

# **Diagnostik an Atmosphärendruck-Plasmajets**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Thorben Kewitz

Kiel, 2017

Erster Gutachter: Prof. Dr. Holger Kersten  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Franz Faupel

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2017  
Zum Druck genehmigt: 18.07.2017

gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin

# Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Atmosphärendruck-Plasmajets untersucht, die einen hohen Leistungsumsatz von mehreren hundert Watt haben. Zur Prozessoptimierung müssen die Eigenschaften dieser Plasmen und ihre Wechselwirkungen mit Oberflächen bekannt sein. In dieser Arbeit werden die Abhängigkeiten verschiedener Plasmaeigenschaften und Oberflächenwechselwirkungen von den Prozess- und Anlagenparametern identifiziert. Dabei werden die diagnostischen Möglichkeiten zur Untersuchung solcher Atmosphärendruck-Plasmajets durch Anpassung des Designs und der Auswertemethodik um passive kalorimetrische Sonden erweitert. Zum ersten Mal wird zudem das Laserabsorptionsspektroskopie-System Q-MACS erfolgreich zur Konzentrationsbestimmung im Effluenten eingesetzt. Außerdem werden optische Emissionsspektroskopie, dynamische Untersuchungen mit einer phasenaufgelösten Kamera und Schichtuntersuchungen durch Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie durchgeführt. Die Abhängigkeiten der betrachteten Plasmaeigenschaften und Oberflächenwechselwirkungen von den Parametern werden gezeigt. Die Untersuchungen zeigen unter anderem, dass die Wahl des Düsenkopfes der Plasmajets einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Effluenten, den Energieeinstrom und insbesondere dessen Abhängigkeit vom Prozessgasfluss hat. Die Untersuchungen der behandelten Oberflächen ergeben, dass durch den Einsatz des Präkursors Acetylen aus Nanopartikeln zusammengesetzte amorphe Kohlenwasserstoffschichten gebildet werden.



# Abstract

Within the present work two atmospheric pressure plasma jets, which exhibit a high power conversion of several hundred watts, are investigated. In order to optimize processes the characteristics of these plasmas and their interactions with surfaces have to be known. Within this work, the dependences of different characteristics and surface interactions on the process and system parameters are identified. At the same time, the diagnostic possibilities for the investigation on this kind of atmospheric pressure plasma jet are extended by passive calorimetric probes through changes in probe design and analysis. For the first time, the laser absorption spectroscopy system Q-MACS is used to measure concentrations in the effluent. Moreover, optical emission spectroscopy, dynamical studies with a phase resolved camera and coating examinations with scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy are conducted. The dependences of the examined properties and surface interactions on the parameters are shown. The investigations show, amongst other things, that the choice of the nozzle head of the plasma jets has a significant influence on the composition of the effluent, the energy influx and, in particular, its dependence on the process gas flow. The investigations of treated surfaces reveal that the use of the precursor acetylene yields in the formation of amorphous hydrocarbon coatings composed of nanoparticles.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Plasma . . . . .	5
2.1.1	Quasineutralität . . . . .	5
2.1.2	Kollektives Verhalten . . . . .	6
2.1.3	Plasmaerzeugung . . . . .	7
2.1.4	Atmosphärendruckplasmen . . . . .	9
2.1.5	Plasmajets . . . . .	10
2.2	Plasma-Oberflächen-Wechselwirkungen . . . . .	12
2.2.1	Randschicht . . . . .	12
2.2.2	Energiebilanz . . . . .	12
2.2.3	Beschichtung . . . . .	14
2.3	Partikelbildung in Acetylenplasmen . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Die Plasmajets FG5001 und FG5005</b>	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>Passive kalorimetrische Sonde</b>	<b>21</b>
4.1	Sondendesign . . . . .	22
4.2	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	24
4.3	Analysemethoden . . . . .	24
4.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	33
4.5	Fazit . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Spektroskopie</b>	<b>59</b>
5.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	59
5.2	Optische Emissionsspektroskopie . . . . .	60
5.2.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	61
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	61
5.2.3	Fazit . . . . .	75
5.3	Absorptionsspektroskopie . . . . .	76
5.3.1	Quantenkaskadenlaser . . . . .	76
5.3.2	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	77
5.3.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	80
5.3.4	Fazit . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Phasenaufgelöste Kamera</b>	<b>87</b>
6.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	88
6.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	89
6.3	Fazit . . . . .	92

<b>7 Partikelbildung</b>	<b>93</b>
7.1 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	93
7.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	94
7.3 Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	95
7.4 Ergebnisse und Diskussion . . . . .	96
7.4.1 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	96
7.4.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	100
7.5 Fazit . . . . .	102
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>
<b>Anhang</b>	<b>123</b>
A Kalibrierung der optischen Emissionsspektrometer . . . . .	123
B Kalibrierung der phasenaufgelösten Kamera . . . . .	124
C Auswertung der Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	126
D Naturkonstanten . . . . .	127
<b>Publikationsliste</b>	<b>129</b>
<b>Danksagung</b>	<b>131</b>

# 1 Einleitung

Plasmaanwendungen sind zu einem wichtigen Bestandteil unserer industrialisierten Welt geworden. Sie werden in vielen Bereichen eingesetzt und sind für einige Anwendungen unerlässlich. So werden Plasmaprozesse bei der Chipherstellung für Computer, Mobiltelefone, Tablets und andere technische Geräte eingesetzt (Hippler et al. 2008; Chen und Chang 2003). Mit ihnen können Ressourcen effizienter verwendet werden. Dies kann zum Beispiel realisiert werden durch die Herstellung von Oberflächen mit Kratzschutz (Korzec et al. 1995; Noborisaka et al. 2013), wodurch die Haltbarkeit vergrößert wird, oder leicht zu reinigender Oberflächen (Rehan et al. 2013; Glöß et al. 2008; Ganesh et al. 2011), wodurch der Wasser- und Reinigungsmittelverbrauch verringert werden können. Auch einige Beleuchtungsmittel, wie Xenonlampen im Automobilbereich, Leuchtstofflampen oder Neonschilder basieren auf Plasmen (Kogelschatz und Salge 2008; Lister 2008; Piel 2010). Weiterhin können verschiedene Industrieprozesse, wie z. B. die Reinigung von Oberflächen oder Klebeprozesse, effizienter gestaltet werden durch den Einsatz von Plasmaprozessen (Noeske et al. 2004; Wagner et al. 2003). Zum Anwendungsspektrum gehört die Reinigung von Abgasen genauso wie die Gassynthese (Kogelschatz und Salge 2008; Siemens 1857).

Auch in der Gebäudetechnik finden auf Plasma basierende Prozesse Anwendung. Modernes Architekturglas wird mittels solcher Prozesse beschichtet. Die Schichten bewirken eine erhöhte Ausbeute der Sonnenenergie und senken so den Heizbedarf (Bräuer et al. 2010; Ellmer 2008). Beim Bedrucken von Kunststoffen werden Plasmaprozesse eingesetzt, um die Oberfläche für bessere Farbhaf-tungseigenschaften zu modifizieren (Schmidt und Conrads 2008; Weltmann et al. 2008).

Zudem wird an der Energieerzeugung durch Kernfusion geforscht. An mehreren internationalen Großprojekten wird daran gearbeitet, diese Methode der Energieerzeugung nach dem Vorbild der Sonne auf der Erde nutzbar zu machen (Wolf et al. 2016; Romanelli et al. 2012). Plasma, ein Zustand der Materie in dem sich der Großteil der sichtbaren Materie im uns bekannten Universum befindet (Piel 2010), ist also auch auf der Erde sehr verbreitet und Teil eines weiten Spektrums an Forschungsgebieten.

Eine spezielle Form der Plasmen sind Atmosphärendruck-Plasmajets. Bei ihnen wird das Plasma im Inneren erzeugt und durch eine Strömung aus dem Plasmajet heraus in die umgebende Atmosphäre transportiert. Da diese Plasmen ohne Vakuumanlagen auskommen, lassen sich die Plasmajets häufig leichter in bestehende Anlagen eingliedern. Die Behandlung von komplexen dreidimensionalen Strukturen ist möglich und im Vergleich zu Niederdruckplasmen sind sie auch deutlich besser skalierbar (Stoffels et al. 2002; Schütze et al. 1998; Cao et al.

2009). Atmosphärendruck-Plasmajets werden unter anderem zum Trennen und Schweißen (Tendero et al. 2006) sowie zur Dekontamination und Sterilisation eingesetzt (Herrmann et al. 1999; Laroussi 2015; Lu et al. 2009). In der Medizin finden sie ebenfalls Anwendung bei der Wundbehandlung (Haertel et al. 2014; Bekeschus et al. 2016). Außerdem wird die Anwendung zur Krebsbehandlung erforscht (Woedtke et al. 2016). Andere Atmosphärendruck-Plasmajets werden zur Funktionalisierung und Beschichtung von Oberflächen (Van Deynse et al. 2015; Babayan et al. 2001; Bárdos und Baránková 2010), zum Ätzen (Jeong et al. 1998; Tendero et al. 2006), zur Reinigung von Oberflächen und Gasen (Penkov et al. 2015; Tendero et al. 2006), zur Gassynthese (Tendero et al. 2006) sowie zur Erzeugung von Nanopartikeln (Penkov et al. 2015) verwendet.

In den zahlreichen Anwendungsgebieten sind unterschiedliche Eigenschaften der jeweils eingesetzten Plasmen von Bedeutung. Bei Beschichtungen sind dies die Reaktionsprozesse im Plasma und auf der Oberfläche des zu beschichtenden Materials. Dabei ist die Struktur der gebildeten Schichten von der Temperatur abhängig (Thornton 1974). Weiterhin werden auch temperatursensitive Materialien eingesetzt. Daher ist es notwendig, die Temperaturbelastung durch die vom Plasma übertragene Energie auf die Oberfläche genau zu kennen. Auf diese Weise können eine zerstörungsfreie Behandlung der Materialien erreicht und gleichzeitig die Anwendungsprozesse optimiert werden. Daneben sind die Zusammensetzung der Plasmen und die Temperaturen der das Plasma bildenden Spezies von zentraler Bedeutung für deren Eigenschaften und die Anwendung. Ebenso lassen sich Plasmen, neben anderen Eigenschaften, anhand ihrer zeitlichen Entwicklung charakterisieren. Darüber hinaus können bei Beschichtungsprozessen aus den Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht Rückschlüsse auf die Prozesse im Plasma gezogen werden. Schließlich ist die Überprüfung der Plasmamparameter bei der Prozesskontrolle wichtig. Aufgrund der Vielzahl der Atmosphärendruck-Plasmajets für verschiedene Anwendungsgebiete und der im Vergleich zu Niederdruckplasmen geringeren diagnostischen Zugänglichkeit sind viele Atmosphärendruck-Plasmajets nicht vollständig charakterisiert und noch viele Fragen offen (vgl. Golda et al. 2016).

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbundprojekts APACHE entstanden. In diesem Verbundprojekt soll die Abscheidung von kostengünstigen und umweltfreundlichen funktionellen Kohlenwasserstoff-Schichten mit Atmosphärendruck-Plasmajets der Firma Plasmatrete GmbH (Plasmatrete 2017) für verschiedene Anwendungen erforscht werden. Solche plasmapolymere Kohlenwasserstoffschichten besitzen durch Variation der Hybridisierung eine deutlich höhere Bandbreite an Schichteigenschaften als silizium-organische Schichten. Allerdings unterliegt die Prozessierung von Kohlenwasserstoffen als Präkursoren mittels Atmosphärendruckplasmen starken Limitierungen (Bugaev et al. 1997; Benedikt et al. 2007). Im Verbundprojekt APACHE sollen die Grundlagen zur Abscheidung von variablen, multi-funktionellen amorphen Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H) mit Atmosphärendruck-Plasmajets zur technischen Nutzung erforscht werden. Die Ziele der von Prof. Dr. Holger Kersten geleiteten Gruppe Plasmatechnologie an

---

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in diesem Projekt konzentrieren sich auf die plasmadiagnostische Untersuchung der verwendeten Atmosphärendruck-Plasmajets. Dabei sollen die Einflüsse unterschiedlicher Anlagen- und Prozessparameter auf die Plasmen und die Plasma-Oberflächen-Wechselwirkungen untersucht werden. Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung der Plasmajets beim Einsatz des Präkursors Acetylen und der auf diese Weise erzeugten Schichten. In dieser Arbeit werden daher verschiedene Diagnostiken zur Charakterisierung von kommerziell verfügbaren Atmosphärendruck-Plasmajets eingesetzt. Im zweiten Kapitel werden hierzu die theoretischen Grundlagen dargestellt. Anschließend werden die verwendeten Plasmajets vorgestellt, die sich unter anderem durch einen hohen Leistungsumsatz von mehreren hundert Watt auszeichnen. Im Kapitel 4 werden zur Erweiterung der möglichen Diagnostiken passive kalorimetrische Sonden an den Einsatz bei Atmosphärendruck-Plasmajets mit hohen Energieeinströmen im Bereich von mehreren  $100 \text{ W/cm}^2$  angepasst. Mit den passiven kalorimetrischen Sonden werden der Energieeinstrom sowie dessen Abhängigkeit von den Entladungsparametern bestimmt. Im fünften Kapitel wird die Zusammensetzung des Plasmas mittels optischer Emissionsspektroskopie untersucht. Zusätzlich wird die Anwendbarkeit des Laserabsorptionsspektroskopie-Systems Q-MACS bei diesen Atmosphärendruck-Plasmajets geprüft. Hierfür wird die Konzentration des Präkursors Acetylen bestimmt. Die zeitliche Entwicklung der Entladung im Atmosphärendruck-Plasmajet wird im Kapitel 6 mit einer phasen aufgelösten Kamera untersucht. Anschließend wird im Kapitel 7 die Schichtbildung bei Zugabe von Acetylen in den Effluenten des Atmosphärendruck-Plasmajets mit einem Rasterelektronenmikroskop und energiedispersiver Röntgenspektroskopie betrachtet. Den Abschluss dieser Arbeit bildet eine Zusammenfassung.



## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen von Atmosphärendruck-Plasmajets und der in dieser Arbeit betrachteten Wechselwirkungen mit Oberflächen betrachtet. Dazu werden zunächst Eigenschaften und die Erzeugung von Plasmen im Allgemeinen sowie im Speziellen von Atmosphärendruckplasmen und Plasmajets beschrieben. Daran anschließend werden die Wechselwirkungen zwischen Plasmen und Oberflächen sowie die Partikelbildung in acetylenhaltigen Plasmen behandelt.

### 2.1 Plasma

Im täglichen Leben begegnet uns Materie in den drei verschiedenen Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig. Die Übergänge zwischen diesen Zuständen sind durch Energiezufuhr bzw. Energieverlust gekennzeichnet. Wird der Materie ausreichend Energie hinzugefügt, entsteht ein Plasma, welches daher auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet wird (Piel 2010). Dabei wird die Materie komplett oder teilweise ionisiert. Natürliche Plasmen sind unter anderem Sterne, Blitze und Elmsfeuer (Piel 2010; Raizer und Allen 1997). In der Natur vorkommende Gase sind jedoch auch immer in geringem Ausmaß ionisiert (Stroth 2011). Ein Plasma zeichnet sich also nicht nur durch seine Zusammensetzung aus, sondern muss auch die im Folgenden genauer beschriebenen Bedingungen erfüllen:

- Ein Plasma ist quasineutral.
- Ein Plasma zeigt kollektives Verhalten.

#### 2.1.1 Quasineutralität

Die Quasineutralität eines Materials zeichnet sich über seine Gesamtheit durch eine ausgeglichene Ladungsträgerbilanz aus (Piel 2010):

$$\left| \sum_j Z_j n_{i,j} - n_e \right| \ll n_e. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet  $n_e$  die Dichte der Elektronen und  $n_{i,j}$  diejenige der Ionen. Die Summe beinhaltet alle positiv und negativ geladenen Ionenarten mit der jeweiligen Ladungszahl  $Z_j$ . Gemäß diesem Zusammenhang sind also eventuelle Differenzen zwischen der Anzahl positiver und negativer Ladungen deutlich geringer als die Ladungsträgerdichten im Material. Da die Abstände zwischen den Ladungsträgern endlich sind, kann diese Bedingung nicht für beliebig kleine Volumina aufrechterhalten werden. Für die Mindestgröße eines quasineutralen

Volumens wird daher die Abschirmung des Feldes einer Störladung betrachtet. Zur Beschreibung dieser Größe wird ein unendlich ausgedehntes Plasma mit der Elektronendichte  $n_e$  und der Ionendichte  $n_i$  mit  $n_e = n_i \neq 0$  sowie den jeweiligen Temperaturen  $T_e$  und  $T_i$  angenommen. In diesem Plasma wird eine positive Störladung  $Q_S$  platziert. Durch das Feld der Störladung werden die positiven Ladungsträger im Plasma abgestoßen und die negativen angezogen, so dass sich eine abschirmende Ladungswolke um die Störladung bildet und das elektrische Feld der Störladung wesentlich schneller als im Vakuum abfällt. Das durch die Abschirmung modifizierte Potential der Störladung wird durch das Debye-Hückel-Potential beschrieben (Debye und Hückel 1923; Rutscher 2008):

$$\Phi(r) = \frac{Q_S}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right). \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $r$  der Abstand zur Störladung  $Q_S$  und  $\lambda_D$  die Debye-Länge. Die Debye-Länge ist die charakteristische Größe für die Abschirmung und hat die folgende Form:

$$\lambda_D = \left( \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 k_B T_e} + \frac{e^2 n_i}{\epsilon_0 k_B T_i} \right)^{-1/2}. \quad (2.3)$$

Hierbei sind  $e$  die Elementarladung und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante.

### 2.1.2 Kollektives Verhalten

Das Zusammenwirken von positiv und negativ geladenen Teilchen zur Abschirmung von Störladungen ist bereits ein Teil des kollektiven Verhaltens durch welche sich Plasmen von Gasen unterscheiden. Neben der räumlichen Ausdehnung der Abschirmung ist auch die Zeit  $\tau$  wichtig, welche für das Erreichen eines neuen Gleichgewichtszustands bei einer Störung benötigt wird (Piel 2010):

$$\tau = \left( \frac{\epsilon_0 m_e}{n_e e^2} \right)^{1/2}. \quad (2.4)$$

$m_e$  ist die Masse eines Elektrons. Die Zeit  $\tau$  ergibt sich in erster Näherung aus dem Verhältnis der Elektronendebye-Länge und der thermischen Geschwindigkeit der Elektronen. Die Geschwindigkeit der Ionen ist in diesem Fall nicht von Interesse, da sie durch ihre höhere Masse deutlich langsamer sind. Das Reziproke der Zeit  $\tau$  wird Elektronen-Plasmafrequenz  $\omega_{pe}$  genannt. Diese ist zum Beispiel wichtig für Wellenprozesse im Plasma. (Piel 2010)

Insgesamt muss ein Plasma also eine Ausdehnung  $L_P$  besitzen, die deutlich größer als die Debye-Länge ist, um die Quasineutralität zu erfüllen, und daneben für eine längere Zeit  $t_P$  bestehen als das Reziproke der Elektronen-Plasmafrequenz:

$$L_P \gg \lambda_D, \quad (2.5)$$

$$t_P \gg \omega_{pe}^{-1}. \quad (2.6)$$

Die in den Beziehungen und im Weiteren verwendeten Temperaturen stehen für die mittlere kinetische Energie der einzelnen Teilchenarten. Die Energieverteilung kann verschiedene Formen annehmen und für verschiedene Teilchen unterschiedlich sein. Befindet sich das Plasma im thermodynamischen Gleichgewicht, ein sogenanntes thermisches Plasma, entspricht die Energieverteilung der Maxwell-Verteilung mit einer einheitlichen Temperatur für die verschiedenen Spezies im Plasma (Piel 2010):

$$T = \frac{2}{3k_B} \langle E_{\text{kin}} \rangle. \quad (2.7)$$

Ist das Plasma nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, können die verschiedenen Spezies unterschiedliche Geschwindigkeitsverteilungen und somit Temperaturverteilungen aufweisen. Insbesondere zwischen den Elektronen und den restlichen Bestandteilen eines Plasmas können sehr große Temperaturunterschiede bestehen. Die Elektronentemperatur ist aufgrund der hohen Beweglichkeit der Elektronen für viele Reaktionen im Plasma von Bedeutung. Für verschiedene Anwendungen ist dieser Unterschied der Temperaturen wichtig, da auf diese Weise Plasmabehandlungen mit niedrigen Neutralgastemperaturen möglich sind (siehe z. B. Kisch et al. 2016). Auf die verschiedenen Energiebeiträge und Einflüsse wird im Kapitel 2.2.2 näher eingegangen. Neben der Temperatur werden künstlich erzeugte Plasmen hauptsächlich aufgrund ihrer Erzeugungsart und des Druckes unterschieden.

### 2.1.3 Plasmaerzeugung

Für die Erzeugung von Plasmen sind die Produktion und der Transport von freien Ladungsträgern, insbesondere Elektronen, sowie Stoßprozesse von Bedeutung. Einem Medium kann auf verschiedene Weise Energie zur Erzeugung von Ladungsträgern hinzugefügt werden, zum Beispiel durch elektrische Felder, Photonen oder den Einfall von hochenergetischen Teilchen. Die eingebrachte Energie wird durch unterschiedliche Prozesse auf die verschiedenen Bestandteile des Mediums verteilt. Dabei sind insbesondere Stoßprozesse relevant. Die Steuerung dieser Prozesse ist wesentlich für die Verteilung der Energie auf die einzelnen Komponenten und damit für die Eigenschaften des Plasmas verantwortlich. Plasmen verlieren auch Ladungsträger durch Rekombination, Diffusion aus dem Plasmavolumen heraus oder Transport zu den Wänden. Zusätzlich verlieren Plasmen über verschiedene Prozesse Energie an die Umgebung (siehe Kapitel 2.2). Um den Plasmazustand aufrechtzuerhalten, ist daher eine kontinuierliche Energiezufuhr notwendig.

Den meisten Erzeugungsmechanismen liegt der Townsend-Mechanismus zugrunde. Zur Veranschaulichung wird ein Aufbau mit zwei Elektroden betrachtet, an die eine Spannung angelegt wird und zwischen denen sich ein Gas befindet (siehe Abb. 2.1). Für die Einkopplung von Energie über diese Spannung werden bereits Ladungsträger im Volumen zwischen den Elektroden benötigt. Durch Photoionisation, beispielsweise durch einfallende Höhenstrahlung, Feldemission,

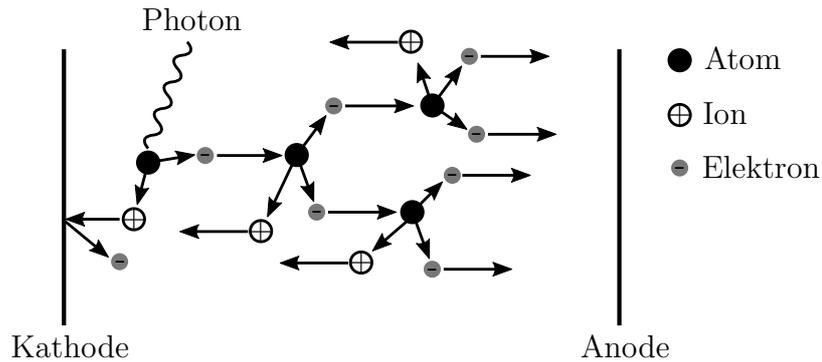


Abbildung 2.1: Darstellung des Townsend-Mechanismus. Durch Photoionisation wird ein Saatelektron erzeugt, welches durch das elektrische Feld beschleunigt wird. Hat es ausreichend Energie aufgenommen, kann es durch Stoßionisation weitere Gasatome ionisieren. Auf der Kathode auftreffende Ionen können Sekundärelektronen herauslösen.

thermische Emission oder andere Ionisationsprozesse können sogenannte Saatelektronen (auch Primärelektronen) erzeugt werden. Befindet sich ein solches Saatelektron im Volumen zwischen den Elektroden, so wird es durch das elektrische Feld beschleunigt. Zur Vervielfältigung der Ladungsträger ist es notwendig, dass das Elektron ausreichend beschleunigt wird, so dass es ein Atom oder Molekül ionisieren kann. Die dann vorhandenen zwei Elektronen werden erneut beschleunigt und der Prozess führt zur einer Elektronenlawine. Diese Elektronenlawine läuft zur Anode und die ebenfalls gebildeten Ionen zur Kathode. Die auf die Kathode treffenden Ionen können aus dieser Elektronenlawine herauslösen (sog. Sekundärelektronenemission). Bei ausreichend großer Sekundärelektronenemission entsteht ein Gleichgewicht zwischen der Erzeugung von Ladungsträgern und deren Verlust, die Entladung zündet und es bildet sich ein Plasma zwischen den Elektroden aus. Die Bedingung für die Zündspannung  $U_{\text{Zünd}}$  wird durch das Paschen-Gesetz dargestellt (Piel 2010):

$$U_{\text{Zünd}} = \frac{k_2 p d_E}{\ln(k_1 p d_E) - \ln(\ln(1 + \gamma^{-1}))}. \quad (2.8)$$

$k_1$  und  $k_2$  sind gasartabhängige Koeffizienten,  $p$  ist der im Entladungsvolumen herrschende Druck,  $d_E$  bezeichnet den Elektrodenabstand und  $\gamma$  ist die durchschnittliche Anzahl an Sekundärelektronen, welche von einem Ion beim Auftreffen auf die Kathode ausgelöst werden (zweiter Townsendkoeffizient). Aus diesem Gesetz ergeben sich die in Abbildung 2.2 gezeigten Zündspannungsverläufe für die in dieser Arbeit verwendeten Gase Luft und Stickstoff. Von den Minima ausgehend, befinden sich bei kleineren Werten des Produkts aus Druck und Elektrodenabstand zu wenige Atome zur Ionisierung und bei größeren Werten wird die Energieaufnahme der Elektronen zunehmend durch Stöße gestört und dadurch ineffizienter. (Piel 2010; Raizer und Allen 1997)

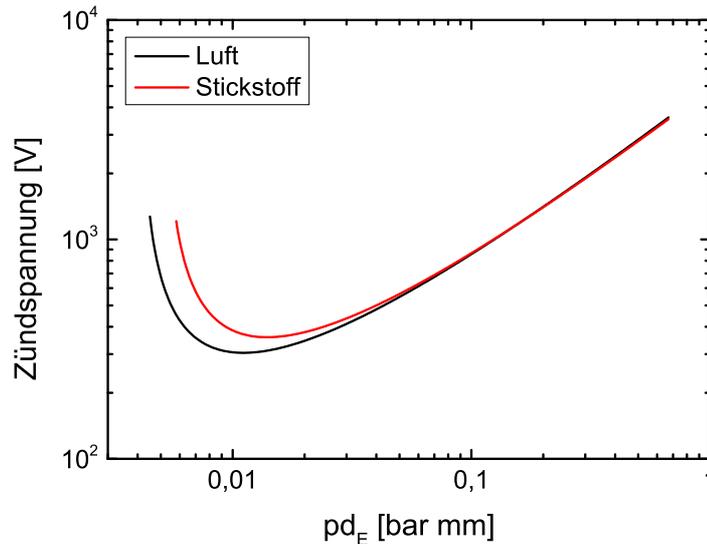


Abbildung 2.2: Paschenkurven für die Gase Luft ( $k_1 = 1130 \text{ bar}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ ,  $k_2 = 27\,400 \text{ V}/(\text{bar mm})$ ) und Stickstoff ( $k_1 = 900 \text{ bar}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ ,  $k_2 = 25\,700 \text{ V}/(\text{bar mm})$ ) mit  $\gamma = 10^{-2}$  (alle Werte aus Engel 1965).

#### 2.1.4 Atmosphärendruckplasmen

Für Entladungen bei Atmosphärendruck würden sich aus dem Paschen-Gesetz entweder geringe Längenskalen oder hohe Zündspannungen ergeben (siehe Abb. 2.2). Allerdings werden Plasmen bei Atmosphärendruck, im Unterschied zu dem im vorherigen Kapitel gezeigten Mechanismus, meist gemäß dem Streamer-Mechanismus gezündet und unterliegen daher nicht dem Paschen-Gesetz. Die Ausmaße dieser Plasmen sind jedoch nicht wesentlich größer (Raizer und Allen 1997). Bei der Bildung von Streamern entstehen Bereiche sehr hoher Feldstärke, die sogenannten Streamerköpfe. Durch die hohe Feldstärke kommt es zur Feldionisation. Zusätzlich werden viele Photonen gebildet und die Ladungsträgerproduktion wird durch Photoionisation weiter verstärkt. Ausführliche Beschreibungen zur Bildung und dem Verhalten von Streamern finden sich beispielsweise in (Raizer und Allen 1997) sowie (Kogelschatz und Salge 2008).

Schafft es ein Streamer, den Abstand der das elektrische Feld erzeugenden Elektroden zu überbrücken, so kommt es zum Durchbruch und eine Bogen- oder Funkenentladung entsteht. Dabei kann ein großer Strom fließen und die im Plasma enthaltenen Spezies befinden sich im thermischen Gleichgewicht. Es handelt sich also in diesem Fall um ein thermisches Plasma. Bogenentladungen sind stabile Plasmen, wohingegen Funkenentladungen transient sind. Sie erlöschen nach dem Durchbruch wieder (siehe Raizer und Allen 1997). Die Bogenentladungen können zum Beispiel beim Verbinden (Schweißen) oder Trennen von Metallen verwendet werden (Tendero et al. 2006). Bei anderen Anwendungen, insbesondere der Behandlung von temperatursensitiven Materialien wie verschiedenen Kunststoffen oder biologischem Gewebe, ist es jedoch wünschenswert, ein nicht-thermisches Plasma einzusetzen. Dafür kann der Durchbruch auf verschiedene

Arten verhindert werden. Zum einen kann der Strom der Entladung begrenzt werden. Hierfür können Widerstände, Kondensatoren, Spulen oder Dielektrika eingesetzt werden. Spulen und Widerstände im Stromkreis führen zu einem Zusammenbruch der Spannung zwischen den Elektroden, sobald ein hoher Strom fließt, und beenden somit die Entladung. Beim Einsatz von Kondensatoren im Stromkreis oder Dielektrika im Entladungsvolumen sammeln sich Ladungsträger und führen so zu einem Gegenfeld, wodurch die Entladung zusammenbricht. Die Entladungen, bei denen ein Dielektrikum zum Einsatz kommt, werden dielektrisch behinderte Entladungen genannt. Zum anderen kann durch die Geometrie des elektrischen Feldes sichergestellt werden, dass die Streamer die Gegenelektrode nicht erreichen. Dies wird bei den Korona-Entladungen angewandt. Weiterhin kann die Entladung durch kurze Spannungspulse ( $\ll 1 \mu\text{s}$ ) zeitlich begrenzt werden. (Kogelschatz und Salge 2008)

### 2.1.5 Plasmajets

Eine spezielle Form der Atmosphärendruckplasmen sind die Atmosphärendruck-Plasmajets. Bei diesen wird das Plasma innerhalb des Plasmajets gezündet und aus dem Plasmajet heraus transportiert. Dadurch lassen sie sich besonders einfach zur Oberflächenbehandlung einsetzen. Allerdings ist der diagnostische Zugang teilweise begrenzt. In diesem Abschnitt werden daher die Grundlagen der Plasmajets sowie Möglichkeiten und Schwierigkeiten der Diagnostik gezeigt.

Es existieren verschiedene Modelle, die sich hinsichtlich ihrer Zündmechanismen, ihrer Geometrie, den Anregungsfrequenzen, ihrer Leistung, den Arbeitsgasen, der Bildung des Effluenten und daraus folgend auch in den Eigenschaften der Plasmen deutlich unterscheiden können. Sie können in thermische und nicht-thermische Plasmajets eingeteilt werden. Bei den thermischen Plasmajets wird die Leistung durch kontinuierliche oder gepulste Gleichspannung in das Plasma eingespeist (Schütze et al. 1998; Tendero et al. 2006). Nicht-thermische Plasmajets werden im gepulsten Modus oder mit Wechselspannung mit Frequenzen, die sich vom Hz-Bereich über den kHz- und MHz-Bereich bis hin zu GHz erstrecken, betrieben (Guerra-Mutis et al. 2003; Shi et al. 2008; Schütze et al. 1998; Kovacs et al. 2009).

Zusätzlich lassen sich Plasmajets unterschiedlichen Entladungsarten zuordnen. Sie können als dielektrisch behinderte Entladung, als Korona-Entladung, RF- oder Mikrowellenentladung, ebenso wie als Bogenentladung konzipiert werden (Schütze et al. 1998; Kovacs et al. 2009; Tendero et al. 2006).

Die häufigsten Geometrien sind Plasmajets mit einer Elektrode im Zentrum des Plasmajets und einer ringförmigen Gegenelektrode außen (Abb. 2.3a, z. B. Van Deynse et al. 2015; Gessel et al. 2013) sowie Plasmajets mit zwei ringförmigen Elektroden um ein zylindrisches Dielektrikum (Abb. 2.3b, z. B. Laroussi und Lu 2005; Schäfer et al. 2012).

Der Effluent eines Plasmajets kann durch langlebige angeregte Spezies (Metastabile) gebildet werden, die das Gas aus dem Plasmajet heraus transportiert

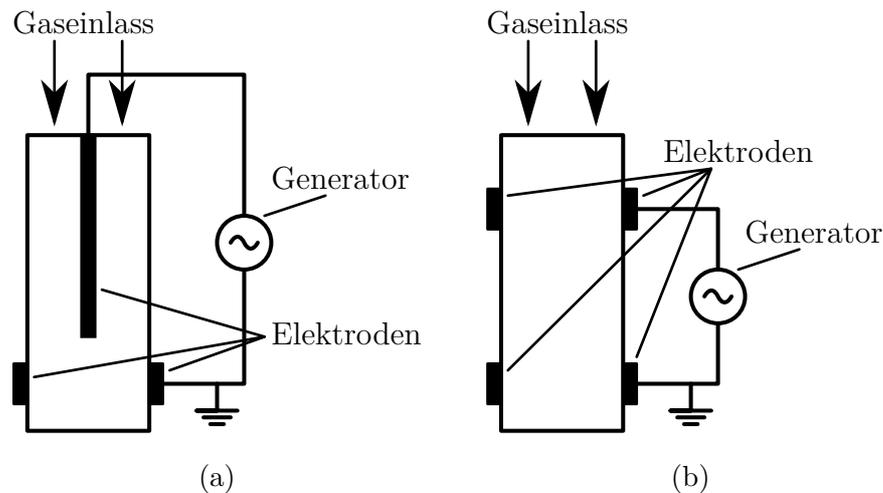


Abbildung 2.3: Skizzen häufiger Plasmajet Geometrien.

- (a) Plasmajet mit einer zentralen Elektrode und einer ringförmigen Gegenelektrode um ein Dielektrikum.  
 (b) Plasmajet mit zwei ringförmigen Elektroden um ein Dielektrikum.

(Stancu et al. 2010; Deng et al. 2013). Diese Spezies reagieren auch außerhalb des Plasmajets und halten den Plasmazustand aufrecht. Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung des Effluenten ist die Bildung von sogenannten Plasma Bullets (Teschke et al. 2005; Shi et al. 2008; Sands et al. 2008). Plasma Bullets sind Ionisationswellen, die sich nach dem Streamer-Mechanismus bilden und sich entlang der Achse des Plasmajets bewegen (Boeuf et al. 2013; Lu et al. 2014).

Neben den Vorteilen der Atmosphärendruckplasmen, wie einer häufig leichteren Implementation in bestehende Prozesse, dem Verzicht auf Vakuumequipment und einer besseren Skalierbarkeit (Stoffels et al. 2002; Penkov et al. 2015), besitzen die Plasmajets auch einige Nachteile. So ist insbesondere der diagnostische Zugang durch die geringe Größe und die starken Gradienten über das Volumen erschwert. Daher sind optische Methoden bevorzugte Diagnostiken. Dazu gehören verschiedene spektroskopische Methoden (z. B. Emissionsspektroskopie: Kubota et al. 2009, Absorptionsspektroskopie: Stancu et al. 2010, Laserstreumethoden: Gessel et al. 2012) zur Bestimmung der Bestandteile und Eigenschaften wie den Temperaturverteilungen unterschiedlicher Spezies, ebenso wie der Einsatz von Kameras (Gans et al. 2004; Teschke et al. 2005) für Untersuchungen der Dynamik. Mit der Schlieren- und Schattendiagnostik können die Temperaturverteilung und Strömungsdynamik bestimmt werden (Boselli et al. 2014; Ghasemi et al. 2013; Schäfer et al. 2012). Weiterhin können Erkenntnisse über die Plasmajets aus der Analyse behandelter Oberflächen gewonnen werden (z. B. kalorimetrische Untersuchungen: Bornholdt et al. 2010, Kontaktwinkelmessungen: Cheng et al. 2006, Rasterelektronenmikroskopie: Smiljanic et al. 2002, Röntgenphotoelektronenspektroskopie: Noeske et al. 2004, Ellipsometrie: Babayan et al. 2001). Zudem werden Simulationen zum besseren Verständnis der Plasmajets durchgeführt (Meister und Arnold 2011; Sigenegeer et al. 2017).

## 2.2 Plasma-Oberflächen-Wechselwirkungen

Die meisten künstlich erzeugten Plasmen in Laboren und Industrieanwendungen sind von Oberflächen umschlossen. Die Wechselwirkungen zwischen Plasmen und Oberflächen werden vielfältig genutzt. Durch sie lassen sich Plasmen charakterisieren oder können Oberflächen modifiziert werden. In diesem Kapitel werden die Randschicht, die Energiebilanz und die Beschichtung von Oberflächen beschrieben.

### 2.2.1 Randschicht

Ist die das Plasma begrenzende Oberfläche isoliert, so treffen zunächst mehr Elektronen als Ionen auf die Oberfläche aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen. Dadurch wird die Oberfläche negativ aufgeladen und es bildet sich ein elektrisches Feld aus. Dieser Vorgang wird fortgesetzt, bis schließlich das elektrische Feld so groß ist, dass sich ein Gleichgewicht zwischen auftretenden Elektronen und Ionen bildet und die Oberfläche nicht weiter aufgeladen wird. Durch das elektrische Feld werden die Ladungsträgerdichten zwischen dem Plasma und der Oberfläche beeinflusst und es bilden sich Raumladungen. Dieser Raumladungsbereich wird Randschicht genannt. Wird eine Spannung an die Oberfläche angelegt, so weicht der Stromfluss vom Plasma auf die Wand entsprechend der Abweichung von der Gleichgewichtsspannung (genannt Bias-Spannung) ab. Dies wird unter anderem bei der Langmuir-Sonden-Diagnostik ausgenutzt (siehe Kapitel 4.4). (Piel 2010)

### 2.2.2 Energiebilanz

Bei den Plasma-Wand-Wechselwirkungen ist der Energietransfer zwischen dem Plasma und der Wand häufig von großer Bedeutung, insbesondere wenn temperatursensitive Materialien während einer Plasmabehandlung aufgeheizt werden. Der Energietransfer auf ein Substrat bildet auch die Grundlage für die kalorimetrischen Sonden im Kapitel 4.

Da Plasmen komplexe Gebilde sind, tragen viele verschiedene Prozesse zur Energiebilanz einer dem Plasma ausgesetzten Oberfläche bei. Dazu gehören der Teilchenstrom auf die und von der Oberfläche, Strahlung, Rekombinations-, Dissoziations- und Kondensationsprozesse, chemische Reaktionen, Relaxation von angeregten Zuständen, Wärmeleitung und Konvektion (Kersten et al. 2001).

Der Teilchenstrom auf die Oberfläche setzt sich zusammen aus neutralen Teilchen, Ionen und Elektronen. Ein Teil des Energiebeitrags von neutralen Teilchen ist durch ihre kinetische Energie gegeben. Treffen sie auf die Oberfläche und werden wieder desorbiert, werden sie in diesem Prozess thermalisiert und gehen mit der Oberflächentemperatur zurück in die Gasphase. Der Gesamtbeitrag ist somit von ihrer Flussdichte und der Differenz zur Oberflächentemperatur abhängig. Diese beiden Eigenschaften können sich bei verschiedenen Plasmen deutlich unterscheiden. So ist die kinetische Energie der neutralen Teilchen bei einigen Atmosphärendruck-Plasmajets vergleichsweise gering und ihre Flussdichte hoch

(Foest et al. 2007). Hingegen kann die kinetische Energie von neutralen Teilchen in Ionenstrahlquellen sehr groß sein, während die Flussdichte in solchen Quellen im Vergleich gering ist (Spethmann et al. 2015). Weiterhin können die Teilchen reflektiert werden und geben bei diesem Prozess meist keine oder nur eine geringe Energie an die Oberfläche ab (Eckstein und Biersack 1986).

Die Beiträge von auftreffenden Ionen und Elektronen werden ebenfalls durch das Produkt aus deren Flussdichte und der mittleren kinetischen Energie der auf die Oberfläche treffenden Teilchen bestimmt. Dabei werden sie aufgrund ihrer Ladung durch das in der Randschicht herrschende elektrische Feld beschleunigt oder abgebremst. Dies hängt vom Potentialunterschied zwischen dem Plasma und der Oberfläche ab. Mit einer geeigneten Einstellung des Potentials der Oberfläche können somit die Ströme von Ladungsträgern und deren Energieaufnahme in der Randschicht gesteuert werden. (Kersten et al. 2001)

In der Randschicht kann ein Teil der Energie durch Stöße abgegeben werden, bevor die Teilchen die Oberfläche erreichen. Der Einfluss von Stoßprozessen hängt vom Verhältnis der mittleren freien Weglänge und der Ausdehnung der Randschicht ab. Ebenso wie bei neutralen Teilchen hängt der Energiebeitrag zur Oberfläche davon ab, ob die geladenen Teilchen auf oder in der Oberfläche gebunden, wieder desorbiert oder reflektiert werden. Auch die Ionen werden bei der Desorption thermalisiert. Zusätzliche Beiträge ergeben sich durch die Adsorptions- und die Kondensationsenergie sowie durch die Abgabe der Energie aus angeregten Zuständen und die Rekombination von adsorbierten Ladungsträgern. Dahingegen führt die Dissoziation von Teilchen zu einem Energieverlust für die Oberfläche. (Kersten et al. 2001)

Neben dem Einfall dieser Teilchen können Teilchen aus der Oberfläche herausgelöst werden. Die wichtigsten Prozesse hierbei sind das Sputtern durch auftreffende Ionen, die Sekundärelektronenemission durch auftreffende Elektronen und Ionen sowie Verdampfung von Material an der Oberfläche. Alle diese Prozesse führen Energie von der Oberfläche ab. Die Verdampfung ist bei metallischen Oberflächen für die meisten Plasmaprozesse zu vernachlässigen. Die Beiträge durch Sekundärelektronenemission und Sputtern hängen von den Eigenschaften der Wand sowie der eintreffenden Partikel ab (Kersten et al. 2001). Beim Sputtern ist die abgegebene Energie gering im Vergleich zu den einfallenden Ionen, allerdings haben die gesputterten Teilchen eine höhere kinetische Energie als die thermische (Bundesmann et al. 2015).

Eintreffende Teilchen können auch an chemischen Reaktionen auf der Oberfläche beteiligt sein und auf diese Weise die Energiebilanz beeinflussen. Exotherme chemische Reaktionen erhöhen die Energie des Materials, während endotherme Reaktionen Energie entziehen. Außerdem kann zum Beispiel von Metastabilen potentielle Energie an die Oberfläche abgegeben werden.

Der Beitrag durch Strahlung zur Energiebilanz setzt sich aus verschiedenen Prozessen zusammen. Sowohl das Plasma als auch alle involvierten Oberflächen emittieren ihren Temperaturen  $T_P$  bzw.  $T_O$  entsprechend. Der Leistungseintrag  $P_{\text{Str}}$  auf eine Oberfläche ergibt sich aus dem Stefan-Boltzmann-Gesetz zu (Stefan

1879; Boltzmann 1884):

$$P_{\text{Str}} = \sigma A (\epsilon_{\text{P}} T_{\text{P}}^4 - \epsilon_{\text{O}} T_{\text{O}}^4), \quad (2.9)$$

mit den jeweiligen Emissionsgraden  $\epsilon_{\text{P}}$  des Plasmas und  $\epsilon_{\text{O}}$  der Oberfläche, der Stefan-Boltzmann-Konstante  $\sigma$  und der Größe der Oberfläche  $A$ . Besitzen die Spezies im Plasma verschiedene Temperaturen, müssen diese einzeln betrachtet werden. Des Weiteren emittieren Plasmen aufgrund der Relaxation angeregter Zustände ihren Bestandteilen entsprechend bei verschiedenen Wellenlängen (siehe Kapitel 5).

Durch Wärmeleitung an das umgebende Material und Konvektion wird die Energiebilanz der Oberfläche ebenfalls beeinflusst. Abhängig von den jeweiligen Temperaturen kann sie aufgeheizt oder abgekühlt werden. Die Oberflächen können durch externe Einflüsse auch gezielt geheizt oder gekühlt werden.

### 2.2.3 Beschichtung

Das Aufbringen von funktionalen Schichten mittels Plasmaprozessen findet in vielen Bereichen Anwendung. Plasmaprozesse sind in der Lage, Schichten aus verschiedenen Materialien von einzelnen Atomlagen bis zu Schichtdicken von mehreren Mikrometern zu realisieren (Profijt et al. 2011; Martinu und Poitras 2000; Thornton 1974). Durch sehr lange Behandlungszeiten sind noch dickere Schichten ebenfalls möglich (Fauchais 2004). Die Schichterzeugung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Zum einen kann Material durch Sputtern aus einem Target herausgelöst werden und auf einem zu beschichtenden Substrat kondensieren (Čada et al. 2009). Eine weitere Möglichkeit ist die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (kurz: PECVD). Hierbei werden Präkursoren in das Plasma eingebracht. Präkursoren sind Materialien, aus denen im Plasma über Elektronenstöße und chemische Reaktionen die gewünschten Materialien gebildet werden. Beispiele hierfür sind Acetylen, aus welchem Schichten aus Kohlenwasserstoffen gebildet werden können, und HMDSO für Siliziumoxid-Schichten (Benedikt 2010; Bieder et al. 2005; Creatore et al. 2002). Neben den beteiligten Materialien und der Schichtdicke ist die Schichtstruktur ein wichtiger Parameter für die Eigenschaften der Schicht. Die Schichten können amorph oder kristallin, kompakt oder porös, strukturiert (z. B. Säulenwachstum) oder unstrukturiert sein. Diese Eigenschaften hängen von den Schichtmaterialien, dem Beschichtungsprozess, den Beschichtungsparametern, der Substrattemperatur und eventuell unterstützenden Prozessen ab, wie beispielsweise einem Ionenbeschuss (Profijt et al. 2011; Fauchais 2004; Thornton 1974; Helmersson et al. 2006).

## 2.3 Partikelbildung in Acetylenplasmen

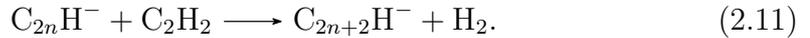
In dieser Arbeit wird Acetylen als Präkursor zur Erzeugung von amorphen Kohlenwasserstoffschichten verwendet. Dabei wurde festgestellt, dass sich die erzeugte Schicht vornehmlich aus Partikeln mit einer Größe im Nanometerbereich

zusammensetzt. In diesem Kapitel wird deshalb die Partikelbildung in Acetylenplasmen behandelt.

