5. Spektroskopische Charakterisierung von MSE-Plasmen

Zur Charakterisierung der MSE - Plasmen wurden die Optische Emissionsspektroskopie (OES) sowie die Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) eingesetzt. Die optische Emissionsspektroskopie erlaubt die Beobachtung elektronisch angeregter Spezies im Plasma, während die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie Moleküle im Grundzustand und damit unter Gleichgewichtsbedingungen charakterisiert. Aus den Emissionsspektren von Edelgas-Entladungen lassen sich Elektronenenergien und Temperaturen der hochangeregten Spezies im Plasma abschätzen. Mit Hilfe von rotationsaufgelösten LIF-Spektren kann man hingegen die Gastemperatur des Plasmas bestimmen.^[46-48]

Die im folgenden beschriebenen Spektren von Edelgasen, Stickstoff, OH und NO wurden in DC betriebenen Plasmen bei kleinen Drücken < 10 mbar aufgenommen.

5.1 Optische Emissionsspektroskopie an MSE-Plasmen

Zur Aufnahme von optischen Emissionsspektren wurde das von den im Plasma angeregten Spezies emittierte Licht auf den Eintrittsspalt eines Czerny - Turner Monochromators (Minuteman 305 M, 1200 g/mm Gitter, Fokus = 500 mm, Auflösung = 0.03 nm) fokussiert und durch einen Photomultiplier (XP2254B, Valvo GmbH) detektiert. Das Ausgangssignal des Photomultipliers wurde verstärkt und durch einen PC ausgelesen.

Abbildung 5.1 zeigt ein He-Spektrum in einem Wellenlängenbereich von 350 nm bis 750 nm, aufgenommen in einer Helium-Entladung bei 4.8 mbar und bei einem Fluß von 10 sccm – 20 sccm. Alle beobachteten Übergänge lassen sich dem neutralen He-Atom zuordnen. Linien, die auf das He⁺-Ion zurückzuführen wären, treten in dem Spektrum nicht auf.

Gleiches gilt auch für Emissionsspektren in Niederdruckentladungen des Neon. Beobachtet werden die Übergänge $(2p^53s^1 - 2p^53p^1)$ des neutralen Atoms, die Linien des Ne⁺ hingegen nicht. Im Unterschied zu den Spektren der leichten Edelgase Helium und Neon, treten in den gleichfalls im Niederdruckbereich bei ca. 2.7 mbar aufgenommenen Emissionsspektren der schwereren Edelgase Argon, Krypton und Xenon neben den atomaren Übergängen zwischen hochangeregten elektronischen Zuständen (np⁵ [n+1]s¹ - n p⁵ [n+1]p¹, n = 3,4,5 für Ar, Kr, Xe) auch solche der entsprechenden Ionen Ar⁺, Kr⁺ und Xe⁺ auf. Zweifach ionisierte Ionen werden in dem untersuchten Wellenlängenbereich von 350 nm bis 850 nm nicht beobachtet.

Spektren von Stickstoff-Entladungen bei 2 mbar in einem Wellenlängenbereich von 296 nm bis 434 nm zeigen überwiegend Übergänge des zweiten positiven Systems $(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$



Abbildung 5.1. Helium Emissionsspektrum, aufgenommen in einem Niederdruck-MSE-Plasma

des N₂-Moleküls. Andere beobachtbare Übergänge zwischen 215 nm und 285 nm sind folgenden Systemen zuzuordnen: (y ${}^{1}\Pi_{g} \rightarrow a^{(1)}\Sigma_{u}$), (y ${}^{1}\Pi_{g} \rightarrow w {}^{1}\Delta_{u}$), (x ${}^{1}\Sigma_{g} \rightarrow a^{(1)}\Sigma_{u}$), (c₄ ${}^{1}\Sigma_{u}^{+} \rightarrow a {}^{1}\Pi_{g}$). Auch Übergänge des Stickstoffions N₂⁺ (B² $\Sigma_{u}^{+} \rightarrow x^{2}\Sigma_{g}^{+}$), die dem ersten negativen System angehören, werden detektiert.

Die aufgenommenen Emissionsspektren liefern Informationen über die Größenordnung der Energien der Elektronen im Plasma, d.h. auch der Energie, die für plasmachemische Vorgänge zur Anregung, Ionisierung oder Fragmentierung im Plasma zur Verfügung steht.

Die höchsten angeregten Zustände des Helium-Atoms, die beobachtet werden konnten, sind der 5 ${}^{3}D_{3,2,1}$ Zustand, gefolgt von 4 ${}^{1}D_{2}$ und 4 ${}^{1}S_{0}$. Diese Zustände besitzen Energien zwischen 23.5 eV und 24 eV. Um diese hochenergetischen Zustände zu populieren, ist eine direkte Anregung vom Grundzustand möglich, aber auch eine sequentielle Anregung über die Zustände 2 ${}^{1}S_{0}$ oder 2 ${}^{3}S_{1}$ mit Energien von 20.6 eV bzw. 19.8 eV ist denkbar. Das bedeutet, daß in MSE-Plasmen Elektronen mit Energien um 20 eV vorhanden sein müssen. Natürlich sind diese Energien um 20 eV keine mittleren Elektronenenergien, sondern stellen den hochenergetischen Anteil der Elektronenenergieverteilung dar.

OH-Emissionsspektren wurden in einer reinen Wasserdampfatmosphäre bei 0.53 mbar (53 Pa) aufgenommen. Das in Abb. 5.2 gezeigte OH-Spektrum zeigt zwei Bandenköpfe des Systems $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ bei 281.1 nm und 306.4 nm. Die Rotationsstruktur der Banden ist nicht aufgelöst, aber die beiden Banden gehören zu Übergängen, die den Schwingungszuständen v' = 0 und v' = 1 des $A^2\Sigma$ Zustandes mit dem Schwingungsgrundzustand v'' = 0 des $X^2\Pi$ Zustandes verbinden. Die Substruktur der Banden wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung des elektronischen Grundzustandes $X^2\Pi_{3/2, 1/2}$ hervorgerufen.

Neben den aus den Emissionsspektren zu ermittelnden Elektronentemperaturen sind auch die Temperaturen der Atome, Ionen, Radikale oder Moleküle im MSE-Plasma von Interesse. Auf den ersten Blick erscheint es vernünftig, diese Temperaturen aus dem OH-Spektrum über die Boltzmann-Beziehung (5.1) abzuleiten. Die Gleichung gibt eine Relation zwischen den Besetzungszahlen eines Zustandes N bei einer Temperatur T und der Energie E der entsprechenden Zustände:

$$N_{1}/N_{0} = \left(e^{-E_{1}/kT}\right) / \left(e^{-E_{0}/kT}\right)$$
(5.1)

Da E_0 die Energie des Schwingungsgrundzustandes gleich Null gesetzt werden kann, läßt sich die Beziehung auch folgendermaßen nach der Temperatur aufgelöst schreiben:



Abbildung 5.2. OH-Emissionsspektrum, aufgenommen in einem Niederdruck-MSE-Plasma in einer Wasserdampfatmosphäre.

$$T = \frac{E_1}{k} \cdot \frac{1}{\ln N_0 / N_1} \tag{5.2}$$

 E_1 , die Energie des Schwingungszustandes v' = 1 im elektronisch angeregten Zustand ² Σ des OH, kann spektroskopischen Datensammlungen entnommen werden und beträgt: $E_1 = 2988.6 \text{ cm}^{-1} = 59.367 \cdot 10^{-21} \text{ J.}^{[49]}$ Die beobachteten Linienintensitäten I für den Übergang vom Schwingungszustand v' des elektronisch angeregten Zustandes zum Grundzustand v" sind dem Produkt der Übergangswahrscheinlichkeiten A_{v'v}" und der Besetzungszahlen N_v eines Zustandes v proprtional.

$$I_{\mathbf{v}'} \sim A_{\mathbf{v}'\mathbf{v}''} N_{\mathbf{v}'} \tag{5.3}$$

Die Intensitäten beider Übergänge $v' = 1 \rightarrow v'' = 0$ und $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ erhält man durch Integration über alle Rotationslinien der beiden Banden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind bekannt [50], und so kann Gleichung (5.2) benutzt werden, um die Temperatur T zu berechnen.

