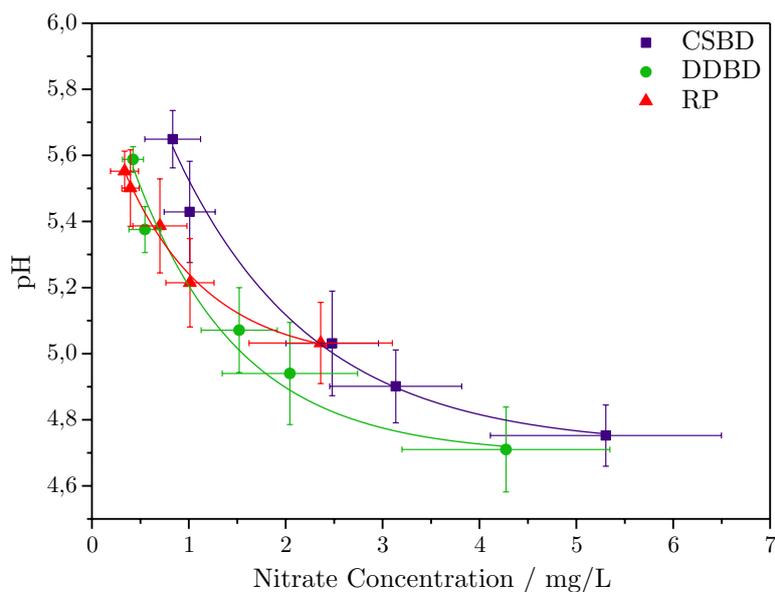


Fig. 11 Relation of the measured pH and the nitrate concentrations for the three discharge types: CSBD, DDBD and RP

Table 3 Acid/alkaline equivalent and buffer capacity for the different discharge types and an untreated sample for a soaking time of 60 s and the low-level ISA as reference as determined by titration with 5 mM of NaOH and HCl

	Low-level ISA	$t_{\text{plasma}}=0$ s	CSBD	DDBD	RP
Acid equivalent (mmol/L)	0.0649	0.1597	0.1571	0.1223	0.1618
Alkaline equivalent (mmol/L)	1.1685	1.2265	1.2265	1.1685	1.1540
Buffer capacity (mmol/L)	1.2335	1.3862	1.3836	1.2908	1.3158

$(E/V)_{\text{CSBD}} \approx 3(E/V)_{\text{RP}} \approx 8(E/V)_{\text{DDBD}}$. Dorai and Kushner (2003) showed an increase in the HNO_3 density from 3 to $14 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ for a range of the energy deposition from 1250 to 3750 J/L. This rate could not be measured for the presented discharges. Nevertheless, the difference in nitrate concentrations for CSBD and DDBD might be explained by this behavior. Also the influence of the setups and the energies on the production of nitrogen oxides has to be investigated separately. The lower concentration for the RP results from the remote character and the consequently lower density of plasma species on the surface.

Conclusion

The plasma treatment of all three discharges leads to a significant reduction in the pH of wooden surfaces. On maple, reductions of up to 1.0 are possible depending on the discharge type and the amount of buffer dissolved. In general, the pH of wooden surfaces is lowered by air plasma treatment and has to be taken into account for adhesion processes with plasma pretreatment.

The comparison of the three discharges showed the same pH change for CSBD and DDBD and half of the change for RP. The pH reduction results from plasma-generated acid, mainly nitric acid. Nitrate concentrations up to 6.6 mg/L, were measured. This corresponds to a nitrate deposition of 8.25 mg per m² wooden surface. For DDBD, a reduction in the acid buffering capacity is shown. The depth effect and electron bombardment are likely to be responsible for this degradation.

Acknowledgements This work was funded by the Lower Saxony Ministry of Science and Culture through the program “Materialforschung Holz” and by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) through the research project “PlaNaWood” (Grant No. 03X5519B) under the supervision of Dr. Karen Otten in Jülich, Germany. The authors thank Roger Skarsten, HAWK, for proofreading of the manuscript and Bernd Lütke-meier, Georg August University of Goettingen.

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

References

- Acda MN, Devera EE, Cabangon RJ, Ramos HJ (2012) Effects of plasma modification on adhesion properties of wood. *Int J Adhes Adhes* 32:70–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.10.003>
- Altgen D, Avramidis G, Viöl W, Mai C (2016) The effect of air plasma treatment at atmospheric pressure on thermally modified wood surfaces. *Wood Sci Technol* 50:1227–1241. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0856-7>
- Avramidis G, Wascher R, Militz H, Viöl W (2016) Impact of air-plasma treatment at atmospheric pressure on wood and wood extractives. *Int Wood Prod J* 7:76–79. <https://doi.org/10.1080/20426445.2016.1162429>
- Aydin I, Demirkir C (2010) Activation of spruce wood surfaces by plasma treatment after long terms of natural surface inactivation. *Plasma Chem Plasma Process* 30:697–706. <https://doi.org/10.1007/s11090-010-9244-5>
- Busnel F, Blanchard V, Prégent J, Stafford L, Riedl B, Blanchet P, Sarkissian A (2010) Modification of sugar maple (*Acer saccharum*) and black spruce (*Picea mariana*) wood surfaces in a dielectric barrier discharge (DBD) at Atmospheric pressure. *J Adhes Sci Technol* 24:1401–1413. <https://doi.org/10.1163/016942410X501007>
- Černák M, Černáková L, Hudec I, Kováčik D, Zahoranová A (2009) Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and its applications for in-line processing of low-added-value materials. *Eur Phys J Appl Phys* 47:22806. <https://doi.org/10.1051/epjap/2009131>
- Cheng E, Sun X (2006) Effects of wood-surface roughness, adhesive viscosity and processing pressure on adhesion strength of protein adhesive. *J Adhes Sci Technol* 20:997–1017. <https://doi.org/10.1163/156856106777657779>
- Dorai R, Kushner MJ (2003) A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges. *J Phys D Appl Phys* 36:666. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/6/309>
- Dunky M (1998) Urea–formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *Int J Adhes Adhes* 18:95–107. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(97\)00054-7](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(97)00054-7)
- Dunky M, Niemz P (2002) *Holzwerkstoffe und Leime: Technologie und Einflussfaktoren (Wood-based products and adhesives: technology and influencing factors)*. Springer, Berlin (**In German**)
- Evans PD (2009) Review of the weathering and photostability of modified wood. *Wood Mater Sci Eng* 4:2–13. <https://doi.org/10.1080/17480270903249391>
- Evans PD, Ramos M, Senden T (2007) Modification of wood using a glow-discharge plasma derived from water. In: Hill CAS, Jones D, Militz H, Ormondroyd GA (eds) proceedings of the third European conference on wood modification, pp 123–132

- Franke T, Lenz C, Herold N, Pfriem A (2016) Investigations on phenol/formaldehyde impregnation of beech veneer for improved plasticization and form stability. In: Eberhardsteiner J, Winter W, Fadaei A (eds) WCTE 2016 e-book: containing all full papers submitted to the world conference on timber engineering (WCTE 2016), August 22–25, 2016, Vienna, Austria
- Frihart CR (2006) Wood Structure and Adhesive Bond Strength. In: Stokke DD, Groom LH (eds) Characterization of the cellulosic cell wall, 1st edn. Blackwell Pub, Ames
- Hardy J-M, Levasseur O, Vlad M, Stafford L, Riedl B (2015) Surface free radicals detection using molecular scavenging method on black spruce wood treated with cold, atmospheric-pressure plasmas. *Appl Surf Sci* 359:137–142. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.062>
- Helmke A, Hoffmeister D, Mertens N, Emmert S, Schuette J, Viöl W (2009) The acidification of lipid film surfaces by non-thermal DBD at atmospheric pressure in air. *New J Phys* 11:115025. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/11/115025>
- Hill CAS (2006) Wood modification: Chemical, thermal and other processes. Wiley series in renewable resources. Wiley, Chichester
- Hünnekens B, Peters F, Avramidis G, Krause A, Militz H, Viöl W (2016) Plasma treatment of wood–polymer composites: a comparison of three different discharge types and their effect on surface properties. *J Appl Polym Sci*. <https://doi.org/10.1002/app.43376>
- Ibach RE (2005) Biological Properties. In: Rowell RM (ed) Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press, Boca Raton
- Johns WE, Niazi KA (1980) Effect of pH and buffering capacity of wood on the gelation time of urea-formaldehyde resin. *Wood Fiber Sci* 12:255–263
- Keller R, Nussbaumer T (1993) Bestimmung des Stickstoffgehalts von Holz und Holzwerkstoffen mittels Oxidation und Chemilumineszenz-Detektion von Stickstoffmonoxid (Determination of the nitrogen content in wood by combustion and chemiluminescent detection of nitric oxides). *Holz Roh- Werkst.* 51:21–26. <https://doi.org/10.1007/BF02615372> (In German)
- Kielmann BC, Mai C (2016) Natural weathering performance and the effect of light stabilizers in water-based coating formulations on resin-modified and dye-stained beech-wood. *J Coat Technol Res* 13:1065–1074. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9818-0>
- Kogelschatz U (2003) Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chem Plasma Process* 23:1–46. <https://doi.org/10.1023/A:1022470901385>
- Manion JA, Huie RE, Levin RD, Burgess DR Jr, Orkin VL, Tsang W, McGivern WS, Knyazev VD, Atkinson DB, Chai E, Tereza AM, Lin C-Y, Allison TC, Mallard WG, Westley F, Herron JT, Hampson RF, Frizzell DH (2017) NIST chemical kinetics database: NIST standard reference database 17. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, pp 20899–28320
- Meiners A, Ohms G, Leck M, Vetter U, Abel B (2012) Modifying glass fiber size by plasma treatment. *J Adhes Sci Technol* 26:1611–1627. <https://doi.org/10.1163/156856111X618443>
- Odrášková M, Ráhel' J, Zahoranová A, Tiňo R, Černák M (2008) Plasma activation of wood surface by diffuse coplanar surface barrier discharge. *Plasma Chem Plasma Process* 28:203–211. <https://doi.org/10.1007/s11090-007-9117-8>
- Papadopoulos AN, Hill CAS, Traboulay E, Hague JRB (2002) Isocyanate resins for particleboard: PMDI vs EMDI. *Eur J Wood Prod* 60:81–83. <https://doi.org/10.1007/s00107-001-0275-8>
- Peters F, Hirschberg J, Mertens N, Wieneke S, Viöl W (2016) Comparison of nitric oxide concentrations in μ s- and ns-atmospheric pressure plasmas by UV absorption spectroscopy. *Plasma Sci Technol* 18:406. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/18/4/13>
- Peters F, Hünnekens B, Wieneke S, Militz H, Ohms G, Viöl W (2017) Comparison of three dielectric barrier discharges regarding their physical characteristics and influence on the adhesion properties on maple, high density fiberboards and wood plastic composite. *J Phys D Appl Phys*. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8fad>
- Podgorski L, Chevet B, Onic L, Merlin A (2000) Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. *Int J Adhes Adhes* 20:103–111. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(99\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(99)00043-3)
- Prégent J, Vandsburger L, Blanchard V, Blanchet P, Riedl B, Sarkissian A, Stafford L (2015a) Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂ dielectric barrier discharges open to ambient air. *Cellulose* 22:811–827. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0496-8>
- Prégent J, Vandsburger L, Blanchard V, Blanchet P, Riedl B, Sarkissian A, Stafford L (2015b) Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂–O₂ dielectric barrier discharges open to ambient air. *Cellulose* 22:3397–3408. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0736-6>

- Riedl B, Angel C, Prégent J, Blanchet P, Stafford L (2014) Effect of wood surface modification by atmospheric-pressure plasma on waterborne coating adhesion. *BioResources* 9:4908–4923. <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.4908-4923>
- Risbrudt CD (2005) Wood and Society. In: Rowell RM (ed) *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press, Boca Raton
- Risholm-Sundman M, Lundgren M, Vestin E, Herder P (1998) Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz Roh- Werkst* 56:125–129. <https://doi.org/10.1007/s001070050282>
- Stamm AJ (1964) *Wood and cellulose science*. Ronald Press Co, New York
- Stamm AJ, Seborg RM, Forest Products Laboratory (1962) *Forest Products laboratory resin-treated wood (IMPREG)*. Forest Products Laboratory, Forest Service, U.S. Department of Agriculture
- Stefanovic I, Bibinov NK, Deryugin AA, Vinogradov IP, Napartovich AP, Wiesemann K (2001) Kinetics of ozone and nitric oxides in dielectric barrier discharges in O₂/NO_x and N₂/O₂/NO_x mixtures. *Plasma Sources Sci Technol* 10:406. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/10/3/303>
- Topala I, Dumitrascu N (2007) Dynamics of the wetting process on dielectric barrier discharge (DBD)-treated wood surfaces. *J Adhes Sci Technol* 21:1089–1096. <https://doi.org/10.1163/156856107782105936>
- Viöl W, Avramidis G, Militz H (2013) Plasma Treatment of Wood. In: Rowell RM (ed) *Handbook of wood chemistry and wood composites*, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton, pp 627–658
- Wascher R, Schulze N, Avramidis G, Militz H, Viöl W (2014a) Increasing the water uptake of wood veneers through plasma treatment at atmospheric pressure. *Eur J Wood Prod* 72:685–687. <https://doi.org/10.1007/s00107-014-0815-7>
- Wascher R, Avramidis G, Vetter U, Damm R, Peters F, Militz H, Viöl W (2014b) Plasma induced effects within the bulk material of wood veneers. *Surf Coat Technol* 259:62–67. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.005>
- Weatherwax RC, Stamm AJ (1956) *The coefficients of thermal expansion of wood and wood products*. Madison, Wis.: U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory
- Williams RS (2005) Weathering of Wood. In: Rowell RM (ed) *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press, Boca Raton
- Wolkenhauer A, Avramidis G, Hauswald E, Militz H, Viöl W (2009) Sanding vs. plasma treatment of aged wood: a comparison with respect to surface energy. *Int J Adhes Adhes* 29:18–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2007.11.001>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

5.3 Entladungsvergleich auf Wood Plastic Composites in unterschiedlichen Zusammensetzungen

Kunststoffe und somit auch WPC reagieren mit einer deutlichen Steigerung der Haftfestigkeit auf Plasmabehandlungen. Da es jedoch WPC in verschiedenen Zusammensetzungen gibt, wurde hier eine Auswahl auf die Änderung der Hafteigenschaften durch die drei Entladungsarten überprüft. Alle fünf WPC beinhalten 40 %–60 % Fichte sowie Polypropylen oder Polyethylen und zum Teil zusätzlich einen Haftvermittler.

Es wurden Kontaktwinkel für Wasser, Diiodmethan, Ethylenglycol und Glycerol für alle Kombinationen gemessen und daraus die Oberflächenenergie berechnet. Für den Test der Haftfestigkeit wurde der Gitterschnitttest, eine Evaluation der Farbablösung durch den Gitterschnitttest und Dolly-Tests durchgeführt.

Für alle WPC und Entladungsarten wurden eine Erniedrigung des Wasserkontaktwinkels, eine Erhöhung der Oberflächenenergie, eine Verbesserung der Gitterschnittklassen, eine Verringerung der Farbablösung sowie eine Erhöhung des Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnisses gemessen.

Im Allgemeinen war der Effekt für das RP am geringsten. Eine Ausnahme bildet hierbei das WPC 40/60/3_IM, bei dem der Dolly-Test für das RP eine bessere Haftfestigkeit zeigte als für die CSBD. Für die Effekte von CSBD und DDBD konnten keine Tendenzen beobachtet werden. Alle Entladungsarten veränderten jedoch die Haftfestigkeiten im Vergleich zur unbehandelten Referenz positiv.

Die beschriebenen Untersuchungen sind in dem folgenden Artikel veröffentlicht worden²:

Benedikt Hünnekens, Frauke Peters, Georg Avramidis, Andreas Krause, Holger Militz, Wolfgang Viöl:

Plasma treatment of wood-polymer composites: a comparison of three different discharge types and their effect on surface properties

J. Appl. Polym. Sci. **2016** 133 43376

©Wiley Periodicals, Inc.

² F. Peters hat bei dieser Publikation die Plasma-Behandlung und Leistungsmessungen durchgeführt, die Kontaktwinkelmessungen betreut, die Auswertung zur prozentualen Farbablösung programmiert und durchgeführt, den Abschnitt zur Plasmabehandlung und die Theorie zur Oberflächenenergieberechnung geschrieben sowie alle Abbildungen außer Abb. 5 & 11 erstellt.

Plasma treatment of wood–polymer composites: a comparison of three different discharge types and their effect on surface properties

Benedikt Hünnekens,¹ Frauke Peters,² Georg Avramidis,^{2,3} Andreas Krause,⁴ Holger Militz,¹ Wolfgang Viöl^{2,3}

¹Wood Biology and Wood Products, Burckhardt-Institute, Georg August University of Göttingen, Büsingenweg 4, Göttingen 37077, Germany

²Faculty of Natural Sciences and Technology, University of Applied Sciences and Arts, Von-Ossietzky-Str. 99, Göttingen 37085, Germany

³Fraunhofer Application Centre for Plasma and Photonic, Von-Ossietzky-Straße 100, Göttingen 37085, Germany

⁴Mechanical Wood Technology, University of Hamburg, Leuschnerstraße 91C, Hamburg 21031, Germany

Correspondence to: B. Hünnekens (E-mail: bhuenne@gwdg.de)

ABSTRACT: Three different discharge types, based on the principle of a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure, were investigated with regard to their influence on the adhesion properties of a series of wood–polymer composites. Wood flour (*Picea abies* L.) filled polypropylene and various proportions of polyethylene were manufactured either through extrusion or injection molding. The composites' surfaces were activated by coplanar surface barrier discharge, remote plasma, and direct dielectric barrier discharge. The changes in wettability due to the pretreatment were investigated by contact angle measurement using the sessile drop method and calculation of surface free energy (SFE). It could be shown that wettability was improved by all three types of discharge, the contact angle decreased and the SFE correspondingly increased. X-ray photoelectron spectroscopy revealed an increase in the O/C ratio at the material's surface. An improvement in coating adhesion was demonstrated by crosscut and pulloff tests. © 2016 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43376.

KEYWORDS: cellulose and other wood products; coatings; composites; surfaces and interfaces; thermoplastics

Received 30 September 2015; accepted 22 December 2015

DOI: 10.1002/app.43376

INTRODUCTION

The application fields of wood–polymer composites (WPC) are diverse. These materials are widely used in many sectors, including the building and construction industry, the automotive industry or the furniture industry, for which they provide products, such as claddings, fencing, and window frames.^{1,2}

The greatest volume, however, is generated by the production of deckings made of the two main matrix polymers polypropylene (PP) and polyethylene (PE) for exterior application in the North American and European markets. Other fast growing markets include China and Japan.³

Durability is one of the most important required properties of the composites in outdoor application. But due to weathering processes, the material is physically influenced and degraded by UV radiation, moisture, temperature, and air pollutants.^{4,5} As Stark and Matuana⁶ and Ndiaye *et al.*⁷ confirm, these degradation processes affect both, the polymer matrix and the wood and its components—cellulose, hemicelluloses, lignin, and

extractives.^{8,9} To achieve an appropriate outdoor performance, protective coatings and paints can be applied to the composites' surface.¹⁰

Taking into account that the surface properties of WPC are mainly influenced by the polymers PP and PE which are of low polarity, problems of adhesion are unavoidable,^{11–13} thus impeding the bonding and coating of WPCs. These adhesion problems to low surface free energy substrates are most often compensated by applying pretreatments that are able to improve the wetting behavior—which, together with the surface roughness, is the most important factor influencing the coating adhesion of WPC, since it increases the surface free energy of the substrate.^{14,15}

Gramlich *et al.*¹¹ demonstrated that chromic acid treatment, flame treatment, water treatment, and sanding can significantly enhance the adhesion characteristics of WPCs. Matuana¹⁶ reported increased surface energy and improved adhesion after fluorooxidation of WPC–substrates. The application of plasmas

Table I. Formulations for PP- and HDPE-Based Wood-Polymer Composites and Processing Conditions

WPC formulations			Processing conditions			
Wood species wt %	Polyolefin wt %	Coupling agent wt %	Processing	Screw(s) rpm	Barrel temperatures °C	Cavity temperature °C
Spruce (60)	PP (40)	MAPP (3)	EX	26	170-185	90
Spruce (60) ^a	PP (40)	MAPP (3)	IM	30	185;185;190;210	90
Spruce (40) ^a	PP (60)	MAPP (3)	IM	30	185;185;185;210	90
Spruce (60) ^a	PP (40)	MAPP (0)	IM	30	185;185;185;210	90
Spruce (60) ^b	HDPE (40)	-	IM	30	185;190;195;200	70

^a Injection pressure: 60–75 MPa.

^b Injection pressure: 78–85 MPa.

is a widely used approach to improve adhesion on various hydrophobic surfaces.¹⁷ Akhtarkhavari *et al.*¹⁰ and Gupta and Laborie¹⁸ found increased adhesion of paints and adhesives on WPC after treatment with corona discharge and low-pressure oxygen plasma, respectively.

Wolkenhauer *et al.*¹³ showed an increased polar component of the surface free energy and increased surface roughness along with increased bond strength of waterborne and solvent-borne coatings and adhesives for PE- and PP-based WPCs after a dielectric barrier discharge (DBD) treatment at atmospheric pressure. Liu *et al.*¹ detected the generation of polar groups (hydroxyl, carbonyl and carboxyl) on WPC surfaces during air plasma treatment by XPS and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), improving the wettability and adhesion properties. Similar findings were reported by Hämäläinen *et al.*¹⁹

The objective of the present study was to compare three different types of air-driven dielectric barrier plasma discharges operated at atmospheric pressure and their effect on the surface properties of various WPC formulations with the focus on changes in surface composition and the improvement in surface wettability and adhesion of the composite. Therefore, several tests and analyses were conducted. The wetting behavior was determined by contact angle measurement and the calculation of surface free energy and the changes in chemical composition (*O/C* ratio) were verified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Furthermore, the coating performance was evaluated by the crosscut test and the pull-off test.

EXPERIMENTAL

Manufacturing of WPC

The WPC were manufactured by means of two main processing methods, extrusion (EX), and injection molding (IM). In total five formulations were produced, containing spruce (*Picea abies L.*) (Arbocel[®] C 100; J. Rettenmaier & Söhne GmbH und Co. KG, Rosenberg, Germany), either polypropylene (PP) (SABIC[®] 575 P, Riyadh, Saudi Arabia) or high density polyethylene (HDPE) (SABIC[®] HDPE 0863 F, Riyadh, Saudi Arabia), and a coupling agent in three of the five formulations (Licocene[®] PP MA 6452 Fine grain TP, Clariant International, Muttenz, Switzerland) (Table I).

Profiles were produced in direct extrusion using a parallel twin-screw extruder (MICRO 27 GL/GG 40 D, Leistritz

Extrusionstechnik GmbH, Nuremberg, Germany), equipped with a die producing profiles with dimensions of 50 × 4 mm². The basic raw materials (wood, polymer, and coupling agent) were put into the heated barrels to melt the polymer. They were then conveyed by the screws and forced into a die to produce the profiles. The material which was processed by injection molding was dry blended first in the same way in the extruder but was then conveyed to a granulator. After that, the granules were fed into the injection molding machine (Arburg Allrounder 420 C Golden, Loßburg, Germany). The cycle time in injection molding was about 52 s, the dosing time 25 s, and the injection time four seconds for all formulations.

For the following tests, the material was cut to a length of 50 mm for the contact angle measurements and XPS analysis, and to a length of 120.5 mm for coating and adhesion tests. Sufficient material was prepared to provide 30 replicates for each WPC formulation and was stored at 20°C and 65% relative humidity in a climate chamber before the different treatments and tests were conducted.

Plasma Treatment and Setup

The plasma source consists of two bronze electrodes covered with an Al₂O₃ ceramic of 2.5 mm thickness as dielectric material. The electrodes are cooled inside by an air stream. The discharges were all based on the principle of the dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure and driven

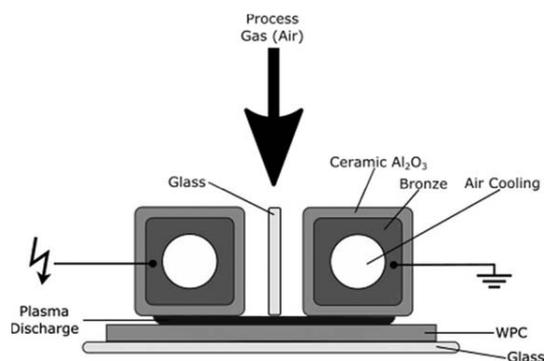


Figure 1. Coplanar surface barrier discharge (CSBD).

