

Experimentelle Untersuchung der absoluten
Stickstoffatomdichte mit TALIF in
gepulsten, mikrowellenangeregten Stickstoff-
und Stickstoff-Sauerstoff-Plasmen

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt

von

Tanja Cordula Repsilber

aus

Hannover

Düsseldorf 2002

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. J. Uhlenbusch
Erster Korreferent: Prof. Dr. G. Pretzler
Zweiter Korreferent: Prof. Dr. H. F. Döbele

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Diagnostik zur Detektion von atomarem Stickstoff	9
2.1	Grundlagen der zweiphotonenerlaubten, laserinduzierten Fluoreszenz	11
2.1.1	Dichtebestimmung mit TALIF	11
2.1.2	Wahl der Anregungswellenlänge für Stickstoffatome	21
2.2	Experimenteller Aufbau der TALIF-Diagnostik	26
2.3	Sättigungstest der TALIF-Diagnostik	33
2.4	Bestimmung der relevanten Ratenkoeffizienten für Stoßabregung	35
3	Absolutkalibrierung von TALIF an Stickstoffatomen	39
3.1	Prinzip der Titration mit Stickstoffmonoxid	40
3.2	Experimenteller Aufbau des Strömungsreaktors	40
3.3	Messung und Interpretation der Emission des Nachleuchtens und des TALIF-Signals während der Titration	46
3.3.1	Zuordnung der Emissionsphasen zu Chemilumineszenzreaktionen	48
3.3.2	Interpretation der Titrationsbeobachtungen mittels Titrationsreaktion	55
3.3.3	Verfahren der numerischen Titrationsauswertung .	60

3.3.4	Interpretation der Titrationsbeobachtungen mittels Dissoziationsmodell	63
3.3.5	Interpretation der Titrationsbeobachtungen mittels Rekombinationsmodell	70
3.3.6	Wandverlustfaktoren des Rekombinationsmodells .	80
3.3.7	Vergleichende Untersuchungen zu Dissoziations- und Rekombinationsmodell	93
3.4	Auswirkung der Titrationsbeobachtungen auf das Verfahren der Absolutkalibrierung	98
4	Messungen an gepulsten Stickstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Plasmen	101
4.1	Experimenteller Aufbau der Entladungskammer des gepulsten Plasmas mit Mikrowellenperipherie	101
4.2	Messung der absorbierten Mikrowellenleistung zur Einstellung und Charakterisierung reproduzierbarer Plasmen . .	108
4.3	Messung absoluter Stickstoffatomdichten	110
4.3.1	Räumliche Verteilung zu verschiedenen Zeitpunkten	116
4.3.2	Zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit vom Ort . .	119
4.3.3	Zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit vom Druck	132
4.3.4	Zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit von der Pulsdauer	134
4.3.5	Zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit vom Antennensignal	136
4.3.6	Zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit von der Sauerstoffzugabe	140
5	Vergleich von Messungen der Stickstoffatomdichte mit Ergebnissen eines kinetischen Plasmamodells	147
5.1	Kinetische Modellierung gepulster Stickstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Plasmen	148
5.1.1	Boltzmann-Gleichung für die Elektronen	148
5.1.2	Vibrationskinetik der Moleküle	154

5.1.3	Plasmachemische Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff	157
5.2	Anwendung des kinetischen Plasmamodells auf reine Stickstoffplasmen im Vergleich mit den Messungen	158
5.3	Anwendung des kinetischen Plasmamodells auf Stickstoff-Sauerstoff-Plasmen im Vergleich mit den Messungen . . .	171
6	Zusammenfassung	179

Kapitel 1

Einleitung

Viele Plasmen kommen bereits in der Natur vor: im Universum in den Sternen, in der Ionosphäre und der Magnetosphäre, in der Troposphäre in Form von Gewitterblitzen. Andere Plasmen werden künstlich hergestellt im Forschungsbereich und für die unterschiedlichsten industriellen Anwendungen, z.B. in Reaktoren zur kontrollierten Kernfusion, in Bogenentladungen zur Mineralfusion [85]. Sie werden erzeugt in Gasentladungen für Laser, in Entladungsbögen zur Beleuchtung, in Entladungen zur Sterilisation in Lebensmittelindustrie und Medizin, zur Oberflächenbehandlung mit Abscheidung neuer Materialien, zum Plasmaschweißen oder zum Plasmaätzen, um nur einige Beispiele zu nennen.

Die Temperaturskala reicht dabei von 10^4 K bis 10^8 K. In nichtthermischen Plasmen werden nur die Elektronen auf Temperaturen zwischen 10^4 K und 10^5 K geheizt, das davon entkoppelte translatorische Wärmebad der Schwerteilchen bleibt dagegen mit Temperaturen zwischen 300–1000 K kalt [85].

Plasmen in reinem Stickstoff werden für eine Vielzahl von Oberflächenbehandlungen und chemischen Synthesen verwendet, wie z.B. zur Nitrierung von Stahl [87] oder zur Methan-Konversion [75]. Auch in der

Abgasreinigung mittels Plasmaverfahren [93], [8] oder in Gaslasern, wie z.B. dem Stickstoff- und dem CO₂-Laser, spielt Stickstoff eine bedeutende Rolle.

In der Atmosphärenphysik interessiert diese Spezies im Gemisch mit Sauerstoff. Die Vorgänge beim Wiedereintritt von Raumfahrzeugen in die Atmosphäre [26] oder z.B. die Optimierung der Beschichtung der Hitzeschilde des Space Shuttle Orbiters [59] werden in diesem Zusammenhang untersucht.

Dabei wurde schon Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts von Strutt darauf hingewiesen, dass vor allem die Präsenz von freien Stickstoffatomen für die Reaktivität dieser Plasmen verantwortlich sein wird [78]. Dies wurde jedoch aufgrund eines Mangels an Entladungen zur Produktion von Stickstoffatomen erst Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts experimentell bestätigt [58].

Mittlerweile wird das Verhalten von Stickstoffatomen an den verschiedensten Entladungsquellen erforscht: in der Literatur sind z.B. Messungen am Nachleuchten von Strömungsreaktorplasmen [31], [23], [58], an Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasmen [70], an frei brennenden Bogenentladungen [92], an Plasmafackeln [22], an Radiofrequenzentladungen [4] oder dielektrischen Barrierentladungen [67] veröffentlicht.

Als wesentliche Produktionspfade der Stickstoffradikale haben sich in der Literatur vor allem die Dissoziation von Stickstoffmolekülen durch Elektronenstoß und die Dissoziation von vibratorisch hoch angeregten Stickstoffmolekülen durch Stoß mit anderen Stickstoffmolekülen mit Vibrationsquantenaustausch herausgestellt [7]. Weiterhin interessiert die Reaktivität der Stickstoffradikale in Volumenprozessen: in reinem Stickstoff sind Stickstoffatome als Vernichter hoher vibratorischer Anregung durch Vibrations-Translations-Stöße mit den Molekülen erkannt worden [7]. In Gemischen mit Sauerstoff werden die Wirkung von Sauerstoff auf die Stickstoffatomproduktion untersucht [4], [67] sowie Ratenkoeffizienten effektiver chemischer Reaktionen von atomarem Stickstoff mit Sauerstoffverbindungen [29], [76], [57] bestimmt.

Als wesentlicher Verlustfaktor, vor allem in reinen Stickstoffplasmen, hat

sich die Rekombination dieser Spezies an der Wand herausgestellt. So werden Wandverlustfaktoren für Eisen [15], Stahl [4], Aluminium [4], Bornitrit [4], Silika-Quarz [59] oder auch Teflon [37] angegeben.

Weiterhin ist die Bildung von elektronisch angeregten Stickstoffatomen, $N(^2D)$ und $N(^2P)$, beobachtet [40], [35] und sind Raten zur Stoßabregung dieser Spezies ermittelt worden [53], [103].

Die Vielzahl der Vorgänge, vor allem bezüglich der Kopplung von Elektronen- und Vibrationskinetik in reinen Stickstoffplasmen und zusätzlich bezüglich der Reaktionskinetik in Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen, ist parallel dazu in Plasmamodellen simuliert worden [13], [45], [47], [60].

Auch zum Verständnis gepulster, mikrowellenangeregter Entladungen in Stickstoff und Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen ist die Kenntnis der Stickstoffatomdichte erforderlich. Bisher existieren darüber jedoch wenig experimentelle Daten. Dabei weist dieser Entladungstyp einige Vorteile auf: durch die Mikrowellenanregung werden Verunreinigungen des Plasmas durch Abtragung von Elektroden vermieden. Die Wahl einer geeigneten Kammergeometrie ermöglicht über die Einstellung eines bestimmten Mikrowellenmodes die Erzeugung kugelsymmetrischer Plasmen ohne direkten Wandkontakt. Gegenüber Radiofrequenzentladungen sind höhere Elektronen- und Radikalendichten erreichbar. Der Pulsbetrieb bietet die Möglichkeit einer weiteren Beeinflussung der Plasmabedingungen durch Variation von Repetitionsfrequenz und Pulsdauer.

Daher ist am Institut für Laser- und Plasmaphysik der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Rahmen der Grundlagenforschung im Sonderforschungsbereich B6 „Gepulste Plasmen“ eine Entladung entwickelt worden, die mittels Mikrowellenanregung bei der Frequenz 2.46 GHz im TE_{11} -Mode der zylindrischen Kammer bei Drücken von 2.5–20 mbar ein stabiles, gepulstes, annähernd kugelförmiges Stickstoffplasma erzeugt. Mit einer Repetitionsfrequenz von 20 Hz sind dabei Pulsdauervariationen zwischen 50–500 μs möglich.

Dazu wurde vor dem Hintergrund obiger Modelle ein kinetisches Plas-

modell entwickelt, das die kinetischen und chemischen Vorgänge im Plasma mit Berücksichtigung der speziellen experimentellen Bedingungen, wie des Druckes, der Repetitionsfrequenz, der Pulsdauer, des experimentell ermittelten zeitabhängigen Verlaufs der absorbierten Mikrowellenleistung und der experimentell bestimmten Gastemperatur, simulieren kann. Dieses Modell ist bereits bezüglich der mittleren Elektronendichte durch Messungen mittels HCN-Laserinterferometrie und bezüglich der vibratorischen Anregung der Stickstoffmoleküle durch Messungen mittels CARS experimentell verifiziert worden [11]. Im Rahmen der Abgasreinigungsforschung sind auch schon Vergleiche mit experimentellen Daten bezüglich vibratorischer Anregung von Stickstoff mittels CARS und NO-Entstehung mittels FTIR-Interferometrie in Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen bei Atmosphärendruck durchgeführt worden [13], [9].

Ziel dieser Arbeit ist es, das kinetische Plasmamodell auch bezüglich der zeitlichen Entwicklung der aufgrund ihrer Reaktivität bedeutenden Stickstoffatomdichte mit experimentellen Daten zu vergleichen und durch experimentelle Variationen von Druck, Pulsdauer, Energieeinkopplung und Sauerstoffzugabe wichtige Charakteristika des zeitlichen und räumlichen Verhaltens der Stickstoffatomdichte in gepulsten mikrowellenangeregten Entladungen bei Unterdruck herauszustellen.

Es gibt zahlreiche Methoden zur Detektion atomaren Stickstoffs, wie Massenspektrometrie [76], [52], [40], [51], [63], Emissionsspektroskopie [96], [88], elektronisch paramagnetische Resonanz [71], [61] oder Absorptionsspektroskopie [42], [22]. Hier wurde die zweiphotonenenerlaubte, laserinduzierten Fluoreszenz (TALIF, „Two Photon Allowed Laser Induced Fluorescence“) als nichtlineare Diagnostik wegen der hohen räumlichen und zeitlichen Auflösung und der Empfindlichkeit gewählt. Gegenüber herkömmlicher laserinduzierter Fluoreszenz vermeidet sie durch Anregung mit zwei Photonen der Wellenlänge 207 nm die zum Stickstoffatomnachweis sonst erforderliche Erzeugung und Führung von Anregungslaserstrahlung im Vakuum Ultraviolett.

Die Absolutkalibrierung erfolgt bei dieser Diagnostik durch Vergleich des TALIF-Signals mit einer bekannten Stickstoffatomdichte. Diese wird in einem an die Plasmakammer montierten Strömungsreaktor durch Gastitration mit dem Titer NO erzeugt. Die Methode der NO-Titration wird zwar schon seit Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts zur Bestimmung absoluter Stickstoffatomdichten verwendet [83], [49], [63], [70], [88], [19], führt jedoch immer wieder zu noch nicht vollständig verstandenen Beobachtungen [61], [21], [94] mit unterschiedlichen Erklärungsansätzen [83], [101], [100]. In einigen Literaturstellen wird sogar vor Fehlern in der Stickstoffatomdichtebestimmung bis zu einem Faktor 10 gewarnt [101].

Als zweites Ziel dieser Arbeit sollen daher die NO-Titration im interessierenden Druckbereich von 5–30 mbar im Hinblick auf die Zuverlässigkeit der Stickstoffatomdichtebestimmung systematisch untersucht und die auftretenden Effekte durch theoretische Modelle erklärt werden. Es wird dabei Folgendes erkannt: die NO-Titration kann nicht dazu dienen, die vor Titerzugabe im Nachleuchten vorhandene Stickstoffatomdichte zu bestimmen, da der Titer einen Teil der titrierten Stickstoffatomdichte erst selbst produziert. Zur Absolutkalibrierung von TALIF ist die NO-Titration jedoch dann weiterhin geeignet, wenn dazu die Steigung des linearen Teils der Kurve des TALIF-Signals in Abhängigkeit von der Titerkonzentration verwendet wird. Nach einem der beiden möglichen Erklärungsmodelle ist dabei allerdings ein Korrekturfaktor bis zu 0.59 bei 5 mbar und von 0.71 bei 30 mbar zu berücksichtigen. Neben dieser Erkenntnis liefern die an die Emissionserscheinungen angepassten Modelle unbekanntes Ratenkoeffizienten für katalytische Stickstoffatomdichteproduktion durch Reaktion mit NO und für Oberflächenreaktionen von N, NO, O und NO₂, für die dadurch auch Wandverlustfaktoren bestimmt werden können.

Die systematische Untersuchung des räumlichen und zeitlichen Verhaltens der Stickstoffatomdichte im gepulsten Plasma wird den starken Einfluss der Diffusion auf den Stickstoffatomdichteabfall im Nachleuchten zeigen, der durch ein Diffusionsmodell sehr gut beschrieben werden kann. Hier werden bei der Anpassung dieses Modells die Erkenntnisse über die Vibrationskinetik genutzt und bestätigt. Direkt nach Abschalten der Mikrowelle

wird weiterhin ein unerwarteter, steiler Anstieg der Stickstoffatomdichte beobachtet. Er kann mit Hilfe des kinetischen Plasmamodells mit der Abregung von Stickstoffatomen in den elektronisch angeregten Zuständen $N(^2D)$ und $N(^2P)$ in den Grundzustand in Zusammenhang gebracht werden. Auch Änderungen dieses Anstiegs bei systematischen Variationen der Plasmabedingungen können mit dem kinetischen Plasmamodell erklärt werden. Darüber hinaus wird durch diese Variationen experimentell gezeigt, dass die Vernachlässigung der Volumenrekombination berechtigt ist. Anders als durch Pulsdauererlängerung wird durch Druckerhöhung keine effektivere Stickstoffatomproduktion erzielt. Zugabe von Sauerstoff im Bereich zwischen 0–2 % wirkt sich nach einer starken Abnahme der Stickstoffatomdichte bei der geringsten Zugabe von 0.25 % im Wesentlichen durch Gastemperaturerhöhung aus.

Zur Übersicht sei hier das Zusammenspiel von Messungen am gepulsten Plasma und Messungen am Strömungsreaktor zur Absolutkalibrierung in Abb. 1.1 kurz dargestellt.

Im Hintergrund ist die Entladungskammer des mikrowellenangeregten Plasmas des Strömungsreaktors zu erkennen. Über das Reaktionsrohr zur Mischung vom Nachleuchten dieser Entladung mit dem Titer NO ist der Strömungsreaktor an die Kammer des gepulsten Plasmas angeschlossen. Vom Aufbau der Kammer des gepulsten Plasmas sind dabei die Mikrowelleneinkopplung, der Laserschacht zur TALIF-Anregung und der Beobachtungsschacht zur TALIF- und Emissionssignaldetektion markiert.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: in Kapitel 2 wird der Zusammenhang zwischen Signal und Grundzustandsdichte allgemein für TALIF quantenelektrodynamisch hergeleitet, gefolgt von der für Stickstoff spezifischen Wahl der Anregungswellenlänge. Ebenfalls hier abgehandelt werden die Themen der Sättigung des TALIF-Signals, der Abregung des angeregten Zustandes durch Stoß mit den hier vorwiegend auftretenden Stoßpartnern Stickstoff und Helium und der Absorption eines weiteren Photons, was zur Ionisation führt.