Das Ergebnis T = 3370 K ± 250 K ist jedoch viel zu hoch, um die Gastemperatur des Plasmas korrekt zu beschreiben. Die Boltzmann-Gleichung geht von einer statistischen Verteilung der Spezies zwischen allen Zuständen aus, die aber während der Lebensdauer des A² Σ Zustandes (τ = 693 ns) nicht erreicht werden kann. Nach Gleichung (5.4) finden innerhalb dieser Zeit bei einer Temperatur von 3000 K und einem Druck von 53 Pa im Mittel nur 0.8 Stöße statt.

$$z = \sqrt{2} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \bar{\boldsymbol{c}} \cdot \frac{\boldsymbol{p}}{\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{T}}$$
(5.4)

Darin ist z die Stoßzahl, σ der Stoßquerschnitt, \overline{c} die mittlere Geschwindigkeit und p der Druck. Der Stoßquerschnitt ergibt sich aus den van-der-Waals-Radien R(H₂O) = 140 pm und R(OH) = 130 pm.^[51, 52] Die Zahl der Stöße während der Lebensdauer des A² Σ Zustandes ist zu klein, als daß eine Gleichgewichtseinstellung erreichbar wäre. Somit entspricht die aus dem OH-Spektrum ermittelte Temperatur nicht der Neutralgastemperatur des Plasmas, sondern der Temperatur einiger hochangeregter Spezies, die im Plasma erzeugt werden.

5.2 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie an MSE-Plasmen

Um die Neutralgastemperatur im Plasma zu ermitteln, wurde die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)-Spektroskopie eingesetzt, da diese die Charakterisierung von Molekülen im elektronischen Grundzustand unter Gleichgewichtsbedingungen gestattet. Als einfaches und

spektroskopisch gut erforschtes Probemolekül diente NO in einer Gasmischung aus 500 ppm NO in Helium.

Bei der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie werden ausgewählte Übergänge durch ein durchstimmbares Lasersystem resonant angeregt. Die Reemission, also das emittierte Fluoreszenzlicht wird detektiert. Im Falle des NO erfolgt die Anregung bei Wellenlängen von 226 bis 227 nm vom Schwingungsgrundzustand v" = 0 des elektronischen Grundzustandes $X^2\Pi_{1/2}$ in den Schwingungszustand v' = 0 des ersten elektronisch angeregten Zustandes $A^2\Sigma^+$. Die Reemission von diesem angeregten Zustand $A^2\Sigma^+$ in die Zustände $X^2\Pi_{1/2}$, v" = 1,2,3,4 bildet die sogenannten γ -Banden des NO. Diese werden mittels eines Photomultipliers detektiert und via Boxcar-Integrator von einem PC aufgezeichnet. Zur selektiven spektralen Anregung des Überganges $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$ wurde das in Abb. 5.3 dargestellte durchstimmbare und gepulste Lasersystem eingesetzt.

Ein XeCl-Excimer-Laser (LPX605iMC, Lamda Physics) mit einer Wellenlänge von 308 nm pumpte einen mit Coumarin 47 betriebenen Farbstofflaser (NARROWscan, Radiant Dyes).





Der Excimerlaser lieferte Pumpenergien von 75 – 110 mJ/Puls und wurde mit einer Repetitionsrate von 5 Hz bzw. 10 Hz betrieben. Das vom Farbstofflaser emittierte Licht der Wellenlänge 452 nm mit Pulsenergien von ca. 3 mJ wurde über einen Autotracker (Scantrack, Radiant Dyes) mit BBO-Kristall (BBO = β -Bariumborat, β - BaB₂O₄) frequenzverdoppelt. Die Scangeschwindigkeit des Farbstofflasers betrug 0.002 nm/s bzw. 0.004 nm/s. Das generierte Licht der Wellenlänge 226 nm mit einer Pulsenergie von 0.03 mJ lie β sich mittels eines Systems aus einer Zylinderlinse (f = 10 mm) und einer Sammellinse (f = 100 mm) zu einem Laserfächer aufweiten und durch das Plasma hindurch justieren. Das emittierte Fluoreszenzlicht wurde unter einem Winkel von 90° durch einen Photomultiplier (XP2254B, Valvo GmbH) detektiert, der mit einem 3 mm dicken UG 5 Filter (Schott) versehen war, um Streulichteinflüsse auszuschließen. Das Signal des Photomultipliers konnte mittels eines Digital Oscilloskops verfolgt, und über einen Boxcar Integrator und Averager an einen PC mit A/D-Wandler übertragen werden.

Abb. 5.4 zeigt beispielhaft ein resultierendes NO LIF-Spektrum, aufgenommen in einer Gasmischung von 500 ppm NO in Helium, bei einem Druck von 15.2 mbar. Die beobachteten



Abbildung 5.4. Oben: simuliertes NO-LIF-Spektrum; unten: Messung. Dargestellt sind die R_1 , R_{21} und Q_1 Zweige der $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ Bande des elektronischen Überganges $A^2 \Sigma^{+} \leftarrow X^2 \Pi_{1/2}$ des NO.

Linien lassen sich den R₁, R₂₁ und Q₁ Zweigen der $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ Bande des elektronischen Überganges $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$ zuordnen.

Über dem gemessenen LIF-Spektrum ist auch ein mit dem Programm LIFBASE [53], Version 1.6, für eine Temperatur von T = 300 K simuliertes Spektrum dargestellt, das eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum zeigt.

Die Rotationslinien des R₁ Zweiges des gemessenen Spektrums sind gut aufgelöst und dienen der Bestimmung der Gastemperatur nach:

$$I \sim S_{J'J''}$$
 (2J''+1) exp (- E_{rot}/kT). (5.5)

Dabei ist *I* die Linienintensität und E_{rot} die Rotationsenergie des unteren J" Zustandes. Trägt man den Ausdruck ln[I/(2J''+1)] gegen E_{rot} auf, so resultieren die in Abb. 5.5 gezeigten Geraden, aus deren Steigung die Temperatur zu bestimmen ist. Diese Darstellung wird auch als Boltzmann-Plot bezeichnet. NO-LIF-Spektren wurden unter zwei Bedingungen aufgenommen, zum einen bei gezündetem Plasma, zum anderen ohne Plasma, aber bei sonst gleichen Bedingungen, d.h. bei einem Druck von 15.2 mbar in einer Gasmischung aus 500 ppm NO in Helium. Die Temperatur aus der Messung ohne Plasma betrug wie zu



Abbildung 5.5. Boltzmann-Plot zur Ermittlung der Gastemperatur.

erwarten Raumtemperatur (T = 289 ± 14 K), während die Temperatur bei der Messung mit Plasma bei T = 316 ± 24 K lag, also nur wenige 10 Grad oberhalb der Raumtemperatur. Werden die Fehlergrenzen in diese Betrachtung mit eingeschlossen, so ergibt sich, daß der Einfluß des Plasmas auf die Temperatur insignifikant ist.

Auch das in Abb. 5.4 dargestellte simulierte Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren und bestätigt damit die aus dem Boltzmann - Plot ermittelte Gastemperatur von T \approx 300 K.

Somit lassen sich die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an MSE-Plasmen folgendermaßen zusammenfassen: Entladungen an mikrostrukturierten Elektrodensystemen gehören zu den Nichtgleichgewichts-Plasmen (siehe Kapitel 2.1), d.h. sie bilden ein Drei-Temperaturen-System aus "heißen" Elektronen mit nachgewiesenen Energien bis zu 20 eV, angeregten Teilchen bzw. Ionen mit unbekannter Energieverteilung, deren Temperaturen aber über Raumtemperatur liegen dürften und einer "kalten" Restgasphase bei Raumtemperatur.