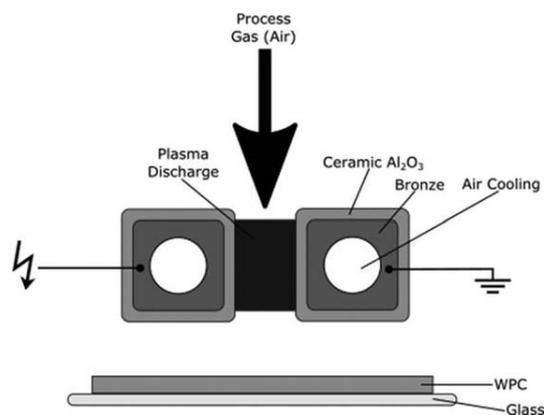


Figure 2. Remote plasma (RP).

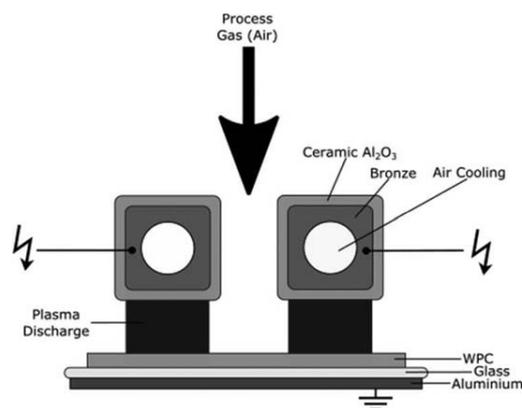


Figure 3. Direct dielectric barrier discharge (DDBD).

with the same basic setup (with small changes) as shown in Figures 1–3.

All three discharges are streamed discharges with ambient air as process gas and a gas volume flow rate of 120 L/min.

For the coplanar surface barrier discharge (CSBD),^{20,21} both electrodes are separated by a distance of 15 mm, with a 3 mm float glass as an additional dielectric material between them and a distance to the sample surface of about 0.5 mm. The first electrode is connected to the high voltage power supply while the second is grounded (Figure 1).

For the remote plasma discharge (RP) as well as for the direct dielectric barrier discharge (DDBD), the electrodes are separated by a distance of 2 mm as well as a distance of 2 mm to the sample surface; the additional glass between the electrodes is removed. Their difference is the electrical connection (Figures 2 and 3). For the remote plasma discharge,²² the connection is the same as for the CSBD.

For the direct dielectric barrier discharge, as shown in Figure 3, both electrodes are connected to the high voltage power supply. Here, the aluminum plate covered by glass constitutes the grounded electrode.

Each second of plasma treatment was followed by a pause of the same time (1 s) for lowering the thermal impact on the surface. The net plasma treatment duration was 10 s. The high voltage power supply provides alternating pulses with a pulse repetition frequency of 15 kHz. The plasma parameters are listed in Table II.

To determine the power which was injected into the plasma, the applied voltage was measured by a high voltage probe PVM-1 from HVP High Voltage Products GmbH, Martinsried/Planegg,

Germany, and the transferred charge by the voltage curve on a capacitance (WIMA, FKP1.2 × 100 nF).^{23–27}

Surface Analysis

Contact Angle Measurement and Calculation of Surface Free Energy. The contact angle measurement of untreated and plasma-treated specimens was carried out using the device G 10, Krüss GmbH, Hamburg, Germany, and the static sessile drop method using four probe liquids (distilled water, diiodomethane, ethylene glycol, and glycerol). The dosing parameters were: drop size of 10 μL and a rate of 450 $\mu\text{L}/\text{min}$ for water, 7 μL and 1500 $\mu\text{L}/\text{min}$ for diiodomethane, 20 and 1500 $\mu\text{L}/\text{min}$ for ethylene glycol, and 40 μL and 1500 $\mu\text{L}/\text{min}$ for glycerol. The surface tensions according to Ström *et al.*²⁸ were applied to calculate the surface free energy.

After depositing the drop, a picture was taken. On the basis of this picture, the software DSA 1 v 1.90 (Krüss GmbH, Hamburg, Germany), was used to determine the contact angle by the conic section method, which describes the drop shape as an elliptical arc on the surface.

For each variant, three samples were tested and four droplets of each liquid were deposited on the surface of each sample. Thus, the average and the corresponding standard deviation of twelve measurements for each liquid and variant were reported. The contact angle measurement was completed within ten minutes after plasma treatment to avoid aging processes.²⁹

Based on the contact angles, the surface free energy was calculated according to the geometric mean approach of Owens and Wendt, which allows the total surface free energy (σ_s) to be resolved into a polar part (σ_s^P) and a dispersive (σ_s^D) or nonpolar part.³⁰

Table II. Parameters of the Three Discharge Types

	CSBD	RP	DDBD
Power	178 ± 9 W	163 ± 0.5 W	153 ± 0.3 W
Max. voltage amplitude	28.8 ± 0.1 kV	19.8 ± 0.1 kV	24.2 ± 0.1 kV

Table III. Water Contact Angles and the Standard Deviation of the Untreated References and after Plasma Activation by Three Discharge Types (CSBD, DDBD, and RP)

Type of discharge	WPC formulations			Manufacturing method	Distilled water	
	Wood species wt %	Polyolefin wt %	Coupling agent (%) ^a		Contact angle Deg	Standard deviation Deg
Reference	Spruce (60)	PP (40)	MAPP (3)	EX	98.5	1.2
CSBD					59.9	0.6
DDBD					63.2	3.9
RP					68.1	3.1
Reference	Spruce (60)	PP (40)	MAPP (3)	IM	98.9	1.6
CSBD					61.4	3.1
DDBD					68.8	2.1
RP					66.8	4.0
Reference	Spruce (40)	PP (60)	MAPP (3)	IM	92.4	5.9
CSBD					59.0	1.7
DDBD					62.0	8.7
RP					66.8	1.6
Reference	Spruce (60)	PP (40)	MAPP (0)	IM	93.6	2.0
CSBD					68.5	3.1
DDBD					67.7	2.8
RP					67.6	1.3
Reference	Spruce (60)	HDPE (40)	-	IM	88.8	8.8
CSBD					60.6	6.8
DDBD					48.5	12.8
RP					57.1	1.9

^aMAPP: maleic anhydride grafted polypropylene.

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D \quad (1)$$

The interfacial tension between a solid and a liquid is evaluated by the geometric mean equation:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_s^D \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \sigma_l^P} \quad (2)$$

with the dispersive (σ_l^D) and polar (σ_l^P) parts of the liquid, and the dispersive (σ_s^D) and polar (σ_s^P) parts of the solid. Young's equation,³¹ which expresses the balance on the three-phase interface, has to be mentioned:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta \quad (3)$$

where σ_s is the total surface energy of a solid in mN/m, σ_{sl} is the interfacial tension between solid and liquid, σ_l is the surface tension of the test liquid, and θ is the contact angle. Based on the assumption that the surface tension is composed of two components, they establish the following geometric mean equation:

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D} \quad (4)$$

For determining the surface energy parts (σ_s^P and σ_s^D), the left term (eq. 4) is plotted as a function of the polar and dispersive parts of the liquid surface tension. The polar surface tension part is calculated by the gradient of the linear regression and the dispersive part by the y axis intercept.

XPS Measurement. XPS analysis was performed using a PHI 5000 Versa Probe II spectrometer (Physical Electronics, Ismaning, Germany) equipped with a 180° spherical energy analyzer and a multichannel detection system. Spectra were acquired at a base pressure of 5×10^{-7} Pa using a monochromatic Al-K α source (1486.6 eV) with a spot diameter of 200 μ m.

The data were analyzed using the program MultiPak (V 9.4.0.7, 2012-11-27). Atomic concentrations were calculated for C1s and O1s peaks using a Shirley background;³² the corresponding cross-sections were automatically included in the calculation by MultiPak and were in accordance with cross-sections provided by Yeh and Lindau.³³ Survey spectra were recorded using pass energy of 188 eV and a step size of 0.8 eV. To make sure the surfaces of the samples were free of any contaminants, they were cleaned with isopropyl alcohol before conducting the XPS analysis.

Coating Adhesion of WPC. The samples were coated within one hour after plasma treatment using an acrylic paint. Two layers of paint were applied manually with a roller about 5.3 cm wide (adapted for the sample geometry). Before application, surplus paint was removed by stripping off the roller in a paint tray. Information on the coating uptake was gained by checking the mass change before and after applying the first layer. After a drying time of 24 h at room temperature, the next layer was applied, and the tests were conducted. In total, four

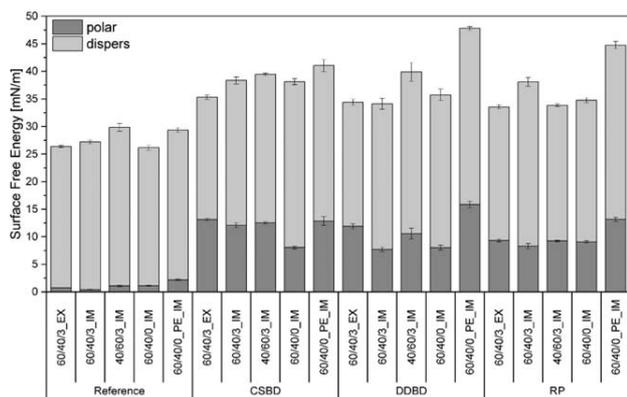


Figure 4. Surface free energy data of various WPC formulations before and after plasma treatment by different discharge types; split into polar part and dispersive part; bars: mean values; error bars: standard error ($N = 12$ for each formulation).

replicates for each formulation and each discharge type were prepared in this way.

The adhesion properties before and after plasma surface activation of the coated samples were evaluated with two tests: the crosscut test according to the German standard DIN EN ISO 2409³⁴ and the pull-off test according to the German standard DIN EN ISO 4624.³⁵ In addition to these standardized methods, an image analysis was conducted to estimate the area of paint delamination caused by the adhesive tape used in the crosscut test. For this purpose, the samples were scanned in black-and-white mode. Afterwards, the captured images were processed in MATLAB R2013b to detect the detached area. The number of pixels, painted or detached, were thereby counted and set into relation to each other to calculate the percentage of delamination.

RESULTS AND DISCUSSION

Surface Analysis

The results revealed that the water contact angle measurements (shown in Table III) decreased after each of the three applied plasma treatments. The reference showed values between 88° and 98° , while the average static contact angles of the treated samples ranged between 48° and 68° . It became obvious that the lowest contact angles were achieved for the PE-based WPC—both for the reference and for the treated surfaces. Differences in wetting behavior within the plasma-activated samples were not evident.

The water contact angle decreased as a result of the plasma treatment, which is known to improve the wetting behavior of low surface energy substrates, such as WPCs, as stated by several studies.^{1,19,36} The values for the contact angles measured on the PP references at about 90° – 98° approximately correspond to those for neat polypropylene.^{37,38} The PE-based WPCs showed the lowest contact angles before and after plasma treatment. This might be due to the slightly higher initial surface energy of PE compared to PP as it is reported by Yao *et al.*³⁹

The decrease in contact angle corresponds to an increase in surface free energy. In particular, the polar part is affected by the plasma treatment (Figure 4). By applying the DDBD discharge, the highest values for the total surface free energy could be generated with the PE-based WPC (more than 45 mN/m). The PE-based composites showed slightly higher values than the other formulations. Similar results could be observed for the combination of RP and 60/40/0_PE_IM.

As mentioned, the polar part showed a distinct change after the plasma treatment, independent on the type of discharge. These findings could be explained by the generation of functional groups, such as $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ and $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ —a process which is initiated by an oxidation of the surface.^{1,40} The highest surface free energy before and after plasma treatment could be achieved for the PE-based WPCs. These results correspond to the higher initial surface energy, which could be evaluated by the contact angle data as well.

Oxygen/Carbon Ratio. In addition, changes in the elemental composition of the surface were experimentally verified by XPS analysis. Figure 5 shows exemplary survey spectra of untreated and CSBD-treated PE-based WPC (60/40/0_IM_PE). As can be seen, the plasma treatment led to a significant increase of the oxygen peak.

The O/C ratio, therefore, increased in comparison to the references, from about 0.025 to 0.2 (Figure 6). Moreover, it was apparent that the CSBD discharge caused the PE-based WPC formulation to reach the maximum in O/C ratio which was 0.2. In addition, it could be stated that treating the formulation with lower wood content (40/60/3_IM) led to more homogeneous results for the O/C ratio with fewer differences when comparing the three discharge types among themselves. The remote plasma showed the highest O/C ratio for the material 60/40/3_EX, while for DDBD and CSBD the biggest change was visible for 60/40/0_IM and 60/40/0_IM_PE.

A proof for the changes in the chemical composition of the surface (i.e., a shift in carbon and oxygen content) can be given by the XPS analysis shown by the results. The O/C ratio increased after plasma treatment, which is indicative for an oxidation by

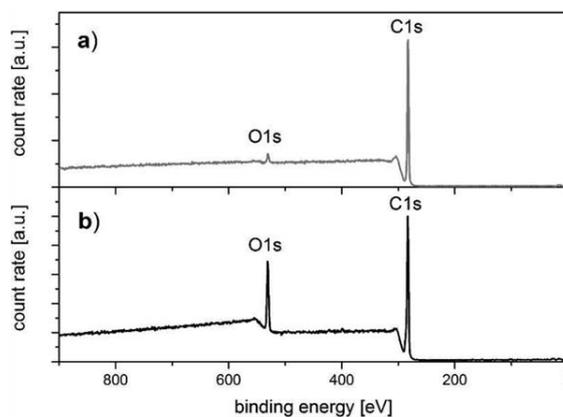


Figure 5. Survey spectra of untreated (a) and CSBD-treated (b) PE-based WPC.

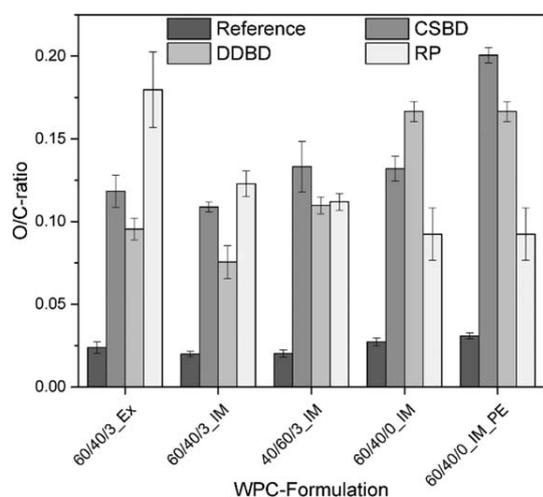


Figure 6. O/C ratio of the untreated and plasma-treated surfaces; bars: mean values; error bars: standard error ($N = 20$ for each formulation).

the electrical discharge similar to results observed in polyolefins.⁴¹ In addition, it can be assumed that the more homogeneous results in the O/C ratio which were gained for the formulation 40/60/3_IM are due to the lower wood content in the composite and at the surface, leading to a smoother surface finish.¹⁵ As a consequence, the outer layers of the substrate might be more chemically homogenous and thus the plasma oxidation might lead to a more even distribution.

Coating

The pretreatment of the substrate surface had a positive effect on the coating uptake (Figure 7). Although two layers were applied to the material, the data presented in this paper relate to the base layer, because it is here that the adhesion between the plasma-treated substrate surface and the coating takes place. An increase in coating uptake was observed for all five variants. This increase is caused by the improvement in wettability due

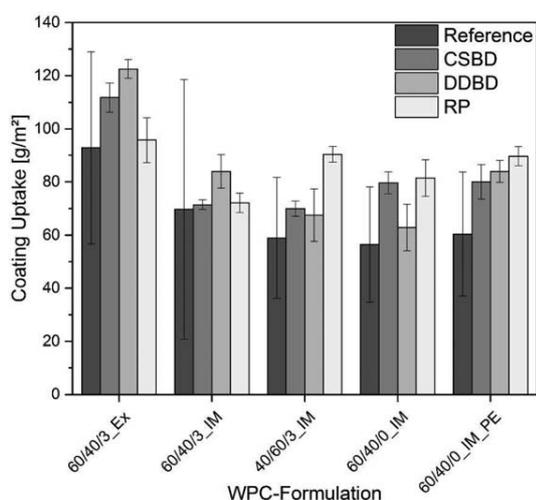


Figure 7. Influence of plasma treatment on coating uptake; bars: mean values; error bars: standard error ($N = 10$ for each formulation).

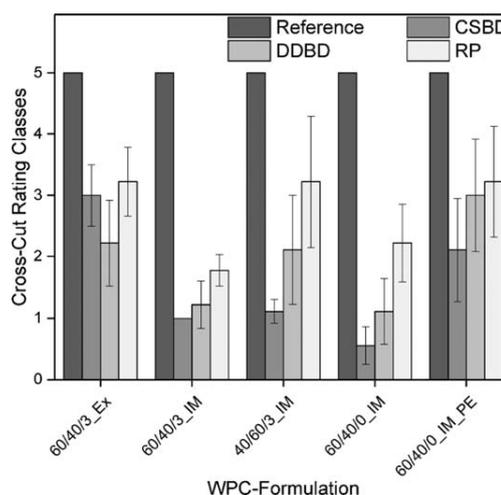


Figure 8. Crosscut test according to DIN EN ISO 2409; bars: mean values; error bars: standard error ($N = 10$ for each formulation).

to the generation of functional groups (mentioned above) and probably by an increase in surface roughness, which is also responsible for good adhesion properties.^{13,42} The average application quantity ranged from 93 g/m² for the references to 121 g/m² for the material which was pretreated by the direct dielectric barrier discharge. The other four variants showed results of 57 g/m² for the references and about 86 g/m² after plasma treatment. The highest uptake (123 g/m²) was measured for the material 60/40/3_EX. Even the references which had not been pretreated showed higher uptakes than all other treated materials. This indicates that the adhesion of this untreated extruded material shows a better initial coatability than the formulations that are compared with it. These findings were in accordance with the literature. Stark *et al.*⁴³ reported that injection-molded sample surfaces were polymer-rich and thus of poor polarity, whereas the wood particle content at the surface in extruded WPC is more apparent. Moreover, Stark⁴⁴ observed an incomplete encapsulation of wood particles by the polymer, which was proved for injection molded material. Another finding was a lower standard error in mass change for the activated surfaces compared to the references. On the basis of these results, it became obvious once again that a homogenization in surface finish had taken place. This means that the paint could be more evenly distributed on the single samples.

Adhesion Tests

The adhesive strength was evaluated by the standardized crosscut test according to the standard DIN EN ISO 2409³⁴ (Figure 8). The poor adhesion of the references could be expressed by class five, whereas the activated surfaces with plasma reached at least class three. The highest adhesive strength was reached after a pretreatment by the discharge types CSBD and DDBD with values between one and three. The remote plasma has, in contrast to the CSBD and DDBD discharges, no direct contact to the surface. Based on the principle of the RP, the plasma generation occurs at a distance of about 2 mm above the surface to be treated and accrued radicals are

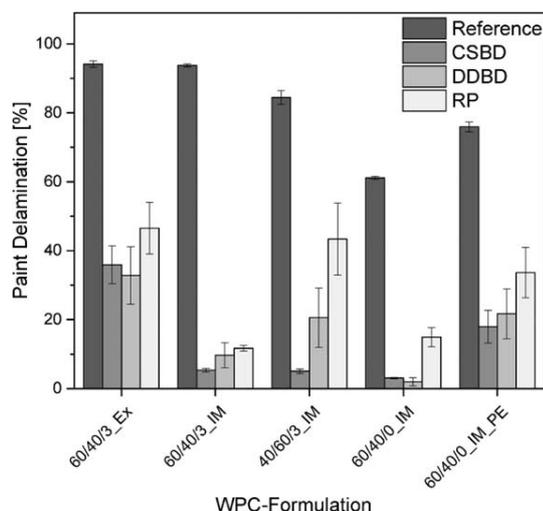


Figure 9. Paint delamination after crosscut test before and after plasma pretreatment; bars: mean values; error bars: standard error ($N = 10$ for each formulation).

transported indirectly to the outer substrate layer by an air stream. Therefore, the reason for the weaker adhesion improvement for the remote plasma-treated samples might be attributed to the fact that surfaces are merely exposed to plasma-generated species which show relatively extended lifetimes or were generated during afterglow (e.g., O_3) and are less reactive compared to species exhibiting short lifetimes (e.g., O).⁴⁵

Furthermore, a certain influence of discharge filaments to substrate surface—resulting in altered surface roughness (as shown by Wolkenhauer *et al.*¹³ for a direct DBD)—can be expected for the direct treatment methods CSBD and DDBD and might contribute to adhesion improvement.

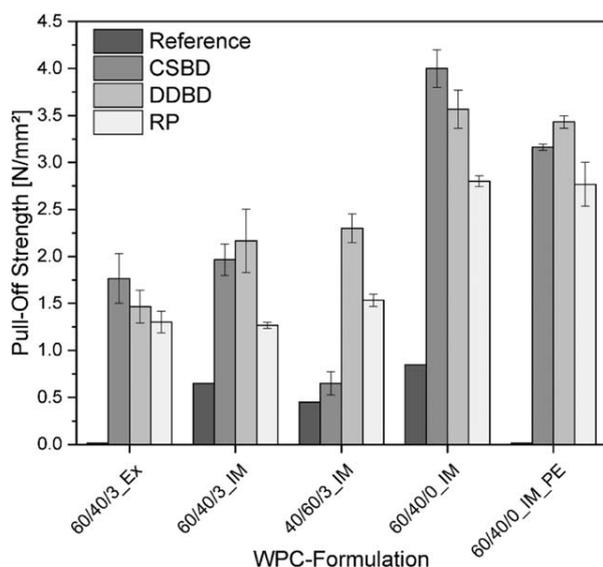


Figure 10. Pulloff test according to DIN EN ISO 4624 before and after plasma treatment; bars: mean values; error bars: standard error ($N = 10$ for each formulation).

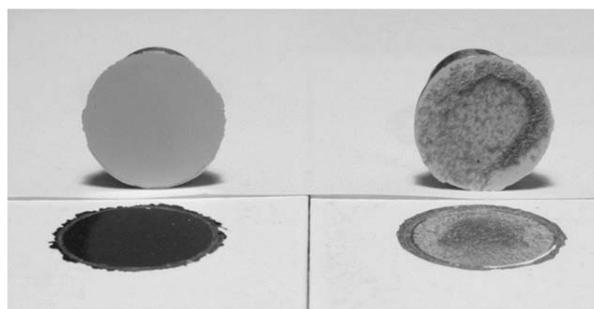


Figure 11. Pulloff test; samples with (left) and without (right) coupling agent.

The explanation above can be used to interpret all adhesion tests conducted in this study.

As a complementary evaluation to the standardized crosscut test, a visual analysis of the inspected area of the crosscut was done to estimate the amount of paint detached by the adhesive tape. The corresponding results are shown in Figure 9. According to the results gained from the crosscut test, a diminished paint delamination after pretreatment of the coated surfaces could be observed. Here again, the two discharge types CSBD and DDBD proved to be the most effective. While the delaminated area for the references was between 60 and 100% of the testing area, the average area in the case of plasma-treated surfaces for the discharge types CSBD and DDBD was less than 40% and for the remote plasma below 60% for all tested formulations. Minimal paint delamination (i.e. less than 10%) was observed for the CSBD discharge for the formulations WPC_60_40_3_IM, WPC_40603_IM and WPC_60400_IM. The DDBD-treated material showed similar results for the variants 60_40_3_IM and WPC_60400_IM. Again, the poorer adhesion gained by RP became obvious.

The observed results were in accordance with those reported by Wolkenhauer *et al.*¹³ and Gupta, Reiniati and Laborie.⁴⁶

Figure 10 shows the results of the pulloff test for adhesion that was done according to the standard DIN EN ISO 4624.³⁵ The purpose of this standardized testing method was to determine the pulloff strength of a coating from a solid substrate.

Also these results showed a distinct increase in adhesion of the substrate. Whilst the references gained values of about 0.5 N/mm^2 , the pretreated material was at least 1 N/mm^2 . Moreover, it is remarkable that the two formulations without coupling agent (60/40/0_IM and 60/40/0_PE_IM) showed higher values ($2.5\text{--}4 \text{ N/mm}^2$) after pretreatment. The references for the two formulations 60/40/3_Ex and 60/40/0_IM_PE could not be measured on account of their poor adhesion because, due to this, sample preparation was not possible according to the standard.

The results of the pulloff test have to be evaluated differently. The values gained from the formulations without coupling agents (60/40/0_IM and 60/40/0_IM_PE) showed a cohesive rather than an adhesive failure near the surface (Figure 11).