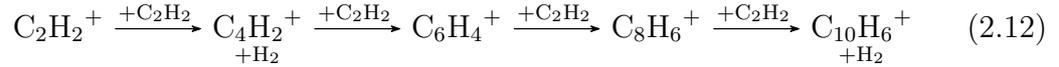
Acetylen ist der Trivialname von Ethin. Es besitzt die Summenformel  $C_2H_2$  und die Strukturformel:



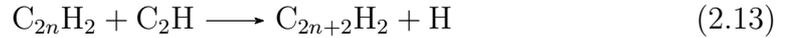
Das Partikelwachstum findet in mehreren Phasen statt (Richter und Howard 2000). Zunächst werden die Acetylen-Moleküle insbesondere durch Elektronenstoßdissoziation aufgespalten oder ionisiert. Über verschiedene Wege der Gasphasenpolymerisation wachsen die Moleküle an. Zu den wichtigsten Wegen gehört der Winchester Mechanismus (De Blecker et al. 2006), bei welchem die durch die dissoziative Anlagerung von Elektronen gebildeten  $C_2H^-$ -Anionen durch sukzessive Zugabe von Acetylen anwachsen:



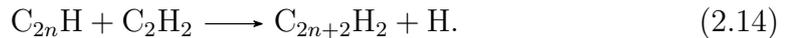
Außerdem führt die Anlagerung von Acetylen an positive Ionen zur Polymerisation. Der wichtigste Reaktionsweg ist hier (De Blecker et al. 2006):



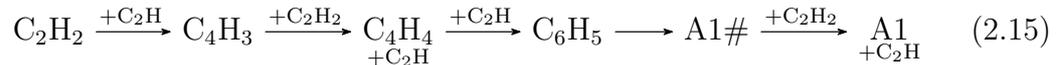
und zu größeren Molekülen durch weitere Anlagerung von Acetylen. Schließlich führen auch Reaktionen von neutralen Molekülen zur Polymerisation (De Blecker et al. 2006; Herrebout et al. 2003):



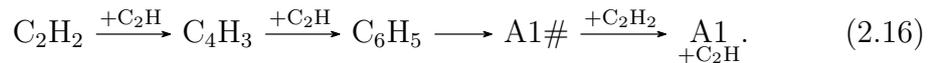
und



(Stoykov et al. 2001) zeigten in ihrem Modell, dass bei einem Druck von 13,3 Pa im Bereich von 300 K bis 500 K mit steigender Temperatur die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bedeutender wird. Die relevanten Reaktionswege sind hierbei:



und



$A1\#$  ist die Phenylgruppe ( $C_6H_5$ ) und  $A1$  der aromatische Kohlenwasserstoff Benzol ( $C_6H_6$ ). Zudem zeigten sie eine ebenfalls erhöhte Bildungsrate von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei höheren Drücken im Bereich von 1,3 Pa bis 133 Pa. Die Modellierung einer Acetylenflamme bei einem Druck von 120 mbar von (Frenklach und Warnatz 1987) zeigt ebenfalls die Bedeutung

von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Für die Bildung von monozyklischem aromatischen Kohlenwasserstoff geben sie mit  $C_6H_5$ ,  $C_6H_7$  und  $C_8H_5$  in zwei verschiedenen Strukturen vier Ausgangsmoleküle an, welche sich durch Polymerisation gebildet haben. Zudem zeigen sie die Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (engl. polycyclic aromatic hydrocarbons, kurz PAH) durch weitere Polymerisation. Diese PAHs können über verschiedene Mechanismen weiter wachsen. Dazu gehören insbesondere die weitere Addition von Acetylen und Abstraktion von Wasserstoff sowie die Verbindung von zwei PAHs zu einem größeren. Ab einer Größe von etwa 2000 u bzw. einem Durchmesser von 1,5 nm formen die PAHs Keime und wachsen durch die weitere Zugabe von Molekülen aus der Gasphase, wie Acetylen und PAH. Über Stöße können diese Keime koagulieren. Auf diese Weise wachsen sie schneller an und bilden Nanopartikel (Richter und Howard 2000).

Durch die erhöhten Stoßfrequenzen können Atmosphärendruckplasmen zur homogeneren Clusterbildung verwendet werden. Der Gasfluss bei Atmosphärendruck-Plasmajets begrenzt die Aufenthaltszeit im reaktiven Bereich und dient auf diese Weise als Parameter für die Größenbegrenzung der sich bildenden Teilchen. Dadurch können sehr kleine Nanoteilchen mit einer geringen Größenvariation erzeugt werden. (Mariotti und Sankaran 2011; Kersten und Foest 2012)

### 3 Die Plasmajets FG5001 und FG5005

Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Atmosphärendruck-Plasmajet-Systeme werden von der Firma Plasmatrete GmbH kommerziell vertrieben und unter anderem zur Aktivierung, Reinigung und Beschichtung von Oberflächen angewendet (Fröhlich et al. 2014; Regula et al. 2012). Sie bestehen jeweils aus einem Generator, einem Transformator und einer Düse (siehe Abb. 3.1). Die Düse bildet den eigentlichen Plasmajet. Beim FG5001 wird ein HTR12 Transformator verwendet und beim FG5005 ein HTR11. Da sich die beiden Systeme FG5001 und FG5005 nicht grundsätzlich unterscheiden, wird im Folgenden der FG5001 beschrieben und Abweichungen des FG5005 werden gesondert erwähnt.

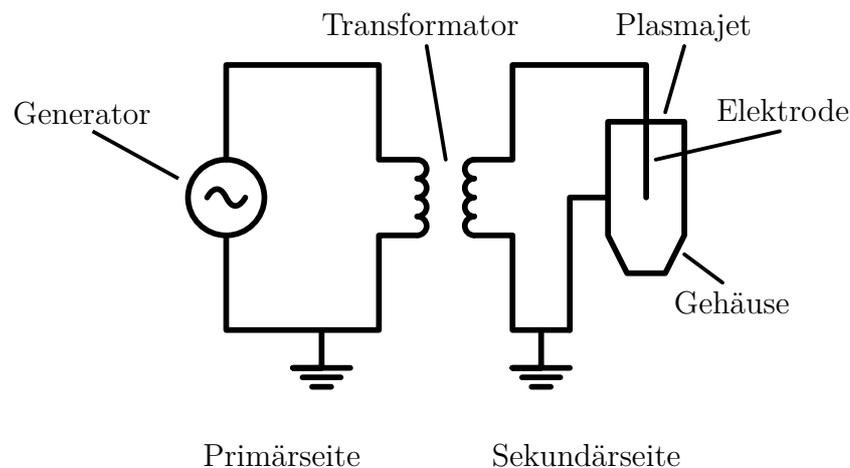


Abbildung 3.1: Schaltskizze der verwendeten Atmosphärendruck-Plasmajet-Systeme. Der Generator auf der Primärseite und der Plasmajet auf der Sekundärseite werden über einen Transformator miteinander verbunden.

Die Abbildung 3.2 zeigt einen schematischen Aufbau der verwendeten Düsen und ein Foto der Düse vom FG5001. Die Düsen bestehen aus einem Metallzylinder, welcher an der Innenseite teilweise isoliert ist, einer Elektrode, einem Gitter im oberen Bereich und einem auswechselbaren Düsenkopf am unteren Ende. Die Elektrode ist mit dem Transformator verbunden und das Arbeitsgas wird oben vor dem Gitter eingeführt. Die gepulste Entladung findet zwischen der Elektrode und dem nicht isolierten Bereich des Metallzylinders bzw. dem Düsenkopf statt. Dabei sorgt die Isolierung dafür, dass sich die Entladung nach unten hin

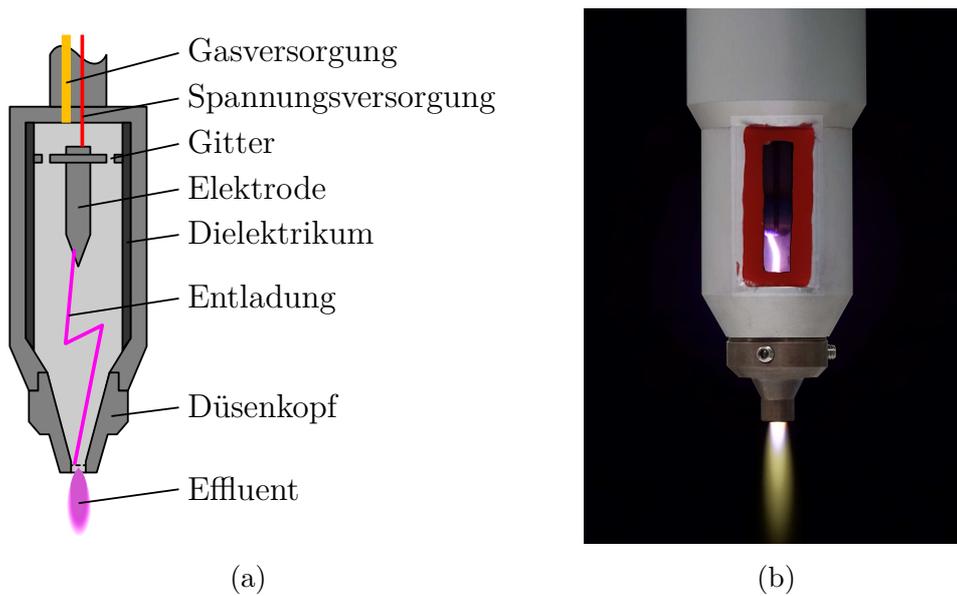


Abbildung 3.2: (a) Skizze der verwendeten Plasmajets mit einer vereinfachten Darstellung des Düsenkopfes 1 (nach Kewitz et al. 2015).  
(b) Der verwendete Plasmajet FG5001 mit einem Fenster aus Quarz.

ausbildet. Das oben einströmende Gas transportiert die Entladung mit sich, wodurch der Effluent außerhalb der Düse entsteht. Durch den Gasstrom wird auch der Ansatzpunkt der Entladung auf der Elektrode nach unten bewegt, so dass sie nach einer kurzen Startphase vom unteren Ende der Elektrode ausgeht. Der Plasmajet arbeitet mit Leistungen von mehreren hundert Watt. Um einen großen Materialabtrag in der Düse zu verhindern, wird das Arbeitsgas durch schräge Bohrungen im Gitter hinter dem Gaseinlass in Rotation versetzt. Dadurch wird der Auftreffpunkt der Entladung bewegt und die Belastung des Materials auf einen größeren Bereich verteilt. Auch der gepulste Betrieb der Entladung dient der Minimierung der Elektrodenerosion. Eine dauerhafte Bogenentladung würde die Elektroden in kurzer Zeit zerstören.

Die Entladung wird durch ein gepulstes Rechtecksignal mit einer Frequenz im Bereich von 15 kHz bis 25 kHz betrieben. Die Plasma-Cycle-Time kann zwischen 10 % und 100 % eingestellt werden und entspricht dem Doppelten des Tastverhältnisses. Inwiefern dieses Tastverhältnis beim Generator die Entladungszeit repräsentiert, wird bei den Untersuchungen der Energieeinströme und denen mit der phasen aufgelösten Kamera diskutiert (Kapitel 4 und 6). Für das Arbeitsgas werden Druckluft und Stickstoff mit Flüssen im Bereich von 20 slm bis 50 slm verwendet. Die Flussregelung erfolgt durch Massendurchflussregler der Firmen MKS Instruments, Inc. (MKS 2017) für den FG5001 und Bronkhorst High-Tech B.V. (Bronkhorst 2017) für den FG5005. Die Leistung wird über die Primärspannung im Bereich von 240 V bis 320 V für den FG5001 und 250 V bis 450 V für den FG5005 eingestellt. Die Stromstärke ergibt sich aus dem Prozess und wird vom Generator angezeigt. Die Plasmajets benötigen nach dem Einschalten eine kurze Startphase, um die eingestellten Parameter zu erreichen.

In der Abbildung 3.2b ist neben dem Effluenten auch die Entladung durch ein in die Düse eingebautes Fenster aus Quarz zu sehen. Dieses Fenster wurde nur bei der Düse des FG5001 eingebaut. Mit Hilfe dieses Beobachtungsfensters können sowohl optische Emissionsspektren aufgenommen als auch Beobachtungen der Entladung mit einer phasenaufgelösten Kamera durchgeführt werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Düsenköpfe (kurz: DK) sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Die meisten Experimente werden mit dem Düsenkopf 1 durchgeführt. Er besitzt im unteren Bereich ein Gitter, durch welches die Ausbreitung der Entladung auf den Innenraum der Düse begrenzt wird. Das Gitter besteht aus sieben Löchern, von denen sechs symmetrisch um ein zentrales verteilt sind. Direkt hinter dem Gitter befindet sich der ringförmige Einlass für Präkursoren, welche über einen seitlichen Zulauf in die Entladung gebracht werden können. Der Düsenkopf 2 entspricht dem Düsenkopf 1 ohne das Gitter. Die Entladung breitet sich bis außerhalb des Plasmajets aus, wodurch es zu Überschlügen auf das Substrat kommen kann. Der Düsenkopf 3 besitzt ein Gitter am unteren Ende. Er hat keinen Präkursor-Einlass und eine andere äußere Geometrie. Das innere Volumen ist jedoch genauso aufgebaut, wie bei den Düsenköpfen 1 und 2. Dem Düsenkopf 4 ist ein zusätzliches Relaxationsvolumen hinzugefügt. Der obere Bereich entspricht dem Düsenkopf 3 ohne ein Gitter. Der untere Bereich besitzt neben dem Relaxationsvolumen zwei gegenüberliegende Einlässe für Präkursoren und eine Gasdusche. Die Gasdusche ist ringförmig an der Unterseite des Düsenkopfes angebracht (dunkelgraue Flächen links und rechts am unteren Ende in Abb. 3.3d). Mit Hilfe dieser Gasdusche kann weiteres Gas verwendet werden, um den Plasmajet vom Einfluss der umgebenden Atmosphäre abzuschirmen.

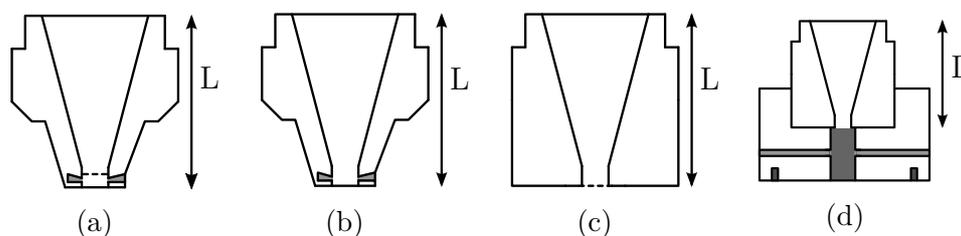


Abbildung 3.3: Skizzen der in dieser Arbeit verwendeten Düsenköpfe.  
 (a) Düsenkopf 1 mit Gitter und Einlass für Präkursoren.  
 (b) Düsenkopf 2 mit Einlass für Präkursoren.  
 (c) Düsenkopf 3 mit Gitter.  
 (d) Düsenkopf 4 mit zusätzlichem Relaxationsvolumen, zwei Einlässen für Präkursoren und einer Gasdusche an der Unterseite.



## 4 Passive kalorimetrische Sonde

Kalorimetrische Sonden sind eine verbreitete und in verschiedenen Bereichen angewendete Diagnostik zur Bestimmung des Energieeinstroms auf Oberflächen (Thornton 1978; Bornholdt et al. 2014). Es wurden auch bereits Untersuchungen an Atmosphärendruck-Plasmajets mit hohen Temperaturen durchgeführt (Grey et al. 1962). Aus dem Energieeinstrom können Rückschlüsse auf die Leistungsdichte im Effluenten und auf die physikalischen und chemischen Prozesse im Plasma und auf den behandelten Oberflächen gezogen werden (Bruggeman und Brandenburg 2013). Besonders für die Behandlung von temperatursensitiven Materialien ist die Kenntnis des Wärmeeintrags wichtig. Die Temperatur des Substrats beeinflusst außerdem die Struktur von abgeschiedenen Schichten (Thornton 1974).

Kalorimetrische Sonden variieren je nach Anwendung in ihrer Funktionsweise und ihrem Design und lassen sich in drei Gruppen einteilen: aktive Sonden, Temperaturgradienten-Sonden und Temperaturverlauf-Sonden. Die beiden letztgenannten Sonden werden passive kalorimetrische Sonden genannt. Aktive Sonden werden auf eine konstante Temperatur erhitzt. Werden sie einer Energiequelle ausgesetzt, so ist eine geringere Heizleistung notwendig und der Energieeinstrom kann aus der Differenz der Heizleistungen bestimmt werden. Mit diesen Sonden können daher nur Energieeinstrome gemessen werden, die geringer sind als die Heizleistung (Wiese et al. 2015). Bei Temperaturgradienten-Sonden wird eine Seite der Sonde der Energiequelle ausgesetzt und die andere Seite gekühlt. Auf diese Weise ergibt sich ein räumlicher Temperaturgradient, aus dem der Energieeinstrom ermittelt werden kann (Steffen et al. 1994). Bei den Temperaturverlauf-Sonden ist das Messvolumen der Sonde ausreichend klein, so dass Temperaturgradienten innerhalb des Volumens vernachlässigt werden können. Der Energieeinstrom wird bei diesen Sonden aus dem zeitlichen Temperaturverlauf gewonnen. In dieser Arbeit werden passive kalorimetrische Sonden verwendet, welche auf dem Temperaturverlauf-Prinzip beruhen. Solche Sonden wurden bereits bei verschiedenen Atmosphärendruck-Plasmajets (z. B. Bornholdt et al. 2010) und einem FG5001 eingesetzt (Fröhlich et al. 2014).

In diesem Kapitel wird zunächst der Aufbau der verwendeten Sonden sowie der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung vorgestellt, bevor näher auf die Analyse der Ergebnisse eingegangen wird. Schließlich werden die erzielten Ergebnisse analysiert und diskutiert.

Das veränderte Design der passiven kalorimetrischen Sonden in Kapitel 4.1, der Versuchsaufbau in Kapitel 4.2, die Abhängigkeiten des Energieeinstroms vom Abstand und der Primärspannung sowie dessen Profil in Kapitel 4.4 wurden bereits in (Kewitz et al. 2015) veröffentlicht. Die Analyse der Messergebnisse in Kapitel 4.3 wurde bereits in (Kewitz et al. 2017) veröffentlicht.

## 4.1 Sondendesign

Passive kalorimetrische Sonden gibt es in verschiedenen Designs für verschiedene Einsatzbereiche. Eine Übersicht ist in (Bornholdt et al. 2014) aufgeführt. Für die Atmosphärendruck-Plasmajets FG5001 und FG5005 wird das Design, welches von (Stahl et al. 2010) verwendet wurde, an die Umgebungsbedingungen des Plasmajets angepasst (Abb. 4.1). Die Sonde besteht aus einem metallischen Substrat in einer keramischen Halterung (Macor<sup>®</sup>). An der Rückseite des Substrats sind ein Thermoelement des Typs K und ein Kupferdraht gelötet. Das Thermoelement dient zur Bestimmung der Temperatur und der zusätzliche Kupferdraht kann dazu verwendet werden, ein Potential an das Substrat anzulegen und elektrische Ströme zu messen. Für das Thermoelement wird der Typ K gewählt, da es sich im verwendeten Temperaturbereich bis zu 600 °C näherungsweise linear verhält (Devices 1999). Dieses besteht aus einem Draht aus einer Nickel-Chrom-Legierung und einem aus Nickel.

Die Temperaturbestimmung nutzt den Seebeck-Effekt aus (Seebeck 1822), bei welchem sich durch einen Temperaturgradienten unterschiedliche Potentiale in einem elektrischen Leiter aufgrund der Thermodiffusion der Elektronen ergeben. Durch das Verbinden verschiedener Leiter kann aus der sich ergebenden Spannung die Temperatur bestimmt werden. Die ebenfalls temperaturabhängigen Kontaktspannungen zwischen verschiedenen Leitern, welche aus den Differenzen der Elektronen-Austrittsarbeiten resultieren, leisten keinen Beitrag, da sich die unterschiedlichen Kontaktpotentiale im Stromkreis gegenseitig aufheben. (Demtröder 2013)

Für das Substrat wird Kupfer gewählt, da es eine hohe Wärmeleitfähigkeit (393 W/(mK), Deutsches Kupferinstitut 2005) hat (Stahl 2009). Um die Ortsauflösung für die geringen Abmessungen der Effluenten der Plasmajets zu erhöhen, wird der Durchmesser des Substrats auf 5 mm verkleinert. Da beim Plasmajet Arbeitsgasmengen im Bereich von 20 slm bis 50 slm verwendet werden, wird die Dicke des Substrats von zuvor 0,1 mm auf 1 mm erhöht. Dadurch ist das Substrat mechanisch stabil und verformt sich nicht aufgrund des Gasflusses des Plasmajets. Mit Simulationen der zeitlichen Entwicklung der Temperatur mit der Software Comsol Multiphysics (COMSOL 2017) wird sichergestellt, dass die erhöhte Dicke keinen signifikanten Einfluss auf die Form der Messkurve hat. Zusätzlich wird das Substrat so in die keramische Halterung eingepasst, dass der Abstand geringer als 0,1 mm ist. Hierdurch wird eine definierte Messfläche auf der Oberseite gewährleistet und das Plasma gelangt nicht an die Rückseite des Substrats. Um die Kontaktfläche zur Keramik zu verkleinern, ist die Keramik unter dem Substrat konisch geformt. Auf der Rückseite des Substrats ist ein Ring angebracht, über welchen das Substrat in die Keramik gesteckt wird. Zum einen erhöht dies die Stabilität der Sonde, zum anderen vereinfacht der Ring das Anbringen des Thermoelements und des Kupferdrahts. Die Drähte werden

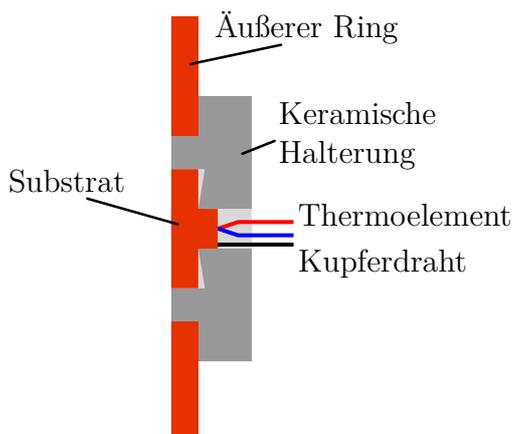


Abbildung 4.1: Skizze der verwendeten passiven kalorimetrischen Sonde (Seitenansicht, nach Kewitz et al. 2015). Das als Messvolumen dienende Substrat aus Kupfer ist in einer keramischen Halterung eingefasst. Auf der Rückseite sind ein Thermoelement und ein Kupferdraht angebracht. Um das Substrat herum befindet sich ein Ring aus Kupfer, welcher durch die keramische Halterung vom Messvolumen getrennt ist.

mittels Hartlötten befestigt, wodurch eine thermische Stabilität bis etwa  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  gegeben ist. Da ein Ziel dieser Arbeit die Anwendbarkeit der verschiedenen diagnostischen Methoden zur Prozesskontrolle bei industriellen Anwendungen ist, wird ein zusätzlicher Ring aus Kupfer um den keramischen Ring angebracht, der die Fläche der Sonde vergrößert. Diese Vergrößerung der Oberfläche dient dazu, die Form des Effluenten an diejenige bei der Behandlung einer großen Fläche anzupassen und die Messung des resultierenden Profils zu ermöglichen. Der keramische Ring der Halterung zwischen den beiden Kupferflächen stellt sicher, dass nur das Substrat als Messfläche dient. Durch die wesentlich höhere Wärmekapazität erwärmt sich die Keramik deutlich langsamer als das Substrat (Kupfersubstrat<sup>1</sup>:  $0,08\text{ J/K}$ , Keramik<sup>2</sup>:  $3\text{ J/K}$  bis  $5\text{ J/K}$ , abhängig von der Größe der verwendeten keramischen Halterungen). Dennoch kann sich die Keramik in der Nähe der Sonde deutlich erwärmen, da die Wärmeleitfähigkeit mit  $1,46\text{ W/(mK)}$  (Corning 2012) wesentlich geringer als die von Kupfer ist. Der Einfluss dieser Erwärmung auf die Messung wird im Kapitel 4.3 betrachtet. Die Sonde ist an einem Metallrohr befestigt, durch welches die isolierten Drähte zur Elektronik geführt werden. Details zur verwendeten Elektronik und den Schaltungen sind in (Stahl 2009) aufgeführt.

<sup>1</sup>Mit einer spezifischen Wärmekapazität von  $390\text{ J/(kgK)}$  und einer Dichte von  $8,94\text{ g/cm}^3$  (Kupfer, Deutsches Kupferinstitut 2005)

<sup>2</sup>Mit einer spezifischen Wärmekapazität von  $790\text{ J/(kgK)}$  und einer Dichte von  $2,52\text{ g/cm}^3$  (Macor<sup>®</sup>, Corning 2012)

## 4.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Ein typischer Versuchsaufbau für die kalorimetrischen Messungen ist in der Abbildung 4.2 gezeigt. Die kalorimetrische Sonde befindet sich direkt unter dem Plasmajet. Im Hintergrund ist eine Abschirmung zu sehen, welche während der Startphase des Plasmajets zwischen diesem und der Sonde platziert wird. Auf diese Weise wird verhindert, dass sich die Sonde schon während der Startphase, in welcher die Prozessparameter von den vorgegebenen abweichen, aufheizt. Nachdem die Startphase abgeschlossen ist, wird die Abschirmung zügig entfernt. Die anschließende Aufheizphase wird durch Ausschalten des Plasmajets beendet und die Abkühlphase der Sonde eingeleitet. Für die Messungen am FG5005 wird anstelle der Abschirmung eine automatische Vorrichtung für den Plasmajet verwendet. Während der Startphase befindet sich der Plasmajet nicht über der Sonde und wird erst nach Abschluss dieser Phase in die Messposition über der Sonde bewegt. Die Sonde wird dem Effluenten jeweils nur für wenige Sekunden ausgesetzt, so dass sie eine Temperatur von 600 °C, bei welcher das Lot der befestigten Drähte weich werden würde, nicht überschreitet.

Zur Messdatenaufnahme wird zunächst ein LabVIEW-Programm (National Instruments 2017) verwendet.<sup>3</sup> Die Messfrequenz beträgt bei dieser Version maximal 60 Hz, wobei die Software bei dieser Frequenz nur für eine kurze Zeit zuverlässig Daten aufnimmt. Daher wird eine Frequenz von 40 Hz, bei welcher eine unregelmäßige Datenaufnahme erst nach mehreren Minuten auftritt, gewählt. Diese Messfrequenz ist jedoch nicht ausreichend für die im Kapitel 4.3 vorgestellte Analyseverfahren für hohe Energieeinströme. Deshalb wird für diese Messungen auf die ebenfalls lineare Methode zurückgegriffen. Sie benötigt keine Abkühlkurve und ist somit eher für diese Messungen geeignet als die exponentielle Methode, obwohl sie den tatsächlichen Energieeinstrom unterschätzt (siehe Kapitel 4.3).

Zu einem späteren Zeitpunkt wird ein neues LabVIEW-Programm zur Messdatenaufnahme benutzt.<sup>4</sup> Diese Software nutzt eine Messfrequenz von bis zu 48 kHz. Zur Datenreduktion können diese zunächst gemittelt und die Mittelwerte gespeichert werden. In dieser Arbeit wird auf diese Weise eine effektive Datenrate von 100 Hz verwendet. Zusätzlich weist diese Software keine Instabilitäten auf. Für Messungen mit dieser Version wird die vorgestellte Analyseverfahren für hohe Energieeinströme verwendet.

## 4.3 Analysemethoden

Für passive kalorimetrische Sonden gibt es verschiedene Verfahren zur Analyse der erzielten Messwerte. Ein Überblick findet sich in (Bornholdt et al. 2014). In diesem Kapitel werden von diesen Verfahren die in dieser Arbeit verwendeten,

---

<sup>3</sup>Dieses Programm wurde von den beiden Mitarbeitern M. Stahl und Dr. S. Bornholdt der Gruppe Plasmatechnologie an der CAU Kiel geschrieben.

<sup>4</sup>Dieses Programm wurde von den beiden Mitarbeitern S. Gauter und F. Haase der Gruppe Plasmatechnologie an der CAU Kiel geschrieben.

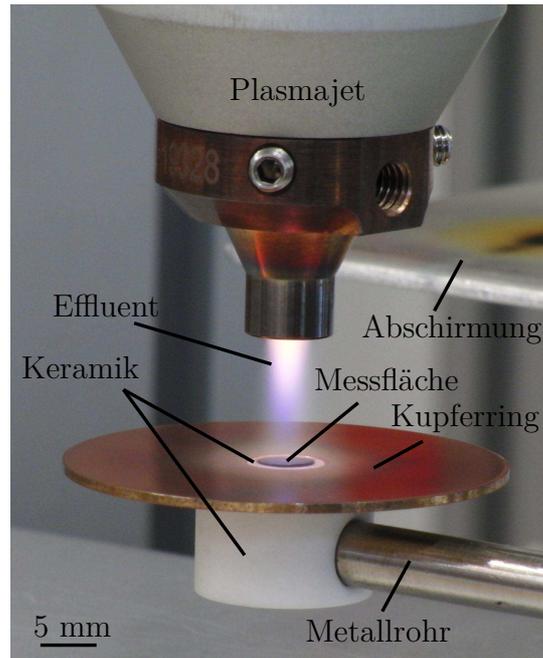


Abbildung 4.2: Versuchsaufbau der Messungen mit der kalorimetrischen Sonde (nach Kewitz et al. 2015). Der Effluent des Plasmajets befindet sich über der Messfläche. Neben den einzelnen Bestandteilen der kalorimetrischen Sonde (Messfläche, Keramik, Kupferring) sind auch die Abschirmung für die Startphase und das Metallrohr, mit welchem die Sonde in Position gehalten wird, zu sehen.

die lineare Methode und die exponentielle Methode, vorgestellt. Zudem wird gezeigt, dass die bisherigen Analyseverfahren bei der Analyse von hohen Energieeinströmen in der Größenordnung von  $100 \text{ W/cm}^2$  zu ungenauen Ergebnissen führen, im Gegensatz zu kleinen Energieeinströmen unter  $1 \text{ W/cm}^2$ . Schließlich wird ein neues Verfahren vorgestellt, mit welcher sich auch hohe Energieeinströme auswerten lassen.

Mit passiven kalorimetrischen Sonden werden während des Einwirkens des Plasmas Aufheiz- und anschließend Abkühlkurven aufgenommen. In diesen Phasen verändert sich die Sondentemperatur  $T_S$  gemäß (Hussla et al. 1987):

$$C_S \dot{T}_S = P_{\text{ein}} - P_{\text{aus}}. \quad (4.1)$$

Dabei sind  $C_S$  die Wärmekapazität der kalorimetrischen Sonde und  $\dot{T}_S = dT_S/dt$  die zeitliche Ableitung der Sondentemperatur. Die eingehende Leistung  $P_{\text{ein}}$  beinhaltet alle Energieeinströme und Energieverluste, die auf der Wechselwirkung mit dem Plasma beruhen (siehe Kapitel 2.2.2). In  $P_{\text{aus}}$  werden hier alle Verlustprozesse zusammengefasst, die aus der steigenden Temperatur der Sonde resultieren. Zu den wesentlichen Anteilen gehören die Wärmestrahlung (Stefan-Boltzmann-Gesetz Gl. 2.9) und die Wärmeleitung:

$$P_{\text{Leit}} = k (T_S - T_{\text{gg}}), \quad (4.2)$$

mit der material- und geometrieabhängigen Konstante  $k$  und der Gleichgewichtstemperatur der Umgebung  $T_{\text{gg}}$ .

Weiterhin gehört zu diesen Verlustprozessen die scheinbare Verringerung der eingehenden Leistung aufgrund der steigenden Sondentemperatur während einer Messung. Mit steigender Sondentemperatur verringern sich die von dieser Temperatur abhängigen Beiträge des Energieeinstroms, wie beispielsweise der Beitrag durch das aufgeheizte neutrale Gas. Um diesen Effekt von anderen Einflüssen auf den Energieeinstrom unterscheiden zu können, wird er den Verlusten zugeordnet (Thornton 1978; Kersten und Kroesen 1990).

Natürliche Konvektion kann bei Niederdruckanwendungen vernachlässigt werden und beim Einsatz von Atmosphärendruck-Plasmajets dominiert die erzwungene Konvektion durch den Gasfluss. Die erzwungene Konvektion kann analog zur Wärmeleitung als linear angenommen werden.

### Lineare Methode

Da die Verluste zu Beginn der Aufheizphase (bei der Gleichgewichtstemperatur) vernachlässigbar sind, ist die Temperaturveränderung hier nur vom Energieeinstrom  $P_{\text{ein}}$  abhängig (Hussla et al. 1987):

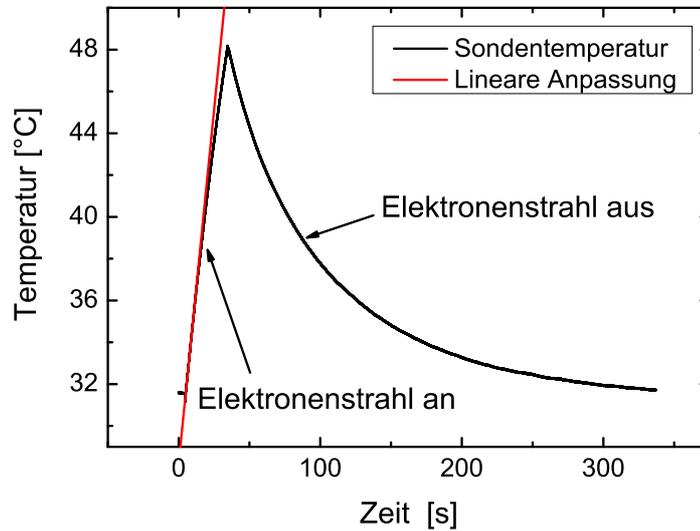
$$P_{\text{ein}} = C_S \dot{T}_{\text{S,heiz}} \Big|_{T_{\text{S}}=T_{\text{gg}}} . \quad (4.3)$$

Dies wird lineare Methode genannt. In der Abbildung 4.3 wird dies für eine Messreihe in einer Niederdruckkammer mit einem Elektronenstrahl durchgeführt (siehe Sondenkalibrierung in Kapitel 4.4). Die lineare Anpassung zu Beginn der Messkurve entspricht bei der Betrachtung der Temperaturänderung gegenüber der Temperatur der Mittelwertbildung der ersten Punkte zu Beginn der Aufheizphase (Abb. 4.3b). Das Ergebnis dieser Messung ist  $(0,677 \pm 0,002)$  K/s und entspricht einem Energieeinstrom von  $(0,052 \pm 0,005)$  W/cm<sup>2</sup>. Die größere Messunsicherheit ergibt sich aus der Messunsicherheit für die Wärmekapazität.

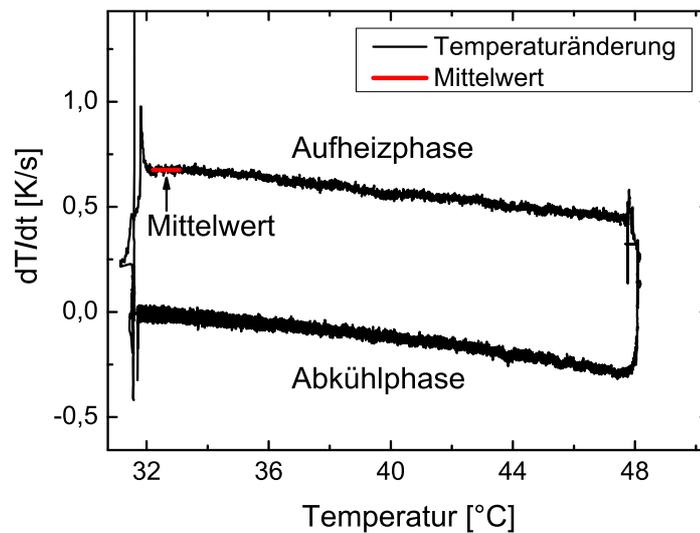
Für die erfolgreiche Anwendung dieser Methode sollte die volle Leistung bereits nach kurzer Zeit anliegen, so dass die Verluste noch vernachlässigt werden können. Zusätzlich sollte die Frequenz zur Aufnahme von Messpunkten ausreichend hoch sein, um die Messunsicherheiten zu minimieren. Bei kleinen Energieeinstromen unter 1 W/cm<sup>2</sup> ist die Zeit groß, während welcher sich die Temperatur der Sonde in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur befindet, und die Messung kann mit hoher Genauigkeit ausgewertet werden. Für höhere Energieeinstrome wird diese Zeit jedoch kleiner.

### Exponentielle Methode

Eine weitere Methode zur Auswertung von passiven kalorimetrischen Sonden ist die exponentielle Methode. Bei dieser Methode werden die Temperaturänderungen während der Aufheiz- und der Abkühlphase miteinander verglichen, um die



(a)



(b)

Abbildung 4.3: Darstellung der linearen Methode an einer Messkurve eines Kalibrierexperimentes mit einem Elektronenstrahl (nach Kewitz et al. 2017). Für diese Messreihe werden ein Sondenpotential von 950 V und ein Druck von  $7 \cdot 10^{-5}$  Pa eingestellt.

(a) Lineare Anpassung des Beginns der Aufheizkurve.

(b) Vergleich der Temperaturänderung mit der Temperatur. Der Mittelwert entspricht der Steigung der linearen Anpassung aus (a).

eingehende Leistung zu bestimmen:

$$C_S \dot{T}_{S,\text{heiz}} = P_{\text{ein}} - P_{\text{aus}}, \quad (4.4)$$

$$C_S \dot{T}_{S,\text{kühl}} = -P'_{\text{aus}}, \quad (4.5)$$

$$P_{\text{ein}} = C_S \left( \dot{T}_{S,\text{heiz}} - \dot{T}_{S,\text{kühl}} \right) + (P_{\text{aus}} - P'_{\text{aus}}). \quad (4.6)$$

Zusätzlich zu diesen Gleichungen beruht die exponentielle Methode auf drei Annahmen:

- Der Energieeinstrom ist über den Messzeitraum konstant.
- Die Verluste sind linear abhängig von der Sondentemperatur.
- Die Verluste sind während der Aufheiz- und der Abkühlphase identisch:  
 $P_{\text{aus}}(T_S) = P'_{\text{aus}}(T_S)$ .

Aus diesen Annahmen ergibt sich eine exponentielle Form für die Kurven der Aufheiz- und Abkühlphasen (Kersten und Kroesen 1990; Hussla et al. 1987):

$$T_{S,\text{heiz}}(t) = \left( T_{\text{gg}} + \frac{P_{\text{ein}}}{a} \right) - \frac{P_{\text{ein}}}{a} \exp\left(-\frac{a}{C_S} t\right), \quad (4.7)$$

$$T_{S,\text{kühl}}(t) = T_{\text{gg}} + (T_{S,\text{Start}} - T_{\text{gg}}) \exp\left(-\frac{a}{C_S} t\right). \quad (4.8)$$

Dabei ist  $a$  die Konstante für die linearen Verlustprozesse und  $T_{S,\text{Start}}$  die Sondentemperatur zu Beginn der Abkühlphase. Aufgrund der Annahme gleicher Verlustfunktionen während der Aufheiz- und der Abkühlphase entfällt der zweite Term in Gleichung 4.6 und die eingehende Leistung kann aus der Differenz der zeitlichen Ableitungen der Temperatur  $\dot{T}_S$  während der beiden Phasen gemäß (Thornton 1978):

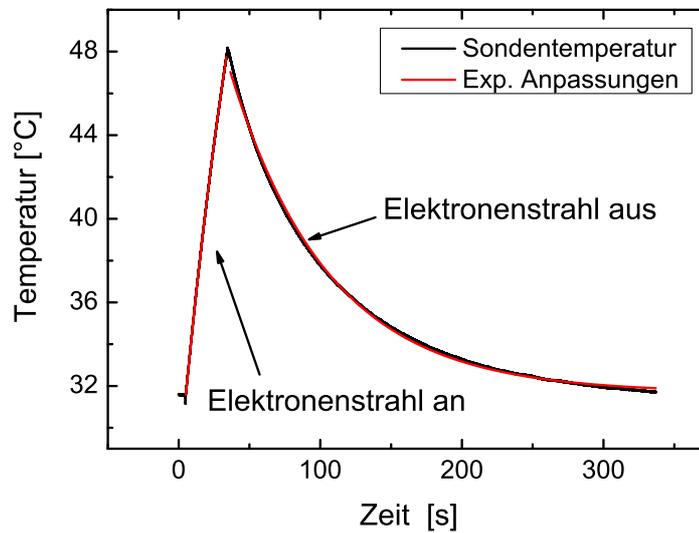
$$P_{\text{ein}} = C_S \left( \dot{T}_{S,\text{heiz}} - \dot{T}_{S,\text{kühl}} \right) \quad (4.9)$$

bestimmt werden. Dazu wird die Ableitung der beiden exponentiellen Funktionen gebildet und diese als Funktion der Temperatur angegeben:

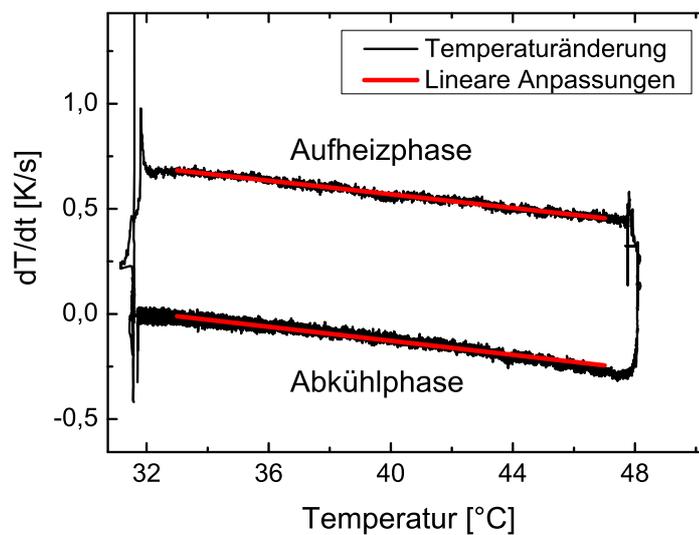
$$\dot{T}_{S,\text{heiz}} = \left( T_{\text{gg}} + \frac{P_{\text{ein}}}{a} \right) \frac{a}{C_S} - \frac{a}{C_S} T_{S,\text{heiz}}, \quad (4.10)$$

$$\dot{T}_{S,\text{kühl}} = T_{\text{gg}} \frac{a}{C_S} - \frac{a}{C_S} T_{S,\text{kühl}}. \quad (4.11)$$

Die beiden Funktionen sind linear und besitzen die gleiche Steigung, so dass die Differenz für jede Temperatur gleich ist. In der Abbildung 4.4 ist diese Methode bei der Beispielmessreihe der linearen Methode angewendet worden. Sowohl die gute Übereinstimmung der Messdaten mit den exponentiellen Funktionen, wie auch die sich daraus ergebenden linearen Verläufe sind zu sehen. Bei der Abkühlphase weicht der Verlauf nur geringfügig ab. Da die Steigungen nicht identisch sind, wird der mittlere Abstand verwendet. Dieser ergibt sich zu  $(0,697 \pm 0,003) \text{ K/s}$  (Energieeinstrom:  $(0,053 \pm 0,005) \text{ W/cm}^2$ ). Die Ergebnisse



(a)



(b)

Abbildung 4.4: Darstellung der exponentiellen Methode an einer Messkurve eines Kalibrierexperiments mit einem Elektronenstrahl (nach Kewitz et al. 2017). Für diese Messreihe werden ein Sondenpotential von 950 V und ein Druck von  $7 \cdot 10^{-5}$  Pa eingestellt.

(a) Exponentielle Anpassungen der Aufheiz- und Abkühlkurven.

(b) Vergleich der Temperaturänderung mit der Temperatur. Die linearen Anpassungen entsprechen den exponentiellen Anpassungen aus (a) und verlaufen näherungsweise parallel.

der linearen und der exponentiellen Methode weichen somit nur um wenige Prozente voneinander ab. Die Hauptursache für die Abweichung in diesem Fall liegt in der Abkühlkurve. Ihr Verlauf unterscheidet sich geringfügig von einer Exponentialfunktion.

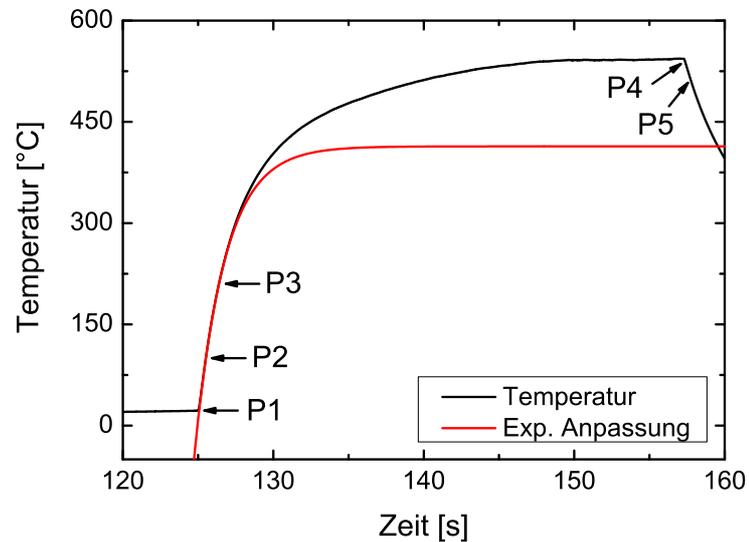
Für die Annahme der linearen Verluste muss sich die Sondentemperatur in Bereichen bewegen, in denen Strahlungsverluste vernachlässigbar sind (siehe dazu Bornholdt und Kersten 2013). Ist dies nicht erfüllt, kämen nichtlineare Verluste hinzu. Dadurch fielen die Kurven für die Aufheiz- und die Abkühlphase in Abbildung 4.4b stärker im Vergleich zum linearen Verlauf.

Ein wichtiger Aspekt bei der Betrachtung der Verlustterme ist die Verringerung der eingehenden Leistung durch höhere Sondentemperaturen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Plasmajets wird dieser Verlustterm durch den Temperaturunterschied zwischen der Sonde und dem neutralen Gas dominiert (Fröhlich et al. 2014). Dieser Temperaturunterschied sinkt mit steigender Sondentemperatur und somit auch die eingehende Leistung. Für einen identischen Verlustanteil während der Abkühlphase würde ein Gasfluss benötigt, der den Volumenstrom des Plasmajets und die Gleichgewichtstemperatur besitzt. Allerdings wird der Plasmajet durch die Entladung aufgeheizt. Direkt nach der Aufheizphase wird daher das durch den Plasmajet strömende Gas weiter erwärmt, weshalb ein solcher Gasfluss häufig nicht einzustellen ist. Wird der Gasfluss abgeschaltet, dominiert freie Konvektion und führt wiederum zu anderen Verlusten.

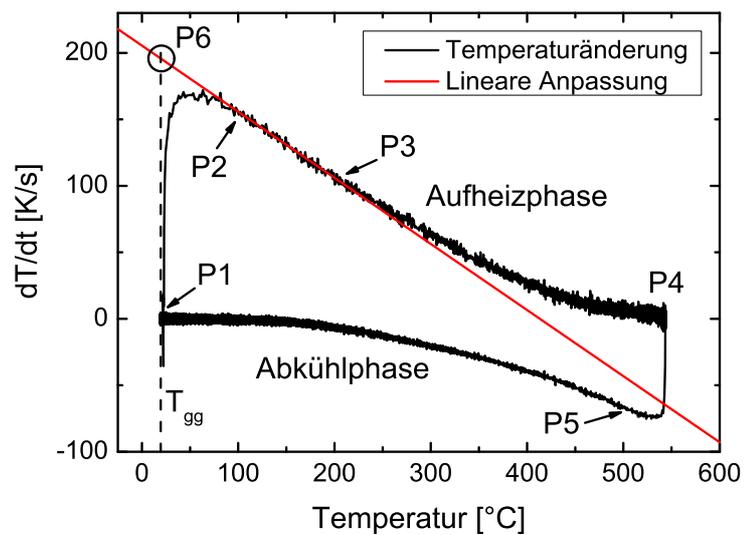
Daneben muss auch die Temperatur in der Umgebung des Messvolumens der Sonde, insbesondere der Sondenhalterung, beachtet werden. Weicht diese von der Gleichgewichtstemperatur  $T_{\text{gg}}$  zu Beginn der Behandlung ab, beeinflusst dies die Verluste durch die Wärmestrahlung (Gl. 2.9) und Wärmeleitung (Gl. 4.2). Sie sind dann nicht mehr nur von der Sondentemperatur  $T_S$  abhängig. Durch die resultierende Zeitabhängigkeit unterscheiden sich die Funktionen  $P_{\text{aus}}(T_S)$  und  $P'_{\text{aus}}(T_S)$  voneinander.

### Auswertung von hohen Energieeinströmen

Bei den untersuchten Plasmajets mit ihren hohen Energieeinströmen weicht die Form der Messkurve von denen im Niederdruck bei kleinen Energieeinströmen, zum Beispiel beim Kalibrierexperiment, deutlich ab. Dies kann am Beispiel einer Messung am FG5001 in Abbildung 4.5 gesehen werden. In der Abbildung 4.5b ist zu erkennen, dass es nach dem Start der Messung durch das Entfernen der Abschirmung beim Punkt P1 eine gewisse Zeit dauert, bis die volle Leistung des Plasmajets auf der Sonde ankommt (Punkt P2). Der Gasfluss benötigt diese kurze Zeit, um sich an die veränderten Bedingungen anzupassen. Der Punkt P2 markiert den Übergang der Kurve in einen linearen Bereich, der sich bis zum Punkt P3 ausdehnt. Daran anschließend weicht der Verlauf der Messkurve von der Linearität zu höheren Werten ab. Der Punkt P4 markiert das Ende der Aufheizphase. Da der Energieeinstrom nicht instantan ausgeschaltet werden kann, kommt es zu einem Übergangsbereich, bevor die Abkühlphase beim Punkt P5 beginnt.



(a)



(b)

Abbildung 4.5: Messverlauf einer kalorimetrischen Sonde am Plasmajet FG5001 (nach Kewitz et al. 2017).