6. Elektrische Charakterisierung von MSE-Plasmen

Der MSE-Prototyp mit einem Elektrodenabstand EA (= d) von 70 µm, einer Elektrodenbreite EB von 1350 µm und einer Elektrodenhöhe EH von 100 µm bestehend aus einem Al₂O₃-Keramik-Substrat und vernickelten Kupferelektroden (siehe Kapitel 4) war der erste Prototyp, mit dem man nicht nur in Ne, He und Ar sondern auch in N₂ ein stabiles Plasma bei Atmosphärendruck mehrere Betriebstunden lang betreiben konnte (siehe Kapitel 7). Diesen Prototyp gab es in zwei Versionen: Mit und ohne Al₂O₃-Schutzschicht von etwa 400 nm Dicke. Wie sich bei den Messungen herausstellte, hatte die Schutzschicht auf die elektrischen Parameter der Entladungen keinerlei nachweisbaren Einfluß. Sie verlängerte nur das Lebensalter einer MSE-Einheit gegenüber der ungeschützten Variante.

Dieser MSE-Prototyp mit Schutzschicht war auch gleichzeitig die Plasmaquelle für die ersten Mikroreaktor-Prototypen, mit denen alle Abgasabbauversuche in Mikroreaktoren (Kapitel 10) durchgeführt wurden. Deshalb war es sinnvoll, die elektrischen Parameter der Entladungen (wie z.B. Leistungseintrag) zu bestimmen, die zwischen den Elektroden des MSE-Prototyps gezündet wurden. Das Ziel war die vollständige Charakterisierung der MSE-Plasmaquellen, um mit den gewonnenen Kenntnissen eine weitere Optimierung der MSE-Systeme durchführen zu können (siehe Kapitel 4).

6.1 Bestimmung des Zündmechanismus

Wie schon in Kapitel 2 ausführlich erläutert, kann man mit Hilfe der Bestimmung des Zündmechanismus grundlegende Aussagen über die Art der Entladung, Leistungseintrag, Verlustprozesse etc. machen. Abgesehen davon ist natürlich die Zündspannung eine äußerst wichtige und charakteristische Größe, deren Minimierung (und damit einhergehend die Minimierung des Leistungseintrags) genau das Ziel dieses Projektes war (siehe Kapitel 2.3). Abbildung 6.1 zeigt die gemessenen Zündspannungen für die Gase Ne, He, Ar und N₂ in Abhängigkeit vom Druck in der Reaktorkammer (siehe Abbildung 3.2, S. 22).

Alle Messungen in Kapitel 6 wurden mit einem konstanten Gasstrom von 200 sccm durchgeführt, da der Gasstrom in dieser Größenordnung auch für die ersten Abbaumessungen in Kapitel 10 benutzt werden sollte. Im Gegensatz zum signifikanten Einfluß in der Mikroreaktorkammer (siehe Kapitel 8) wurde der Einfluß der Variation des Gasstroms von ca. 50 sccm bis zu 300 sccm in der Reaktorkammer von Abbildung 3.2 auf die elektrischen Parameter als vernachlässigbar gering eingestuft.



Abbildung 6.1. Experimentelle Zündspannungen in Ne, He, Ar und N₂ (100 mbar – 1000 mbar). Messungen mit drei MSE-Prototypen mit den Maßen: $EA = d = 70 \ \mu m$, $EB = 1350 \ \mu m$, $EH = 100 \ \mu m$ (Angabe der Standardabweichung als Fehler).

Vergleicht man die gemessenen Zündspannungen in Abb. 6.1 mit den für eine DC-Entladung gemessenen (siehe rot straffierten Bereich in Abb. 2.2, S. 14), so fällt vor allem auf, daß die RF-Zündspannungen unseres Systems zum Teil wesentlich niedriger ausfallen als im Gleichspannungs-System. Dies ist jedoch für eine Hochfrequenzentladung auch nicht überraschend, da HF-Entladungen wesentlich geringere Zündspannungen benötigen als Gleichspannungs-entladungen (siehe Kapitel 2.4).

Auch der Verlauf der Meßkurven weicht in bestimmten Druckbereichen vor allem bei Ne und He von denen der DC-Entladungen erheblich ab. Man kann jedoch auch vor allem für N₂ und Ar das typische Steigungsverhalten der Paschenkurven rechts des Paschenminimums erkennen. Auch für Ne und He ist ab einem Druck höher als 750 mbar der Kurventeil links des Paschenminimums gut zu erkennen.

Um nun auch quantitative Aussagen darüber machen zu können, ob der für DC-Entladungen abgeleitete Zündmechanismus auch für unser System als Zündmodell angenommen werden kann, wurden die Paschenkurven mit Gleichung (2.5) in den genannten Druckbereichen (siehe oben) gefittet. Abbildung 6.2 zeigt die gefitteten Paschen-Kurven und Tabelle 6.1 die ermittelten Fitkonstanten B und C im Vergleich mit bekannten B-Konstanten für DC-Entladungen.^[19]

$$U_{z} = \frac{B \cdot (p \cdot d)}{C + \ln(p \cdot d)}$$
(2.5)

Tabelle 6.1. Gefittete Konstanten B und C der Paschen-Formel (2.5) und Bereiche der Anwendbarkeit E/p (B und E/p in V mbar⁻¹ cm⁻¹).

| | Experiment (RF) | | | Literatur [19] (DC) | | |
|-------|-----------------|------------------|-------------|---------------------|----------|--|
| Gas | В | С | E_{eff}/p | В | E/p | |
| Ne | 6.72 ± 0.43 | -1.38 ± 0.03 | 11 – 115 | 75 | 75 - 300 | |
| Не | 15.73 ± 0.23 | -1.02 ± 0.01 | 17 – 135 | 26 | 15 - 110 | |
| Ar | 66.2 ± 1.4 | -0.15 ± 0.03 | 37 - 230 | 135 | 75 - 450 | |
| N_2 | 237.8 ± 5.2 | $+0.98 \pm 0.04$ | 109 – 335 | 256 | 75 - 450 | |



Abbildung 6.2. Gefittete Paschen-Kurven in Ne, He, Ar und N_2 . $EA = d = 70 \ \mu m$. In Ne und He werden mit abnehmendem Druck die bestimmenden Zündparameter zunehmend durch die auftretende Feldemission dominiert.

In der Tabelle zusätzlich angegeben ist der Bereich der reduzierten Feldstärke E_{eff}/p bzw. E/p (in V mbar⁻¹ cm⁻¹), in dem die Experimente zur Bestimmung des Parameters *B* durchgeführt wurden, wobei E_{eff} mit Hilfe von Gleichung (2.1) aus den Zündspannungen berechnet wurde. Da α eine von E/p abhängige Größe ist, ist der Bereich der Anwendbarkeit des *B*-Parameters für Voraussagen über Zündspannungen eine wichtige Größe, da in verschiedenen E/p-Bereichen (verschiedene Experimente zur Bestimmung von α) auch verschiedene *B*-Werte bestimmt wurden.^[19] Die ermittelten *B*-Konstanten (RF) sind wie erwartet alle niedriger als die B-Werte für Gleichspannungsentladungen. Sie besitzen jedoch mit Ausnahme von Ne dieselbe Größenordnung wie die DC-Werte. Ne und Ar weichen beide am meisten von den DC-Werten ab. Dies kann man sicherlich auch darauf zurückführen, daß bei Ne und Ar die beiden E/p-Bereiche sich nicht vollständig überlappen. Jedoch erklärt dies nicht, warum *B* für Ne mehr als eine Größenordnung kleiner ist als der DC-Wert.