Based on these findings it can be concluded that the cohesion within the bulk material was weaker than the adhesion between the two phases created by the coating and the WPC surface. The reason for this is the weaker binding between the hydrophilic wood and the hydrophobic polymer.⁴⁷ Adding a coupling agent leads to higher strength of the composite.⁴⁸

CONCLUSIONS

Five formulations of WPCs were treated with atmospheric-pressure plasma to improve their adhesion with an acrylic coating. One aim was to compare the efficacy of various types of discharges that were used for activating the WPC surfaces. Another was to evaluate the interaction between the discharges and the different formulations of WPC. The O/C ratio, wettability, and coating adhesion were determined by XPS, contact angle measurements, and adhesion tests. In general it can be concluded that the surface pretreatments led to a distinct increase in surface wettability, independent of the WPC formulation and discharge type. For the PE-based WPC, the polar content showed the highest increase compared to the other formulations. The extruded material also showed slightly higher values than the injection-molded composites. Moreover, the effect of the plasma treatment could be noted by an increase in oxygen content in XPS, which was observed in all formulations. A homogenization of the surface quality was exemplified by lower variation of the collected data for the treated material. The results for the coating adhesion tests showed better values for the material treated with DDBD and CSBD. It is noteworthy that the RP-treatment improved wettability to a similar extent and resulted also in a high O/C ratio, but poorer adhesion was observed in the coating tests. Thus, for further treatments related to coating adhesion, it is suggested that either DDBD or CSBD be used to activate WPC surfaces. Nevertheless, RP might also have fields of application due to its flexible treatment properties on the surfaces. The best adhesion could be seen for the extruded material and the PE-based WPC formulation.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), under the supervision of Dr.-Ing. Karen Otten, in Jülich, Germany, and the joint research project "PlaNaWood" (Grant No. 03X5519A).

REFERENCES

1. Liu, Y.; Tao, Y.; Lv, X.; Zhang, Y.; Di, M. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 1112.
2. Gardner, D.; Han, Y.; Wang, L. *Curr. For. Rep.* **2015**, *1*, 139.
3. Carus, M.; Eder, A.; Dammer, L.; Korte, H.; Scholz, L.; Essel, R.; Breitmayer, E. Available at: <http://bio-based.eu/download/?did=18787=file=0>. Accessed on 5 August 2015.
4. Fabiyi, J. S.; McDonald, A. G.; Wolcott, M. P.; Griffiths, P. R. *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**, *93*, 1405.
5. Butylina, S.; Hyvarinen, M.; Karki, T. *Polym. Degrad. Stabil.* **2012**, *97*, 337.
6. Stark, N. M.; Matuana, L. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 2609.
7. Ndiaye, D.; Fanton, E.; Morlat-Therias, S.; Vidal, L.; Tidjani, A.; Gardette, J. L. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 2779.
8. Hon, D. N.-S. In *Wood and Cellulose Chemistry*; Hon, D. N.-S.; Shiraishi, N., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **2001**; p 513.
9. Brostow, W.; Datashvili, T.; Miller, H. *J. Mater. Educ.* **2010**, *32*, 125.
10. Akhtarkhavari, A.; Kortschot, M. T.; Spelt, J. K. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *49*, 33.
11. Gramlich, W. M.; Gardner, D. J.; Neivandt, D. J. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2006**, *20*, 1873.
12. Novák, I.; Pollák, V.; Chodák, I. *Plasma Process Polym.* **2006**, *3*, 355.
13. Wolkenhauer, A.; Avramidis, G.; Hauswald, E.; Militz, H.; Viol, W. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2008**, *22*, 2025.
14. Ryntz, R. A. *Prog. Org. Coat.* **1994**, *25*, 73.
15. Ayrlimis, N.; Benthien, J. T.; Thoemen, H. *Compos. B: Eng.* **2012**, *43*, 325.
16. Matuana, L. M. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2009**, *15*, 136.
17. Hippler, R. *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications*; Wiley-VCH: Berlin, **2001**.
18. Gupta, B. S.; Laborie, M. P. G. *J. Adhes.* **2007**, *83*, 939.
19. Hämäläinen, K.; Kärki, T. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *718720*, 176.
20. Lux, C.; Szalay, Z.; Beikircher, W.; Kováčik, D.; Pulker, H. *Eur. J. Wood Prod.* **2013**, *71*, 539.
21. Odrásková, M.; Ráhel, J.; Zahoranová, A.; Tiño, R.; Černák, M. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2008**, *28*, 203.
22. Gonzalez, E.; Barankin, M. D.; Guschl, P. C.; Hicks, R. F. *Langmuir* **2008**, *24*, 12636.
23. Kogelschatz, U. *Plasma Chem. Plasma Protein* **2003**, *23*, 1.
24. Wascher, R.; Avramidis, G.; Vetter, U.; Damm, R.; Peters, F.; Militz, H.; Viöl, W. *Surf. Coat. Technol. A* **2014**, *259*, 62.
25. Helmke, A.; Hoffmeister, D.; Mertens, N.; Emmert, S.; Schuette, J.; Vioel, W. *New J. Phys.* **2009**, *11*, 115025.
26. Falkenstein, Z.; Coogan, J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1997**, *30*, 817.
27. Manley, T. C. *Trans. Electrochem. Soc.* **1943**, *84*, 83.
28. Ström, G.; Fredriksson, M.; Stenius, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *119*, 352.
29. Garbassi, F.; Morra, M.; Occhiello, E.; Barino, L.; Scordamaglia, R. *Surf. Interface Anal.* **1989**, *14*, 585.
30. Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741.
31. Young, T. *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond.* **1805**, *95*, 65.
32. Shirley, D. A. *Phys. Rev. B.* **1972**, *55*, 4709.
33. Yeh, J. J.; Lindau, I. *Atomic Data Nucl. Data Tables* **1985**, *32*, 1.
34. DIN EN ISO 2409. Beuth Verlag GmbH: **2007**–08.
35. DIN EN ISO 4624. Beuth Verlag GmbH: **2003**–08.
36. Nishime, T. M. C.; Toth, A.; Hein, L. R. O.; Kostov, K. G. *J. Phys. Conf. Ser.* **2012**, *370*.
37. Morra, M.; Occhiello, E.; Gila, L.; Garbassi, F. *J. Adhes.* **1990**, *33*, 77.

38. Sutherland, I.; Brewis, D. M.; Heath, R. J.; Sheng, E. *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 507.
39. Yao, Y.; Liu, X.; Zhu, Y. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1993**, *7*, 63.
40. Tao, Y.; Di, M. W. *Appl. Mech. Mater.* **2011**, *6668*, 911.
41. Liston, E. M.; Martinu, L.; Wertheimer, M. R. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1993**, *7*, 1091.
42. HutYROVA, Z.; Harnicarova, M.; Zajac, J.; Valicek, J.; Mihok, J. *Adv. Mater. Res.* **2014**, *856*, 108.
43. Stark, N. M.; Matuana, L. M.; Clemons, C. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 1021.
44. Stark, N. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3131.
45. Wende, K.; Williams, P.; Dalluge, J.; Van Gaens, W.; Aboubakr, H.; Bischof, J.; von Woedtke, T.; Goyal, S. M.; Weltmann, K. D.; Bogaerts, A.; Masur, K.; Bruggeman, P. J. *Biointerphases* **2015**, *10*, 029518.
46. Gupta, B. S.; Reiniati, I.; Laborie, M. P. G. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2007**, *302*, 388.
47. Benthien, J. T.; Thoemen, H. *Compos. A: Appl. Sci.* **2012**, *43*, 570.
48. Ayrilmis, N.; Jarusombuti, S. *J. Compos. Mater.* **2010**, *0*, 1.

6 Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurde ein Vergleich der drei gängigsten Entladungsarten basierend auf dem Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung durchgeführt. Der hierfür entwickelte Aufbau ermöglicht eine Konfiguration der Entladungsarten mit den gleichen Elektroden und der gleichen Spannungsversorgung. Die Leistungen wurden standardisiert und sind in Tab. 2.2 dargestellt. Die in [18] veröffentlichten Messreihen zur Auswirkung der Entladungsarten auf die Oberflächenenergie von Ahorn, HDF und WPC zeigten, dass sowohl der disperse als auch der polare Anteil durch eine Plasmabehandlung ansteigt. Meistens war ein Großteil des Effekts bereits nach 5 s Behandlungsdauer erreicht. Nur auf HDF zeigten die Entladungen nach längeren Behandlungszeiten größere Effekte. Die Änderungen bewegten sich in der Größenordnung von 10 mN m^{-1} , mit jeweils leicht geringeren Werten für das RP.

Zudem konnte auf Ahorn eine deutliche Senkung des pH-Werts und eine Erhöhung der Nitrat-Konzentration nachgewiesen werden. Die CSBD und DDBD senkten den pH-Wert im ähnlichen Maße von 5,6 auf 4,7. Das RP bewirkte nur eine Senkung auf 5,0. Die Nitratkonzentrationen stiegen für die CSBD am stärksten auf $5,3 \text{ mg L}^{-1}$ nach 30 s Behandlungszeit, für die DDBD auf $4,3 \text{ mg L}^{-1}$ und für das RP auf $2,4 \text{ mg L}^{-1}$. Der Effekt der gleichen pH-Wert-Änderung durch die DDBD im Vergleich zur CSBD in Kombination mit einer geringen Nitratkonzentration lässt sich durch eine geringere Pufferkapazität erklären. Die für die Pufferkapazität verantwortlichen schwachen Säuren aus dem Holz scheinen durch die Plasmabehandlung mittels DDBD abgebaut zu werden. Dies kann der Tiefenwirkung und dem direkten Elektronenbeschuss bei der DDBD zugeschrieben werden [103, 177].

Auf WPC Varianten, bestehend aus 40 % bis 60 % Fichte zusammen mit

Polypropylen oder Polyethylen und teilweise einem Haftvermittler, konnte eine deutliche Verringerung der Farbablösung für alle drei Entladungsarten gezeigt werden. Die CSBD und DDBD wechselten sich dabei, je nach WPC Formulierung, mit der besten Wirkung ab. Die geringste Wirkung resultierte für alle WPC Varianten aus der RP-Behandlung. Bei Abzugstests (Dolly-Test) wurde jedoch für die WPC Variante 40/60/3_IM eine höhere Haftfestigkeit durch das RP als durch die CSBD erreicht.

Die Behandlungen mit CSBD, DDBD und RP setzten die Materialien trotz der Leistungen von 100 W bis 200 W keinen hohen Temperaturen aus. Mittels Infrarotaufnahmen wurde die höchste Oberflächentemperatur bei der CSBD Behandlung gemessen mit $(315,4 \pm 2,6)$ K. Die DDBD Behandlung bewirkte eine Oberflächenerwärmung auf $(310,4 \pm 1,8)$ K und bei dem RP blieb die Oberflächentemperatur auf Raumtemperatur, $(300,7 \pm 0,4)$ K. Die durch ein Glasfaserthermometer bestimmten Gastemperaturen waren zwar deutlich höher, überstiegen für 30 s Plasmabehandlung aber auch 350 K nicht.

Für die berührungslose Messung der Rotationstemperatur, die als Näherung der Gastemperatur genutzt werden kann, wurde die optische Emissionsspektroskopie mit verschiedenen Auswertungsmethoden genutzt. So kann beim Vergleich mit simulierten Spektren ein einzelner Peak verglichen werden oder eine Sequenz von Peaks mit der gleichen Differenz an Vibrationsquantenzahlen. Je nachdem, welche Peaks oder Sequenzen betrachtet wurden, resultierten Temperaturunterschiede für die Sequenzen von bis zu 95 K und für die einzelnen Peaks bis zu 110 K. Zwischen den Temperaturen, bestimmt durch die Sequenz, und denen, bestimmt durch die zum höchsten Peak der Sequenz gehörigen Rotationsbanden, sind nur geringe Unterschiede von bis zu 20 K bestimmt worden. Daher unterschieden sich die mittleren Temperaturen nur im geringen Maße. Es kann also die weniger rechenintensive Methode der Bestimmung durch den Peakvergleich genutzt werden.

Während für das RP durch den Aufbau bedingt keine Abhängigkeit vom Material festzustellen war, sind für die CSBD und DDBD die höchsten Temperaturen für Ahorn gemessen worden und die niedrigsten für WPC. Die bei HDF gemessenen Rotationstemperaturen befinden sich dazwischen. Während bei der CSBD vermutlich die unterschiedlichen Feuchtigkeiten den größten Einfluss hatten, wird es bei der DDBD eine Kombination der Einflüsse von Dichte und Feuchtigkeit

gewesen sein. Die mittleren Rotationstemperaturen befinden sich im Bereich von 330 K bis 410 K.

Da die Verteilung der Rotationsbanden nicht einer 1-Temperatur-Boltzmannverteilung entspricht (siehe Abb. 4.6), kann vermutet werden, dass es durch eine 2- oder 3-Temperaturverteilung beschrieben werden kann. Die höhere Temperatur kann durch Kaskadenanregung aus höheren Energieniveaus entstehen [31, 50]. Eine Methode zum Nachweis mehrerer Temperaturen ist der Rotations-Boltzmann-Plot [129, 135]. Da sich aber für Rotationsquantenzahlen $K < 20$ die Rotationsbanden überlagern, ist nur die Bestimmung der höheren Temperatur mittels Boltzmann-Plot möglich. Hierbei stimmten die Temperaturen für den Boltzmann-Plot mit $20 \leq K \leq 29$ mit dem Spektrenvergleich im Intervall 334 nm bis 335,5 nm unter Berücksichtigung der Fehler überein. Es resultierten bis zu 200 K höhere Temperaturen im Vergleich zur mittleren Temperatur. Die Boltzmann-Plot-Methode benötigt deutlich weniger Rechenzeit, ist jedoch durch die Zuordnung der Rotationsquantenzahlen zu den Rotationspeaks aufwändiger durchzuführen. Da aber die Spektrensimulationen auf einer 1-Temperatur-Boltzmann-Verteilung basieren, ist ein Boltzmann-Plot mit mehreren Temperaturen, wenn er bestimmt werden kann, die bessere Methode.

Bei den Vibrationspeaks lassen sich die Quantenzahlen deutlich leichter bestimmen, da diese höhere Intensitäten haben und sich nicht überlagern. Daher ist hier der Boltzmann-Plot sowohl vom Aufwand als auch von der Rechenzeit die Methode der Wahl. Dies zeigte sich auch in den deutlich geringeren Fehlern für diese Methode im Vergleich zu der Bestimmung über Peakverhältnisse und die Sequenzen. Auch für die Vibrationstemperaturen, die beim Boltzmann-Plot im Bereich von 2375 K bis 2655 K liegen, war eine leichte Abhängigkeit vom Material für CSBD und DDBD zu erkennen. Zudem konnte durch ein sehr gutes Bestimmtheitsmaß ($R^2 \geq 0,94$) des Boltzmann-Plots das Vorliegen einer Boltzmannverteilung für die Vibrationsniveaus gezeigt werden.

Auch die elektronische Anregungstemperatur wurde bestimmt, ist jedoch durch die Nutzung von nur zwei verschiedenen elektronischen Systemen sehr fehlerbehaftet. Die durch den Boltzmann-Plot bestimmten Temperaturen liegen im Bereich von 25 000 K bis 31 000 K und zeigen im Vergleich zur Elektronentemperatur, dass die Plasmen nicht im Gleichgewichtszustand vorliegen.

Die Elektronentemperaturen, die zusammen mit der reduzierten elektrischen Feldstärke durch den Vergleich mit über theoretische Abregungsmechanismen bestimmten Intensitätsverhältnissen des zweiten positiven und ersten negativen System bestimmt wurden, liegen im Bereich von 49 000 K bis 65 000 K für die Nutzung der Anregungs- und Ionisationswirkungsquerschnitte und für die Nutzung der Emissionswirkungsquerschnitte im Bereich von 87 000 K bis 107 000 K. Auch die reduzierten elektrischen Feldstärken variieren, je nach Methode, zwischen 250 Td bis 365 Td oder 490 Td bis 800 Td. Auch der große Einfluss der Literaturwerte für die Prozesskonstanten konnte gezeigt werden. Die Werte sind also eher relativ zu bewerten. Hierbei lässt sich keine Abhängigkeit ableiten, weder vom Material noch von den gemessenen Leistungen. Allerdings zeigten die Werte für das RP die geringsten Schwankungen und die für die DDBD die größten. Die Elektronentemperaturen des RP sind im Vergleich zur CSBD etwas niedriger. Aber unter Berücksichtigung der Schwankungen und des Fehlers sind alle Werte als gleich zu betrachten. Es waren also keine deutlichen Unterschiede zwischen den Entladungen bezüglich der reduzierten elektrischen Feldstärke und der Elektronentemperatur erkennbar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Wirkung der CSBD und der DDBD auf die Materialien als gleichwertig angenommen werden kann. Das RP hat durch seine indirekte Behandlung eine geringere Wirkung. Allerdings ist die Behandlung mittels RP auch geringeren Schwankungen unterworfen. Bei der CSBD und der DDBD zeigte sich die Materialabhängigkeit auch in der Rotations- und Vibrationstemperatur, mit größeren Unterschieden für die DDBD. Zudem scheinen bei Ahorn die holzeigenen schwachen Säuren, die für die Pufferwirkung verantwortlich sind, abgebaut zu werden. Die DDBD hat außerdem die Proben etwas flächiger bei geringerer Leistung behandelt (siehe Anhang H und Tab. 2.2).

Alle drei Entladungstypen haben ihre Daseinsberechtigung: Die Oberflächengleitentladung kann unabhängig von der Materialdicke behandeln und ist effektiver als das Remote-Plasma. Die Volumenentladung ist im Gegensatz zur Oberflächengleitentladung nicht auf eine sehr plane Oberfläche angewiesen, ist jedoch durch die Spannungsversorgung in der Materialdicke limitiert. Das Remote-Plasma ist universell einsetzbar und arbeitet sehr reproduzierbar. Jedoch ist die Wirkung auf die Oberflächen etwas geringer als bei den anderen

Entladungen. Eine Methode, die verschiedenen Einschränkungen zu beseitigen, besteht in der Kombination der Entladungstypen. So ist beispielsweise 2016 ein Patent für eine Plasmadüse, Disc Jet genannt, eingereicht worden, die je nach Betriebsart ein Remote-Plasma / Jet System mit einer Oberflächengleitentladung oder einer Volumenentladung kombiniert [178].

7 Ausblick

Der Vergleich der Entladungsarten und der Temperaturbestimmung in dieser Arbeit bildet einen weiteren Schritt in Richtung eines „intelligenten“ Plasmas. Jedoch muss der Einfluss der Leistung sowie der Feuchtigkeit und Dichte von Materialien auch auf die Plasmatemperaturen weiter untersucht werden. Mithilfe weiterer Untersuchungen könnten die Plasmatemperaturen gelenkt werden, sodass beispielsweise mit der Stellschraube der Leistung bestimmte Plasmaprozesse bevorzugt ablaufen. Studien bezüglich des Einflusses der Luftfeuchtigkeit werden derzeit ergänzend schon durchgeführt.

In Hinsicht auf die Rotationstemperaturbestimmung sollte das Augenmerk auf die Methode des Rotations-Boltzmann-Plots gelegt werden. Hierbei könnten möglicherweise durch die experimentelle Bestimmung der Spaltfunktion des Spektrometers und das Falten mit den Emissionsspektren die Rotationsbanden besser separiert werden. Ein anderer Ansatz zur Auswertung aller Rotationsbanden mittels Boltzmann-Plot-Methode wäre die Addition der Hönl-London-Faktoren für überlagerte Rotationsbanden. Hierdurch könnte die Verteilung der Rotationsniveaus weitergehend untersucht werden.

Die in dieser Arbeit genutzten Auswertungen sind in Matlab programmiert worden und bieten somit auch die Basis für eine automatisierte Auswertung.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Maxwell-Boltzmann-Verteilung für Elektronen	9
2.2	Boltzmannverteilung der Besetzungsdichten	10
2.3	Schwarzkörperstrahlung	11
2.4	Varianten einer DBE	15
2.5	Ersatzschaltbilder für DBE	16
2.6	Koplanare Oberflächengleitentladung (CSBD)	17
2.7	Direkte dielektrisch behinderte Entladung (DDBD)	18
2.8	Remote-Plasma (RP)	19
2.9	Zeitliche Einordnung von Plasmaprozessen, nach [16]	22
2.10	Schematische Darstellung möglicher Übergänge der Zustände ($e'v'J'$) und ($e''v''J''$) in zweiatomigen Molekülen	26
2.11	Kopplung von l und s für ein einzelnes Elektron, aus [35] ☹☹	33
2.13	Wellenfunktionen für bindende und antibindende Orbitale, aus [40, 41] ☹☹	37
2.14	Hund'scher Kopplungsfall (a)	39
2.15	Hund'scher Kopplungsfall (b)	40
2.16	Hund'scher Kopplungsfall (c)	41
2.17	Hund'scher Kopplungsfall (d)	42
2.18	Franck-Condon-Prinzip, nach [54] ☹☹	53
2.19	Fortrat-Diagramm und Spektrum für AlH, aus [58] mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature	56
4.1	Aufbau Emissionsspektroskopie	68
4.2	Spektrum der CSBD auf Ahorn	68
4.3	Elektronenenergiewahrscheinlichkeitsfunktionen EEPF	70

4.4	Abhängigkeit der mittleren Elektronenenergie von der reduzierten elektrischen Feldstärke	71
4.5	Spektrenvergleich für die CSBD auf Ahorn für $\Delta v = 0$	74
4.6	Spektrenvergleich für die CSBD auf Ahorn für den Übergang $v = 0 - 0$	74
4.7	Aufspaltung der Rotationsniveaus bei Stickstoff, aus [31] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons	77
4.8	Boltzmann-Plot zur Rotationstemperaturbestimmung	78
4.9	Boltzmann-Plot zur Vibrationstemperaturbestimmung	84
4.10	Boltzmann-Plot zur Bestimmung der elektronischen Anregungstemperatur	88
4.11	Einfluss der g-Faktoren auf das berechnete, theoretische Verhältnis	95
4.12	Einfluss der Wirkungsquerschnitte auf das berechnete, theoretische Verhältnis	97
4.13	Abhängigkeit der mittleren Elektronenenergie von der reduzierten elektrischen Feldstärke	98
C.1	Exemplarischer Strom-Spannungsverlauf für die CSBD auf Ahorn	189
C.2	Exemplarischer Strom-Spannungsverlauf für die DDBD auf Ahorn	190
C.3	Exemplarischer Strom-Spannungsverlauf für das RP auf Ahorn	190
D.1	Zuordnung der Rotationsquantenzahlen, nach [155]	193
D.2	Zuordnung der Rotationsquantenzahlen, aus [31] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons	194
D.3	Zuordnung der Rotationsquantenzahlen durch Energieberechnung für den intermediären Fall	194
D.4	Zuordnung der Rotationsquantenzahlen, nach [154]	195
D.5	Vereinfachtes Termschema von N_2 , aus [179] 	196
H.1	Exemplarische Infrarotaufnahme der Oberflächenerwärmung durch die CSBD	207
H.2	Exemplarische Infrarotaufnahme der Oberflächenerwärmung durch die DDBD	208

H.3 Exemplarische Infrarotaufnahme der Oberflächenerwärmung durch
die RP 208

Tabellenverzeichnis

2.1	Klassifizierung von Plasmen nach der Größenordnung der Temperaturen, nach [6] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons	6
2.2	Mittlere elektrische Leistung, Oberflächenleistungsdichte und maximale Spannungsamplitude	20
2.3	Auflistung der Drehimpulse für Atome und Moleküle, nach [36], mit freundlicher Genehmigung der American Physical Society	34
2.4	Verschiedene Nomenklaturen der Termsymbole abhängig vom Kopplungsfall [42]	38
2.5	Statistische Gewichte definiert durch Parität und Kernspin für zweiatomige homonukleare Moleküle [31]	45
2.6	Eigenschaften der verwendeten Materialien	60
4.1	Rotationstemperaturen bestimmt mittels Spektrenvergleich der Sequenzen	73
4.2	Rotationstemperaturen bestimmt mittels Spektrenvergleich der Rotationsbanden einzelner Vibrationsübergänge	75
4.3	Rotationstemperaturen bestimmt mittels Spektrenvergleich in den Intervallen 334–335,5 nm und 334–337,1 nm	76
4.4	Rotationstemperatur bestimmt über den Boltzmann-Plot im Bereich $20 \leq K \leq 29$ zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Regression	79
4.5	Vergleich der verschiedenen Rotationstemperaturen	79
4.6	Vibrationstemperaturen bestimmt mittels Spektrenvergleich	82

4.7	Vibrationstemperaturen bestimmt mittels Spektrenvergleich der Vibrationssequenzen sowie der Mittelwert mit Standardabweichung für die vier ermittelten Temperaturen	83
4.8	Vibrationstemperatur bestimmt über den Boltzmann-Plot	85
4.9	Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Vibrationstemperaturbestimmung	85
4.10	Elektronische Anregungstemperatur, bestimmt über die Boltzmann-Plot-Methode	88
4.11	Datensätze für den Gewichtungsfaktor g sowie die resultierenden Gewichtungsfaktoren g bei $N(293\text{ K}) = 2,50474 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, $n_{\text{N}_2} = 0,78$ und $n_{\text{O}_2} = 0,21$	94
4.12	Verhältnisse der Gewichtungsfaktoren g <u>ohne</u> Berücksichtigung der assoziativen Anlagerung für N_2^+	94
4.13	Verhältnisse der Gewichtungsfaktoren g <u>mit</u> Berücksichtigung der assoziativen Anlagerung für N_2^+	95
4.14	Reduzierte elektrische Feldstärke E/N , mittlere Elektronenenergie \mathcal{E}_e und mittlere Elektronentemperatur T_e für die verschiedenen Entladungsarten bei Nutzung der Anregungs-/Ionisationswirkungsquerschnitte, veröffentlicht in [18]	99
4.15	Reduzierte elektrische Feldstärke E/N , mittlere Elektronenenergie \mathcal{E}_e und mittlere Elektronentemperatur T_e für die verschiedenen Entladungsarten bei Nutzung der Emissionswirkungsquerschnitte, veröffentlicht in [172]	99
A.1	Reinheitsklassen der Druckluft	185
D.1	Konstanten zur Energieberechnung für $\text{N}_2\ C^3\Pi_u$	192
D.2	Konstanten zur Energieberechnung für $\text{N}_2\ B^3\Pi_g$	192
E.1	Kenndaten des verwendeten Echelle-Spektrometers der Firma LTB Berlin	197

Literatur

- [1] A. Wagenführ und F. Scholz, Hrsg. *Taschenbuch der Holztechnik*. 2., aktualisierte Aufl. München: Fachbuchverl. Leipzig, 2012. ISBN: 978-3446-43179-9. DOI: 10.3139/9783446431799.
- [2] R. M. Rowell, Hrsg. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. 2. ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2013. ISBN: 978-1-4398-5380-1.
- [3] H. Militz und M. Altgen. „Processes and Properties of Thermally Modified Wood Manufactured in Europe“. In: *Deterioration and protection of sustainable biomaterials*. Hrsg. von T. P. Schultz. Bd. 1158. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Soc, 2014, S. 269–285. ISBN: 0-8412-3004-8. DOI: 10.1021/bk-2014-1158.ch016.
- [4] R. Wascher u. a. „Plywood made from plasma-treated veneers: Melamine uptake, dimensional stability, and mechanical properties“. In: *Journal of Wood Science* 63.4 (2017), S. 338–349. ISSN: 1611-4663. DOI: 10.1007/s10086-017-1632-5.
- [5] A. Wolkenhauer u. a. „Plasma Treatment of Wood–Plastic Composites to Enhance Their Adhesion Properties“. In: *J. Adhes. Sci. Technol.* 22.16 (2008), S. 2025–2037. DOI: 10.1163/156856108X332543.
- [6] R. Hippler u. a., Hrsg. *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques (2 volume set)*. 2. Aufl. Wiley-VCH, 2008. ISBN: 9783527406739.
- [7] G. Wiegleb. „Physikalische Eigenschaften von Gasen“. In: *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016, S. 7–118. DOI: 10.1007/978-3-658-10687-4_2.