(a) Verlauf der Temperatur mit einer exponentiellen Anpassung. Diese entspricht der linearen Anpassung zwischen P2 und P3 in Abbildung (b).

(b) Darstellung der Temperaturänderung über der Temperatur mit den charakteristischen Punkten P1 – P5. Der Punkt P6 ergibt sich aus der Extrapolation der linearen Anpassung bis zur Gleichgewichtstemperatur (gestrichelte Linie). Der Wert bei P6 führt mit Hilfe der linearen Methode zum Energieeinstrom.

In diesem Verlauf spiegeln sich die bei der linearen und der exponentiellen Methode erwähnten Schwierigkeiten wider. Die Temperatur bei P2, also dem Punkt, an dem die volle Leistung auf die Sonde wirkt, beträgt bereits  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , so dass die Verluste nicht mehr vernachlässigbar sind. Im Resultat würde die lineare Methode den Energieeinstrom unterschätzen. Ein solcher Übergangsbereich ergibt sich durch das Verfahren des Plasmajets auch bei den Messungen am Plasmajet FG5005.

Die Annahmen der exponentiellen Methode sind ebenfalls nicht vollständig erfüllt. Die Kurve in Abbildung 4.5a weicht nach dem Punkt P3 vom exponentiellen Verlauf ab. Dies spiegelt sich in der Abbildung 4.5b in der Abweichung vom linearen Verlauf wider. Die Abweichung zu größeren Werten zeigt, dass die Verluste trotz der hohen Temperaturen und der damit verbundenen Strahlungsverluste sinken. Die Ursache liegt in der Erwärmung der Umgebung des Messvolumens. Wie bereits beschrieben, sinken dadurch die Verluste der Wärmestrahlung (Gl. 2.9) und der Wärmeleitung (Gl. 4.2). Deshalb sind die Verlustfunktionen  $P_{\text{aus}}(T_S)$  und  $P'_{\text{aus}}(T_S)$  unterschiedlich. Dies zeigt sich insbesondere an den unterschiedlichen Steigungen der Kurven der Aufheiz- (P2-P4) und der Abkühlphase (ab P5) in der Abbildung 4.5b. Die exponentielle Methode führt also ebenfalls zu ungenauen Resultaten und ein anderes Analyseverfahren ist notwendig.

Daher wird nun eine angepasste Methode vorgestellt. Dazu wird der Bereich zwischen den Punkten P2 und P3 betrachtet. Die beiden Punkte werden derart gewählt, dass sie den linearen Bereich im Verlauf der Ableitung der Temperatur markieren (siehe Abb. 4.5b). In diesem Bereich sind die Verluste linear, woraus sich der lineare Verlauf von  $\dot{T}_S$  über  $T_S$  ergibt. Aus der Extrapolation des linearen Verlaufs, welcher bei der zeitlichen Temperaturentwicklung einem exponentiellen Verlauf entspricht, zur Gleichgewichtstemperatur  $T_{\text{gg}}$  (Punkt P6) ergibt sich die Steigung des Temperaturverlaufs, die dem Einwirken des vollständigen Energieeinstroms zu Beginn der Messung bei der Gleichgewichtstemperatur entspricht. Wird nun dieser Wert in der Gleichung 4.3 der linearen Methode verwendet, führt dies zum Energieeinstrom durch den Plasmajet von in diesem Fall  $(433 \pm 2)\text{ W/cm}^2$ .

Für eine erfolgreiche Anwendung dieser Kombination der linearen und der exponentiellen Methode ist es notwendig, eine ausreichend hohe Messfrequenz zu haben, um möglichst kleine Unsicherheiten bei der linearen Anpassung zu erhalten. Für die Beispielmessung ist in Abbildung 4.6 gezeigt, dass in dem durch die Punkte P2 und P3 markierten Bereich viele Messpunkte vorhanden sind. Die Messfrequenz ist somit ausreichend.

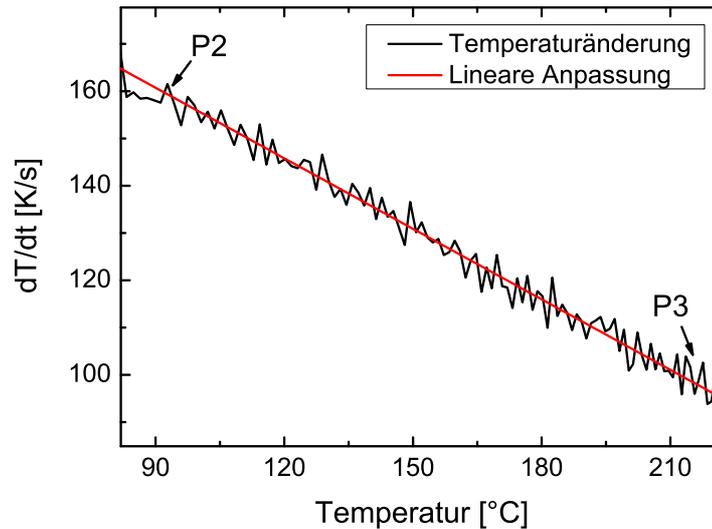


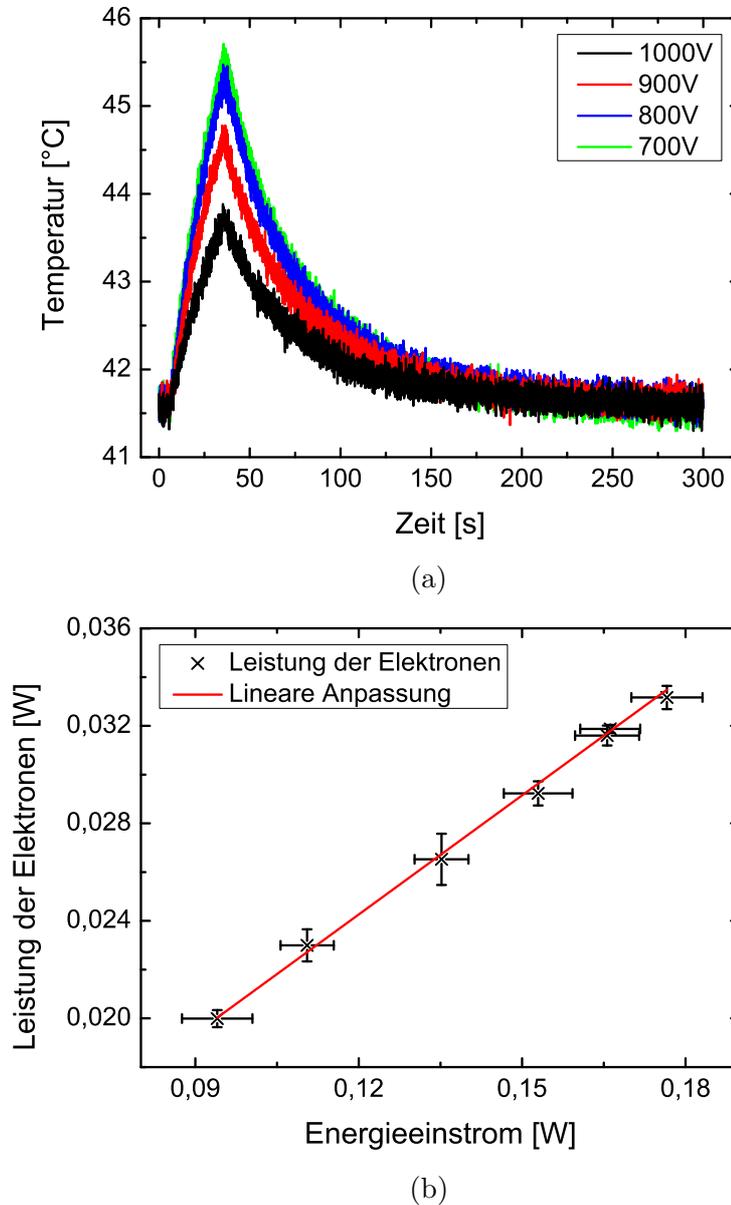
Abbildung 4.6: Messverlauf einer kalorimetrischen Sonde am Plasmajet FG5001 (nach Kewitz et al. 2017). Vergrößerung des Anpassungsbereichs zwischen P2 und P3.

## 4.4 Ergebnisse und Diskussion

Mit den angepassten passiven kalorimetrischen Sonden werden ausführliche Untersuchungen an den Atmosphärendruck-Plasmajets FG5001 und FG5005 durchgeführt. Dabei werden die Verteilung des Energieeinstroms im Effluenten des Plasmajets, die Einflüsse der verschiedenen Parameter der Entladung, die Auswirkungen von verschiedenen Düsenköpfen und der Einfluss der Zugabe des Präkursors Acetylen ermittelt. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Experimente vorgestellt und diskutiert.

### Kalibrierung

Da für die verschiedenen Analysemethoden die Wärmekapazität der Sonde notwendig ist, wird diese zunächst für jede kalorimetrische Sonde durch eine Kalibrierung bestimmt. Dazu wird der in (Stahl et al. 2010) vorgestellte Aufbau verwendet. In diesem dient ein heißer Wolfram-Draht in einer Niederdruckkammer als Elektronenquelle. Der Druck liegt dabei im Bereich von  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa bis  $10^{-3}$  Pa. Die Elektronen werden durch ein angelegtes Potential auf die kalorimetrische Sonde beschleunigt, wodurch die Sonde aufgeheizt wird. Anschließend kühlt die Sonde ab und der Vorgang wird für verschiedene Potentiale wiederholt. Aus den Messdaten kann das Verhältnis aus Energieeinstrom und der Wärmekapazität der Sonde mittels der exponentiellen Methode (siehe 4.3) gewonnen werden. Durch einen Vergleich mit der Leistung, die sich aus den Stromstärke- und Spannungswerten für den Elektronenstrahl ergibt, kann die Wärmekapazität bestimmt werden. Eine beispielhafte Messung ist in der Abbildung 4.7 gegeben. Die Messunsicherheit bei der Kalibrierung beträgt bis zu 10%. Da diese Unsi-



cherheit innerhalb einer Messreihe, die mit einer Sonde durchgeführt wird, als systematischer Fehler auftritt und die relativen Verläufe daher nicht beeinflusst, wird sie bei der Betrachtung der Ergebnisse nicht aufgeführt. Lediglich beim Vergleich von Messungen mit verschiedenen Sonden ist diese Unsicherheit relevant.

Die durch die Kalibrierung ermittelten Wärmekapazitäten liegen im Bereich zwischen 0,1 J/K und 0,6 J/K. Erneute Kalibrierungen führen jeweils im Rahmen der Messunsicherheit zu den gleichen Ergebnissen. Die theoretische Wärmekapazität der reinen Kupfersonde beträgt 0,08 J/K (siehe Kapitel 4.1). Hinzu kommen die Wärmekapazitäten des Lots und Teile der befestigten Drähte, welche zusammen in der gleichen Größenordnung liegen. Dies deutet auf einen noch unverstandenen Prozess bei der Kalibrierung hin, wodurch sich zu große Werte für die Wärmekapazität ergeben. Einen weiteren Hinweis geben die Energieeinstrommessungen. Der Energieeinstrom der untersuchten Plasmajets lässt sich mit hoher Genauigkeit reproduzieren. Dennoch führen unterschiedliche Sonden zu unterschiedlichen Ergebnissen. Auch dies deutet darauf hin, dass die Wärmekapazität der Sonden nicht hinreichend genau bestimmt wird. Die wahren Energieeinstrome müssen als geringer im Vergleich zu den erzielten Ergebnissen angenommen werden. Dennoch ist die relative Genauigkeit bei einer Messreihe, die mit einer Sonde durchgeführt wird, sehr hoch, wie die im Folgenden bei den Ergebnissen gezeigten Messunsicherheiten zeigen. Deshalb können die betrachteten Einflüsse präzise charakterisiert werden.

## Profil des Effluenten

Zunächst werden die radiale und axiale Energieeinstromverteilung im Effluenten des FG5001 mit dem Düsenkopf 1 betrachtet. Für die radiale Verteilung werden kalorimetrische Messungen im Abstand von  $d = 6$  mm bei einer primären Spannung von  $U = 300$  V ( $I = 16,0$  A primäre Stromstärke), einer Pulsfrequenz von  $f = 19$  kHz, einem Gasfluss von  $Q = 30$  slm Luft<sup>5</sup> und einer Plasma-Cycle-Time (PCT) von 100 % durchgeführt.<sup>6</sup> Die Ergebnisse in Abbildung 4.8 zeigen, dass sich das Energieeinstromprofil des Plasmajets bei den eingestellten Parametern sehr gut durch die Gauß-Verteilung:

$$P_{\text{ein}}(x, y) = C + A_G \cdot \exp\left(-0,5 \left(\frac{x - x_0}{\sigma_x}\right)^2 - 0,5 \left(\frac{y - y_0}{\sigma_y}\right)^2\right), \quad (4.12)$$

mit der Konstanten  $C = (14,8 \pm 1,6)$  W/cm<sup>2</sup>, der Amplitude der Verteilung  $A_G = (230 \pm 3)$  W/cm<sup>2</sup>, der Verschiebung und der Standardabweichung in x-

<sup>5</sup>Diese Messungen und die Messungen zum axialen Verlauf bei verschiedenen Arbeitsgasflüssen werden mit Luft durchgeführt. Die Untersuchung der verschiedenen Parameter erfolgt zum besseren Vergleich der beiden Anlagen hauptsächlich mit Stickstoff, da Stickstoff auch bei weiteren Experimenten an der Anlage FG5005 verwendet wird.

<sup>6</sup>Die Messunsicherheiten der Parameter betragen für den Abstand 0,5 mm, für die primäre Spannung 1 V, für die primäre Stromstärke 0,1 A und für den Gasfluss 1 % des eingestellten Werts. Die Unsicherheiten der Pulsfrequenz und der Plasma-Cycle-Time sind geringer als die Auflösung der Generatoranzeige von 0,1 kHz bzw. 1 %.

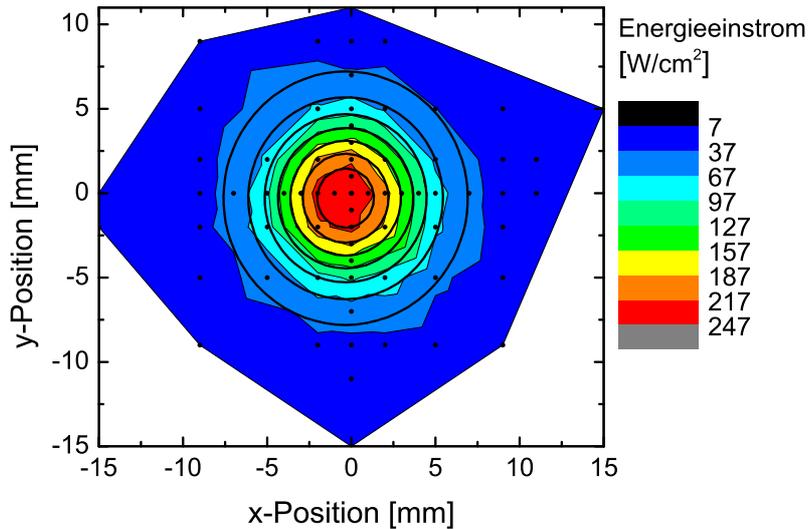


Abbildung 4.8: Radiale Verteilung des Energieeinstroms (nach Kewitz et al. 2015). Die gute Übereinstimmung mit der angepassten Gauß-Verteilung dargestellt durch die schwarzen Kreise, welche mit den Farbübergängen übereinstimmen, ist ersichtlich (FG5001,  $d = 6 \text{ mm}$ ,  $U = 300 \text{ V}$ ,  $I = 16,0 \text{ A}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $Q = 30 \text{ slm}$  Luft, DK 1, lineare Methode).

Richtung  $x_0 = (-0,34 \pm 0,05) \text{ mm}$  und  $\sigma_x = (3,35 \pm 0,06) \text{ mm}$  sowie der Verschiebung und der Standardabweichung in y-Richtung  $y_0 = (-0,30 \pm 0,05) \text{ mm}$  und  $\sigma_y = (3,47 \pm 0,06) \text{ mm}$  annähern lässt.

Die geringe Differenz der Standardabweichungen in x- und y-Richtung verdeutlicht die hohe Rotationssymmetrie des Effluenten. Das Ergebnis stellt die Faltung der radialen Verteilung des Energieeinstroms mit der Sondenfläche, die einen Durchmesser von 5 mm hat, dar. Dadurch wird das Profil vermutlich verbreitert und die tatsächliche Verteilung ist schmalere und steilere.

Das Profil kann durch den Einsatz verschiedener Düsenköpfe geändert werden. Zum einen können Düsenköpfe mit veränderter Geometrie, beispielsweise mit breitem oder ringförmigem Auslass, Düsenköpfe ohne Gitter oder rotierende Düsenköpfe verwendet werden, zum anderen kann zusätzliches Gas von außen in den Effluenten oder in direkter Nähe zu diesem eingebracht werden. Dies ist beispielsweise mit dem Düsenkopf 4 möglich, der neben dem zusätzlichen Relaxationsvolumen eine ringförmige Gasdusche um den Auslass herum besitzt. Diese Gasdusche schirmt den Effluenten von der umgebenden Atmosphäre ab und verringert gleichzeitig den Energieeinstrom. So konnte der Energieeinstrom des FG5005 um 30 % bei einem Gasfluss durch die Gasdusche von 32 slm Stickstoff verringert werden.<sup>7</sup> Der Einfluss des Relaxationsvolumens wird im Folgenden bei der Betrachtung des Arbeitsgasflusses näher untersucht.

<sup>7</sup>Diese Untersuchung wird bei den folgenden Parametern durchgeführt:  $d = 3 \text{ mm}$ ,  $U = 300 \text{ V}$ ,  $I = 9,4 \text{ A}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $Q = 29 \text{ slm N}_2$ .

## Axialer Verlauf im Effluenten

Der Einfluss des Abstandes zum Düsenkopf auf den Energieeinstrom wird ebenso beim FG5001 untersucht. Die in Abbildung 4.9 dargestellten Ergebnisse bei verschiedenen Arbeitsgasflüssen zeigen einen sinkenden Energieeinstrom bei größerem Abstand. Dieser sinkt proportional zum Quadrat des Abstandes. Der Plasmajet kann daher beim Energieeinstrom wie eine Punktquelle betrachtet werden. Die Anpassungsfunktionen

$$P_{\text{ein}}(x) = a_A + b_A \cdot (x - c_A)^{-2} \quad (4.13)$$

weisen ähnliche Parameter bei verschiedenen Gasflüssen auf (Tab. 4.1). Die aufgelisteten Ergebnisse zeigen insbesondere, dass sich der Ursprung der Punktquelle auch bei verschiedenen Arbeitsgasflüssen kaum verändert und dieser ungefähr einen Zentimeter innerhalb der Düse liegt (siehe Werte für  $c_A$  in Tab. 4.1). Der Gasfluss hat bei kleineren Abständen einen größeren Einfluss, wie die Abbildung 4.9 zeigt. Hierfür müssen die Wechselwirkungen mit der umgebenden Luft und eventuelle Änderungen der Strömung beachtet werden. Der Einfluss der verschiedenen Gasflüsse wird in einem der folgenden Abschnitte eingehender betrachtet. Für Abstände im Bereich von 15 mm bis 40 mm wurde der Verlauf des Energieeinstroms eines FG5001 bereits von (Fröhlich et al. 2014) untersucht. Dort wurde ebenfalls ein mit größerem Abstand abfallender Energieeinstrom festgestellt. Die in dieser Arbeit gezeigten genaueren Messungen bestätigen also den Verlauf und erlauben die gegebene detailliertere Beschreibung.

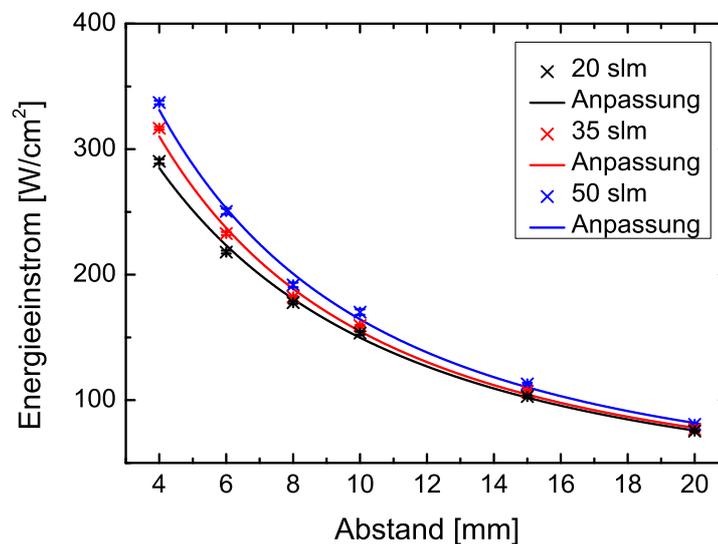


Abbildung 4.9: Energieeinstrom in Abhängigkeit vom Abstand der Sonde zum Plasmajet für drei verschiedene Arbeitsgasflüsse mit den dazugehörigen Anpassungen des quadratischen Abfalls (nach Kewitz et al. 2015). Der Einfluss des Arbeitsgasflusses ist bei kleinen Abständen deutlich größer als bei größeren Abständen (FG5001,  $U = 300$  V,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %, Luft, DK 1, lineare Methode).

Tabelle 4.1: Werte der Anpassungen für die Verläufe des Energieeinstroms über den Abstand beim FG5001 für verschiedene Gasflüsse ( $U = 300\text{ V}$ ,  $f = 19\text{ kHz}$ , PCT = 100 %, Luft, DK 1, lineare Methode).

Gasfluss	$a_A$ [W/cm <sup>2</sup> ]	$b_A$ [kW]	$c_A$ [cm]
20 slm	$15 \pm 9$	$56 \pm 12$	$-1,04 \pm 0,15$
25 slm	$25 \pm 6$	$45 \pm 7$	$-0,87 \pm 0,10$
30 slm	$26 \pm 6$	$43 \pm 7$	$-0,83 \pm 0,10$
35 slm	$21 \pm 11$	$47 \pm 13$	$-0,88 \pm 0,17$
40 slm	$29 \pm 8$	$40 \pm 9$	$-0,76 \pm 0,12$
45 slm	$30 \pm 13$	$42 \pm 14$	$-0,78 \pm 0,19$
50 slm	$21 \pm 12$	$51 \pm 15$	$-0,88 \pm 0,18$

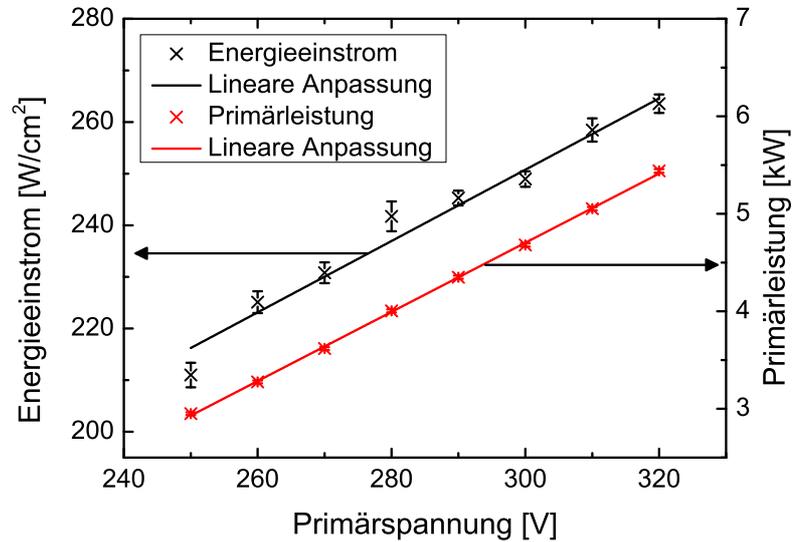
## Primärspannung

Nach der räumlichen Verteilung des Energieeinstroms soll nun der Einfluss der einzelnen Prozessparameter gezeigt werden. Zunächst wird die eingestellte Leistung betrachtet. Bei den verwendeten Plasmaanlagen lassen sich Leistungsvariationen über die primäre Spannung regeln. Während der FG5001 einen Primärspannungsbereich von 250 V bis 320 V aufweist<sup>8</sup>, bietet der FG5005 einen größeren Variationsbereich und wird von 250 V bis 450 V untersucht. Mit der Primärspannung steigt jeweils auch die primäre Stromstärke. Beim FG5001 von 11,8 A auf 17,0 A und beim FG5005 von 8,5 A auf 13,2 A. Daraus würden sich für die eingespeiste Leistung bei einer Plasma-Cycle-Time von 100 % (Tastverhältnis: 50 %) die Bereiche 1,5 kW bis 2,7 kW (FG5001) und 1,1 kW bis 3,0 kW (FG5005) ergeben. Zum Vergleich wurde die Leistungsaufnahme des Generators beim FG5001 mit einem Digitalmultimeter (Votcraft VC 870, Voltcraft 2017) gemessen. Die um die Leistung bei ausgeschaltetem Plasma korrigierten Ergebnisse der Leistungsaufnahme zeigen, dass die primäre Leistung geringer ist, als sich aus den vom Generator angezeigten Parametern ergibt (Abb. 4.10b). Dieser Unterschied zwischen den angezeigten und den tatsächlichen Werten ist vermutlich auf das Tastverhältnis zurückzuführen. Wie im Kapitel 6 gezeigt wird, ist das tatsächliche Tastverhältnis und damit die Entladungsdauer wesentlich kürzer als die eingestellte Plasma-Cycle-Time angibt. Da bei allen Messungen die vom Generator ausgegebenen Werte bekannt sind, die tatsächliche Leistungsaufnahme jedoch nachträglich untersucht wird, wird die Primärleistung  $P_{prim}$  als Produkt aus primärer Spannung  $U$  und primärer Stromstärke  $I$  zum Vergleich verwendet:  $P_{prim} = U \cdot I$ . Zudem werden die separat gemessene Leistungsaufnahme und die Primärleistung miteinander verglichen.

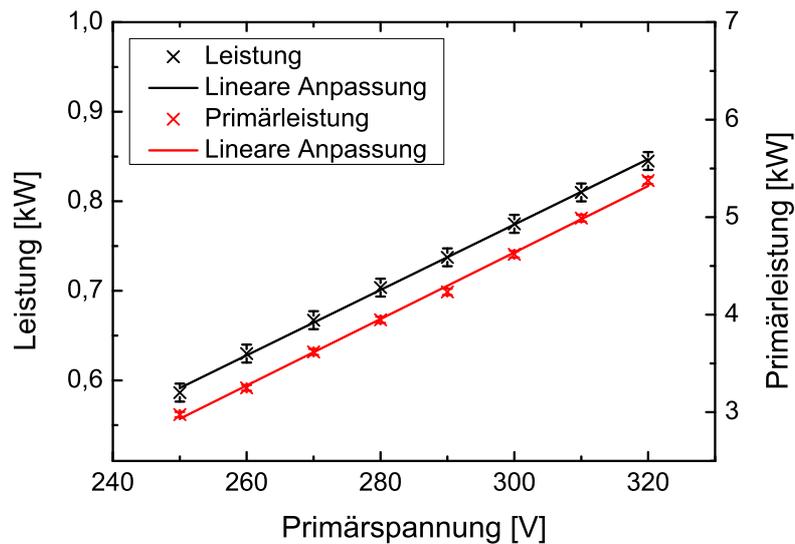
Trotz des gemeinsamen Anstiegs von primärer Spannung und primärer Stromstärke steigt die Primärleistung näherungsweise linear mit der eingestellten Primärspannung, wie in Abbildung 4.10a für den FG5001 und in Abbildung 4.11

---

<sup>8</sup>Bei 240 V kann bei den gewählten Parametern in diesem Fall keine stabile Entladung gezündet werden.



(a)



(b)

Abbildung 4.10: (a) Einfluss der Primärspannung auf den Energieeinstrom beim FG5001. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit der linearen Anpassung (nach Kewitz et al. 2015).

(b) Separate Messung der tatsächlich vom Plasmajet FG5001 verbrauchten Leistung. Der Verlauf dieser Leistung ist ebenfalls linear.

( $d = 6$  mm,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm N<sub>2</sub>, DK 1, lineare Methode)

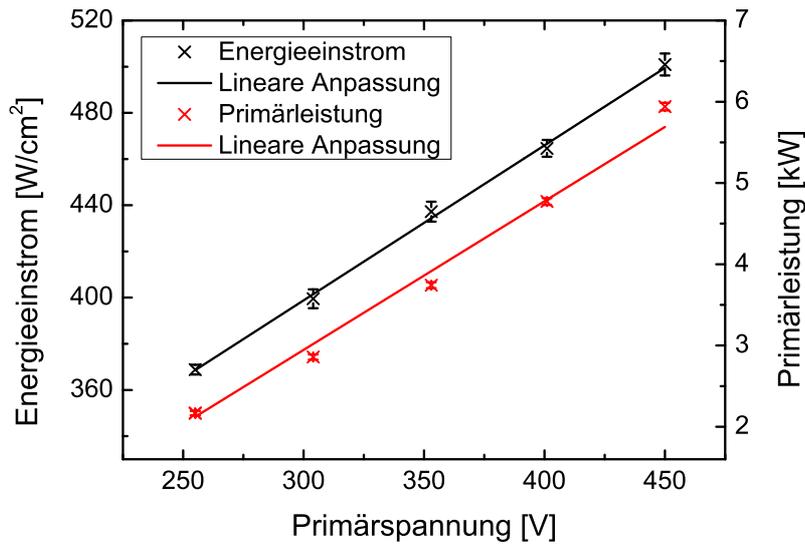


Abbildung 4.11: Einfluss der Primärspannung auf den Energieeinstrom beim FG5005. Hier zeigt sich ebenfalls ein lineares Verhalten des Energieeinstroms ( $d = 4 \text{ mm}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $Q = 29 \text{ slm N}_2$ , DK 1, vorgestellte Methode für hohe Energieeinströme).

für den FG5005 zu sehen ist. Die Abbildungen zeigen ebenfalls, dass der Energieeinstrom  $P_{ein}$  auch linear mit der Primärspannung ansteigt und somit der folgende Zusammenhang gilt:

$$P_{ein} = a_P \cdot P_{prim} + b_P. \quad (4.14)$$

Bei diesem gibt der Proportionalitätsfaktor  $a_P$  (FG5001:  $(19 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$ , FG5005:  $(36 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$ ) den Anteil der Primärleistung an, welcher an der gemessenen Stelle auf ein Substrat übertragen wird. Der Offset  $b_P$  der Relation (FG5001:  $(160 \pm 6) \text{ W/cm}^2$ , FG5005:  $(293 \pm 7) \text{ W/cm}^2$ ) zeigt nichtlineare Effekte an. Diese lassen sich vermutlich auf die Ansteuerung zurückführen. Da der Energieeinstrom als Maß für die ins Plasma eingekoppelte Energie dient und die Leistungsaufnahme des Systems ebenfalls linear ansteigt (Abb. 4.10b), entspricht dieser Verlauf der Erwartung. Aufgrund der Tatsache, dass der lineare Zusammenhang auch für den FG5005 gültig ist, scheint die Leistungsaufnahme bei dieser Anlage ebenfalls linear in Bezug auf die Primärleistung zu sein. Der Unterschied der Energieeinströme zwischen den beiden Anlagen bei gleichen Primärleistungen ist hauptsächlich auf die verschiedenen Abstände der Sonden zu den Plasmajets zurückzuführen. Einen Einfluss hat neben den unterschiedlichen Generatoren und Transformatoren auch die Messunsicherheit der Kalibrierung, da die Messreihen mit unterschiedlichen kalorimetrischen Sonden durchgeführt werden.

Der lineare Zusammenhang wird auch bei der Verwendung von verschiedenen Düsenköpfen bestätigt (siehe Abb. 4.12). Der direkte Vergleich der verschiedenen Düsenköpfe zeigt neben geringen Abweichungen der Steigungen deutliche

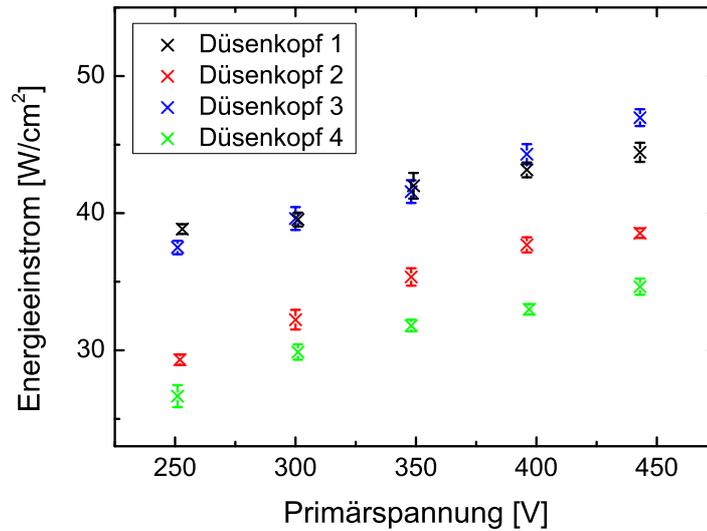


Abbildung 4.12: Einfluss der Primärspannung auf den Energieeinstrom beim FG5005 für verschiedene Düsenköpfe. Die linearen Verläufe zeigen geringe Differenzen bei der Steigung und weisen unterschiedliche Offsets auf. Die Primärleistung ist bei allen Düsenköpfen identisch und entspricht der in Abbildung 4.11 dargestellten (FG5001,  $d = 30$  mm,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 29$  slm N<sub>2</sub>, lineare Methode).

Unterschiede beim Offset. Die Düsenköpfe 1 und 2 unterscheiden sich lediglich dadurch, dass ein Gitter zur Begrenzung des Entladungsvolumens eingebaut ist. Der deutliche Unterschied bei den Energieeinstromen lässt sich möglicherweise durch die Bewegung der Entladung in den jeweiligen Systemen erklären. Beim Düsenkopf 2 (ohne Gitter) kann sich die Entladung teilweise bis in den Außenbereich ausbreiten. Dabei bewegt sich die Entladung und der Aufsatzpunkt ist im Zeitmittel über einen großen Bereich innerhalb und außerhalb des Düsengehäuses verschmiert. Dahingegen wird diese Dynamik beim Düsenkopf 1 (mit Gitter) begrenzt. Dies führt dazu, dass sich das Ende der Entladung in einem wesentlich kleineren Bereich bewegt und diesen stärker aufheizt. Das durch das Gitter strömende Gas nimmt dabei weitere Energie auf, welches zu einem höheren Energieeinstrom führt. Der Düsenkopf 3 besitzt ebenfalls ein Gitter und eine ähnliche innere Geometrie wie der Düsenkopf 1. Der Düsenkopf 4 hingegen unterscheidet sich am deutlichsten durch das zusätzliche Relaxationsvolumen. In diesem können die Bestandteile des Effluenten durch Stöße untereinander und mit der Wand thermalisieren. Auf diese Weise wird ein Teil der im Effluenten befindlichen Energie über die Wand abgeführt. Zusätzlich führt die Thermalisierung dazu, dass durch die geringere Temperatur im zentralen Bereich des Effluenten weniger Energie auf die zentral unter dem Effluenten befindliche Sonde trifft und somit insgesamt der Energieeinstrom geringer ist.

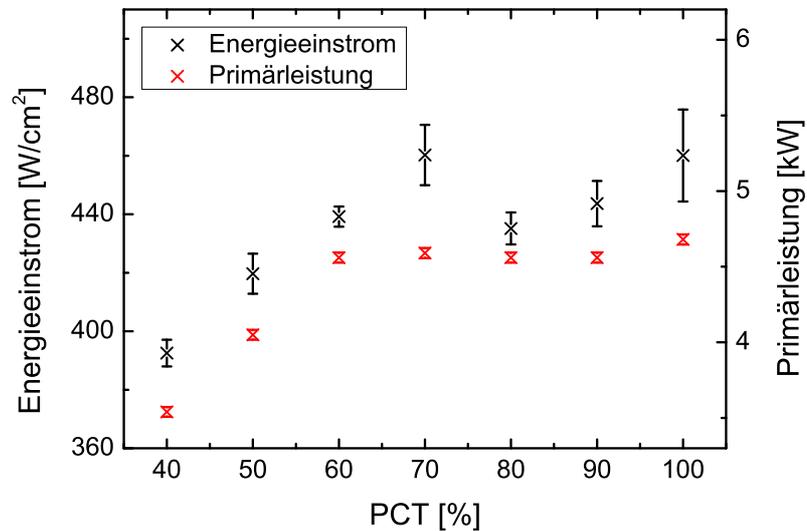
### Plasma-Cycle-Time

Die Plasma-Cycle-Time entspricht dem Doppelten des Tastverhältnisses der gepulsten Entladung. Eine Verringerung dieser Zeit sollte zu einer geringeren Leistungseinkopplung und einem geringeren Energieeinstrom führen. Allerdings zeigen die Messungen des Energieeinstroms für verschiedene Plasma-Cycle-Times beim FG5001 mit dem Düsenkopf 1 erst unterhalb von etwa 60 % einen Abfall (Abb. 4.13a). Noch deutlicher ist dies bei der Primärleistung und der Leistungsaufnahme des Generators zu sehen. Die Werte sind im Bereich von 60 % bis 100 % nahezu konstant und sinken lediglich unterhalb von 60 % ab (Abb. 4.13b). Die sinkende Primärleistung ist bedingt durch eine sinkende Primärstromstärke. Die Primärspannung wird konstant gehalten. Bei Werten der Plasma-Cycle-Time unter 40 % konnte mit dem FG5001 kein Plasma gezündet werden. Für den FG5005 mit dem Düsenkopf 4 wurden von Dr. C. Regula mit einer Diagnostik der Firma Plasmatreat GmbH Messungen durchgeführt, um die sekundäre Leistung zu bestimmen (Regula 2012–2017). Hierzu wurden die Strom- und Spannungsverläufe zwischen dem Transformator und der Plasmadüse gemessen. Die von ihm zur Verfügung gestellten Daten der Primär- und Sekundärleistungen für verschiedene Plasma-Cycle-Times beim FG5005 sind in der Abbildung 4.14 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Leistungen beim FG5005 mit dem Düsenkopf 4 sogar erst unterhalb von 40 % sinken. Um auszuschließen, dass der Unterschied an den Düsenköpfen liegt, wird die Primärleistung am FG5001 mit dem Düsenkopf 4 untersucht. Es zeigt sich das gleiche Verhalten wie in der Abbildung 4.13 für den Düsenkopf 1. Die unterschiedlichen Verläufe werden also durch die verschiedenen Generatoren bzw. Transformatoren verursacht. Insgesamt scheint die Plasma-Cycle-Time nicht wie erwartet mit der Entladungszeit zu korrelieren (siehe dazu auch Kapitel 6).

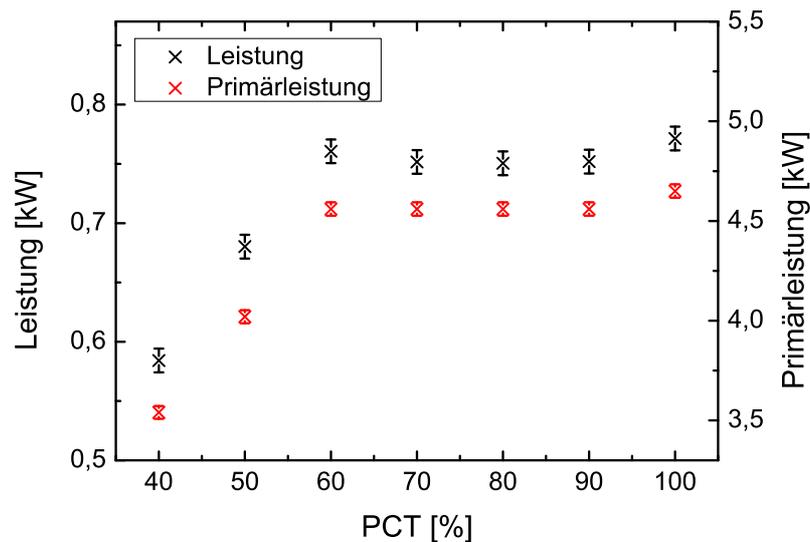
### Pulsfrequenz

Beim Einfluss der Pulsfrequenz unterscheiden sich die beiden Plasmajet-Anlagen FG5001 und FG5005. Für beide Anlagen steigt der Energieeinstrom mit wachsender Pulsfrequenz ab 18 kHz bis 19 kHz (siehe Abb. 4.15 und Abb. 4.16). Allerdings steigt der Energieeinstrom beim FG5005 für Frequenzen unterhalb dieses Punktes wieder an (Abb. 4.16a), während der Energieeinstrom beim FG5001 konstant bleibt (Abb. 4.15a). Um auch hier einen Einfluss der Düsenköpfe auszuschließen, wird am FG5001 eine weitere Messreihe mit dem Düsenkopf 4 durchgeführt. Es ergibt sich der gleiche Verlauf der Primärleistung wie mit dem Düsenkopf 1. Daher hat die Variation des Düsenkopfes keinen Einfluss auf das Entladungsverhalten für unterschiedliche Frequenzen.

Eine mögliche Erklärung für den Anstieg bei höheren Pulsfrequenzen ist die Vorionisierung im Inneren der Plasmajets. Wird die Pulsfrequenz erhöht, verringert sich die Zeit zwischen zwei Entladungen, so dass der Ionisierungsgrad nicht so stark abfallen kann. Durch die vorhandenen Ladungsträger im Volumen kann die Entladung in der nächsten Periode bei einer geringeren Spannung und somit zu einem früheren Zeitpunkt in der steigenden Spannungsflanke zünden (siehe Kogelschatz und Salge 2008). So steigt in einer Periode der Anteil,



(a)



(b)

Abbildung 4.13: (a) Abhängigkeit des Energieeinstroms von der Plasma-Cycle-Time beim FG5001. Oberhalb einer Plasma-Cycle-Time von 60% ist der Energieeinstrom im Rahmen der Messungenauigkeit konstant. Bei kleineren Werten der Plasma-Cycle-Time sinkt der Energieeinstrom.

(b) Separate Messung der tatsächlich vom Plasmajet FG5001 verbrauchten Leistung. Beide Leistungen verlaufen parallel, so dass die Primärleistung hier als Vergleichswert geeignet ist.

( $d = 6 \text{ mm}$ ,  $U = 300 \text{ V}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $Q = 30 \text{ slm N}_2$ , DK 1, vorgestellte Methode für hohe Energieeinströme)

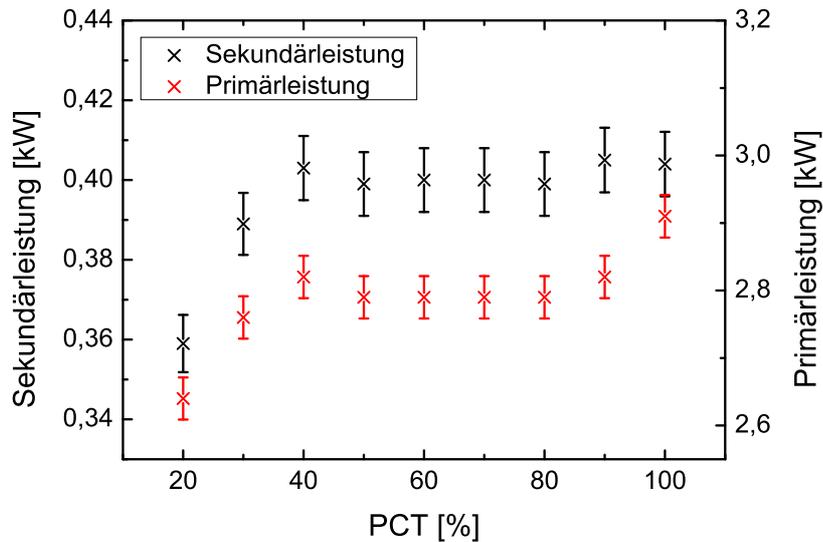
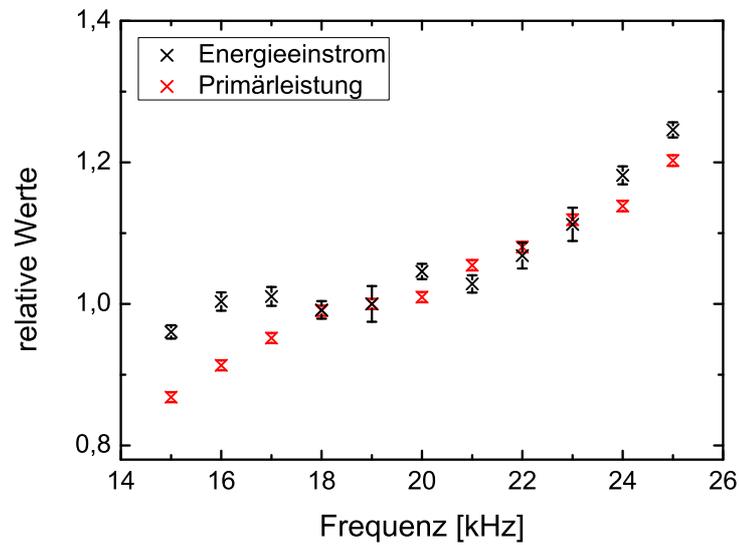


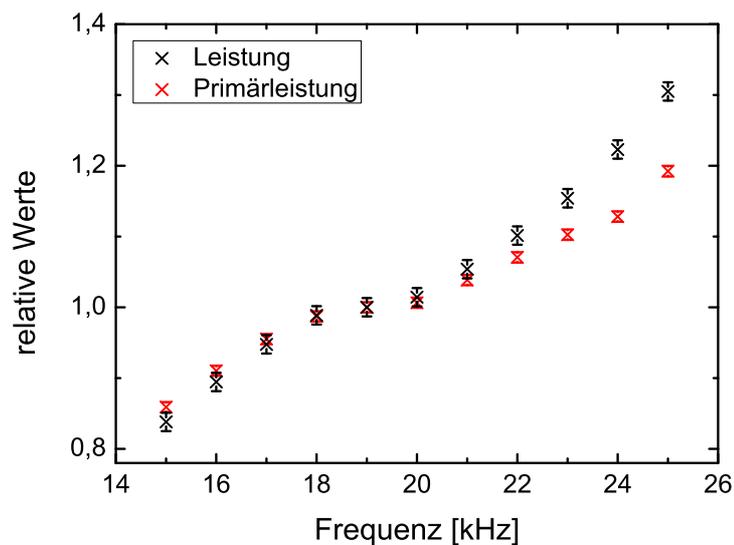
Abbildung 4.14: Einfluss der Plasma-Cycle-Time auf die Primär- und Sekundärleistung beim FG5005. Die Sekundärleistung ist im Bereich einer Plasma-Cycle-Time von 40 % bis 100 % näherungsweise konstant und fällt für Werte unter 40 % ab. Bei der Primärleistung ist das Verhalten ähnlich mit einer Abweichung bei 100 % PCT. Hier steigt die Primärleistung noch einmal an ( $U = 300 \text{ V}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $Q = 29 \text{ slm N}_2$ , DK 4). Die Daten wurden von Dr. C. Regula zur Verfügung gestellt (Regula 2012–2017).

in welchem die Entladung gezündet ist, es kann mehr Leistung in das Plasma eingebracht werden und der Energieeinstrom wird größer. Mit dem Anstieg der Pulsfrequenz steigt auch die Stromstärke an. Bei gleichbleibender Spannung ist dies ein Faktor für den größeren Energieeinstrom. Die aufgenommene beziehungsweise sekundäre Leistung steigt jedoch stärker an als die Primärleistung. Zur Veranschaulichung sind in den Abbildungen 4.15b und 4.16b die relativen Verläufe bezüglich der Werte für eine Pulsfrequenz von 19 kHz angegeben. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die Entladungszeit verlängert haben könnte und unterstützt damit die vorangestellte Hypothese erhöhter Vorionisierung.

Für Frequenzen unterhalb von 18 kHz werden die Plasmajets bei 19 kHz gezündet und die Frequenz im laufenden Betrieb verringert. Dieses Vorgehen ist notwendig, da die Plasmajets bei diesen geringen Frequenzen nicht zünden. Der Betrieb ist teilweise instabil. Während die durch diese Instabilitäten veränderten Entladungsmuster beim FG5001 keine Auswirkungen auf den Energieeinstrom zu haben scheinen, könnten sie beim FG5005 die Ursache für die höheren Energieeintröme sein. In diesem Bereich kehrt sich das Verhältnis der Primärleistung zum Energieeinstrom und auch zu der sekundären Leistung um und die Primärleistung steigt mit weiter sinkender Pulsfrequenz stärker an. Auch dies kann auf die Entladungszeit zurückgeführt werden. Der instabile Betrieb bedingt, dass die mittlere Entladungszeit im Vergleich zur Periodendauer sinkt. Allerdings stellen sich höhere primäre Stromstärken ein, so dass sowohl die sekundäre Leistung als auch der Energieeinstrom trotz der verkürzten Entladungszeit insgesamt steigen.