Wenden wir nun das d/2-Kriterium aus Kapitel 2.4 an, so erhalten wir mit Gleichung (2.15) die maximalen (mittleren) Driftamplituden der Ionen (siehe Kapitel 2.4) für die vier Gase in Abbildung 6.3. Die Zündung ist immer driftbestimmt, da das sehr leichte Elektron in allen



Abbildung 6.3. Maximale (mittlere) Driftamplituden der bei der Zündung gebildeten Ionen bei einem Elektrodenabstand $d = 70 \ \mu m$. Die Driftamplituden von Ne und Ar erfüllen über 800 mbar nicht mehr das d/2-Kriterium des Townsend-Zündmechanismus für Gleichspannungen.

Fällen das d/2-Kriterium erfüllt. Bei He und N₂ erreichen theoretisch sogar alle in einer Halbperiode gebildeten Ionen unabhängig vom Druck die Kathode, wenn man die Ionisierungszeit aufgrund der sehr schnellen Elektronen als sehr kurz gegenüber einer Halbperiode ansetzt. Bei Drücken über 350 mbar erreichen in Ne und Ar jedoch nicht mehr alle Ionen die Kathode, der Anteil nimmt mit zunehmendem Druck immer weiter ab. Die Driftamplituden erfüllen sogar über 800 mbar nicht mehr das d/2-Kriterium, d.h. der Townsend-Zündmechanismus für DC-Entladungen ist in diesem Druckbereich nur noch ein unzureichendes Modell. Vielmehr muß man diesen Bereich als Grenzgebiet zwischen den beiden Extremen Townsend-Modell und Hochfrequenzentladung einordnen. Dies erklärt im wesentlichen die starke Abweichung von *B* für Ne, da in den Fit für Ne ausschließlich Werte oberhalb 800 mbar eingegangen sind, während bei Ar nur etwa ein Drittel der gefitteten Meßpunkte das d/2-Kriterium nicht erfüllt.

Betrachten wir nun die Bereiche der Meßkurven in Abb. 6.1, die wesentlich vom Verlauf der Paschen-Kurven abweichen. Theoretisch müßten in Ne und He die Meßkurven links des Paschenminimums (wie in Abbildung 6.2 gezeigt) mit abnehmendem Druck bei Drücken unter 800 mbar (bzw. bei Werten unter 5.0 mbar cm) sehr stark ansteigen. Bis zu einer Druckabnahme auf 400 mbar (bzw. 3.0 mbar cm) sind die gemessenen Zündspannungswerte aber anscheinend druckunabhängig und schwanken um einen relativ niedrig liegenden Wert. Dies läßt sich weder mit dem Townsend-Modell noch dem Hochfrequenzentladungsmechanismus erklären, die beide druckabhängig sind. P. Hartherz hat bei sehr ähnlichen Experimenten mit stark inhomogenen Feldern herausgefunden, daß mit Elektrodenabständen *d* im μ m-Bereich der Zündmechanismus bei abnehmendem Druck zunehmend durch Feldemission von Elektronen dominiert bzw. kontrolliert wird.^[54]

Feldemission tritt nachweisbar normalerweise nur bei sehr hohen Feldstärken (10⁶ V cm⁻¹) im Vakuum auf.^[19] Jedoch konnte Hartherz durch fundierte Experimente (Variation des Elektrodenmaterials) beweisen, daß die im Fall der benutzten Gase druckunabhängige Feldemission auch bei hohen Drücken mit Feldstärken auftritt, die weniger als eine Größenordnung unter den üblichen Feldstärken liegen.

Der Beitrag der Feldemission nimmt natürlich mit zunehmender Spannung bzw. Feldstärke zu. Im Falle von Ar und N_2 scheint aber der höhere Beitrag sich nicht im beobachtbaren Zündmechanismus, sondern ausschließlich in der zusätzlichen Erniedrigung der Zündspannung zu äußern. Die Zunahme der ermittelten *C*-Konstanten von Ne nach N_2 kann so erklärt werden.

Im Druckbereich unter 400 mbar zeigen die Meßkurven von Ne, He und Ar einen ähnlichen druckabhängigen Verlauf. Hier muß anscheinend wieder der Townsend-Zündmechanismus dominieren. Diese Annahme wird auch durch Abbildung 6.3 gestützt. Jedoch kann man auf den ersten Blick keinen Zusammenhang zwischen diesen Meßpunkten und den gefitteten Paschen-Kurven herstellen. Hier helfen die direkten Beobachtungen bei den Experimenten (siehe Abb. 6.4). Bei einem Druck von 100 mbar zünden die Plasmen sofort über alle Elektrodenflächen, die Entladungen bedecken die Elektroden vollständig und sind wesentlich weniger intensiv und diffuser als die stark leuchtenden Entladungen bei 1000 mbar, die ausschließlich in den Elektrodenspalten zünden. Wie im nächsten Abschnitt noch ausführlicher berichtet wird, begleiten parasitäre Entladungen die MSE-Entladungen bei geringen Drücken. Diese zünden an Stellen in der Versuchskammer, deren Zündabstände im mm-Bereich liegen. Dies bedeutet, daß in diesem Druckbereich nicht der kürzeste Elektrodenabstand $d = 70 \ \mu m$ für die Zündung ausschlaggebend ist, sondern größere und vom Druck abhängige effektive Zündabstände verschieben die pd-Werte wieder in den Bereich des Paschen-Minimums. Sie repräsentieren den Kurventeil links des Paschen-Minimums. Diese sind für Ne in Abbildung 6.5 in die Paschen-Kurve eingezeichnet. Im Fall von Ne lassen sich sogar die effektiven Zündabstände d_{eff} mit Hilfe der ermittelten Konstanten B und C und den gemessenen Zündspannungen bestimmen (siehe nächster Abschnitt).

Wie man in Abb. 6.1 gut erkennen kann, ist die Bestimmung von d_{eff} für He und Ar nicht möglich, da ihre Zündspannungswerte noch unter den für höhere Drücke bestimmten Paschen-Minima liegen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei den geringen Drücken der Beitrag der Feldemission höher ist und dieser somit für die weitere Verringerung der Zündspannungswerte verantwortlich ist.

Aus Abbildung 6.1 kann man schließlich noch entnehmen, daß sich N2-Plasmen mit dem



Abbildung 6.4. Aufnahmen von gezündeten He-Plasmen: Links bei 100 mbar, rechts bei 1000 mbar.

untersuchten MSE-Prototyp nur bis ca. 600 mbar selbständig zünden lassen. Oberhalb dieses Druckes benötigt man Zündhilfen für die Zündung von Plasmen. Die einfachste Zündhilfe ist das Zünden bei 600 mbar und dann das anschließende Erhöhen des Druckes auf 1000 mbar. Das Plasma kann im Fall von N₂ über 600 mbar nur noch in einer Elektrodenspalte betrieben werden; es ist nur bis 600 mbar möglich, flächige Plasmen (alle 5 Elektrodenspalten gezündet) zu betreiben. In dieser einen Elektrodenspalte, die das Plasma immer bevorzugt, müssen winzige Abweichungen von der vorgegebenen Geometrie für lokale stark inhomogene Felder sorgen und eine zusätzliche Zündhilfe darstellen. Da diese Elektrodenspalten unter den vorherrschenden Bedingungen sehr schnell altern (siehe Kapitel 7), wird dieser Effekt noch verstärkt. Dies erklärt auch, warum es mit dieser Struktur nicht möglich, flächige Plasmen bei 1000 mbar in N₂ zu erhalten. Nur eine weitere Verringerung des Elektrodenabstandes unter ca. 35 µm kann dieses Problem beheben, da dann bei 1000 mbar ohne zusätzliche Zündhilfe gezündet werden kann (siehe Kapitel 4).