Im dritten Kapitel wird ausführlich auf die Methode der Absolutkalibrie-

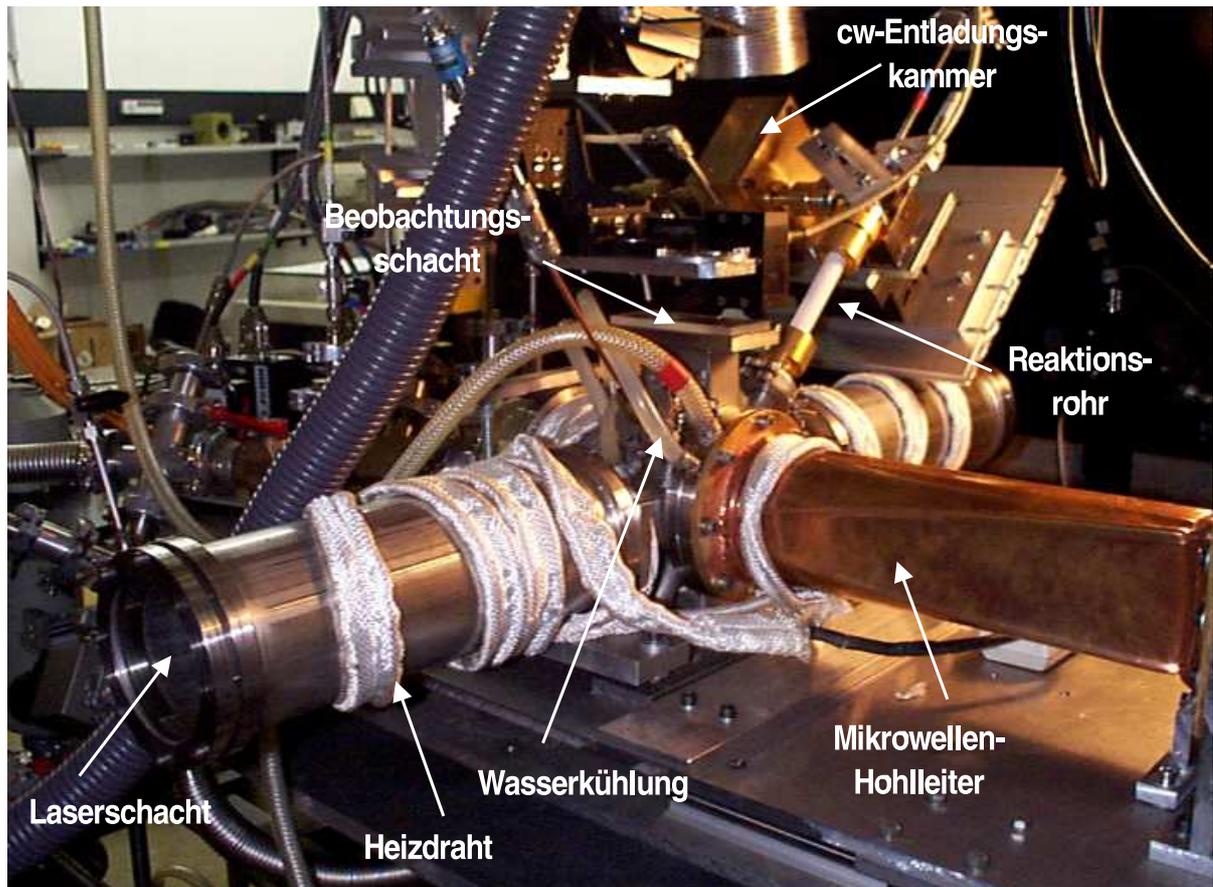


Abbildung 1.1: Entladungskammer des gepulsten Plasmas mit Mikrowelleneinkopplung, Laser- und Beobachtungsschacht und angeschlossener Strömungsreaktor mit cw-Entladungskammer und Reaktionsrohr.

rung bei TALIF an atomarem Stickstoff eingegangen. Neben der Darstellung des Prinzips der Stickstoffatomdichtebestimmung mittels NO-Titration wird hier zunächst der Aufbau des Strömungsreaktors erklärt. Nachdem die beobachteten wellenlängenaufgelösten Emissionserscheinungen in Abhängigkeit von der Titerkonzentration zu Chemilumineszenzreaktionen zugeordnet wurden, werden die ersten nicht mit der Titrationsreaktion allein zu erklärenden Beobachtungen aufgezeigt sowie zwei Modelle, ein Dissoziationsmodell und ein Rekombinationsmodell, zur Erklärung an die Messungen angepasst und in weiteren Messungen miteinander verglichen. Schließlich werden die Ergebnisse hinsichtlich der Zuverlässigkeit

der NO-Titration zur Absolutkalibrierung des TALIF-Signals der Stickstoffatomdichte diskutiert.

Die Beschreibung des Aufbaus der Entladungskammer des gepulsten Plasmas mit Mikrowellenperipherie findet sich in Kapitel 4, in dem dann nach einer Erläuterung der Messung der absorbierten Mikrowellenleistung die ausführlichen Messungen zum räumlichen und zeitlichen Verhalten der Stickstoffatomdichte im gepulsten Plasma vorgestellt werden. An diese wird ein ebenfalls in diesem Kapitel dargestelltes Diffusionsmodell angepasst. Weiterhin werden hier die Untersuchungen zur Variation von Druck, Pulsdauer, eingekoppelter Energie und Sauerstoffzugabe wiedergegeben. Kapitel 5 befasst sich mit dem Vergleich der Messergebnisse mit den Ergebnissen des kinetischen Plasmamodells. Dieses Kapitel ist in eine Erläuterung des Modells und eine anschließende Darstellung seiner Ergebnisse passend zu den Messungen in Kapitel 4 gegliedert.

In Kapitel 6 findet sich eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

Kapitel 2

Diagnostik zur Detektion von atomarem Stickstoff

Der Nachweis der Stickstoffatome erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe der zweiphotonenerlaubten, laserinduzierten Fluoreszenz (TALIF, „Two Photon Allowed Laser Induced Fluorescence“). Prinzipiell sind auch andere Verfahren, wie z.B. die Massenspektrometrie, die Emissionsspektroskopie, die Absorptionsspektroskopie oder die elektronisch paramagnetische Resonanz (EPR), möglich.

Die auch zum Nachweis von Stickstoffatomen schon seit langem verwendete Massenspektrometrie [76],[52],[40],[51],[63] hat den Nachteil, nur geringe Orts- und Zeitauflösung zu bieten. Weiterhin besteht durch die transiente Natur der Stickstoffradikale die Gefahr, dass ein Großteil der Atome bereits auf dem Weg zum Massenspektrometer, z.B. durch Wandprozesse, verlorengeht.

Da rekombinierende Stickstoffatome den Zustand $B^3\Pi_g(v' = 10 - 12)$ des Stickstoffmoleküls bevölkern, ist in der Emissionsspektroskopie die Intensität der Strahlung des Übergangs $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$, des so genannten ersten positiven Bandes von N_2 , ein Maß für das Quadrat der Stickstoffatomdichte. Zeitauflösung kann hier durch geeignete Detektoren,

Ortsauflösung durch geeignete optische Abbildungen nach Entabelung erreicht werden. Auf diese Weise ist die Stickstoffatomdichte bereits von vielen Forschungsgruppen beobachtet worden, z.B. [96],[88]. Es ist dabei jedoch sicherzustellen, dass der Ausgangszustand $B^3\Pi_g(v' = 10-12)$ nicht auch durch andere Prozesse bevölkert wird [69],[77].

Für EPR in der Gasphase wird die zu detektierende paramagnetische Spezies in einen Mikrowellenresonator gebracht. Wird ein äußeres magnetisches Feld angelegt, spalten die zuvor entarteten Energieniveaus der paramagnetischen Spezies in ihre Zeeman-Komponenten auf. Abstimmung dieser Energieaufspaltung auf die Resonanzfrequenz des Mikrowellenresonators (typisch ≈ 9 GHz) durch Variation des äußeren Magnetfeldes ermöglicht bei erreichter Resonanz Photonenabsorption durch die paramagnetische Spezies und führt damit zu einem messbaren Energieverlust des Mikrowellenfeldes. Eine gute Nachweisempfindlichkeit von etwa 10^{17} m^{-3} [71] und eine zuverlässige Absolutkalibrierung der Dichten durch Vergleich mit Messungen an O_2 zeichnen diese Diagnostik aus. Durch das anzulegende magnetische Feld und den erforderlichen Mikrowellenresonator ist sie bei den hier zu untersuchenden mikrowellenangeregten Plasmen jedoch nur für Beobachtungen im Plasmanachleuchten anwendbar, da sonst die Energieeinkopplung ins Plasma gestört wird. Diese Diagnostik bietet keine Ortsauflösung.

Ebenfalls einen sehr spezifischen Nachweis stellt die Absorptionsspektroskopie dar, da hier gezielt Energieübergänge des Stickstoffatoms angeregt werden. Ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 1:1 mit einem Detektionslimit von ungefähr 10^{14} m^{-3} wird z.B. in [42] erreicht. Eingeschränkte Ortsauflösung durch Integration über die Anregungslinie und möglicherweise auftretende Selbstabsorption [22] sind hier von Nachteil.

Mit laserinduzierter Fluoreszenz können hingegen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse von 100:1 mit Nachweisgrenzen von etwa 10^{11} m^{-3} erzielt werden [71]. Die Zeitauflösung wird hier nur durch die Fluoreszenzdauer begrenzt, die in der Größenordnung von 100 ns liegt. Durch Beobachtung im rechten Winkel zum Anregungsstrahl lässt sich auch eine Ortsauflösung erhalten. Um den Aufwand der Erzeugung von VUV-Strahlung zur An-

regung von Stickstoffatomen zu vermeiden, wird hier die Zweiphotonen-Anregung angewandt. Damit wird die Detektionsempfindlichkeit allenfalls noch gesteigert, da die Zweiphotonen-Anregungsquerschnitte generell kleiner sind als die der typischen Ein-Photonen-Prozesse [3]. Die Nicht-linearität dieser Diagnostik und die erforderliche Fokussierung des Anregungsstrahls zur Erzielung der verglichen mit Einphotonen-LIF höheren Anregungsintensitäten erschweren aber die Absolutkalibrierung.

2.1 Grundlagen der zweiphotonenerlaubten, laserinduzierten Fluoreszenz

Im Folgenden wird das Prinzip der zweiphotonenerlaubten, laserinduzierten Fluoreszenz allgemein zur Detektion einer Speziesdichte erläutert. Auf spezifische Eigenschaften für Stickstoffatome, wie die Wahl der Anregungswellenlänge, wird dann im darauffolgenden Abschnitt eingegangen. Die möglicherweise für die anschließende Absolutkalibrierung zu berücksichtigende Stoßabregung des angeregten Niveaus und die ebenfalls dafür erforderliche Vermeidung der Sättigung des TALIF-Signals werden zum Abschluss dieses Kapitels vorgestellt.

2.1.1 Dichtebestimmung mit TALIF

Bei TALIF wird die nachzuweisende Spezies zunächst durch Absorption zweier Photonen vom Ausgangszustand 1 in den angeregten Zustand 2 überführt. Es folgt eine Strahlungsabregung in den Endzustand 3 (Term-schema in Abb. 2.1). Die dabei emittierte Fluoreszenz dient dann als Maß für die Speziesdichte im Ausgangszustand. Da im sättigungsfreien Fall dieser Prozess nur einen vernachlässigbaren Bruchteil der Speziesdichte erfasst, greift diese Diagnostik nicht störend ins System ein.

Der funktionale Zusammenhang zwischen TALIF-Signal und Speziesdichte kann aus dem zugehörigen Ratengleichungssystem hergeleitet werden:

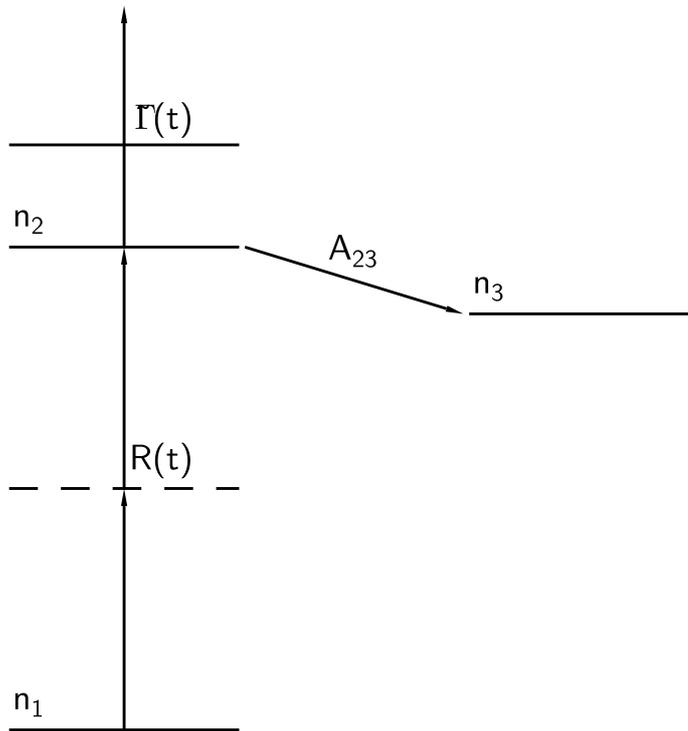


Abbildung 2.1: Prinzipielles Termschema des TALIF-Prozesses

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -R(t)n_1(t) \\ \frac{dn_2}{dt} &= R(t)n_1(t) - \left(A + \sum_{\text{Sto\ss}} k_{\text{Sto\ss}} n_{\text{Sto\ss}} + \Gamma(t) \right) n_2(t) \quad (2.1) \end{aligned}$$

Die Abnahme der Speziesdichte im Ausgangszustand $dn_1(t)/dt$ durch die Laseranregung ist hier proportional der Speziesdichte im Ausgangszustand $n_1(t)$ und der Zweiphotonenanregungsrate $R(t)$ für diesen spezifischen Übergang. Dagegen wird der angeregte Zustand durch diesen Prozess gerade bevölkert, weist jedoch Verluste auf durch die Summe aller von dort aus möglichen Fluoreszenzübergänge mit Gesamtfluoreszenzrate A , darunter auch der zu beobachtende Fluoreszenzkanal. Weiterhin sind Verluste durch Stoßabregung proportional der Stoßpartnerdichte $n_{\text{Sto\ss}}$ mit Stoßabregungskoeffizient $k_{\text{Sto\ss}}$ möglich sowie Verluste durch Absorp-

tion eines dritten Photons und Ionisation der Spezies mit Ionisationsrate $\Gamma(t)$. Diese Verlustprozesse sind proportional zur Speziesdichte im angeregten Zustand $n_2(t)$.

Verluste der Besetzung des Ausgangszustandes durch Absorption eines einzelnen Photons sind dabei nicht zu berücksichtigen, da der Einphotonenübergang bei den verwendeten Photonenenergien kein reales Niveau trifft.

Um die Zweiphotonenanregungsrate zu berechnen, kann die zeitabhängige Störungsrechnung erster Ordnung der Quantenelektrodynamik herangezogen werden [30]. Dazu wird ein Atomensemble betrachtet, das mit dem Strahlungsfeld des Anregungslasers in Wechselwirkung steht. Diese Wechselwirkung wird dabei als kleine Störung des sonst zeitunabhängigen Systems angesehen. Das ist gerechtfertigt, da die Kopplung zwischen Atom und Strahlungsfeld schwach gegenüber den atominternen Wechselwirkungen ist: die Strahlungsfeldstärke des gepulsten Anregungslaserfeldes kann mit einem minimal möglichen Fokus von $100 \mu\text{m}^2$ und bei mindestens 10 ns Pulsdauer maximal erreichbaren 10 kW mit $I \approx 10^{14} \text{ W/m}^2$ zu $E = \sqrt{2I/(\epsilon_0 c)} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ nach oben abgeschätzt werden. Diese ist somit wesentlich geringer als die Coulombfeldstärke von 10^{11} V/m , die z.B. auf das Elektron im Grundzustand eines Wasserstoffatoms wirkt [30]. Der Hamilton-Operator H des Systems Atom-Laserfeld wird daher folgendermaßen angesetzt:

$$H = \sum_{\xi} H_{\text{Atom}}(\xi) + H_{\text{Laserfeld}} + \sum_{\xi} H_{\text{WW}}(\xi) \quad (2.2)$$

$H_{\text{Atom}}(\xi)$ stellt hierin den ungestörten, zeitunabhängigen Hamilton-Operator des ξ -ten Atoms dar, für den die Schrödinger-Gleichung gelöst sei. Die zugehörigen Eigenzustände werden mit $|E_i(\xi)\rangle$ bezeichnet.

Dasselbe wird für den Hamilton-Operator des Laserfeldes $H_{\text{Laserfeld}}$ angenommen. Seine Eigenzustände werden als Überlagerung von Anzahlzuständen harmonischer Oszillatoren in allgemeiner Form durch $|n_1(\vec{k}_1, \theta_1), n_2(\vec{k}_2, \theta_2), \dots\rangle$ symbolisiert, wobei mit \vec{k}_i der Wellenzahlvektor

und mit θ_i der Index zur Beschreibung der Polarisationsrichtung gemeint sind. $n_i(\vec{k}_i, \theta_i)$ gibt dann die Besetzungszahl des i -ten Modes des Laserfeldes an. Es wird hier jedoch zunächst nur der Idealfall des Monomodensfeldes betrachtet, für das die Energieerhaltung des Gesamtsystems beim Übergang eines Atoms von der Ausgangsenergie E_1 zum angeregten Zustand der Energie E_2 durch Absorption zweier Photonen, $E_2 - E_1 \approx 2\hbar ck$, erfüllt ist. Daher lauten die zugehörigen Eigenzustände $|0, 0, \dots, n(\vec{k}, \theta), \dots\rangle$, welche im Folgenden durch $|n(\vec{k}, \theta)\rangle$ abkürzend dargestellt werden.