-
- [8] S. Jennings. „The mean free path in air“. In: *Journal of Aerosol Science* 19.2 (Apr. 1988), S. 159–166. DOI: 10.1016/0021-8502(88)90219-4.
- [9] A. von Keudell. *Einführung in die Plasmaphysik II: Niedertemperaturplasmen: Vorlesungsskript Wintersemester 2010/11*. 2013. URL: <http://www.ep2.rub.de/files/skripte/skriptpp2.pdf> (besucht am 13.11.2017).
- [10] H.-J. Kunze. *Introduction to Plasma Spectroscopy*. Bd. 56. Springer Series on atomic, optical, and plasma physics. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. ISBN: 978-3-642-02232-6. DOI: 10.1007/978-3-642-02233-3.
- [11] J. Loureiro und J. Amorim. *Kinetics and spectroscopy of low temperature plasmas*. Graduate Texts in Physics. Cham: Springer International Publishing, 2016. ISBN: 978-3-319-09253-9.
- [12] H. R. Griem. „Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy“. In: *Physical Review* 131.3 (1963), S. 1170–1176. DOI: 10.1103/PhysRev.131.1170.
- [13] van der Mullen, J. A. M. „Excitation equilibria in plasmas; a classification“. In: *Physics Reports* 191.2-3 (1990), S. 109–220. ISSN: 0370-1573. DOI: 10.1016/0370-1573(90)90152-R.
- [14] G. J. M. Hagelaar und L. C. Pitchford. „Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 14.4 (2005), S. 722–733. DOI: 10.1088/0963-0252/14/4/011.
- [15] S. Pancheshnyi u. a., Hrsg. *LXcat database*. URL: www.lxcat.net (besucht am 06.12.2017).
- [16] A. Helmke. „Physikalische und mikrobiologische Studien zu Therapiepotentialen und -risiken für die Anwendung nicht-thermischer Atmosphärendruckplasmen an kutanen Oberflächen“. Dissertation. Clausthal-Zellerfeld: TU Clausthal, 2014.

- [17] B. Hünnekens u. a. „Plasma treatment of wood-polymer composites: A comparison of three different discharge types and their effect on surface properties“. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 133.18 (2016). DOI: 10.1002/APP.43376.
- [18] F. Peters u. a. „Comparison of three dielectric barrier discharges regarding their physical characteristics and influence on the adhesion properties on maple, high density fiberboards and wood plastic composite“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 50.47 (2017), S. 475206. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/1361-6463/aa8fad.
- [19] Y. Itikawa, Hrsg. *Molecular Processes in Plasmas: Collisions of Charged Particles with Molecules*. Bd. 43. Springer Series on atomic, optical, and plasma physics. Berlin und Heidelberg: Springer, 2007. ISBN: 9783540726098. DOI: 10.1007/978-3-540-72580-0.
- [20] D. Staack u. a. „Spectroscopic studies and rotational and vibrational temperature measurements of atmospheric pressure normal glow plasma discharges in air“. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 15.4 (2006), S. 818–827. DOI: 10.1088/0963-0252/15/4/027.
- [21] A. Chelouah u. a. „A new method for temperature evaluation in a nitrogen discharge“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27.5 (1994), S. 940–945. DOI: 10.1088/0022-3727/27/5/010.
- [22] R. Friedl und U. Fantz. „Spectral intensity of the N₂ emission in argon low-pressure arc discharges for lighting purposes“. In: *New Journal of Physics* 14.4 (2012), S. 043016. ISSN: 1367-2630. DOI: 10.1088/1367-2630/14/4/043016.
- [23] C. Laux. „Radiation and nonequilibrium collisional-radiative models“. In: *VKI Special Course on Physico-chemical models for high enthalpy and plasma flow*. von Karman Institute for Fluid Dynamics, 4.-7.6.2002.
- [24] G. Herzberg. *Spectra of Diatomic Molecules*. 2. Aufl. Bd. 1. Molecular spectra and molecular structure. New York: Van Nostrand, 1950.

-
- [25] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg und s.l.: Springer Berlin Heidelberg, 1996. ISBN: 3-540-57096-9.
- [26] W. Demtröder. *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. München: Oldenbourg, 2003. ISBN: 3486249746.
- [27] W. Demtröder. *Atome, Moleküle und Festkörper: Mit 9 Farbtafeln, 48 Tabellen, zahlreichen durchgerechneten Beispielen und 151 Übungsaufgaben mit ausführlichen Lösungen*. 4., überarb. Aufl. Bd. / Wolfgang Demtröder ; Bd. 3. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer, 2010. ISBN: 978-3-642-03911-9.
- [28] W. Demtröder. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics*. 2. ed. Graduate Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 9783642102974. DOI: 10.1007/978-3-642-10298-1.
- [29] P. F. Bernath. *Spectra of atoms and molecules*. Third edition. Oxford, New York und Auckland: Oxford University Press, 2016. ISBN: 9780199382576.
- [30] J. M. Hollas. *Moderne Methoden der Spektroskopie*. 2. Aufl. Braunschweig: Vieweg, 1995. ISBN: 3528066008.
- [31] V. N. Ochkin. *Spectroscopy of low temperature plasma*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN: 978-3-527-40778-1.
- [32] P. W. Atkins und J. de Paula. *Physikalische Chemie*. 4., vollst. überarb. Aufl., 2. Nachdr. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. ISBN: 978-3-527-31546-8.
- [33] G. Herzberg und K. P. Huber. *Constants of Diatomic Molecules*. Bd. 4. Molecular spectra and molecular structure. New York und London: Van Nostrand Reinhold, 1979. ISBN: 0-442-23394-9.
- [34] J. L. Dunham. „The Energy Levels of a Rotating Vibrator“. In: *Physical Review* 41.6 (1932), S. 721. DOI: 10.1103/PhysRev.41.721.
- [35] Wikimedia Commons contributors. *LS coupling*. Hrsg. von Wikimedia Commons, the free media repository. 22.12.2011. URL: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:LS_coupling.svg&oldid=216952430 (besucht am 20.11.2017).

- [36] J. H. van Vleck. „The Coupling of Angular Momentum Vectors in Molecules“. In: *Reviews of Modern Physics* 23.3 (1951), S. 213–227. ISSN: 0034-6861. DOI: 10.1103/RevModPhys.23.213.
- [37] J. T. Hougen. „Classification of Rotational Energy Levels for Symmetric-Top Molecules“. In: *The Journal of Chemical Physics* 37.7 (1962), S. 1433–1441. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1733301.
- [38] J. T. Hougen. „Classification of Rotational Energy Levels. II“. In: *The Journal of Chemical Physics* 39.2 (1963), S. 358–365. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1734253.
- [39] J. T. Hougen und G. G. Wiersma. „The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules“. In: *Monograph (NIST MN) - 115* (2001).
- [40] Wikimedia Commons contributors. *Additive Überlagerung von Wellenfunktionen*. Hrsg. von Wikimedia Commons, the free media repository. 1.05.2015. URL: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Wave_functions_binding.svg&oldid=159299109 (besucht am 16.11.2017).
- [41] Wikimedia Commons contributors. *Subtractive superposition of wave functions: Subtraktive Überlagerung von Wellenfunktionen*. Hrsg. von Wikimedia Commons, the free media repository. 1.05.2015. URL: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Wave_functions_anti-binding.svg&oldid=159299108 (besucht am 07.11.2017).
- [42] E. E. Nikitin und R. N. Zare. „Correlation diagrams for Hund’s coupling cases in diatomic molecules with high rotational angular momentum“. In: *Molecular Physics* 82.1 (1994), S. 85–100. ISSN: 0026-8976. DOI: 10.1080/00268979400100074.
- [43] I. V. Hertel und C.-P. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-642-11973-6.

- [44] G. Herzberg. *The spectra and structures of simple free radicals: An introduction to molecular spectroscopy*. New York NY: Dover Publ, 1988. ISBN: 0-486-65821-X.
- [45] G. Herzberg. *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. Bd. 2. Molecular spectra and molecular structure. New York: Van Nostrand, 1945.
- [46] H. W. Woolley. „Calculation of thermodynamic functions for polyatomic molecules“. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 56.2 (1956), S. 105. ISSN: 0091-0635. DOI: 10.6028/jres.056.015.
- [47] M. Šimečková u. a. „Einstein A-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the HITRAN database“. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 98.1 (2006), S. 130–155. ISSN: 0022-4073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2005.07.003.
- [48] I. Kovács. *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*. London: Hilger, 1969.
- [49] A. Schadee. „On the Normalization of Hönl-London Factors“. In: *Astronomy and Astrophysics* 14 (1971), S. 401. ISSN: 0004-6361.
- [50] N. N. Sobolev, Hrsg. *Electron excited molecules in nonequilibrium plasma*. Bd. 179, Suppl. vol. 2. Proceedings of the Lebedev Physics Institute of the Academy of Sciences of the USSR. Commack, NY: Nova Science Publ, 1989. ISBN: 0-941743-25-X.
- [51] C. Biloiu u. a. „An alternative method for gas temperature determination in nitrogen plasmas: Fits of the bands of the first positive system ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$)“. In: *Journal of Applied Physics* 101.7 (2007), S. 073303. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.2537448.
- [52] F. R. Gilmore, R. R. Laher und P. J. Espy. „Franck–Condon Factors, r-Centroids, Electronic Transition Moments, and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems“. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21.5 (1992), S. 1005. DOI: 10.1063/1.555910.
- [53] A. Lofthus und P. H. Krupenie. „The spectrum of molecular nitrogen“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 6.1 (1977), S. 113–307. ISSN: 0047-2689. DOI: 10.1063/1.555546.

- [54] Onno Gabriel. *Vibronische Übergänge zur Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips*. Hrsg. von Wikimedia Commons, the free media repository. 28.08.2012. URL: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Franck-Condon-Prinzip.svg&oldid=76785848> (besucht am 07.11.2017).
- [55] T.-L. Zhao u. a. „Determination of vibrational and rotational temperatures in a gliding arc discharge by using overlapped molecular emission spectra“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.34 (2013), S. 345201. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/46/34/345201.
- [56] P. Andre u. a. „Comparison between Gibbs free energy minimization and mass action law for a multitemperature plasma with application to nitrogen“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 17.2 (1997), S. 207–217. ISSN: 1572-8986. DOI: 10.1007/BF02766816.
- [57] G. Faure. „Partition Functions for Diatomic Molecules in Plasmas out of Thermal Equilibrium“. In: *Plasma Science and Technology* 14.3 (2012), S. 192. ISSN: 1009-0630. DOI: 10.1088/1009-0630/14/3/03.
- [58] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Vierte, völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Springer-Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer, 2003. ISBN: 9783662088272. DOI: 10.1007/978-3-662-08826-5.
- [59] A. Budó. „Über die Triplett-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall und Anwendung derselben auf die $B^3\Pi$ -, $C^3\Pi$ -Terme des N_2 -Moleküls“. In: *Zeitschrift für Physik* 96.3-4 (1935), S. 219–229. ISSN: 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01341523.
- [60] P. Schütt. *Enzyklopädie der Holzgewächse: Handbuch und Atlas der Dendrologie*. Weinheim: Wiley-VCH, 1994. ISBN: 978-3-527-67851-8.
- [61] J. Lu u. a. „Effect of Moisture Sorption State on Vibrational Properties of Wood“. In: *Forest Products Journal* 62.3 (2012), S. 171–176. ISSN: 0015-7473. DOI: 10.13073/0015-7473-62.3.171.

- [62] P. Niemz und W. Sonderegger. „Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von Holzwerkstoffen“. In: *Bauphysik* 31.4 (2009), S. 244–249. ISSN: 01715445. DOI: 10.1002/bapi.200910032.
- [63] K. Segerholm. „Characteristics of wood plastic composites based on modified wood: Moisture properties, biological performance and micromorphology“. Dissertation. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology, 2012-11-19.
- [64] C. D. Risbrudt. „Wood and Society“. In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Hrsg. von R. M. Rowell. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2005. ISBN: 0849315883.
- [65] B. Esteves und H. Pereira. „Wood modification by heat treatment: a review“. In: *BioResources* 4.1 (2008), S. 370–404. ISSN: 1930-2126. DOI: 10.15376/biores.4.1.370-404.
- [66] H. Militz. „Die Verbesserung des Schwind- und Quellverhaltens und der Dauerhaftigkeit von Holz mittels Behandlung mit unkatalysiertem Essigsäureanhydrid“. In: *Holz als Roh- und Werkstoff* 49.4 (1991), S. 147–152. DOI: 10.1007/BF02607895.
- [67] B. F. Tjeerdsma u. a. „Characterisation of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement“. In: *Holz als Roh- und Werkstoff* 56.3 (1998), S. 149. DOI: 10.1007/s001070050287.
- [68] C. Y. Kim und D. Goring. „Corona-induced bonding of synthetic polymers to wood“. In: *Pulp Pap Mag Can* 72 (1971).
- [69] W. Viöl. „Method for modifying wooden surfaces by electrical discharges at atmospheric pressure“. WO0139944. 2001.
- [70] W. Chen u. a. „Fast enhancement on hydrophobicity of poplar wood surface using low-pressure dielectric barrier discharges (DBD) plasma“. In: *Applied Surface Science* 407 (2017), S. 412–417. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.048.
- [71] M. Abbasipour u. a. „Wood surface functionalization by means of low-pressure air plasma“. In: *Radiation Effects and Defects in Solids* 167.11 (2012), S. 814–825. ISSN: 1042-0150. DOI: 10.1080/10420150.2012.688748.

- [72] Y. Liu u. a. „Plasma surface treatment of wood powder/polyethylene composites-effect of treatment time on surface characteristics of the composites“. In: *Acta Polymerica Sinica* 010.6 (2010), S. 782–787. DOI: 10.3724/SP.J.1105.2010.09384.
- [73] I. Aydin und C. Demirkir. „Activation of Spruce Wood Surfaces by Plasma Treatment After Long Terms of Natural Surface Inactivation“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 30.5 (2010), S. 697–706. ISSN: 1572-8986. DOI: 10.1007/s11090-010-9244-5.
- [74] M. N. Acda u. a. „Effects of plasma modification on adhesion properties of wood“. In: *Int. J. Adhes. Adhes.* 32 (2012), S. 70–75. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2011.10.003.
- [75] V. Blanchard, P. Blanchet und B. Riedl. „Surface Energy Modification by Radiofrequency Inductive and Capacitive Plasmas at Low Pressures on Sugar Maple: An Exploratory Study“. In: *Wood and Fiber Science* 41.3 (2009), S. 245–254.
- [76] W. L. Esteves Magalhães und M. Ferreira de Souza. „Solid softwood coated with plasma-polymer for water repellence“. In: *Surface and Coatings Technology* 155.1 (2002), S. 11–15. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00029-4.
- [77] L. Podgorski u. a. „Surface modification of wood by plasma polymerisation“. In: *Pigment & Resin Technology* 31.1 (2002), S. 33–40. ISSN: 0369-9420. DOI: 10.1108/03699420210412575.
- [78] P. Rehn und W. Viöl. „Dielectric barrier discharge treatments at atmospheric pressure for wood surface modification“. In: *European Journal of Wood and Wood Products* 61.2 (2003), S. 145–150. ISSN: 0018-3768. DOI: 10.1007/S00107-003-0369-6.
- [79] M. Bente u. a. „Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics“. In: *Holz Roh- Werkst.* 62.3 (2004), S. 157–163. DOI: 10.1007/s00107-004-0475-0.

- [80] M. Odrášková u. a. „Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge assisted deposition of water repellent films from N₂/HMDSO mixtures on wood surface“. In: *XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases*. 2007, S. 803–806.
- [81] A. R. Denes u. a. „Hexamethyldisiloxane-Plasma Coating of Wood Surfaces for Creating Water Repellent Characteristics“. In: *Holzforschung* 53.3 (1999), S. 163. ISSN: 1437-434X. DOI: 10.1515/HF.1999.052.
- [82] G. Avramidis u. a. „Water-Repellent Coatings on Wood Surfaces Generated by a Dielectric Barrier Discharge Plasma Jet at Atmospheric Pressure“. In: *Fourth European Conference on Wood Modification (ECWM4)*. 2009, S. 269–275.
- [83] A. R. Denes und R. A. Young. „Reduction of Weathering Degradation of Wood Through Plasma-Polymer Coating“. In: *Holzforschung* 53.6 (1999), S. 104. ISSN: 1437-434X. DOI: 10.1515/HF.1999.104.
- [84] G. Toriz u. a. „Highly Hydrophobic Wood Surfaces Prepared by Treatment With Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges“. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 22.16 (2008), S. 2059–2078. ISSN: 0169-4243. DOI: 10.1163/156856108X332561.
- [85] R. Köhler u. a. „Atmospheric Pressure Plasma Coating of Wood and MDF with Polyester Powder“. In: *Coatings* 7.10 (2017), S. 171. ISSN: 2079-6412. DOI: 10.3390/coatings7100171.
- [86] L. Wallenhorst u. a. „UV-blocking properties of Zn/ZnO coatings on wood deposited by cold plasma spraying at atmospheric pressure“. In: *Applied Surface Science* 434 (2018), S. 1183–1192. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.10.214.
- [87] J. Prégent u. a. „Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂–O₂ dielectric barrier discharges open to ambient air“. In: *Cellulose* 22.5 (2015), S. 3397–3408. ISSN: 0969-0239. DOI: 10.1007/s10570-015-0736-6.

- [88] G. Avramidis u. a. „Improved absorption characteristics of thermally modified beech veneer produced by plasma treatment“. In: *European Journal of Wood and Wood Products* 70.5 (2012), S. 545–549. ISSN: 0018-3768. DOI: 10.1007/s00107-011-0581-8.
- [89] R. Wascher u. a. „Plywood made from plasma-treated veneers: Shear strength after shrinkage-swelling stress“. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 78 (2017), S. 212–215. ISSN: 01437496. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2017.07.003.
- [90] D. Altgen u. a. „The effect of air plasma treatment at atmospheric pressure on thermally modified wood surfaces“. In: *Wood Science and Technology* 50.6 (2016), S. 1227–1241. ISSN: 1432-5225. DOI: 10.1007/s00226-016-0856-7.
- [91] A. Wolkenhauer u. a. „Plasma treatment of heat treated beech wood – investigation on surface free energy“. In: *Holzforschung* 62.4 (2008). ISSN: 1437-434X. DOI: 10.1515/HF.2008.074.
- [92] A. Wolkenhauer u. a. „Investigation of Wood and Timber Surface Modification by Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure“. In: *Plasma Process. Polym.* 4.S1 (2007), S470–S474. DOI: 10.1002/ppap.200731209.
- [93] P. Rehn u. a. „Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure“. In: *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003), S. 515–518. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00372-4.
- [94] M. Odrášková u. a. „Plasma Activation of Wood Surface by Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge“. In: *Plasma Chem. Plasma Process.* 28.2 (2008), S. 203–211. DOI: 10.1007/s11090-007-9117-8.
- [95] J. Konnerth u. a. „Effect of plasma treatment on cell-wall adhesion of urea-formaldehyde resin revealed by nanoindentation“. In: *Holzforschung* 68.6 (2014). ISSN: 1437-434X. DOI: 10.1515/hf-2013-0130.
- [96] G. Avramidis u. a. „Improved bondability of wax-treated wood following plasma treatment“. In: *Wood Sci. Technol.* 45.2 (2011), S. 359–368. DOI: 10.1007/s00226-010-0327-5.

-
- [97] F. Perisse u. a. „MDF treatment with a Dielectric Barrier Discharge (DBD) torch“. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 79 (2017), S. 18–22. ISSN: 01437496. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2017.09.006.
- [98] D. Altgen u. a. „Enhancing mechanical properties of particleboards using plasma treated wood particles“. In: *European Journal of Wood and Wood Products* 73.2 (2015), S. 219–223. ISSN: 0018-3768. DOI: 10.1007/s00107-015-0879-z.
- [99] H. Huang u. a. „Wettability of Hybrid Poplar Veneers with Cold Plasma Treatments in Relation to Drying Conditions“. In: *Drying Technology* 29.3 (2011), S. 323–330. ISSN: 0737-3937. DOI: 10.1080/07373937.2010.496133.
- [100] R. Wascher u. a. „Improved DMDHEU uptake of beech veneers after plasma treatment at atmospheric pressure“. In: *European Journal of Wood and Wood Products* 73.4 (2015), S. 433–437. ISSN: 0018-3768. DOI: 10.1007/s00107-015-0916-y.
- [101] R. Wascher u. a. „Increasing the water uptake of wood veneers through plasma treatment at atmospheric pressure“. In: *European Journal of Wood and Wood Products* 72.5 (2014), S. 685–687. ISSN: 0018-3768. DOI: 10.1007/s00107-014-0815-7.
- [102] M. Chen u. a. „Development of an industrial applicable dielectric barrier discharge (DBD) plasma treatment for improving bondability of poplar veneer“. In: *Holzforschung* 70.7 (2016), S. 125. ISSN: 1437-434X. DOI: 10.1515/hf-2015-0122.
- [103] R. Wascher u. a. „Plasma induced effects within the bulk material of wood veneers“. In: *Surface and Coatings Technology* 259 (2014), S. 62–67. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.005.
- [104] A. Tóth u. a. „Surface analysis of groundwood paper treated by diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD) type atmospheric plasma in air and in nitrogen“. In: *Holzforschung* 61.5 (2007). ISSN: 1437-434X. DOI: 10.1515/HF.2007.080.