Parasitäre Entladungen

Wie der Name schon suggeriert, sind parasitäre Entladungen unerwünschte Entladungen an Stellen innerhalb der Versuchskammer, die nicht nur zur Alterung der Kammerbauteile beitragen, sondern auch die Meßergebnisse bzw. die elektrischen Parameter erheblich beeinflussen können. Deshalb müssen auch sie charakterisiert werden. Man benötigt vor allem die Information, bei welchen Drücken sie wo innerhalb der Versuchskammer und warum gerade dort auftreten. Erst dann kann man sinnvolle Maßnahmen zur Vermeidung des Zündens von parasitären Entladungen durchführen.

Parasitäre Entladungen treten hauptsächlich unterhalb der Befestigungsklemme auf, an welcher die RF-Spannung anliegt (siehe Abb. 6.4). Sie treten jedoch auch an anderen Stellen innerhalb der Versuchskammer auf, sofern der Abstand des nicht immer isolierten Leiters zu geerdeten Bauteilen weniger als 2 mm beträgt. Die Entladungen variieren zwischen homogenen, diffusen Glimm- und Barrierenentladungen bei niedrigen Drücken und stark filamentären bzw. Streamer-Entladungen bei hohen Drücken und hohen eingebrachten Leistungen.

Um den Einfluß parasitärer Entladungen quantitativ erfassen zu können, wurde im Experiment die MSE in Abb. 3.2 (S. 22) durch eine einfache Al₂O₃-Keramik-Substratplatte derselben Dicke ersetzt. Dann wurden analog zum letzten Abschnitt die Zündspannungen für die parasitären Entladungen gemessen. Im Fall des Neon haben die MSE-Entladungen und die parasitären Entladungen bis zu einem Druck von ca. 300 mbar nahezu identische

Zündspannungswerte. Dies bedeutet, daß sie unabhängig voneinander gleichzeitig zünden. Nimmt man nun die gemessenen Zündspannungswerte für Ne von Abb. 6.1, setzt diese und die ermittelten Konstanten *B* und *C* in Gleichung (2.5) ein und löst diese nach *pd*, so erhält man für jeden Druck zwei Lösungen für *pd*. Diese sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Da im Falle der MSE von den Abmessungen her der maximal mögliche Zündabstand 1420 µm beträgt und die geringsten Zündabstände der parasitären Entladungen bei etwa 1000 µm beginnen, kann man sehr einfach die erste Lösung den MSE-Entladungen zuordnen und erhält die bereits erwähnten effektiven Zündabstände d_{eff} . Die zweite Lösung ist der *pd*-Wert, der die Zündabstände für parasitäre Entladungen repräsentiert.

Tabelle 6.2. Berechnete effektive Zündabstände d_{eff} für die MSE-Entladungen und die parasitären Entladungen in Neon.

| Druck / mbar | 1. Lösung <i>pd /</i> mbar cm | d _{eff} (MSE) / μm | 2. Lösung <i>pd /</i> mbar cm | <i>d_{eff}</i> (parasit. Entl.) / μm |
|--------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|--|
| 100 | 7.30 | 730 | 18.43 | 1843 |
| 150 | 6.65 | 443 | 22.26 | 1484 |
| 200 | 6.17 | 308 | 26.80 | 1340 |
| 250 | 6.03 | 241 | 28.55 | 1142 |
| 300 | 5.94 | 198 | 29.82 | 994 |
| 350 | 5.85 | 167 | | |
| 400 | 5.78 | 144 | | |

In Abb. 6.5 sind die beiden Lösungen in die Paschen-Kurve eingezeichnet. Die parasitären Zündspannungswerte befinden sich also rechts des Paschen-Minimums im schwächer ansteigenden Kurventeil. Wie erwartet nehmen die effektiven Zündabstände d_{eff} mit zunehmendem Druck ab, bis bei Drücken oberhalb 300 mbar keine parasitären Entladungen mehr bei der Zündung auftreten. In He zünden die parasitären Entladungen im Druckbereich bis 300 mbar erst wenige Volt über den Zündspannungen der MSE, in Ar benötigen die parasitären Entladungen sogar erheblich höhere Zündspannungen. Sie benutzen sowohl in He als auch in Ar das MSE-System bei geringen Drücken als Zündhilfe. Diese Beobachtungen unterstützen die im letzten Abschnitt gemachten Aussagen über He und Ar.

Bei hohen Drücken treten nur noch in Ne bei höheren eingespeisten Leistungen parasitäre Entladungen in größerem Ausmaß auf. In He und Ar verschwinden sie fast vollständig und in N_2 traten bei allen durchgeführten Experimenten niemals parasitäre Entladungen auf. Wenn He mit einem Reaktivgasanteil von über 10% eingeleitet wird, dann treten auch bei 100 mbar nur noch bei sehr hohen Leistungen parasitäre Entladungen an wenigen Stellen auf, deren



Abbildung 6.5. Experimentelle Zündspannungen in Ne (100 mbar – 1000 mbar). Die pd-Werte für Drücke unter 400 mbar wurden mit Gleichung (2.5) berechnet.

Einfluß auf die Messung vernachlässigt werden kann. Für alle Messungen in Kapitel 10 kann daher das Auftreten von parasitären Entladungen als vernachlässigbare Begleiterscheinung eingestuft werden. Dazu beigetragen haben natürlich entsprechende Maßnahmen, das Zünden von parasitären Entladungen durch ausreichende Isolierung der Leiter und größere Abstände zu geerdeten Bauteilen von vornherein zu unterbinden (siehe Kapitel 8.3).

Nur in Neon sind die parasitären Entladungen immer störend, so daß Neon als Trägergas für eine potentielle Anwendung trotz der geringen Zündspannungen ungeeignet ist.

Der quantitative Einfluß der parasitären Entladungen auf die elektrischen Parameter wird im Zusammenhang mit der Bestimmung der Kapazitäten des Systems in Kapitel 6.3 ausführlich diskutiert.

6.2 Leistungsangaben und Leistungseinträge

Die einzige Größe, die sich im Experiment als elektrischer Parameter vorgeben läßt, ist die gelieferte Wirkleistung des RF-Generators (kurz: Generatorleistung P_{Gen}). Sie ist die Differenz zwischen der "Forwarded Power" und der "Reverse Power", wobei die "Reverse Power" mit

Hilfe des Anpassungsnetzwerks in der Regel auf einen Wert von 0 W minimiert werden kann, so daß die "Forwarded Power" der Generatorleistung entspricht.

Von der Generatorleistung hängen direkt alle anderen elektrischen Meßgrößen und indirekt die Temperatur der MSE (siehe Kapitel 6.3) und die Abbauraten der Abgase in Kapitel 10 ab. In den Abb. 6.6 und 6.7 sind für Ne und N_2 typische Spannungskurven in Abhängigkeit von P_{Gen} aufgetragen. Zu erkennen ist der Spannungsanstieg vor der Zündung und die Zündung gekoppelt mit einem Spannungsabfall, was zu einem typischen Plasma führt, das in den Elektrodenspalten gezündet wird (Plasmatyp I). In den Edelgasen beginnen die Elektroden sich ab einer Generatorleistung von etwa 10 W bis 14 W mit einem intensiver leuchtenden Plasma zu überziehen (Plasmatyp II), bis bei hohen eingespeisten Generatorleistungen alle Elektroden vollständig bedeckt sind.

In N₂ zündet das Plasma immer nur in einer Elektrodenspalte, wobei bei einem Druck von 100 mbar das Plasma sofort beginnt, sich über die gesamte Elektrodenfläche auszudehnen, bis es nach Einspeisung von immer höheren Leistungen alle Elektroden vollständig bedeckt. Darin unterscheidet sich Stickstoff von Ne und He, die in der Regel flächig zünden (alle 5 Elektrodenspalten zünden gleichzeitig). N₂ zündet erst bei einer Leistung von 20 W in 100 mbar. Dies ist darauf zurückzuführen, daß erst bei dieser Leistung die Zündspannung für N₂ bei einem Druck von 100 mbar erreicht wird.