Die eigentliche Störung des Systems wird durch den Wechselwirkungsoperator zwischen Atom und Laserfeld

$$H_{\text{WW}}(\xi) = -\epsilon_0^{-1} \vec{\mu}(\xi) \cdot \vec{d}^\perp(\vec{r}_\xi) \quad (2.3)$$

in elektrischer Dipolnäherung beschrieben. Darin bedeuten ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, $\vec{\mu}(\xi)$ den Dipolmomentoperator des ξ -ten Atoms und $\vec{d}^\perp(\vec{r}_\xi)$ die transversale Komponente des mikroskopischen dielektrischen Verschiebungsoperators am Ort \vec{r}_ξ des ξ -ten Atoms. Die Voraussetzung für die Gültigkeit der Dipolnäherung der Atom-Strahlungs-Wechselwirkung, dass das Atom sich im homogenen Feld befinde und damit das Dipolmoment als einziger atomarer Multipol eine Kopplung zum Feld ermögliche, ist hier gut erfüllt, da die Wellenlänge der Laserstrahlung um 200 nm wesentlich größer ist als die Atomgröße im Bereich einiger 0.1 nm.

Mit Hilfe obiger Eigenzustände stellt sich der Ausgangszustand 1 der N absorbierenden Atome im Grundzustand mit Energie E_1 und des noch unveränderten Laserfeldes wie folgt dar [30]:

$$|1\rangle = |n(\vec{k}, \theta)\rangle \prod_{\xi}^N |E_1(\xi)\rangle \quad (2.4)$$

Hier geht die Annahme vernachlässigbarer Wechselwirkung der Atome untereinander ein.

Die Photonenabsorption finde nun bei jedem Atom mit gleicher Wahrscheinlichkeit statt. Der nach Absorption zweier Photonen erhaltene an-

geregte Zustand 2 ist daher N-fach entartet entsprechend den N Möglichkeiten, ein absorbierendes Atom aus dem Ensemble auszusuchen:

$$|2\rangle = |(n-2)(\vec{k}, \theta)\rangle |E_2(\xi)\rangle \prod_{\xi' \neq \xi}^N |E_1(\xi')\rangle \quad (2.5)$$

Mit Hilfe der Störungsrechnung erster Ordnung folgt für die Anregungsrate R vom Ausgangszustand 1 in den angeregten Zustand 2 pro Atom (Fermis Goldene Regel) [30]:

$$R_{\text{ideal}} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{21}|^2 \rho \quad (2.6)$$

Das Übergangsmatrixelement M_{21} wird hier für ein einzelnes Atom aufgestellt, d.h. die Produkte von Atomzuständen im Ausgangs- bzw. angeregten Zustand $|1\rangle$ bzw. $|2\rangle$ in Gl. (2.4) bzw. Gl. (2.5) reduzieren sich auf den Zustand eines einzelnen Atoms:

$$M_{21} = \sum_v \langle (n-2)(\vec{k}, \theta) | \langle E_2 | -\epsilon_0^{-1} \vec{\mu} \cdot \vec{d}^\perp | E_v \rangle | (n-1)(\vec{k}, \theta) \rangle \cdot \frac{\langle (n-1)(\vec{k}, \theta) | \langle E_v | -\epsilon_0^{-1} \vec{\mu} \cdot \vec{d}^\perp | E_1 \rangle | n(\vec{k}, \theta) \rangle}{E_{1v} + \hbar\omega}, \quad (2.7)$$

wobei die Summe über alle virtuellen Zwischenzustände v reicht, die das System nach Absorption des ersten Photons mit dem Atomzustand $|E_v\rangle$ und dem um ein Photon reduzierten Laserfeldzustand $|(n-1)(\vec{k}, \theta)\rangle$ mit der Systemenergie $E_v + (n-1)\hbar\omega$ beschreiben. Die Energiedifferenz zum Ausgangszustand 1 mit Systemenergie $E_1 + n\hbar\omega$ beträgt demnach $E_{1v} + \hbar\omega$ mit $E_{1v} = E_1 - E_v$. Dabei wird angenommen, dass in der Nachbarschaft des virtuellen Zwischenzustandes $|E_v\rangle$ des Atoms keine realen Atomenergieniveaus existieren, so dass $|E_{1v}| \neq \hbar\omega$, d.h. die Absorption eines einzelnen Photons findet nicht als realer Prozess statt.

Anwendung des mikroskopischen dielektrischen Verschiebungsoperators

$$\vec{d}^\perp(\vec{r}) = i \sum_{\vec{k}, \theta} \left(\frac{\hbar c k \epsilon_0}{2V} \right)^{1/2} \left[\vec{e}^{(\theta)}(\vec{k}) a^{(\theta)}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \vec{e}^{(\theta)}(\vec{k}) a^{+(\theta)}(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right] \quad (2.8)$$

mit Polarisationsvektoren $\vec{e}^{(\theta)}(\vec{k})$ und folgender Wirkung der enthaltenen Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren

$$\begin{aligned} a^{(\theta)}(\vec{k}) |n(\vec{k}, \theta)\rangle &= n^{1/2} |(n-1)(\vec{k}, \theta)\rangle \\ a^{+(\theta)}(\vec{k}) |n(\vec{k}, \theta)\rangle &= (n+1)^{1/2} |(n+1)(\vec{k}, \theta)\rangle \end{aligned} \quad (2.9)$$

führt zu folgendem Übergangsmatrixelement:

$$M_{21} = \frac{\hbar \omega}{2\epsilon_0 V} \sqrt{n(n-1)} \sum_v \frac{\langle E_2 | \vec{\mu} \cdot \vec{e}^{(\theta)}(\vec{k}) | E_v \rangle \langle E_v | \vec{\mu} \cdot \vec{e}^{(\theta)}(\vec{k}) | E_1 \rangle}{E_{v1} - \hbar \omega}. \quad (2.10)$$

Das Betragsquadrat des Übergangsmatrixelementes lässt sich auf einen beliebigen Strahlungsfeldzustand $|\psi(\vec{k}, \theta)\rangle$ statt des Anzahleigenzustandes $|n(\vec{k}, \theta)\rangle$ durch Ersetzen der Besetzungszahl $n(n-1)$ durch den Erwartungswert des Operators $N(N-1)$, $\langle n(n-1) \rangle$, verallgemeinern:

$$|M_{21}|^2 = \left(\frac{\hbar \omega}{2\epsilon_0 V} \right)^2 \langle n(n-1) \rangle \left| \sum_v \frac{\langle E_2 | \vec{\mu} \cdot \vec{e}^{(\theta)}(\vec{k}) | E_v \rangle \langle E_v | \vec{\mu} \cdot \vec{e}^{(\theta)}(\vec{k}) | E_1 \rangle}{E_{v1} - \hbar \omega} \right|^2. \quad (2.11)$$

ρ bezeichnet in Gl. (2.6) die Energiezustandsdichte des Laserfeldes im angeregten Zustand 2 im Energieintervall $\pm\Delta\omega/2$ zentriert um ω_1 , da $\omega_2 = \omega_1 + \Delta\omega$. Die Zahl der Energiezustände in $\Delta\omega$ wird demnach durch $\rho\hbar\Delta\omega$ angegeben. Sind die zugehörigen Moden im Mittel mit $\langle n \rangle$ besetzt, so beträgt die Energie in diesem Intervall $\rho\hbar\Delta\omega(\langle n \rangle\hbar\omega)$. Diese lässt sich auch mit Hilfe der Laserintensität, d.h. des Strahlungsenergieflusses pro Flächeneinheit $I = \langle n \rangle c \hbar \omega / V$ mit Quantisierungsvolumen V , ausdrücken: $IV\Delta\omega/(2\pi c\omega)$. Daraus folgt für die Energiezustandsdichte:

$$\rho = \frac{IV}{2\pi\langle n \rangle c(\hbar\omega)^2}. \quad (2.12)$$

Werden Energiezustandsdichte (2.12) und Übergangsmatrixelement (2.11) in die Bestimmungsgleichung für die Anregungsrate (2.6) eingesetzt und folgender Ausdruck als normierter spektraler Zweiphotonenstreuquerschnitt (mit $\sigma^{(2)}$ in cm^4s nach [39]) identifiziert

$$\sigma^{(2)} = \frac{\omega}{(2\epsilon_0 c)^2} \left| \sum_v \frac{\langle E_2 | \vec{\mu} \cdot \vec{e}^{(\theta)}(\vec{k}) | E_v \rangle \langle E_v | \vec{\mu} \cdot \vec{e}^{(\theta)}(\vec{k}) | E_1 \rangle}{E_{v1} - \hbar\omega} \right|^2, \quad (2.13)$$

so wird nach Umformungen mit Hilfe obigen Ausdrucks für die Intensität für die Anregungsrate

$$R_{\text{ideal}} = \sigma^{(2)} \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^2 \quad (2.14)$$

erhalten.

Die Nichtlinearität des TALIF-Prozesses wird dabei durch die Absorption der zwei Photonen bewirkt und zeigt sich hier in der quadratischen Abhängigkeit der Zweiphotonenanregungsrate R von der Anregungslaserintensität I .

Diese Anregungsrate bezieht sich jedoch noch auf den Idealfall monochromatischer Laserstrahlung und vernachlässigbarer Linienbreite des Atomübergangs. Das vernachlässigte effektive Zweiphotonenlaserprofil lässt sich im Idealfall als δ -Funktion mit Zentralfrequenz ω_{21}^0 interpretieren:

$$R_{\text{ideal}}(\omega_{21}^0) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma^{(2)}(\omega) \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} \left(\frac{I(\omega)}{\hbar\omega} \right)^2 \delta(\omega - \omega_{21}^0) d\omega. \quad (2.15)$$

Im Realfall ist diese δ -Funktion durch die Faltung des Laserprofils $g_L(\omega)$ mit sich selbst zu ersetzen: Die Wahrscheinlichkeit, dass der Laser das erste Photon mit ω_L^1 und das zweite Photon mit ω_L^2 absendet, beträgt:

$$h_L(\omega_L^1, \omega_L^2) d\omega_L^1 d\omega_L^2 = g_L(\omega_L^1) g_L(\omega_L^2) d\omega_L^1 d\omega_L^2, \quad (2.16)$$

da beide Ereignisse unabhängig voneinander sind. Die Summenfrequenz beider Photonen soll nun um die Absorptionsfrequenz des Atomübergangs ω_{21}^0 verteilt sein:

$$\omega_{21} = \omega_L^1 + \omega_L^2, \quad (2.17)$$

so dass nach Substitution $\omega_L^2 = \omega_{21} - \omega_L^1$ und Integration über ω_L^1 folgende Faltung der Laserprofile erhalten wird:

$$\check{h}(\omega_{21}) = \int_{-\infty}^{\infty} \check{g}_L(\omega_L^1) \check{g}_L(\omega_{21} - \omega_L^1) d\omega_L^1. \quad (2.18)$$

Zentrierung der Verteilungen um 0 durch Verschiebung um die jeweilige Zentralfrequenz ω_L^0 bzw. $2\omega_L^0$ führt in Übereinstimmung mit [43] zu folgendem effektiven Zweiphotonenlaserprofil:

$$\hat{h}(\omega_{21} - 2\omega_L^0) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{g}_L(\omega_L^1 - \omega_L^0) \hat{g}_L(\omega_{21} - \omega_L^1 - \omega_L^0) d\omega_L^1. \quad (2.19)$$

Das Linienprofil des Atomübergangs $g_A(\omega)$ ist nach [39] noch im normierten spektralen Zweiphotonenstreuquerschnitt enthalten:

$$\sigma^{(2)}(\omega_{21}) = \sigma_0^{(2)} g_A(\omega_{21}), \quad (2.20)$$

wobei $\sigma_0^{(2)}$ (mit $\sigma_0^{(2)}$ in cm^4) den integrierten normierten Zweiphotonenstreuquerschnitt darstellt. Da der Term $(I(\omega)/\hbar\omega)^2$ insgesamt unabhängig von ω ist, wird somit insgesamt für die Zweiphotonenanregungsrate unter Berücksichtigung der Verschiebung des effektiven Zweiphotonenlaserprofils um $2\omega_L^0$ erhalten:

$$\begin{aligned} R &= \sigma_0^{(2)} \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left[g_A(\omega_{21} - 2\omega_L^0) \right. \\ &\quad \cdot \left. \int_{-\infty}^{\infty} \hat{g}_L(\omega_L^1 - \omega_L^0) \hat{g}_L(\omega_{21} - \omega_L^1 - \omega_L^0) d\omega_L^1 \right] d\omega_{21}. \quad (2.21) \end{aligned}$$

Dabei beinhaltet $\omega_{21} = \omega_{21}^0 + \omega$ die konstante Zentralfrequenz des Atomübergangs ω_{21}^0 sowie eine mögliche variable Abweichung ω davon, so dass mit der Abkürzung $\Delta\omega = \omega_{21}^0 - 2\omega_L^0$ gilt:

$$\begin{aligned}
R &= \sigma_0^{(2)} \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left[g_A(\omega_{21}^0 + \omega - 2\omega_L^0) \right. \\
&\quad \cdot \left. \int_{-\infty}^{\infty} \hat{g}_L(\omega_L^1 - \omega_L^0) \hat{g}_L(\omega_{21}^0 + \omega - \omega_L^1 - \omega_L^0) d\omega_L^1 \right] d\omega \\
&= \sigma_0^{(2)} \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^2 g(\Delta\omega). \tag{2.22}
\end{aligned}$$

Zur Auswertung des in Gl. (2.22) enthaltenen Zweiphotonen-Statistikfaktors $G^{(2)} = \langle n(n-1) \rangle / \langle n \rangle^2$ wird eine statistisch fluktuierende Besetzung der Energiezustände des Laserfeldes im thermischen Gleichgewicht angenommen. Die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Photons der Energie $E_m = m\hbar\omega$ für einen Mode der Frequenz ω wird dann durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$P_m = \frac{\exp\left(-m \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\sum_{r=0}^{\infty} \exp\left(-r \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] \exp\left(-m \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \tag{2.23}$$

Damit lassen sich die Erwartungswerte des Besetzungszahloperators nach [30] darstellen durch

$$\begin{aligned}
\langle n \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} n P_n = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \\
\langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 P_n = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]^2}, \tag{2.24}
\end{aligned}$$

und der Zweiphotonen-Statistikfaktor ergibt sich zu $G^{(2)} = 2$. Dies wird in [66] an einem Laser veranschaulicht, der nur während der Hälfte der

Zeit mit $I = 2I_0$ strahlt. Das Quadrat der mittleren Intensität liefert dann I_0^2 , während die Zeitmittelung über das Intensitätsquadrat $4I_0^2/2$ beträgt, so dass die Absorptionsrate doppelt so hoch ist, wie für einen während der gesamten Zeit nur mit I_0 strahlenden Laser.

Obige Herleitung der Zweiphotonenanregungsrate mittels Störungsrechnung erster Ordnung führt zu einer zeitlich konstanten Rate. Durch die Abhängigkeit der Intensität vom Erwartungswert der Besetzungszahl ist aber im Realfall eine Zeitabhängigkeit vorhanden, so dass

$$R(t) = \sigma_0^{(2)} G^{(2)} \left(\frac{I(t)}{\hbar\omega} \right)^2 g(\Delta\omega) \quad (2.25)$$

erhalten wird in Übereinstimmung mit [43].

Die Ionisationsrate lässt sich analog zur Absorptionsrate aber als ein Einphotonen-Absorptionsprozess herleiten:

$$\Gamma(t) = \sigma_i(\omega) \frac{I(t)}{\hbar\omega}. \quad (2.26)$$

Sie erweist sich im sättigungsfreien Fall jedoch als vernachlässigbar ($\Gamma(t) \approx 0$) [43].