- [105] M. Černák u. a. „Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and its applications for in-line processing of low-added-value materials“. In: *The European Physical Journal Applied Physics* 47.2 (2009), S. 22806. ISSN: 1286-0042. DOI: 10.1051/epjap/2009131.
- [106] T. T. Nguyen u. a. „Wettability modification of heat-treated wood (HTW) via cold atmospheric-pressure nitrogen plasma jet (APPJ)“. In: *Holzforschung* 72.1 (2017), S. 37–43. ISSN: 1437-434X. DOI: 10.1515/hf-2017-0004.
- [107] J. Prigent u. a. „Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂ dielectric barrier discharges open to ambient air“. In: *Cellulose* 22.1 (2015), S. 811–827. ISSN: 0969-0239. DOI: 10.1007/s10570-014-0496-8.
- [108] B. Riedl u. a. „Effect of Wood Surface Modification by Atmospheric-Pressure Plasma on Waterborne Coating Adhesion“. In: *BioResources* 9.3 (2014), S. 4908–4923. ISSN: 1930-2126. DOI: 10.15376/biores.9.3.4908-4923.
- [109] A. Schutze u. a. „The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 26.6 (1998), S. 1685–1694. ISSN: 0093-3813. DOI: 10.1109/27.747887.
- [110] C. Tendero u. a. „Atmospheric pressure plasmas: A review“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61.1 (2006), S. 2–30. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/j.sab.2005.10.003.
- [111] R. Dorai und M. J. Kushner. „A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 36.6 (2003), S. 666. ISSN: 1361-6463.
- [112] B. Eliasson, M. Hirth und U. Kogelschatz. „Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 20.11 (1987), S. 1421. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/20/11/010.

-
- [113] U. Kogelschatz, B. Eliasson und M. Hirth. „Ozone Generation from Oxygen and Air: Discharge Physics and Reaction Mechanisms“. In: *Ozone: Science & Engineering* 10.4 (1988), S. 367–377. ISSN: 0191-9512. DOI: 10.1080/01919518808552391.
- [114] M. Asandulesa, I. Topala und N. Dumitrascu. „Effect of helium DBD plasma treatment on the surface of wood samples“. In: *Holzforschung* 64.2 (2010), S. 849. ISSN: 1437-434X. DOI: 10.1515/hf.2010.025.
- [115] O. Levasseur u. a. „Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures“. In: *Plasma Processes and Polymers* 9.11-12 (2012), S. 1168–1175. ISSN: 16128850. DOI: 10.1002/ppap.201100222.
- [116] O. Levasseur u. a. „Experimental and modelling study of organization phenomena in dielectric barrier discharges with structurally inhomogeneous wood substrates“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 23.5 (2014), S. 054006. ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/23/5/054006.
- [117] O. Levasseur u. a. „Influence of substrate outgassing on the plasma properties during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure“. In: *Plasma Processes and Polymers* 14.8 (2017), S. 1600172. ISSN: 16128850. DOI: 10.1002/ppap.201600172.
- [118] O. Levasseur u. a. „Deposition of fluorocarbon groups on wood surfaces using the jet of an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge“. In: *Wood Science and Technology* 51.6 (2017), S. 1339–1352. ISSN: 1432-5225. DOI: 10.1007/s00226-017-0958-x.
- [119] Q. Y. Zhang u. a. „Determination of vibrational and rotational temperatures in highly constricted nitrogen plasmas by fitting the second positive system of N₂ molecules“. In: *AIP Advances* 5.5 (2015), S. 057158. ISSN: 2158-3226. DOI: 10.1063/1.4921916.
- [120] A. F. van Gessel u. a. „Temperature fitting of partially resolved rotational spectra“. In: *Journal of Instrumentation* 7.02 (2012), S. C02054–C02054. ISSN: 1748-0221. DOI: 10.1088/1748-0221/7/02/C02054.

- [121] M. Bazavan und I. Iova. „Temperature determination of a cold N₂ discharge plasma by the fit of the experimental spectra with the simulated emission spectra“. In: *Romanian Reports in Physics* 60.3 (2008), S. 671–678. ISSN: 1221-1451.
- [122] S. Y. Moon und W. Choe. „A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O₂ and N₂⁺ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58.2 (2003), S. 249–257. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00259-8.
- [123] H. Akatsuka. „Progresses in Experimental Study of N₂ Plasma Diagnostics by Optical Emission Spectroscopy“. In: *Chemical Kinetics in Air Plasmas at Atmospheric Pressure*. Hrsg. von C. Riccardi und R. Barni. INTECH Open Access Publisher, 2012. ISBN: 978-953-51-0132-1. DOI: 10.5772/36512.
- [124] A. Chelouah, E. Marode und G. Hartmann. „Measurement of rotational and vibrational temperatures in a low-pressure plasma device using the Abel transform and a spectral slit function“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 27.4 (1994), S. 770. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/27/4/015.
- [125] H. Nassar u. a. „N₂⁺ / N₂ ratio and temperature measurements based on the first negative N₂⁺ and second positive N₂ overlapped molecular emission spectra“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 37.14 (2004), S. 1904–1916. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/37/14/005.
- [126] D. Staack u. a. „Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge“. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 14.4 (2005), S. 700–711. DOI: 10.1088/0963-0252/14/4/009.
- [127] J. Hirschberg u. a. „Influence of excitation pulse duration of dielectric barrier discharges on biomedical applications“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.16 (2013), S. 165201. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/46/16/165201.
- [128] A. Helmke u. a. „Impact of Electrode Design, Supply Voltage and Interelectrode Distance on Safety Aspects and Characteristics of a Medical

- DBD Plasma Source“. In: *Contributions to Plasma Physics* 53.9 (2013), S. 623–638. ISSN: 1521-3986. DOI: 10.1002/ctpp.201200133.
- [129] P. Bruggeman u. a. „Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy“. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 18.2 (2009), S. 25017. DOI: 10.1088/0963-0252/18/2/025017.
- [130] P. Bruggeman u. a. „Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 17.2 (2008), S. 025012. ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/17/2/025012.
- [131] C. O. Laux u. a. „Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas“. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 12.2 (2003), S. 125. DOI: 10.1088/0963-0252/12/2/301.
- [132] A. Gulec, L. Oksuz und N. Hershkowitz. „Optical studies of dielectric barrier plasma aerodynamic actuators“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 20.4 (2011), S. 045019. ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/20/4/045019.
- [133] O. Motret u. a. „Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed dielectric barrier discharge - gas temperature and molecular fraction effects“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 33.12 (2000), S. 1493. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/33/12/311.
- [134] C.-J. Chen und S.-Z. Li. „Spectroscopic measurement of plasma gas temperature of the atmospheric-pressure microwave induced nitrogen plasma torch“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 24.3 (2015), S. 035017. ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/24/3/035017.
- [135] P. J. Bruggeman u. a. „Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: A review“. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 23.2 (2014), S. 023001. DOI: 10.1088/0963-0252/23/2/023001.
- [136] C. J. Seliskar, D. C. Miller und P. A. Fleitz. „ICP Rotational Spectroscopic Temperature Determination Using N_2 and N_2^+ “. In: *Appl. Spectrosc.* 41.4 (1987), S. 658–660.

- [137] J. Voráč u. a. „State-by-state emission spectra fitting for non-equilibrium plasmas: OH spectra of surface barrier discharge at argon/water interface“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 50.29 (2017), S. 294002. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/1361-6463/aa7570.
- [138] A. Sarani, A. Y. Nikiforov und C. Leys. „Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements“. In: *Physics of Plasmas* 17.6 (2010), S. 063504. DOI: 10.1063/1.3439685.
- [139] T. Sakka, K. Saito und Y. H. Ogata. „Emission spectra of the species ablated from a solid target submerged in liquid: Vibrational temperature of C₂ molecules in water-confined geometry“. In: *Applied Surface Science* 197-198 (2002), S. 246–250. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00373-2.
- [140] F. Iza und J. A. Hopwood. „Rotational, Vibrational, and Excitation Temperatures of a Microwave-Frequency Microplasma“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 32.2 (2004), S. 498–504. ISSN: 0093-3813. DOI: 10.1109/TPS.2004.826145.
- [141] S. Y. Moon, W. Choe und B. K. Kang. „A uniform glow discharge plasma source at atmospheric pressure“. In: *Applied Physics Letters* 84.2 (2004), S. 188. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1639135.
- [142] S. Förster, C. Mohr und W. Viöl. „Investigations of an atmospheric pressure plasma jet by optical emission spectroscopy“. In: *Surf. Coat. Technol.* 200.1-4 (2005), S. 827–830. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.217.
- [143] F. J. Gordillo-Vázquez, M. Camero und C. Gómez-Aleixandre. „Spectroscopic measurements of the electron temperature in low pressure radiofrequency Ar/H₂/C₂H₂ and Ar/H₂/CH₄ plasmas used for the synthesis of nanocarbon structures“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 15.1 (2006), S. 42–51. ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/15/1/007.
- [144] W. Tie u. a. „Effect of pulse energy on the dynamic development of spark-plasma-jet driven by nanosecond high-voltage pulse“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 27.1 (2017), S. 015005. ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/1361-6595/aa9e6f.

-
- [145] Y. Creighton. „Pulsed positive corona discharges: Fundamental study and application to flue gas treatment“. Dissertation. Technische Universität Eindhoven, 1994. DOI: 10.6100/IR421458.
- [146] P. Paris u. a. „Measurement of intensity ratio of nitrogen bands as a function of field strength“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 37.8 (2004), S. 1179. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/37/8/005.
- [147] P. Paris u. a. „Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38.21 (2005), S. 3894–3899. DOI: 10.1088/0022-3727/38/21/010.
- [148] P. Paris u. a. „Reply to comments on ‘Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas’“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39.12 (2006), S. 2636–2639. DOI: 10.1088/0022-3727/39/12/N01.
- [149] S. Pancheshnyi. „Comments on ‘Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas’“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39.8 (2006), S. 1708–1710. DOI: 10.1088/0022-3727/39/8/N01.
- [150] S. Avtaeva u. a. „Characterization of the large area plane-symmetric low-pressure DC glow discharge“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 124 (2016), S. 25–39. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/j.sab.2016.08.021.
- [151] N. Mertens u. a. „Inactivation of Microorganisms Using Cold Atmospheric Pressure Plasma with Different Temporal Discharge Characteristics“. In: *Plasma Processes and Polymers* 11.10 (2014), S. 910–920. ISSN: 1612-8869. DOI: 10.1002/ppap.201300184.
- [152] *Specair: User manual, Version 3.0*. 2012. URL: <http://www.specair-radiation.net/manual.php> (besucht am 30.01.2018).
- [153] G. J. M. Hagelaar. *Brief documentation of BOLSIG+ version 03/2016*. 3.03.2016. URL: <https://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/manual> (besucht am 29.01.2018).

- [154] D. Coster, F. Brons und A. van der Ziel. „Die sogenannte zweite positive Gruppe des Stickstoffspektrums“. In: *Zeitschrift für Physik* 84.5 (1933), S. 304–334. ISSN: 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01336989.
- [155] G. H. Dieke und D. F. Heath. *The first and second positive bands of N₂*. Baltimore Md: Johns Hopkins University Dept. of Physics, 1959.
- [156] A. Guntch. „Zur Struktur der zweiten positiven Stickstoffgruppe“. In: *Z. Physik* 86.3-4 (1933), S. 262–273. DOI: 10.1007/BF01343291.
- [157] E. Stoffels u. a. „Plasma needle: A non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio)materials“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 11.4 (2002), S. 383. ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/11/4/304.
- [158] M. Horňáčková u. a. „Calibration-free laser induced breakdown spectroscopy as an alternative method for found meteorite fragments analysis“. In: *The European Physical Journal Applied Physics* 66.1 (2014), S. 10702. ISSN: 1286-0042. DOI: 10.1051/epjap/2014130465.
- [159] J. J. Camacho u. a. „Optical emission studies of nitrogen plasma generated by IR CO₂ laser pulses“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 40.24 (2007), S. 4573–4590. ISSN: 0953-4075. DOI: 10.1088/0953-4075/40/24/003.
- [160] U. Fantz. „Basics of plasma spectroscopy“. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 15.4 (2006), S137–S147. DOI: 10.1088/0963-0252/15/4/S01.
- [161] S. V. Pancheshnyi u. a. „Discharge dynamics and the production of active particles in a cathode-directed streamer“. In: *Plasma Phys. Rep.* 26.12 (2000), S. 1054–1065. DOI: 10.1134/1.1331141.
- [162] K. Behringer und U. Fantz. „Spectroscopic diagnostics of glow discharge plasmas with non-Maxwellian electron energy distributions“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 27.10 (1994), S. 2128. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/27/10/021.
- [163] M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2005. ISBN: 0471724254.

- [164] L. L. Alves. „The IST-LISBON database on LXCat“. In: *J. Phys.: Conf. Ser.* 565 (2014), S. 012007. DOI: 10.1088/1742-6596/565/1/012007.
- [165] Y. Itikawa. „Cross Sections for Electron Collisions with Nitrogen Molecules“. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35.1 (2006), S. 31–53. DOI: 10.1063/1.1937426.
- [166] S. V. Pancheshnyi, S. M. Starikovskaia und A. Starikovskii. „Measurements of rate constants of the $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0)$ and $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0)$ deactivation by N_2 , O_2 , H_2 , CO and H_2O molecules in afterglow of the nanosecond discharge“. In: *Chem. Phys. Lett.* 294.6 (1998), S. 523–527. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00879-3.
- [167] S. V. Pancheshnyi, S. M. Starikovskaia und A. Starikovskii. „Collisional deactivation of $N_2(C, v = 0, 1, 2, 3)$ states by N_2 , O_2 , H_2 and H_2O molecules“. In: *Chem. Phys.* 262.2-3 (2000), S. 349–357. DOI: 10.1016/S0301-0104(00)00338-4.
- [168] K. B. Mitchell. „Fluorescence Efficiencies and Collisional Deactivation Rates for N_2 and N_2^+ Bands Excited by Soft X Rays“. In: *The Journal of Chemical Physics* 53.5 (1970), S. 1795–1802. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1674257.
- [169] A. E. Belikov, O. V. Kusnetsov und R. G. Sharafutdinov. „The rate of collisional quenching of $N_2O^+(B^2\Sigma)$, $N_2^+(B_2\Sigma)$, $O_2^+(b^4\Sigma)$, $O^+(3d)$, $O(3p)$, $Ar^+(4p')$, $Ar(4p, 4p')$ at the temperature ≤ 200 K“. In: *The Journal of Chemical Physics* 102.7 (1995), S. 2792–2801. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.468655.
- [170] I. A. Kossyi u. a. „Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 1.3 (1992), S. 207. ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/1/3/011.
- [171] W. L. Borst und E. C. Zipf. „Cross Section for Electron-Impact Excitation of the (0,0) First Negative Band of N_2^+ from Threshold to 3 keV“. In: *Physical Review A* 1.3 (1970), S. 834. DOI: 10.1103/PhysRevA.1.834.

- [172] F. Peters u. a. „Corrigendum: Comparison of three dielectric barrier discharges regarding their physical characteristics and influence on the adhesion properties of maple, high density fiberboard and wood plastic composite (2017 J. Phys. D: Appl. Phys. 50 475206)“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 51.15 (März 2018), S. 159501. DOI: 10.1088/1361-6463/aab378.
- [173] F. Peters u. a. „Decrease of the surface pH of maple and the production of nitrate by three dielectric barrier discharges: Artikel eingereicht zur Publikation“. In: *Wood Sci. Technol.* (2018).
- [174] M. A. Irle u. a. „Wood composites“. In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Hrsg. von R. M. Rowell. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2005, S. 321–411. ISBN: 0849315883.
- [175] A. Helmke u. a. „The acidification of lipid film surfaces by non-thermal DBD at atmospheric pressure in air“. In: *New Journal of Physics* 11.11 (2009), S. 115025. ISSN: 1367-2630. DOI: 10.1088/1367-2630/11/11/115025.
- [176] F. Peters u. a. „Modification of chemical properties on wood surfaces using atmospheric pressure plasma“. In: *The Seventh European Conference on Wood Modification*. Hrsg. von L. Nunes u. a. 10.-12.03.2014.
- [177] A. Meiners u. a. „Modifying Glass Fiber Size by Plasma Treatment“. In: *J. Adhes. Sci. Technol.* 26.10-11 (2012), S. 1611–1627. DOI: 10.1163/156856111X618443.
- [178] W. Viöl u. a. „PLASMA NOZZLE“. WO2017157975 (A1). 2017.
- [179] H. J. Hartfuss und A. Schmillen. „Über das Abklingen der ersten positiven Gruppe des N₂ und der Asundi-Banden des CO“. In: *Zeitschrift für Naturforschung A* 23.5 (1968). ISSN: 1865-7109. DOI: 10.1515/zna-1968-0516.
- [180] M. Šimek. „Optical diagnostics of streamer discharges in atmospheric gases“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 47.46 (2014), S. 463001. ISSN: 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/47/46/463001.

Index

Symbols

Λ -Verdoppelung	33
Λ -Verdopplung	36
\hat{H}	27

A

Ahorn	3, 20, 59 f., 64, 72–76, 78–83, 85, 88, 94–99, 102, 145 f., 148
Atmosphärendruckplasma	7
Auswahlregeln	46, 48–53

B

Bahndrehimpuls	32 ff., 39, 41 f., 50 f.
Boltzmann-Gleichung	14, 70
Boltzmann-Plot-Methode	55, 65, 72, 75 f., 78–81, 83–88, 102, 147
Rotationstemperatur	65, 78, 80, 147
Vibrationstemperatur	65, 83 f., 102
Boltzmann-Verteilung	9, 12 f., 24, 54, 64 f., 67, 72, 75 f., 78, 84, 86
Born-Oppenheimer-Näherung	28 ff., 38

C

CSBD	2 f., 17–20, 63, 68, 72 f., 75 f., 78 f., 81–86, 88, 94–99, 145–148
------------	---

D

DDBD	2 f., 18 ff., 63, 73, 75 f., 79–83, 85 f., 88, 99, 145–148
------------	--

E

Einstein-Koeffizient	48, 65, 83 f., 86, 90
Elektroneneigendrehimpuls	<i>siehe</i> Spin

Elektronenstoßprozesse.....	20–23
Entartung.....	31 ff., 36, 43 ff., 83, 87
F	
Franck-Condon-Faktor	47 f., 54, 76, 83, 90
Franck-Condon-Prinzip	47, 53
G	
Griem Kriterium	13
H	
Hönl-London-Faktor	47 f., 54, 58
Hamiltonoperator	<i>siehe</i> \hat{H}
HDF	20, 59 f., 73, 75 f., 79, 81 ff., 85, 88, 99, 102, 145 f.
Hochdruckplasma.....	7
Hund'sche Kopplungsfälle	33, 38–42, 48–51, 57 ff., 76 f., 80
intermediärer Fall (a)→(b).....	57 ff., 77, 80
Kopplungsfall (a)	39, 49 f., 57, 76
Kopplungsfall (b)	40, 51, 57, 76
Kopplungsfall (c)	41 f., 51
Kopplungsfall (d)	42, 51
Kopplungsfall (e)	42
I	
Ionisationsgrad	15
K	
Kernspin	34, 44 f.
L	
LTE.....	12
M	
Maxwell-Boltzmann-Verteilung	8
Maxwellverteilung.....	<i>siehe</i> Maxwell-Boltzmann-Verteilung
Molekülspektren	26

Multiplizität	31, 34, 37 f., 43, 50
N	
Nichtgleichgewichtszustand	7
Niederdruckplasma	6
O	
Oberflächenenergie	3, 62, 102, 145
optische Emissionsspektroskopie	3, 22 f., 25, 61, 64, 66 ff., 102
P	
Parität	35–38, 45, 49 f.
partiell lokales thermodynamisches Gleichgewicht	13
Planck'sche Strahlungsgesetz	11
Plasmatemperaturen	23
Elektronentemperatur	2 f., 13, 24, 64–67, 86, 89, 98 f., 102, 147 f.
elektronische Temperatur	65, 69, 86
Gastemperatur	2 f., 23 f., 63, 67, 70 f., 80 f., 146
Rotationstemperatur	3, 23 f., 64 f., 72 f., 75 f., 78–82, 87, 102, 146 f., 151
Translationstemperatur	23 f., 69
Vibrationstemperatur	3, 23, 64 f., 72, 81–87, 102, 147 f.
pLTE	<i>siehe</i> partiell lokales thermodynamisches Gleichgewicht
R	
red. elektrische Feldstärke	3, 65, 70 f., 89, 92 ff., 99
RP	2 f., 18 ff., 63, 81, 85, 99, 145 f., 148
S	
Saha-Eggert-Gleichung	<i>siehe</i> Saha-Gleichung
Saha-Gleichung	10
Schrödinger-Gleichung	
zeitabhängige	25
zeitunabhängig	27
Spin	32 ff., 38 f., 41, 50 f.
Spin-Bahndrehimpuls-Kopplung	<i>siehe</i> Hund'sche Kopplungsfälle

statistisches Gewicht.....	43 ff.
elektronische Zustände.....	43
Rotation.....	44
Vibration.....	43
Symmetrieverhalten der Elektronenwellenfunktion.....	<i>siehe</i> Parität
T	
TE.....	<i>siehe</i> Thermodynamisches Gleichgewicht
Termsymbole.....	37
thermisches Plasma.....	7
Thermodynamisches Gleichgewicht.....	7–13
W	
WPC.....	1, 20, 59 f., 73, 75 f., 79, 81 ff., 85, 88, 99, 101 f., 134, 145 f.

A Verwendete Druckluft

Reinheit der Druckluft

Tab. A.1: Reinheitsklassen der Druckluft

Reinheitsklasse nach ISO 8573-1	
Feststoffe/Staub	1
Feuchtigkeit	4
Gesamtölgehalt	2

- Feststoffe/Staub: Klasse 1 entspricht einer maximalen Teilchengröße von $0,1 \mu\text{m}$ und einer maximalen Teilchendichte von $0,1 \text{ mg m}^{-3}$.
- Feuchtigkeit: Klasse 4 entspricht einem Drucktaupunkt von weniger als 3°C . Die relative Feuchtigkeit ist somit unter $6,5\%$.
- Gesamtölgehalt: Klasse 2 entspricht einem Gehalt von weniger als $0,1 \text{ mg m}^{-3}$.

B Dolly-Tests auf WPC

Bei dem Entladungsvergleich auf Ahorn, HDF und WPC wurde auch die Haftfestigkeit eines Acryl-Holzlackes mittels Dolly-Tests überprüft. Allerdings waren diese Untersuchungen für Ahorn und HDF durch Materialbrüche ohne Resultat. Für WPC sind die Testresultate in Abb. B.1 dargestellt.

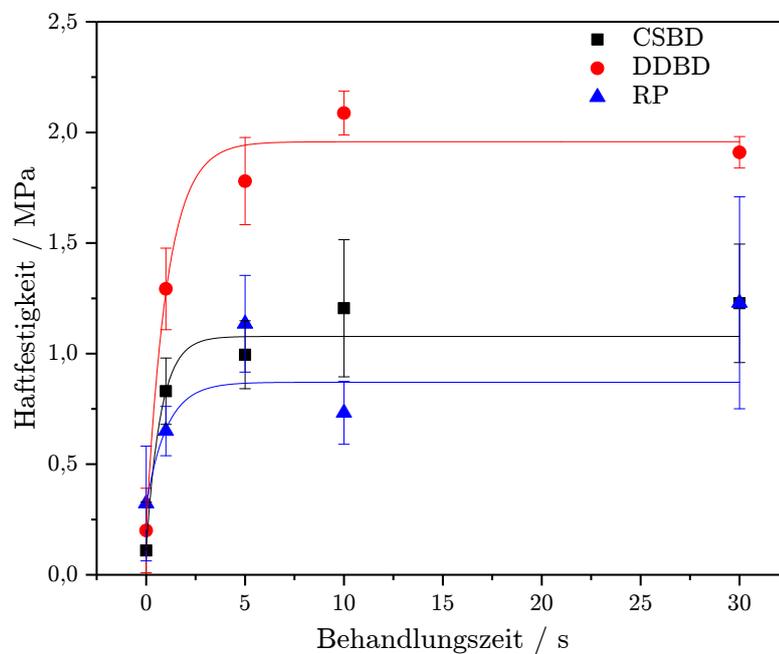


Abb. B.1: 60% Fichte, 40% Polypropylen, 3% Haftvermittler, extrudiert

C Strom-Spannungsverläufe

Über die Strom-Spannungsverläufe wurde einerseits die Leistung bestimmt, andererseits wurde hiermit überprüft, ob die Entladungen filamentiert sind. Exemplarisch sind daher hier die Verläufe für die drei Entladungsarten auf Ahorn dargestellt (Abb. C.1, Abb. C.2 und Abb. C.3).