Abbildung 6.6. Gemessene Spannung in Abhängigkeit von der Generatorleistung P_{Gen} bei 400 mbar in Neon. Das Plasma zündet flächig (in allen Elektrodenspalten) bei 4 W (Plasmatyp I). Ab einer Leistung von 10 W beginnen sich die Elektroden mit dem intensiveren Plasmatyp II zu überziehen.



Abbildung 6.7. *Gemessene Spannung in Abhängigkeit von der Generatorleistung* P_{Gen} *bei 100 mbar in Stickstoff. Das Plasma zündet bei 20 W und dehnt sich bei zunehmendem Leistungseintrag auf das komplette Elektrodensystem aus.*

Abbildung 6.8. Gemessene Wirkleistungen im System (Versuchskammer + MSE) für He und N_2 bei 100 mbar. Die Differenz zur Generatorleistung geht im Anpassungsnetzwerk verloren.

 P_{Gen} läßt sich zwar ziemlich einfach vorgeben, jedoch ist völlig unbekannt, wieviel von dieser Leistung eigentlich in das Plasma fließt bzw. wieviel Leistung überhaupt die MSE erreicht. Wie Abb. 6.8 verdeutlicht, geht schon ein großer Anteil der Wirkleistung im Anpassungsnetzwerk verloren. Die Wirkleistung, die im System (Versuchskammer + MSE) verbraucht wird, mißt die VI-Probe, die direkt hinter dem Anpassungsnetzwerk in den Kreis geschaltet ist. Die Leistung, die im Anpassungsnetzwerk verloren geht, ist die Differenz zu P_{Gen}. Vor allem im Fall von N₂ ist das Verhältnis von Wirkleistung zu Generatorleistung vor der Zündung besonders schlecht, erst im gezündeten Zustand bei hohen Leistungen wird das Verhältnis besser. Die schlechte Einkopplung der Leistung in das System liegt im wesentlichen daran, daß das RF-Generatorsystem gegenüber einem einzelnen MSE-System dieses Prototyps erheblich überdimensioniert ist. Mit dem Einsatz von Prototypen mit größeren Elektrodenflächen oder parallel geschalteten MSE-Verbänden wird eine wesentlich bessere Leistungseinkopplung erreicht.^[24]

Die VI-Probe mißt nur eine Gesamtwirkleistung, die im System verbraucht wird. Deshalb ist es notwendig, die Verbraucher innerhalb des Systems zu charakterisieren. Der Großteil der elektrischen Energie fließt in Form von kinetischer Energie, Anregungsenergie und Ionisierungsenergie in das gezündete Plasma. Aufgrund des Skineffektes ist der Widerstand der elektrischen Zuleitungen, insbesondere der Innenwiderstand der Elektroden nicht zu vernachlässigen. Weiterhin sind mechanische Kontaktstellen (insbesondere die Verbindung Befestigungsklemme–MSE) Stellen, an denen Leistung verloren gehen kann, wobei durch den Einsatz einer Wechselspannung dieser Verlustbeitrag sehr gering ausfallen sollte.

Der Anteil der Leiterwiderstände an der Gesamtwirkleistung kann in Abbildung 6.8 am Beispiel des N₂ abgeschätzt werden. Bis zur Zündung bei 20 W ist der Anteil der unselbständigen Entladung vernachlässigbar klein, deshalb repräsentieren Leistungsverluste an den Leiterwiderständen vollständig die im System verbrauchte Leistung. Man muß dabei beachten, daß im System relativ hohe Blindströme zum Auf- und Abbau der elektrischen Felder fließen. Extrapoliert man diesen Widerstandsanteil über die Zündung hinaus, so dominiert nun der Leistungseintrag in das Plasma, jedoch muß dabei berücksichtigt werden, daß sich durch die Erwärmung der Mikrostrukurierten Elektroden im Plasma auch deren Widerstand erhöht.

Bei geringen Drücken muß auch der Leistungsverlust durch parasitäre Entladungen berücksichtigt werden. Deshalb sollten quantitative Aussagen über Leistungseinträge nur dann erfolgen, wenn parasitäre Entladungen nicht auftreten oder eine vernachlässigbare Rolle spielen (siehe Kapitel 6.3). Im Rahmen des Projektes wurden in den Zwischenberichten Leistungsdichten (bzw. genauer Energieflußdichten) angegeben, da diese Größenangabe üblich bei Plasmaanwendungen wie z.B. der Beschichtungstechnik ist. Dabei wird die in das Plasma eingespeiste Wirkleistung durch die Plasmafläche geteilt. Sinnvoll sind diese Angaben nur, wenn ein flächiges Plasma vorliegt (alle Elektrodenspalten sind gezündet). Im Fall des in diesem Kapitel untersuchten MSE-Prototyps entspricht die Plasmafläche der aktiven Elektrodenfläche von 0.605 cm². Alle Angaben von Leistungsdichten in diesem Abschlußbericht erfüllen dieses Kriterium.

Da die VI-Probe erst ab Oktober 2001 voll funktionsfähig zum Einsatz kam, waren vorher die eingekoppelten Generatorleistungen durch die Plasmafläche geteilt worden. Deshalb überschätzen alle in den Zwischenberichten bis Dezember 2001 sowie in [24] gemachten Leistungsdichtenangaben die tatsächlichen Leistungsdichten (vor allem im unteren Leistungsbereich). Allerdings gilt diese Einschränkung nicht für jeden untersuchten MSE-Prototyp in gleichem Maße (siehe oben). Wenn man die Leistungsdichtenangaben in den genannten Zwischenberichten durch den Faktor 1.5 bis 2 teilt, erhält man eine gute Abschätzung der tatsächlichen Leistungsdichten bei eingekoppelten Generatorleistungen über 20 W.

Dieser Abschlußbericht gibt ausschließlich Leistungsdichten an, die mit Hilfe der VI-Probe bestimmt wurden.

6.3 Kapazitäts- und Temperaturmessungen

Die Kapazität ist eine wichtige Meßgröße unter den elektrischen Parametern eines Plasmas. Mit ihr kann man qualitative Aussagen über die Druckabhängigkeit des Ionisierungsgrades machen (siehe weiter unten). Viel wichtiger ist die Kenntnis der Kapazität des Systems jedoch für die Optimierung des Systems. Ist die Kapazität für vorgegebene Prozeßbedingungen (Generatorleistung, Gasdurchflußrate, Druck) bekannt, so kann man mit einer Hochfrequenzspule passender Induktivität einen Parallelschwingkreis zusammenschalten, der mit Hilfe eines Potentiometers nach außen einen vorgegebenen rein ohmschen Lastwiderstand (wenn möglich 50 Ω) garantiert. Damit kann das Anpassungsnetzwerk durch ein individuelles und integriertes Anpassungsnetzwerk ersetzt werden, das wesentlich billiger in der Anschaffung ist und auch weniger Platz beansprucht (angestrebte Miniaturisierung des Systems). Die Kapazität *C* eines Kondensators ist von mehreren Größen abhängig:

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{\varepsilon}_r \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_0 \cdot \frac{A}{d} \tag{6.1}$$

 $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ A s V⁻¹ m^{-1 [55]} ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und *A/d* ist der geometrische Faktor des Kondensators (hier: für einen einfachen Plattenkondensator), der für alle Experimente als konstant vorausgesetzt werden kann. Damit ist die relative Dielektrizitätskonstante ε_r die einzige variable Größe, welche die gemessene Kapazität beeinflußt. Denn die für ein Gas charakteristische Größe ist nur vor der Zündung des Plasmas konstant, also unabhängig vom Druck und von der Feldstärke (siehe Tabelle 6.3). ε_r repräsentiert die Polarisierbarkeit eines Mediums, wobei zwischen induzierter Verschiebungspolarisation und Orientierungspolarisation (z.B. von permanenten Dipolen) unterschieden werden muß.