Wird weiterhin auch die Änderung der Besetzung des Ausgangszustandes durch die Laseranregung vernachlässigt ($n_1(t) \approx n_0$) und von $n_2(t = 0) = 0$ ausgegangen, so lässt sich aus dem Ratengleichungssystem (2.1) die Besetzungsdichte des angeregten Zustandes berechnen:

$$n_2(t) = n_0 \int_0^t R(t') e^{-\left(A + \sum_{\text{StoB}} k_{\text{StoB}} n_{\text{StoB}}\right)(t-t')} dt'. \quad (2.27)$$

Die Zahl der durch den Strahlungsübergang $2 \rightarrow 3$ mit Übergangsrate A_{23} pro Volumeneinheit erzeugten Fluoreszenzphotonen ergibt sich damit zu:

$$\begin{aligned}
n_F &= A_{23} \int_0^\infty n_2(t') dt' \\
&= A_{23} n_0 \int_0^\infty e^{-\left(A + \sum_{\text{Sto\ss}} k_{\text{Sto\ss}} n_{\text{Sto\ss}}\right) t} \\
&\quad \cdot \int_0^t e^{-\left(A + \sum_{\text{Sto\ss}} k_{\text{Sto\ss}} n_{\text{Sto\ss}}\right) t'} R(t') dt' dt \\
&= \frac{A_{23}}{A + \sum_{\text{Sto\ss}} k_{\text{Sto\ss}} n_{\text{Sto\ss}}} n_0 \int_0^\infty R(t) dt \\
&= \frac{A_{23}}{A + \sum_{\text{Sto\ss}} k_{\text{Sto\ss}} n_{\text{Sto\ss}}} \frac{\sigma^{(2)}}{(\hbar\omega)^2} G^{(2)} g(\Delta\omega) n_0 \int_0^\infty I(t)^2 dt. \quad (2.28)
\end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Anzahl detektierter Fluoreszenzphotonen ist noch Integration über das Überlappungsvolumen V von Anregungsstrahl und Detektion und Berücksichtigung der Detektionseffektivität D erforderlich:

$$\begin{aligned}
N_F &= D \int_V n_F dV \\
&= D \frac{A_{23}}{A + \sum_{\text{Sto\ss}} k_{\text{Sto\ss}} n_{\text{Sto\ss}}} \frac{\sigma^{(2)}}{(\hbar\omega)^2} G^{(2)} g(\Delta\omega) n_0 \int_V \int_0^\infty I(t)^2 dt dV. \quad (2.29)
\end{aligned}$$

2.1.2 Wahl der Anregungswellenlänge für Stickstoffatome

Abb. 2.2 zeigt zwei mögliche Anregungs- und Fluoreszenzkanäle für atomaren Stickstoff. Der zuerst von [17] gefundene Übergang vom Energieniveau $2p^4S^0$ ins angeregte Niveau $3p^4D^0$ mit darauffolgender Fluoreszenz ins Endniveau $3s^4P$ war bis Ende der neunziger Jahre das in der Literatur vertretene klassische Anregungsschema. Diese mit Strahlung der Wellenlänge 211 nm erfolgende Anregung weist jedoch einige Nachteile

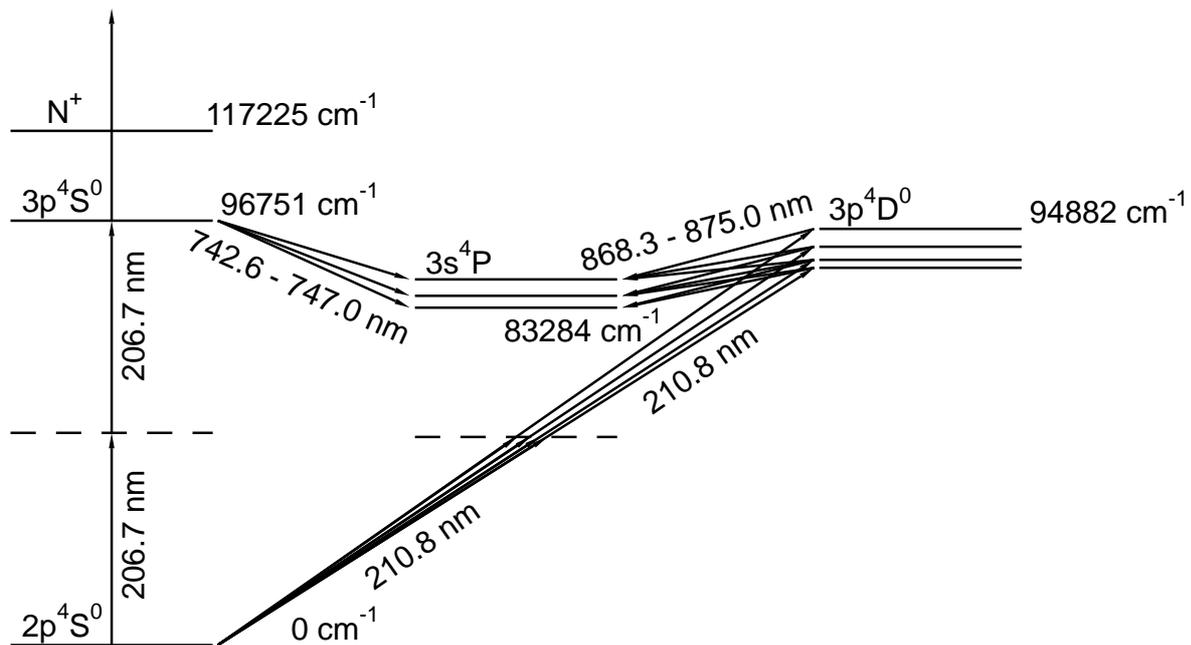


Abbildung 2.2: Relevante Energieniveaus der zwei Anregungsmöglichkeiten für TALIF an Stickstoffatomen (Daten aus [14]).

auf: Die Fluoreszenzwellenlänge liegt mit 868 nm im Infraroten, so dass spezielle Photomultiplier zur Detektion erforderlich sind. Weiterhin sind sowohl das angeregte als auch das Endniveau mehrfach aufgespalten, so dass je nach Durchstimmung der Anregungswellenlänge oder der Detektionswellenlänge die in Abb. 2.3 dargestellten TALIF-Spektren erhalten werden.

In Abb. 2.3 b treten dabei Fluoreszenzmaxima von Übergängen von Ausgangsniveaus auf, die mit der selektiven Anregung jeweils eines einzelnen Niveaus gar nicht erfasst werden - sie sind in Abb. 2.3 b nicht mit Pfeilen versehen. Dies kann nur durch Intramultipllett-Energietransfer bei Stößen der Stickstoffatome erklärt werden, wodurch die Anregungsenergie auch auf die benachbarten Niveaus übertragen werden kann. Die durch Gl. (2.1) beschriebene Änderung der Besetzung des angeregten Niveaus muss daher bei dieser Anregung noch um interne Übergänge erweitert werden. Bezeichnet i jeweils eins der vier angeregten Niveaus, so gilt für dessen

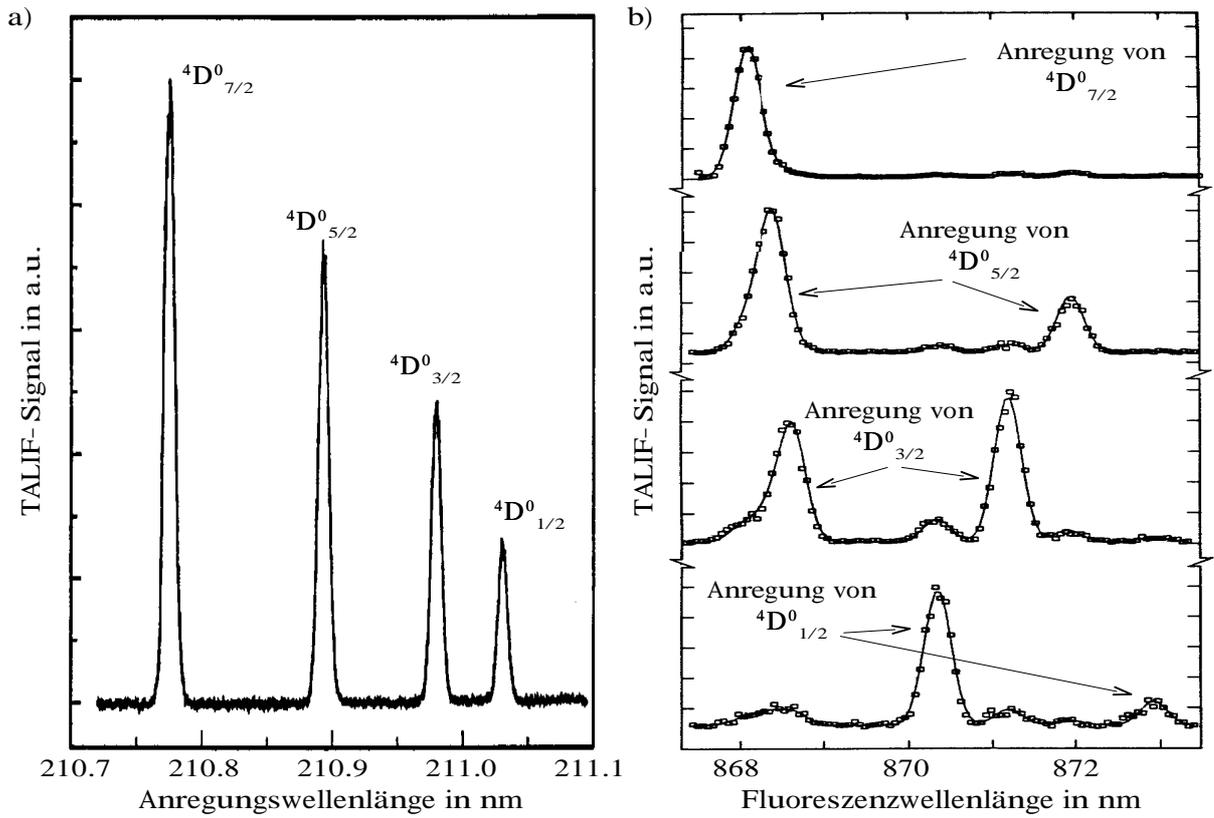


Abbildung 2.3: TALIF mit 211 nm Anregung: a) Durchstimmung der Anregungswellenlänge mit konstanter Detektionswellenlänge bei 2 mbar (Graph aus [18]). b) Durchstimmung der Fluoreszenzwellenlänge bei den vier Anregungswellenlängen bei 1 Torr (Graph aus [55]).

Besetzungsdichteänderung [55]:

$$\frac{dn_{2i}}{dt} = R(t)n_1(t) - \left(A + \sum_{\text{Sto\ss}} k_{\text{Sto\ss}} n_{\text{Sto\ss}} + \Gamma(t) \right) n_{2i} + \sum_j (k_{ji}n_{2j} - k_{ij}n_{2i})n_{\text{Sto\ss}} \quad (2.30)$$

Die zugehörigen Ratenkoeffizienten k_{ij} liegen in der Größenordnung von $10^{-11} - 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ [55]. Schmalbandige Detektion eines einzelnen Fluoreszenzübergangs führt damit selbst bei selektiver Anregung eines

einzelnen Niveaus zusätzlich zu den erlaubten Übergängen ins dreifach aufgespaltene Endniveau durch Übergänge innerhalb des angeregten Niveaus zu Strahlungsverlusten. Breitbandige Detektion (z.B. mit 10 nm breitem Interferenzfilter) hat wiederum den Nachteil, dass auch viel Untergrundstrahlung durch Plasmaemission aufgenommen wird, was die Nachweisgrenze herabsetzt. Dabei liegt die Fluoreszenzwellenlänge tatsächlich im Spektralbereich intensiver Emissionsbanden des N_2 -Moleküls [3].

Eine in [16] erstmals vorgestellte Alternative bietet der Übergang von $2p^4S^0$ ins angeregte Niveau $3p^4S^0$ mit Strahlung der Wellenlänge 207 nm. Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von 745 nm wird dann beim Übergang in dasselbe Endniveau $3s^4P$ des 211 nm-Schemas emittiert.

Das erhaltene TALIF-Profil ist bei Durchstimmung der Anregungswellenzahl in Abb. 2.4 a dargestellt. Abb. 2.4 zeigt die möglichen Übergänge ins dreifach aufgespaltenen Endniveau als Überlagerung dreier Gaußprofile

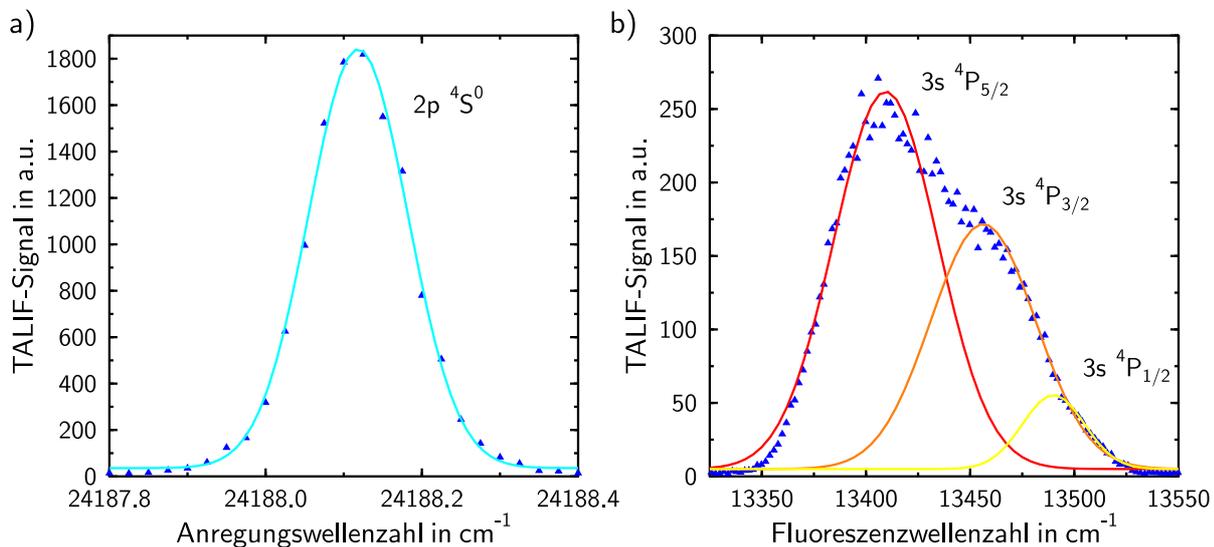


Abbildung 2.4: TALIF mit 207 nm Anregung bei 10 mbar: a) Durchstimmung der Anregungswellenzahl mit konstanter Detektionswellenzahl von 13406.00 cm^{-1} . b) Durchstimmung der Fluoreszenzwellenzahl mit konstanter Anregungswellenzahl von 24188.11 cm^{-1} .

bei Durchstimmung der Detektionswellenzahl. Zum Erhalt der gesamten Fluoreszenzintensität muss auch hier über einen Spektralbereich der Breite 4 nm integriert werden. Auch hier liegt die Fluoreszenzwellenlänge mit 745 nm auf einer intensiven N₂-Emissionsbande [3]. Bei selektiver Detektion eines Übergangs entfallen jedoch aufgrund des nicht aufgespaltenen angeregten Niveaus obige Verluste durch Intramultiplett-Energietransfer. Weitere Vorteile der 207 nm-Anregung werden beim Vergleich der anregungsspezifischen Konstanten, wie des integrierten normierten Zweiphotonenstreuquerschnitts $\sigma_0^{(2)}$, der Stoßabregungsrate für Stöße mit molekularem Stickstoff k_{N_2} und der natürlichen Lebensdauer $\tau_r = A^{-1}$ des angeregten Niveaus sowie der Fluoreszenzrate A_{23} des beobachteten Übergangs, deutlich:

$$\frac{S_{207}}{S_{211}} \sim \frac{\nu_{211}^2 \sigma_0^{(2)}{}_{207}}{\nu_{207}^2 \sigma_0^{(2)}{}_{211}} \frac{k_{\text{N}_2}^{211} n_{\text{N}_2} + 1/\tau_r^{211}}{k_{\text{N}_2}^{207} n_{\text{N}_2} + 1/\tau_r^{207}} \frac{A_{23}^{207}}{A_{23}^{211}} \quad (2.31)$$

In Abb. 2.5 sind die einzelnen Quotienten der spektroskopischen Konstanten der 211 nm- und der 207 nm-Anregung als pink- bzw. lilafarbene Balken dargestellt, die dazu verwendeten Daten sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Um den Beitrag der Stoßabregungsrate k_{N_2} (lila) und der natürlichen Lebensdauer τ_r (lila) des angeregten Niveaus zur Signalintensität abzuschätzen, müssen diese noch zusammen mit der Stoßpartnerdichte n_{N_2} nach Gl. (2.31) verrechnet werden. Ihr gemeinsamer, damit druckabhängiger Beitrag ist durch die weiss bis pinkfarbenen Balken im Vordergrund symbolisiert. Jeder Beitrag eines pinkfarbenen Balken größer eins (durch den schwarzen Balken im Hintergrund markiert) bedeutet damit einen Intensitätsgewinn der 207 nm- gegenüber der 211 nm-Anregung,

λ_{anreg}	$\sigma_0^{(2)}$	k_{N_2}	τ_r	A_{23}
211 nm	$3.97 \cdot 10^{-36} \text{ cm}^4$	$5.1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	41 ns	$1.87 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
207 nm	$2.74 \cdot 10^{-35} \text{ cm}^4$	$6.7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	26 ns	$3.05 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 2.1: Spektroskopische Konstanten der 211 nm- und der 207 nm-Anregung (Daten aus [74],[3] und [89]).

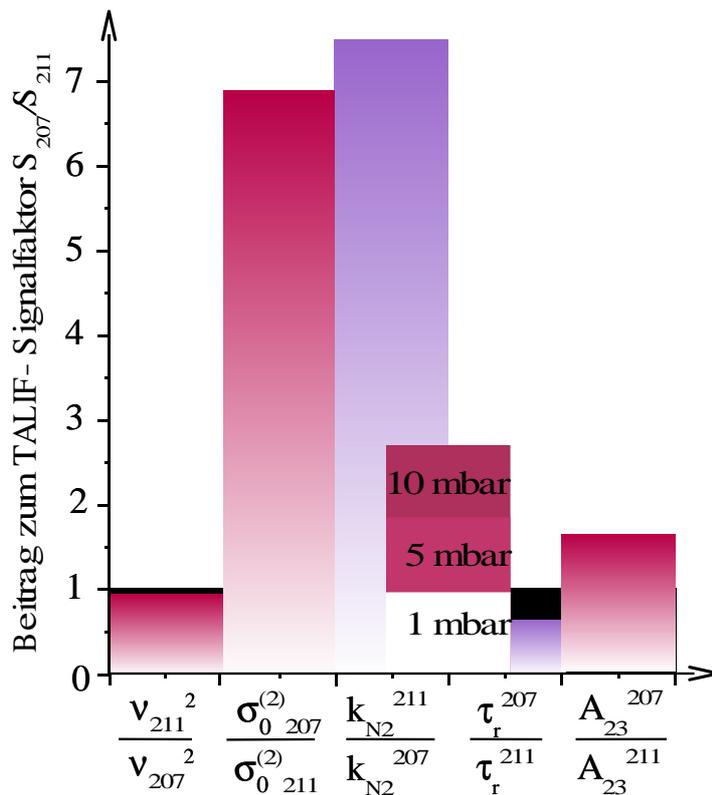


Abbildung 2.5: Vergleich zwischen 207 nm- und 211 nm-Anregung (Daten aus [74],[3] und [89]).

miteinander multipliziert ergeben die Höhen der pinkfarbenen Balken den gesamten Intensitätsgewinn. Bereits bei 10 mbar ist insgesamt ein theoretischer Intensitätsgewinn der Fluoreszenzdetektion der 207 nm- gegenüber der 211 nm-Anregung von über einem Faktor von 20 zu erkennen.

In dieser Arbeit wird daher die Anregung mit der Wellenlänge von 207 nm gewählt.