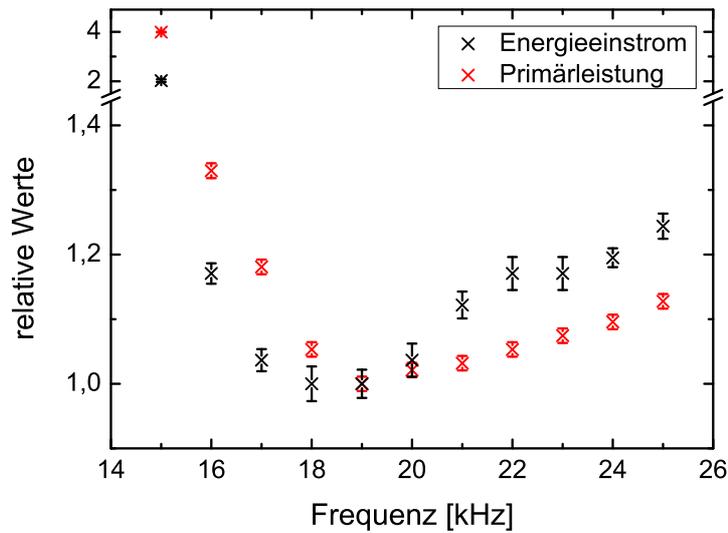


(a)

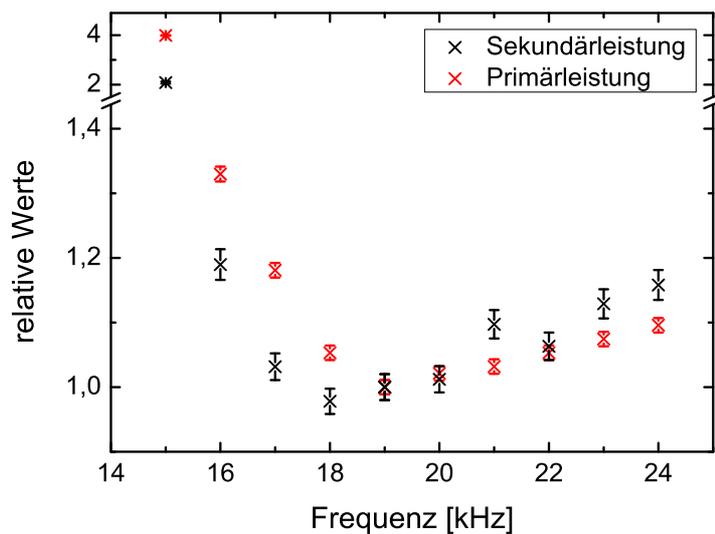


(b)

Abbildung 4.15: (a) Abhängigkeit des Energieeinstroms von der Pulsfrequenz beim FG5001. Der Energieeinstrom bleibt zunächst ungefähr konstant und steigt ab 19 kHz an. Die relativen Verläufe unterscheiden sich bei Frequenzen unter 18 kHz und über 23 kHz (19 kHz:  $P_{\text{ein}} = (445 \pm 11) \text{ W/cm}^2$ ,  $P_{\text{prim}} = (4,67 \pm 0,03) \text{ kW}$ ). (b) Separate Messung der tatsächlich vom Plasmajet FG5001 verbrauchten Leistung. Die Verläufe der Leistung und Primärleistung sind ähnlich. Bei Frequenzen über 19 kHz steigt die aufgenommene Leistung deutlich stärker als die Primärleistung (19 kHz:  $P_{\text{L}} = (0,77 \pm 0,01) \text{ kW}$ ,  $P_{\text{prim}} = (4,68 \pm 0,03) \text{ kW}$ ). ( $d = 6 \text{ mm}$ ,  $U = 300 \text{ V}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $Q = 30 \text{ slm N}_2$ , DK 1, vorgestellte Methode für hohe Energieeinströme)



(a)



(b)

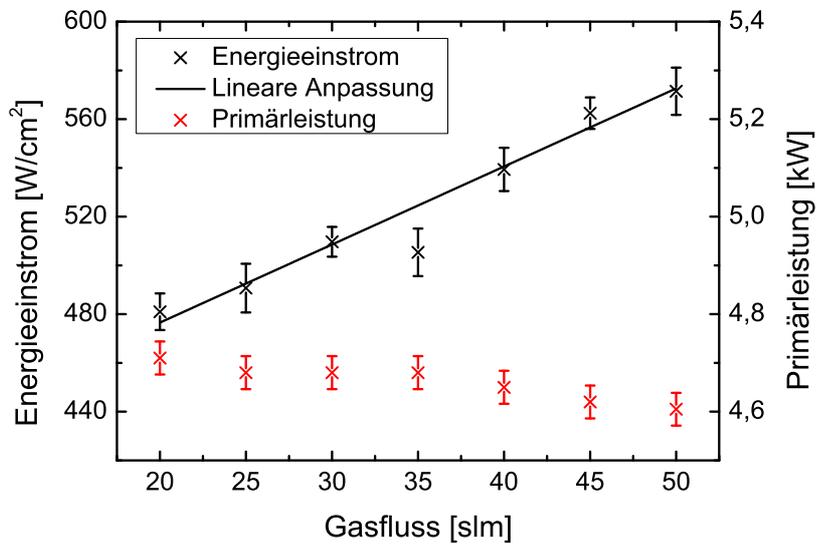
Abbildung 4.16: (a) Abhängigkeit des Energieeinstroms von der Pulsfrequenz beim FG5005. Die relative Änderung der Werte zeigt, dass der Energieeinstrom von seinem Minimum bei 19 kHz aus zu kleineren Frequenzen weniger stark ansteigt als die Primärleistung. Im Gegensatz dazu steigt sie für größere Frequenzen stärker an (19 kHz:  $P_{\text{ein}} = (166 \pm 4) \text{ W/cm}^2$ ,  $P_{\text{prim}} = (2,82 \pm 0,03) \text{ kW}$ ). (b) Separate Messung der Sekundärleistung am FG5005. Die Sekundärleistung verhält sich ähnlich dem Energieeinstrom und weicht vom Verlauf der Primärleistung ab. Diese Werte wurden von Dr. C. Regula zur Verfügung gestellt (Regula 2012–2017) (19 kHz:  $P_{\text{sek}} = 0,411 \text{ kW}$ ,  $P_{\text{prim}} = (2,82 \pm 0,03) \text{ kW}$ ). ( $d = 3 \text{ mm}$ ,  $U = 300 \text{ V}$ , PCT = 100 %,  $Q = 29 \text{ slm N}_2$ , DK 4, lineare Methode)

## Arbeitsgasfluss

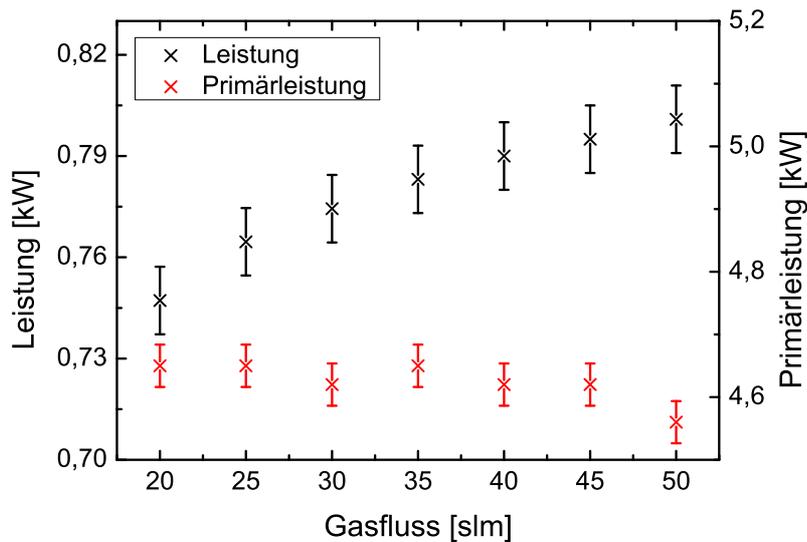
Eine Veränderung der Gasflussmenge führt je nach Anlage und verwendetem Düsenkopf zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Wie bereits bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Energieeinstroms vom Abstand für das Arbeitsgas Luft gesehen, steigt der Energieeinstrom beim FG5001 mit dem Düsenkopf 1 mit steigendem Gasfluss an. Die Ergebnisse für Stickstoff in Abbildung 4.17a weisen diesen Zusammenhang ebenfalls auf und verlaufen linear. Da die Primärleistung konstant bleibt (Abb. 4.17b) und sich die eingespeiste Leistung auf eine größere Gasmenge verteilt, ist dieser Verlauf zunächst überraschend. Allerdings weicht der Verlauf der Leistungsaufnahme deutlich von dem der Primärleistung ab und steigt wie der Energieeinstrom an (Abb. 4.17b). Wie bereits gezeigt, führt eine erhöhte aufgenommene Leistung zu einem erhöhten Energieeinstrom, wodurch sich der Verlauf erklären lässt. Eine Vermutung für den Leistungsanstieg bei gleichbleibender Spannung und Stromstärke ist, dass die Entladungszeit durch den erhöhten Gasfluss verlängert wird und auf diese Weise mehr Energie in das Plasma eingekoppelt werden kann.

Am FG5005 zeigt der Gasfluss bei der Verwendung des Düsenkopfes 1 keinen signifikanten Einfluss auf den Energieeinstrom (Abb. 4.18a). Bei dieser Anlage scheint die Leistung daher nicht oder nur in geringerem Maße anzusteigen. Da es sich hier um eine andere Anlage handelt, sind verschiedene Ursachen möglich, wie eine veränderte Ansteuerung oder andere Formen der Signalkurven. Zur Klärung, wodurch das unterschiedliche Verhalten bei verändertem Gasfluss verursacht wird, sind weitere Messungen notwendig. Vielversprechend erscheinen Messungen der sekundären Spannungs- und Stromstärkeverläufe, da so die an den Elektroden anliegenden Signale bestimmt werden können.

Im Gegensatz zum Düsenkopf 1 sinkt beim Einsatz von Düsenkopf 4 der Energieeinstrom bis zu einem Gasfluss von 40 slm und ist für höhere Gasflüsse konstant (Abb. 4.18b). Die Unterschiede beim Einsatz der verschiedenen Düsenköpfe sind möglicherweise durch die unterschiedlichen Relaxationsvolumina begründet. Es trifft, unabhängig vom Düsenkopf, aufgrund der Sondengeometrie und der Wechselwirkungen des Gases mit der umgebenden Luft und dem sich ausbildenden Strömungsprofil, jeweils nur ein kleiner Teil des gesamten Gasflusses auf die kalorimetrische Sonde. Bei zentral platzierter Sonde kommt dieser Teil aus dem Zentrum des Gasflusses. An dieser Stelle hat das Gas die höchste Temperatur (vgl. Abb. 4.8). Durch das größere Volumen im Düsenkopf 4, die damit verbundene längere Zeit und die zusätzlichen Stöße bis zum Austritt aus dem Düsenkopf, kann das Gas besser thermalisieren. Insbesondere wird also das heiße Zentrum abgekühlt und der Energieeinstrom auf diese Weise verringert, im Vergleich zum Düsenkopf 1, bei dem eine Thermalisierung nicht in gleichem Ausmaß stattfindet. Bei gleichbleibender Gesamtenergie führt dabei ein höherer Gasfluss zu einer niedrigeren Durchschnittstemperatur und dadurch sinkenden Energieeinstromen. Ab etwa 40 slm bleibt der Energieeinstrom trotz weiter steigendem Gasfluss nahezu konstant. Wie aus dem Verlauf der ebenfalls in der Abbildung 4.18b gezeigten Primärleistung zu erkennen, steigt diese bei hohen Gasflüssen an. Dies erfolgt durch eine steigende Stromstärke, welche sich durch



(a)

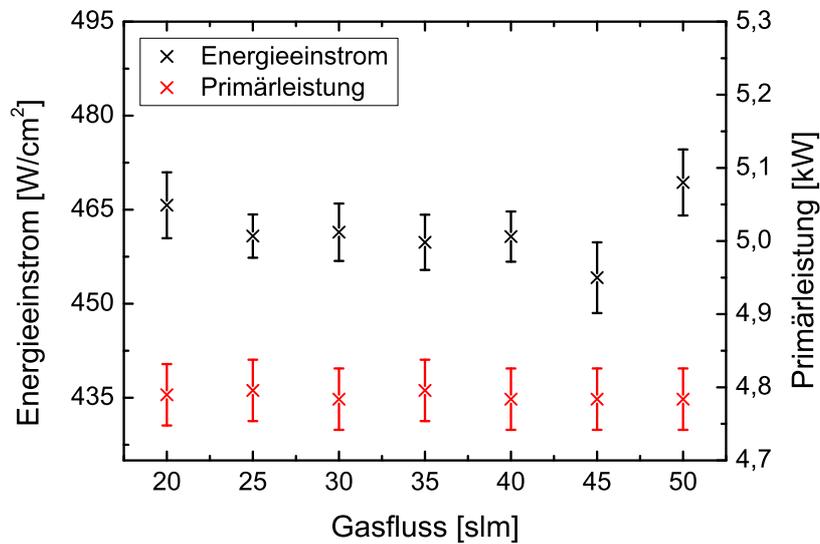


(b)

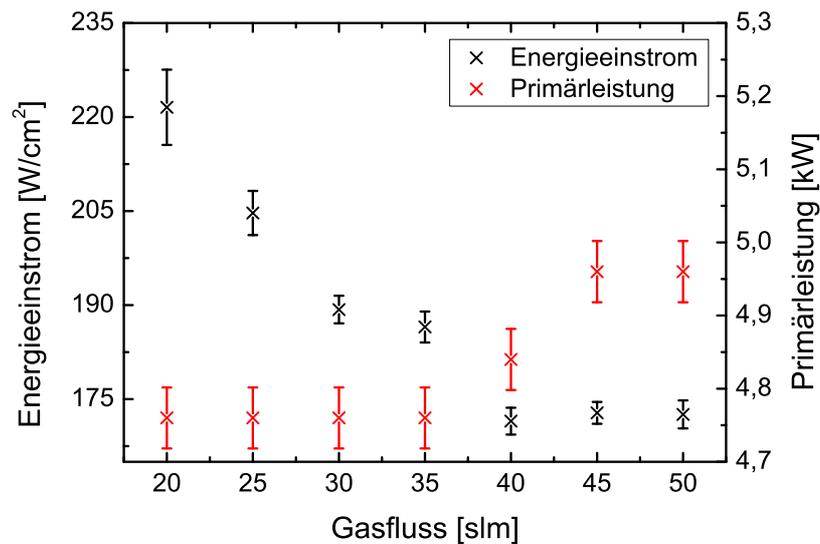
Abbildung 4.17: (a) Auswirkung des Gasflusses auf den Energieeinstrom beim FG5001 mit dem Düsenkopf 1. Der Energieeinstrom steigt linear mit zunehmendem Gasfluss.

(b) Separate Messung der tatsächlich vom Plasmajet FG5001 verbrauchten Leistung. Im Gegensatz zur Primärleistung steigt die eingespeiste Leistung ebenso wie der Energieeinstrom mit zunehmendem Gasfluss.

( $d = 6 \text{ mm}$ ,  $U = 300 \text{ V}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $\text{N}_2$ , vorgestellte Methode für hohe Energieeinströme)



(a)



(b)

Abbildung 4.18: (a) Auswirkung des Gasflusses auf den Energieeinstrom beim FG5005 mit dem Düsenkopf 1. Im Rahmen der Messunsicherheit ist kein Einfluss zu erkennen.

(b) Auswirkung des Gasflusses auf den Energieeinstrom beim FG5005 mit dem Düsenkopf 4. Der Energieeinstrom sinkt mit zunehmendem Gasfluss bis 40 slm. Anschließend bleibt er konstant, allerdings steigt die Primärleistung an.

( $d = 4 \text{ mm}$ ,  $U = 400 \text{ V}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $\text{N}_2$ , vorgestellte Methode für hohe Energieeinströme)

die Entladung einstellt und kein externer Parameter ist. Wie schon bei der Leistungsvariation gezeigt, führt eine höhere Primärleistung zu einem steigenden Energieeinstrom. Dabei scheinen sich der aufheizende Effekt aufgrund der steigenden Primärleistung und der kühlende Effekt aufgrund des steigenden Gasflusses zu kompensieren.

Neben den unterschiedlichen Verläufen ist zu erkennen, dass die Energieeinströme beim Düsenkopf 4 deutlich geringer als beim Düsenkopf 1 sind. Aufgrund des zusätzlichen Relaxationsvolumens ist beim Düsenkopf 4 der Abstand zwischen dem Entladungsbereich und dem Substrat deutlich größer als beim Düsenkopf 1. Um zu untersuchen, ob dieser zusätzliche Abstand die Ursache für die unterschiedlichen Niveaus ist, werden die Energieeinströme der beiden Düsenköpfe bei gleichem Abstand zwischen dem Entladungsvolumen und der kalorimetrischen Sonde (ca. 20 mm) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.19 festgehalten. Es zeigt sich, dass die Werte für den Düsenkopf 1 deutlich geringer sind. Die Interaktion mit der umgebenden Luft kühlt den Effluenten also wesentlich effizienter als das zusätzliche Relaxationsvolumen über Thermalisierung und Wandverluste.

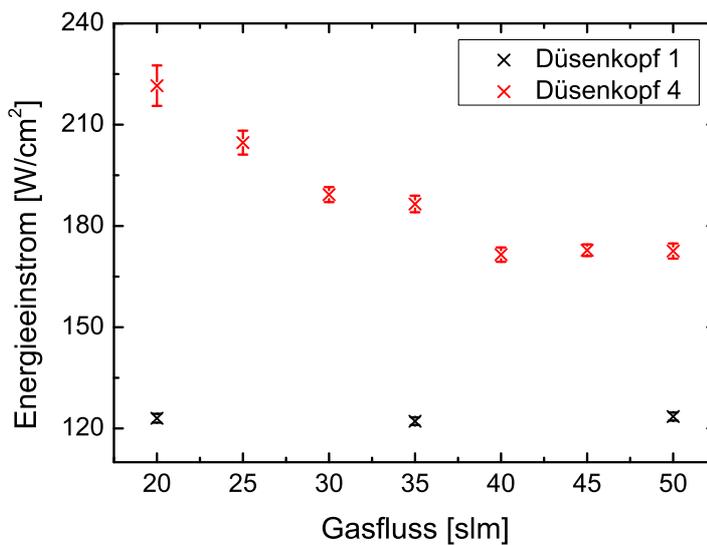
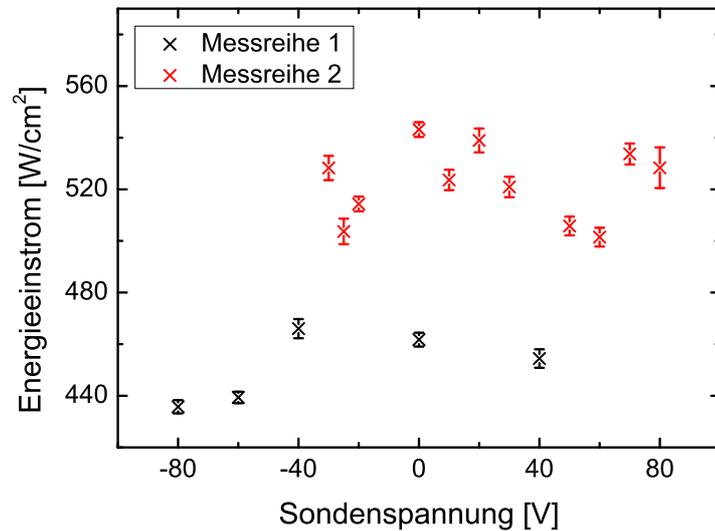


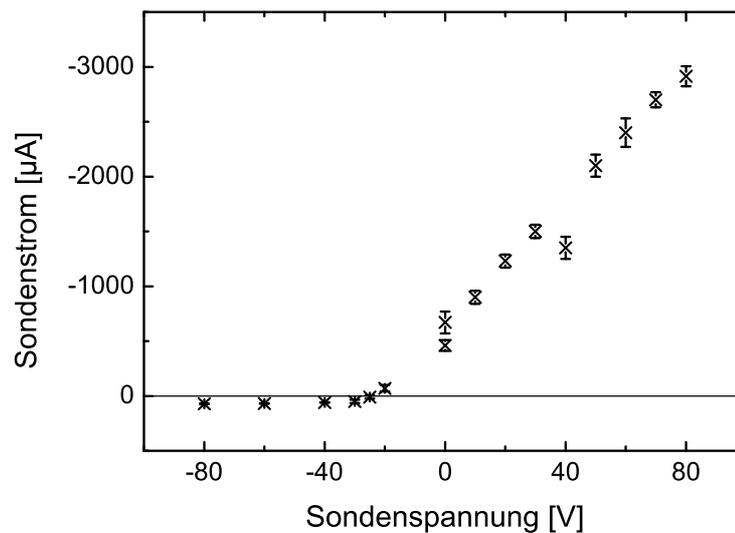
Abbildung 4.19: Vergleich der Energieeinströme von Düsenkopf 1 und Düsenkopf 4 am FG5005 bei gleichem Abstand der kalorimetrischen Sonde zur Elektrode im Plasmajet ( $d_{DK\ 1} = 20,4\text{ mm}$ ,  $d_{DK\ 4} = 4\text{ mm}$ ,  $U = 400\text{ V}$ ,  $f = 19\text{ kHz}$ ,  $PCT = 100\%$ ,  $N_2$ , vorgestellte Methode für hohe Energieeinströme).

## Sondenspannung

Durch eine Variation des Sondenpotentials zwischen  $-80\text{ V}$  und  $80\text{ V}$  wird der Einfluss von Ladungsträgern auf den Energieeinstrom am FG5001 untersucht. Hierbei wird eine Spannungsfehlerschaltung verwendet. Die Ergebnisse weisen zunächst unterschiedliche Werte für die Energieeinströme auf (siehe Abb. 4.20a).



(a)



(b)

Abbildung 4.20: (a) Einfluss des Sondenpotentials auf den Energieeinstrom. Die Messungen werden in zwei Messreihen aufgenommen, zwischen denen die Abschirmung neu positioniert werden musste. Innerhalb der jeweiligen Messreihen zeigt das Sondenpotential keinen signifikanten Einfluss auf den Energieeinstrom. (b) Strom-Spannungs-Kennlinie der Untersuchung. (FG5001,  $d = 6$  mm,  $U = 300$  V,  $I = 15,5$  A bis 15,6 A,  $f = 19$  kHz, PCT = 100%,  $Q = 30$  slm N<sub>2</sub>, DK 1, vorgestellte Methode für hohe Energieeinstrome)

Allerdings werden die Messungen in zwei Messreihen durchgeführt. Zwischen den Messreihen muss die Abschirmung für die Startphase des Plasmajets neu justiert werden. Dies führt dazu, dass sie während der zweiten Messreihe geringfügig näher am Plasmajet positioniert ist. Durch den geringeren Abstand ist die Kühlung durch den Gasfluss vermutlich weniger effektiv und der Plasmajet heizt sich im Vergleich zur ersten Messreihe mehr auf. Während der Messungen, nachdem die Abschirmung entfernt wird, transportiert das Arbeitsgas die zusätzliche Wärme zum Teil auch auf die Sonde, wodurch der Energieeinstrom erhöht wird. Dies ist insbesondere bei einer Sondenspannung von 0 V zu sehen, da dieser Wert in beiden Messreihen untersucht wird. Der Unterschied zwischen den beiden Messreihen ist also der Neujustierung zuzuordnen. Dies zeigt, dass der Energieeinstrom durch den Plasmajet neben den Prozessparametern auch von der Position der Abschirmung abhängig ist.

Abgesehen von diesem Effekt durch die Startphase, weist das Potential der kalorimetrischen Sonde keinen Einfluss auf den Energieeinstrom auf. Dieses Ergebnis stimmt mit der Argumentation, dass Ladungsträger aufgrund der kurzen freien Weglänge bei Atmosphärendruck für diese Plasmajets vernachlässigt werden können, von (Fröhlich et al. 2014) überein. Bei anderen Plasmajets können Ladungsträger durchaus einen signifikanten Einfluss auf den Energieeinstrom haben (z. B. Bornholdt et al. 2010). Da diese Untersuchungen von (Fröhlich et al. 2014) ebenfalls zeigten, dass die Strahlungsleistung vernachlässigbar ist, wird der Energieeinstrom, wie in ihrer Arbeit beschrieben, durch das aufgeheizte Gas dominiert.

Neben dem Energieeinstrom wird jeweils die Stromstärke gemessen. Daraus ergibt sich die Strom-Spannungskennlinie einer Langmuir-Sondenmessung (siehe Abb. 4.20b).

### Langmuir-Sonden

Eine Langmuir-Sonde (Mott-Smith und Langmuir 1926) ist eine kleine zusätzliche Elektrode im Plasma, mit der Elektronen- und Ionenströme für verschiedene an die Sonde angelegte Potentiale gemessen werden. Aus der Strom-Spannungskennlinie können die Elektronen- und Ionendichten, die Elektronentemperatur, die Energieverteilungsfunktion der Elektronen und das Plasmapotential bestimmt werden. Eine typische Strom-Spannungskennlinie für eine planare Langmuir-Sonde ist in der Abbildung 4.21 gezeigt. Ihr Verlauf kann in drei Bereiche unterteilt werden. Im Bereich 1 schirmt das negative Potential die Sonde von einfallenden Elektronen ab und es wird der Ionen-Sättigungsstrom gemessen. Wird das Sondenpotential positiver, so können einige der Elektronen die Potentialbarriere überwinden und treffen auf die Sonde (Bereich 2). Dieser Bereich wird Elektronen-Anlaufbereich genannt. Der Anstieg des Elektronenstroms ist für Maxwell'sche Energieverteilungen der Elektronen exponentiell. In diesem Bereich befindet sich auch das sog. Floatingpotential. Bei diesem Potential erreichen genauso viele Elektronen wie Ionen die Sonde, so dass sich die Ströme aufheben. Die Grenze des Elektronen-Anlaufbereichs bildet das Plasmapotential, welches in der Abbildung als Referenzpotential verwendet wird. Potentiale über dem

Plasmapotential schirmen die Ionen ab, so dass der Elektronen-Sättigungsstrom gemessen wird (Bereich 3). (Piel 2010)

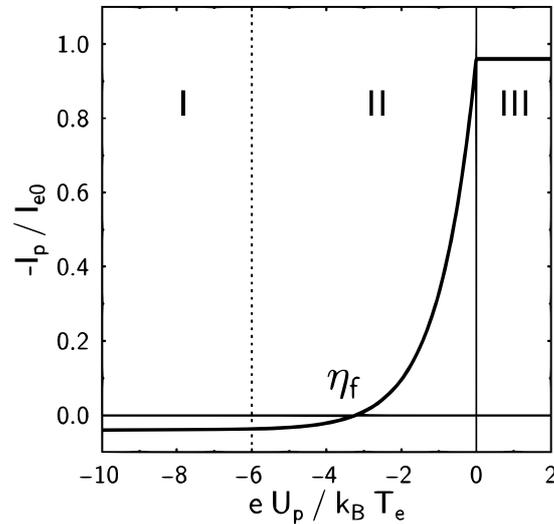


Abbildung 4.21: Strom-Spannungskennlinie einer planaren Langmuir-Sonde in einem Wasserstoffplasma. Der Elektronen-Sättigungsstrom wird auf 1 normiert und das Plasmapotential auf 0 gesetzt.  $\eta_f$  bezeichnet das Floatingpotential. Die Bereiche unterteilen den Ionen-Sättigungsbereich (I), den Elektronen-Anlaufbereich (II) und den Elektronen-Sättigungsbereich (III) (aus Piel 2010 mit freundlicher Genehmigung des Springer Verlages).

Die passive kalorimetrische Sonde kann grundsätzlich auch als ebene Langmuir-Sonde verwendet werden (siehe z. B. Bornholdt et al. 2013). Aus der Abbildung 4.20b können der Ionen-Sättigungsstrom zu  $(72,1 \pm 1,5) \mu\text{A}$  und das Floatingpotential zu  $(-23,1 \pm 1,2) \text{V}$  abgelesen werden. Allerdings ist es nicht möglich, daraus zuverlässig die Eigenschaften des Plasmas zu bestimmen. Dies liegt insbesondere an der Größe der kalorimetrischen Sonde im Vergleich zum Effluenten des Plasmajets. Es kann nicht von einer geringen Beeinflussung ausgegangen werden. Zusätzlich ist das Plasma inhomogen, wie unter anderem an den Energieeinstrommessungen in Abbildung 4.8 und am Aussehen des Effluenten (Abb. 3.2b) zu erkennen ist. Die Plasmaparameter und Verteilungsfunktionen können daher über den Messbereich nicht als konstant angenommen werden.

Langmuir-Sondenmessungen können auch bei Atmosphärendruck durchgeführt werden. Dabei müssen jedoch zusätzlich zu den genannten weitere Effekte, wie beispielsweise der Einfluss der Konvektion, berücksichtigt werden (Smy 1976; Xu und Doyle 2016).

### Geheizte passive kalorimetrische Sonde

Um den Einfluss der Substrattemperatur auf den Energieeinstrom zu bestimmen, werden Versuche mit einer geheizten passiven kalorimetrischen Sonde durchge-

führt. Mit einem Heizlüfter wird die Temperatur der kalorimetrischen Sonde variiert. Sobald sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat, wird jeweils eine Messung mit gleichbleibenden Entladungsparametern durchgeführt. Der Aufbau für diese Messreihe ist in Abbildung 4.22 dargestellt.

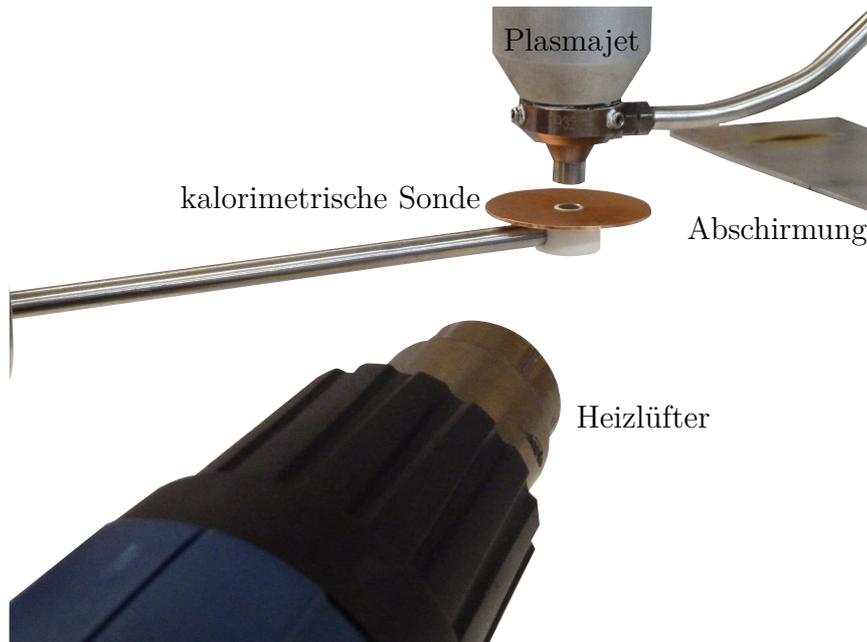


Abbildung 4.22: Aufbau der Messungen mit einer geheizten passiven kalorimetrischen Sonde. Für die Variation der Sondentemperatur wird ein Heizlüfter verwendet. Dieser ist unterhalb der kalorimetrischen Sonde platziert, so dass die Gasströmung des Plasmajets im Messbereich nicht beeinflusst wird. Neben dem Heizlüfter sind der Plasmajet, die kalorimetrische Sonde und der Schirm für die Startphase des Plasmajets zu sehen.

Auf diese Weise können die von der Substrattemperatur abhängigen Beiträge des Energieeinstroms quantifiziert werden. Die Ergebnisse in Abbildung 4.23 zeigen, dass der Energieeinstrom deutlich mit steigender Gleichgewichtstemperatur abnimmt. Der lineare Zusammenhang folgt der Anpassungsfunktion:

$$P_{\text{ein}}(x) = (391 \pm 4) \text{ W/cm}^2 - (0,86 \pm 0,04) \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ K}) \cdot T_{gg}. \quad (4.15)$$

Die Steigung entspricht dem negativen Koeffizienten der Beiträge, die linear von der Substrattemperatur abhängen. Da in diesem Fall die Beiträge durch Ladungsträger, ebenso wie chemische Reaktionen zu vernachlässigen sind, entspricht dies dem Beitrag des neutralen Gases. Von der Substrattemperatur unabhängige Beiträge, wie der Strahlung, führen bei dieser Messung zu einer Verschiebung des Verlaufs.

Da bereits gezeigt wurde, dass andere Beiträge neben dem Neutralgas vernachlässigt werden können, ist es möglich, die mittlere Neutralgastemperatur an der

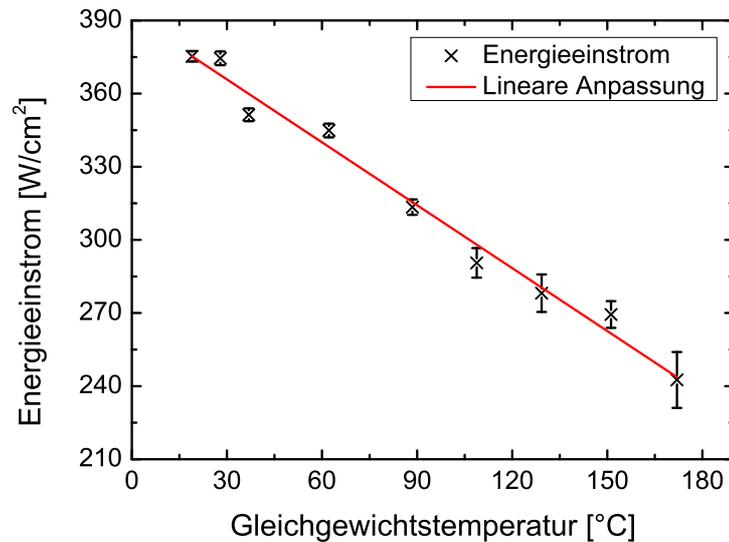


Abbildung 4.23: Energieeinstrom in Abhängigkeit von der Gleichgewichtstemperatur der geheizten passiven kalorimetrischen Sonde. Der Energieeinstrom sinkt linear mit steigender Gleichgewichtstemperatur (FG5001,  $d = 6$  mm,  $U = 300$  V,  $I = 15,1$  A bis  $15,2$  A,  $f = 19$  kHz, PCT = 100%,  $Q = 30$  slm  $N_2$ , DK 1, vorgestellte Methode für hohe Energieeinströme).

gemessenen Stelle im Effluenten aus dem Nulldurchgang der extrapolierten Anpassung zu bestimmen (hier  $(455 \pm 21)$  °C, Abb. 4.23). Für die Bestimmung der Temperaturen im Effluenten sind jedoch andere Methoden, wie die optische Emissionsspektroskopie oder Schlierenmessungen genauer und haben eine höhere Ortsauflösung (Sarani et al. 2010; Schmidt-Bleker et al. 2015). Ist die Gastemperatur bekannt, können umgekehrt die von der Substrattemperatur unabhängigen Beiträge quantifiziert werden. Sie entsprechen dem Energieeinstrom, der sich ergibt, wenn Gas- und Sondentemperatur übereinstimmen.

## Acetylenkonzentration

Wie beschrieben, werden die untersuchten Plasmaanlagen auch für Beschichtungsprozesse verwendet. Daher wird der Energieeinstrom beim Einlass des Präkursors Acetylen am FG5001 untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass der Energieeinstrom zunächst mit steigender Zugabe von Acetylen in den Effluenten ansteigt (Abb. 4.24). Ab etwa  $0,25$  slm Acetylen ergibt sich jedoch ein konstanter Verlauf. Das zusätzliche Acetylen über  $0,25$  slm hinaus scheint also nicht umgesetzt zu werden. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen könnte die Durchmischung des Präkursors mit dem Arbeitsgas unvollständig sein und eine Erhöhung des Präkursorflusses führt zu keinem weiteren Zusatz von Präkursor in das Plasma. Stattdessen würde der nicht durchmischte Teil sich mit der umgebenden Atmosphäre mischen und über den Abzug entfernt werden. Zum anderen könnten notwendige Reaktanten, wie zum Beispiel Sauerstoff, der über die umgebende Atmosphäre in den Effluenten gelangt (siehe Kapitel 5.2), in zu geringen

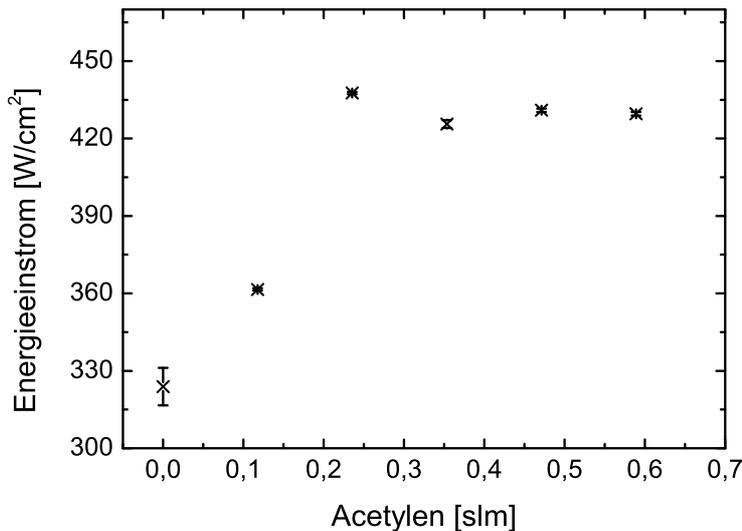


Abbildung 4.24: Energieeinstrom des FG5001 bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen Acetylen in den Effluents. Zunächst ist ein Anstieg zu beobachten, der ab etwa 0,25 slm in eine Sättigung übergeht ( $d = 6 \text{ mm}$ ,  $U = 300 \text{ V}$ ,  $I = 15,1 \text{ A}$  bis  $15,2 \text{ A}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $Q = 30 \text{ slm N}_2$ , DK 1, vorgestellte Methode für hohe Energieeinströme).

Mengen vorhanden sein, so dass es zu einer Sättigung kommt. Der Anstieg zu Beginn ist zu erwarten, da die Reaktionen, die durch die Zugabe von Acetylen ins Plasma stattfinden, überwiegend exotherm sind (Frenklach und Warnatz 1987).

## 4.5 Fazit

Durch das angepasste Design und die neue Analyseverfahren kann der für die Behandlung von temperatursensitiven Materialien und die Beschichtung wichtige Energieeinstrom auf Oberflächen durch Atmosphärendruck-Plasmajets mit hohen Energieeinströmen im Bereich von  $100 \text{ W/cm}^2$  präzise bestimmt werden. Die Messungen am Plasmajet FG5001 zeigen, dass der Energieeinstrom durch den Effluents ein Gaußprofil besitzt. Der Energieeinstrom nimmt quadratisch mit dem Abstand zum Plasmajet ab und hängt linear von der eingespeisten Leistung ab. Es zeigt sich, dass die Plasma-Cycle-Time über einen großen Bereich keinen Einfluss auf die Energieeinströme der beiden untersuchten Plasmajets FG5001 und FG5005 besitzt. Bei kleinen Werten sinkt der Energieeinstrom, wobei die Werte der Plasma-Cycle-Time hierfür von der verwendeten Anlage abhängig sind. Der Einfluss der Entladungsfrequenz ist ebenfalls bei den beiden untersuchten Plasmajets unterschiedlich. Der Energieeinstrom ist dabei von der Vorionisation im Entladungsvolumen abhängig. Diese wird durch die Pulsfrequenz beeinflusst. Im instabilen Entladungsbereich bei kleinen Frequenzen dominiert das Verhalten der Anlagen in instabilen Bereichen den Energieeinstrom. Bei der Abhängigkeit vom Arbeitsgasfluss sind sowohl die Wahl der Plasmajet-Anlage

als auch des Düsenkopfes wichtig. Die Wahl der Anlage beeinflusst, ob mit dem Gasfluss auch die eingespeiste Leistung variiert. Durch verschiedene Düsenköpfe kann die Abhängigkeit des Energieeinstroms vom Arbeitsgasfluss ebenso beeinflusst werden. Der Düsenkopf 4 zeigt, dass ein zusätzliches Relaxationsvolumen zu sinkenden Energieeinstömen bei steigenden Arbeitsgasflüssen führt, während sie mit dem Düsenkopf 1, abhängig von der Anlage, konstant bleiben oder ansteigen. Die Wahl des Düsenkopfes beeinflusst auch die Höhe des Energieeinstroms im Allgemeinen. Zum einen durch ein eventuell vorhandenes Gitter, welches den Energieeinstrom erhöht, zum anderen durch ein zusätzliches Relaxationsvolumen, wodurch der Energieeinstrom gesenkt wird. Weiterhin zeigen die Messungen mit verschiedenen elektrischen Potentialen auf der Sonde, dass der Einfluss geladener Teilchen zu vernachlässigen ist und somit nur eine geringe Dichte dieser Ladungsträger im Effluenten besteht. Mit der geheizten passiven kalorimetrischen Sonde zeigt sich der Einfluss der Substrattemperatur auf den Energieeinstrom. Da das Neutralgas den Energieeinstrom bei den untersuchten Plasmajets dominiert, kann auf diese Weise die Neutralgastemperatur bestimmt werden. Schließlich ergeben die Untersuchungen mit dem Präkursor Acetylen, dass der Energieeinstrom bis zu einer Menge von etwa 0,25 slm ansteigt. Anschließend bleibt er konstant. Dies deutet darauf hin, dass bei größeren Mengen nicht das gesamte Acetylen im Effluenten umgesetzt wird.



# 5 Spektroskopie

Zur Untersuchung der Zusammensetzung des Plasmas des Atmosphärendruck-Plasmajets FG5001 werden zwei spektroskopische Methoden eingesetzt. Zum einen wird die optische Emissionsspektroskopie angewendet, um die Zusammensetzung der Plasmen im Inneren und im Effluenten des Plasmajets zu bestimmen. Dabei wird auch der Emissionsverlauf über den Abstand zum Plasmajet und die Abhängigkeiten von verschiedenen Parametern betrachtet. Zum anderen wird das Laserabsorptionsspektroskopie-System Q-MACS zur Konzentrationsbestimmung von Acetylen im Effluenten des verwendeten Plasmajets verwendet. Dabei wird insbesondere die Anwendbarkeit und Genauigkeit des Systems beim Plasmajet FG5001 überprüft. In diesem Kapitel werden die Methoden, die Versuchsaufbauten und die damit erzielten Ergebnisse vorgestellt.

## 5.1 Theoretische Grundlagen

Die Spektroskopie bezeichnet die wellenlängenaufgelöste Untersuchung von emittiertem und absorbiertem Licht. Zur Lichtemission tragen verschiedene Prozesse bei. Alle Körper entsenden ein kontinuierliches Spektrum, welches von ihrer Temperatur abhängt. Im Idealfall entspricht dieses Spektrum dem eines schwarzen Körpers (Planck 1900). Weiterhin tragen zum Spektrum Emissions- und Absorptionslinien bei. Sie entsprechen den Übergängen von verschiedenen Energiezuständen der Atome und Moleküle. Photonen, deren Energie der Differenz  $\Delta E$  der jeweiligen Zustände entspricht, können absorbiert werden, wenn das Atom oder Molekül dabei auf ein höheres Energieniveau angeregt wird, oder emittiert werden, sofern es auf ein niedrigeres Energieniveau relaxiert. Die Wellenlänge  $\lambda$  des Photons ergibt sich aus (Demtröder 2010):

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}. \quad (5.1)$$

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

Die Vielzahl der Energieniveaus setzt sich aus verschiedenen elektronischen, Vibrations- und Rotationszuständen zusammen. Sehr eng beieinanderliegende Linien, wie es häufig bei Vibrations- und Rotationszuständen der Fall ist, werden Banden genannt. Die Differenzen der Energieniveaus sind spezifisch für die verschiedenen Atome und Moleküle. Daher kann durch eine Analyse des emittierten oder absorbierten Spektrums das untersuchte Material bestimmt werden. Auch aus der Modifikation des thermischen Spektrums durch Linien können Eigenschaften des untersuchten Objektes bestimmt werden. So zeigen Emissionslinien bei Sternen an, dass die Oberfläche heißer ist als die darunterliegende Schicht.

Entsprechend zeigen Absorptionslinien, dass die Oberfläche kälter ist (Unsöld und Baschek 2005).

Form und Breite der Linien werden von verschiedenen Effekten beeinflusst. Die wichtigsten sind:

**Natürliche Linienverbreiterung** Aus der Heisenberg'schen Unschärferelation (Heisenberg 1927) folgt eine Unschärfe der Energieniveaus, woraus sich eine Verbreiterung der Linien mit einem Lorentz-Profil ergibt.

**Dopplerverbreiterung** Bewegen sich die beobachteten Atome oder Moleküle relativ zum Beobachter, kommt es zu einer Frequenzverschiebung gemäß dem Doppler-Effekt. Bei einem idealen Gas mit einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung führt die Dopplerverbreiterung zu einem Gaußprofil.

**Druckverbreiterung** Stöße mit anderen Atomen oder Molekülen führen zu einer Unschärfe der Frequenz, wodurch die Linie verbreitert wird. Die Druckverbreiterung (auch Stoßverbreiterung) kann neben der Verbreiterung zusätzlich zu einer Verschiebung der Linie führen.

Aus der Form und Position der Linien können somit Informationen wie die Temperatur, die Geschwindigkeit entlang der Sichtlinie und der Druck bestimmt werden. (Demtröder 2010; Gerthsen et al. 2006)

Bei der Absorption ergibt sich die Intensität  $I_A$  der Strahlung hinter dem absorbierenden Material aus der Anfangsintensität  $I_0$ , dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma_W$ , der Konzentration  $n$  und der Länge des Absorptionsweges  $l$  gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz (I. H. Lambert 1760; Beer 1852):

$$I_A = I_0 \exp(-\sigma_W l n). \quad (5.2)$$

Dieser Zusammenhang kann deutlich komplizierter werden. Ist der Wirkungsquerschnitt temperaturabhängig und die Temperatur nicht konstant im absorbierenden Medium, müssen diese Abhängigkeiten berücksichtigt werden. Ist die Dichteverteilung des absorbierenden Materials zusätzlich inhomogen und besitzt das zu absorbierende Licht, z. B. ein Laserstrahl, ein radialsymmetrisches Profil mit dem Radius  $R$ , ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$I_A = \int_0^{2\pi} \int_0^R I_0(r) \exp\left(-\int_{l(r,\phi)} \sigma_W(x, r, \phi) n(x, r, \phi) dx\right) dr d\phi. \quad (5.3)$$

Für eine genaue Konzentrationsbestimmung des absorbierenden Materials müssen in diesem Fall die verschiedenen Verteilungen berücksichtigt werden.

## 5.2 Optische Emissionsspektroskopie

Emissionsspektroskopische Untersuchungen an dieser Art von Plasmajets wurden beispielsweise von (Kubota et al. 2009) und (Lommatzsch et al. 2007) vorgenommen. In der Arbeit von Kubota et al. wurden die Rotationstemperaturen der

Spezies in der Entladung mit denen im Effluenten verglichen und Lommatzsch et al. untersuchten den Sauerstoffanteil im Effluenten. In dieser Arbeit werden die Emissionen der Entladung im Inneren und des Effluenten des FG5001 beim Einsatz des Arbeitsgases Stickstoff sowie die Änderungen durch die Zugabe des Präkursors Acetylen miteinander verglichen. Neben der Zusammensetzung im Inneren des Plasmajets und im Effluenten bei verschiedenen Abständen wird untersucht, inwiefern das zugesetzte Acetylen detektiert und auf die Konzentration geschlossen werden kann. Daneben wird der Einfluss verschiedener Plasmaparameter auf die Emission verschiedener Spezies betrachtet. Außerdem werden die im Betrieb festgestellten Funken im Effluenten und optische Veränderungen der Entladung im Plasmajet betrachtet.

### 5.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

In dieser Arbeit werden die beiden Spektrometer HR2000+CG-UV-NIR und HR4000CG-UV-NIR von Ocean-Optics (Ocean Optics 2017) verwendet. Beide basieren auf einem Beugungsgitter zur Dispersion des Lichtes. Von diesem wird das Licht auf einen CCD Sensor zur Intensitätsmessung geführt. Das Spektrometer HR2000+CG-UV-NIR hat eine Auflösung von 1 nm Halbwertsbreite und das HR4000CG-UV-NIR hat eine Auflösung von 0,75 nm Halbwertsbreite. Der Messbereich ist bei beiden 200 nm bis 1100 nm. Eine Linienkalibration vom Spektrometer HR2000+CG-UV-NIR kann in (Bornholdt 2009) gefunden werden. Ein Vergleich zeigt, dass die Linienpositionen der beiden Messgeräte geringfügig voneinander abweichen (siehe Anhang A). Die Abweichung der Linienpositionen des HR4000CG-UV-NIR zum HR2000+CG-UV-NIR steigt linear an von  $(0,18 \pm 0,10)$  nm bei einer Wellenlänge von 200 nm bis zu  $(0,98 \pm 0,54)$  nm bei einer Wellenlänge von 1100 nm jeweils zu kleineren Wellenlängen. Die Intensitäten der beiden Spektrometer sind nicht kalibriert.