Zündet man nämlich das Plasma, so wird eine ausreichende Anzahl Ladungen (Ionen und Elektronen) generiert, die sich im Feld bewegen und somit "ausrichten", das Feld durch Energieaufnahme schwächen und die relative Dielektrizität ε_r erhöhen. ε_r ist also eine Funktion der Ladungsdichte (Ionendichte) und der Frequenz des Wechselfeldes. Die Frequenz ist in unserem Fall immer konstant (13.56 MHz) und die Ionendichte entspricht der Anzahl der im Plasma gebildeten Ionen und Elektronen bezogen auf das Volumen, das die Feldlinien des Kondensators mit noch ausreichender Feldstärke durchsetzen. Deshalb ist es schwierig, absolute Aussagen über die Ionendichte zu machen, da das Plasmavolumen selten das Feldvolumen des Kondensators voll ausfüllt. Jedoch kann man herausfinden, ob die absolute Anzahl der gebildeten Ionen druckabhängig ist.

| Gas | Relative Dielektrizitätskonstante ε_r [55 | | |
|-------|---|--|--|
| Не | 1.000068 | | |
| Ne | 1.000127 | | |
| N_2 | 1.000547 | | |

Tabelle 6.3. Relative Dielektrizitätskonstanten der untersuchten Gase vor einer Zündung

Um jedoch überhaupt die verschiedenen Meßwerte miteinander vergleichen zu können, muß der Beitrag der parasitären Entladungen zur Kapazität verschwindend gering sein. Im Fall von Ne dominieren die parasitären Entladungen bis 300 mbar die Zunahme der Kapazität (siehe Abbildung 6.9 für Ne bei einem Druck von 200 mbar). Erst ab einem Druck von 400 mbar können die parasitären Entladungen als vernachlässigbare Begleiterscheinung eingestuft werden. Wie man aus Abbildung 6.10 entnehmen kann, ist dies für He ab einem Druck von 300 mbar der Fall. Bis 1000 mbar spielen in He parasitäre Entladungen keine Rolle mehr, jedoch in Ne nehmen die parasitären Entladungen ab 800 mbar wieder zu (siehe Abb. 6.11), da in diesem Druckbereich pd-Werte nahe des Paschen-Minimums vorliegen. Da in N₂ keine

parasitären Entladungen auftreten, können alle Meßergebnisse ohne größeren Aufwand miteinander verglichen werden.

Bei der Untersuchung der parasitären Entladungen konnte die Eigenkapazität des Versuchsaufbaus (System *Testkammer 1* ohne MSE) bestimmt werden, sie beträgt 14.39 pF \pm 0.01 pF.

Abbildung 6.9. Beiträge der MSE-Entladung und der parasitären Entladung zur Zunahme der Kapazität des Systems. Die Eigenkapazität des Versuchsaufbaus ist bei den parasitären Entladungen und die Kapazität der MSE ist bei der MSE-Entladung bereits subtrahiert.

Abbildung 6.10 Beitrag parasitärer Entladungen in Helium zur Kapazität des Systems(100 mbar – 1000 mbar). Die Meßkurven für 600 mbar bis 1000 mbar, deren Werte unterhalb der Meßkurve von 500 mbar liegen, sind nicht eingezeichnet.

Abbildung 6.11 Beitrag parasitärer Entladungen in Neon zur Kapazität des Systems (500 mbar – 1000 mbar). Die Meßkurven von 600 mbar und 800 mbar sind für eine bessere Übersicht nicht dargestellt.

Dabei ist überraschend, daß trotz der wesentlich größeren Abstände der Zuleitungen zu geerdeten Teilen die Eigenkapazität der Versuchskammer sogar größer als die Kapazität einer MSE-Einheit ist. Die experimentell bestimmte Kapazität des untersuchten Prototyps beträgt $C_{MSE} = 11.15 \text{ pF} \pm 0.09 \text{ pF}$. Für eine spätere industrielle Anwendung sollte die Eigenkapazität der MSE-Umgebung im Verhältnis zu C_{MSE} möglichst gering sein, um so die im System fließenden Blindströme zu minimieren.

Abb. 6.12 und 6.13 zeigen, daß die nach der Zündung mit zunehmender Leistung ansteigende Kapazität vom Druck abhängig ist. Mit zunehmendem Druck nimmt der Kapazitätsanstieg in allen drei Gasen ab: In He bis zu einem Druck von 500 mbar, in Ne bis 700 mbar und in N_2 bis 400 mbar. Danach schwanken die Werte der Meßkurven in He bis 1000 mbar und in N_2 bis 800 mbar um die Meßkurve von 500 mbar bzw. 400 mbar, der Anstieg nimmt also nicht weiter ab. In Ne nimmt der Anstieg ab einem Druck von 900 mbar wieder zu.

Man kann die Meßergebnisse für N_2 relativ einfach durch die optischen Beobachtungen bei den Experimenten erklären. Das Plasmavolumen nimmt mit zunehmendem Druck ab. Zuerst zieht sich das Plasma in die Elektrodenspalten zurück, dann zündet das Plasma in immer weniger Elektrodenspalten bis es ab einem Druck von 400 mbar nur noch in einer Elektrodenspalte zündet. In He und Ne ist wesentlich schwieriger, mit Hilfe des optischen Erscheinungsbildes die Meßergebnisse zu erklären. Zwar kann man auch in den Edelgasen eine Verringerung des Plasmavolumens erkennen. Jedoch leuchtet das Plasma in den Elektrodenspalten bei höheren Drücken sehr intensiv und die erneute Zunahme des Anstiegs in Ne ist nur mit Hilfe der Paschenkurven zu erklären, aber nicht durch Beobachtungen.

Abbildung 6.12 Beitrag der MSE und der MSE-Entladung zur Kapazität des Systems in Helium. (300 mbar – 1000 mbar). Die Meßkurven von 800 mbar bis 1000 mbar liegen zwischen den Meßkurven von 600 mbar und 700 mbar.

Abbildung 6.13 Beitrag der MSE und der MSE-Entladung zur Kapazität des Systems in Stickstoff. (100 mbar – 800 mbar). Die Werte der Meßkurven von 500 mbar bis 800 mbar schwanken um die Werte der Meßkurve von 400 mbar. Alle Plasmen wurden für eine bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen Drücke bei etwa 20 W mit einer Zündhilfe gezündet.

Vergleicht man die Kapazitätsmessungen mit den Temperaturmessungen, so stellt man fest, daß die Erwärmung der MSE-Einheit nahezu druckunabhängig ist (siehe Abb. 6.14 und 6.15). Nur im Fall von He bei 1000 mbar gibt es einen Ausreißer, der damit erklärt werden kann, daß sich bei diesem Druck sehr helle Plasmaflecken auf den Elektroden bilden (siehe Abbildung 6.16), die sehr heiß und aggressiv sein müssen, da bei längerem Betrieb an diesen Stellen die Al₂O₃-Schutzschicht vollständig entfernt wird. Man kann diese Meßergebnisse nur so interpretieren, daß die Energie, die in das Plasma fließt, nicht druckabhängig ist und nur von der eingekoppelten Leistung abhängt. Vergleicht man Abb. 6.14 mit Abb. 6.15, so kann nur die Aufheizung des Plasmas für die Erwärmung der MSE (im wesentlichen in Form von kinetischer Energie) verantwortlich sein. Der Wärmetransport innerhalb des Gases ist ebenfalls druckunabhängig, da die kürzeren mittleren freien Weglängen durch die größere Anzahl Teilchen bei höheren Drücken vollständig kompensiert wird.

Der Meßpunkt des Thermoelementes befindet sich direkt unterhalb der MSE-Substratkeramik im Zentrum der MSE. Das Thermoelement ist in eine zweite Al₂O₃-Keramik integriert, so daß die MSE-Keramik plan auf dem Thermoelement aufliegt, ohne irgendwelche Hohlräume zu bilden. Das ganze Meßsystem kann also als eine Al₂O₃-Keramik mit einem inneren Meßpunkt T_M betrachtet werden, die direkten Kontakt zu einem Wärmereservoir (Messingkühlkörper) hat, das durch eine Wasserkühlung auf Raumtemperatur (RT) gehalten wird. Die über zwei

Abbildung 6.14. Gemessene Erwärmung der MSE-Keramik durch das He-Plasma. Die Meßkurven von 400 mbar, 700 mbar und 900 mbar sind für eine bessere Übersicht nicht dargestellt.