2.2 Experimenteller Aufbau der TALIF-Diagnostik

Der experimentelle Aufbau zur Detektion der Stickstoffatome mit TALIF gliedert sich in ein Anregungslasersystem und eine Detektionsapparatur.

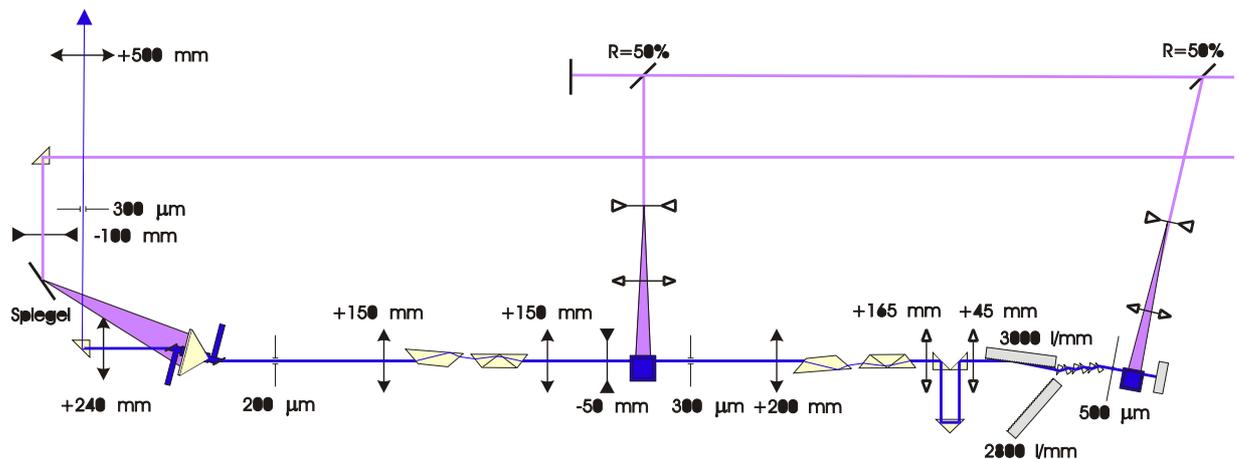


Abbildung 2.6: Experimenteller Aufbau des Farbstofflasers [54].

Das Anregungslasersystem wird gepulst mit einer Repetitionsrate von 10 Hz und einer Pulsdauer von 10 ns betrieben. Dadurch können einerseits die für den nichtlinearen Prozess der Zweiphotonenanregung benötigten hohen Laserfeldstärken erzeugt werden, andererseits wird bei geeigneter Triggerung des Lasers und der Mikrowellenanregung des Plasmas eine zeitaufgelöste Vermessung des Plasmas ermöglicht. Das System besteht aus einem in Abb. 2.6 dargestellten Farbstofflaser, der durch einen Nd:YAG-Laser gepumpt wird, und einer nachgeschalteten Frequenzverdopplung.

Der blitzlampengepumpte, gütegeschaltete Nd:YAG-Laser (Quantel YG 780) besteht aus einem Resonator und zwei Verstärkerstufen, wobei der Strahl hinter der ersten Verstärkerstufe geteilt wird, so dass dieser Laser zwei Ausgänge besitzt. Jeder Ausgang liefert Laserstrahlung der Wellenzahl 9398.5 cm^{-1} , die zunächst mittels eines BBO-Kristalls verdoppelt und dann mittels eines weiteren BBO-Kristalls mit der Grundwellenlänge gemischt wird. So wird insgesamt die verdreifachte Wellenzahl von 28195.5 cm^{-1} mit etwa 70 mJ bzw. 90 mJ pro Puls im jeweiligen Ausgang erzeugt. Als Festkörperlaser mit Yttrium-Aluminium-Granat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dotiert mit 0.9% Nd^{3+} als laseraktivem Medium und Fabry-Perot-Resonator besitzt der Nd:YAG-Laser dabei ein breites

Verstärkungsprofil (FWHM 4 cm^{-1}), welches das Anschwingen mehrerer longitudinaler Moden zulässt und so zu einer Linienbreite von ungefähr 1 cm^{-1} führt, die durch die Frequenzverdreifung auf etwa 1.6 cm^{-1} verbreitert wird. Diese Pumpstrahlung wird entsprechend den Reflexionsgraden der Spiegel in Abb. 2.6 auf den Resonator und die zwei Verstärkerstufen des Farbstofflasers aufgeteilt.

Der Farbstofflaser ist aufgebaut aus einem Resonator und zwei nachgeschalteten Verstärkerstufen, wobei ersterer aus einem 100 %-Endspiegel, einer Gitterkombination als Auskoppelspiegel und einer transversal gepumpten Farbstoffküvette besteht. Als Laser- bzw. Verstärkermedium dient der Laserfarbstoff Exalite 411 (Exciton) gelöst in Dioxan (Merck, 1.4-Dioxan zur Analyse). Durch von Resonator zu Verstärkerstufen hin abnehmende Farbstoffkonzentrationen von 144.0 mg/l , 86.4 mg/l und 43.2 mg/l wird eine zu starke Zunahme von Strahlradius und verstärkter spontaner Emission (ASE) vermieden. Aus dem Verstärkungsbereich von 23923 cm^{-1} bis 24691 cm^{-1} des Laserfarbstoffs wird durch die Kombination der zwei Gitter, das eine in Littrow- das andere in „grazing incidence“-Konfiguration, gezielt Laserstrahlung der Spektralbreite 0.1 cm^{-1} selektiert. Durchstimmung der Laserwellenlänge erfolgt dabei durch Variation des Winkels φ beider Gitter zueinander durch schrittmotorgesteuerte Verstellung des Littrow-Gitters G_2 gemäß der Beziehung [54]:

$$\varphi = \arcsin(\lambda G_1 - \sin\phi_0) + \arcsin(G_2\lambda/2) \quad (2.32)$$

mit Einfallswinkel $\phi_0 = 85^\circ$ des Laserstrahls auf Gitter G_1 und Gitterkonstanten $G_1 = 3000\text{ Linien/mm}$ bzw. $G_2 = 2800\text{ Linien/mm}$. Die Wellenzahlkalibrierung der Winkelverstellung wurde mittels eines pulsbaaren „Wavemeters“ (Burleigh Instruments, Typ WA-4500) durchgeführt. Zur optimalen Ausleuchtung der Gitter wird der Laserstrahl im Resonator mit Hilfe einer Prismeneinheit aufgeweitet. Eine Lochblende mit $500\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser vor dieser Aufweitung sorgt für transversale Modenselektion. Die beiden nachgeschalteten Verstärkerstufen sind mit schrittmotorgesteuerten Geradsichtprismen-Einheiten versehen, die in Kombination mit Lochblenden die spontane Emission ausblenden, die unter einem an-

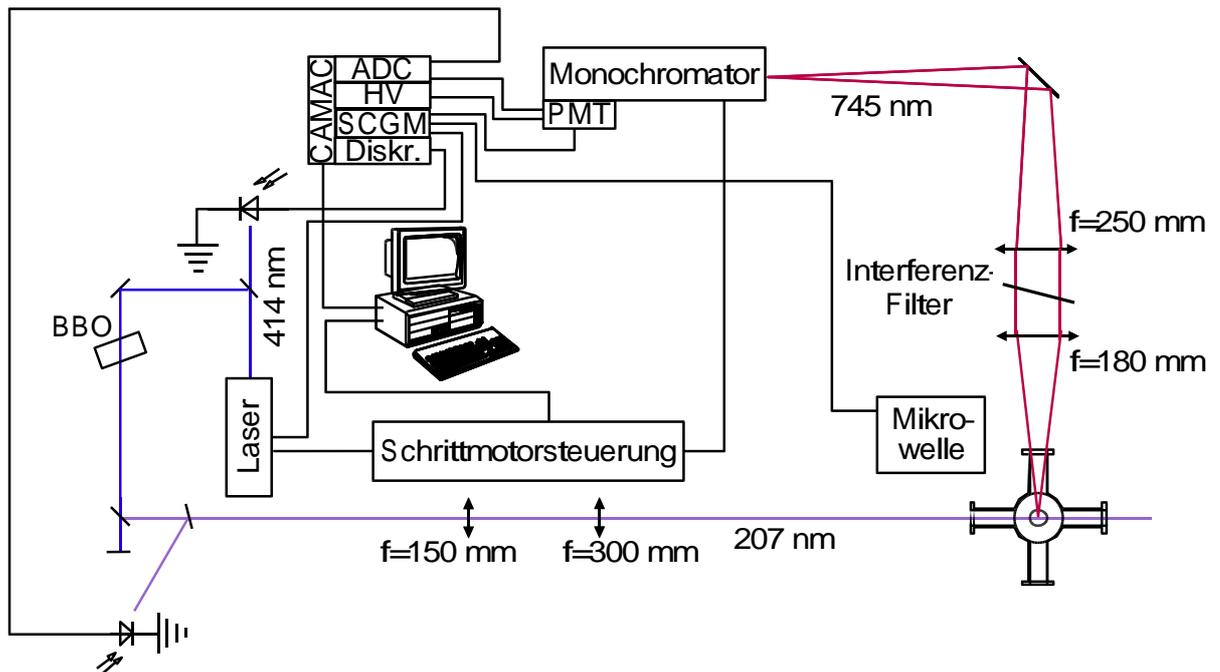


Abbildung 2.7: Experimenteller Aufbau der TALIF-Diagnostik.

deren Winkel als die gewünschte Laserstrahlung reflektiert wird. In der letzten Verstärkerstufe wird als Farbstofflösungsbehälter statt der Rechteckküvette ein Axikon verwendet, was zu einem annähernd gaußförmigen Strahlprofil führt. Auf diese Weise wird Laserstrahlung mit etwa 5 mJ pro Puls um 24096.4 cm^{-1} erzeugt.

Diese wird dann mit Hilfe eines BBO-Kristalls (Linos Photonics, $9 \times 4 \times 7 \text{ mm}$, $\theta = 79.73^\circ$, $\phi = 0^\circ$, AR/AR für $415 \text{ nm} + 207.5 \text{ nm}$) zu 48192.8 cm^{-1} frequenzverdoppelt. Der negativ einachsige Kristall bewirkt dabei eine Drehung der Polarisations Ebene von der bezüglich der optischen Bauteile p-polarisierten, bezüglich der optischen Achse des Kristalls senkrecht polarisierten ordentlichen Grundwelle zur dazu senkrecht polarisierten bezüglich der folgenden Bauteile s-polarisierten außerordentlichen zweiten Harmonischen. Zur Kompensation des Strahlversatzes durch den BBO-Kristall ist diesem ein für 48192.8 cm^{-1} transparenter CaF_2 -Kristall nachgeschaltet. Beide Kristalle lassen sich zur Frequenzdurchstimmung schrittmotorgesteuert jeweils in entgegengesetzter

Richtung gegen die Laserstrahlrichtung verkippen. Die Unterdrückung der Grundwellenlänge im weiteren Strahlverlauf erfolgt mittels geeignet beschichteter Spiegel (Laseroptik GmbH, harmonische Strahlteiler), die für diese Wellenlänge hoch transmittierend, für die gewünschten 48192.8 cm^{-1} hoch reflektierend sind. Durch ein Teleskop aus CaF_2 -Linsen der Brennweiten 150 mm und 300 mm wird der Laserstrahl mit $50 - 70\ \mu\text{J}$ pro Puls durch CaF_2 -Fenster in die Plasmakammer fokussiert. Eine Skizze des gesamten TALIF-Aufbaus ist in Abb. 2.7 dargestellt.

Die im Fokus des Anregungslasers erzeugte Fluoreszenzstrahlung von 13422.8 cm^{-1} wird nun senkrecht zur Anregungsstrahlrichtung und parallel zu dessen Polarisationsrichtung vom Detektionssystem aufgenommen. Bezüglich der Polarisation der Fluoreszenzstrahlung sind für atomaren Stickstoff in der Literatur noch keine experimentellen Hinweise gegeben. Bei atomarem Sauerstoff ist die Unabhängigkeit der Fluoreszenzstrahlung von der Polarisationsrichtung festgestellt worden [72], [43]. Die durch das Suprasil-Detektionsfenster der Plasmakammer hindurchtretende Fluoreszenzstrahlung wird zunächst durch eine Quarzlinse von 50 mm Durchmesser mit 180 mm Brennweite in Richtung der optischen Achse parallelisiert. Ein zur optischen Achse um ungefähr 10° verkippter und damit in Transmission auf 13422.8 cm^{-1} optimierter Interferenzfilter (LOT Oriel, Typ 750 FS10-50, 9.8 nm [177 cm^{-1}] Bandbreite, 45 % Transmission bei 749.9 nm) filtert Untergrundstrahlung, die z.B. durch das Plasmaeigenleuchten entsteht, heraus. Danach erfolgt mit Hilfe einer Quarzlinse von 75 mm Durchmesser mit 250 mm Brennweite wiederum Fokussierung des Strahlbündels auf den Eintrittsspalt ($1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) eines Monochromators.

Dieser besteht aus einem holographischen, abbildenden Gitter (Zeiss, Durchmesser 56 mm, Blazewellenlänge 800 nm) mit einer Gitterkonstanten von $G=1200$ Linien/mm, 30° Ablenkwinkel, 219.3 mm Abstand vom Eintrittsspalt und 200 mm vom Austrittsspalt. Das Gitter wird in erster Ordnung betrieben, der Gitterwinkel kann dazu schrittmotorgesteuert variiert werden. Zur Wellenzahlkalibrierung zwischen

10700 cm⁻¹ bis 35000 cm⁻¹ wurden Emissionslinien von Niederdruck-Gasentladungslampen (Ne, Ar, Kr, Xe, Hg, LOT Oriel) mit Hilfe des Spektralatlas [102] identifiziert. Vor dem Eintrittsspalt befindet sich zur Vermeidung der Detektion höherer Gitterordnungen ein Farbglass (Melles Griot, Typ 03 FCG 483, 0% Transmission < 500 nm, 90% Transmission > 550 nm) als Ordnungsfiler. Hinter dem Ausgangsspalt kann ein Photomultiplier (Hamamatsu, Typ R636-10) mit gatebarem Sockel (Hamamatsu, Typ C1392-56) das Signal aufnehmen und über einen 150 MHz-Verstärker an einen Analog-Digital-Wandler (LeCroy, Typ 2249W) weiterleiten. Der Multiplier wird dabei mit 1000 V Haupt- und 200 V Vorspannung betrieben, der gatebare Sockel dient zur Reduktion der Dauerbelastung bei starker Untergrundstrahlung. Prinzipiell ist somit mit einer Auflösung von 90 cm⁻¹ nochmals Wellenlängenselektion möglich. Auf diese Weise wurde z.B. die Messung in Abb. 2.4 b durchgeführt. Die übrigen TALIF-Messungen sind jedoch ohne Monochromator nur mit eingebautem Interferenzfilter aufgenommen worden, um das TALIF-Signal zu maximieren. Dazu wird der Multiplier direkt hinter dem Eintrittsspalt des Monochromators angebracht.

Da das TALIF-Signal quadratisch von der Anregungslaserintensität abhängt, wirken sich Schwankungen der Laserintensität besonders stark aus. Um den Einfluss dieser Schwankungen zu minimieren, wird mittels einer CaF₂-Strahlteilerplatte ein Bruchteil der Laserstrahlung vor Eintritt in die Plasmakammer auf eine Photodiode (Hamamatsu, Typ S1722-02) gelenkt und das TALIF-Signal auf das Quadrat des so erhaltenen Referenzsignals bezogen:

$$I = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{\sum_{i=1}^n R_i^2}, \quad (2.33)$$

wobei über n Schüsse gemittelt wird.

Die zeitliche Abstimmung von plasmaerzeugendem Mikrowellenpuls, von Anregungslaser sowie der Detektion durch Multiplier zur Signal- bzw. Un-

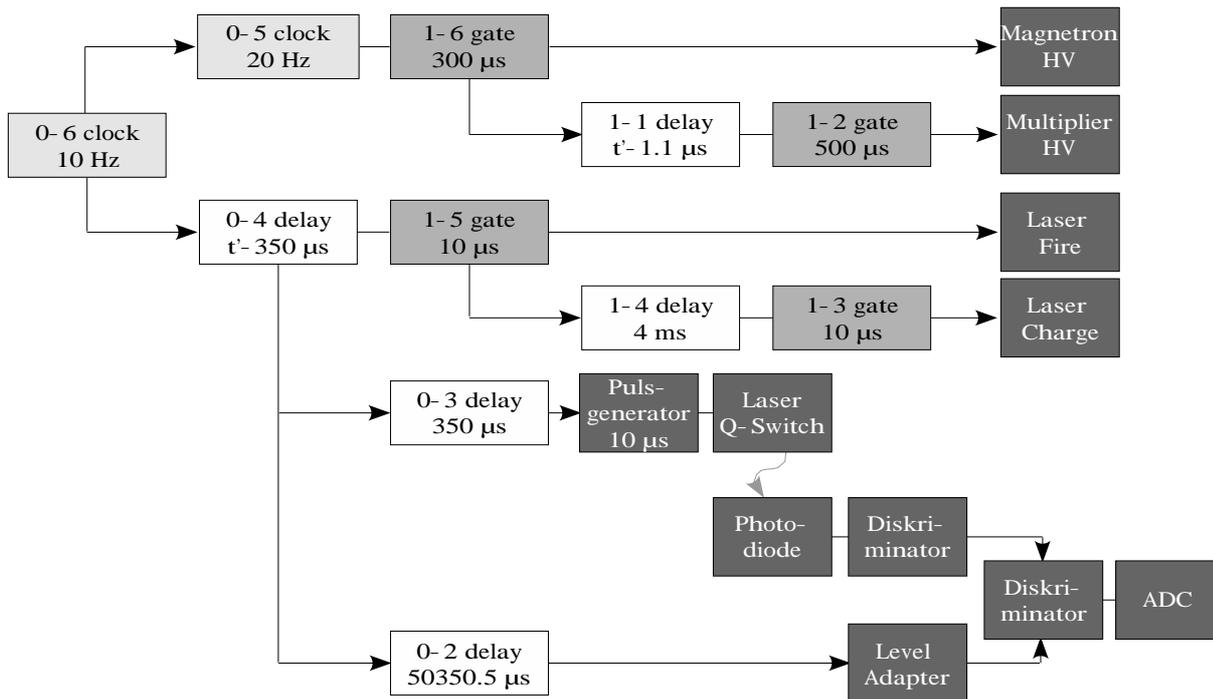


Abbildung 2.8: Triggerschema für TALIF-Messungen.

tergrundmessung und durch Photodiode zur Laserreferenzierung sowie des Analog-Digital-Wandlers erfolgt mit Hilfe eines Synchronized Clock Gate Generator Moduls (Forschungszentrum Jülich, SCGM5) im Genauigkeitsbereich von $0.1 - 1 \mu\text{s}$ und mittels eines Photodiodensignals im Nanosekundenbereich.