In der Abbildung 5.1 ist der Messaufbau skizziert. Über einen Lichtwellenleiter, an dessen freiem Ende eine Linse angebracht ist, wird das Licht in das Spektrometer geführt. Der Abstand der Linse zum Zentrum des Plasmajets wird auf die Brennweite der Linse von 4 cm eingestellt. Zur Aufnahme der Spektren wird die Software Spectra-Suite von Ocean-Optics verwendet. Mit dieser lassen sich die Integrationszeit  $t_I$  und die Anzahl der Spektren zur Mittelwertbildung einstellen. Es werden jeweils fünf bis zehn Spektren gemittelt. Für jede Messreihe werden Hintergrundspektren aufgenommen und von den Messspektren abgezogen.

### 5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden einleitend die Ergebnisse der Entladung im Inneren des Plasmajets und des Effluenten ohne Acetylenzugabe betrachtet. Anschließend werden die Ergebnisse verschiedener Parametervariationen unter Zugabe von Acetylen präsentiert.

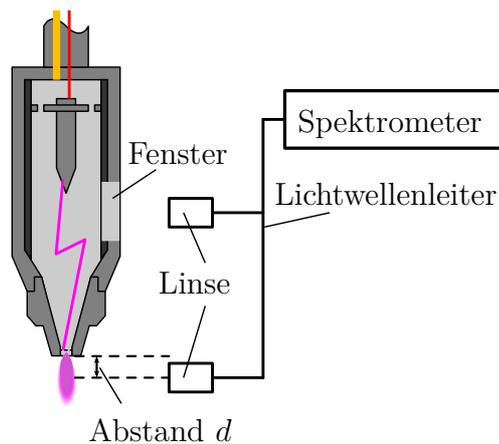


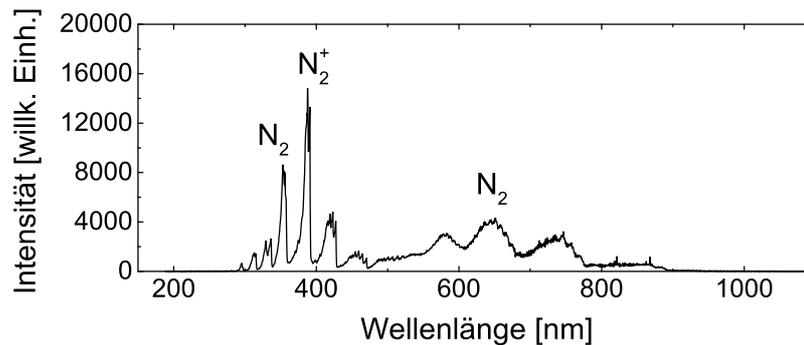
Abbildung 5.1: Skizze des Versuchsaufbaus für die optische Emissionsspektroskopie (Skizze des Plasmajets nach Kewitz et al. 2015). Die Linse ist über einen Lichtwellenleiter mit dem Spektrometer verbunden. Die Entladung wird durch das Quarz-Fenster und der Effluent im Abstand  $d$  zum Plasmajet untersucht.

### Stickstoffentladung

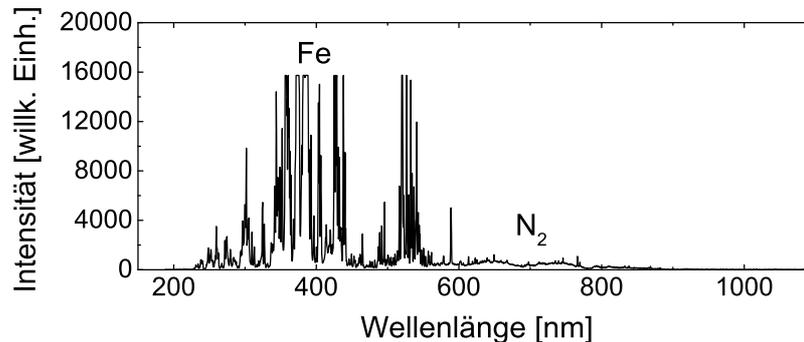
Die Entladung im Inneren des Plasmajets weist ein reines Stickstoffspektrum auf (Abb. 5.2a). Es können deutlich die verschiedenen Bandensysteme identifiziert werden. Das erste positive System ( $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ ) erstreckt sich von 500 nm bis 900 nm (Kubota et al. 2009), das zweite positive System ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ) ist im Bereich von 300 nm bis 500 nm (Kubota et al. 2009) und das erste negative System des Ions  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) im Bereich von 300 nm bis 600 nm (Camacho et al. 2007). Eine Auswahl der Bandenköpfe ist in der Tabelle 5.1 den Übergängen zugeordnet. Die Ergebnisse bestätigen die von (Kubota et al. 2009) gefundenen Emissionen für eine Stickstoffentladung mit dieser Art von Atmosphärendruck-Plasmajets.

Wenn der Plasmajet FG5001 bei hohen Primärleistungen betrieben wird, beispielsweise bei einer Primärspannung von 300 V, einem Gasfluss von 30 slm Stickstoff, einer Plasma-Cycle-Time von 100 % und einer Frequenz von 25 kHz, leuchtet die Entladung unregelmäßig blau auf. Wird die Entladung für einige Minuten bei diesen Parametern aufrechterhalten, ist die innere Elektrode deutlich erodiert. Sie muss erneut abgeschliffen werden, um einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten. Die erste daran anschließende Zündung führt für kurze Zeit ebenfalls zum blauen unregelmäßigen Aufleuchten der Entladung. Der Effekt wird vermutlich durch ins Plasma eintretende Elektrodenmaterial hervorgerufen. Um die zusätzlich emittierende Spezies zu identifizieren, wird eine Zeitreihe von Spektren während der ersten Entladung nach dem Abschleifen aufgenommen. Ein Spektrum, welches diese zusätzliche Emission aufweist, ist in der Abbildung 5.2b dargestellt. Es wird von Emissionslinien dominiert, die Eisen zugeordnet werden können. Einige der Linien sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet. Die zentrale Elektrode enthält Eisen (Knospe 2013). Wie vermutet, ist die Erscheinung Material zuzuordnen, welches durch die Entladung aufgrund der

hohen Temperaturen aus der zentralen Elektrode gelöst wird. Dieser Effekt ist damit ein Indikator für eine verstärkte Erosion der Elektrode durch eine erhöhte Leistung und sollte für einen störungsfreien Betrieb vermieden werden. In der Abbildung 5.2b ist die Emission von Stickstoff geringer im Vergleich zur Abbildung 5.2a. Dies liegt vermutlich daran, dass die sich bewegende Entladung bei diesem Spektrum nicht mehr im Fokus der Linse des Spektrometers liegt.



(a)



(b)

Abbildung 5.2: (a) Spektrum der Stickstoffentladung im Inneren des Plasmajets. Es sind das erste und zweite positive System des Stickstoff-Moleküls sowie das erste negative System des Stickstoff-Molekül-Ions zu sehen.

(b) Spektrum der Stickstoffentladung im Inneren des Plasmajets nach dem Abschleifen der inneren Elektrode. Das Spektrum wird von Emissionslinien des Eisens dominiert. Das erste positive System des Stickstoffs ist im Bereich von 600 nm bis 800 nm zu erkennen.

( $t_I = 100$  ms,  $U = 300$  V,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm  $N_2$ , DK 1, HR2000+CG-UV-NIR)

Tabelle 5.1: Emissionslinien der Stickstoffentladung ( $t_I = 100$  ms,  $U = 300$  V,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm N<sub>2</sub>, DK 1, HR2000+CG-UV-NIR).

Spezies	Wellenlänge [nm]		Übergang	Quelle
	Messung	Literatur		
N <sub>2</sub>	311,2	311,7	2. positives System C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> – B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	Camacho et al. 2007
	313,1	313,6		
	315,4	315,9		
	336,3	337,1		
	370,7	371,1		
	374,9	375,5		
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	328,9	329,3	1. negatives System B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> – X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	Camacho et al. 2007
	387,8	388,4		
	391,1	391,4		
	419,2	419,9		
	423,3	423,7		
	427,5	427,8		
N <sub>2</sub>	574	575	1. positives System B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> – A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	Boudam et al. 2007
	579	580		
	584	585		
	589	590		
	594	595		

Tabelle 5.2: Emissionslinien in der eisenhaltigen Entladung ( $t_I = 100$  ms,  $U = 300$  V,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm N<sub>2</sub>, DK 1, HR2000+CG-UV-NIR).

Spezies	Wellenlänge [nm]		Übergang	Quelle	
	Messung	Literatur			
Fe	348,9	349,1	$3d^6 4s^2 - 3d^6 (^5D) 4s4p (^3P^\circ)$	NIST 2016	
	362,8	363,1			
	389,7	390,0			
	392,4	393,0			
	404,4	404,6			$3d^7 (^4F) 4s - 3d^7 (^4F) 4p$
	526,7	527,0			$3d^7 (^4F) 4s - 3d^6 (^5D) 4s4p (^3P^\circ)$

## Effluent

Das Spektrum des Effluenten der Stickstoffentladung (Abb. 5.3) unterscheidet sich deutlich vom Spektrum der Entladung. Neben den Stickstoffbanden sind

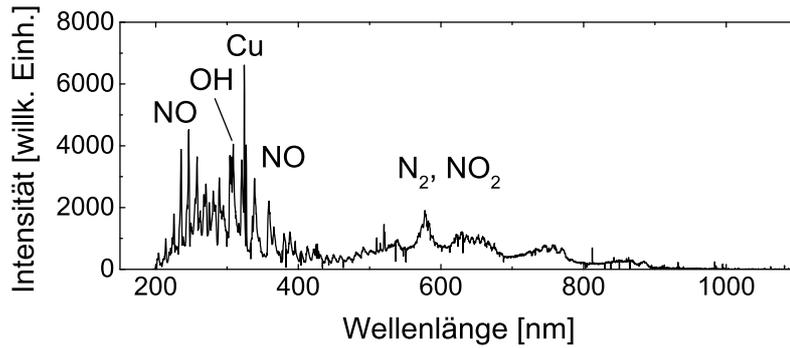


Abbildung 5.3: Spektrum des Effluentens. Neben dem ersten und dem zweiten positiven System des Stickstoffs sind die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Systeme von NO und das kontinuierliche Spektrum der chemilumineszenten Reaktion von  $\text{NO}_2$  zu sehen ( $d = 1 \text{ mm}$ ,  $t_1 = 30 \text{ s}$ ,  $U = 300 \text{ V}$ ,  $I = 15,5 \text{ A}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100\%$ ,  $Q = 30 \text{ slm N}_2$ , DK 1, HR4000CG-UV-NIR).

auch die Banden der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Systeme des Stickstoffmonoxids (NO) ( $\text{B}^2\Pi_r - \text{X}^2\Pi_r$  im Bereich von 230 nm bis 530 nm, Jenkins et al. 1927; Boudam et al. 2007; Wallace 1962;  $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi_r$  im Bereich von 200 nm bis 350 nm, Gaydon 1944; Wallace 1962), das kontinuierliche Spektrum der chemilumineszenten Reaktion des Stickstoffdioxid-Moleküls  $\text{NO}_2$  (400 nm bis 1400 nm, Sutoh et al. 1980) mit einem beliebigen Reaktionspartner M (Lommatzsch et al. 2007):



sowie Linien des Hydroxyl-Moleküls (OH) ( $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ ) präsent. Repräsentative Linien der hinzugekommenen Banden und Spezies sind in der Tabelle 5.3 aufgelistet. Die Emission von sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Molekülen zeigt, dass ein Teil der umgebenden Atmosphäre in den Effluenten gelangt und mit diesem reagiert. Insgesamt sind die Intensitäten deutlich geringer, wie sich aus der gleichen Größenordnung in den Spektren bei 300-fach größerer Integrationszeit ergibt. Die Ursache liegt in der deutlich geringeren Dichte und Energie der reaktiven Spezies. Im Gegensatz zur gepulsten Entladung wird das Plasma im Effluenten nicht durch eine anliegende hohe Spannung erzeugt, sondern durch Reaktionen mit metastabilen Zuständen der Stickstoff-Atome und -Moleküle mit hohen Lebensdauern (Stancu et al. 2010; Becker et al. 2005; Deng et al. 2013). Die Lebensdauern der Zustände  $\text{N}_2(\text{B})$  und  $\text{N}_2(\text{C})$  betragen bei Atmosphärendruck in Stickstoff aufgrund des Quenchings 5 ns (Stancu et al. 2010) und die Lebensdauer des Zustandes  $\text{N}_2^+(\text{B})$  beträgt bei Atmosphärendruck ebenfalls nur wenige Nanosekunden<sup>1</sup>. Da die Zeit, die das Gas vom Ende der Entladung bis außerhalb des Plasmajets bei einer ungefähren Geschwindigkeit von 110 m/s braucht<sup>2</sup>, etwa

<sup>1</sup>Berechnet mit Werten aus (Belikov et al. 1995)

<sup>2</sup>Für diese Abschätzung wird die Austrittsgeschwindigkeit des Gases aus dem Plasmajet mit einer mittleren Temperatur von 500 °C verwendet (siehe Kapitel 4.4). Die Austrittsöffnung hat einen Durchmesser von 4 mm und es wird ein Gasfluss von 30 slm angenommen.

Tabelle 5.3: Emissionslinien des Effluenten ( $d = 1$  mm,  $t_I = 30$  s,  $U = 300$  V,  $I = 15,5$  A,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm N<sub>2</sub>, DK 1, HR4000CG-UV-NIR).

Spezies	Wellenlänge [nm]		Übergang	Quelle
	Messung	Literatur		
NO	235,7	236,3-237,0	$\gamma$ -System	Gaydon 1944
	246,5	247,1-247,9	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$	
	258,1	258,8-259,6		
	304,2	304,3	$\beta$ -System	Boudam et al. 2007; Wallace 1962
	320,5	320,7	$B^2\Pi_r - X^2\Pi_r$	
	338,7	338,6		
OH	308,8	307,6-311	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	Sarani et al. 2010
Cu	324,3	324,8	$3d^{10}4s - 3d^{10}4p$	NIST 2016
	326,9	327,4	$3d^{10}4s - 3d^{10}4p$	
	514,9	515,3	$3d^{10}4p - 3d^{10}4d$	
	521,2	521,8	$3d^{10}4p - 3d^{10}4d$	
N <sub>2</sub>	574	575	1. positives System	Boudam et al. 2007
	579	580	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	
	584	585		
	589	590		
	594	595		

26  $\mu$ s beträgt, sind diese Lebensdauern zu kurz, um zum Effluenten beizutragen. Aus den geringeren Dichten und Energien folgt auch, dass das N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion ebenso wie atomare Linien der enthaltenen Spezies nicht nachgewiesen werden können.

Da für die Messungen von (Kubota et al. 2009) eine Stickstoff-Atmosphäre verwendet wurde, unterscheiden sich die Spektren der Effluenten in der Nähe des Plasmajets deutlich. In größeren Abständen finden die Autoren auch die hier beobachtete Emission von Stickstoffmonoxid, welches durch einströmenden Sauerstoff entsteht. Die in dieser Arbeit gefundenen Emissionen in direkter Nähe des Plasmajets weichen allerdings auch deutlich von den Spektren eines Plasmajets dieser Art in der Arbeit von (Lommatzsch et al. 2007) ab. Im Effluenten der Stickstoffentladung konnten U. Lommatzsch et al. keine Linien von NO<sub>2</sub>, NO und OH finden. Auch bei der Verwendung von Luft als Prozessgas konnten dabei keine OH-Emissionen festgestellt werden. Der entscheidende Unterschied zwischen den Experimenten von U. Lommatzsch et al. und denen in dieser Arbeit ist der verwendete Düsenkopf. Im Gegensatz zum Düsenkopf 1 mit einem Gitter wurde in der Arbeit von U. Lommatzsch et al. ein Düsenkopf verwendet, der dem vorgestellten Düsenkopf 3 ähnelt, dem jedoch das Gitter fehlt. Offensichtlich vermischt sich das Prozessgas bei diesem Düsenkopf deutlich weniger mit der umgebenden Atmosphäre als mit dem Düsenkopf 1. Das Gitter in Düsenkopf 1

besteht aus sieben Löchern. Aus diesen tritt das Prozessgas in einzelnen Strahlen aus, die sich nach einigen Millimetern vereinigen. Der Druck ist in den Bereichen zwischen den einzelnen Strahlen aufgrund der angrenzenden Strömung geringer und die umgebende Atmosphäre dringt in diese Bereiche ein. Im weiteren Verlauf vermischt sie sich mit dem Prozessgas und führt zu den beobachteten Spektren. Durch diesen Aufbau soll bei der Verwendung von Präkursoren, welche direkt hinter dem Gitter zugeführt werden, eine gute Einmischung in das Plasma gewährleistet werden (siehe hierzu Kapitel 5.3).

Es bilden sich bei allen Parametern unregelmäßig Funken, die im Effluenten sichtbar sind. Die Kupferlinien im Spektrum des Effluenten weisen darauf hin, dass die Funken dem Düsenkopf entstammen, da dieser aus einer Kupferlegierung besteht.

### Axialer Verlauf im Effluenten

Im axialen Verlauf verhalten sich die Intensitäten der im Effluenten enthaltenen Spezies unterschiedlich. In der Abbildung 5.4a ist dies deutlich zu sehen. Mit zunehmendem Abstand sinkt die Intensität von NO am deutlichsten, während die Emission von OH weniger stark absinkt und die kontinuierliche Emission von NO<sub>2</sub> zunächst sogar zunimmt und ab einem Abstand von 7 mm leicht abfällt. Die Intensität von NO liegt bei einem Abstand von 7 mm und darüber hinaus in der Größenordnung der Messunsicherheit und fallen daher nicht weiter ab. Bis zu diesem Abstand sinken die Intensitäten näherungsweise exponentiell, wie auch die Intensitäten von OH. Dies ist ablesbar aus dem linearen Abfall in der einfach logarithmischen Darstellung in Abbildung 5.4a. Die Intensitäten der Emission von N<sub>2</sub> fallen so stark ab, dass das erste positive System schon nach wenigen Millimetern nicht mehr im Spektrum zu erkennen ist. Dieses unterschiedliche Verhalten zwischen den Intensitäten des ersten positiven Systems von N<sub>2</sub> und der kontinuierlichen Emission von NO<sub>2</sub> ist in der Abbildung 5.4b noch einmal verdeutlicht.

Die Lebensdauern der betrachteten Zustände sind 5 ns für N<sub>2</sub> (Stancu et al. 2010), 700 ns bis 1000 ns für OH (Bruggeman et al. 2009; D. L. Lambert 1978), etwa 200 ns bis 2000 ns NO (Brzozowski et al. 1974) und 10 μs bis 20 μs für NO<sub>2</sub> bei einem Druck von 47 mbar (Schwartz und Johnston 1969). Allerdings wurden bei den Lebensdauern von OH und NO Verringerungen durch Quenching nicht und bei NO<sub>2</sub> aufgrund des geringen Drucks nicht ausreichend berücksichtigt. Für OH ist in (Bruggeman et al. 2009) eine Lebensdauer von 2 ns bei Atmosphärendruck für das Quenching mit Wasser angegeben. Die Lebensdauern werden also durch das Quenching um mehrere Größenordnungen verringert. Für N<sub>2</sub>, OH und NO liegen sie somit alle im Bereich von wenigen bis mehreren hundert Nanosekunden. 1 mm Abstand entspricht einer Zeitdifferenz von 9 μs bei einer ungefähren Gasgeschwindigkeit von 110 m/s. Aus den linearen Bereichen der einfach logarithmischen Darstellung lassen sich die Abklingkonstanten in Abhängigkeit des Abstandes bestimmen und mit der Geschwindigkeit in Zeiten umrechnen. Die so ermittelten Abklingkonstanten sind  $(16 \pm 4) \mu\text{s}$  von NO,  $(32 \pm 1) \mu\text{s}$  von OH und  $(82 \pm 11) \mu\text{s}$  von NO<sub>2</sub> und liegen deutlich über den Lebensdauern der jewei-

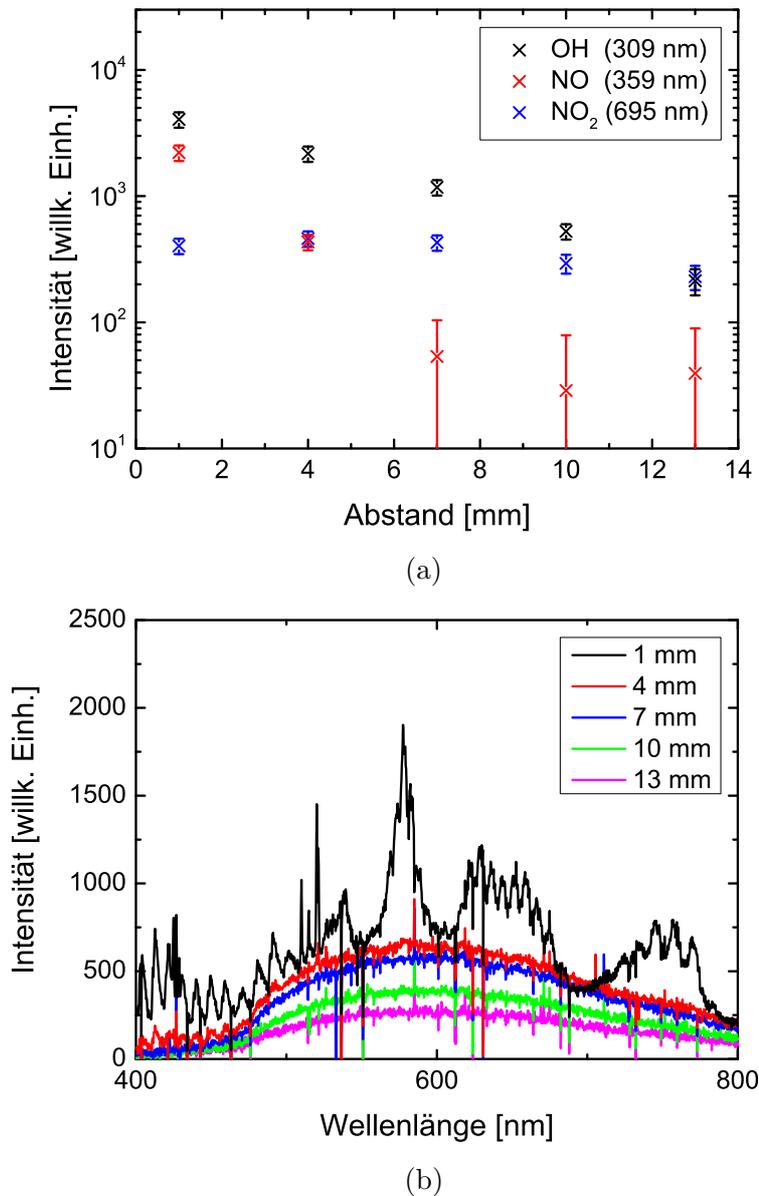


Abbildung 5.4: (a) Verlauf der Intensitäten verschiedener Spezies im Effluenten bei verschiedenen Abständen zum Plasmajet. Die Intensitäten der Emissionen von NO und OH fallen exponentiell ab. Hingegen nimmt die Intensität der kontinuierlichen Emission von NO<sub>2</sub> zunächst leicht zu und sinkt ab einem Abstand von 7 mm wieder. (b) Ausschnitt der Spektren des Effluenten bei verschiedenen Abständen zum Plasmajet. Die Intensität der beim Abstand von 1 mm gut zu erkennenden Stickstoffbanden sinkt bereits nach wenigen Millimetern deutlich ab, im Gegensatz zu der kontinuierlichen Emission von NO<sub>2</sub>, die das Spektrum in diesem Bereich ab einem Abstand von 4 mm dominiert.

( $t_1 = 30$  s,  $U = 300$  V,  $I = 15,4$ – $15,5$  A,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm N<sub>2</sub>, DK 1, HR4000CG-UV-NIR)

ligen Zustände bei Atmosphärendruck. Daher ergeben sich die unterschiedlichen Verläufe nicht aus den Differenzen der Lebensdauern, sondern einer größeren Produktion von OH und NO<sub>2</sub> im Vergleich zu NO bei den jeweiligen Abständen. Eine Zunahme der Bildung von OH im Effluenten eines Atmosphärendruck-Plasmajets wurde beispielsweise auch in der Arbeit von (Foest et al. 2007) festgestellt. Aus dem Abklingen der Intensitäten ergibt sich, dass die Reaktivität, wie erwartet, mit größerem Abstand zum Plasmajet geringer wird. Die geringe Zeitskala für das Abklingen ist auf das deutlich effektivere Quenchen der Stickstoff-Zustände durch atomaren und molekularen Sauerstoff zurückzuführen (Stancu et al. 2010).

### Stickstoffentladung mit Acetylen

Durch die Zugabe des für die Erzeugung von amorphen Kohlenwasserstoffschichten verwendeten Präkursors Acetylen in den Effluenten des Plasmajets wird das Spektrum von den Linien der Moleküle CN (Nitril, Violet-System  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  im Bereich von 300 nm bis 500 nm, Wallace 1962) und C<sub>2</sub> (Kohlenstoff, Swan-Banden  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  im Bereich von 340 nm bis 790 nm, Wallace 1962; D. L. Lambert 1978) dominiert (siehe Abb. 5.5 und Tab. 5.4). Daneben finden sich Emissionslinien der Moleküle CH (Kohlenwasserstoff,  $A^2\Delta_1 - X^2\Pi$ , Wallace 1962) und OH im Spektrum. Aufgrund der wesentlich kürzeren Integrationszeit, welche den hohen Intensitäten der detektierten Linien geschuldet ist, lassen sich N<sub>2</sub>, NO und NO<sub>2</sub> nicht mehr nachweisen. Während C<sub>2</sub> ein Teil des Acetylens ist, wird CN im Effluenten aus Kohlenstoff und Stickstoff gebildet, welche wiederum durch die Dissoziation von Acetylen und Stickstoff-Molekülen erzeugt werden. CH kann aus den Bestandteilen des Acetylens oder der umgebenden Atmosphäre, speziell Wasser und Kohlenstoffdioxid, gebildet werden. Die Detektion von OH, welches nicht die größte Intensität im Spektrum des Effluenten ohne Acetylen-Zugabe besitzt, zeigt, dass durch die Zugabe von Acetylen mehr OH im Effluenten gebildet wird.

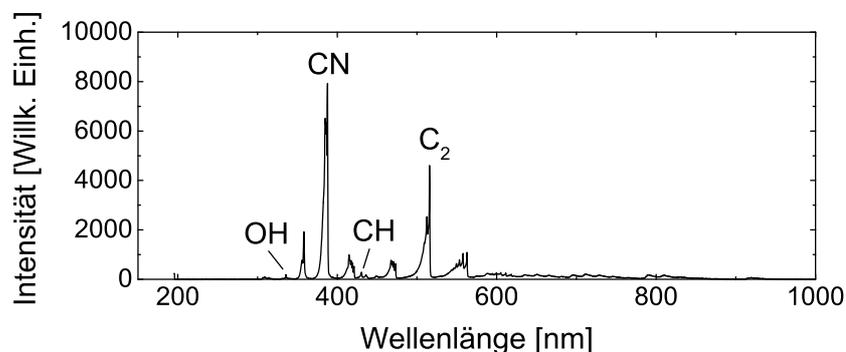


Abbildung 5.5: Spektrum des Effluenten bei der Zugabe von Acetylen. Durch das Acetylen und seine Reaktionsprodukte erscheinen Emissionen von CN, C<sub>2</sub>, CH und OH im Spektrum ( $d = 1$  mm,  $t_1 = 20$  ms,  $U = 300$  V,  $I = 15,5$  A,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm N<sub>2</sub>,  $Q_P = 0,47$  slm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, DK 1, HR4000CG-UV-NIR).

Tabelle 5.4: Emissionslinien der Stickstoffentladung mit Acetylen ( $d = 1$  mm,  $t_1 = 20$  ms,  $U = 300$  V,  $I = 15,6$  A,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm N<sub>2</sub>,  $Q_P = 0,47$  slm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, DK 1, HR4000CG-UV-NIR).

Spezies	Wellenlänge [nm]		Übergang	Quelle
	Messung	Literatur		
OH	306,4	306,5-307,4	A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> – X <sup>2</sup> Π	Sarani et al. 2010
	308,8	307,6-311		
CN	358,1	358,4-359,0	Violet-System	Wallace 1962
	386,5	387,1	B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> – X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	
	387,8	388,3		
	420,8	421,6		
CH	430,3	431,3	A <sup>2</sup> Δ <sub>1</sub> – X <sup>2</sup> Π	Wallace 1962
C <sub>2</sub>	512,3	512,9	Swan-Banden	Wallace 1962; D. L. Lambert 1978
	515,7	516,5	d <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> – a <sup>3</sup> Π <sub>u</sub>	
	557,8	558,6		
	562,8	563,6		

Nach Abschluss der Aufnahme der Spektren mit dem Spektrometer HR4000CG-UV-NIR wurde festgestellt, dass der verwendete Düsenkopf 1 nicht vollständig dicht ist und ein Teil des Acetylens seitlich austritt. Dieses Leck wurde anschließend mit einer Keramikpaste abgedichtet. In den später aufgenommenen Spektren mit dem Spektrometer HR2000+CG-UV-NIR lassen sich die Emissionen von OH und CH nicht nachweisen, obwohl die aus den Messungen mit dem Spektrometer HR4000CG-UV-NIR erwarteten Intensitäten deutlich über der Detektionsgrenze liegen. Daraus folgt, dass die erhöhte Menge Acetylen zu einer Abschirmung des Effluenten gegen die umgebende Atmosphäre führt. Ohne die Abdichtung ist die Acetylenmenge anscheinend nicht ausreichend, die Räume zwischen den einzelnen Strömungen aus den Löchern des Gitters im Düsenkopf zu füllen, bevor diese Strömungen sich wieder vereinigen. Mit der Abdichtung scheint dies der Fall zu sein. Die Abschirmung führt zu einem verminderten Eintrag von Sauerstoff und Wasser, wodurch sich nicht ausreichend OH bilden kann, um detektiert zu werden. Da CH ebenfalls nicht detektiert werden kann, steigt die Bildung bei erhöhter Acetylenkonzentration nicht gleichmäßig mit der Bildung von CN und C<sub>2</sub> an. Ein Einfluss der umgebenden Atmosphäre über die darin enthaltenen Stoffe Wasser und Kohlenstoffdioxid wäre zwar ebenfalls denkbar, allerdings müsste CH in diesem Fall im Spektrum des Effluenten ohne Acetylen nachweisbar sein.

Für die im Folgenden untersuchten Einflüsse werden die Verläufe der Intensitäten der Linien 309 nm (OH), 388 nm (CN), 430 nm (CH) und 516 nm (C<sub>2</sub>) betrachtet (für die Erzeugungsreaktionen siehe z. B. Herrebout et al. 2003; De Bleeker et al. 2006; Legrand et al. 1997; Dorai und Kushner 2003).

### Axialer Verlauf im Effluenten mit Acetylen

Der Verlauf der Intensität über den Abstand in Abbildung 5.6 zeigt eine exponentielle Abnahme der Intensität für alle betrachteten Linien ab einem Abstand von 4 mm. Die Erzeugungs- und Anregungsraten von OH, CH und C<sub>2</sub> in direkter Nähe zum Plasmajet klingen langsamer ab als bei Abständen ab 4 mm. Bei CN besteht auch hier schon die exponentielle Abnahme. Wiederum klingen die Intensitäten der vier betrachteten Moleküle im exponentiellen Verlauf deutlich langsamer ab, als es sich aus den jeweiligen Lebensdauern ergibt (OH: 700 ns bis 1000 ns, Bruggeman et al. 2009; D. L. Lambert 1978; CN: 62 ns bis 90 ns, Cartwright und Hay 1982; D. L. Lambert 1978; CH: 380 ns bis 900 ns, Hinze et al. 1975; Luque und Crosley 1996; C<sub>2</sub>: 95 ns bis 135 ns, Kokkin et al. 2007; Grevesse et al. 1991; D. L. Lambert 1978).

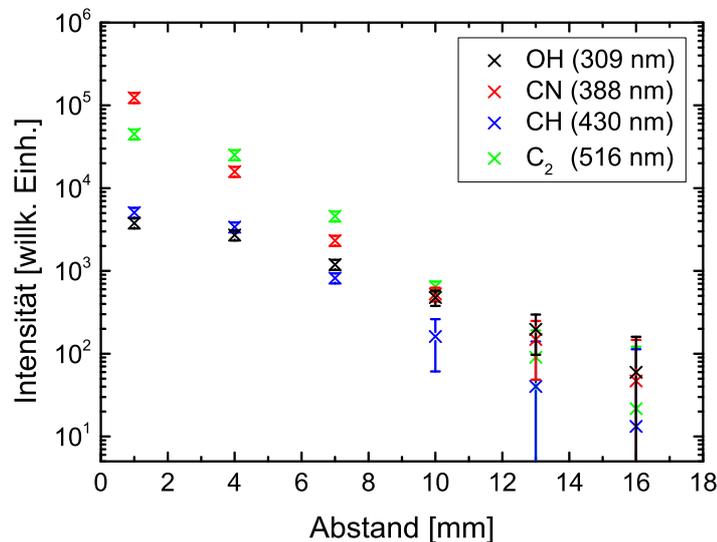


Abbildung 5.6: Verlauf der Intensitäten über den Abstand zum Plasmajet. Die Intensitäten der Emission der verschiedenen Moleküle fällt exponentiell ab mit dem Abstand. Die Intensitäten sind auf eine Integrationszeit von 1000 ms skaliert ( $t_I = 30\text{--}1000$  ms,  $U = 300$  V,  $I = 15,6$  A,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm N<sub>2</sub>,  $Q_P = 0,24$  slm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, DK 1, HR4000CG-UV-NIR).

Die Abklingkonstante entspricht damit dem Zusammenwirken der Anregung der Zustände am jeweiligen Ort und der sich mit dem Abstand ändernden Dichte dieser Spezies im Effluenten. Da die Abklingkonstanten von CN mit  $(15,4 \pm 0,8)$   $\mu\text{s}$  und C<sub>2</sub> mit  $(14,5 \pm 0,3)$   $\mu\text{s}$  im Rahmen der Messunsicherheiten übereinstimmen, kann daraus geschlossen werden, dass die Produktionsraten der beiden Moleküle ähnlich sind oder dies der Abklingkonstante der abnehmenden Reaktivität des Effluenten mit dem Abstand entspricht. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messunsicherheiten ebenfalls mit der geringsten Abklingkonstanten beim Effluenten ohne Acetylen überein. Somit kann dies der abnehmenden Reaktivität im Effluenten zugeordnet werden. Außerdem beeinflusst die Zugabe von Acetylen die Abnahme der Reaktivität mit dem Abstand nicht signifikant. Die Intensität

von CH fällt mit einem Wert von  $(18,5 \pm 0,4) \mu\text{s}$  langsamer ab und zeigt somit eine erhöhte Produktionsrate. Wie schon beim axialen Verlauf ohne Acetylen, fällt auch die Intensität von OH im Vergleich zu den anderen Spezies langsamer ab. Der gemessene Wert von  $(30,6 \pm 0,6) \mu\text{s}$  stimmt im Rahmen der Unsicherheit mit dem Wert der Entladung ohne Acetylen überein. Das Acetylen hat daher auch keinen Einfluss auf die axiale Abhängigkeit der erhöhten Bildung von OH im Effluenten durch Wasser aus der umgebenden Atmosphäre.

### Acetylenkonzentration

Eine Steigerung der Acetylenkonzentration führt zum Ansteigen der Intensitäten von  $\text{C}_2$  und CN, mit Ausnahme zweier Punkte, deren Abweichung vom Trend jedoch nicht deutlich über der Messunsicherheit liegt (Abb. 5.7).

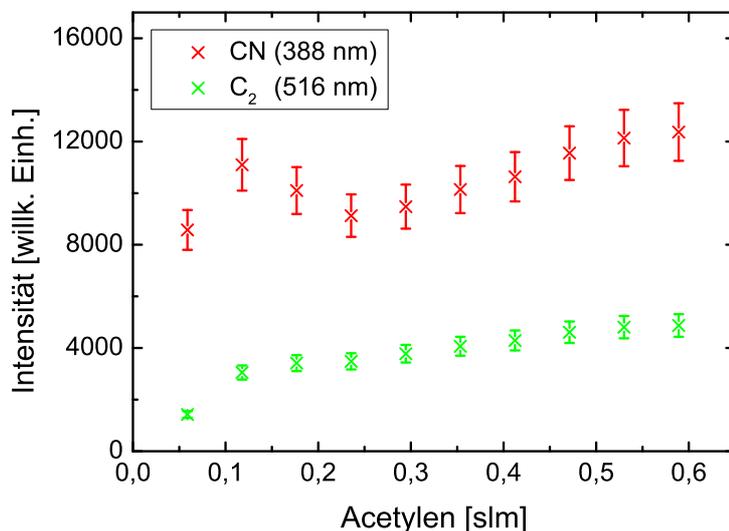


Abbildung 5.7: Acetylenkonzentrations-Abhängigkeit der Intensitäten von CN und  $\text{C}_2$ . Mit zunehmender Konzentration steigen die Intensitäten mit Ausnahme zweier Messpunkte an ( $d = 1 \text{ mm}$ ,  $t_I = 10 \text{ ms}$ ,  $U = 300 \text{ V}$ ,  $I = 15,2\text{--}15,6 \text{ A}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $Q = 30 \text{ slm N}_2$ , DK 1, HR2000+CG-UV-NIR).

Insbesondere die weitere Intensitätssteigerung jenseits einer Zugabe von etwa  $0,3 \text{ slm}$  Acetylen ist interessant. Ab diesem Wert konnten bei den Untersuchungen mit der passiven kalorimetrischen Sonde keine weiteren Veränderungen festgestellt werden. Die Emissionssteigerung zeigt, dass dennoch mehr Moleküle zur Emission angeregt werden, vermutlich also eine größere Menge der emittierenden Spezies erzeugt werden. Bei weiteren Erzeugungsreaktionen wäre allerdings aufgrund des exothermen Charakters der Reaktionen eine Steigerung des Energieeinstroms zu erwarten. Alternativ könnten die bereits vorhandenen Moleküle durch eine weitere Acetylenzugabe in erhöhtem Maß zur Emission angeregt werden, z. B. indem sie sich länger im reaktiven Bereich aufhalten. Das zusätzliche Acetylen strömt dabei im Randbereich des Effluenten entlang und vermindert die Vermischung mit der umgebenden Atmosphäre. Um diese Hypothesen zu

überprüfen, wird im Kapitel 5.3 die Konzentration von Acetylen im Effluenten bestimmt.

### Primärspannung

Eine Erhöhung der Primärspannung führt zu einem linearen Anstieg der Emission der betrachteten Linien (Abb. 5.8). Wie im Kapitel 4.4 gesehen, hängen die Primärspannung und die Leistungsaufnahme sowie der durch den Plasmajet verursachte Energieeinstrom linear zusammen. Die Intensitätssteigerung bei einer Erhöhung der Primärspannung zeigt, dass die zusätzlich im Plasma zur Verfügung stehende Energie neben einer Temperaturerhöhung auch zu einer erhöhten Reaktivität und Anregung der verschiedenen Spezies im Plasma führt.

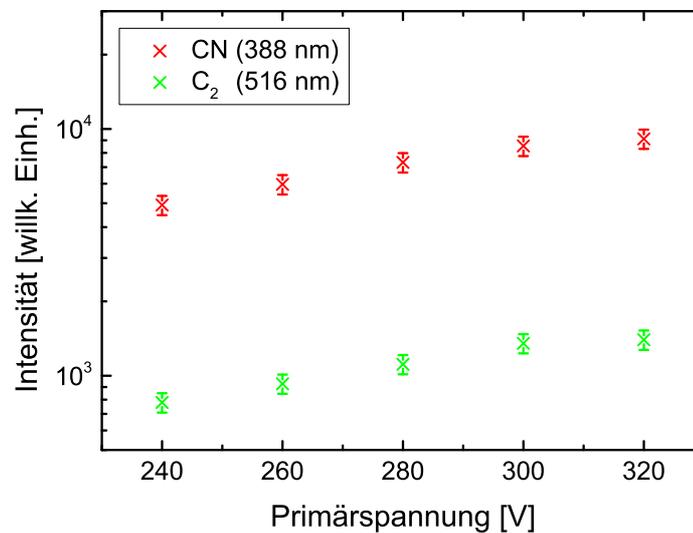


Abbildung 5.8: Einfluss der Primärspannung auf die Intensitäten der Moleküle im Emissionsspektrum. Die Emission aller Moleküle steigt linear mit der Primärspannung an ( $d = 1$  mm,  $t_1 = 10$  ms,  $I = 11,1$ – $16,9$  A (mit der Spannung steigend),  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm N<sub>2</sub>,  $Q_P = 0,24$  slm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, DK 1, HR2000+CG-UV-NIR).

### Arbeitsgasfluss

Die Variation des Stickstoff-Gasflusses beeinflusst ebenfalls die Emissionsintensitäten der verschiedenen Spezies. In der Abbildung 5.9 sind die Verläufe aufgetragen. Diese Ergebnisse zeigen ein unterschiedliches Verhalten insbesondere im Bereich geringer Gasflüsse. Mit zunehmender Stickstoffmenge bis 40 slm steigt die Intensität von OH an und bleibt anschließend konstant, während die Intensität von CN zunächst konstant bleibt und ab 35 slm ansteigt. Die Intensitäten der Linien von C<sub>2</sub> und CH sinken bis 35 slm ab und steigen anschließend wieder an. Dabei bleibt die Intensität von C<sub>2</sub> unterhalb derjenigen bei kleinen Gasflüssen. Die Emission von CH zeigt insgesamt nur geringe Variationen.

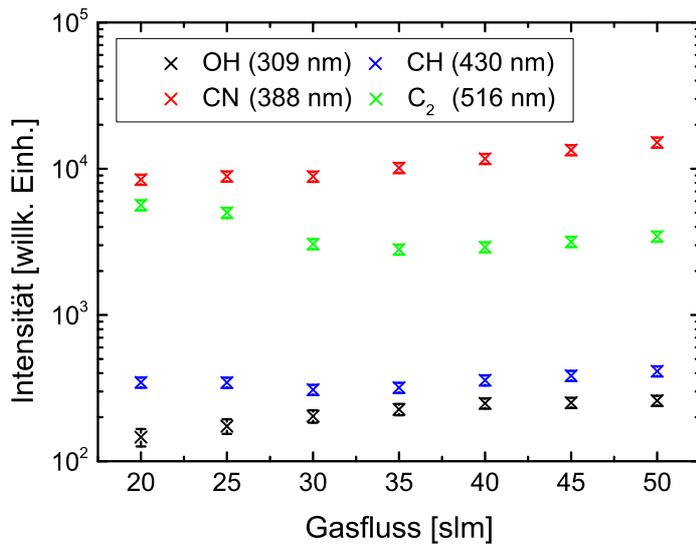


Abbildung 5.9: Einfluss des Stickstoff-Gasflusses auf die Emissionen. Bei kleinen Flüssen sinkt die Intensität von  $C_2$  und steigt anschließend leicht an. Hingegen steigen die Intensitäten der anderen Linien zunächst leicht und dann stärker an. Die Intensitäten sind auf eine Integrationszeit von 50 ms skaliert ( $d = 1$  mm,  $t_I = 30$ – $50$  ms,  $U = 300$  V,  $I = 15,2$ – $15,6$  A,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm  $N_2$ ,  $Q_P = 0,24$  slm  $C_2H_2$ , DK 1, HR4000CG-UV-NIR).

Mit einer Erhöhung des Stickstoff-Gasflusses erhöht sich zum einen die Leistung, wie im Kapitel 4.4 dargestellt wird. Daraus resultieren steigende Intensitäten. Zum anderen verringert sich die Acetylenkonzentration bei gleichbleibendem Acetylenfluss, woraus die bei der Betrachtung des Konzentrationseinflusses gezeigten Entwicklungen zu erwarten sind. Allerdings kann aufgrund der Undichtigkeit nicht garantiert werden, dass der Acetylenfluss unabhängig vom Stickstofffluss ist. Ein steigender Stickstofffluss kann durch den Venturi-Effekt (Venturi 1800) zu einem größeren Acetylenfluss führen. Diese Effekte würden zusammen in einem gleichmäßigen Verlauf der Intensitäten von CN, CH und  $C_2$  führen. Die Unterschiede zeigen, dass sich die Raten für die Produktion dieser Spezies ebenfalls verändern. Der konstante Verlauf der Intensität von CN im Bereich der Gasflüsse zwischen 20 slm und 30 slm im Zusammenhang mit dem Absinken der Intensitäten von  $C_2$  und CH weist darauf hin, dass aufgrund der erhöhten Stickstoffkonzentration mehr CN gebildet wird und somit weniger Kohlenstoff für  $C_2$  und CH zur Verfügung steht. Der gleichmäßige Anstieg dieser drei Linien ab 35 slm zeigt, dass die Raten sich nicht mehr deutlich ändern und die erwähnten Effekte überwiegen. Von diesen Effekten überwiegen die zur Intensität positiv beitragenden, so dass entweder der Venturi-Effekt die Verringerung der Acetylenkonzentration durch die erhöhte Gasmenge überwiegt oder die Intensität durch die steigende Leistung stärker ansteigt, als die Acetylenkonzentration sinkt.

Bei OH ist neben der Leistungssteigerung und der Verdünnung durch eine erhöhte Gasmenge die Auswirkung dieser auf den Einfluss der umgebenden Atmosphäre relevant. So ist zu erwarten, dass mit steigender Gasmenge aufgrund der resultierenden Druckdifferenz mehr Luft in den Effluents gelangt. Mit dem in der Luft enthaltenen Wasser resultiert daraus eine erhöhte Produktion von OH. Allerdings wurde bereits gesehen, dass eine erhöhte Acetylenmenge zu einer Abschirmung der Atmosphäre führt und damit einer sinkenden Menge an OH. Der Anstieg der Emission bis 40slm zeigt, dass in diesem Bereich die Effekte überwiegen, die zu einer erhöhten Produktion bzw. Emission von OH führen. Anschließend gleichen sich die verschiedenen Effekte aus. Für die hohen Gasflüsse ist die Leistungssteigerung etwas geringer als für niedrigere (siehe Kapitel 4.4). Allerdings sinkt auch die relative Konzentrationsverringering mit steigendem Gasfluss. Daraus folgt, dass entweder die in den Effluents gelangende Luftmenge nicht in gleicher Weise steigt wie bei geringeren Gasflüssen oder die Abschirmung durch zusätzliches Acetylen relevanter wird.

### 5.2.3 Fazit

Mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie konnte gezeigt werden, wie unterschiedlich die Entladung im Inneren des Plasmajets und das Plasma im Effluents zusammengesetzt sind. Im Vergleich zu Messungen anderer Autoren werden sauerstoffhaltige Moleküle auch in unmittelbarer Nähe zum Plasmajet nachgewiesen, welches auf den verwendeten Düsenkopf zurückgeführt wird. Bei zunehmendem Abstand zum Plasmajet dominieren diese Moleküle das Spektrum aufgrund der fortgesetzten Bildung dieser im Plasma. Mit der Zugabe des Präkursors Acetylen überwiegen im Spektrum die Emissionen von dessen Dissoziations- und Reaktionsprodukten, insbesondere die Emissionen von  $C_2$  und  $CN$ . Deren Intensitäten fallen exponentiell mit ähnlichen Koeffizienten über den Abstand ab, wie die Emission von  $NO$  im Effluents ohne Präkursor. Das Acetylen verändert also die Zusammensetzung des Plasmas, beeinflusst aber nicht den Verlauf der Reaktivität über den Abstand. Eine Zunahme der Acetylenkonzentration und der ins Plasma eingespeisten Leistung führen zu den erwarteten Intensitätssteigerungen der betrachteten Emissionslinien. Allerdings setzt sich diese Steigerung im Gegensatz zu den Ergebnissen der passiven kalorimetrischen Sonde auch bei Konzentrationen von über 0,3slm Acetylen fort. Außerdem wird gezeigt, dass eine Erhöhung des Prozessgasflusses unterschiedliche Verläufe der Intensitäten verschiedener Spezies zur Folge hat und dabei mehrere teils gegenläufige Effekte zum Tragen kommen.