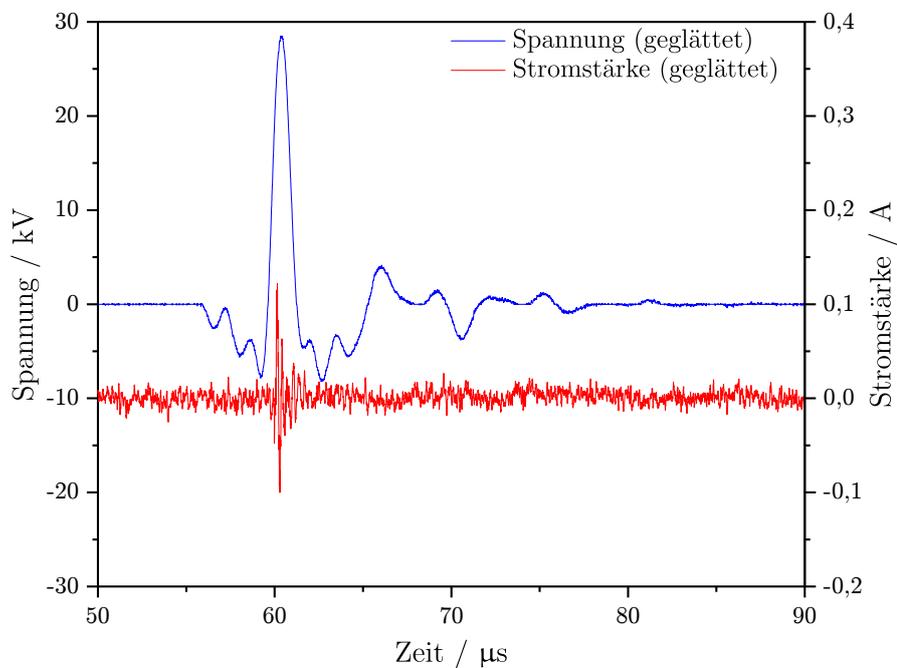


Abb. C.1: Exemplarischer Strom-Spannungsverlauf für die CSBD auf Ahorn

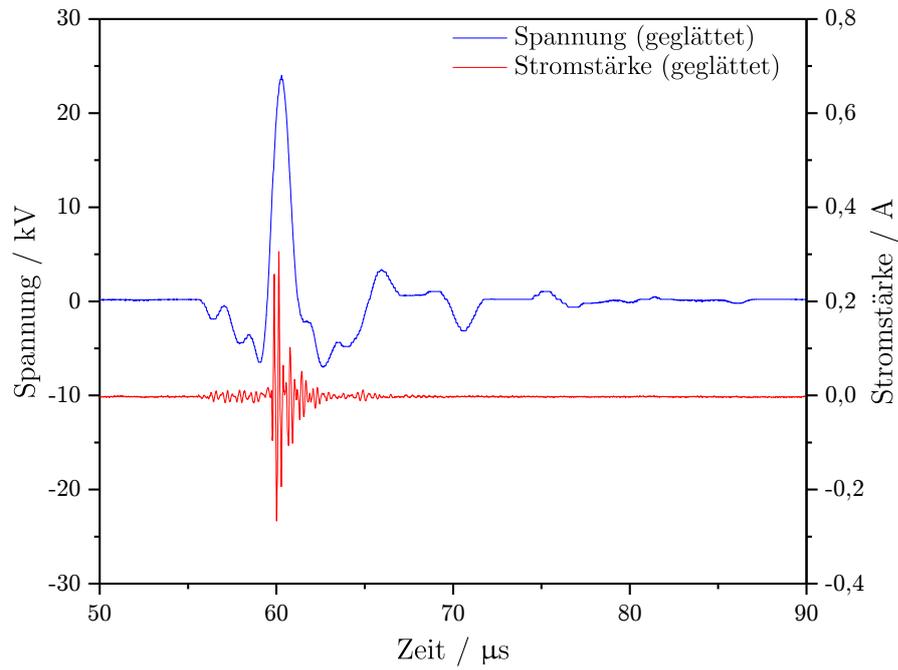


Abb. C.2: Exemplarischer Strom-Spannungsverlauf für die DDBD auf Ahorn

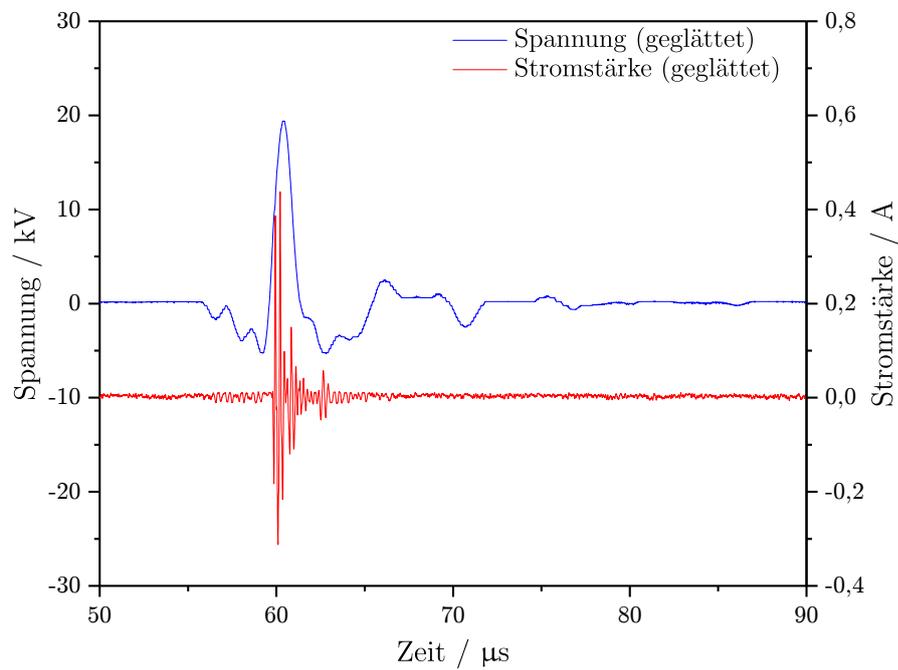


Abb. C.3: Exemplarischer Strom-Spannungsverlauf für das RP auf Ahorn

D Molekülphysik

D.1 Konstanten für das zweite positive System von Stickstoff

Hier werden einige der Rotations- und Vibrationskonstanten zur Energieberechnung genannt.

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots \quad (156)$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \dots \quad (157)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (158)$$

Tab. D.1: Konstanten zur Energieberechnung für $N_2 C^3\Pi_u$

T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	B_e	α_e	γ_e	$R_e/\text{\AA}$	Quelle
89147,3	2035,1	17,08	-2,15		1,8259	0,0197		1,1482	[24]
89136,88	2047,17	28,445			1,8247	0,01868		1,1486	[33]
	2047,09	28,446	2,085	-0,535	1,8247	0,01868	$-2,28 \cdot 10^{-31}$		[155]

Tab. D.2: Konstanten zur Energieberechnung für $N_2 B^3\Pi_g$

T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	B_e	α_e	γ_e	$R_e/\text{\AA}$	Quelle
59626,3	1734,11	14,47			1,6380	0,0184		1,2123	[24]
59619,3	1733,39	14,122			1,6374	0,0179		1,2126	[33]
	1735,42	15,198	0,178	-0,0158	1,63748	0,01794	$-7,38 \cdot 10^{-5}$		[155]

D.2 Dunham Koeffizienten in Relation zur Herzberg Notation

$$\begin{aligned}
 Y_{10} &\approx \omega_e & Y_{20} &\approx -\omega_e x_e & Y_{30} &\approx \omega_e y_e & Y_{40} &\approx \omega_e z_e \\
 Y_{01} &\approx B_e & Y_{11} &\approx -\alpha_e & Y_{21} &\approx \gamma_e \\
 Y_{02} &\approx -D_e & Y_{12} &\approx -\beta_e \\
 Y_{03} &\approx H_e
 \end{aligned}$$

D.3 Zuordnung der Rotationsquantenzahlen für den Rotations-Boltzmann-Plot

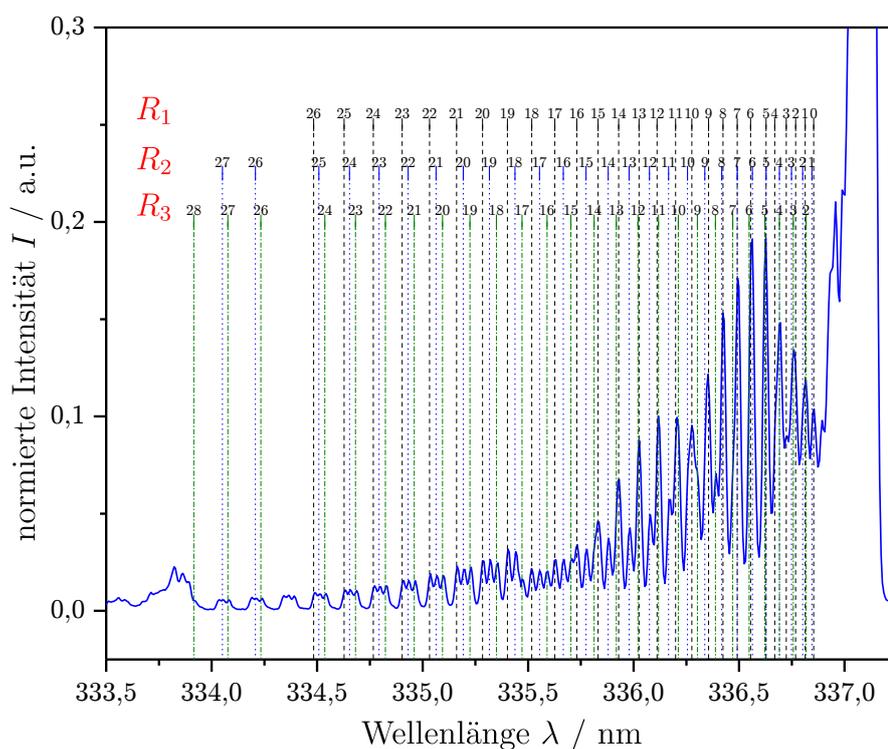


Abb. D.1: Zuordnung der Rotationsquantenzahlen, nach [155]

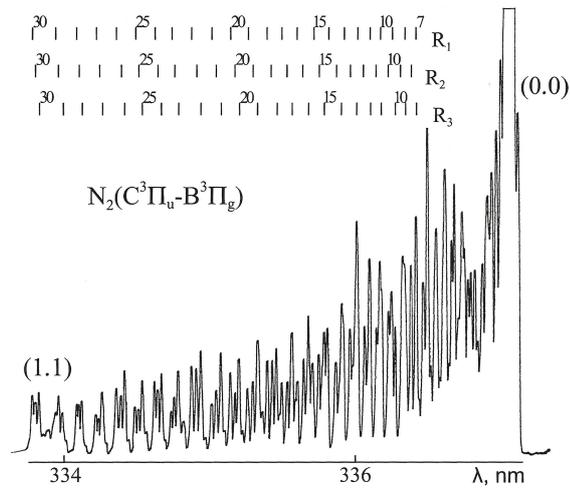


Abb. D.2: Zuordnung der Rotationsquantenzahlen, die dargestellten Quantenzahlen entsprechen den K -Werten (siehe Tab. 2.3 und Abschnitt 2.4.5), in Abb. 4.7 als N dargestellt. Aus [31] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons

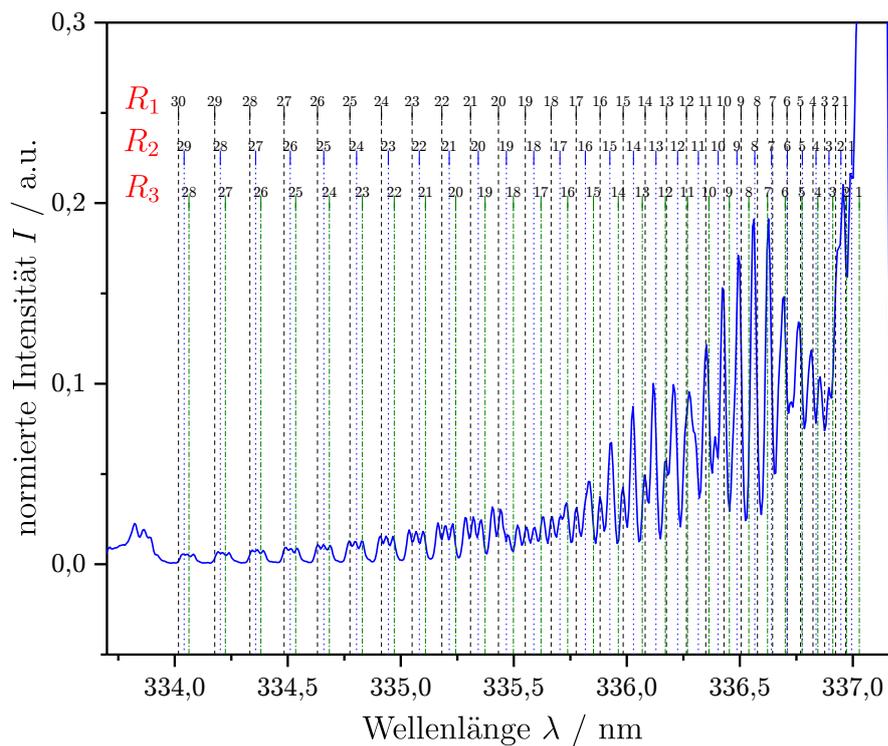


Abb. D.3: Zuordnung der Rotationsquantenzahlen durch Energieberechnung für den intermediären Fall

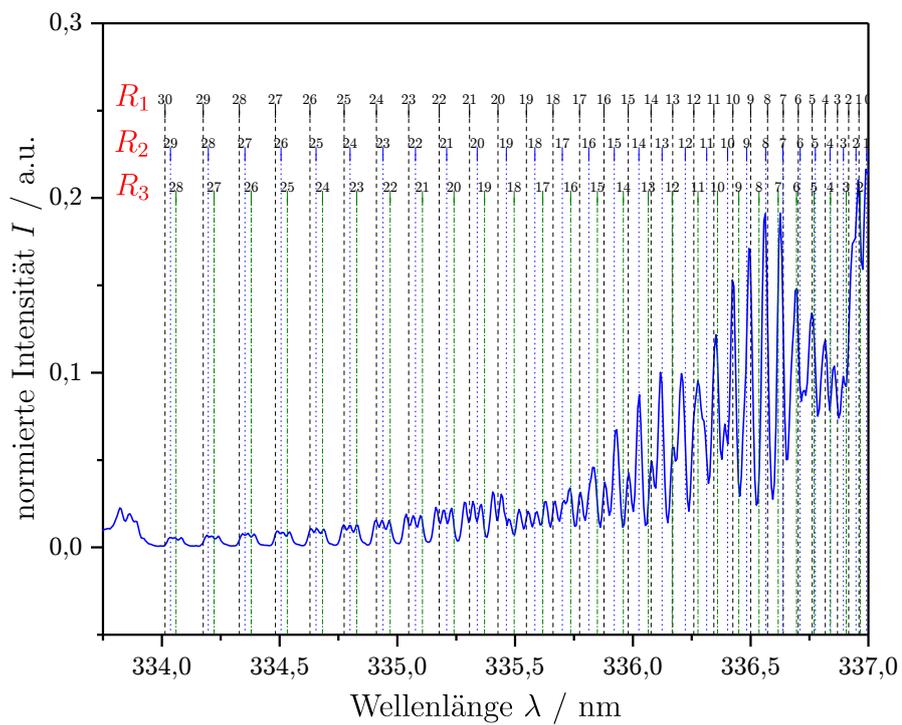


Abb. D.4: Zuordnung der Rotationsquantenzahlen, nach [154]

D.4 Termschema N_2

Als eine kleine Übersicht für die weiteren Systeme des Stickstoffs ist hier das vereinfachte Termschema aus [179] dargestellt. Weitere Termschemata für N_2 , N_2^+ und NO sind in [180] zu finden.

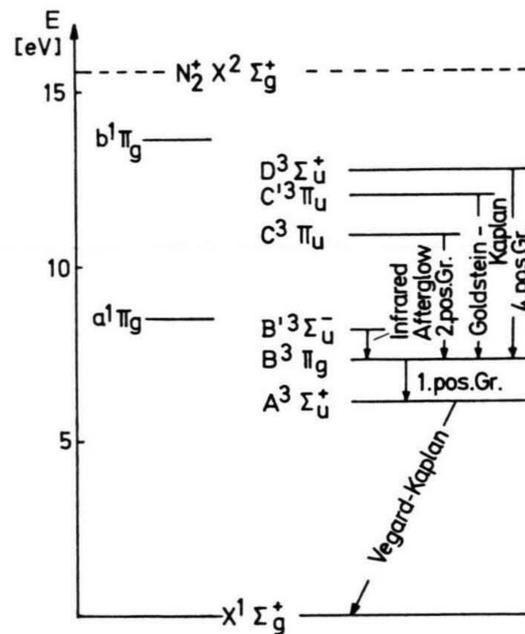


Abb. D.5: Vereinfachtes Termschema von N_2 , aus [179] ©1999

E Emissionsspektroskopie

E.1 Kenndaten des verwendeten Echelle-Spektrometers

Tab. E.1: Kenndaten des verwendeten Echelle-Spektrometers der Firma LTB Berlin

	ARYELLE-Butterfly der Firma LTB Berlin	
	UV	VIS
Wellenlängenbereich	190 nm–450 nm	330 nm–850 nm
Spektrales Auflösungsvermögen	15 000	15 000
Spektrale Auflösung	130 pm–30 pm	22 pm–57 pm
Öffnungsverhältnis		$f/10$
Brennweite		400 mm
Eingangsspalt		50 μm
Detektor		CCD: 2048x512 Pixel, Pixelgröße $13,5 \mu\text{m}^2 \times 13,5 \mu\text{m}^2$
Spektratenrate		2s^{-1}
Wellenlängengenauigkeit	besser als spektrale Auflösung/4	

F Zusätzliche Informationen zur Plasmasimulation

F.1 Specair

Spezies in Specair

Atomare Linien: N, O, C

Molekülspektren von

C2: Swan

CN: Rot, Violett

CO: Vierte positive System (4+), X-X

N2: Erste und zweite positive System (1+,2+)

N2+: Erste negative System (1-), Meinel

NH: A-X

NO: β , γ , δ , ϵ , β' , γ' , C-A, D-A, X-X

O2: Schumann-Runge System

OH: A-X, X-X

Tipps

- Die Funktion „Selbstabsorption“ hat keinen direkt ersichtlichen Einfluss auf die simulierten Spektren.
- Die Spektren mit „Selbstabsorption“ müssen hinsichtlich fehlerhafter Spektren überprüft werden, da diese zum Teil stark negative Werte haben. Der Fehler wurde bisher von Seiten des Herstellers nicht behoben.

- Die Zusammensetzung von Luft kann automatisch angegeben werden.

F.2 BOLSIG+

Verwendete Einstellungen

Wirkungsquerschnitte aus der LXCAT-Datenbank [15]:

- Scattering cross sections
- Electrons
- IST-Lisbon database
- Ground states N₂, O₂
- Cross section → all
(Attachment, Effective, Excitation, Ionization)

Durchführung der Berechnungen mit BOLSIG+:

- **Read collisions** anklicken
- **Browse** anklicken
- Datensatz auswählen aus der LXCAT-Datenbank oder Nutzung des beigefügten Datensatzes
- **N2** und **O2** markieren
- **Extrapolate cross sections** abwählen
Es sollte darauf geachtet werden, dass die Wirkungsquerschnitte nicht außerhalb ihrer Grenzen extrapoliert werden.
- **New run** anklicken
- **Electric field / N (Td)** ändern in **Linear E/N (Td)**
- 100 Td bis 1000 Td # 990 eingeben
reduzierte elektrische Feldstärke < 45 Td reicht nicht für die Anregung.

- **Gastemperatur** → bestimmte Rotationstemperatur oder Datenbank mit 300:5:600 K
- **Superelastics** abwählen
- **e-e collisions** und **Sum=1** anwählen
- **Ionization degree:** 10^{-6}
- **Plasma density (1/m3):** $2,5 \cdot 10^{19}$ → Elektronendichte
- **Gas composition:** N2 0.78, O2 0.22
- **Run** anklicken
- **Save results** anklicken
- **Format** Run by Run, nur **Conditions** und **Distribution function** ausgewählt lassen
Speichern der EEPF, **Save** anklicken
- **Save results** anklicken
- **Format** Separate tables vs energy, nur **Conditions** ausgewählt lassen
Speichern der Abhängigkeit der reduzierten elektrischen Feldstärke von der mittleren Elektronenenergie, **Save** anklicken

G Fehlerabschätzung für die Oberflächenenergiebestimmung über das Fowkes-Modell

G.1 Fehlerabschätzung für den dispersen Teil der Oberflächenenergie

204

$$\sqrt{\sigma_S^D} = (\cos \Theta + 1) \cdot \frac{\sqrt{\sigma_L^D}}{2} \quad (159)$$

$$m = \max |\cos \Theta + 1| \quad (160)$$

$$g_1 = \max \left| \cos \Theta - \cos \left(\Theta \cdot \left(1 - \frac{\Delta \Theta}{\Theta} \right) \right) \right| \quad (161)$$

$$g_2 = \max \left| \cos \Theta - \cos \left(\Theta \cdot \left(1 + \frac{\Delta \Theta}{\Theta} \right) \right) \right| \quad (162)$$

$$(\cos \Theta + 1 - g_1) \cdot \frac{\sqrt{\sigma_L^D}}{2} \leq \sqrt{\sigma_S^D} \leq (\cos \Theta + 1 + g_2) \cdot \frac{\sqrt{\sigma_L^D}}{2} \quad (163)$$

$$(\cos \Theta + 1 - g_1)^2 \cdot \frac{\sigma_L^D}{4} \leq \sigma_S^D \leq (\cos \Theta + 1 + g_2)^2 \cdot \frac{\sigma_L^D}{4} \quad (164)$$

$$\frac{\sigma_L^D}{4} \cdot \left((\cos \Theta + 1)^2 - 2 \cdot g_1 \cdot (\cos \Theta + 1) + g_1^2 \right) \leq \sigma_S^D \leq \frac{\sigma_L^D}{4} \cdot \left((\cos \Theta + 1)^2 + 2 \cdot g_2 \cdot (\cos \Theta + 1) + g_2^2 \right) \quad (165)$$

$$\Delta \sigma_S^D \leq \max \left(\left| \frac{\sigma_L^D}{4} \cdot (-2 \cdot g_1 \cdot (\cos \Theta + 1) + g_1^2) \right|, \left| \frac{\sigma_L^D}{4} \cdot (2 \cdot g_2 \cdot (\cos \Theta + 1) + g_2^2) \right| \right) \quad (166)$$

Maximaler Fehler abhängig vom Kontaktwinkelwertebereich und dem dispersen Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit:

$$\Delta \sigma_S^D \leq \max \left(\left| \frac{\sigma_L^D}{4} \cdot (-2 \cdot g_1 \cdot m + g_1^2) \right|, \left| \frac{\sigma_L^D}{4} \cdot (2 \cdot g_2 \cdot m + g_2^2) \right| \right) \quad (167)$$

G.2 Fehlerabschätzung für den polaren Teil der Oberflächenenergie

$$\sqrt{\sigma_S^P} = \frac{1}{2} \frac{\sigma_L}{\sqrt{\sigma_L^P}} (\cos \Theta + 1) - \sqrt{\frac{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}{\sigma_L^P}} \quad (168)$$

$$m = \max |\cos \Theta + 1| \quad (169)$$

$$g_1 = \max \left| \cos \Theta - \cos \left(\Theta \cdot \left(1 - \frac{\Delta \Theta}{\Theta} \right) \right) \right| \quad (170)$$

$$g_2 = \max \left| \cos \Theta - \cos \left(\Theta \cdot \left(1 + \frac{\Delta \Theta}{\Theta} \right) \right) \right| \quad (171)$$

$$\sigma_S^P = \frac{1}{4} \frac{\sigma_L^2}{\sigma_L^P} (\cos \Theta + 1)^2 - \frac{\sigma_L \cdot \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}}{\sigma_L^P} (\cos \Theta + 1) + \frac{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}{\sigma_L^P} \quad (172)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \frac{\sigma_L^2}{\sigma_L^P} (\cos \Theta + 1 - g_1)^2 - \frac{\sigma_L \cdot \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}}{\sigma_L^P} (\cos \Theta + 1 - g_1) + \frac{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}{\sigma_L^P} \\ \leq \sigma_S^P \leq \end{aligned} \quad (173)$$

$$\frac{1}{4} \frac{\sigma_L^2}{\sigma_L^P} (\cos \Theta + 1 + g_2)^2 - \frac{\sigma_L \cdot \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}}{\sigma_L^P} (\cos \Theta + 1 + g_2) + \frac{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}{\sigma_L^P}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \frac{\sigma_L^2}{\sigma_L^P} \left((\cos \Theta + 1)^2 - 2 \cdot g_1 \cdot (\cos \Theta + 1) + g_1^2 \right) - \frac{\sigma_L \cdot \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}}{\sigma_L^P} (\cos \Theta + 1) + \frac{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}{\sigma_L^P} \cdot g_1 + \frac{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}{\sigma_L^P} \\ \leq \sigma_S^P \leq \end{aligned} \quad (174)$$

$$\frac{1}{4} \frac{\sigma_L^2}{\sigma_L^P} \left((\cos \Theta + 1)^2 + 2 \cdot g_2 \cdot (\cos \Theta + 1) + g_2^2 \right) - \frac{\sigma_L \cdot \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}}{\sigma_L^P} (\cos \Theta + 1) - \frac{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}{\sigma_L^P} \cdot g_2 + \frac{\sigma_S^D \cdot \sigma_L}{\sigma_L^P}$$