Das SCGM-Modul besitzt sechs Kanäle, wovon jeder einzelne Rechteckpulse einer wählbaren Frequenz („clock“), um eine wählbare Zeit verzögerte Pulse („delay“) oder Pulse wählbarer Dauer („gate“) ausgeben kann. Zur Triggerung der TALIF-Messungen werden, wie in Abb. 2.8 dargestellt, zwei solcher Module miteinander verknüpft. Mit „ $i - j$ “ sei dabei die Nummer des j -ten Kanals des i -ten Moduls bezeichnet.

Kanal 0-6 gibt das Startsignal für alle Prozesse. Er liefert Pulse mit einer Repetitionsrate von 10 Hz. Damit wird zum einen die Mikrowellenanregung des Plasmas getriggert, welche mit 20 Hz (Kanal 0-5) und einer Pulsdauer von z.B. $300 \mu\text{s}$ betrieben wird. In jeder Plasmaperode wird $1.1 \mu\text{s}$ vor dem Messzeitpunkt $t = t'$ (Kanal 1-1) für $500 \mu\text{s}$ (Kanal 1-2)

Hochspannung an den Multiplier angelegt.

Kanal 0-6 triggert weiterhin den Anregungslaser. Die Kondensatorbänke zur Hochspannungsversorgung der Blitzlampen des Nd:YAG-Lasers müssen dabei $350 \mu\text{s}$ vor dem eigentlichen Laserschuss das Entladungssignal erhalten (Kanäle 0-4, 1-5). Sie werden bereits 4 ms später für den Laserschuss der nächsten Periode wieder aufgeladen (Kanäle 1-4, 1-3). Der eigentliche Laserschuss wird zum Messzeitpunkt $t = t'$ (Kanal 0-3) durch Auslösen der Güteschaltung erzeugt.

Mit dem mit 10 Hz gepulsten Anregungslaser wird nur in jeder zweiten Plasmaperiode TALIF-Signal erzeugt, die übrigen Perioden werden zur Messung der Plasmaemission genutzt. Das Startsignal für den Beginn des 150 ns langen Aufnahme Fensters des Analog-Digital-Wandlers wird bei der TALIF-Signal-Messung durch das Signal einer Photodiode gegeben, die den Laserschuss detektiert. Im Fall der Untergrundmessung geschieht dies um eine Periode verzögert direkt über das SCGM-Modul (Kanal 0-2) mit Hilfe eines „Level Adapters“ (LeCroy, Typ 688AL). Beide Startsignale werden mittels eines Diskriminators (LeCroy, Typ 623B) „oder“-verknüpft. Die feine Abstimmung des ADC-Fensters und des Multipliersignals erfolgt über Kabel delays.

2.3 Sättigungstest der TALIF-Diagnostik

Zur Absolutkalibrierung der Diagnostik ist es wesentlich, dass der funktionale Zusammenhang zwischen TALIF-Signal und Stickstoffatomdichte bekannt ist. Der mit Gl. (2.29) gefundene lineare Zusammenhang kann durch Sättigung des TALIF-Signals durch zu hohe Anregungslaserintensitäten gestört werden. So wurde zur Herleitung von Gl. (2.29) die Vernachlässigbarkeit der Ionisation durch Absorption eines dritten Photons und die Vernachlässigbarkeit der Änderung der Grundzustandsbesetzung durch die Laseranregung vorausgesetzt. Die Ionisationsrate steigt nach Gl. (2.26) jedoch linear, die Rate der Zweiphotonenanregung und damit der Entvölkerung des Grundzustandes nach Gl. (2.25) sogar quadratisch mit der Anregungslaserintensität. Des Weiteren kann durch zu hohe Laser-

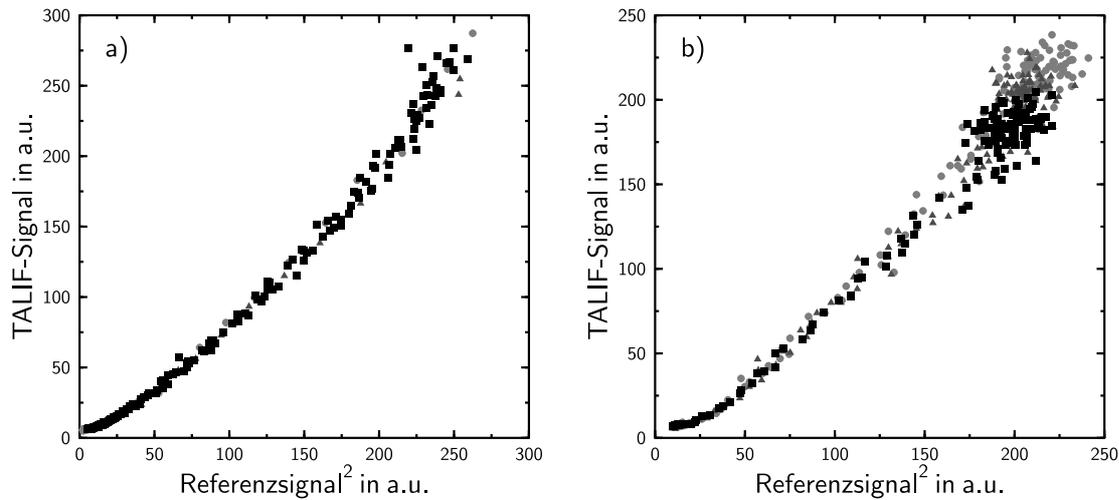


Abbildung 2.9: Sättigungstest a) mittels Verkippung des BBO-Kristalls und b) mittels Verkippung der Strahlteilerplatten.

intensitäten sogar Besetzungsinversion zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand und dadurch verstärkte spontane Emission in Strahlrichtung des Anregungslasers erhalten werden [5]. Diese Effekte führen dazu, dass mit TALIF eine zu kleine Grundzustandsdichte gemessen wird.

Mit diesen Effekten geht jedoch einher, dass dann das TALIF-Signal auch nicht mehr proportional zum Quadrat der Anregungslaserintensität ist. Im Sättigungsbereich wird auch hier weniger TALIF-Signal detektiert. Als Sättigungstest wird daher das TALIF-Signal aufgetragen gegen das Quadrat der Anregungslaserintensität, gemessen als Signal der Photodiode der Laserstrahlreferenzierung. Sättigung findet demnach ab dem Laserintensitätsquadrat statt, ab dem die Gerade in Richtung der Horizontalen abbiegt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 2.9 wiedergegeben. Eine Variation der Anregungslaserintensität wurde dabei einerseits mittels Verstimmung des Phasenanpassungswinkels des BBO-Kristalls erreicht, so dass mit konstanter Intensität der Grundfrequenz die Frequenzverdopplung immer ineffektiver wurde. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass auch die ungestörte und daher maximal mögliche Laserstrahlintensität getestet wer-

den kann und kein zusätzlicher Aufbau erforderlich ist. Um Effekte des sich durch die BBO-Kristallverstimmung möglicherweise ändernden Strahlprofils auszuschließen, wurde der Test andererseits mit zwei hinter der Frequenzverdopplung in den Strahlengang eingebrachten CaF_2 -Platten wiederholt, die dazu senkrecht zur Laserstrahlrichtung, zum Ausgleich des Strahlversatzes gegeneinander verkippt wurden.

Nach obigen Kriterien zeigen beide Messreihen, dass das Auftreten einer Sättigungskurve des TALIF-Signals bei den hier erzielten Anregungslaserintensitäten ausgeschlossen werden kann.

2.4 Bestimmung der relevanten Ratenkoeffizienten für Stoßabregung

Das obere Energieniveau des TALIF-Schemas der Stickstoffatome kann, wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, außer durch Ionisation und Fluoreszenz auch durch Stöße der Atome mit anderen Atomen und Molekülen entvölkert werden. Die gesamte Abfallrate des TALIF-Signals setzt sich bei Vernachlässigung der Ionisation daher zusammen aus der inversen natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustands $A = \tau_r^{-1}$ und dem Produkt von Ratenkoeffizient der Stoßabregung $k_{\text{Stoß}}$ und der Stoßpartnerdichte $n_{\text{Stoß}}$ summiert über alle Stoßpartner [72].

$$R_{\text{Abfall}} = \frac{1}{\tau_r} + \sum_{\text{Stoß}} k_{\text{Stoß}} n_{\text{Stoß}} \quad (2.34)$$

Prinzipiell kann dieser Term in Gl. (2.29) bei der Absolutkalibrierung des TALIF-Signals in den Kalibrierfaktor einbezogen werden. Dann ist es jedoch wesentlich, dass bei der Kalibrierung wie bei der eigentlichen Messung am gepulsten Plasma gleiche Stoßpartnerdichten vorliegen bzw. die Unterschiede zu vernachlässigen sind. Andernfalls muss die Messung am Plasma mit einem entsprechenden Faktor korrigiert werden. Da Absolutkalibrierung und Messung am gepulsten Plasma mit verschiedenen Stickstoffmoleküldichten durchgeführt werden und das

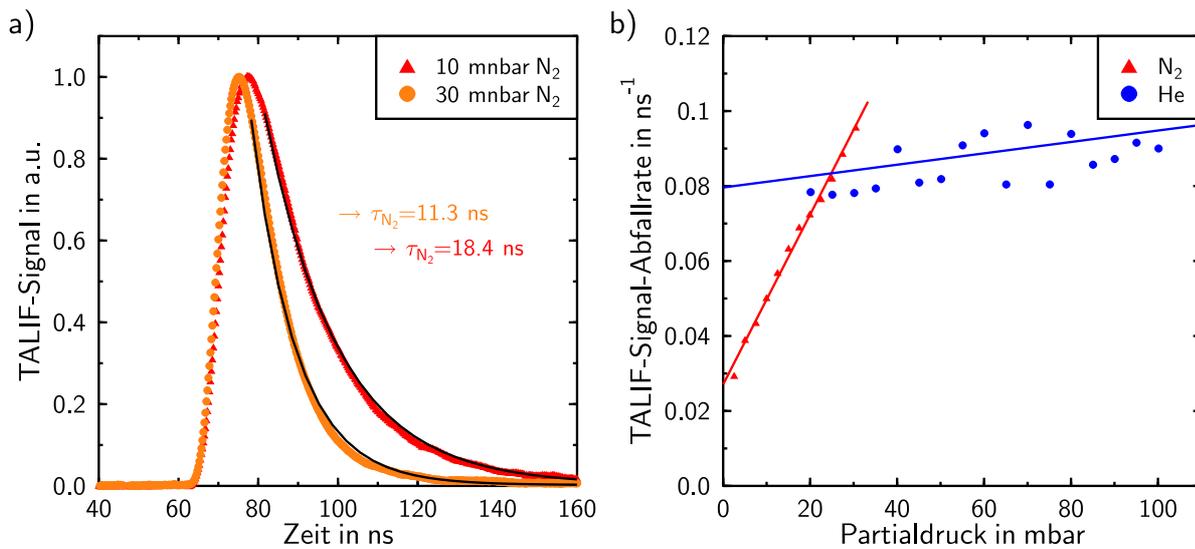


Abbildung 2.10: Einfluss der Stoßabregung: a) TALIF-Zeitprofile bei zwei Drücken des Stoßpartners N₂ b) Stern-Volmer-Plots für Stoßabregung durch molekularen Stickstoff und Helium.

verwendete Gasgemisch zur Absolutkalibrierung außerdem Helium als Hauptbestandteil enthält, wird hier der Einfluss von N₂ und von He auf das TALIF-Signal untersucht.

Dazu werden Stickstoffatome im mit 20 Hz Repetitionsrate und 100 μs Pulsdauer gepulsten, in Kap. 4 näher beschriebenen Plasma erzeugt und der Stickstoff- bzw. Helium-Partialdruck in der abgeschlossenen Plasmakammer variiert. In reinem Stickstoff kann ein stabiles Plasma in einem Druckbereich von 2.5 – 30 mbar Stickstoff erzielt werden. Dabei wird bei einem Druck von 30 mbar gestartet und alle 120 s der Druck durch Abpumpen um 2.5 mbar gesenkt. In der Helium-Messreihe können Helium-Partialdrücke von 0 – 100 mbar abgedeckt werden, dazu werden einem Stickstoffplasma bei 20 mbar alle 120 s 5 mbar Helium über einen Gasflussregler zugefügt.

Das TALIF-Signal wird zum Zeitpunkt $t = 250 \mu\text{s}$ mit Hilfe eines Oszilloskops (LeCroy, Typ LC 584 A, 1 GHz) zu jedem Stoßpartnerpartialdruck zeitaufgelöst mit Mittelung über 300 Anregungslaserschüsse

	τ_r in ns	k_{N_2} in $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	k_{He} in $10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{s}$
eigene Messung	36.9 ± 1.5	1.25 ± 0.03	0.08 ± 0.03
[3]	26 ± 2	0.67 ± 0.09	k.A.
[72]	29.6	0.41	0.11

Tabelle 2.2: Natürliche Lebensdauer und Stoßabregungsrate des angeregten TALIF-Zustands von Stickstoffatomen für $T \approx 400 \text{ K}$ im Vergleich mit Literaturwerten.

aufgenommen. Von dieser Messung wird eine ebenfalls zeitaufgelöste, 300-fach gemittelte Untergrundmessung subtrahiert. An die erhaltenen TALIF-Profile werden, wie in Abb. 2.10 a gezeigt, exponentielle Abfallkurven angepasst und der Kehrwert der so ermittelten Abklingzeit des TALIF-Signals im so genannten Stern-Volmer-Plot (Abb. 2.10 b) gegen den Stoßpartnerpartialdruck aufgetragen.

Wird Gl. (2.34) mittels $n_{\text{Stoß}} = p_{\text{Stoß}}/k_B T_{\text{Gas}}$ auf Partialdrücke umgeschrieben, so wird bezüglich des variierten Partialdrucks eine Geradengleichung mit Steigung $k_{\text{Stoß}}/k_B T_{\text{Gas}}$ erhalten. Ihr Abszissenabschnitt gibt im Fall reinen Stickstoffs Auskunft über die natürliche Lebensdauer des angeregten TALIF-Zustandes, $A = 1/\tau_r$, im Fall der Heliumzugabe stellt er die Summe aus natürlicher Lebensdauer und Stoßabregung durch reines N_2 bei 20 mbar dar.

In Tab. 2.2 sind die erhaltenen Größen für beide Gase Literaturwerten gegenüber gestellt. Die Stoßabregungsrate für den Stoßpartner Helium stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Literaturwert überein, die Stoßabregungsrate für Stöße mit molekularem Stickstoff und die natürliche Lebensdauer des angeregten TALIF-Zustandes weisen dagegen Abweichungen gegenüber der Literatur von ca. 50 % und 20 % auf. Einen nicht im Fehler der linearen Regression enthaltenen Unsicherheitsfaktor stellt jedoch die Annahme der Konstanz der Gastemperatur dar. So sind die Bestimmung der Stoßabregungsrate in direkter Weise und die der natürlichen Lebensdauer wegen der Extrapolation über

die Geradensteigung temperaturabhängig. Wie in Kap. 4 noch gezeigt wird, hängt die Gastemperatur im reinen N_2 -Plasma stark vom Druck ab.

Mit den auf diese Weise bestätigten Größenordnungen der Stoßabregungsraten lassen sich aber dennoch die Einflüsse der Stoßabregung von molekularem Stickstoff und Helium auf die Absolutkalibrierung abschätzen. Für ein reines Stickstoffplasma bei 10 mbar mit 400 K Gastemperatur bewirkt ein Fehler von 50 % in der Stoßabregungsrate eine Änderung der Abfallrate um 18 %, die Abweichungen der beiden Literaturwerte untereinander von 39 % entsprechen einer Änderung von 12 %. Der Unterschied zwischen der Stoßabregungsrate dieses Plasmas gegenüber der des Kalibriersystems bei 30 mbar und 300 K mit einer Stickstoffmoleküldichte von $1.69 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und einer Heliumdichte von $6.54 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ beträgt dagegen nur 6 %. Verschiedene Stoßabregungsraten in Plasma- und Kalibrierungsmessung werden hier bei der Absolutkalibrierung daher nicht berücksichtigt.

Auch eine Berücksichtigung unterschiedlicher Stoßpartnerdichten der untersuchten reinen Stickstoffplasmen ist nur sinnvoll, falls $\Delta(p/T) > 2 \cdot 10 \text{ mbar}/400 \text{ K}$, da dann erst der Fehler der Vernachlässigung dieses Effektes den Fehler der Stoßabregungsrate übersteigt.