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen mit dem Präkursor Acetylen lässt sich schlussfolgern, dass die optische Emissionsspektroskopie zur Prozesskontrolle geeignet ist und sich Parametervariationen an der Intensität der beobachteten Linien ablesen lassen, sofern sich nicht mehrere Parameter gleichzeitig verändern und sich deren Einflüsse aufheben. Weiterhin konnten die beobachteten Effekte der kurzwelligen Emission in der Entladung und der Funken im Effluents dem erodierten Material aus der inneren Elektrode bzw. dem Düsenkopf zugeordnet werden.

## 5.3 Absorptionsspektroskopie

Absorptionsspektroskopie wird vielfältig zur Konzentrationsmessung in Plasmen allgemein und speziell in Atmosphärendruckplasmen eingesetzt (siehe z. B. Stancu et al. 2010; Reuter et al. 2015). Dabei kommen auch verschiedene Laserabsorptionsspektroskopien zum Einsatz. In dieser Arbeit wird das Quantum-Cascade-Laser Measurement And Control System (Q-MACS) der Firma neoplas control GmbH (control 2017) zur Detektion der Acetylenkonzentration im Effluenten verwendet. Dieses System wurde bereits bei verschiedenen Quellen genutzt (Röpcke et al. 2016). Unter diesen Quellen befinden sich auch Atmosphärendruck-Plasmajets (Iséni et al. 2014). Allerdings wurde dabei mit diesem System die Konzentration nicht direkt im Effluenten sondern in einem Gefäß gemessen, in welchem der Plasmajet platziert ist. In dieser Arbeit wird die Konzentrationsmessung von Acetylen direkt im Effluenten durchgeführt. Zunächst werden hierzu die Grundlagen von Quantenkaskadenlasern erläutert und anschließend der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung vorgestellt, bevor die Ergebnisse präsentiert und diskutiert werden.

### 5.3.1 Quantenkaskadenlaser

Quantenkaskadenlaser gehören zu den Halbleiterlasern und basieren auf Inter-subband-Übergängen (Gmachl et al. 2001). Dabei bewegen sich die Elektronen sehr schnell zwischen verschiedenen Energieniveaus in einem Halbleiterband. Die Aufenthaltszeiten in einzelnen Niveaus liegen in der Größenordnung von zehntel Pikosekunden bis hin zu einigen Pikosekunden. Damit trotz der schnellen Übergänge eine Besetzungsinversion erreicht wird, wie sie für einen Laser notwendig ist, wird die Bandstruktur speziell konzipiert (Capasso 1987).

In der Abbildung 5.10 ist ein solcher Aufbau schematisch dargestellt. Die senkrechten Linien zeigen die Wände der Potentialtöpfe mit verschiedenen Breiten und Abständen. Über die Schrödingergleichung (Schrödinger 1926) ergeben sich die Energieniveaus aus den Potentialtöpfen. Im aktiven Bereich sind die ersten und wichtigsten drei Energieniveaus für dieses Beispiel gezeigt. Zwischen zwei aktiven Bereichen befindet sich jeweils ein Injektorbereich. Hier bildet sich über die Potentialtöpfe ein Miniband aus. Durch Dotierung des Materials im Injektorbereich werden an dieser Stelle bewegliche Elektronen zur Verfügung gestellt. Schließlich wird von außen eine Spannung angelegt, welche in der Abbildung durch die Steigung des Potentialverlaufs repräsentiert wird. Aus dem Energieniveau 3 relaxieren die Elektronen in die Niveaus 2 und 1 unter der Emission von longitudinal-optischen(LO)-Phononen mit den Relaxationszeiten  $\tau_{32}$  und  $\tau_{31}$ . Die Elektronen im Niveau 2 gehen ebenfalls unter Emission eines LO-Phonons weiter in das Niveau 1 ( $\tau_{21}$ ). Aus diesem Niveau tunneln die Elektronen durch den Injektorbereich in das Niveau 3 des nächsten aktiven Bereichs, welcher durch die angelegte Spannung ein geringeres Potential besitzt. Bei entsprechendem Design der Bandstruktur ist der Übergang von Niveau 2 zu Niveau 1 wesentlich schneller als der Übergang vom Niveau 3 zu 2 und es gilt:  $\tau_{32} \gg \tau_{21}$ . Sofern also die Elektronen die Niveaus 1 und 2 hinreichend schnell verlassen und das

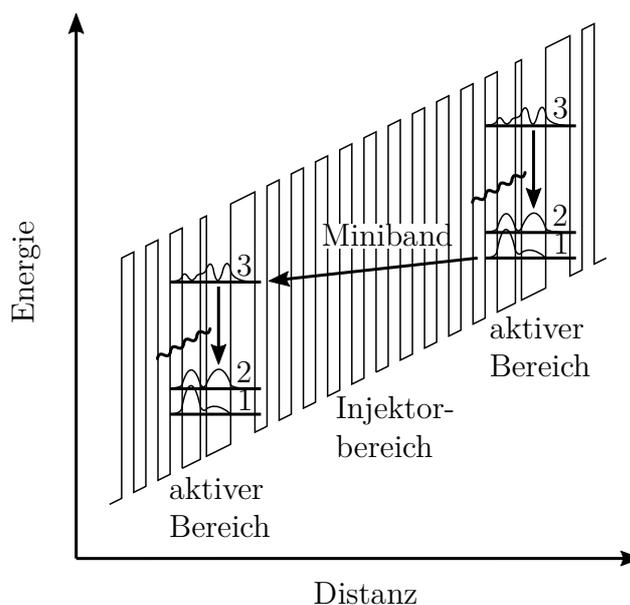


Abbildung 5.10: Skizze des Potentialverlaufs zweier aktiver Bereiche und einem dazwischenliegenden Injektorbereich eines Quantenkaskadenlasers (nach Gmachl et al. 2001). Neben den Bereichen sind die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der ersten drei Energieniveaus abgebildet.

Niveau 3 schnell genug durch Elektronen aus dem jeweils vorherigen Injektorbereich gefüllt wird, ist eine Besetzungsinversion möglich und die Laserbedingung erfüllt. (Gmachl et al. 2001)

Für einen Quantenkaskadenlaser werden mehrere aktive Bereiche hintereinander angeordnet. Dazu sind 500 bis 1000 Schichten mit einer Dicke von jeweils 0,5 nm bis 10 nm notwendig. Diese Konstruktion der Bandstrukturen wird „band-gap engineering“ genannt (Capasso 1987). Durch eine Veränderung der Temperatur ändern sich die Breiten der einzelnen Schichten und damit der Potentialverlauf. Auf diese Weise wird die Wellenlänge der Phononen und somit der Photonen des Lasers verändert. Beispiele für die Dimensionierung sowie eine Auflistung störender Einflüsse sind in (Gmachl et al. 2001) aufgeführt.

### 5.3.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Das für die Absorptionsspektroskopie am Atmosphärendruck-Plasmajet FG5001 eingesetzte Q-MACS besteht aus einem Quantenkaskadenlaser (QCL), mehreren Spiegeln, einem Justierlaser, einem Strahlteiler, einem Detektor, einer Wasserkühlung und einer Ansteuerung. Der Aufbau ist in der Abbildung 5.11 gezeigt. In dem QCL-Gehäuse ist der Laser sb930DN der Firma Alpes Laser eingebaut. Während des Betriebs kühlt die Wasserkühlung das QCL-Gehäuse und den Detektor. Die Wassertemperatur wird auf 17° eingestellt. Um den Laser vor Feuchtigkeit während des Betriebs zu schützen, wird das QCL-Gehäuse auf einen

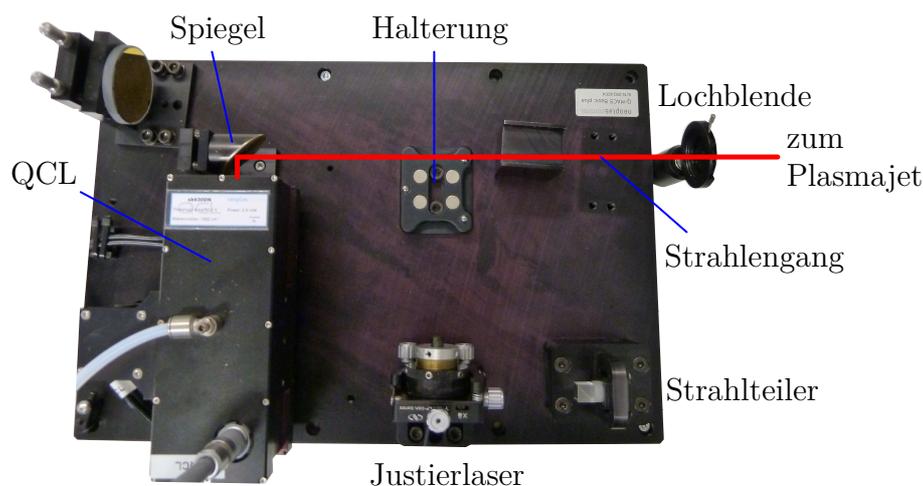


Abbildung 5.11: Aufbau des Q-MACS. Abgebildet ist der Laserkopf (QCL), von dem aus der Laser über einen Spiegel durch die Lochblende zum Atmosphärendruck-Plasmajet und anschließend den Detektor läuft. Weiterhin sind der Justierlaser sowie der Strahlteiler und die Halterung für den Strahlteiler zu sehen.

Druck von 4 mbar abgepumpt. Ansonsten könnten sich beim Abkühlen des Lasers Eiskristalle bilden. Der Laser wird im Interpulsmodus mit einer Pulsbreite von 8 ns betrieben. Über die Ansteuerung wird eine Spannung von 11,5 V angelegt. Zusätzlich wird eine Stromrampe verwendet, welche über die Software Q-MACSoft gesteuert wird. Durch diese Rampe steigt die Temperatur des Lasers, wodurch die Wellenlänge der emittierten Strahlung verändert wird. Dadurch wird über einen Bereich von etwa  $0,35 \text{ cm}^{-1}$  variiert. Das gesamte Spektrum wird mit einer Frequenz von 100 Hz gemessen und jedes Spektrum besteht aus 1000 Messpunkten, also 1000 Pulsen während einer Rampe. Es werden jeweils 100 Spektren gemittelt und die gemittelten Ergebnisse ausgegeben. Die Temperaturänderung durch einzelne Pulse ist aufgrund der kurzen Pulsdauer vernachlässigbar. Mit der Software Q-MACSoft werden ebenfalls die Detektorsignale aufgenommen und ausgewertet.

Zur Justage des optischen Aufbaus werden ein Justierlaser und ein Strahlteiler verwendet. Der Strahlteiler wird so platziert, dass Justierlaser und QCL den gleichen Strahlengang haben. Abweichungen des Strahlengangs können mit dem Detektor festgestellt und durch Schrauben am Justierlaser behoben werden. Der Laser wird so positioniert, dass er zentral direkt unter dem Düsenkopf verläuft. In den Strahlengang wird eine Lochblende eingebracht, um die Ausdehnung des Laserstrahls auf die maximale Breite des Effluenten im Strahlengang von 6,5 mm zu begrenzen.

Nachdem der optische Aufbau justiert ist, muss die Temperatur des Lasers so eingestellt werden, dass eine Absorptionslinie des zu untersuchenden Stoffes in dem Bereich der Wellenlängenvariation liegt. Gleichzeitig muss darauf geachtet werden, dass das Signal nicht durch Linien anderer Stoffe des Experiments

gestört wird. Insbesondere bei Atmosphärendruck ist dies aufgrund der breiten Absorptionslinien wichtig. Ansonsten könnte es zu Messfehlern kommen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wird der Bereich von etwa  $1351,80\text{ cm}^{-1}$  bis  $1352,13\text{ cm}^{-1}$  (etwa  $7,4\text{ }\mu\text{m}$ ) bei einer Lasertemperatur von  $14,5\text{ }^\circ\text{C}$  gewählt. In diesem liegen einige Acetylenlinien der Bande  $(\nu_4 + \nu_5)_+$  (Jacquemart et al. 2003). Von diesen sind die stärksten drei bei  $1351,922\text{ cm}^{-1}$ ,  $1351,999\text{ cm}^{-1}$  und  $1352,084\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich befindet sich auch eine Linie von Methan ( $1351,810\text{ cm}^{-1}$ , Albert et al. 2009), welches bei der Umsetzung von Acetylen im Plasma gebildet wird (Röpcke et al. 2002; Frenklach und Warnatz 1987). Inwiefern diese Linie die Ergebnisse beeinflusst, wird bei der Diskussion der Ergebnisse behandelt.

Nachdem die Temperatur des QCL entsprechend dem gewünschten Bereich eingestellt ist, muss den einzelnen Messpunkten auf der Rampe eine Wellenzahl zugeordnet werden. Dazu werden eine Referenzgaszelle, die das zu untersuchende Gas enthält (in diesem Fall Acetylen mit einem Druck von 5 mbar), und ein Germanium-Etalon verwendet. Der Germanium-Etalon ist ein Fabry-Pérot-Interferometer aus einem soliden Germanium Kristall. Es ist also ein optischer Resonator, dessen Transmissionsspektrum periodisch Maxima und Minima aufweist. Die Maxima liegen bei Wellenlängen, welche die Resonanzbedingungen erfüllen und die Minima befinden sich entsprechend dazwischen. Der Abstand der Maxima heißt freier Spektralbereich  $\Delta\nu$  des Resonators. Er ist von der Länge  $L_R$  des Resonators sowie dessen Brechungsindex  $n_R$  abhängig und kann wie folgt als Frequenzabstand dargestellt werden (Demtröder 2010):

$$\Delta\nu = \frac{c}{2n_R L_R}. \quad (5.5)$$

Der verwendete Etalon hat im Bereich von  $2\text{ }\mu\text{m}$  bis  $20\text{ }\mu\text{m}$  einen konstanten freien Spektralbereich von  $0,049\text{ cm}^{-1}$ . Mit der Referenzgaszelle wird eine Linie identifiziert und ihr eine Wellenlänge zugeordnet. Anschließend wird die Achse der Messpunkte mit dem Etalon skaliert.

Für die Auswertung der Spektren greift die Software auf die Datenbank HITRAN (Rothman et al. 2009) zurück. In den durchgeführten Untersuchungen wird eine durchschnittliche Breite von 5 mm für den sich verbreiternden Effluenten direkt unter dem Düsenauslass als Absorptionslänge verwendet.

Bei dem vom Hersteller angegebenen Wert für die Spannung von 10,8 V ist die Intensität des Lasers sehr gering und kann nicht für Messungen verwendet werden. Daher wird eine Spannung von 11,5 V verwendet, bei welcher die Laserintensität für die Messungen ausreichend ist. Dies führt allerdings zu einem zweiten kleineren Puls direkt nach dem ersten. Da beim zweiten Puls die Lasertemperatur etwas gestiegen ist, verschiebt sich die Wellenzahl und dieser Puls wird entsprechend anders absorbiert. Von der Software werden beide Pulse jedoch einer Wellenzahl zugeordnet. Dadurch ergibt sich ein geringfügig verzerrter Signalverlauf. Die Abweichung ist jedoch gering, so dass die Ergebnisse dennoch verwertbar sind.

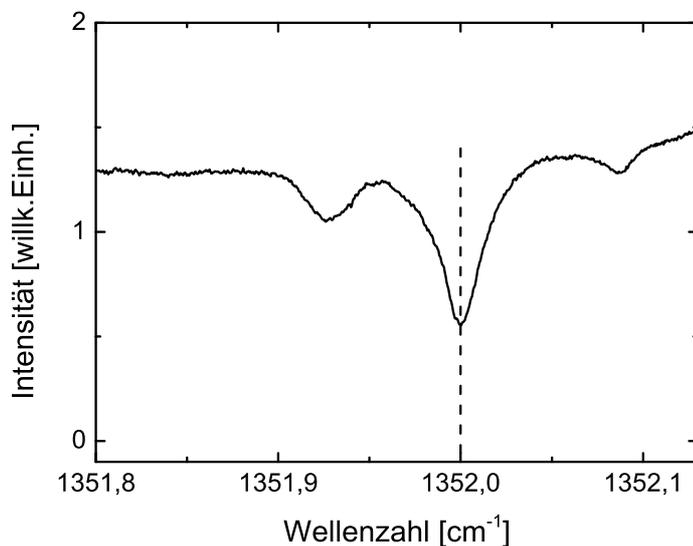
### 5.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Mit dem kalibrierten System werden zunächst Konzentrationsmessungen ohne Plasma durchgeführt, um die Genauigkeit des Aufbaus zu überprüfen. Dabei müssen die Druckverschiebung und -verbreiterung der Absorptionslinien beachtet werden. Die Verschiebung beträgt im Experiment  $0,011\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. 5.12). Dieser Wert stimmt gut mit den in der Veröffentlichung zu HITRAN angegebenen Unsicherheiten bei der Berücksichtigung der Druckverschiebung der untersuchten Linien überein (Jacquemart et al. 2003; Rothman et al. 2009). Um die Verschiebung zu berücksichtigen, wird die x-Achse verschoben, so dass die Anpassung mit dem Signal in Übereinstimmung ist.

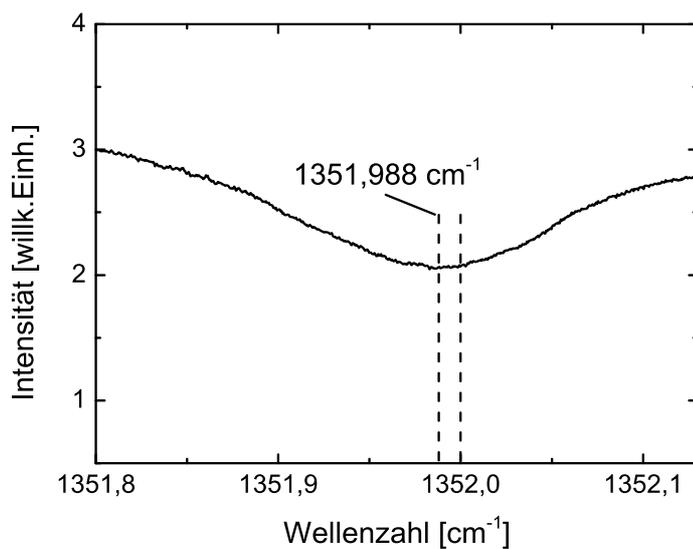
Auf diese Weise werden die Konzentrationen für verschiedene Acetylenmengen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.13 aufgetragen. Neben den Messwerten sind auch die aus den Flüssen berechneten Konzentrationen eingezeichnet. Obwohl der Trend ähnlich ist, übertreffen die gemessenen Werte die berechneten Konzentrationen deutlich. Ein Aspekt, welcher zu höheren Messwerten führt, ist der Verlauf des Gasflusses. Der Abzug befindet sich über dem nach unten gerichteten Plasmajet. Dadurch wird das Gas nach oben abgeleitet, ein Teil durchquert dabei den Strahlengang des Lasers erneut und absorbiert einen zusätzlichen Anteil der Strahlung. Sofern der Plasmajet zur Materialbehandlung eingesetzt wird, muss dieser Effekt mit berücksichtigt werden.

Für die Messung der Acetylenkonzentrationen im Effluenten des Plasmajets werden daher zum Vergleich die gemessenen Konzentrationswerte ohne Plasma anstelle der berechneten Konzentrationen verwendet. Bei den Messungen fällt zunächst auf, dass die gemessene Intensität des Lasers beim Einschalten des Plasmas ohne die Verwendung von Acetylen um bis zu 10 % schwankt. Aufgrund der höheren Temperatur und der damit einhergehenden niedrigeren Dichte, sinkt der Brechungsindex im Bereich des Effluenten, wodurch der Laser abgelenkt wird. Dadurch könnte ein Teil des Lichts außerhalb des Detektorbereichs landen. Der Strahlengang ist von der Form des Effluenten abhängig, die sich im Zeitverlauf ändern kann und so zu weiteren Schwankungen führt. Eine solche temperaturbedingte Ablenkung wird bei anderen Diagnostiken, wie der Schlieren- und der Schattenmethode zur Bestimmung des Temperaturprofils oder der Dynamik eines Plasmajets verwendet (Schmidt–Bleker et al. 2015; Schäfer et al. 2012). In diesem Experiment zeigt sich, dass das Intensitätsniveau teilweise über Minuten stabil ist. Deshalb werden die Intensitätsverläufe beobachtet und bei Abweichungen ohne eine Änderung der Parameter jeweils ein neues Referenzsignal ohne Acetylen aufgenommen. Zusammen mit der wiederholten Messung der jeweiligen Parameter werden so reproduzierbare Messwerte erzeugt.

In der Abbildung 5.14 ist ein Beispiel für eine Messung gegeben. Da die Intensität zu kleinen Wellenzahlen hin nach dem Minimum nicht erneut ansteigt, kann ein störender Einfluss von Methan (Linie bei  $1351,810\text{ cm}^{-1}$ ) ausgeschlossen werden. Es wird also nicht genügend Methan im Effluenten des Plasmajets produziert, um das Messsignal signifikant zu beeinflussen.



(a)



(b)

Abbildung 5.12: (a) Absorptionssignal der mit Acetylen gefüllten Referenzgaszelle bei einem Druck von 5 mbar. Die stärkste Linie hat ihr Maximum bei 1351,999 cm<sup>-1</sup>.

(b) Absorptionssignal von 0,59 slm Acetylen, welches mit 10 slm Stickstoff durch den ausgeschalteten Plasmajet strömt (Atmosphärendruck). Das Maximum des Absorptionssignals liegt bei 1351,988 cm<sup>-1</sup>.

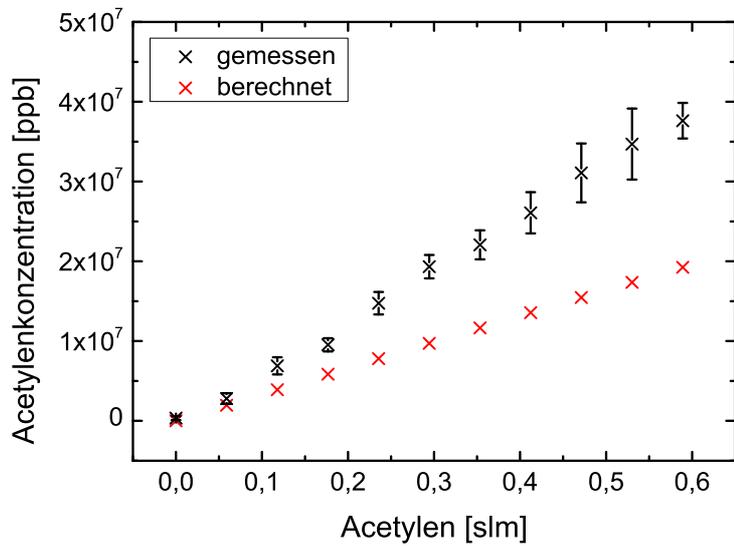


Abbildung 5.13: Gemessene Acetylenkonzentrationen für verschiedene in den Jet eingeleitete Acetylenmengen bei einem Gasfluss von 30 slm Stickstoff und ausgeschaltetem Plasma. Die gemessenen Konzentrationen steigen annähernd linear mit der Acetylenmenge und liegen über den berechneten Werten.

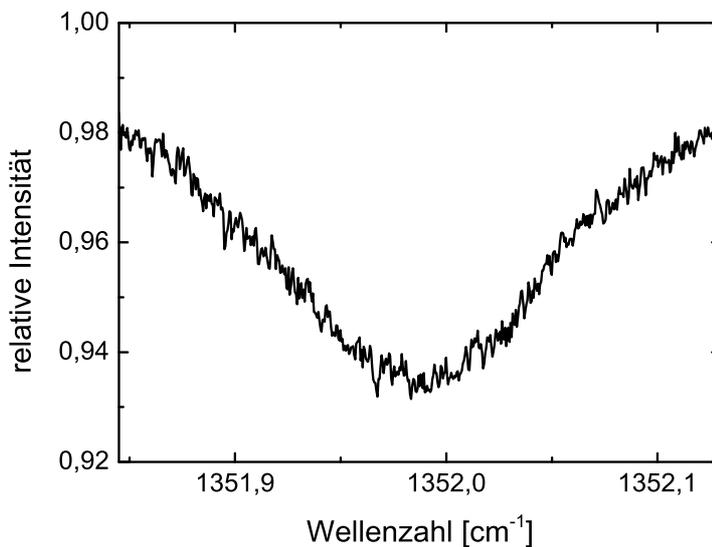
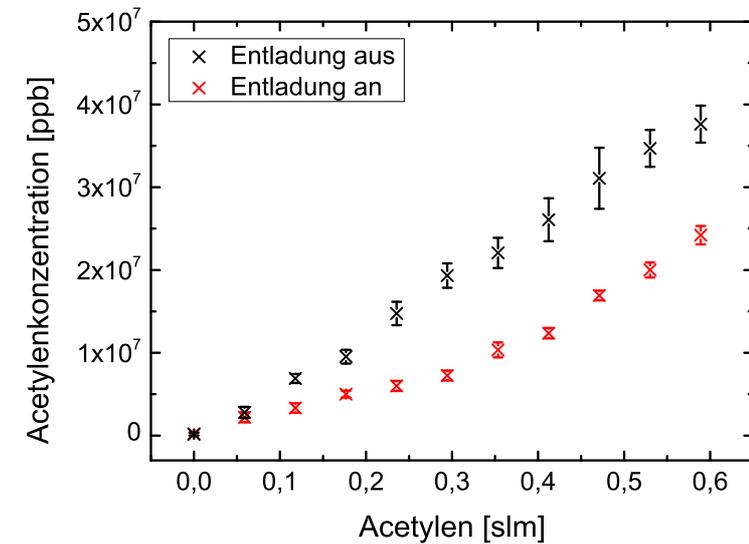


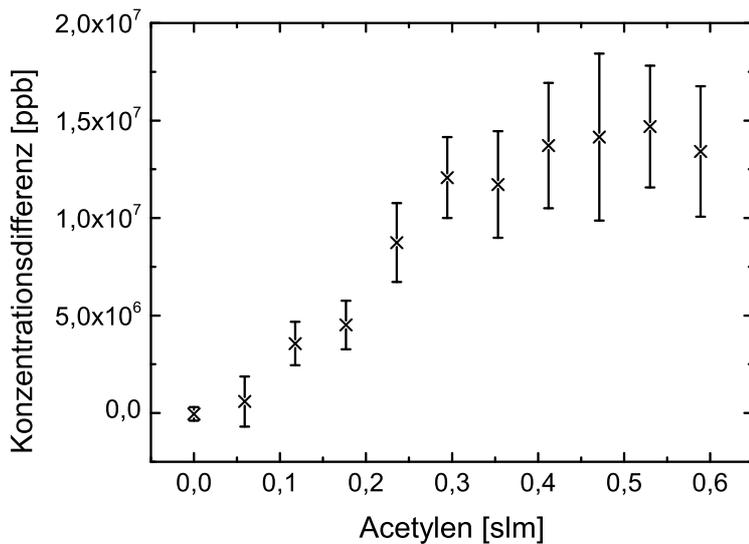
Abbildung 5.14: Absorptionssignal einer Messung im Effluenten des Plasmajets. Es ist keine Absorption von Methan zu erkennen ( $U = 300 \text{ V}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $Q = 30 \text{ slm N}_2$ ,  $Q_P = 0,35 \text{ slm C}_2\text{H}_2$ , DK 1).

Ein Faktor für die Form der Absorptionslinie ist die Temperatur des Gases. Für den Plasmajet liegen allerdings keine Temperaturprofile vor. Zudem führt die Ermittlung der Temperatur durch die Software QMACSoft zu starken Schwankungen und teilweise negativen Temperaturen. Daher wird die Temperatur auf 500 K festgesetzt. Bei dieser Temperatur ist die Übereinstimmung der Anpassung mit der Signalform am größten. Sie ist für das Zentrum des Effluenten zu niedrig, wie Vergleichsmessungen mit einem Thermoelement, die bis zu 1000 K aufweisen, oder Vergleiche mit den kalorimetrischen Messungen zeigen (Kapitel 4). Jedoch führen höhere Temperaturen bei der Anpassung zu deutlich vom Messsignal abweichenden Verläufen, weshalb 500 K verwendet werden. Die Abweichungen bei höheren Temperaturen sind ein Indiz dafür, dass sich ein Großteil des detektierten Acetylen in Bereichen des Effluenten befindet, die deutlich kühler sind als das Zentrum.

Die Abbildung 5.15a zeigt die Ergebnisse der Konzentrationsvariation von Acetylen im Effluenten des Plasmajets. Es zeigt sich zunächst eine wachsende Abweichung von den Konzentrationen ohne Plasma. Das bedeutet, dass mit steigender Acetylenzugabe mehr Acetylen im Effluenten umgesetzt bzw. im Verhältnis zur Ausgangskonzentration weniger Acetylen durch die Reaktionen gebildet wird. Ab etwa 0,3 slm bis 0,4 slm Acetylen setzt eine Sättigung ein. Das über diese Konzentration hinausgehende Acetylen wird nicht umgesetzt oder es bildet sich in gleichem Maße, wie es zu anderen Stoffen reagiert neues Acetylen. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, zeigt die Abbildung 5.15b die Differenz der Konzentrationen mit und ohne Plasma. Da bei einem Reaktionsgleichgewicht von der Zersetzung und Bildung von Acetylen eine Konzentrationsänderung zu einem neuen Gleichgewicht mit ebenso veränderter Konzentration der Reaktionsprodukte führen sollte, liegt die Ursache der Sättigung vermutlich eher darin, dass nicht das gesamte Acetylen in den reaktiven Bereich des Effluenten gelangt. Ein ähnlicher Verlauf wird bei den kalorimetrischen Untersuchungen des Einflusses von Acetylen beobachtet (siehe Kapitel 4). Diese Messung unterstützt ebenfalls die bei der optischen Emissionsspektroskopie aufgestellte Hypothese, dass zusätzliches Acetylen über den Sättigungswert hinaus zwar zu einer erhöhten optischen Emission der Reaktionsprodukte führt, aber nicht in signifikantem Maß umgesetzt wird (siehe Kapitel 5.2). Dies kann dadurch verursacht werden, dass die Reaktionsprodukte aufgrund des zusätzlichen umgebenden Acetylens langsamer aus dem Effluenten heraus diffundieren und sich somit über einen längeren Zeitraum im reaktiven Bereich befinden.



(a)



(b)

Abbildung 5.15: (a) Vergleich der gemessenen Acetylenkonzentrationen bei eingeschaltetem und ausgeschaltetem Plasma. Bei eingeschaltetem Plasma ist die Konzentration geringer, wodurch verdeutlicht wird, dass Acetylen im Plasma umgesetzt wird.

(b) Verlauf der Konzentrationsdifferenz für verschiedene Acetylenmengen. Die Differenz steigt bis zu einer Acetylenmenge von etwa 0,3slm bis 0,4slm an und bleibt bei größeren Mengen im Rahmen der Messunsicherheit konstant.

( $U = 300 \text{ V}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $Q = 30 \text{ slm N}_2$ ,  $\text{DK } 1$ )

### 5.3.4 Fazit

Bei den Messungen zur Konzentrationsbestimmung von Acetylen im Effluenten des Atmosphärendruck-Plasmajets mit Q-MACS ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis gering, es bestehen Probleme mit der Ansteuerung und die Intensität schwankt. Außerdem wird die Temperaturverteilung nicht berücksichtigt. Für Anwendungen mit diesem Plasmajet mit Präkursormengen unter 0,1 slm ist eine deutliche Erhöhung der Genauigkeit notwendig. Dennoch deuten die Ergebnisse darauf hin, dass mit einer neuen Ansteuerung, der Vermessung der Temperaturprofile und der Berücksichtigung der Konzentrationsprofile, die Genauigkeit dieser Diagnostik weiter erhöht werden und sie Einblicke in die Reaktionsmechanismen und Reaktionsraten von Präkursoren im Effluenten geben kann. Dabei sollte der Gasabzug der Öffnung des Atmosphärendruck-Plasmajets gegenüber liegen.

Die erhaltenen Ergebnisse der Acetylenkonzentration bei verschiedenen Acetylenmengen im Effluenten des Plasmajets zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf bei den kalorimetrischen Sondenmessungen. Insgesamt konnte somit gezeigt werden, dass der Einsatz des Q-MACS zur Bestimmung der Konzentration von Acetylen im Effluenten eines Atmosphärendruck-Plasmajets möglich ist. Auf diese Weise kann der Umsatz von Acetylen im Plasma orts aufgelöst gemessen werden.



## 6 Phasenaufgelöste Kamera

Eine weitere optische Möglichkeit ist die Untersuchung der Entladung mit Kameras. Anhand der zeitlichen Entwicklung der Entladung kann zum Beispiel erkannt werden, ob es sich um eine Bogen- oder Funkenentladung handelt (Kogelschatz und Salge 2008; Raizer und Allen 1997). Bei sehr schnellen Ereignissen, wie einer einzelnen Entladung des gepulsten Plasmajets, können verschiedene Kameras eingesetzt werden. Zum einen kann die Entladung mit schnellen Kameras beobachtet werden. Zum anderen können bei sich wiederholenden Prozessen phasenaufgelöste Kameras verwendet werden. Eine solche phasenaufgelöste Kamera, die iStar DH320T-18 von Andor (Andor 2017), wird am Plasmajet FG5001 eingesetzt. Diese Kameras nehmen kein kontinuierliches Video auf, sondern mehrfach belichtete Einzelbilder. Die Belichtung der Einzelbilder wird durch die Kombination aus Trigger (dt.: Auslöser) und Delay (dt.: Verzögerung) so gesteuert, dass die Belichtungen für ein einzelnes Bild immer in der gleichen Phase des beobachteten Prozesses stattfinden (siehe Abb. 6.1). Auf diese Weise können genügend Photonen für ein deutliches Bild gesammelt werden. Durch die Verschiebung des Delays kann die gesamte Periode des Prozesses abgelichtet werden.

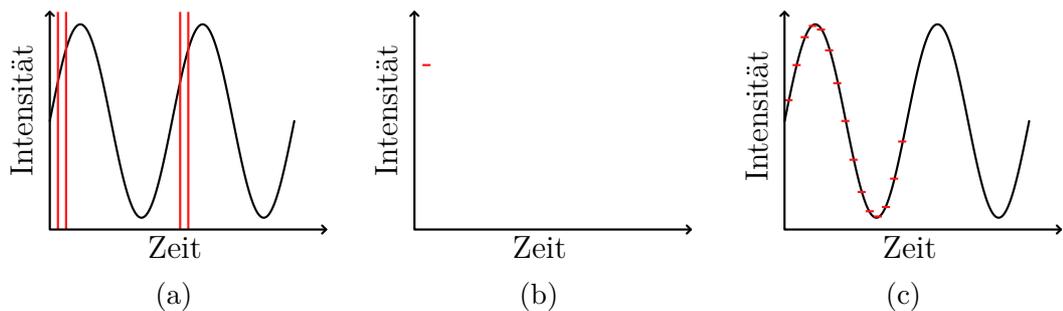


Abbildung 6.1: Funktionsprinzip der phasenaufgelösten Kamera:

(a) Die Helligkeit des aufzunehmenden Objekts ändert sich periodisch. Die phasenaufgelöste Kamera belichtet in verschiedenen Perioden den gleichen Phasenabschnitt (jeweils zwischen den roten Linien).

(b) Diese Belichtung führt zu einem Bild des Objektes mit über diesen Phasenbereich gemittelter Intensität (rot).

(c) Werden auf diese Weise entsprechend der zeitlichen Auflösung Bilder über die gesamte Periode aufgenommen, kann der ursprüngliche Helligkeitsverlauf zeitlich hoch aufgelöst nachvollzogen werden.

Mit der verwendeten Kamera sind Auflösungen von bis zu 2 ns möglich. Um Bilder zu erhalten, die nicht verschwommen sind, ist es notwendig, dass der Prozess über die Dauer der Aufnahme aller Einzelbilder des Prozesses, welche mehrere Minuten betragen kann, phasenstabil ist. Ansonsten würden verschiedene Phasen des periodischen Prozesses auf einem Bild gleichzeitig abgebildet und eine Auswertung erschwert. Bei gleichbleibender Intensität wird die Aufnahmezeit umso länger, je kürzer die Belichtungszeit ist. Phasenaufgelöste Kameras wurden bereits von verschiedenen Gruppen zur Untersuchung von Plasmen eingesetzt (Gans et al. 2004; Schulze et al. 2008). Auf diese Weise konnte zum Beispiel von (Teschke et al. 2005) gezeigt werden, dass der Effluent des von ihnen untersuchten Atmosphärendruck-Plasmajets aus Plasma Bullets gebildet wird.

In diesem Kapitel wird eine solche phasenaufgelöste Kamera verwendet, um die Entladung im Inneren des Plasmajets zu untersuchen. Dabei sollen die Dynamik der Entladung und der Einfluss der Plasma-Cycle-Time charakterisiert werden. Es wird zunächst der Versuchsaufbau der Untersuchungen beschrieben und anschließend werden die erzielten Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

### 6.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Der Versuchsaufbau der Messungen mit der phasenaufgelösten Kamera ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Kamera ist auf das Fenster im Gehäuse des Plasmajets FG5001 gerichtet, durch welches die Entladung beobachtet werden kann. Zur zeitlichen Synchronisation der Aufnahmen mit den einzelnen Entladungen wird der Trigger des Generators für die Entladungspulse mit der Kamera verbunden. Für die Steuerung der Kamera wird die Software Andor Solis verwendet, über welche auch der Delay eingestellt wird. Dieser wird nach jedem Bild um die gewünschte Schrittweite verstellt, bis die gesamte Periode des untersuchten Prozesses aufgenommen ist.

Die Entladung im Inneren des Plasmajets FG5001 bewegt sich auf Zeitskalen von einigen Millisekunden. Eine Aufnahme der gesamten Entladungsperiode ohne Bewegung der Entladung ist nicht möglich, da entweder das Signal-Rausch-Verhältnis zu gering, oder die Aufnahmezeit zu lang ist. Daher werden Auflösungen  $\Delta t$  von  $0,5 \mu\text{s}$  und  $1 \mu\text{s}$  verwendet. Bei diesen Auflösungen ist die Aufnahmezeit ausreichend gering, so dass sich die Entladung nicht während der Aufnahmezeit  $t_{\text{Belichtung}}$  eines Bildes bewegt.

Es zeigt sich, dass die Sensitivität der Kamera für verschiedene Einstellungen des Delays unterschiedlich ist. Um dies zu kompensieren, wird mit Hilfe einer Glühlampe eine Kalibrierkurve aufgenommen (siehe Anhang B). Weiterhin zeigen einige Bilder eine um den Faktor 10 bis 20 erhöhte Intensität. Wiederholte Aufnahmen bei gleichen Parametern offenbaren, dass die Zeitpunkte der hohen Intensitäten zufällig im Zeitverlauf verteilt sind und diese sich von einer Messung zur nächsten verschieben oder gar nicht auftreten. Um dieses Problem zu umgehen und gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wird jeder untersuchte Parametersatz mehrfach aufgenommen und die Bilder mit sehr hoher Intensität werden bei der Interpretation der Ergebnisse nicht berücksichtigt.

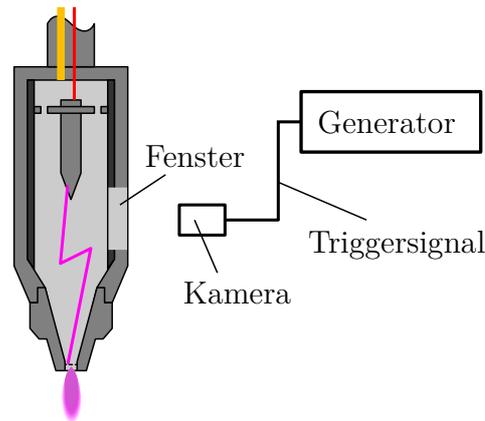
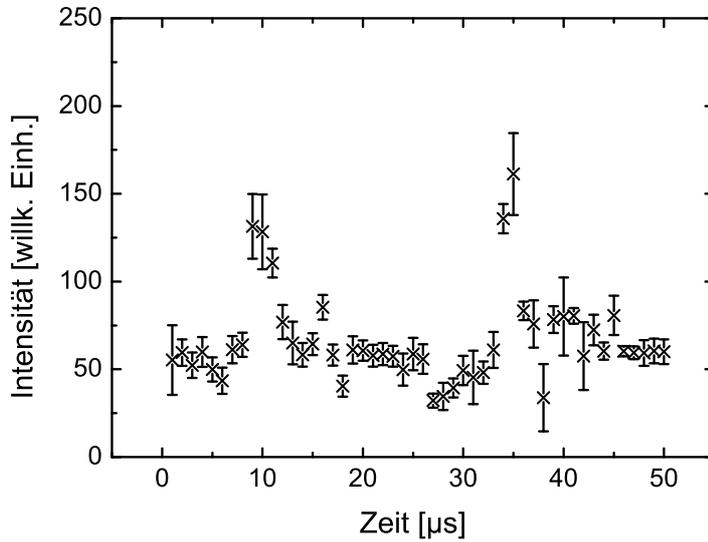


Abbildung 6.2: Skizze des Versuchsaufbaus für Aufnahmen mit der phasenaufgelösten Kamera (Skizze des Plasmajets nach Kewitz et al. 2015). Die Kamera beobachtet die Entladung durch das Fenster im Gehäuse des Plasmajets. Sie ist zur zeitlichen Synchronisation mit der Entladung mit dem Trigger des Generators, welcher die Entladungen steuert, verbunden.

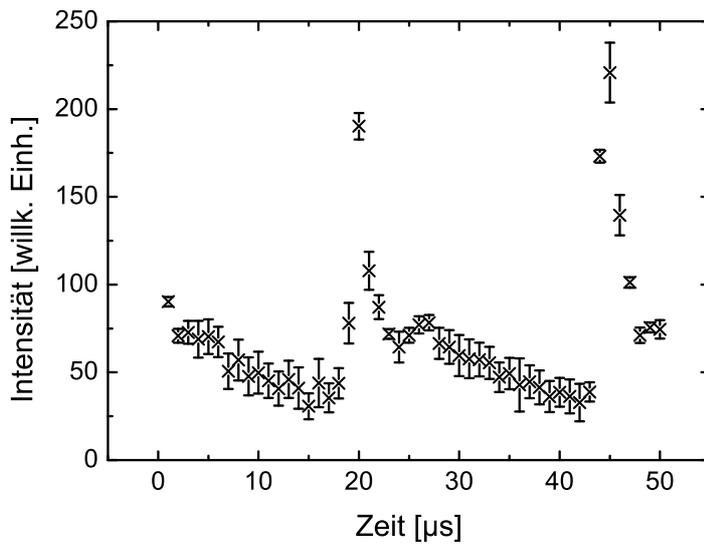
Zur Auswertung der Aufnahmen wird die Software Matlab (MathWorks 2017) verwendet. Zunächst werden die Intensitäten der Bilder um die ermittelten Kalibrierfaktoren korrigiert. Anschließend wird bei den einzelnen Bildern der Entladungsbereich ausgeschnitten und das Intensitätsmaximum in jeder Zeile ermittelt. Um die Intensitätsdifferenz zum nicht beleuchteten Bereich außerhalb des Ausschnitts zu erhalten, wird von diesem Wert der Mittelwert des Restbildes außerhalb des ausgeschnittenen Bereichs abgezogen. Im Ergebnis wird durch diese Auswertung ein Wert für jede Zeile im Entladungsbereich ermittelt. In den Abbildungen werden die über den Bildausschnitt gemittelten Intensitätsmaxima über die Zeitpunkte in der Entladungsperiode aufgetragen.

## 6.2 Ergebnisse und Diskussion

Ein typisches Ergebnis der Aufnahmen ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass während einer Periode ( $f = 20 \text{ kHz}$ ) zwei Entladungen im Abstand von  $25 \mu\text{s}$  gezündet werden. Nach dem steilen Anstieg beim Start der Entladungen fallen die Intensitäten langsamer ab. Bei den durchgeführten Variationen der Spannung und des Gasflusses können keine Änderungen der Entladungsentwicklung mit der Kamera festgestellt werden. Lediglich eine Änderung der Plasma-Cycle-Time verschiebt die Entladung im Zeitverlauf (siehe Abb. 6.3). Es ist deutlich, dass die Entladungszeit nicht dem Tastverhältnis, dargestellt durch die Plasma-Cycle-Time, entspricht. Auch skaliert die Entladungszeit nicht mit der Plasma-Cycle-Time. Dies bestätigt die Messungen des Energieeinstroms im Kapitel 4 für verschiedene Einstellungen der Plasma-Cycle-Time. Beim Vergleich der Ergebnisse in Abbildung 6.3 fällt auf, dass die zweite Entladung eine höhere Intensität aufweist. Dies wird im Mittel bei allen Parametern beobachtet. Die



(a)



(b)

Abbildung 6.3: (a) Verlauf der Lichtintensität bei einer Plasma-Cycle-Time von 100 %. Die Entladungen finden zu den Zeitpunkten 9  $\mu\text{s}$  und 34  $\mu\text{s}$  statt.

(b) Bei einer Plasma-Cycle-Time von 40 % finden die Entladungen bei 19  $\mu\text{s}$  und 44  $\mu\text{s}$  statt.

( $\Delta t = 1 \mu\text{s}$ ,  $t_{\text{Belichtung}} = 1 \text{ ms}$ ,  $U = 300 \text{ V}$ ,  $I = 15,6 \text{ A}$ ,  $f = 20 \text{ kHz}$ ,  $Q = 30 \text{ slm N}_2$ , DK 1)

Höhe und das Verhältnis der Intensitäten schwankt dabei über die verschiedenen Messungen hinweg. Vermutlich ist die Signalform der elektrischen Impulse für die beiden Entladungen einer Periode unterschiedlich. Der Intensitätsunterschied zwischen den gezeigten Messungen ist im Rahmen der Schwankungen. Die eingezeichneten Messunsicherheiten entsprechen der Unsicherheit des Mittelwerts der jeweiligen Messung, welche deutlich kleiner sind als die Schwankungen zwischen verschiedenen Messungen.

Um das in den Ergebnissen angedeutete Abklingen der Lichtemission der Entladung genauer zu untersuchen, werden Messungen mit einer höheren Auflösung von  $0,5\ \mu\text{s}$  durchgeführt. Aus den exponentiellen Anpassungen der abfallenden Intensitäten wiederholter Messungen (Abb. 6.4) ergibt sich der Mittelwert der Abklingzeit zu  $(3 \pm 2)\ \mu\text{s}$ . Diese Zeit ist deutlich größer als die Lebensdauern der das Spektrum dominierenden Zustände von  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2^+$ , welche im Bereich weniger Nanosekunden liegen (siehe Kapitel 5.2). Die Abklingzeit beschreibt daher die abnehmende Reaktivität im Plasma durch sinkende Dichten der reaktiven Spezies sowie deren abnehmende Temperaturen. Da die Abklingzeit größer als  $1\ \mu\text{s}$  ist, folgt, dass es bei der gepulsten Entladung des Plasmajets zum Durchbruch kommt (Kogelschatz und Salge 2008). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Temperaturbestimmung von (Kubota et al. 2009). Aus dieser Temperaturbestimmung schlussfolgern (Kubota et al. 2009), dass es sich um eine Bogenentladung handelt. Die Temperaturen in Bogen- und Funkenentladungen sind jedoch ähnlich und der hier gezeigte zeitliche Verlauf entspricht dem einer Funkenentladung (Raizer und Allen 1997).

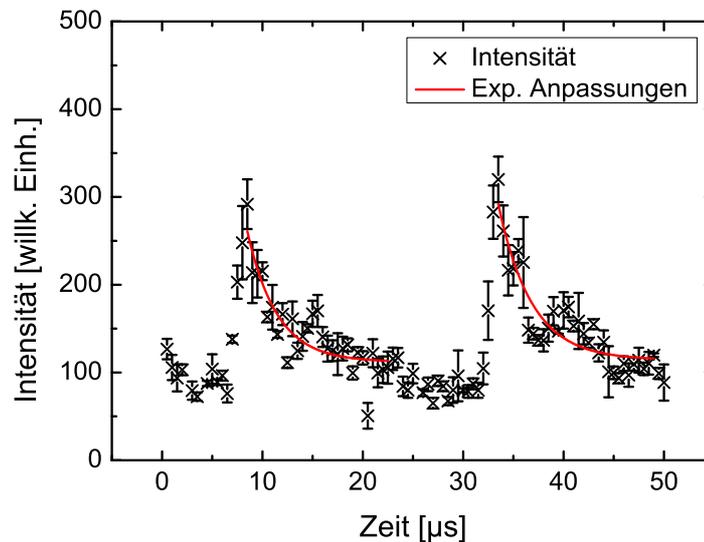


Abbildung 6.4: Verlauf der gemittelten Intensität über eine vollständige Periode der gepulsten Entladung. Die Intensitäten der Entladungen fallen näherungsweise exponentiell ab. Etwa  $7\ \mu\text{s}$  nach den Maxima sind weitere, weniger ausgeprägte Intensitätssteigerungen zu sehen ( $\Delta t = 0,5\ \mu\text{s}$ ,  $t_{\text{Belichtung}} = 5\ \text{ms}$ ,  $U = 300\ \text{V}$ ,  $I = 15,6\ \text{A}$ ,  $f = 20\ \text{kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100\ \%$ ,  $Q = 30\ \text{slm N}_2$ ,  $\text{DK } 1$ ).