Abbildung 6.15 Gemessene Erwärmung der MSE-Keramik durch das N₂-Plasma. Die Meßergebnisse von 500 mbar bis 800 mbar (nicht eingezeichnet) schwanken zwar stärker als die Meßwerte von 100 mbar bis 400 mbar, zeigen aber dieselbe Druckunabhängigkeit.

Messungen gemittelten Temperaturen wurden immer nur im stationären Zustand gemessen, so daß man innerhalb der Keramik ein lineares Temperaturgefälle von der MSE-Oberfläche zum Kühlköper annehmen kann. Mit dieser Annahme läßt sich die Temperatur an der MSE-Oberfläche abschätzen: Der Abstand vom Meßpunkt T_M zum Kühlkörper beträgt 437.5 µm und der Abstand der MSE-Oberfläche zum Kühlköper beträgt 1000 µm. Man erhält so über den Strahlensatz ΔT (1000 µm / 437.5 µm · ΔT_M) und dadurch die Oberflächentemperatur. Die in Stickstoff bei P_{Gen} = 40 W abgeschätzten MSE-Oberflächentemperaturen schwanken zwischen 210°C und 270°C. In He werden bei den gleichen Leistungen bis 900 mbar Werte zwischen 190°C und 220°C erreicht. Bei 1000 mbar steigt in He die Oberflächentemperatur sogar über 250°C an, sofern Plasmaflecken gebildet werden (siehe oben).

Weitere Abschätzungen der Oberflächentemperaturen befinden sich in Kapitel 10, da sie dort eine wichtige Rolle für die Plasmachemie spielen können.

Die abgeschätzte Oberflächentemperatur ist nur ein Mittelwert. Es ist nicht auszuschließen, daß vor allem in den Elektrodenspalten höhere Temperaturen vorherrschen als auf der Hauptoberfläche der Elektroden. Auch kann nicht direkt auf die Neutralgastemperatur geschlossen werden, da wesentlich heißere angeregte Teilchen ebenfalls anwesend sind. Aufgrund eines Temperaturgradienten zwischen den oberflächennahen Gasteilchenschichten und dem restlichen Gasvolumen herrscht nicht im gesamten Plasmavolumen eine konstante Neutralgastemperatur. Nahe der MSE-Oberfläche müssen aber selbst die Neutralteilchen eine Temperatur dieser Größenordnung aufweisen.

Diese Temperaturmessung ist mit einem kleinen systematischen Fehler behaftet. Denn der auf RT gehaltene Kühlkörper kühlt natürlich auch gleichzeitig den Al₂O₃-Keramik-Körper. Die Kühlwirkung liegt allerdings bei eingekoppelten Generatorleistungen bis 40 W bei maximal 10 K am Meßpunkt des Thermoelements, was einer maximalen Oberflächenkühlwirkung von 22 K entspricht. Der systematische Fehler von etwa 10 % ist aber gegenüber den Meßschwankungen bei den einzelnen Temperaturmessungen als vertretbar einzustufen.

6.4 Kühlexperimente

Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, ist eine externe Wasserkühlung des MSE-Keramik-Körpers in den MSE-Halter integriert. Um abschätzen zu können, ob eine Kühlung überhaupt notwendig ist, wurden Plasmen mit eingekoppelten Generatorleistungen bis 40 W und über 40 W ohne Kühlung betrieben. Da sich der massive Messingkühlkörper erst mit hohen Leistungen (über 40 W) über längere Betriebszeiten (über 10 min) signifikant aufheizt, sollten die gemessenen Temperaturdifferenzen ΔT_M (bis $P_{Gen} = 40$ W) zwischen dem Meßpunkt (Thermoelement) und dem Kühlkörper mit und ohne Kühlung nahezu identisch sein, da die Kühlwirkung von max. 10 K durch die Aufheizung des Messingkühlkörpers ohne Kühlung um ebenfalls maximal 10 K kompensiert wird. Bei geschätzten mittleren Oberflächentemperaturen von maximal 270°C ist deshalb eine Kühlung durchaus sinnvoll.

Erhöht man P_{Gen} über 40 W, so heizt sich der Kühlkörper so stark auf, daß der Betrieb nicht mehr angenähert als stationär betrachtet werden darf. In Abbildung 6.16 ist eine Aufnahme

Abbildung 6.16. Aufnahmen von Atmosphärendruck-Plasmen: Links He-Plasma mit Plasmafleck ($P_{Gen} = 37 \text{ W}, T_M = 126^{\circ}\text{C}$), rechts N_2 -Plasma ($P_{Gen} = 70 \text{ W}, T_M = 224^{\circ}\text{C}$).

eines ungekühlten Plasmas in N₂ bei $P_{Gen} = 70$ W dargestellt. Bei diesen Bedingungen wurde die höchste Temperatur T_M = 224°C aller Experimente gemessen. Eine Abschätzung der Oberflächentemperatur ist nach dem in 6.3 benutzten Modell nicht mehr möglich, jedoch kann man grob annehmen, daß in den Elektrodenspalten Temperaturen von über 400°C vorlagen.

Wie bereits in Kapitel 6.3 ausführlich diskutiert, ist die Kühlung bis $P_{Gen} = 40$ W nicht sehr effizient (max. 10 K am Meßpunkt). Allerdings bedingt die Temperaturmessung ein im stationären Zustand befindliches System und deshalb erfüllt die Kühlung den Zweck, diesen zu ermöglichen.

Auch bei höheren Leistungen ist die Kühlung nicht sehr effizient, wobei die gemessenen Werte auch stark schwanken. Die in der Tabelle 6.4 angegebenen Kühlwirkungen überschätzen wahrscheinlich sogar die tatsächlichen Kühlwirkungen, weil sich der Kühlkörper aufheizt und somit die gemessene Temperaturdifferenz ohne Kühlung erniedrigt. Da man auch noch berücksichtigen muß, daß durch eine Kühlung starke Thermospannungen an Kontaktstellen verschiedener Materialien auftreten können, ist außer für den Zweck der Temperaturbestimmung der Einsatz der externen Kühlung nicht ratsam.

Tabelle 6.4. Kühlexperimente in N_2 bei einer eingekoppelten Generatorleistung $P_{Gen} = 50 W$ (gemessene Wirkleistungen $P_{Wirk} = 35.9 W$ bis 36.7 W) und einer konstant gehaltenen Kühlungstemperatur von 30°C.

| Druck / mbar | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ohne Kühlung: T _M / °C | 127 | 131 | 150 | 143 | 140 |
| Mit Kühlung: T _M / °C | 101 | 114 | 116 | 114 | 95 |
| Kühlwirkung / K | 26 | 17 | 34 | 29 | 45 |

Der Projektpartner mgt mikroglas technik AG hat ein bereits in das MSE-Substrat integriertes Kühlsystems entwickelt, das eine wesentlich effizientere Kühlung der MSE besonders mit Foturan[®]-Glas als Substrat gewährleistet. Erste Prototypen kamen im Zusammenhang mit den Gasabbaumessungen in Kapitel 10 aber nicht mehr zum Einsatz.

Bei den Experimenten mit Mikroreaktoren wurde festgestellt, daß die Durchströmung der Mikroreaktorkammer mit der "kalten" Gasmischung (RT) eine wesentlich effizientere Kühlwirkung besitzt als die externe Wasserkühlung. Insbesondere wurde durch eine Verdoppelung der Durchflußrate von 50 sccm auf 100 sccm T_M etwa halbiert.