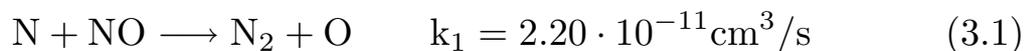
Kapitel 3

Absolutkalibrierung von TALIF an Stickstoffatomen

Der in Abschnitt 2.1.1 mit Gl. (2.29) gefundene Ausdruck für die Grundzustandsdichte der mit TALIF untersuchten Spezies beinhaltet experimentell schwer zu ermittelnde Größen wie die Sammeleffizienz der Fluoreszenzdetektion, das Überlappungsvolumen von Anregungsstrahl und Detektion und das effektive Anregungsprofil. Dieser Ausdruck ist daher nicht gut zur Bestimmung der absoluten Grundzustandsdichte geeignet (bei Sauerstoffatomen durchgeführt von [20]). Aufgrund der Nichtlinearität des Verfahrens ist auch die sonst bei LIF angewandte Absolutkalibrierung mittels Rayleighstreuung nicht möglich [72]. Während bei TALIF an anderen Elementen durchaus unterschiedliche Kalibriermethoden gefunden wurden, wie die Absolutkalibrierung mittels Stoßabregungsrate [32] als Alternative zur Titration [43], [86] bei atomarem Sauerstoff, führen die Methoden bei atomarem Stickstoff bisher immer auf das Verfahren der Titration mit Stickstoffmonoxid zurück [72], [4].

3.1 Prinzip der Titration mit Stickstoffmonoxid

Absolutkalibriert wird hier durch TALIF-Messung an einer bekannten Stickstoffatomdichte. Der Kern der Methode besteht darin, die erforderliche bekannte Stickstoffatomdichte durch Titration einer unbekannt Stickstoffatomdichte mit NO zu erhalten. Die unbekannt Stickstoffatomdichte sei dabei im strömenden Nachleuchten einer Stickstoffentladung vorhanden. Durch Titerzugabe werden nach der Titrationsreaktion



dann Stickstoffatome und Stickstoffmonoxidmoleküle zu gleichen Anteilen umgesetzt (Ratenkoeffizient aus [73]). Im Titrationsendpunkt wird daher gerade soviel Titer NO zugegeben wie N vor der Reaktion vorhanden ist. Ursprünglich geht das Verfahren davon aus, dass der Titrationsendpunkt dabei durch ein Minimum des Plasma-Nachleuchtens zwischen pink-gelber Emission bei Unter- und grüner Emission bei Übertitration eindeutig bestimmt ist [63], und wurde in dieser Form auch zur direkten absoluten Dichtebestimmung im Entladungsnachleuchten angewandt [70], [88], [19]. Weiterhin ist eine Verfolgung der Titration mit TALIF selbst möglich, hier TALIF-Titration genannt. Der Titrationsendpunkt wird dann durch TALIF-Signalauslöschung definiert.

Auf die Voraussetzungen dieser Kalibriermethode, mögliche Fehlerquellen bei der Titrationsendpunktbestimmung und dem Rückschluss auf die vorhandene Stickstoffatomdichte wird nach Erläuterung der experimentellen Realisierung der Titration ausführlich eingegangen.

3.2 Experimenteller Aufbau des Strömungsreaktors

Zur experimentellen Realisierung der Titration ist eine kontinuierliche Quelle strömender Stickstoffatome und eine Mischvorrichtung für den

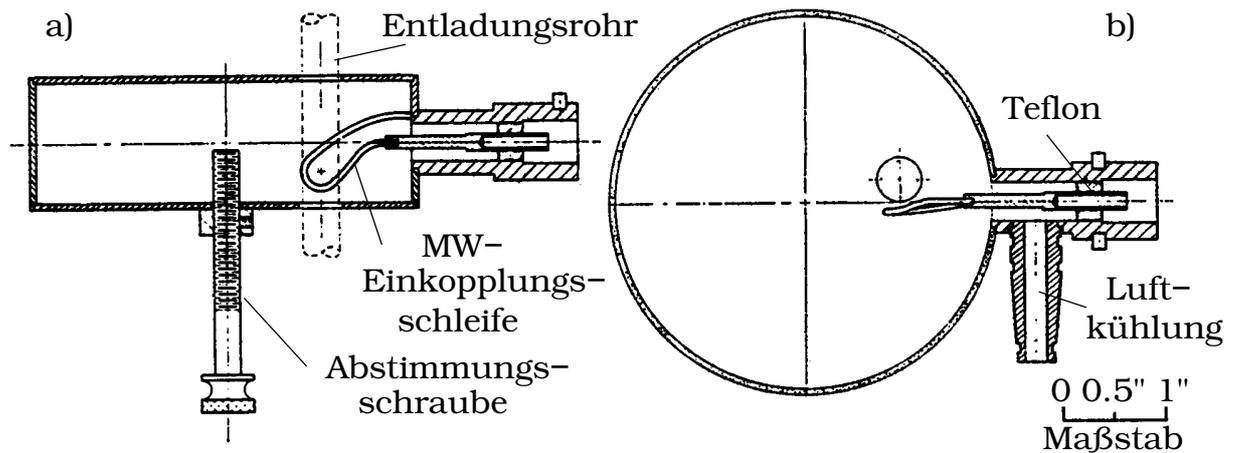


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau der kontinuierlichen Mikrowellenentladung des Strömungsreaktors, a) Seitenansicht, b) Draufsicht, aus [38].

Titer NO erforderlich.

Da das eigentlich zu untersuchende Plasma mit nur geringem Gasdurchsatz und vor allem gepulst betrieben wird, muss diese beiden Aufgaben ein gesonderter Strömungsreaktor übernehmen.

Als Stickstoffatomquelle dient ein kontinuierliches, mikrowellenangeregtes Plasma in einer zylindrischen Entladungskammer mit 95.25 mm Durchmesser und 33.34 mm Höhe aus Messing, deren Konstruktionsskizze nach [91], [38] maßstabsgetreu in Abb. 3.1 wiedergegeben ist. Der Resonator selbst bleibt pressluftgekühlt unter Atmosphärendruck, während die Entladung im gasdurchströmten Quarzrohr (7 mm Innendurchmesser) bei Unterdruck zündet. Für diese Entladungskammer charakteristisch ist zum einen die induktive Einkopplung der vom Mikrowellennetzteil zur Verfügung gestellten Mikrowellenenergie. Dabei dient die mit der Kammerwand kurzgeschlossene Seele des Mikrowellenkoaxialkabels als Induktionsschleife (Abb. 3.2 a). Weiterhin handelt es sich um einen durch eine verstellbare Schraube kurzgeschlossenen zylindrischen Resonator (Abb. 3.2 b).

Der ohne Schraube vorhandene TM_{010} -Mode wird durch ihre Anwesen-

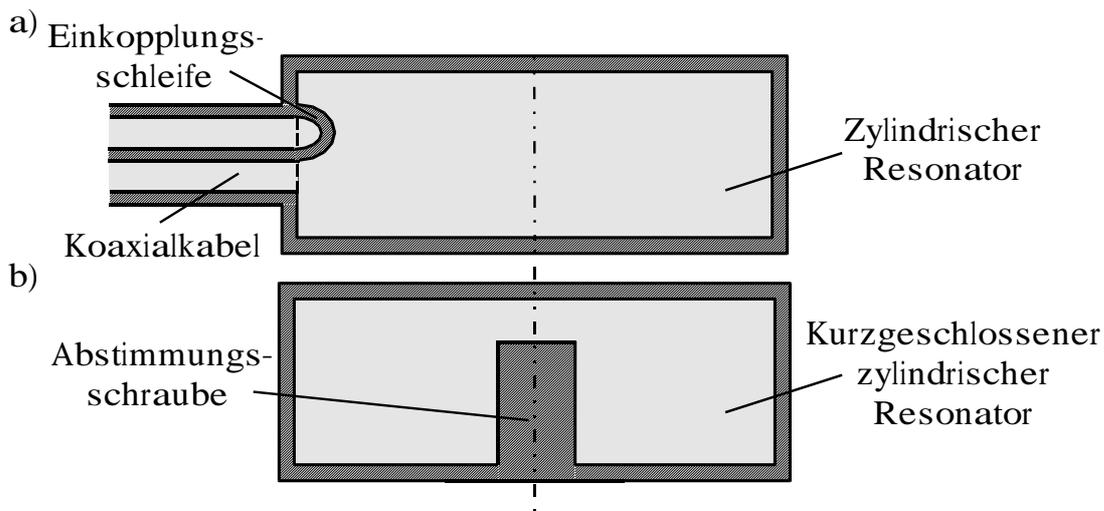


Abbildung 3.2: a) Energieeinkopplung und b) Abstimmung des Resonators des Strömungsreaktors, nach [81].

heit verzerrt, wie die elektrischen und magnetischen Feldverteilungen in Abb. 3.3 zeigen und der Resonator abstimmbar: Resonanz ist erreicht, wenn der kapazitive Widerstand des zwischen Schraubenende und Resonatorwand gebildeten Kondensators gleich dem induktiven Widerstand der um die Schraube gelegten Magnetfeldschleife ist [81]. Die kontinuierliche Entladung wird mit $v_{\text{Gas}} \approx 59 \text{ m/s}$ strömenden variablen Helium-Stickstoff-Gemischen (Messer Griesheim, Helium 4.6 und Stickstoff 5.0) bei 1-30 mbar betrieben. Das verwendete Mikrowellennetzgerät (Sairem, Typ GMP 03K/SM, 2.45 GHz, max. 300 W) stellt dabei 100 W Mikrowellenleistung zur Verfügung, wovon allerdings nur 45 W vom Plasma absorbiert werden. Dieser Wert wurde aus der Differenz hin- und rücklaufender Mikrowellenleistung, gemessen mit kalibrierten Mikrowellendioden (Hewlett Packard, Kristall-Detektor, Typ 423B) am zwischengeschalteten Richtkoppler (Spinner, R26 HL-Richtkoppler, Typ 968704), bestimmt.

An diese Entladungskammer angeschlossen ist eine Mischvorrichtung, die die kontrollierte Zugabe des Titers NO zum Plasmanachleuchten ermöglicht. Ihre Dimensionierung ergibt sich aus folgender Optimierung:

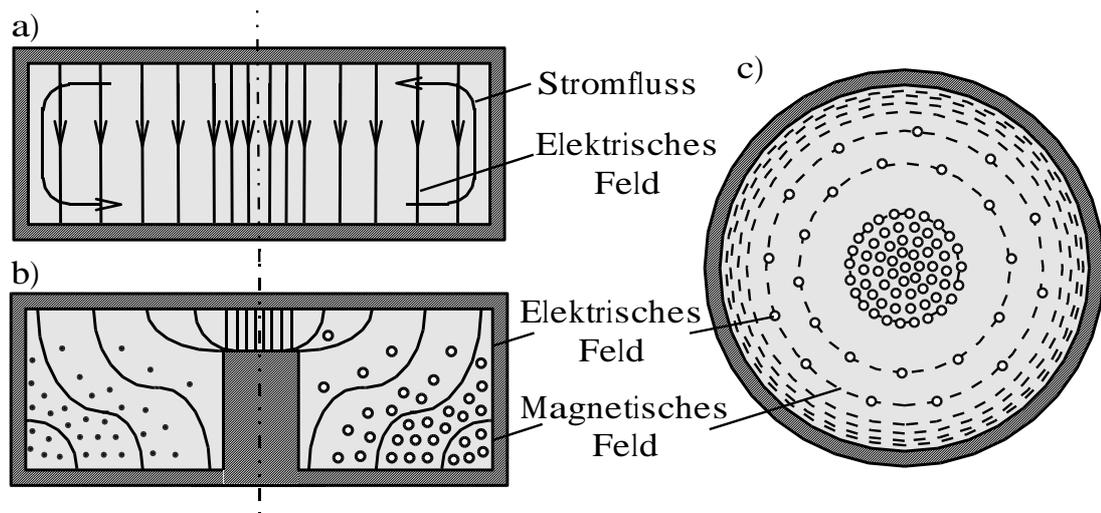


Abbildung 3.3: Elektrische und magnetische Feldverteilungen im Resonator des Strömungsreaktors a) Seitenansicht, b) Einfluss der Abstimmungsschraube, c) Draufsicht, nach [81].

Der gesamte Strömungsreaktor wird fest an die Entladungskammer des zu untersuchenden gepulsten Plasmas montiert, wie Abb. 3.4 zeigt. Dadurch werden zum einen für die TALIF-Kalibriermessungen und die TALIF-Messungen am gepulsten Plasma identische Anregungs- und Detektionsbedingungen erzielt: an beiden Messungen sind identische optische Bauteile beteiligt und der Laserfokus befindet sich am selben Ort in der Entladungskammer, der Detektionsraumwinkel wird somit in der selben Weise begrenzt. Außerdem werden dadurch zwischenzeitliches Belüften und somit variierende Verunreinigungen vermieden, die zwischen beiden Messungen unterschiedliche Einflüsse auf das TALIF-Signal durch Stoßabregung ausüben könnten oder die Reproduzierbarkeit beider Plasmen beeinträchtigen würden. Durch diese Anbaumaßnahme über einen Vakuumflansch der Entladungskammer des gepulsten Plasmas ist der Außenradius des Reaktionsrohres festgelegt. Um Verluste von Stickstoffatomen durch Rekombination an der Wand möglichst gering zu halten, ist dieses Rohr aus Teflon gefertigt, für das die Wandwechselwirkungskonstanten im Vergleich zu Edelstahl ($\gamma \approx 10^{-3}$, [62]), Silica ($\gamma \approx 10^{-4}$, [59]), Pyrex ($\gamma = 3 \cdot 10^{-4}$, [68]), Quarz ($\gamma = 5.5 \cdot 10^{-4}$, [37]), Silber ($\gamma = 2 \cdot 10^{-3}$

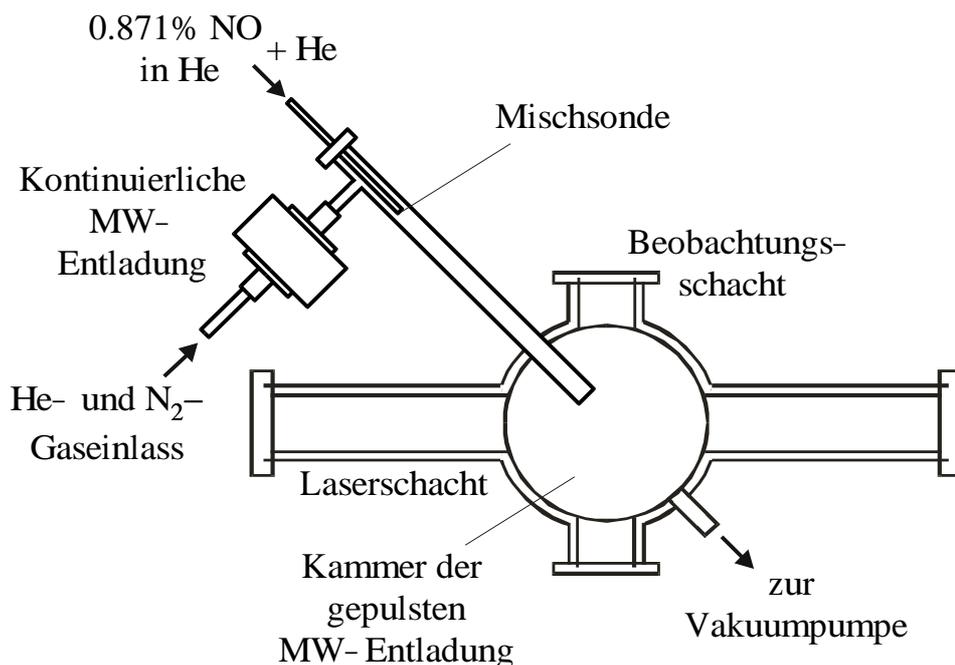


Abbildung 3.4: Experimenteller Aufbau des Strömungsreaktors angeschlossen an die Kammer der gepulsten Mikrowellenentladung.

bei 10 mbar, [96]) oder Kupfer ($\gamma = 3 \cdot 10^{-3}$ bei 10 mbar, [96]) mit $\gamma = 0.2 - 5 \cdot 10^{-6}$ nach [37] bzw. mit $\gamma = 2.9 \cdot 10^{-5}$ nach [97] gering sind. Die verbleibende Edelstahlwand der angeschlossenen Entladungskammer des gepulsten Plasmas wird zur Reduktion der Wandwechselwirkung auf ca. 80° C geheizt. Mit 13 mm ist der Innendurchmesser des Teflonrohres weiterhin zur Minimierung der Wandwechselwirkung so groß wie möglich gewählt. In dieses Rohr eingelassen ist ein Edelstahlrohr, durch das der Titer strömt, um am Rohrende dem Plasma-Nachleuchten beigemischt zu werden. Zur besseren Durchmischung werden gleiche Flussgeschwindigkeiten im Innenrohr mit 4 mm Innendurchmesser und im abzüglich Innenrohrquerschnitt (5 mm Außendurchmesser) noch übrig bleibenden freien Querschnitt des Außenrohres eingestellt. Außerdem ist das Innenrohrende zugeschweißt und stattdessen seitlich mit in ihrer Gesamtfläche dem Öffnungsquerschnitt entsprechenden Löchern versehen.