Etwa  $7\ \mu\text{s}$  nach dem Durchbruch gibt es ein zweites schwächeres Intensitätsmaximum. Dieses könnte sich aus dem Verlauf der Strom- und Spannungskurven ergeben (vgl. Uman et al. 1970). Zur Überprüfung dieser Hypothese ist eine kombinierte Messung der zeitlichen Dynamik mit diesen Verläufen notwendig.

### 6.3 Fazit

Durch die Aufnahmen mit der phasenaufgelösten Kamera konnte die Dynamik der Entladung im Inneren des Plasmajets gezeigt werden. Die Zeitkonstante im Bereich von wenigen Mikrosekunden zeigt, dass es zu einem Durchbruch kommt. Aus dem unmittelbar an den Durchbruch anschließenden Abfall ergibt sich, dass es sich hierbei um eine Funkenentladung handelt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die zweite Entladung einer Periode die intensivere ist, also größere Plasmadichten vorliegen. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Entladungszeit nicht mit der Plasma-Cycle-Time korreliert. Stattdessen verschiebt die Plasma-Cycle-Time den Zeitpunkt der Entladungen innerhalb einer Periode. Einflüsse von anderen Parametern konnten nicht aufgelöst werden. Hierzu erscheinen Untersuchungen mit einer phasenaufgelösten Kamera in Kombination mit der Betrachtung der sekundären elektrischen Signale geeignet. Dadurch könnte eine bessere Korrelation der Entladungszeiten mit den Aufnahmezeiten und so eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses gelingen. Zusätzlich könnte auf diese Weise der Ursprung der schwächeren Intensitätsmaxima  $7\ \mu\text{s}$  nach dem Durchbruch geklärt werden.

# 7 Partikelbildung

Ein Ziel des Projektes, in welches diese Arbeit eingebunden war, war die Herstellung von amorphen Kohlenwasserstoff-Schichten. Solche Schichten wurden bereits mit der Hilfe von Atmosphärendruckplasmen und -Plasmajets erzeugt (Pothiraja et al. 2011; Benedikt et al. 2006). Mit der Art der hier untersuchten Plasmajets wurden bereits siliziumorganische Schichten aufgetragen (Regula et al. 2012).

In dieser Arbeit wird die Schichtbildung durch die Zugabe von Acetylen in den Effluents untersucht. Die aus der Behandlung resultierenden Schichten werden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet und die Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) diagnostiziert. In diesem Kapitel werden zunächst zum besseren Verständnis der Ergebnisse die Diagnostiken vorgestellt, daran anschließend die Versuchsdurchführung und schließlich werden die auf diese Weise erzeugten Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

## 7.1 Rasterelektronenmikroskopie

In der Rasterelektronenmikroskopie werden Oberflächen durch Beschuss mit einem Elektronenstrahl untersucht. Der Elektronenstrahl wird durch ein Linsensystem aus elektrostatischen oder magnetischen Linsen auf einen schmalen Bereich fokussiert. Bei modernen Geräten beträgt der Durchmesser dieses Bereichs 1 nm bis 10 nm. Die in das Substrat eindringenden Elektronen wechselwirken mit den Atomen und Elektronen des Substrats. Dabei führen elektrostatische Wechselwirkungen mit den Atomkernen zu elastischen Stößen und Wechselwirkungen mit den Elektronen des Substrats zu inelastischen Stößen. Eintretende Elektronen können durch elastische Stöße mit geringem Energieverlust wieder aus dem Material heraus gelenkt und somit zurückgestreut werden. Bei inelastischen Stößen übertragen die eintreffenden Elektronen Energie an Elektronen des Substratmaterials, können diese herauslösen und auf diese Weise Sekundärelektronen erzeugen. Da die von den Atomen gelösten Elektronen sich im Durchschnitt nur bis zu 2 nm bewegen, ist der Bereich der Sekundärelektronenbildung deutlich kleiner als die Eindringtiefe der Elektronen, die abhängig vom Material und der Energie der Elektronen mehrere Mikrometer betragen kann. Zudem steigt die Sekundärelektronenemission mit abnehmendem Auftreffwinkel des Elektronenstrahls auf der Oberfläche mit dem Kehrwert des Kosinus dieses Winkels an. Wird der Elektronenstrahl in einem Raster über die Oberfläche geführt, ergibt die Detektion der Sekundärelektronenemission ein topographisches Bild dieser Oberfläche. Die Vergrößerung des Bildes wird durch den Abstand der Messpunkte gesteuert. Ist der Detektor für die Sekundärelektronen nicht direkt

über der Oberfläche platziert, sondern seitlich, ergibt sich ein asymmetrisches Bild, bei welchem dem Detektor zugewandte Flächen heller erscheinen.

Auch die zurückgestreuten Elektronen können verwendet werden, um Informationen über die Oberfläche und tieferen Schichten zu gewinnen. Sie unterscheiden sich von den Sekundärelektronen insbesondere durch ihre wesentlich höhere Energie bis hin zur Energie der Elektronen aus dem Elektronenstrahl im Bereich von einigen Kilovolt im Gegensatz zu einigen bis wenigen hundert Elektronenvolt. Den Energieunterschied ausnutzend kann die Auswahl der jeweiligen Elektronenart durch eine Spannung am Detektor erfolgen. Daneben existieren weitere Möglichkeiten Informationen aus dieser Messung zu gewinnen. Eine dieser Messmöglichkeiten ist die Ermittlung des Stroms, welcher durch das Substrat fließt. Dieser entspricht dem Elektronenstrahl abzüglich den zurückgestreuten und Sekundärelektronen. (Egerton 2005)

## 7.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Neben der Bildung von Sekundärelektronen führen inelastische Stöße der einfallenden Elektronen mit Elektronen im Substratmaterial auch zur Anregung. Dabei werden auch Elektronen aus den inneren Schalen so stark angeregt oder vom Atom gelöst, dass die Relaxation des Atoms in den Grundzustand zur Emission von Röntgenstrahlen führt. Diese Übergänge sind wie im optischen Bereich (siehe Kapitel 5) charakteristisch für jedes Element. Eine Analyse des Spektrums führt somit zur Bestimmung der Bestandteile des Festkörpers. Neben den Emissionslinien wird von den einfallenden Elektronen auch Bremsstrahlung durch elastische Wechselwirkungen mit Atomkernen erzeugt. Die Bremsstrahlung zeichnet sich durch ein kontinuierliches Spektrum aus. Zusätzlich wird Röntgenstrahlung vom im Rasterelektronenmikroskop vorhandenen Material erzeugt, da die gestreuten Elektronen auf die umgebenden Flächen treffen und ebenfalls zur Emission von Röntgenstrahlen anregen.

Zur Detektion der Röntgenstrahlung wird eine Halbleiterdiode aus einem Silizium- oder Germaniumeinkristall verwendet. Ein eintreffendes Röntgenphoton, welches den Übergangsbereich zwischen dem p- und dem n-dotierten Material erreicht, kann Elektron-Loch-Paare erzeugen. Die Anzahl  $N$  der Paare ergibt sich aus der mittleren Energie  $\Delta E$  die zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares notwendig ist, und der Energie des Photons mit der Wellenlänge  $\lambda$  gemäß

$$N = \frac{hc}{\Delta E \lambda}, \quad (7.1)$$

sofern die gesamte Energie zur Bildung der Paare aufgewendet wird. Auf diese Weise kann ein einzelnes Photon mehrere tausend Elektron-Loch-Paare erzeugen und die Anzahl der erzeugten Paare ist proportional zur Energie der Photonen. Um möglichst alle Photonen zu absorbieren, wird ein mehrere Millimeter breiter p-n-Übergangsbereich verwendet. Bei Raumtemperatur würden sich zu viele Elektron-Loch-Paare thermisch bilden. Daher wird die Diode mit flüssigem Stickstoff auf etwa 140 K gekühlt.

Durch das Anlegen einer äußeren Spannung führt die Bildung von Elektron-Loch-Paaren zu einem Strom, der wiederum proportional zur Anzahl  $N$  der Paare und somit der Energie der Photonen ist. Auf diese Weise entsteht ein Spektrum der detektierten Photonen. (Egerton 2005)

### 7.3 Versuchsaufbau und -durchführung

Für diese Untersuchungen werden 1,26 cm große Aluminiumsubstrate mit dem Plasmajet unter Zugabe des Präkursors Acetylen behandelt. Dazu werden sie auf einer Verfahreneinrichtung der Firma Plasmatreteat befestigt und mit einer definierten Geschwindigkeit  $v$  beim Abstand  $d$  durch den Effluenten bewegt. Die so behandelten Substrate werden anschließend für das Rasterelektronenmikroskop mit Gold und Palladium beschichtet. Die Beschichtung wird durchgeführt von den Mitarbeitern der Gruppe Funktionelle Morphologie und Biomechanik von Prof. Dr. S. N. Gorb, insbesondere J. Oesert, E. Appel und Dr. A. Kovalev, mit dem Magnetron Leica EM SCD 500 High-Vacuum Sputter Coater der Firma Leica Microsystems GmbH (Leica 2017). Die erzeugte Schicht aus 20% Gold und 80% Palladium hat eine Dicke von 10 nm und verbessert die Leitfähigkeit der Oberfläche. Auf diese Weise wird eine Aufladung der Oberfläche verhindert, welche im Rasterelektronenmikroskop zu einer Ablenkung des Elektronenstrahls und somit einer Störung des Bildes führen könnte. Die beschichteten Substrate (siehe Abb. 7.1) werden mit dem Rasterelektronenmikroskop Hitachi S-4800 von Hitachi High-Technologies Corporation (Hitachi 2017) untersucht. Die Beschleunigungsspannung  $U_B$  des Elektronenstrahls beträgt bei diesen Messungen 5 kV. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie wird mit dem eingebauten energy-dispersive X-ray (EDX) detector von Oxford Instruments (Oxford 2017) durchgeführt. Hier wird eine Beschleunigungsspannung von 5 kV bis 10 kV verwendet. Zur Datenaufnahme und Auswertung der EDX-Messungen wird die Software INCA Energy von Oxford Instruments, welche den Linien im Spektrum die jeweiligen Elemente zuordnet, verwendet. Für die Auswertung der mit dem Rasterelektronenmikroskop erzeugten Bilder wird die Software Matlab benutzt (siehe Anhang C).



Abbildung 7.1: Behandeltes 1,26 cm großes Aluminiumsubstrat mit Gold-Palladium-Beschichtung. Das Interferenzmuster zeigt, dass die Plasmapehandlung zu einer Beschichtung des Substrats mit zu den Seiten abnehmender Schichtdicke führt.

## 7.4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden zuerst die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie und anschließend diejenigen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie vorgestellt und diskutiert.

### 7.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen weisen eine aus Partikeln zusammengesetzte Schicht auf. In der Abbildung 7.2a ist eine solche Schicht zu sehen. Zusätzlich zeigt der Bruch in der Schicht in Abbildung 7.2b, dass sich die aus Partikeln zusammengesetzte Struktur unter der Oberfläche fortsetzt, es sich also nicht um säulenartiges Schichtwachstum handelt. Unabhängig von der Parameterwahl lassen sich im Behandlungstreifen diese Strukturen finden und außerhalb dieses Bereichs nur vereinzelte Partikel (Abb. 7.2c). Die Abbildung 7.2d zeigt die Größe der Strukturen, welche auf den anderen Bildern durch fehlerhafte Einstellungen des Rasterelektronenmikroskops nicht genau angegeben werden kann. In dieser Abbildung weisen die Partikel einen Helligkeitsgradienten auf. Dies liegt nicht, wie vermutet werden könnte, an der Position des Detektors, sondern in diesem Fall an einer ungleichmäßigen Gold-Palladium-Beschichtung. Unterscheiden lässt sich dies anhand der Richtung des Helligkeitsgradienten bei mehreren Proben. Diese zeigen in verschiedene Richtungen. Wäre die Detektorposition die Ursache, würden sie alle in die gleiche Richtung zeigen.

Neben der generellen Struktur wird der Einfluss der Präkursormenge auf die Partikelbildung untersucht. Bei den untersuchten Parametern bildet sich jeweils eine geschlossene Schicht. Die Anzahl der Partikel ist daher von der Größe der einzelnen Partikel abhängig. Die detektierte Anzahl ist von der Bildqualität abhängig. Da diese nicht ausreichend gut ist, um jedes Partikel zu detektieren, wird die relative Größenverteilung betrachtet. Hierbei wird für die Größe die sichtbare

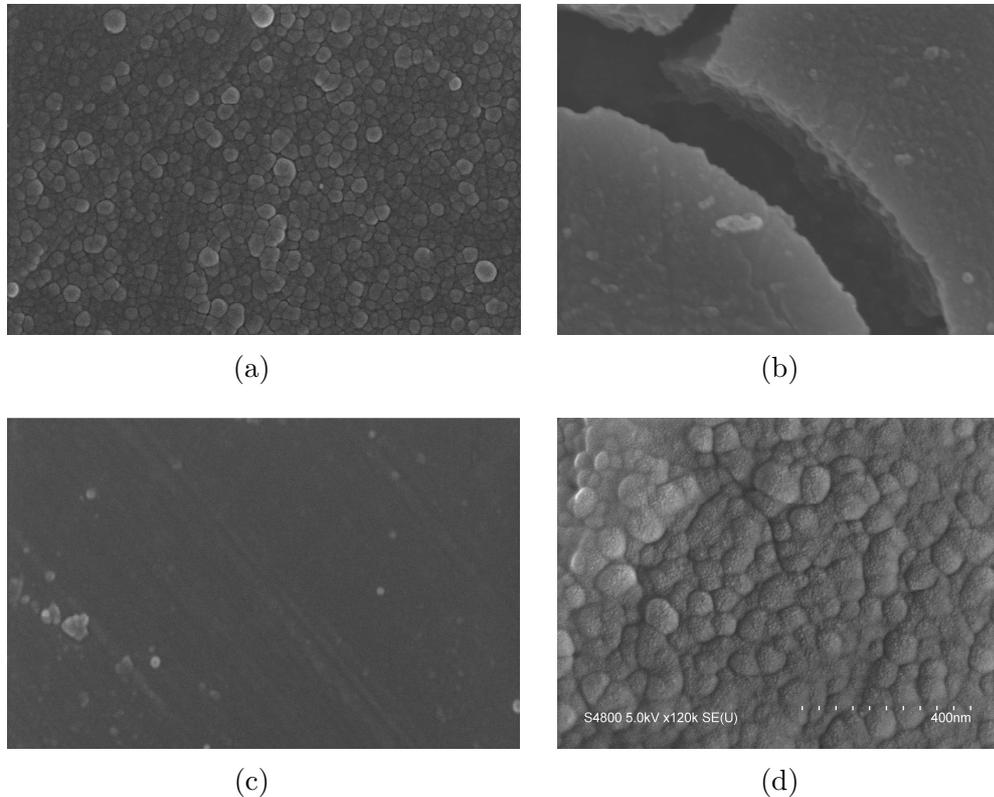


Abbildung 7.2: (a) REM-Aufnahme in der Mitte des Behandlungstreifens eines beschichteten Substrats. Es ist eine Schicht aus einzelnen Partikeln zu sehen.

(b) REM-Aufnahme eines Bruchs in der Beschichtung eines behandelten Substrates. Im Bruch sind die Bereiche unter der Oberfläche zu sehen. Die aus Partikeln zusammengesetzte Struktur setzt sich fort.

(c) Die REM-Aufnahme am unbehandelten Rand eines beschichteten Substrats zeigt vereinzelte Partikel auf der Oberfläche.

(d) REM-Aufnahme in der Mitte des Behandlungstreifens eines beschichteten Substrats mit Größenskala. Die Partikeldurchmesser sind im Bereich von 30 nm bis 120 nm.

(Vergrößerung  $V_{a,c,d} = 120\,000$ ,  $V_b = 70\,000$ , beide Detektoren bei (a) und (c), oberer Detektor bei (b) und (d),  $U = 300\text{ V}$ ,  $I = 15,5\text{ A}$ ,  $f = 19\text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100\%$ ,  $Q = 30\text{ slm N}_2$ ,  $\text{DK } 1$ ,  $Q_{P,a,c} = 0,44\text{ slm C}_2\text{H}_2$ ,  $Q_{P,b,d} = 0,29\text{ slm C}_2\text{H}_2$ ,  $v_{a,c,d} = 5\text{ m/min}$ ,  $v_b = 20\text{ m/min}$ ,  $d_{a,c,d} = 4\text{ mm}$ ,  $d_b = 10\text{ mm}$ )

Fläche eines Partikels verwendet. Diese Messungen werden mit den fehlerhaften Einstellungen durchgeführt. Da alle betrachteten Messungen dieses Vergleichs bei den gleichen Einstellungen durchgeführt werden, handelt es sich um einen systematischen Fehler und die Ergebnisse sind miteinander vergleichbar.

Die Abbildung 7.3 zeigt die so gewonnenen Größenverteilungen der sichtbaren Partikel für verschiedene Präkursormengen. In der Abbildung werden sowohl Partikel unterhalb von 300 Pixel als auch die vereinzelt Partikel über 16 000 Pixel nicht mit aufgenommen. Bei den detektierten kleinen Partikeln handelt es sich hauptsächlich um Fehler der Auswertung und bei den großen Partikeln um mehrere Partikel, die von der Software als ein einzelnes Partikel betrachtet werden. Bei allen Präkursormengen bilden sich deutlich mehr kleinere Partikel. Die Verteilungen von 0,15 slm und 0,29 slm Acetylen verlaufen zunächst ähnlich. Bei einer Fläche von 3000 Pixel knickt der Verlauf der Verteilung von 0,29 slm Acetylen jedoch ab und fällt langsamer, während derjenige von 0,15 slm nur noch einzelne Partikel aufweist. Die Werte liegen dennoch über den anderen Verläufen, da bei 0,15 slm Acetylen weniger Partikel detektiert werden können. Dies ist ebenfalls die Begründung für den im Vergleich höheren Messwert bei einer Fläche von 12 000 Pixel. Der Verlauf von 0,49 slm Acetylen hebt sich deutlicher von den anderen beiden ab und weist eine höhere relative Anzahl größerer Partikel auf. Insgesamt lässt sich daher festhalten, dass eine Erhöhung der Präkursormenge zur Bildung von größeren Partikeln führt.

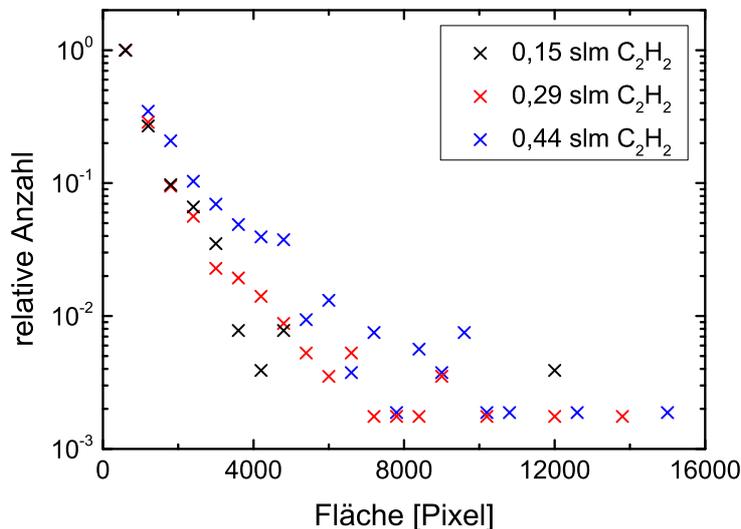


Abbildung 7.3: Größenverteilungen schichtbildender Partikel für verschiedene Präkursormengen (Histogramm). Die drei Verläufe zeigen einen deutlichen Abfall zu größeren Flächen, wobei eine erhöhte Präkursormenge zu einer Steigerung der Bildung großer Partikel führt (Breite der Histogrammklassen: 600 Pixel,  $U = 300$  V,  $I = 15,5$  A,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm  $N_2$ , DK 1,  $v = 5$  m/min,  $d = 4$  mm).

Die Partikelgröße steigt auch bei Präkursormengen über 0,25 slm weiter an, obwohl zusätzliche Präkursormengen über diesem Wert zwar zu erhöhter Lichtemission (Kapitel 5.2), allerdings nicht wesentlich zum Energieeinstrom auf das Substrat beitragen, wie im Kapitel 4 gezeigt wurde. Auch wird direkt unter dem Auslass des Plasmajets kein weiteres Acetylen umgesetzt (siehe Kapitel 5.3). Wie bei der weiter steigenden Lichtemission der gebildeten Moleküle mit zunehmendem Acetylenfluss, lässt sich auch das weitere Anwachsen der Partikel durch eine erhöhte Verweilzeit der Reaktanten im Effluenten erklären. Dabei wird angenommen, dass das zusätzliche Acetylen die Diffusion der gebildeten Reaktanten aus dem Effluenten heraus verringert, indem es am Rand des Effluenten entlang strömt und die Vermischung mit der umgebenden Atmosphäre begrenzt. Auf diese Weise wird kein weiteres Acetylen ab einem Fluss von etwa 0,25 slm umgesetzt, es wird kein signifikanter Beitrag zum Energieeinstrom über das erreichte Niveau hinaus geleistet und die Lichtemission steigt ebenso wie die Partikelgröße an.

Neben den Partikeln in diesem Größenbereich, zeigen die Aufnahmen eines Substrats in den Abbildungen 7.4a und 7.4b auch wesentlich größere Partikel bis über einem Mikrometer, die mit den kleineren Partikeln beschichtet sind. Ihre Zusammensetzung wird im nächsten Abschnitt untersucht, um ihren Ursprung zu bestimmen.

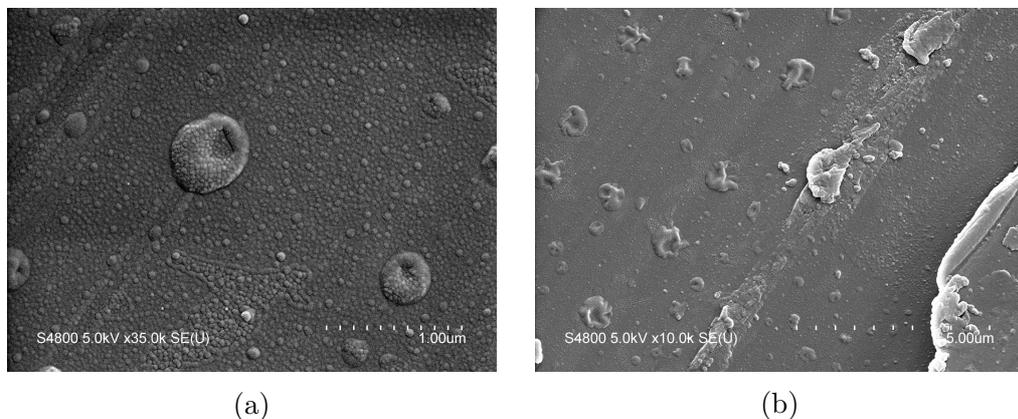


Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen von Partikeln mit einer Größe von mehreren hundert Nanometern bis über einem Mikrometer.

(a) Bei einer Vergrößerung von 35 000 sind verschieden große Partikel zu sehen, die mit kleineren Partikeln beschichtet sind.

(b) Die Aufnahme mit einer Vergrößerung von 10 000 zeigt mehrere große Partikel verschiedener Form und Größe.

(oberer Detektor,  $U = 250$  V,  $I = 11,6$  A,  $f = 19$  kHz, PCT = 100 %,  $Q = 30$  slm  $N_2$ ,  $Q_P = 0,29$  slm  $C_2H_2$ , DK 1,  $v = 5$  m/min,  $d = 4$  mm)

## 7.4.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Untersuchungen der Zusammensetzung der Schicht mittels EDX-Messungen zeigen, dass die abgeschiedenen Schichten Kohlenstoff enthalten (Abb. 7.5, Tab. 7.1). Wasserstoff kann mit dem verwendeten Gerät nicht gemessen werden, da die Linien des Wasserstoffs unterhalb des Detektionslimits liegen. Daher ist die Diagnostik bei Kohlenwasserstoffen auf Kohlenstoff beschränkt. Aus der Detektion von Kohlenstoff kann zusammen mit den chemischen Reaktionsschemata (siehe Kapitel 2.3) geschlossen werden, dass Kohlenwasserstoffschichten abgeschieden werden, die amorph sind (vgl. Tielens 2008; Thyen et al. 1997).

Neben Kohlenstoff wird insbesondere Aluminium detektiert. Die Schichtdicke ist also geringer als die Tiefe, aus welcher noch Röntgenstrahlen emittiert werden (einige Mikrometer, Egerton 2005), so dass das Substratmaterial beobachtet werden kann. Weiterhin finden sich Arsen und Hafnium im Spektrum. Diese Stoffe befinden sich in den zum Rasterelektronenmikroskop gehörenden Komponenten und resultieren aus zurückgestreuten Elektronen, die diese Komponenten treffen und das Material zur Emission anregen.

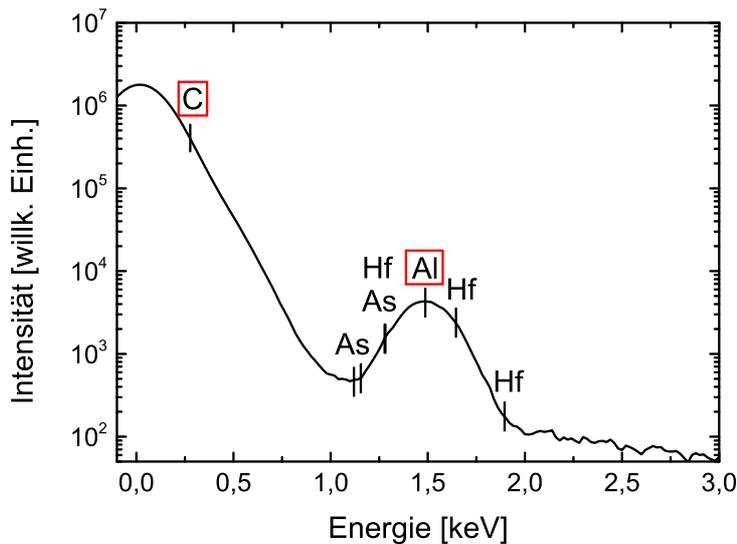


Abbildung 7.5: EDX-Spektrum aus der Mitte des Behandlungstreifens eines Substrats. Das Spektrum zeigt, dass die aufgebrauchte Schicht Kohlenstoff beinhaltet. Daneben werden das Substratmaterial Aluminium sowie Elemente aus der Versuchsanlage detektiert ( $U = 300 \text{ V}$ ,  $I = 15,4 \text{ A}$ ,  $f = 19 \text{ kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100 \%$ ,  $Q = 30 \text{ slm N}_2$ ,  $Q_P = 0,29 \text{ slm C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{DK } 1$ ,  $v = 5 \text{ m/min}$ ,  $d = 4 \text{ mm}$ ,  $V_B = 5 \text{ kV}$ ).

Die Abbildung 7.6 zeigt die Ergebnisse der EDX-Messungen an den im vorherigen Abschnitt beschriebenen großen Partikeln (Abb. 7.4). Im Spektrum zeigen sich Emissionslinien von Kupfer. Das bedeutet, dass diese Partikel aus dem verwendeten Düsenkopf gelöst werden, welcher einen hohen Kupferanteil besitzt (Knospe 2013). Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der optischen

Tabelle 7.1: Emissionslinien aus den EDX-Spektren der beiden untersuchten Substrate. Die Energien stimmen mit den Angaben in der Arbeit von (Bearden 1967) überein.

Spezies	Energie [keV]	Spezies	Energie [keV]
C	0,277	Nb	1,902
Al	1,487		1,996
As	1,120		2,166
	1,155	P	2,014
	1,282		2,139
Hf	1,278	Pd	2,503
	1,645		2,660
	1,895		2,839
Cu	0,811	Au	1,648
	0,832		2,123
	0,930		2,410

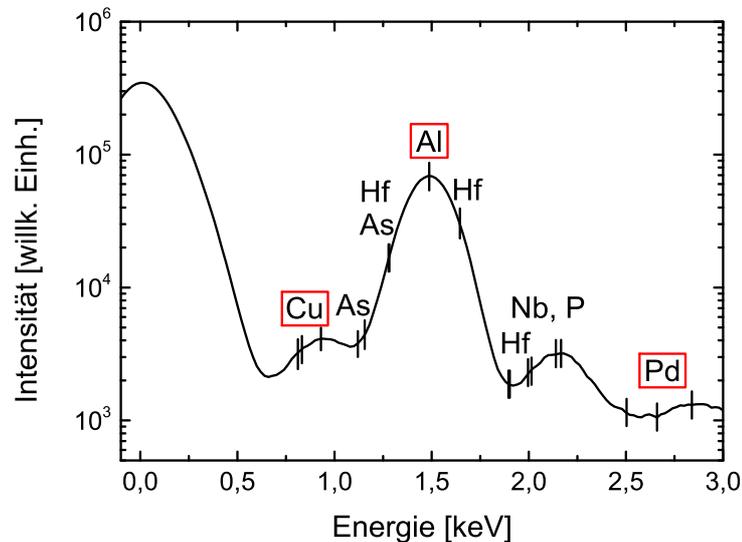


Abbildung 7.6: EDX-Spektrum an der Stelle eines etwa  $1\ \mu\text{m}$  großen Partikels. Neben dem Substratmaterial Aluminium und Stoffen aus der Versuchsanlage wird Kupfer detektiert. Das Substrat ist mit Gold-Palladium beschichtet ( $U = 250\ \text{V}$ ,  $I = 11,6\ \text{A}$ ,  $f = 19\ \text{kHz}$ ,  $\text{PCT} = 100\ \%$ ,  $Q = 30\ \text{slm N}_2$ ,  $Q_P = 0,29\ \text{slm C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{DK } 1$ ,  $v = 5\ \text{m/min}$ ,  $d = 4\ \text{mm}$ ,  $V_B = 10\ \text{kV}$ ).

Emissionsspektroskopie (Kapitel 5.2). Diese Verunreinigungen müssen bei der Qualität der Beschichtung berücksichtigt werden. Sofern eine hohe Reinheit gefordert ist, sollten Parameter verwendet werden, bei denen dieser Effekt in mög-

lichst geringem Umfang auftritt. Zur genauen Analyse, welche Parameter dies gewährleisten, sind weitere Messungen notwendig. Die Emission von Kohlenstoff ist in dieser Messung trotz der Partikelschicht auf dem großen Partikel zu gering, um zugeordnet zu werden.

Das Spektrum (Abb. 7.6) und die Auflistung der detektierten Materialien in der Tabelle 7.1 weisen zudem noch Niob, Phosphor und Palladium auf. In der Tabelle 7.1 ist zusätzlich das in weiteren Messungen gefundene Gold aufgelistet. Niob und Phosphor befinden sich ebenso wie Arsen und Hafnium im Messgerät. Da dieses Substrat zunächst für das Rasterelektronenmikroskop präpariert wurde, ist es mit Gold-Palladium beschichtet.

### 7.5 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass mit dem Atmosphärendruck-Plasmajet unter Zugabe des Präkursors Acetylen Schichten aus amorphem Kohlenwasserstoff gebildet werden. Diese setzen sich aus im Plasma gebildeten Partikeln zusammen. Die Größe der Partikel liegt im Bereich von 30 nm bis 120 nm und die Größenverteilung ist abhängig von der Konzentration des Präkursors. Es wurde gezeigt, dass eine steigende Konzentration zu einer erhöhten Anzahl größerer Partikel führt. Dieser Zusammenhang besteht auch bei Acetylenzugaben über 0,25 slm, welches vermutlich durch eine erhöhte Verweilzeit der Reaktanten im Effluenten bewirkt wird. Um die Abhängigkeiten der Schicht- und Partikeleigenschaften von den Entladungsparametern, insbesondere der Leistung und dem Arbeitsgasfluss, genauer festzustellen, sind weitergehende Untersuchungen notwendig. Zur Modellbildung könnten auch Simulationen beitragen. Hierfür wären neben der Diagnostik der gebildeten Schichten und Partikel auch eine genauere Bestimmung der Eigenschaften des Effluenten, insbesondere die Dichten und Temperaturverteilungen der verschiedenen Spezies, notwendig. Neben den Kohlenwasserstoffpartikeln werden auch Partikel aus Kupfer beobachtet, welche die Beschichtung verunreinigen. Die Kupferpartikel stammen vom verwendeten Düsenkopf, aus welchem sie durch das Plasma gelöst werden.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Atmosphärendruck-Plasmajets untersucht, welche einen hohen Gas- und Energieumsatz aufweisen. Hierzu sind passive kalorimetrische Sonden zur Bestimmung des Energieeinstroms auf ein Substrat, ein optisches Spektrometer zur Emissionsspektroskopie, ein Quantenkaskadenlaser zur Absorptionsspektroskopie, eine phasen aufgelöste Kamera zur Analyse der Entladungsdynamik sowie ein Rasterelektronenmikroskop und energiedispersive Röntgenspektroskopie zur Untersuchung gebildeter Schichten eingesetzt worden.

Für den Einsatz bei den untersuchten Plasmajets wurde das Design der passiven kalorimetrischen Sonde an die Bedingungen der Plasmajets angepasst. Insbesondere wurden die Dicke des Substrats erhöht, damit die Sonde der mechanischen Belastung durch den hohen Gasfluss standhält, die Messfläche verkleinert, um die Ortsauflösung für die großen Gradienten im Effluenten zu erhöhen, und die Gesamtfläche der Sonde vergrößert, um ein anwendungsnahes Strömungsprofil zu erhalten. Außerdem wurde eine neue Analyseverfahren für die erhaltenen Messwerte entwickelt, da die bisherigen zu großen Ungenauigkeiten bei Energieeinstromen im Bereich von  $100 \text{ W/cm}^2$  führen. Mit der neuen Analyseverfahren lassen sich auch die hohen Energieeinstrome präzise bestimmen.

Die auf diese Weise ermittelten Ergebnisse zeigen, dass der Energieeinstrom auf der Substratoberfläche ein Gaußprofil besitzt, quadratisch mit dem Abstand zum Plasmajet abnimmt und linear von der eingespeisten Spannung abhängig ist. Weiterhin ist der Energieeinstrom für große Plasma-Cycle-Times unabhängig von dieser. Die Grenze für den Abfall des Energieeinstroms bei kleinen Werten der Plasma-Cycle-Time ist von der verwendeten Anlage abhängig. Ebenso von der verwendeten Anlage abhängig ist der Einfluss der Entladungsfrequenz. Bei Verwendung der Plasmajets FG5001 steigt der Energieeinstrom mit der Entladungsfrequenz an. Dies wird auf eine erhöhte Vorionisation durch die verringerte Zeit zwischen zwei Entladungen zurückgeführt. Durch die erhöhte Dichte angeregter Spezies im Entladungsvolumen können die Entladungen bei geringerer Spannung zünden und die Entladungszeit und -leistung erhöhen sich. Dieses Verhalten wird auch beim Plasmajet FG5005 beobachtet. Für Frequenzen unterhalb von etwa  $19 \text{ kHz}$  ist der Betrieb teilweise instabil, wodurch bei dieser Anlage die Stromstärke erhöht wird und der Energieeinstrom trotz kürzerer Entladungszeiten steigt. Weiter wurde gezeigt, dass der Einfluss des Arbeitsgasflusses sowohl von der verwendeten Anlage als auch dem Düsenkopf des Plasmajets beeinflusst wird. Beim FG5001 steigt mit größerem Arbeitsgasfluss die aufgenommene Leistung, wodurch auch der Energieeinstrom steigt. Hingegen bleibt beim FG5005 die Leistung konstant. Die Verwendung verschiedener Düsenköpfe hat gezeigt, dass deren Geometrie einen starken Einfluss auf die Abhängigkeit des Energie-

einstroms vom Gasfluss haben. Der Vergleich am FG5005 zeigt, dass der Einsatz eines Düsenkopfes mit einem zusätzlichen Relaxationsvolumen zunächst zu einem sinkenden Energieeinstrom mit steigendem Arbeitsgasfluss führt. Ab etwa 40slm steigt in diesem Fall die Primärleistung mit dem Arbeitsgasfluss an und der Energieeinstrom bleibt konstant. Im Relaxationsvolumen kann das Plasma durch die zusätzliche Zeit thermalisieren, wodurch das Zentrum kühler wird und sich der Energieeinstrom zentral unter dem Plasmajet verringert. Die steigende Primärleistung ab etwa 40slm wird einem größeren Entladungsvolumen durch eine sich ins Relaxationsvolumen ausbreitende Entladung zugeordnet. Insgesamt ist der Energieeinstrom mit dem Einsatz eines Relaxationsvolumens deutlich geringer, wodurch eine weitere Einstellmöglichkeit gegeben ist.

Veränderungen der SONDENSspannung ergaben, dass der Einfluss geladener Teilchen auf den Energieeinstrom zu vernachlässigen und daher die Dichten dieser Spezies im Effluenten gering sind. Weiterhin wurde eine geheizte passive kalorimetrische Sonde verwendet, um den Einfluss der Substrattemperatur auf den Energieeinstrom zu bestimmen. Auf diese Weise kann zwischen verschiedenen Beiträgen des Energieeinstroms unterschieden werden und im Falle des verwendeten Plasmajets die mittlere Neutralgastemperatur am Ort der Messfläche bestimmt werden. Die Untersuchungen des Einflusses des Präkursors Acetylen zeigen, dass der Energieeinstrom signifikant beeinflusst wird. Ab einer Menge von etwa 0,25slm Acetylen wurde eine Sättigung beobachtet und der Energieeinstrom nicht mehr verändert.

Die Sättigung des Acetylenumsatzes konnte mit den Konzentrationsmessungen der Laserabsorptionsspektroskopie bestätigt werden. Hingegen zeigen die Ergebnisse der optischen Emissionsspektroskopie weiter ansteigende Emissionsintensitäten der Dissoziations- und Reaktionsprodukte CN und C<sub>2</sub> und diejenigen der Rasterelektronenmikroskopie steigende Größenverteilungen der schichtbildenden Nanopartikel für steigende Acetylenzugaben. Insgesamt führt das zusätzliche Acetylen über einer Menge von etwa 0,25slm zu einer erhöhten Produktion oder Anregung der detektierten Spezies und zur Bildung größerer Partikel im Effluenten, ohne dabei mehr Acetylen umzusetzen oder den Energieeinstrom zu verändern. Dies wird einer erhöhten Verweilzeit der Reaktanten im Effluenten zugeordnet, die durch eine Verringerung der Diffusion dieser Teilchen aufgrund der erhöhten Acetylenmenge um den Effluenten herum bedingt wird. Die Messungen der optischen Emissionsspektroskopie zeigen zudem, dass sich bei dem verwendeten Düsenkopf sauerstoffhaltige Verbindungen im Effluenten in unmittelbarer Nähe zum Plasmajet befinden. Da andere Autoren mit einem anderen Düsenkopf an dieser Stelle keine dieser Verbindungen finden konnten, kann gefolgert werden, dass die Wahl des Düsenkopfes auch die chemische Zusammensetzung des Effluenten beeinflusst. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Düsenkopf wird die Bildung von sauerstoffhaltigen Verbindungen auf eine erhöhte Vermischung mit der umgebenden Atmosphäre aufgrund des veränderten Strömungsverlaufs durch das innen liegende Gitter zurückgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem Abstand zum Plasmajet die sauerstoffhaltigen Verbindungen dominieren, da sie im Verlauf des Effluenten weiterhin gebildet werden. Wird

---

Acetylen in den Plasmajet eingeleitet, dominieren dessen Dissoziations- und Reaktionsprodukte, insbesondere CN und C<sub>2</sub> das Spektrum. Deren Emission steigt mit zunehmender Primärspannung aufgrund der erhöhten Reaktivität und Anregung durch die zusätzlich zur Verfügung stehende Energie an. Zudem wurde gezeigt, dass sich die Emissionen der Spezies OH, CH, CN und C<sub>2</sub> bei steigendem Prozessgasfluss unterschiedlich verhalten, da hier die Konzentrationsverringerung von Acetylen und die mit dem Prozessgasfluss steigende Leistung unterschiedliche Verläufe bewirken. Die Ergebnisse zeigen darüber hinaus, dass sowohl mit, wie auch ohne Acetylen die Reaktivität im Effluenten des Plasmajets exponentiell mit dem Abstand abfällt. Der bei den untersuchten Plasmajets auftretende Effekt einer blau leuchtenden Entladung im Inneren konnte Eisen zugeordnet werden, welches sich durch die Entladung aus der Elektrode löst. Außerdem konnten die Funken im Effluenten aus dem Düsenkopf gelöstem Kupfer zugeordnet werden.

Neben der optischen Emissionsspektroskopie wurde in dieser Arbeit auch die Infrarotlaserabsorptionsspektroskopie erfolgreich angewendet. Mit dem verwendeten Q-MACS wurden die Intensitäten von Acetylen im Effluenten für verschiedene Acetylenmengen bestimmt und dieses System damit zum ersten Mal erfolgreich im Effluenten eines Plasmajets angewendet.

Die Untersuchungen der Entladungsdynamik mit einer phasenaufgelösten Kamera zeigen, dass die Emissionsintensität im Inneren des Plasmajets mit einer Zeitkonstante im Bereich von wenigen Mikrosekunden exponentiell abfällt. Aus dem zeitlichen Verlauf folgt, dass es sich um eine Funkenentladung handelt. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Plasma-Cycle-Time nicht mit der Entladungszeit korreliert. Sie bestätigen damit die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen. Zudem zeigt sich, dass die zweite Entladung innerhalb einer Periode die intensivere ist.

Schließlich wurden mit dem Atmosphärendruck-Plasmajet FG5001 durch die Zugabe von Acetylen Schichten erzeugt. Die Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops zeigen, dass die Schichten aus Nanopartikeln mit einer Größe im Bereich von 30 nm bis 120 nm zusammengesetzt sind. Die Größenverteilung dieser Nanopartikel konnte durch Variationen der Acetylenmenge beeinflusst werden. Dabei führte eine erhöhte Acetylenkonzentration zu größeren Nanopartikeln in den gebildeten Schichten. Zusammen mit den Messungen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass amorphe Kohlenwasserstoffschichten gebildet wurden. Neben den Nanopartikeln wurden auch Partikel aus Kupfer im Mikrometerbereich detektiert, die der Funkenbildung im Effluenten zugeordnet werden konnten.

Bei zukünftigen kalorimetrischen Untersuchungen an diesen Plasmajets sind, wie gezeigt, insbesondere durch die gleichzeitige Ermittlung des Energieeinstroms und der sekundären Verläufe von Stromstärke und Spannung weitere Erkenntnisse zu erwarten. Zudem sollte die Kalibrierung verbessert werden, um genauere

Ergebnisse zu erhalten.

Weitere spektroskopische Untersuchungen der Unterschiede durch die verschiedenen Düsenköpfe erscheinen ebenfalls vielversprechend.

Beim Einsatz des Q-MACS ist eine Erhöhung der Genauigkeit notwendig. Hierfür wurden Möglichkeiten aufgezeigt. Insbesondere eine Kombination mit Diagnostiken zur Temperaturbestimmung und die Ausrichtung des Plasmajets zum Abzug sind hier zu nennen.

Für weitere Studien der Entladungsdynamik und zum Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf diese sollte die Auflösung verbessert werden. Hierzu könnten die sekundären Verläufe der Spannung und der Stromstärke beitragen. Für ein besseres Verständnis der Reaktionen von Acetylen und der Dissoziations- und Reaktionsprodukte sind ausführliche Studien notwendig. Durch die Bestimmung des Einflusses verschiedener Prozessparameter in Kombination mit Simulationen zu den Reaktionen sind weitere Erkenntnisse zu erwarten.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit die Ziele des Projekts APACHE und der darüber hinaus untersuchten Fragestellungen erreicht. Mit dieser Arbeit wurde das diagnostische Spektrum für diese und ähnliche Atmosphärendruck-Plasmajets um die passive kalorimetrische Sonde und die Laserabsorptionsspektroskopie mit Q-MACS erweitert. Die vorgestellte modifizierte Analyseverfahren für passive kalorimetrische Sonden ermöglicht es, unabhängig von der Quelle hohe Energieeinträge präzise zu messen. Die dargestellten Ergebnisse zeigen bisher unbekannt Zusammenhänge zwischen dem Energieeinstrom und den Plasmaparametern, insbesondere den Einfluss der Düsenköpfe. Ebenso zeigen die Ergebnisse der optischen Emissionsspektroskopie im Vergleich mit der Literatur den Einfluss der Düsenköpfe. Darüber hinaus zeigen diese Messungen die Zusammensetzung der Entladung im Inneren des Atmosphärendruck-Plasmajets und des Effluenten sowie den Verlauf der einzelnen Spezies und den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf diese. Das Q-MACS wurde zum ersten Mal erfolgreich zur Konzentrationsmessung im Effluenten eines Atmosphärendruck-Plasmajets angewendet. Die mit einer phasenaufgelösten Kamera gemessene Dynamik zeigt, dass es sich bei der Entladung im Inneren des Plasmajets um eine Funkenentladung handelt. Weiterhin ergeben die Aufnahmen, dass die Plasma-Cycle-Time nicht mit der Entladungszeit korreliert. Außerdem konnten mit dem verwendeten Atmosphärendruck-Plasmajet erfolgreich aus Nanopartikeln zusammengesetzte amorphe Kohlenwasserstoffschichten durch die Zugabe von Acetylen hergestellt werden. Mit diesen Erkenntnissen ist eine zielgenauere Anpassung dieser Atmosphärendruck-Plasmajets an die verschiedenen Anwendungen, ebenso wie eine verbesserte Prozesskontrolle, möglich.

# Literaturverzeichnis

- [Albert et al. 2009] S. Albert, S. Bauerecker, V. Boudon, L. R. Brown, J.-P. Champion, M. Loëte, A. Nikitin und M. Quack. „Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane  $^{12}\text{CH}_4$  in the region from 0 to  $4800\text{ cm}^{-1}$ “. In: *Chemical Physics* 356.1–3 (2009), S. 131–146.
- [Andor 2017] Andor. *Internetpräsenz der Firma Andor*. 2017. URL: <https://www.andor.com/> (besucht am 03.04.2017).
- [Babayan et al. 2001] S. E. Babayan, J. Y. Jeong, A. Schütze, V. J. Tu, M. Moravej, G. S. Selwyn und R. F. Hicks. „Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 10.4 (2001), S. 573–578.
- [Bárdos et al. 2010] L. Bárdos und H. Baránková. „Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications“. In: *Thin Solid Films* 518.23 (2010), S. 6705–6713.
- [Bearden 1967] J. A. Bearden. „X-Ray Wavelengths“. In: *Reviews of Modern Physics* 39.1 (1967), S. 78–124.
- [Becker et al. 2005] K. H. Becker, N. M. Masoud, K. E. Martus und K. H. Schoenbach. „Electron-driven processes in high-pressure plasmas“. In: *The European Physical Journal D – Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* 35.2 (2005), S. 279–297.
- [Beer 1852] Beer. „Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten“. In: *Annalen der Physik und Chemie* 86 (1852), S. 78–88.
- [Bekeschus et al. 2016] S. Bekeschus, A. Schmidt, K.-D. Weltmann und T. von Woedtke. „The plasma jet kINPen – A powerful tool for wound healing“. In: *Clinical Plasma Medicine* 4.1 (2016), S. 19–28.
- [Belikov et al. 1995] A. E. Belikov, O. V. Kusnetsov und R. G. Sharafutdinov. „The rate of collisional quenching of  $\text{N}_2\text{O}^+$  ( $B\ ^2\Sigma$ ),  $\text{N}_2^+$  ( $B\ ^2\Sigma$ ),  $\text{O}_2^+$  ( $b\ ^4\Sigma$ ),  $\text{O}^+$  ( $3\ d$ ),  $\text{O}$  ( $3\ p$ ),  $\text{Ar}^+$  ( $4\ p'$ ),  $\text{Ar}$  ( $4\ p$ ,  $4\ p'$ ) at the temperature  $\leq 200\text{ K}$ “. In: *The Journal of Chemical Physics* 102.7 (1995), S. 2792–2801.
- [Benedikt 2010] J. Benedikt. „Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.4 (2010), S. 043001.
- [Benedikt et al. 2006] J. Benedikt, K. Focke, A. Yanguas-Gil und A. von Keudell. „Atmospheric pressure microplasma jet as a depositing tool“. In: *Applied Physics Letters* 89.25 (2006), S. 251504.