Maximaler Fehler abhängig vom Kontaktwinkelwertebereich, den Flüssigkeitsdaten und dem dispersen Teil der Oberflächenenergie:

$$\Delta\sigma_S^P \leq \max \left(\left| \frac{1}{4} \frac{\sigma_L^2}{\sigma_L^P} (-2 \cdot g_1 \cdot \max |\cos \Theta + 1| + g_1^2) - \frac{\sigma_L \cdot \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D}}{\sigma_L^P} \cdot g_1 \right|, \left| \frac{1}{4} \frac{\sigma_L^2}{\sigma_L^P} (2 \cdot g_2 \cdot \max |\cos \Theta + 1| + g_2^2) - \frac{\sigma_L \cdot \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D}}{\sigma_L^P} \cdot g_2 \right| \right) \quad (175)$$

$$\Delta\sigma_S^P \leq \max \left(\left| \frac{1}{4} \frac{\sigma_L^2}{\sigma_L^P} (-2 \cdot g_1 \cdot m + g_1^2) - \frac{\sigma_L \cdot \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D}}{\sigma_L^P} \cdot g_1 \right|, \left| \frac{1}{4} \frac{\sigma_L^2}{\sigma_L^P} (2 \cdot g_2 \cdot m + g_2^2) - \frac{\sigma_L \cdot \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D}}{\sigma_L^P} \cdot g_2 \right| \right) \quad (176)$$

σ_L und σ_S^D als fehlerbehaftete Größen:

$$\Delta\sigma_S^P \leq \left| \frac{1}{4} \frac{\sigma_L^2}{\sigma_L^P} (2 \cdot g_2 \cdot m + g_2^2) - \frac{\sigma_L \cdot \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D}}{\sigma_L^P} \cdot g_2 \right| \quad (177)$$

$$\Delta\sigma_S^P \leq \left| \frac{1}{4} \frac{(\sigma_L + \Delta\sigma_L)^2}{\sigma_L^P - \Delta\sigma_L^P} (2 \cdot g_2 \cdot m + g_2^2) - \frac{(\sigma_L - \Delta\sigma_L) \cdot \sqrt{(\sigma_S^D - \Delta\sigma_S^D) \cdot (\sigma_L^D - \Delta\sigma_L^D)}}{\sigma_L^P + \Delta\sigma_L^P} \cdot g_2 \right| \quad (178)$$

H Infrarotaufnahmen zur Oberflächentemperaturbestimmung

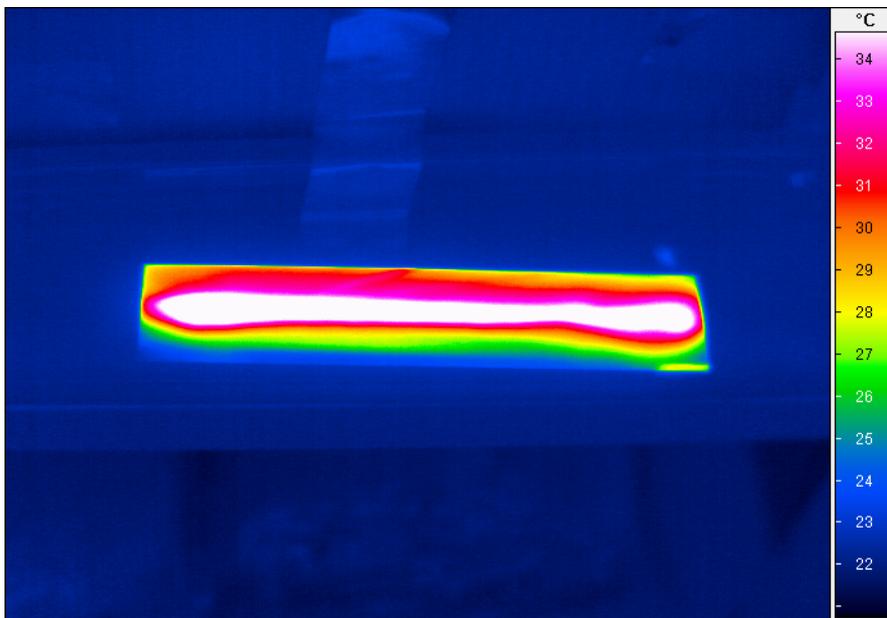


Abb. H.1: Exemplarische Infrarotaufnahme der Oberflächenerwärmung durch die CSBD; Unterschiede zwischen den Materialien konnten nicht erkannt werden.

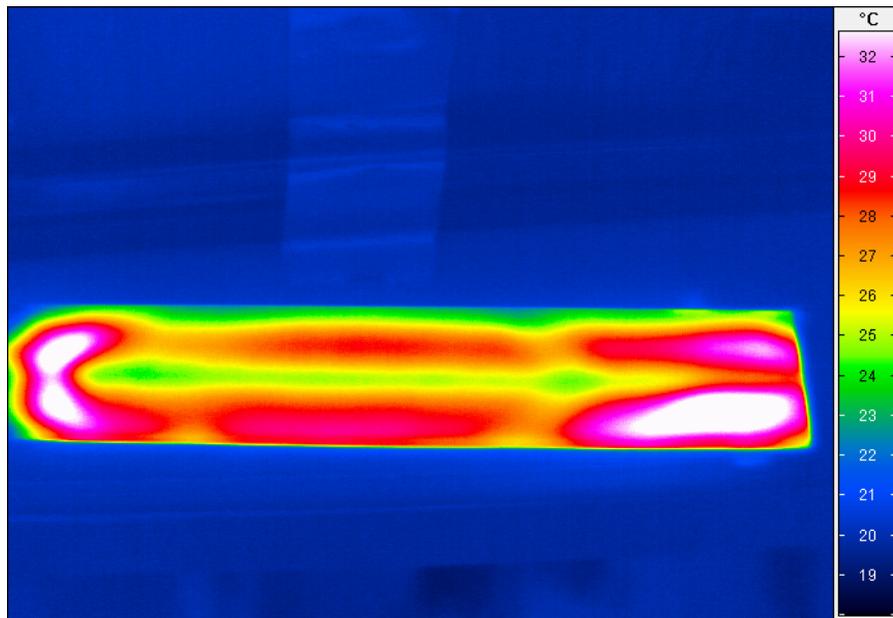


Abb. H.2: Exemplarische Infrarotaufnahme der Oberflächenerwärmung durch die DDBD; Unterschiede zwischen den Materialien konnten nicht erkannt werden.

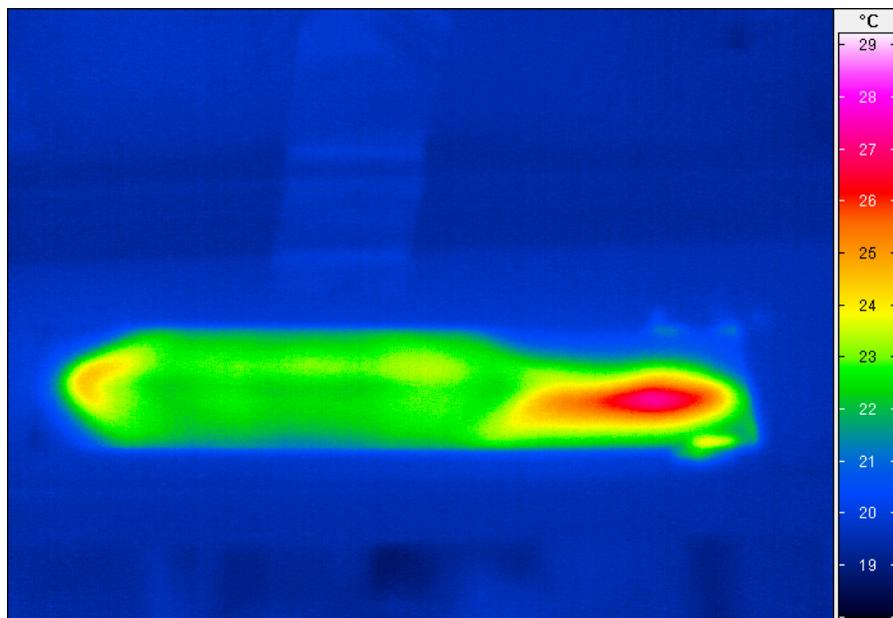


Abb. H.3: Exemplarische Infrarotaufnahme der Oberflächenerwärmung durch das RP; Unterschiede zwischen den Materialien konnten nicht erkannt werden.

I Weitere wissenschaftliche Publikationen

I.1 Voruntersuchungen

pH-/Nitratkonzentrationsänderungen auf
Holz



Modification of chemical properties on wood surfaces using atmospheric pressure plasma

Frauke Peters^{1,2}, Georg Avramidis^{1,2,3}, Martin Bellmann^{1,3}, Arndt Wolkenhauer¹, Katherina Repenning³, Holger Militz² and Wolfgang Viöl^{1,3}

¹Faculty of Natural Sciences and Technology, University of Applied Sciences and Arts, Von-Ossietzky-Strasse 99, 37085 Göttingen, Germany

²Wood Biology and Wood Products, Burckhardt-Institute, Georg August University of Göttingen, Büsgenweg 4, 37077 Göttingen, Germany

³Fraunhofer Application Centre for Plasma and Photonic, Von-Ossietzky-Straße 99, 37085 Göttingen, Germany

Keywords: Air plasma, atmospheric pressure plasma, dielectric barrier discharge, nitrate, pH-value, surface modification

ABSTRACT

The chemical properties are essential for the adhesion characteristics of wooden surfaces. Modifying these properties might help to improve the setting behaviour. Against this background, a modification method based on dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure was investigated. Depending on the treatment duration, the change of pH-value and nitrate concentration has been measured on planed surfaces of beech and spruce. The measurement of the pH-value with a surface glass electrode showed a significant decrease with higher treatment duration. Since air plasmas are known to create nitrogen oxides, the formation of nitrates is one possible explanation for the decrease in the pH-value. Therefore, the nitrate concentration was tested with a reflectometer combined with test strips and this measurement also reveals a clear dependency on the treatment duration. Such modification of wood surfaces and its time-dependency show the opportunity to improve the setting behaviour of various binders.

INTRODUCTION

The activation and modification of wood surfaces is a large field of researches and applications. Therefore, it is known, that the pH environment is an important factor for every process where adhesives and varnishes sensible to acidity or alkalinity are used (Johns and Niazi 1980). Since the investigated surface modification of wood and wood-based products can improve the liquid uptake and bonding strength (Avramidis *et al.* 2011, Wolkenhauer *et al.* 2007, Wolkenhauer *et al.* 2007, Avramidis *et al.* 2009), the change of the chemical properties, especially the pH-value, is an interesting matter. So the time dependence of the treatment with dielectric barrier discharge plasma (DBD) at atmospheric pressure was evaluated on planed beech and spruce samples. The DBD plasma gives the opportunity to influence the pH environment without wetting the surface.

EXPERIMENTAL

The treated samples of planed beech (*Fagus sylvatica*) and spruce (*Picea abies*), both stored for at least 48 hours at 20 °C and 65 % relative humidity, were cut radial into a size of (150x20x4) mm³. In the experimental setup (Figure 1), the samples were placed inside a glass tube. Between two copper films, which were used as electrodes, a dielectric barrier discharge can be formed. The glass tube, which acted as the dielectric barrier, was flushed with 30 l/min of synthetic air (20 % O₂, 80 % N₂ with less than 5 ppm minor components). The power supply was pulsed with a frequency of 17 kHz, a pulse duration of 60 µs and a maximum voltage of 33 kV. The power, injected into the plasma, amounted to 127 W.

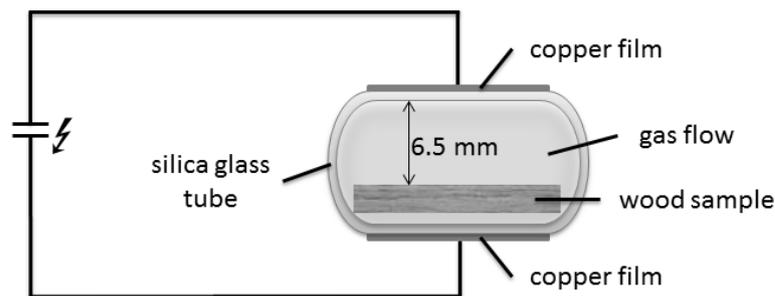


Figure 1: Experimental setup

After the plasma treatment, the surface of the samples was investigated with a glass electrode for the pH-value and with test strips and a reflectometer for the nitrate concentration. For the pH measurement, the tested area was mechanically bounded with rings of stainless steel to a diameter of 16 mm. On this area, a droplet of 100 µl deionized water was pipetted and the pH-value was determined potentiometrically by the surface glass electrode (Derma Unit SSC3, Courage and Khazaka Electronics, Cologne, Germany). For the nitrate concentrations, each area of the test strips (nitrate, Reflectoquant 1.16995.0001, Merck, Darmstadt, Germany) was wetted with a droplet of 30 µl deionized water. The test strips were pressed onto the sample surface with a weight of 200 g for a time of 30 s. Afterwards, the test strips were analysed by a reflectometer (RQFlex, Merck, Darmstadt, Germany).

RESULTS AND DISCUSSION

The chemical properties, pH-value and nitrate concentration, of the sample surfaces showed significant changes depending on the plasma treatment time. So, the pH-values for beech and spruce, shown in Figure 2, decreased about 1.5 units. Here, the strongest decay was observed for spruce, which can be explained by the higher buffer capacity for beech.

The decay of the pH-value indicates the production of acids by the plasma treatment. One possible acid which might be produced by the process gas in combination with the moisture content is the nitric acid (Helmke *et al.* 2009). The measurement of nitrate on the surfaces confirmed this explanation. The measured concentrations should be interpreted as relative data as the test strips are designed for liquid measurements. Normally, the nitrate concentration of wooden surfaces is below the sensitivity of the nitrate test strips. However, the plasma treatment increased significantly the nitrate concentration. Depending on treatment time an asymptotic behaviour could be observed (Figure 3).

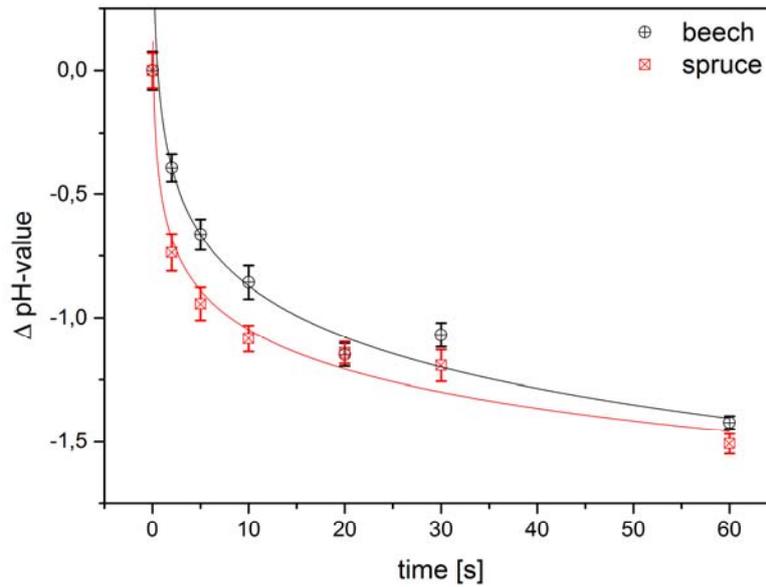


Figure 2: Change of the pH value by the plasma treatment

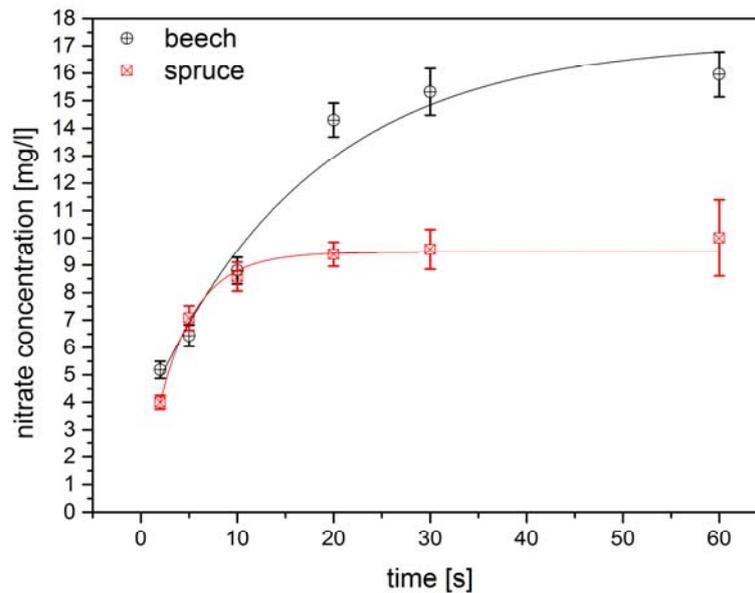


Figure 3: Increase of the nitrate concentration by the plasma treatment

The difference in the nitrate production between spruce and beech might be a result of the differences in chemical composition of hardwoods and softwoods.

CONCLUSIONS

The plasma treatment of wood surfaces created a significant change of chemical properties. The pH-value decreased by about 1.5 units after a treatment time of 60 s and showed an asymptotic behaviour. The difference between beech and spruce can be explained by the buffer capacities. As the pH measurement indicates the formation of an acid by the plasma treatment, one possible reason for the pH decay might be the production of nitric acid. The measured nitrate concentrations depended significantly on

the treated wood as well as on the treatment time. The various extractives might influence substantially the production processes.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was funded by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), under the supervision of Dr.-Ing. Karen Otten, in Jülich, Germany and the joint research project “PlaNaWood” (grant no. 03X5519B).

REFERENCES

Avramidis, G., Hauswald, E., Lyapin, A., Militz, H., Viöl, W., Wolkenhauer, A. (2009). Plasma treatment of wood and wood-based materials to generate hydrophilic or hydrophobic surface characteristics. *Wood Material Science and Engineering*, **4**(1-2).

Avramidis, G., Militz, H., Avar, I., Viöl, W., Wolkenhauer, A. (2011). Improved absorption characteristics of thermally modified beech veneer produced by plasma treatment. *European Journal of Wood and Wood Products*, **70**(5), 545-549.

Helmke, A., Hoffmeister, D., Mertens, N., Emmert, S., Schuette, J., Vioel, W. (2009). The acidification of lipid film surfaces by non-thermal DBD at atmospheric pressure in air. *New Journal of Physics* **11**, 10pp.

Johns, W.E., Niazi, K.A. (1980). Effect of pH and buffering capacity of wood on the gelation time of urea-formaldehyde resin. *Wood and Fiber*, **12**(4), 255-263.

Jung, B., Roffael, E. (2002). Über die Acidität einheimischer Holzarten. *Holz als Roh- und Werkstoff* **60**, 154.

Wolkenhauer, A., Avramidis, G., Cai, Y., Militz, H., Viöl, W. (2007). Investigation of Wood and Timber Surface Modification by Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure. *Plasma Processes and Polymers* **4**(1), 470-474.

Wolkenhauer, A., Militz, H., Viöl, W. (2007). Increased PVA-Glue Adhesion on Particle Board and Fibre Boards by Plasma Treatment. *Holz als Roh- und Werkstoff*, **66**(2), 143-145.

I.2 Absorptionsspektroskopie zur Messung von Stickstoffmonoxidkonzentrationen

Comparison of Nitric Oxide Concentrations in μs - and ns-Atmospheric Pressure Plasmas by UV Absorption Spectroscopy

F. PETERS¹, J. HIRSCHBERG^{1,2}, N. MERTENS¹, S. WIENEKE^{1,2}
and W. VIÖL^{1,2}

¹HAWK University of Applied Sciences and Arts, Von-Ossietzky-Straße 99,
37085 Göttingen, Germany

²Fraunhofer Application Center for Plasma and Photonics, Fraunhofer Institute for
Surface Engineering and Thin Films IST, Von-Ossietzky-Straße 100, 37085 Göttingen,
Germany

Abstract In this paper, an absorption spectroscopy measurement method was applied on two atmospheric pressure plasma sources to determine their production of nitric oxide. The concentrations are essential for evaluating the plasma sources based on the principle of the Dielectric Barrier Discharge (DBD) for applications in plasma medicine. The described method is based on a setup with an electrodeless discharge lamp filled with a mixture of oxygen and nitrogen. One of the emitted wavelengths is an important resonance wavelength of nitric oxide ($\lambda = 226.2\text{ nm}$). By comparing the absorption behaviour at the minimum and maximum of the spectral absorption cross section of nitric oxide around that wavelength, and measuring the change in intensity by the absorbing plasma, the concentration of nitric oxide inside the plasma can be calculated. The produced nitric oxide concentrations depend on the pulse duration and are in the range of 180 ppm to 1400 ppm, so that a distance of about 10 cm to the respiratory tract is enough to conform to the VDI Guideline 2310.

Keywords: nitric oxide (NO) concentration, dielectric barrier discharge (DBD), ultraviolet (UV) absorption spectroscopy, plasma medicine, pulse duration, ns-source, μs -source

PACS: 52.70, 52.80, 52.50.Dg

DOI: 10.1088/1009-0630/18/4/13

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1 Introduction

The influence of nitric oxide in medicine is a growing research topic. Inside the human body, nitric oxide acts as an endothelial derived relaxing factor (EDRF), as a neurotransmitter, and as a major defence molecule of immune cells against parasites, tumour cells and intracellular bacteria [1]. Nitric oxide is also a prominent biomarker for diagnosing diseases, such as asthma [2]. Otherwise, nitric oxide in high concentrations is known as a very toxic air pollutant. Therefore, another interesting domain for quantifying nitric oxide is the field of exhaust diagnostics [3]. Nitric oxide is further one of the most common species in atmospheric pressure plasmas [4]. The determination of its concentration is thus important for plasma medicine as well. The nitric oxide molecule has a short lifetime of a few seconds, especially in the presence of ozone. Hence, a direct measurement of the nitric oxide concentration inside the plasma region is necessary. Other detection methods such as mass spectrometry would detect increased amounts of reaction products of nitric oxide as for example nitrogen dioxide [5]. Another method often used

for quantifying nitric oxide is chemiluminescence [6,7], but the chemiluminescence signal cannot be isolated from the plasma light emission. Measuring concentrations with emission spectroscopy, which is often used for detecting plasma species [4,8–11], can become much more complicated than the measurements with absorption spectroscopy. So, the absorption spectroscopy is the chosen method. Many newly developed spectrometers for detecting different species in plasmas utilize the infrared spectral range, since most of the relevant species in plasma processes are infrared-active [12–18]. Furthermore, the electron spectroscopy in the ultraviolet spectral region can be useful for detecting plasma species such as ozone or in this case nitric oxide. The chosen wavelength of $\lambda = 226.2\text{ nm}$ has already been used to measure very small concentrations of nitric oxide, down to the ppb range [19] or even in the sub-ppb range [20]. These very sensitive methods require enhancements, such as a very long absorption length realised using a Fabry-Pérot setting [19], or using Faraday rotation spectroscopy, where the concentration is measured by a change of the polarisation angle of the specimen radiation [20]. The experiments discussed in this

paper only require a basic and compact setting due to the high nitric oxide concentrations in the ppm range and the small size of the used electrodeless discharge lamp. Other continuously absorbing species inside the plasma are taken into account in the analysis method by comparing the absorption of the resonance line of nitric oxide and the absorption minima around this line. Consequently, the absorption finally measured is caused by nitric oxide.

2 Materials and methods

The experimental setup, used for the measurement of the nitric oxide concentration, is shown in Fig. 1. The absorption length amounts to 10 mm, caused by the geometry of the electrode. The measurement of the concentrations is taken during a plasma operating time of 90 s. The initial intensity is measured at the beginning of every measurement. The plasma discharges are placed in ambient air under atmospheric pressure.

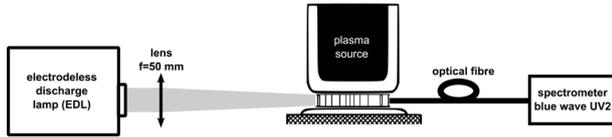


Fig.1 Experimental setup consisting of the EDL, the plasma source and the used spectrometer

The electrodeless discharge lamp (EDL) as a specimen radiation source has the advantage of combining the possibility of a simple setup with a higher sensitivity compared to continuously emitting light sources. In Fig. 2, the emission spectrum of the used electrodeless discharge lamp ACI EDL-NO from ACI Analytical Control Instruments GmbH in Berlin (Germany), filled with a mixture of oxygen and nitrogen, is displayed. The spectra are measured by a miniature spectrometer BLUE-Wave UV2-14 from StellarNet, Inc. in Tampa (Florida, USA) with an optical resolution of 0.2 nm, a grating of 2400 g/mm and a noise level including jamming of less than 1%. The wavelength range used for the measurements is placed around the absorption line of nitric oxide at $\lambda_{\text{NO}} = 226.2$ nm. The wavelengths in the range of 200 nm to 290 nm are emitted by nitric oxide while the others are emitted by N_2 and N_2^+ . The dotted lines in Fig. 2 show the wavelengths used for the nitric oxide measurement.

Using the Lambert Beer equation,

$$\ln \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) = -n \cdot \sigma(\lambda) \cdot d, \quad (1)$$

where $\sigma(\lambda)$ is the absorption cross section at the wavelength λ , n is the number of the absorbing molecules per volume and d is the absorption path length, the number of molecules can be calculated by measuring the initial intensity I_0 and the transmitted intensity I . In the present case, the absorbers are plasma species such as different types of nitrogen oxides and ozone.

Therefore, the number of molecules absorbing at the wavelength $\lambda_{\text{NO}} = 226.2$ nm has to consist of nitric oxide and other species with their own absorption cross sections. Taking this fact into account, Eq. (1) can be rewritten as

$$\ln \left(\frac{I(\lambda_{\text{NO}})}{I_0(\lambda_{\text{NO}})} \right) = - \left(n \cdot \sigma(\lambda_{\text{NO}}) + \sum_i n_i \sigma_i(\lambda_{\text{NO}}) \right) \cdot d. \quad (2)$$

Most species, which can be assumed to exist within air plasmas, have continuous absorption cross sections in the range of 200 nm to 290 nm as shown in Fig. 3, while nitric oxide features a narrow maximum of its absorption cross section at the used wavelength $\lambda_{\text{NO}} = 226.2$ nm. Therefore, the absorption in the adjacent minima ($\lambda_{\text{NO}} = 218.5$ nm and $\lambda_{\text{NO}} = 229.9$ nm) of nitric oxide can be assigned to all the other species except nitric oxide. The continuous cross sections of these species suggest the approach of the absorption at $\lambda_{\text{NO}} = 226.2$ nm to equal the ones at λ_{min} as shown in Eq. 3:

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{I(\lambda_{\text{min}})}{I_0(\lambda_{\text{min}})} \right) &= - \sum_i n_i \cdot \sigma(\lambda_{\text{min}}) \cdot d \\ &\approx - \sum_i n_i \cdot \sigma(\lambda_{\text{NO}}) \cdot d. \end{aligned} \quad (3)$$

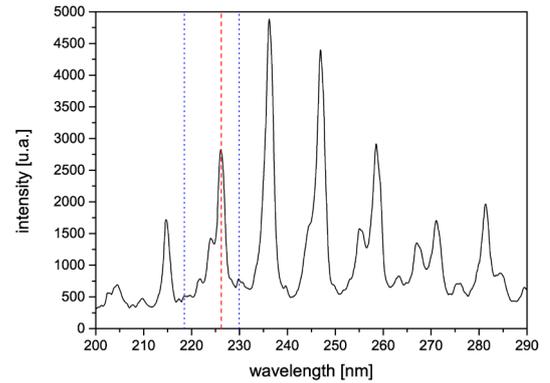


Fig.2 Spectrum of the used electrodeless discharge lamp

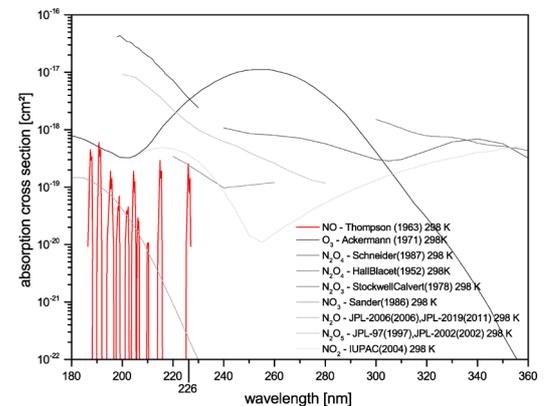


Fig.3 Absorption cross section of nitric oxide in comparison to other species [21–32]

The difference of the logarithms converts the Eq. (2) into an equation only depending on the measured intensities, the length of the setup and the cross section

of nitric oxide:

$$\begin{aligned} & \ln \left(\frac{I(\lambda_{\text{NO}})}{I_0(\lambda_{\text{NO}})} \right) - \ln \left(\frac{I(\lambda_{\text{min}})}{I_0(\lambda_{\text{min}})} \right) \\ & = -n_{\text{NO}} \cdot \sigma(\lambda_{\text{NO}}) \cdot d. \end{aligned} \quad (4)$$

Therefore, after adjusting the logarithm of the intensity quotient $\ln \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right)$ with a baseline correction through the absorption minima of nitric oxide, the change in intensity at the maximum $\lambda = 226.2 \text{ nm}$ can only be caused by absorption due to NO and transformed into a nitric oxide concentration:

$$\begin{aligned} n_{\text{NO}} = & -\frac{1}{\sigma(\lambda_{\text{NO}}) \cdot d} \\ & \times \left(\ln \left(\frac{I(\lambda_{\text{NO}})}{I_0(\lambda_{\text{NO}})} \right) - \ln \left(\frac{I(\lambda_{\text{min}})}{I_0(\lambda_{\text{min}})} \right) \right). \end{aligned} \quad (5)$$

The correction by the baseline is demonstrated at one measured spectrum with an absorbing plasma in Fig. 4. The vertical dotted lines show the absorbing wavelengths of nitric oxide. For the baseline correction, several other interpolation methods such as the spline interpolation were tested but the linear one showed the lowest variations.

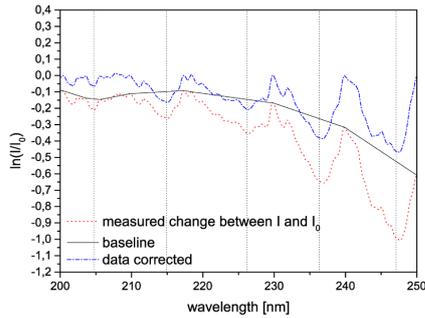


Fig.4 Principle of the applied baseline correction

For the used wavelength $\lambda_{\text{NO}} = 226.2 \text{ nm}$, the absorption cross section of nitric oxide $\sigma(\lambda_{\text{NO}})$ was measured with the EDL and a testing gas containing 800 ppm nitric oxide in nitrogen. The absorption cross section is needed to transform the change of intensity into a nitric oxide concentration (see Eq. 5). Depending on the bandwidth of the light source, the absorption cross section is measured as an average of the cross sections in this wavelength interval. The absorption cross section of this EDL (emission spectrum is shown in Fig. 2) at the wavelength $\lambda_{\text{NO}} = 226.2 \text{ nm}$ was determined to be $(1.872 \pm 0.003) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. The literature values for this absorption cross section are $2.537 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ and $5.495 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [32,33]. The differences between the measured value and the literature value of about one magnitude can be explained by the use of different light sources: a narrowband light source compared to a continuous one [34]. Therefore, measurements with a deuterium lamp, a more continuous light source, showed an absorption cross section of $(8.64 \pm 0.004) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$, which is in the same order of magnitude as the above cited values.

3 Plasma sources for medical issues

Both plasma sources under investigation are based on the principle of the dielectric barrier discharge (DBD) [35–37].

They require an external ground electrode, close to the high voltage electrode. For medical issues, the ‘ground electrode’ can be biological material. In the investigated case, the ground electrode was covered with stratum corneum lipids. These stratum corneum lipids are a model for the human skin [38,39]. The high voltage copper electrode is capped by a 1 mm thick Al_2O_3 cylinder. The discharge gap had a length of 1 mm. The schematic design in Fig. 5 applies to both sources. Its difference consists solely in the voltage source. The particular characteristics, determined in the same way as described in Ref. [37], are shown in Table 1. So, the main differences between both plasma sources are the pulse duration and the associated parameters such as the maximum current amplitude. The current and voltage characteristics of both sources are presented in Fig. 6.

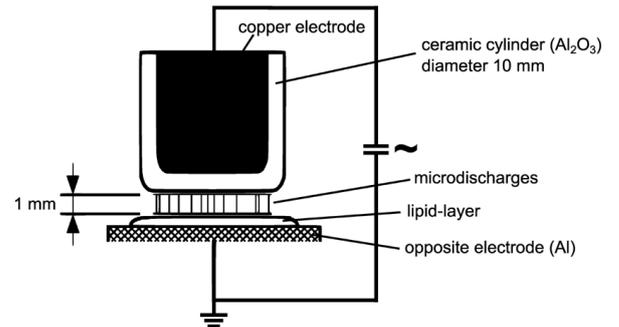
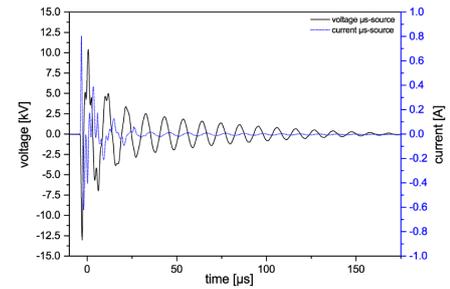
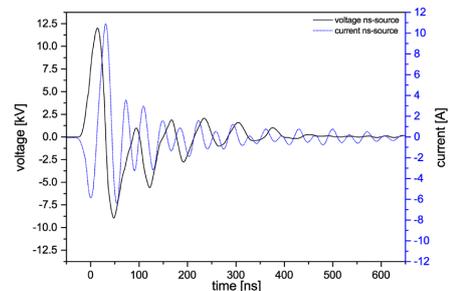


Fig.5 Schematic diagram of the used plasma sources



(a) μs -source



(b) ns-source

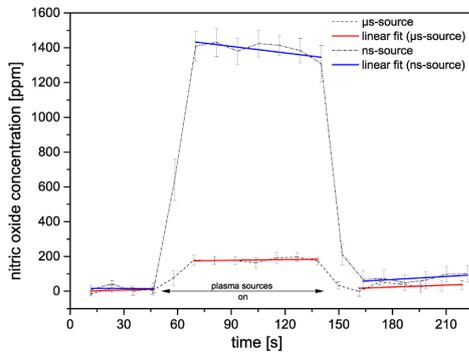
Fig.6 Characteristics of the power supplies, examples of the voltage pulse and current pulse waveforms

Table 1. Characteristics of the plasma sources and discharges, determined as described in Ref. [37].

Source	μ s-source	ns-source
Power	710 ± 31 mW	717 ± 21 mW
Volume power density	12.5 W/cm ³	12.6 W/cm ³
Pulse duration	200 μ s	600 ns
Pulse repetition rate	300 Hz	300 Hz
Max. voltage amplitude	11.6 ± 0.1 kV	11.7 ± 0.3 kV
Max. current amplitude	0.81 ± 0.34 A	9.6 ± 0.4 A
Voltage rising time	640 ns	20 ns
Mean electron energy	11 eV	8.25 eV
Max. rotation temperature	430 K	330 K
Vibration temperature	2300 K	2200 K

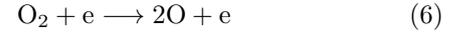
4 Results and discussion

The resulting nitric oxide concentrations were calculated by using Eq. (1) and the baseline corrected data. The progression of the nitric oxide concentration for both sources is presented in Fig. 7. The plasma discharge leads to a steep increase of the nitric oxide concentration. After the plasma operating time, the nitric oxide concentration decreases significantly to about 10% of the maximum value. For each plasma source, ten measurements were averaged. The ns-source produced the largest amount of nitric oxide reaching mean concentrations up to 1393 ± 30 ppm. For the μ s-source, a much smaller mean concentration of 180 ± 10 ppm was measured.


Fig. 7 Progression of the nitric oxide concentrations

Reference measurements with the Dräger Tubes Nitrous Fumes 50/a (range 50 ... 2000 ppm) and Nitrogen Dioxide 2/c (range 2 ... 100 ppm), produced by Drägerwerk AG & Co. KGaA in Lübeck (Germany), correlate nicely with the optically achieved values. Even though the chemical determination suffers from the lack of selectivity towards nitric oxide, so a second measurement for one of the most abundant nitrogen oxide species, nitrogen dioxide^[40], was necessary. This decreases the uncertainty of the nitric oxide concentration value. The fact that the gas measured in the tube originated from the discharge zone as well as from the surrounding air leads to a certain dilution effect. Taking these facts into account makes the comparability of the gained nitric oxide concentration summarised in Table 2 satisfying.

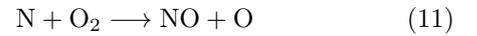
The nitric oxide is generated by various reactions^[41,42]. Due to the double bond of oxygen, its dissociation needs less energy and starts before the nitrogen dissociation (triple bond)^[43].



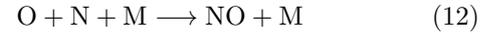
The following reaction leads to the first nitric oxide:



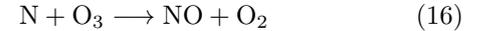
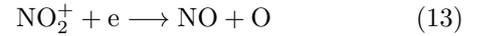
Here, atomic nitrogen is produced as well. Furthermore, the nitrogen dissociation increases with higher energies and produces nitric oxide.



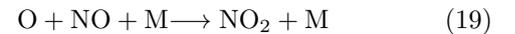
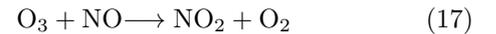
The atomic oxygen and nitrogen also react to nitric oxide.



Some other important reaction processes are shown below, arranged from the highest reaction rate constant to the lowest:



The effect of the decreasing nitric oxide concentrations after the plasma operating time, as shown in Fig. 7, is due to reactions with plasma species as for example ozone:



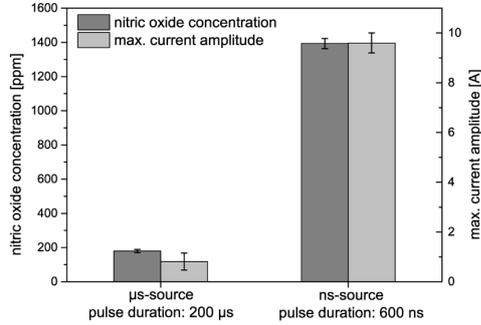
By comparing the characteristics (Table 1), the main difference between both plasma sources is the pulse duration and, therefore, the maximum current amplitude and the mean electron energy (Fig. 8). For the ns-source, the maximum current amplitude is much larger, and the mean electron energy is indeed lower. The higher current amplitude in combination with the lower mean electron energy indicates a higher electron density. Furthermore, the discharge of the ns-source is more homogeneous. The μ s-discharge shows more streamer.

Taking these facts into account, there are several assumptions for the higher nitric oxide concentration of the ns-discharge.

The reaction rate of many recombination, attachment and detachment processes by electrons, for example Eq. (13), increases with a higher electron concentration. The reaction rate constant k is often proportional

Table 2. Measured concentrations

	μ s-source	ns-source
Nitric oxide by absorption spectroscopy	180 \pm 10 ppm	1393 \pm 30 ppm
Nitrogen oxides by drager tube	200 \pm 20 ppm	1500 \pm 150 ppm
Nitrogen dioxide by drager tube	40 \pm 10 ppm	95 \pm 10 ppm
Nitric oxide as difference	160 \pm 20 ppm	1405 \pm 150 ppm


Fig.8 Nitric oxide concentration of both plasma sources in correlation to the maximum current amplitude

to $1/T_e$ [41], so the lower mean electron energy of the ns-source heightens the reaction rate constant. Otherwise, the reaction rate constant for the formation processes of nitric oxide often increases with higher gas temperatures, which can be estimated by the rotation temperature. For the μ s-source, a higher rotation temperature was determined and so many nitric oxide formation processes have a higher reaction rate. The reaction rates for electron processes (reaction Eq. (13)) are at least 100 times bigger than the ones for the formation processes so this might increase the nitric oxide formation for the ns-source. The different mean electron energies may also have an impact on the dissociation of oxygen and nitrogen. For the 8.25 eV mean electron energy of the ns-source, more percent of the input power is converted in the O_2 dissociation, while for the 11 eV mean electron energy of the μ s-source the dissociation of N_2 is favoured [43].

Another explanation aspect consults the visual discharge characteristics of the two discharges. The μ s-discharge is dominated by a streamer, while the ns-discharge is more homogeneous. This difference might cause a larger effective plasma volume for the ns-source, which can also explain the higher production of other radicals and nitrogen oxides [44]. Furthermore, the streamer of the μ s-discharge might also affect the emission spectra for the temperature determination and produce a shift toward higher electron and rotation temperatures. So, the mean temperatures in the discharge gap might be lower for the μ s-source. With higher temperatures for the ns-source, the electron processes caused by the high electron density as well as the nitric oxide formation processes could cause the higher nitric oxide concentration [44,45].

However, the whole subject needs to be deepened by further studies.

Therefore, it can be summarized that the pulse duration is a very important parameter for the design of plasma sources, especially in the fields of

plasma medicine. The results of higher concentrations for the ns-source are consistent with other studies, where ns-discharges also showed higher radical concentrations and higher efficiency in the germ inactivation [35,44,46,47].

For evaluating the concentrations for medical applications, The Association of German Engineers (VDI) Guideline 2310 can be used. These limits are much stricter than the ones published in TRGS 900 by the German ‘Federal Ministry of Labour and Social Affairs’. The VDI Guideline 2310 gives a limit of 0.5 mg/m³ per day for nitric oxide, corresponding to 0.402 ppm for a volume of 1 m³. The measured concentrations existed in a volume of approximately 80 mm³. If the concentrations are thinned down in a sphere volume with a radius of about 5 cm, the limits are not exceeded by the highest measured concentrations of about 1400 ppm for the ns-source. So, the plasma sources can be used for medical applications in terms of nitric oxide concentrations, except in areas closer than 10 cm to the respiratory tract.

5 Conclusions

In this article, a measurement method for evaluating plasma sources with respect to nitric oxide concentration is presented. Therefore, the intensity at the absorption line of nitric oxide at $\lambda_{NO} = 226.2$ nm is compared with the intensity at the absorption minima ($\lambda_{min,1} = 218.5$ nm and $\lambda_{min,2} = 229.9$ nm). As a result, other continuously absorbing plasma species such as ozone do not contribute to the measurement. The described method is suitable for measuring nitric oxide within dielectric barrier discharges. The method is easy to handle and produces reasonable results. The evaluated plasma sources for medical issues produce a wide spectrum of concentrations depending on the different pulse durations, current amplitudes and therefore the different energies of the charge carriers. Hence, mean nitric oxide concentrations of 1393 ppm (ns-source, 600 ns pulse duration) and 180 ppm (μ s-source, 200 μ s pulse duration), respectively, were measured. Consequently, the major influence of the characteristics of the power supply is shown. As well, observations in plasma medicine such as the reaction of bio material to plasma treatment can be evaluated with respect to the produced nitric oxide concentration. By comparing the measured nitric oxide concentrations in the discharges with VDI Guideline limits, the limits will not be exceeded by keeping a distance of approximately 10 cm to the discharge gap. So, possible applications

in medicine can be executed with respect to the VDI Guideline 2310.

References

- 1 Kolb H, Kolb-Bachofen V. 1992, *Immunol. Today*, 13: 157
- 2 Sippel J M, Holden W E, Tilles S A, et al. 2000, *J. Allergy Clin. Immun.*, 106: 645
- 3 Wiegleb G, Heitbaum J. 1994, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 17: 2
- 4 Awakowicz P, Bibinov N, Born M, et al. 2009, *Contrib. Plasma Phys.*, 49: 641
- 5 Mertens N, Viöl W. 2010, Brelles-Mariño G, ed., *Biological and environmental applications of gas discharge plasmas*, Environmental research advances series. Nova Science Publishers, New York, USA
- 6 Fontijn A, Sabadell A J, Ronco R J. 1970, *Anal. Chem.*, 42: 575
- 7 Pinder A G, Rogers S C, Khalatbari A, et al. 2008, Hancock J T, ed., *Redox-mediated signal transduction. volume 476 of Methods in molecular biology*, Humana Press, New York, USA
- 8 Kuchenbecker M, Bibinov N, Kaemling A, et al. 2009, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42: 045212
- 9 Förster S, Mohr C, Viöl W. 2005, *Surf. Coat. Technol.*, 200: 827
- 10 Brückner S, Rösner S, Gerhard C, et al. 2011, *Materials Testing*, 53: 639
- 11 Kaemling C, Kaemling A, Tümmel S, et al. 2005, *Surf. Coat. Technol.*, 200: 668
- 12 Hirota E, Kawaguchi K. 1985, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 36: 53
- 13 Hübner M, Welzel S, Marinov D, et al. 2011, *Rev. Sci. Instrum.*, 82: 093102
- 14 Welzel S, Guaitella O, Lazzaroni C, et al. 2011, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 20: 015020
- 15 Rousseau A, Dantier A, Gatilova L, et al. 2005, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14: 70
- 16 Gatilova L V, Allegraud K, Guillon J, et al. 2007, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16: 107
- 17 Bibinov N, Knake N, Bahre H, et al. 2011, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44: 345204
- 18 Röpcke J, Glitsch S, Davies P, et al. 2010, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 227: 12005
- 19 Laschinski G. 2002, *Nichtdispersive Resonanzabsorptionsfotometrie mit einer Langwegzelle zum Nachweis von NO-Konzentrationen im ppb-Bereich [Ph.D.]*. Heinrich-Heine-University, Düsseldorf, Germany
- 20 Shao J, Wang H, Zhou W, et al. 2010, *The Highly Sensitive Detection of NO Using FAMOS by a Fully-Diode-Laser-Based UV System*. 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 18-20 June 2010, Chengdu, China, IEEE, p.1
- 21 Keller-Rudek H, Moortgat G K, Sander R, et al. 2013, *Earth Syst. Sci. Data*, 5: 365
- 22 Ackerman M. 1971, Fiocco G, ed., *Mesospheric Models and Related Experiments. volume 25 of Astrophysics and Space Science Library*, Dordrecht, Springer Netherland, Netherlands, p.149
- 23 Schneider W, Moortgat G K, Tyndall G S, et al. 1987, *J. Photoch. Photobio. A*, 40: 195
- 24 Hall T C, Blacet F E. 1952, *J. Chem. Phys.*, 20: 1745
- 25 Stockwell W R, Calvert J G. 1978, *J. Photochem.*, 8: 193
- 26 Sander S P. 1986, *J. Phys. Chem.*, 90: 4135
- 27 Sander S P, Abbatt J, Barker J R, et al. 2011, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, Evaluation No. 17, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, JPL Publication No. 10-06
- 28 Sander S P, Friedl R R, Golden D M, et al. 2003, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, Evaluation No. 14, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, JPL Publication No. 02-25
- 29 DeMore W B, Sander S P, Golden D M, et al. 1997, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, Evaluation No. 12, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, JPL Publication No. 97-4
- 30 Sander S P, Friedl R R, Golden D M, et al. 2006, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, Evaluation No. 15, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, JPL Publication No. 06-2
- 31 Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. 2004, *Atmos. Chem. Phys.*, 4: 1461
- 32 Thompson B A, Harteck P, Reeves R R. 1963, *J. Geophys. Res.*, 68: 6431
- 33 Zuev A P, Starikovskii A Y. 1990, *J. Appl. Spectrosc.*, 52: 304
- 34 Träger F. 2007, *Springer Handbook of Lasers and Optics*. Springer, New York, USA
- 35 Helmke A, Grunig P, Fritz U M, et al. 2012, *Recent Pat. Antiinfect Drug Discov.*, 7: 223
- 36 Helmke A, Hoffmeister D, Berge F, et al. 2011, *Plasma Process. Polym.*, 8: 278
- 37 Hirschberg J, Omairi T, Mertens N, et al. 2013, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46: 165201
- 38 Marschewski M, Hirschberg J, Omairi T, et al. 2012, *Exp. Dermatol.*, 21: 921
- 39 Jungersted J M, Hellgren L I, Drachmann T, et al. 2010, *Skin Pharmacol. Physiol.*, 23: 62
- 40 Eliasson B, Kogelschatz U. 1991, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 19: 1063
- 41 Kossyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A, et al. 1992, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1: 207
- 42 Hu H, Liang H, Li J, et al. 2007, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 35: 619
- 43 Penetrante B M, Hsiao M C, Bardsley J N, et al. 1997, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 6: 251
- 44 Mertens N, Mahmoodzada M, Helmke A, et al. 2014, *Plasma Process. Polym.*, 11: 910
- 45 Hirschberg J, Gerhard C, Braun A, et al. 2015, *Open Journal of Applied Sciences*, 5: 40
- 46 Ayan H, Fridman G, Gutsol A F, et al. 2008, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 36: 504
- 47 Ayan H, Staack D, Fridman G, et al. 2009, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42: 125202

(Manuscript received 2 March 2015)

(Manuscript accepted 1 September 2015)

E-mail address of corresponding author

W. VIÖL: wolfgang.vioel@hawk-hhg.de