- [Benedikt et al. 2007] J. Benedikt, V. Raballand, A. Yanguas-Gil, K. Focke und A. von Keudell. „Thin film deposition by means of atmospheric pressure microplasma jet“. In: *Plasma Physics and Controlled Fusion* 49.12B (2007), B419–B427.
- [Bieder et al. 2005] A. Bieder, A. Gruniger und R. von Rohr. „Deposition of SiO<sub>x</sub> diffusion barriers on flexible packaging materials by PECVD“. In: *Surface and Coatings Technology* 200.1–4 (2005), S. 928–931.
- [Boeuf et al. 2013] J.-P. Boeuf, L. L. Yang und L. C. Pitchford. „Dynamics of a guided streamer (‘plasma bullet’) in a helium jet in air at atmospheric pressure“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.1 (2013), S. 015201.
- [Boltzmann 1884] L. Boltzmann. „Ableitung des Stefan’schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie“. In: *Annalen der Physik* 258.6 (1884), S. 291–294.
- [Bornholdt et al. 2010] S. Bornholdt, M. Wolter und H. Kersten. „Characterization of an atmospheric pressure plasma jet for surface modification and thin film deposition“. In: *The European Physical Journal D* 60.3 (2010), S. 653–660.
- [Bornholdt 2009] S. Bornholdt. „Modifizierung und Beschichtung von Kunststoffen mittels Prozessplasmen“. Diplomarbeit. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2009.
- [Bornholdt et al. 2014] S. Bornholdt, M. Fröhlich und H. Kersten. „Calorimetric Probes for Energy Flux Measurements in Process Plasmas“. In: *Complex Plasmas. Scientific Challenges and Technological Opportunities. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, 82*. Hrsg. von M. Bonitz, K. H. Becker, J. Lopez und H. Thomsen. Springer International Publishing, Switzerland, 2014, S. 197–234. ISBN: 978-3-319-05437-7.
- [Bornholdt et al. 2013] S. Bornholdt, N. Itagaki, K. Kuwahara, H. Wulff, M. Shiratani und H. Kersten. „Characterization of the energy flux toward the substrate during magnetron sputter deposition of ZnO thin films“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 22.2 (2013), S. 025019.
- [Bornholdt et al. 2013] S. Bornholdt und H. Kersten. „Transient calorimetric diagnostics for plasma processing“. In: *European Physical Journal D* 67 (2013), S. 176.
- [Boselli et al. 2014] M. Boselli, V. Colombo, E. Ghedini, M. Gherardi, R. Laurita, A. Liguori, P. Sanibondi und A. Stancampiano. „Schlieren High-Speed Imaging of a Nanosecond Pulsed Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasma Jet“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 34.4 (2014), S. 853–869.
- [Boudam et al. 2007] M. K. Boudam, B. Saoudi, M. Moisan und A. Ricard. „Characterization of the flowing afterglows of an N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> reduced-pressure

---

discharge: setting the operating conditions to achieve a dominant late afterglow and correlating the  $\text{NO}_\beta$  UV intensity variation with the N and O atom densities“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 40.6 (2007), S. 1694–1711.

- [Bräuer et al. 2010] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl und R. Bandorf. „Magnetron sputtering – Milestones of 30 years“. In: *Vacuum* 84.12 (2010), S. 1354–1359.
- [Bronkhorst 2017] Bronkhorst. *Internetpräsenz der Firma Bronkhorst High-Tech B.V.* 2017. URL: <http://www.bronkhorst.de/> (besucht am 03.04.2017).
- [Bruggeman et al. 2013] P. Bruggeman und R. Brandenburg. „Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: physics, chemistry and diagnostics“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.46 (2013), S. 464001.
- [Bruggeman et al. 2009] P. Bruggeman, D. Schram, M. Á. González, R. Rego, M. G. Kong und C. Leys. „Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 18.2 (2009), S. 025017.
- [Brzozowski et al. 1974] J. Brzozowski, N. Elander und P. Erman. „Direct Measurements of Lifetimes of Low-lying Excited Electronic States in Nitric Oxide“. In: *Physica Scripta* 9.2 (1974), S. 99–103.
- [Bugaev et al. 1997] S. P. Bugaev, A. D. Korotaev, K. V. Oskomov und N. S. Sochugov. „a-C:H films deposited in the plasma of barrier and surface discharges at atmospheric pressure“. In: *Surface and Coatings Technology* 96.1 (1997), S. 123–128.
- [Bundesmann et al. 2015] C. Bundesmann, R. Feder, T. Lautenschläger und H. Neumann. „Energy Distribution of Secondary Particles in Ion Beam Deposition Process of Ag: Experiment, Calculation and Simulation“. In: *Contributions to Plasma Physics* 55.10 (2015), S. 737–746.
- [Čada et al. 2009] M. Čada, P. Virostko, Š. Kment und Z. Hubička. „Comparative Study of Total Power Density at a Substrate in Pulsed DC Magnetron and Hollow-Cathode Plasma Jet Sputtering Systems“. In: *Plasma Processes and Polymers* 6.S1 (2009), S247–S252.
- [Camacho et al. 2007] J. J. Camacho, J. M. L. Poyato, L. Diaz und M. Santos. „Optical emission studies of nitrogen plasma generated by IR  $\text{CO}_2$  laser pulses.“ In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 40.24 (2007), S. 4573–4590.
- [Cao et al. 2009] Z. Cao, J. L. Walsh und M. G. Kong. „Atmospheric plasma jet array in parallel electric and gas flow fields for three-dimensional surface treatment“. In: *Applied Physics Letters* 94.2 (2009), S. 021501.



- 
- [Deutsches Kupferinstitut 2005] Deutsches Kupferinstitut. *Datenblatt Kupfer, Cu-OFE*. 2005.
- [Devices 1999] A. Devices. *Monolithic Thermocouple Amplifiers with Cold Junction Compensation AD594/AD595*. Analog Devices, Inc. 1999.
- [Dorai et al. 2003] 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. 666–685.
- [Eckstein et al. 1986] W. Eckstein und J. P. Biersack. „Reflection of Heavy Ions“. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 63.4 (1986), S. 471–478.
- [Egerton 2005] R. F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy. An Introduction to TEM, SEM and AEM*. Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2005. ISBN: 978–0387–25800–0.
- [Ellmer 2008] K. Ellmer. „Magnetron discharges for thin film deposition“. In: *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques. Volume 1*. Hrsg. von R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt und K. H. Schoenbach. 2. Aufl. WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, S. 675–714. ISBN: 978–3–527–40673–9.
- [Engel 1965] A. von Engel. *Ionized Gases*. 2. Aufl. Oxford University Press, London, 1965.
- [Fauchais 2004] P. Fauchais. „Understanding plasma spraying“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 37.9 (2004), R86–R108.
- [Foest et al. 2007] R. Foest, E. Kindel, H. Lange, A. Ohl, M. Stieber und K.-D. Weltmann. „RF Capillary Jet—a Tool for Localized Surface Treatment“. In: *Contributions to Plasma Physics* 47.1–2 (2007), S. 119–128.
- [Frenklach et al. 1987] M. Frenklach und J. Warnatz. „Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame“. In: *Combustion Science and Technology* 51.4–6 (1987), S. 265–283.
- [Fröhlich et al. 2014] M. Fröhlich, S. Bornholdt, C. Regula, J. Ihde und H. Kersten. „Determination of the Energy Flux of a Commercial Atmospheric-Pressure Plasma Jet for Different Process Gases and Distances Between Nozzle Outlet and Substrate Surface“. In: *Contributions to Plasma Physics* 54.2 (2014), S. 155–161.
- [Ganesh et al. 2011] V. A. Ganesh, H. K. Raut, A. S. Nair und S. Ramakrishna. „A review on self-cleaning coatings“. In: *Journal of Materials Chemistry* 21.41 (2011), S. 16304–16322.
- [Gans et al. 2004] T. Gans, V. Schulz-von der Gathen und H. F. Döbele. „Prospects of Phase Resolved Optical Emission Spectroscopy as a Powerful Diagnostic Tool for RF-Discharges“. In: *Contributions to Plasma Physics* 44.5–6 (2004), S. 523–528.

- [Gaydon 1944] A. G. Gaydon. „The band spectrum of NO: the gamma and epsilon systems“. In: *Proceedings of the Physical Society* 56.2 (1944), S. 95–103.
- [Gerthsen et al. 2006] C. Gerthsen, D. Meschede und H. Vogel. *Gerthsen Physik*. 23. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. ISBN: 978–3–540–25421–8.
- [Gessel et al. 2013] A. F. H. van Gessel, K. M. J. Alards und P. J. Bruggeman. „NO production in an RF plasma jet at atmospheric pressure“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.26 (2013), S. 265202.
- [Gessel et al. 2012] A. F. H. van Gessel, E. A. D. Carbone, P. J. Bruggeman und J. J. A. M. van der Mullen. „Laser scattering on an atmospheric pressure plasma jet: disentangling Rayleigh, Raman and Thomson scattering“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 21.1 (2012), S. 015003.
- [Ghasemi et al. 2013] M. Ghasemi, P. Olszewski, J. W. Bradley und J. L. Walsh. „Interaction of multiple plasma plumes in an atmospheric pressure plasma jet array“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.5 (2013), S. 052001.
- [Glöß et al. 2008] D. Glöß, P. Frach, C. Gottfried, S. Klinkenberg, J.-S. Liebig, W. Hentsch, H. Liepack und M. Krug. „Multifunctional high-reflective and antireflective layer systems with easy-to-clean properties“. In: *Thin Solid Films* 516.14 (2008), S. 4487–4489.
- [Gmachl et al. 2001] C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco und A. Y. Cho. „Recent progress in quantum cascade lasers and applications“. In: *Reports on Progress in Physics* 64.11 (2001), S. 1533–1601.
- [Golda et al. 2016] J. Golda, J. Held, B. Redeker, M. Konkowski, P. Beijer, A. Sobota, G. Kroesen, N. S. J. Braithwaite, S. Reuter, M. M. Turner, T. Gans, D. O’Connel und V. Schulz-von der Gathen. „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet’“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.8 (2016), S. 084003.
- [Grevesse et al. 1991] N. Grevesse, D. L. Lambert, A. J. Sauval, E. F. van Dishoeck, C. B. Farmer und R. H. Norton. „Vibration–rotation bands of CH in the solar infrared spectrum and the solar carbon abundance“. In: *Astronomy and Astrophysics* 242 (1991), S. 488–495.
- [Grey et al. 1962] J. Grey, P. F. Jacobs und M. P. Sherman. „Calorimetric Probe for the Measurement of Extremely High Temperatures“. In: *Review of Scientific Instruments* 33.7 (1962), S. 738–741.
- [Guerra-Mutis et al. 2003] M. H. Guerra-Mutis, C. V. Pelaez U und R. Cabanzo H. „Glow plasma jet—experimental study of a transferred atmospheric pressure glow discharge“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 12.2 (2003), S. 165–169.

- 
- [Haertel et al. 2014] B. Haertel, T. von Woedtke, K.-D. Weltmann und U. Lindquist. „Non-Thermal Atmospheric-Pressure Plasma Possible Application in Wound Healing“. In: *Biomolecules & Therapeutics* 22.6 (2014), S. 477–490.
- [Heisenberg 1927] W. Heisenberg. „Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik“. In: *Zeitschrift für Physik* 43.3 (1927), S. 172–198.
- [Helmersson et al. 2006] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehasarian und J. T. Gudmundsson. „Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications“. In: *Thin Solid Films* 513.1–2 (2006), S. 1–24.
- [Herrebout et al. 2003] D. Herrebout, A. Bogaerts, R. Gijbels, W. J. Goedheer und A. Vanhulsel. „A One-Dimensional Fluid Model for an Acetylene RF Discharge: A Study of the Plasma Chemistry“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 31.4 (2003), S. 659–664.
- [Herrmann et al. 1999] H. W. Herrmann, I. Henins, J. Park und G. S. Selwyn. „Decontamination of chemical and biological warfare (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ)“. In: *Physics of Plasmas* 6.5 (1999), S. 2284–2289.
- [Hinze et al. 1975] J. Hinze, G. C. Lie und B. Liu. „Valence Excited States of CH. III. Radiative Lifetimes“. In: *The Astrophysical Journal* 196 (1975), S. 621–631.
- [Hippler et al. 2008] R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt und K. H. Schoenbach. *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques*. 2. Aufl. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008. ISBN: 978-3-527-40673-9.
- [Hitachi 2017] Hitachi. *Internetpräsenz der Firma Hitachi High-Technologies Corporation*. 2017. URL: <http://www.hitachi-hightech.com/global/> (besucht am 03.04.2017).
- [Hussla et al. 1987] I. Hussla, K. Enke, H. Grunwald, G. Lorenz und H. Stoll. „In situ silicon-wafer temperature measurements during RF argon-ion plasma etching via fluoroptic thermometry“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 20.7 (1987), S. 889–896.
- [Iséni et al. 2014] S. Iséni, S. Reuter und K.-D. Weltmann. „NO<sub>2</sub> dynamics of an Ar/Air plasma jet investigated by in situ quantum cascade laser spectroscopy at atmospheric pressure“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 47.7 (2014), S. 075203.
- [Jacquemart et al. 2003] D. Jacquemart, J.-Y. Mandin, V. Dana, C. Claveau, J. Vander Auwera, M. Herman, L. S. Rothman, L. Régalia-Jarlot und A. Barbe. „The IR acetylene spectrum in HITRAN: update and new results“. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 82.1–4 (2003), S. 363–382.

- [Jenkins et al. 1927] F. A. Jenkins, H. A. Barton und R. S. Mulliken. „The Beta Bands of Nitric Oxide. I. Measurements and Quantum Analysis“. In: *Physical Review* 30.2 (1927), S. 150–174.
- [Jeong et al. 1998] J. Y. Jeong, S. E. Babayan, V. J. Tu, J. Park, I. Henins, R. F. Hicks und G. S. Selwyn. „Etching materials with an atmospheric–pressure plasma jet“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 7.3 (1998), S. 282–285.
- [Kersten et al. 2001] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G. M. W. Kroesen und R. Hippler. „The energy balance at substrate surfaces during plasma processing“. In: *Vacuum* 63.3 (2001), S. 385–431.
- [Kersten et al. 2012] H. Kersten und R. Foest. „Atmosphärendruckplasmen – auch für PlasmaNano Science?“ In: *Galvanotechnik* 11 (2012), S. 2510–2513.
- [Kersten et al. 1990] H. Kersten und G. M. W. Kroesen. „The Thermal Balance of Substrates During Plasma Processing“. In: *Contributions to Plasma Physics* 30.6 (1990), S. 725–731.
- [Kewitz et al. 2015] T. Kewitz, M. Fröhlich, J. von Frieling und H. Kersten. „Investigation of a Commercial Atmospheric Pressure Plasma Jet by a Newly Designed Calorimetric Probe“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 43.5 (2015), S. 1769–1773.
- [Kewitz et al. 2017] T. Kewitz, M. Fröhlich und H. Kersten. „Analysis of passive calorimetric probe measurements at high energy influxes“. In: *European Physical Journal Techniques and Instrumentation* 4.1 (2017), S. 1.
- [Kisch et al. 2016] T. Kisch, S. Schleusser, A. Helmke, K. L. Mauss, E. T. Wenzel, B. Hasemann, P. Mailaender und R. Kraemer. „The repetitive use of non–thermal dielectric barrier discharge plasma boosts cutaneous microcirculatory effects“. In: *Microvascular research* 106 (2016), S. 8–13.
- [Knospe 2013] A. Knospe. *Mitarbeiter der Plasmateat GmbH. Persönliche Kommunikation*. 2013.
- [Kogelschatz et al. 2008] U. Kogelschatz und J. Salge. „High–Pressure Plasmas: Dielectric–Barrier and Corona Discharges – Properties and Technicals Applications“. In: *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques. Volume 2*. Hrsg. von R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt und K. H. Schoenbach. 2. Aufl. WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, S. 439–462. ISBN: 978–3–527–40673–9.
- [Kokkin et al. 2007] D. L. Kokkin, G. B. Bacskay und T. W. Schmidt. „Oscillator strengths and radiative lifetimes for C<sub>2</sub>: Swan, Ballik–Ramsay, Phillips, and  $d\ ^3\Pi_g \leftarrow c\ ^3\Sigma_u^+$  systems“. In: *The Journal of Chemical Physics* 126.8 (2007), S. 084302.
- [Korzec et al. 1995] D. Korzec, D. Theirich, F. Werner, K. Traub und J. Engemann. „Remote and direct microwave plasma deposition of HMDSO films:

- 
- comparative study“. In: *Surface and Coatings Technology* 74–75 (1995), S. 67–74.
- [Kovacs et al. 2009] R. Kovacs, N. Bibinov, P. Awakowicz, H.-E. Porteanu, S. Kühn und R. Gesche. „An Integrated Atmospheric Microwave Plasma Source“. In: *Plasma Processes and Polymers* 6 (2009), S233–S236.
- [Kubota et al. 2009] Y. Kubota, R. Ichiki, T. Hara, N. Yamaguchi und Y. Takemura. „Spectroscopic analysis of nitrogen atmospheric plasma jet“. In: *Journal of Plasma and Fusion Research SERIES* 8 (2009), S. 740–743.
- [D. L. Lambert 1978] D. L. Lambert. „The abundances of the elements in the solar photosphere — VIII. Revised abundances of carbon, nitrogen and oxygen“. In: *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 182 (1978), S. 249–272.
- [I. H. Lambert 1760] I. H. Lambert. *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. Sumptibus Viduae Eberhardi Klett, Augsburg, 1760.
- [Laroussi et al. 2005] M. Laroussi und X. Lu. „Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications“. In: *Applied Physics Letters* 87.11 (2005), S. 113902.
- [Laroussi 2015] M. Laroussi. „Low-Temperature Plasma Jet for Biomedical Applications: A Review“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 43.3 (2015), S. 703–712.
- [Legrand et al. 1997] J.-C. Legrand, A.-M. Diamy, R. Hrach und V. Hrachova. „Methane Conversion in the Flowing Afterglow of a Dinitrogen Microwave Plasma: Initiation of the Reaction“. In: *Contributions to Plasma Physics* 37.6 (1997), S. 521–537.
- [Leica 2017] Leica. *Internetpräsenz der Firma Leica Microsystems GmbH*. 2017. URL: <http://www.leica-microsystems.com/de/startseite/> (besucht am 03.04.2017).
- [Lister 2008] G. Lister. „Low-Pressure Discharge Light Sources“. In: *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques. Volume 2*. Hrsg. von R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt und K. H. Schoenbach. 2. Aufl. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, S. 569–594. ISBN: 978-3-527-40673-9.
- [Lommatzsch et al. 2007] U. Lommatzsch, D. Pasedag, A. Baalman, G. Ellinghorst und H.-E. Wagner. „Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Polyethylene Surfaces for Adhesion Improvement“. In: *Plasma Processes and Polymers* 4.S1 (2007), S1041–S1045.
- [Lu et al. 2014] X. Lu, G. V. Naidis, M. Laroussi und K. Ostrikov. „Guided ionization waves: Theory and experiments“. In: *Physics Reports* 540.3 (2014), S. 123–166.

- [Lu et al. 2009] X. Lu, Y. Cao, P. Yang, Q. Xiong, Z. Xiong, Y. Xian und Y. Pan. „An RC Plasma Device for Sterilization of Root Canal of Teeth“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 37.5 (2009), S. 668–673.
- [Luque et al. 1996] J. Luque und D. R. Crosley. „Electronic transition moment and rotational transition probabilities in CH. I. A  $^2\Delta$ – $X^2\Pi$  system“. In: *The Journal of Chemical Physics* 104.6 (1996), S. 2146–2155.
- [Mariotti et al. 2011] D. Mariotti und R. M. Sankaran. „Perspectives on atmospheric-pressure plasmas for nanofabrication“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.17 (2011), S. 174023.
- [Martinu et al. 2000] L. Martinu und D. Poitras. „Plasma deposition of optical films and coatings: A review“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 18.6 (2000), S. 2619–2645.
- [MathWorks 2017] MathWorks. *Internetpräsenz der Firma MathWorks*. 2017. URL: <https://de.mathworks.com/products/matlab.html> (besucht am 03.04.2017).
- [Meister et al. 2011] J. Meister und T. Arnold. „New Process Simulation Procedure for High-Rate Plasma Jet Machining“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 31.1 (2011), S. 91–107.
- [MKS 2017] MKS. *Internetpräsenz der Firma MKS Instruments, Inc.* 2017. URL: <https://www.mksinst.com/> (besucht am 03.04.2017).
- [Mohr et al. 2016] P. J. Mohr, D. B. Newell und B. N. Taylor. „CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2014“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 45.4 (2016), S. 043102.
- [Mott-Smith et al. 1926] H. M. Mott-Smith und I. Langmuir. „The Theory of Collectors in Gaseous Discharges“. In: *Physical Review* 28.4 (1926), S. 727–763.
- [National Instruments 2017] National Instruments. *Internetpräsenz der Firma National Instruments*. 2017. URL: <http://www.ni.com/labview/d/> (besucht am 03.04.2017).
- [NIST 2016] NIST. *Internetpräsenz des National Institute of Standards and Technology. NIST Atomic Spectra Database*. 2016. URL: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (besucht am 03.04.2017).
- [Noborisaka et al. 2013] M. Noborisaka, T. Mori, R. Horikoshi, A. Shirakura, A. Hashimoto und T. Suzuki. „Abrasion resistance of silica-based coatings prepared by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition for protection of polymeric surfaces“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 31.6 (2013), S. 061508.
- [Noeske et al. 2004] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff und U. Lommatzsch. „Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: sur-

---

face modifications and the relevance for adhesion“. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 24.2 (2004), S. 171–177.

- [Ocean Optics 2017] Ocean Optics. *Internetpräsenz der Firma Ocean Optics*. 2017. URL: <https://oceanoptics.com> (besucht am 03.04.2017).
- [Oxford 2017] Oxford. *Internetpräsenz der Firma Oxford Instruments*. 2017. URL: <https://www.oxford-instruments.de/home> (besucht am 03.04.2017).
- [Penkov et al. 2015] O. V. Penkov, M. Khadem, W.-S. Lim und D.-E. Kim. „A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing“. In: *Journal of Coatings Technology and Research* 12.2 (2015), S. 225–235.
- [Piel 2010] A. Piel. *Plasma Physics. An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-642-10491-6.
- [Planck 1900] M. Planck. „Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum“. In: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 2 (1900), S. 237–245.
- [Plasmatreat 2017] Plasmatreat. *Internetpräsenz der Firma Plasmatreat GmbH*. 2017. URL: <https://www.plasmatreat.de/> (besucht am 03.04.2017).
- [Pothiraja et al. 2011] R. Pothiraja, N. Bibinov und P. Awakowicz. „Amorphous carbon film deposition on the inner surface of tubes using atmospheric pressure pulsed filamentary plasma source“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.35 (2011), S. 355206.
- [Profijt et al. 2011] H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden und W. M. M. Kessels. „Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29.5 (2011), S. 050801.
- [Raizer et al. 1997] Y. P. Raizer und J. E. Allen. *Gas Discharge Physics*. 2. Aufl. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997. ISBN: 3-540-19462-2.
- [Regula 2012–2017] C. Regula. *Mitarbeiter des Fraunhofer-Instituts für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM. Persönliche Kommunikation*. 2012–2017.
- [Regula et al. 2012] C. Regula, T. Lukasczyk, J. Ihde, T. Fladung und R. Wilken. „Corrosion protection of metal surfaces by atmospheric pressure plasma jet treatment“. In: *Progress in Organic Coatings* 74.4 (2012), S. 734–738.
- [Rehan et al. 2013] M. Rehan, A. Hartwig, M. Ott, L. Gätjen und R. Wilken. „Enhancement of photocatalytic self-cleaning activity and antimicrobial properties of poly(ethylene terephthalate) fabrics“. In: *Surface and Coatings Technology* 219 (2013), S. 50–58.
- [Reuter et al. 2015] S. Reuter, J. S. Sousa, G. D. Stancu und J.-P. H. van Helden. „Review on VUV to MIR absorption spectroscopy of atmospheric

- pressure plasma jets“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 24.5 (2015), S. 054001.
- [Richter et al. 2000] H. Richter und J. B. Howard. „Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 26.4–6 (2000), S. 565–608.
- [Romanelli et al. 2012] P. Romanelli Francesco and Barabaschi, D. Borba, G. Federici, L. Horton, R. Neu, D. Stork und H. Zohm. *Fusion Electricity. A roadmap to the realisation of fusion energy (EFDA, November, 2012)*. 2012.
- [Röpcke et al. 2002] J. Röpcke, G. Revalde, M. Osiac, K. Li und J. Meichsner. „Tunable Diode Laser Absorption Studies of Hydrocarbons in RF Plasmas Containing Hexamethyldisiloxane“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 22.1 (2002), S. 137–157.
- [Röpcke et al. 2016] J. Röpcke, P. B. Davies, S. Hamann, M. Hannemann, N. Lang und J.-P. H. van Helden. „Applying Quantum Cascade Laser Spectroscopy in Plasma Diagnostics“. In: *Photonics* 3.3 (2016), S. 45.
- [Rothman et al. 2009] L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion et al. „The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database“. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 110.9–10 (2009), S. 533–572.
- [Rutscher 2008] A. Rutscher. „Characteristics of Low-Temperature Plasmas Under Nonthermal Conditions – A Short Summary“. In: *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques. Volume 1*. Hrsg. von R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt und K. H. Schoenbach. 2. Aufl. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, S. 1–14. ISBN: 978-3-527-40673-9.
- [Sands et al. 2008] B. L. Sands, B. N. Ganguly und K. Tachibana. „A streamer-like atmospheric pressure plasma jet“. In: *Applied Physics Letters* 92.15 (2008), S. 151503.
- [Sarani et al. 2010] A. Sarani, A. Y. Nikiforov und C. Leys. „Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H<sub>2</sub>O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements“. In: *Physics of Plasmas* 17.6 (2010), S. 063504.
- [Schäfer et al. 2012] J. Schäfer, R. Foest, S. Reuter, T. Kewitz, J. Šperka und K.-D. Weltmann. „Laser schlieren deflectometry for temperature analysis of filamentary non-thermal atmospheric pressure plasma“. In: *Review of Scientific Instruments* 83.10 (2012), S. 103506.
- [Schmidt et al. 2008] M. Schmidt und H. Conrads. „Plasma Sources“. In: *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques. Volume 1*. Hrsg. von R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt und K. H. Schoenbach. 2. Aufl.

---

WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, S. 363–383. ISBN: 978-3-527-40673-9.

- [Schmidt–Bleker et al. 2015] A. Schmidt–Bleker, S. Reuter und K.-D. Weltmann. „Quantitative schlieren diagnostics for the determination of ambient species density, gas temperature and calorimetric power of cold atmospheric plasma jets“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 48.17 (2015), S. 175202.
- [Schrödinger 1926] E. Schrödinger. „Quantisierung als Eigenwertproblem“. In: *Annalen der Physik* 386.18 (1926), S. 109–139.
- [Schulze et al. 2008] J. Schulze, Z. Donkó, B. G. Heil, D. Luggenhölscher, T. Mussenbrock, R. P. Brinkmann und U. Czarnetzki. „Electric field reversals in the sheath region of capacitively coupled radio frequency discharges at different pressures“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41.10 (2008), S. 105214.
- [Schütze et al. 1998] A. Schütze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn und R. F. Hicks. „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.
- [Schwartz et al. 1969] S. E. Schwartz und H. S. Johnston. „Kinetics of Nitrogen Dioxide Fluorescence“. In: *The Journal of Chemical Physics* 51.4 (1969), S. 1286–1302.
- [Seebeck 1822] T. J. Seebeck. „Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette“. In: *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* (1822), S. 58.
- [Shi et al. 2008] J. Shi, F. Zhong, J. Zhang, D. W. Liu und M. G. Kong. „A hypersonic plasma bullet train traveling in an atmospheric dielectric–barrier discharge jet“. In: *Physics of Plasmas* 15.1 (2008), S. 013504.
- [Siemens 1857] W. Siemens. „Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten“. In: *Annalen der Physik* 178.9 (1857), S. 66–122.
- [Sigeneger et al. 2017] F. Sigeneger, J. Schäfer, K.-D. Weltmann, R. Foest und D. Loffhagen. „Modeling of a Non-Thermal RF Plasma Jet at Atmospheric Pressure“. In: *Plasma Processes and Polymers* 14.4–5 (2017), S. 1600112.
- [Smiljanic et al. 2002] O. Smiljanic, B. L. Stansfield, J.-P. Dodelet, A. Serventi und S. Désilets. „Gas–phase synthesis of SWNT by an atmospheric pressure plasma jet“. In: *Chemical Physics Letters* 356.3–4 (2002), S. 189–193.
- [Smy 1976] P. R. Smy. „The use of Langmuir probes in the study of high pressure plasmas“. In: *Advances in Physics* 25.5 (1976), S. 517–553.
- [Spethmann et al. 2015] A. Spethmann, T. Trottenberg und H. Kersten. „Instrument for spatially resolved simultaneous measurements of forces and cur-

- rents in particle beams“. In: *Review of Scientific Instruments* 86.1 (2015), S. 015107.
- [Stahl 2009] M. Stahl. „Energiestrommessungen in Prozessplasmen“. Diplomarbeit. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2009.
- [Stahl et al. 2010] M. Stahl, T. Trottenberg und H. Kersten. „A calorimetric probe for plasma diagnostics“. In: *Review of Scientific Instruments* 81.2 (2010), S. 023504.
- [Stancu et al. 2010] G. D. Stancu, F. Kaddouri, D. A. Lacoste und C. O. Laux. „Atmospheric pressure plasma diagnostics by OES, CRDS and TALIF“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.12 (2010), S. 124002.
- [Stefan 1879] J. Stefan. „Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur“. In: *Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften* 79 (1879), S. 391–428.
- [Steffen et al. 1994] H. Steffen, H. Kersten und H. Wulff. „Investigation of the energy transfer to the substrate during titanium deposition in a hollow cathode arc“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 12.5 (1994), S. 2780–2783.
- [Stoffels et al. 2002] E. Stoffels, A. J. Flikweert, W. W. Stoffels und G. M. W. Kroesen. „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. 383–388.
- [Stoykov et al. 2001] S. Stoykov, C. Eggs und U. Kortshagen. „Plasma chemistry and growth of nanosized particles in a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> RF discharge“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 34.14 (2001), S. 2160–2173.
- [Stroth 2011] U. Stroth. *Plasmaphysik. Phänomene, Grundlagen, Anwendungen*. Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2011. ISBN: 978-3-8348-1615-3.
- [Sutoh et al. 1980] M. Sutoh, Y. Morioka und M. Nakamura. „Absolute rate constant for the chemiluminescent reaction of atomic oxygen with nitric oxide“. In: *The Journal of Chemical Physics* 72.1 (1980), S. 20–24.
- [Tendero et al. 2006] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison und P. Leprince. „Atmospheric pressure plasmas: A review“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61.1 (2006), S. 2–30.
- [Teschke et al. 2005] M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec und J. Engemann. „High-Speed Photographs of a Dielectric Barrier Atmospheric Pressure Plasma Jet“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 33.2 (2005), S. 310–311.

- 
- [Thornton 1974] J. A. Thornton. „Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 11.4 (1974), S. 666–670.
- [Thornton 1978] J. A. Thornton. „Substrate Heating in Cylindrical Magnetron Sputtering Sources“. In: *Thin Solid Films* 54.1 (1978), S. 23–31.
- [Thyen et al. 1997] R. Thyen, A. Weber und C.-P. Klages. „Plasma-enhanced chemical-vapour-deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure“. In: *Surface and Coatings Technology* 97.1–3 (1997), S. 426–434.
- [Tielens 2008] A. G. G. M. Tielens. „Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules“. In: *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 46 (2008), S. 289–337.
- [Uman et al. 1970] M. A. Uman, A. H. Cookson und J. B. Moreland. „Shock Wave from a Four-Meter Spark“. In: *Journal of Applied Physics* 41.7 (1970), S. 3148–3155.
- [Unsöld et al. 2005] A. Unsöld und B. Baschek. *Der neue Kosmos. Einführung in die Astronomie und Astrophysik*. 7. Aufl., 1. korrigierter Nachdruck. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2005. ISBN: 978-3-540-42177-7.
- [Van Deynse et al. 2015] A. Van Deynse, P. Cools, C. Leys, N. De Geyter und R. Morent. „Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate“. In: *Applied Surface Science* 328 (2015), S. 269–278.
- [Venturi 1800] J. B. Venturi. „Untersuchungen und Erfahrungen über die Seitenmittheilung der Bewegung in flüssigen Körpern, angewandt auf die Erklärung verschiedner hydraulischer Erscheinungen“. In: *Annalen der Physik* 3.2 (1800), S. 129–166.
- [Voltcraft 2017] Voltcraft. *Internetpräsenz der Firma Voltcraft*. 2017. URL: <http://www.voltcraft.ch/> (besucht am 03.04.2017).
- [Wagner et al. 2003] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel und J. F. Behnke. „The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment“. In: *Vacuum* 71.3 (2003), S. 417–436.
- [Wallace 1962] L. Wallace. „Band-Head Wavelengths of C<sub>2</sub>, CH, CN, CO, NH, NO, O<sub>2</sub>, OH, and Their Ions.“ In: *The Astrophysical Journal Supplement Series* 7 (1962), S. 165–290.
- [Weltmann et al. 2008] K.-D. Weltmann, M. Schmidt und K. Becker. „Markers for Plasma Technology“. In: *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques. Volume 2*. Hrsg. von R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt und K. H. Schoenbach. 2. Aufl. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, S. 865–879. ISBN: 978-3-527-40673-9.

- [Wiese et al. 2015] R. Wiese, H. Kersten, G. Wiese und R. Bartsch. „Energy influx measurements with an active thermal probe in plasma-technological processes“. In: *European Physical Journal Techniques and Instrumentation* 2.1 (2015), S. 2.
- [Woedtke et al. 2016] T. von Woedtke, A. Schmidt, S. Bekeschus und K. Wende. „Wissenschaftliche Grundlagen, Stand und Perspektiven der Plasmamedizin“. In: *Plasmamedizin. Kaltplasma in der medizinischen Anwendung*. Hrsg. von H.-R. Metelmann, T. von Woedtke und K.-D. Weltmann. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2016, S. 17–32. ISBN: 978-3-662-52644-6.
- [Wolf et al. 2016] R. C. Wolf, C. D. Beidler, A. Dinklage, P. Helander, H. P. Laqua, F. Schauer, T. Sunn Pedersen, F. Warmer und W. 7.-X. Team. „Wendelstein 7-X Program—Demonstration of a Stellarator Option for Fusion Energy“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 44.9 (2016), S. 1466–1471.
- [Xu et al. 2016] K. G. Xu und S. J. Doyle. „Measurement of atmospheric pressure microplasma jet with Langmuir probes“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 34.5 (2016), S. 051301.

# Anhang

## A Kalibrierung der optischen Emissionsspektrometer

Für die optische Emissionsspektroskopie werden die Spektrometer HR4000CG-UV-NIR und HR2000+CG-UV-NIR von Ocean-Optics eingesetzt. Zur Überprüfung der Linienpositionen wird jeweils ein Spektrum der Entladung durch das Fenster im Plasmajet aufgenommen. In der Abbildung A.1 sind die ermittelten Linienpositionen der beiden Geräte gegeneinander aufgetragen. Der Vergleich zeigt, dass sich die Positionen in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  gemäß der folgenden Beziehung um  $\Delta\lambda$  unterscheiden:

$$\Delta\lambda = (0,999\,11 \pm 0,000\,53) \lambda + (0,065 \pm 0,260) \text{ nm}. \quad (8.1)$$

Daraus resultieren Linienverschiebungen im Messbereich von  $(0,18 \pm 0,10) \text{ nm}$  bis  $(0,98 \pm 0,54) \text{ nm}$ .

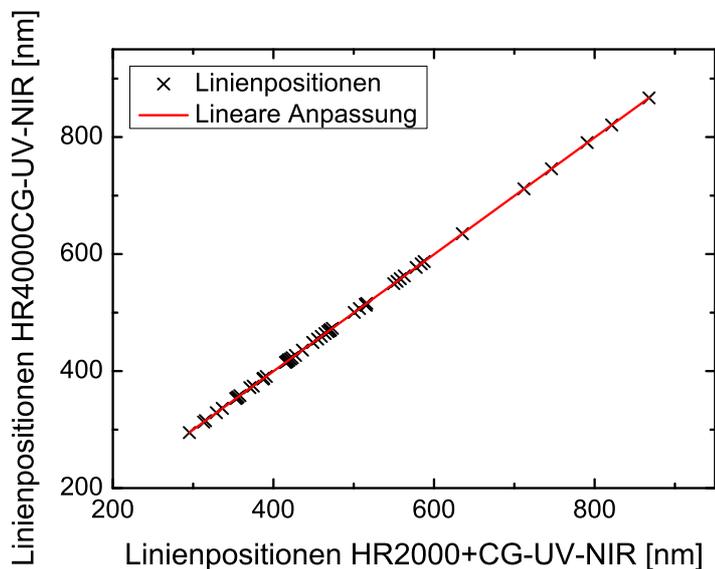


Abbildung A.1: Vergleich der Linienpositionen der Spektrometer HR4000CG-UV-NIR und HR2000+CG-UV-NIR.

## B Kalibrierung der phasenaufgelösten Kamera

Die phasenaufgelöste Kamera wird durch Aufnahmen einer Glühlampe kalibriert. Dies wird für jede verwendete Zeitauflösung durchgeführt. Aufgrund der niedrigeren Emissionsintensität der Glühlampe im Vergleich mit der Entladung wird die Belichtungszeit für diese Messungen auf 0,6 s bzw. 1 s erhöht. Die aus den Gesamtintensitäten der Einzelbilder erzeugten Kalibrierkurven sind in den Abbildungen B.1 und B.2 dargestellt.

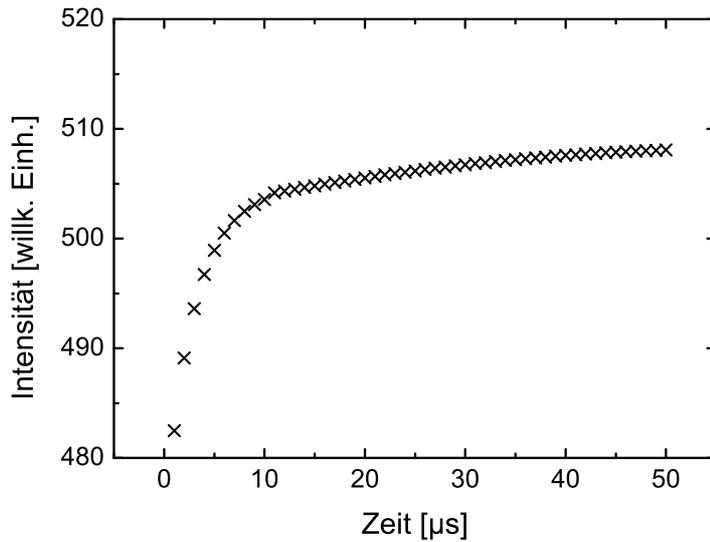


Abbildung B.1: Verlauf der gemessenen Lichtintensität einer Glühlampe bei einer zeitlichen Auflösung von  $\Delta t = 1 \mu\text{s}$  und mit einer Belichtungszeit von  $t_{\text{Belichtung}} = 0,6 \text{ s}$ .

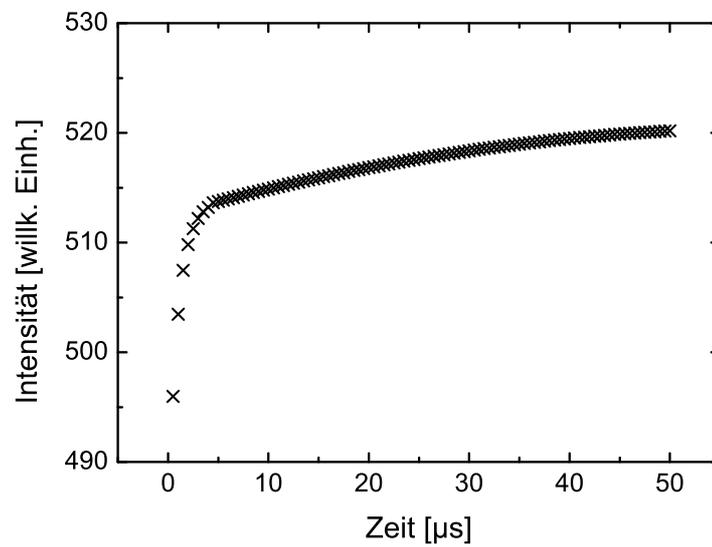


Abbildung B.2: Verlauf der gemessenen Lichtintensität einer Glühlampe bei einer zeitlichen Auflösung von  $\Delta t = 0,5 \mu\text{s}$  und mit einer Belichtungszeit von  $t_{\text{Belichtung}} = 1 \text{ s}$ .

## C Auswertung der Rasterelektronenmikroskopie

Die Bilder des Rasterelektronenmikroskops werden mit einem in Matlab geschriebenen Programm ausgewertet. Dieses Programm erkennt die Partikel und bestimmt deren Flächen. In der Abbildung C.1 ist eine Beispielmessung und in der Abbildung C.2 die zugehörige Auswertung gezeigt. In der Auswertung sind neben den korrekt identifizierten Partikeln auch kleine Strukturen und große aus mehreren Partikeln zusammengesetzte Strukturen zu sehen. Diese werden nicht für die Ergebnisse berücksichtigt.

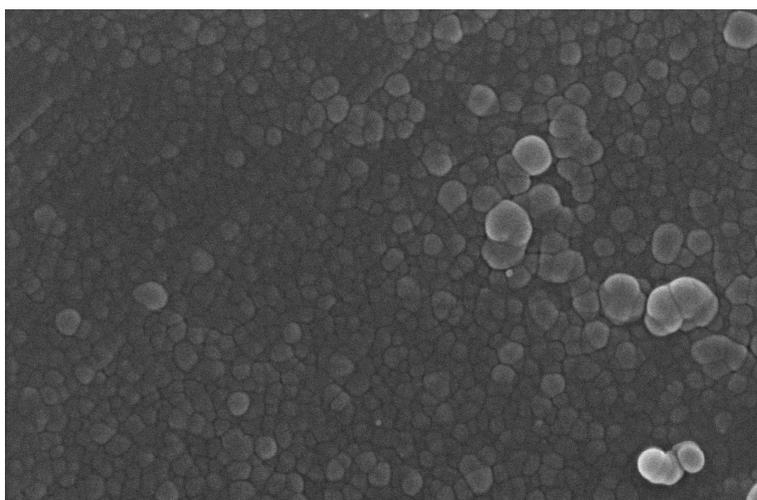


Abbildung C.1: Exemplarisches Bild der Rasterelektronenmikroskopie.

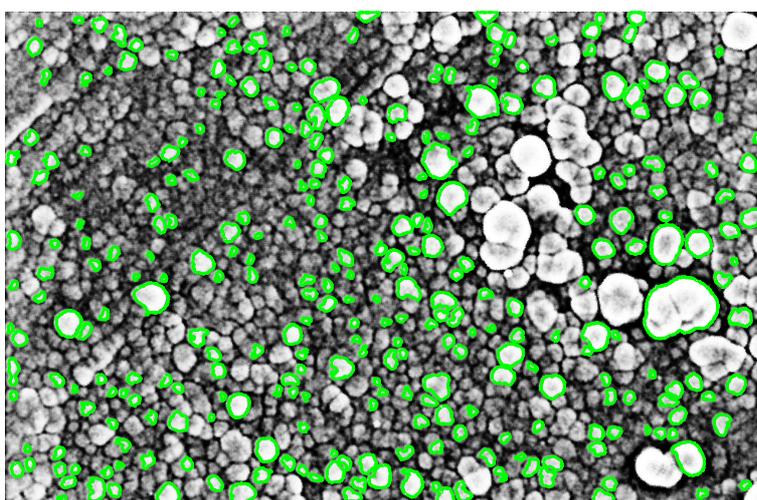


Abbildung C.2: Darstellung der durch das Matlab-Programm identifizierten Partikel.

## D Naturkonstanten

Tabelle D.1: Die verwendeten Naturkonstanten (Mohr et al. 2016)

Konstante	Symbol	Wert
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon$	$8,854\,187\,817 \cdot 10^{-12} \text{ A s}/(\text{V m})$
Elementarladung	$e$	$1,602\,176\,62 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Boltzmann-Konstante	$k_B$	$1,380\,648 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Ruhemasse des Elektrons	$m_e$	$9,109\,383 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Stefan-Boltzmann-Konstante	$\sigma$	$5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$
Planck'sches Wirkungsquantum	$h$	$6,626\,070\,0 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Lichtgeschwindigkeit	$c$	$299\,792\,458 \text{ m/s}$



# Publikationsliste

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits als wissenschaftliche Publikationen veröffentlicht.

## Beiträge in wissenschaftlichen Fachzeitschriften

1. T. Kewitz, M. Fröhlich, J. von Frieling und H. Kersten.  
„Investigation of a Commercial Atmospheric Pressure Plasma Jet by a Newly Designed Calorimetric Probe“.  
In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 43.5 (2015), S. 1769–1773.
2. T. Kewitz, M. Fröhlich und H. Kersten.  
„Analysis of passive calorimetric probe measurements at high energy influxes“.  
In: *European Physical Journal Techniques and Instrumentation* 4.1 (2017), S. 1.



# Danksagung

Während der Durchführung der hier beschriebenen Tätigkeiten an diesem interessanten und spannenden Thema wurde ich von Arbeitskollegen, meiner Familie und Freunden unterstützt. Allen, die mich während dieser Zeit begleitet und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich.

Ich bedanke mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Holger Kersten für die Ermöglichung dieser Arbeiten in seiner Arbeitsgruppe, für die vielen Gespräche, hilfreichen Anmerkungen und fruchtbaren Diskussionen, sowohl während der beschriebenen Arbeiten, als auch der gesamten Zeit, die ich in seiner Arbeitsgruppe verbringen durfte.

Für die vielen konstruktiven Gespräche und hilfreichen Anregungen danke ich Herrn Dr. Maik Fröhlich.

Ich bedanke mich auch bei den Projektpartnern Plasmatreat GmbH, Siemens AG, Fraunhofer IFAM, Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH und DST Dräxlmaier Systemtechnik GmbH für die Zusammenarbeit im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes APACHE (Förderkennzeichen: 13N12220). Besonderer Dank gilt den Herren Dr. Jörg Ihde und Dr. Christoph Regula für die gemeinsamen Arbeiten an den Plasmajets am Fraunhofer IFAM und die Bereitstellung der Daten zur Sekundärleistung der Anlage FG5005.

Für die Bereitstellung der phasenaufgelösten Kamera und des Spektrometers HR4000CG-UV-NIR danke ich Herrn Dr. Ahmed M. Hala vom National Centre for Mathematics and Physics in der King Abdulaziz City for Science and Technology, Saudi-Arabien (KACST).

Ich bedanke mich ebenfalls bei Herrn Henrik Zimmermann der Firma neoplas control GmbH für die Unterstützung beim Aufbau des Q-MACS und der Konfiguration der zugehörigen Software.

Für ihre experimentelle Unterstützung danke ich Herrn Johannes von Frieling sowie den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Functional Morphology and Biomechanics des Zoologischen Instituts der CAU Herren Prof. Dr. Stanislav N. Gorb, Joachim Oesert, Dr. Alexander Kovalev und Frau Esther Appel.

Für die schnelle Anfertigung von Bauteilen für die Experimente sowie die konstruktiven Beiträge danke ich den Herren Volker Rohwer, Michael Poser, Jürgen Holz, Michael Brix und den Mitarbeitern der Zentralen Werkstatt im Physikzentrum der CAU.

Ich danke allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Plasmatechnologie herzlich für die freundliche Atmosphäre, die Hilfsbereitschaft und die produktiven Gespräche. Sie haben meine Arbeit sehr erleichtert.

Besonderer Dank gilt auch meiner Familie und meinen Freunden, insbesondere meinen Eltern für ihre vielfältige Unterstützung.

Vielen Dank!

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Thorben Kewitz
Geburtsdatum	23.03.1988
Geburtsort	Bad Oldesloe
Staatsangehörigkeit	deutsch

## Schulbildung

1994–1998	Theodor-Möller-Schule, Kiel
1998–2001	Gymnasium Elmschenhagen, Kiel
2001–2007	Heinrich-Heine-Schule, Heikendorf
04.–07.2005	Mafikeng High School, Südafrika
2007	Abitur

## Wissenschaftliche Ausbildung

2007–2010	Studium der Physik (Bachelor), Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
2010	Bachelorarbeit: Phänomene in Gasentladungen
2010–2012	Studium der Physik (Master), Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
2012	Masterarbeit: Experimentelle Untersuchungen und Simulationen an Atmosphärendruck-Plasmen
seit 2012	Promotionsstudium, Arbeitsgruppe Plasmatechnologie, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel



# Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit – abgesehen von der Beratung durch meine wissenschaftlichen Betreuer und der Verwendung der angegebenen Hilfsmittel – nach Inhalt und Form die eigene Arbeit ist. Die Arbeit hat weder ganz noch in Teilen an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Teile dieser Arbeit wurden bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht und sind als solche gekennzeichnet. Außerdem erkläre ich, dass diese Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist.

Kiel, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Thorben Kewitz