In beiden Rohren stellt Helium als Trägergas den Hauptanteil dar. Dies hält einerseits die Konzentration von reaktiven Stoffen klein, die sehr

effektive Titrationsreaktion wird dadurch kaum behindert, unerwünschte Nebenreaktionen aber unwahrscheinlicher. Ein mit 99.129% großer Anteil Helium im He-NO-Festgemisch der Gasflasche (Messer Griesheim, 0.871% NO 2.5 in Helium 4.6) sichert eine über längere Zeit stabile NO-Konzentration durch verminderte Rekombination der Radikale. Durch einen im Innenrohr mit zunehmendem Titerfluss kleiner werdenden zusätzlichen Heliumfluss kann während der Titration die Flussgeschwindigkeit konstant gehalten werden. Auf der Entladungsseite wird durch Heliumzugabe ein stabileres, über einen größeren Druckbereich variables Plasma erhalten. Hier stellt die Variation des Heliumanteils zusätzlich zur Variation der Energieeinkopplung eine empfindliche Beeinflussungsmöglichkeit der durch die Entladung produzierten Stickstoffatomdichte dar. Titrationsendpunkte können somit in die Mitte der durch maximale Titerflüsse begrenzten Messbereiche verschoben werden. Auf der Entladungs- wie auf der Titerseite kann durch die Heliumzugabe die optimale Flussgeschwindigkeit v_{opt} für den gewünschten Druck eingestellt werden. Sie ergibt sich aus dem Kompromiss, dass einerseits am Ende der Reaktionsstrecke die Titrationsreaktion vollständig abgelaufen sein muss, da sonst am Endpunkt zu viel nicht reagierter Titer abgelesen würde, andererseits die Flussgeschwindigkeit nicht unnötig langsam sein sollte, um Rekombinationsverluste entlang der Reaktionsstrecke gering zu halten. Mit der gewählten Flussgeschwindigkeit von $v_{\text{opt}} = 20 \text{ m/s}$ werden, wie weiter unten gezeigt, optimale Reaktionsstrecken von ca. 15 cm erreicht, was im Labor gut zu realisieren ist. Eine weitere Reaktionsstrecken Anpassung kann über die Verschiebung der Mischsonde innerhalb des Außenrohres geschehen. Die an der Titration beteiligten Gasflüsse werden durch eine Kombination grober (slm-Bereich) und feiner (sccm-Bereich) Gasflussregler (MKS Instruments Deutschland, Gasflussregler Typen 1259C und 1179A, Gasflussmonitor Typ 647B) quantitativ eingestellt. Um eine gute Durchmischung des Trägergases mit den jeweiligen Reaktionsgasen zu gewährleisten, werden auf Entladungs- wie auf Titerseite vor dem Eintritt in den Strömungsreaktor Mischzellen durchlaufen.

Vor Durchführung einer Titration werden somit zunächst über Rohrquerschnitte und optimale Flussgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Druck die optimalen Gesamtflüsse in Innen- und Außenrohr berechnet. Daraus folgt dann durch maximalen Fluss des He-NO-Festgemisches, also wenn im Innenrohr kein zusätzliches Helium mehr fließt, der maximal mögliche Titerfluss. Die Hälfte dieses Flusses ergibt den gewünschten NO-kompensierenden Stickstoffatomfluss, der den Titrationsendpunkt in den halben Messbereich legt. Bei Annahme von 1% N-Entstehung in der Entladung wird eine erste Abschätzung des erforderlichen N₂-Flusses erhalten, diese kann dann experimentell optimiert werden. Zusätzliche Heliumflüsse in Innen- und Außenrohr ergänzen Innen- und Außenfluss schließlich zu den optimalen Gesamtflüssen.

3.3 Messung und Interpretation der Emission des Nachleuchtens und des TALIF-Signals während der Titration

Verschiedene Emissionsphasen bei verschiedenen Titerzugaben sind in Abb. 3.5 auf Photos einer digitalen Kamera (Kodak, Typ DC 120 Zoom) mit links 8 s und rechts 4 s Belichtungszeit festgehalten. Es handelt sich um eine der ersten Titrationsphasen, bei denen noch ohne zusätzlichen Heliumfluss im Innenrohr titriert wurde. Der Druckausgleich von einem Titerfluss zum nächst höheren erfolgt dabei über eine vergrößerte Öffnung des Abflussventils, was eine während der Titration zunehmende Flussgeschwindigkeit zur Folge hat. Zur besseren Beobachtung ist das Reaktionsrohr hier aus Quarz gewählt. Der Titrationsendpunkt wird bei ca. 180 sccm He-NO-Festgemischfluss erreicht, danach übertitriert. Es ist in allen Titrationsphasen ein über das 15 cm lange Reaktionsrohr konstantes Leuchten zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass die emittierenden Teilchen nur einen vernachlässigbar kleinen Bruchteil aus einem großen Reservoir verbrauchen, wie von einem Indikator gewünscht.

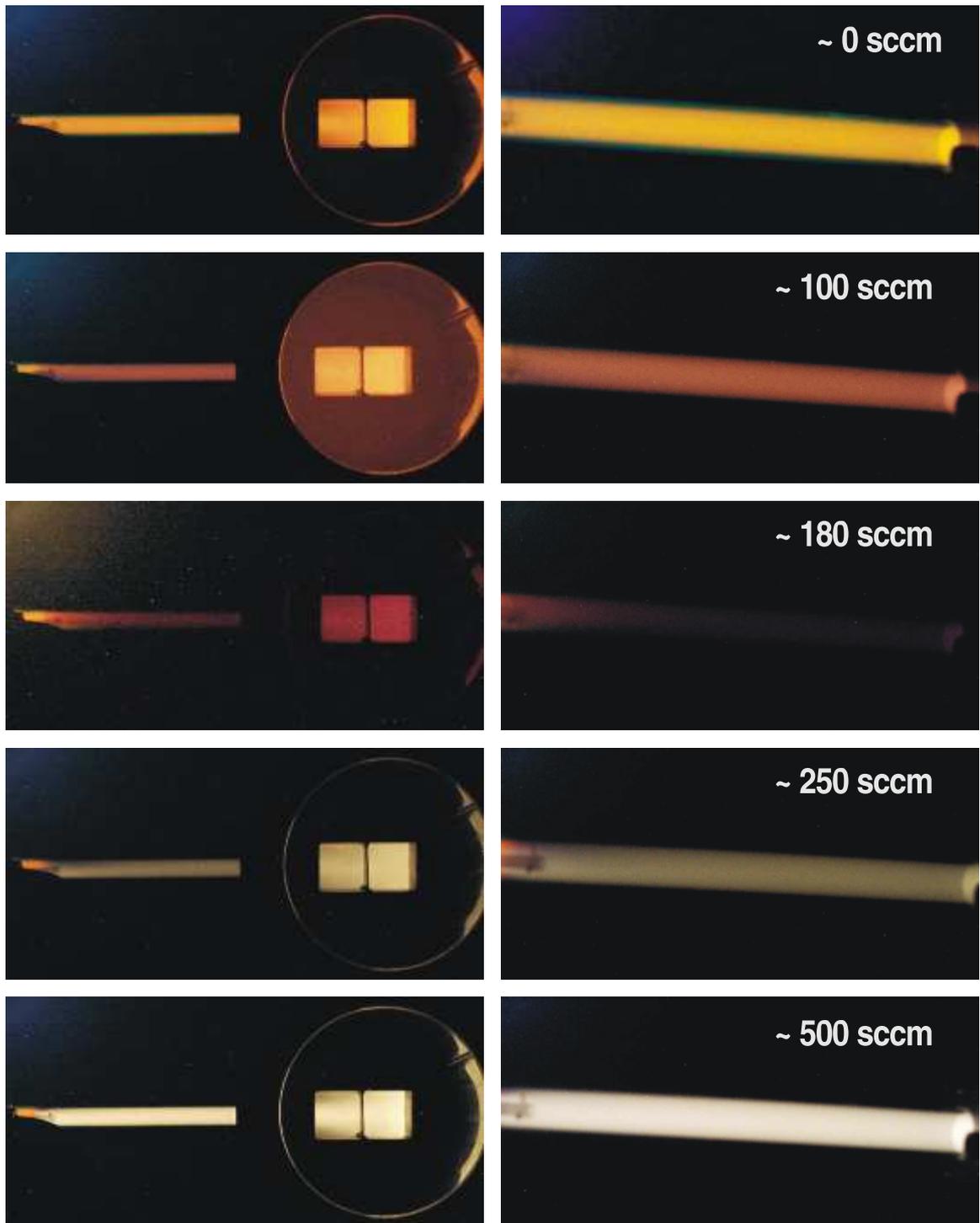


Abbildung 3.5: Emission des Stickstoffplasma-Nachleuchtens für unterschiedliche Titerflüsse bei 10 mbar, 131.7 sccm N_2 und 1226 sccm He im Außenrohr. Druckregelung über Ventil, daher während Titration zunehmende Flussgeschwindigkeit.

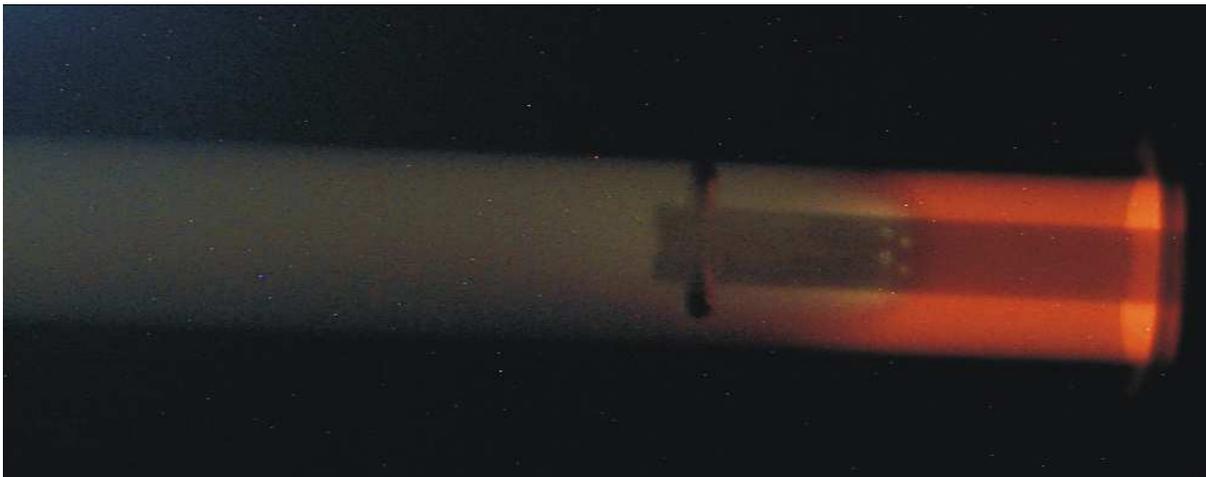


Abbildung 3.6: Emission an der Mischsonde bei 10 mbar, 131.7 sccm N_2 und 1226 sccm He im Außenrohr, 250 sccm He-NO-Fluss mit 0.871% NO in He.

Eine innerhalb weniger Millimeter stattfindende Durchmischung von Titer und Plasmanachleuchten ist in Abb. 3.6, der vergrößerten Aufnahme der Mischsonde, gezeigt. Bei dieser Übertitration werden auf der kurzen Misch- und Reaktionsstrecke nochmal alle Phasen der Titration durchlaufen, zu erkennen am Farbumschlag von orange über blau nach grün.

3.3.1 Zuordnung der Emissionsphasen zu Chemilumineszenzreaktionen

Um zu erfahren, welche Teilchen im Plasmanachleuchten während der Titration emittieren, und ob diese doch konzentrationsverfälschend in die Titration eingreifen, wurden einzelne Titrationsphasen wellenlängen aufgelöst mittels Emissionsspektroskopie am Ort des sonst bei TALIF vorhandenen Laserfokus in 15 cm Abstand von der Mischsonde mit dem TALIF-Detektionsaufbau aufgenommen. Dafür wurde der nur für Pulsbetrieb geeignete Multipliersockel durch einen für kontinuierlichen Betrieb geeigneten ersetzt (Hamamatsu, D-Typ E717-21) und die Datenaufnahme statt mit AD-Wandler mit einem Pikoamperemeter (Keithley Instru-

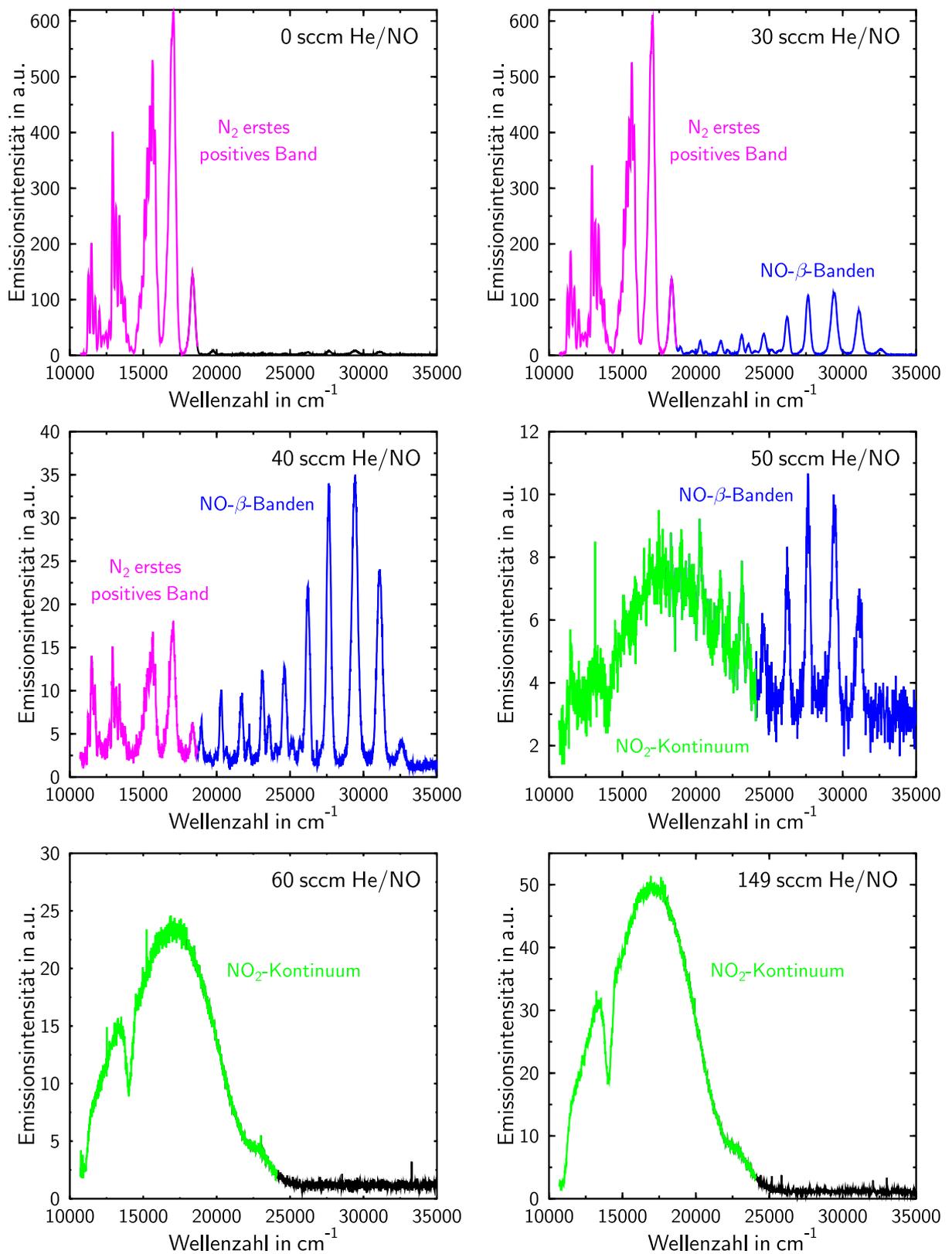
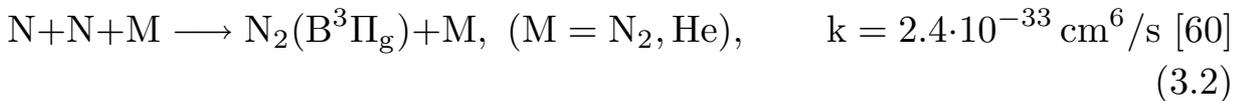


Abbildung 3.7: Wellenlängenaufgelöste Emission für unterschiedliche Ti-terflüsse bei 10 mbar mit 10.0 sccm N₂ und 1330 sccm He im Außenrohr sowie 149.3 sccm He-NO-Gesamtfluss im Innenrohr.

ments, Typ 410A) und Datalogger (Lecroy, Typ LG 8252) durchgeführt. Die in Abb. 3.7 dargestellten Messungen sind unter Standardbedingungen, d.h. mit Teflonrohr und konstanter Strömungsgeschwindigkeit, bei 10 mbar mit 10.0 sccm N₂ und 1330 sccm He im Außenrohr sowie 149.3 sccm He-NO-Gesamtfluss im Innenrohr aufgenommen worden. Pro Messpunkt wurden 30 Mittelungen durchgeführt. Zwischen 10700 cm⁻¹ und 19500 cm⁻¹ wurden höhere Ordnungen des Monochromatorgitters mit Hilfe eines Farbglases (Melles Griot, Typ 03 FCG 483, 0% Transmission < 500 nm, 90% Transmission > 550 nm) als Ordnungsfiler abgetrennt, ab 18000 cm⁻¹ bis 35000 cm⁻¹ wurde ohne diesen detektiert. Die Anpassung der relativen Signalhöhe beider Abschnitte erfolgte durch Vergleich im Überlappungsbereich.

Im ersten Bild sind ohne Titerzugabe nur die ersten positiven Banden von N₂ zu erkennen. Sie sind durch Vergleich mit Messungen in [99] eindeutig zu identifizieren und werden verursacht durch Rekombination von Stickstoffatomen als Dreierstoß im Volumen



und anschließende Relaxation des elektronisch angeregten Zustandes unter Emission eines Photons:



Dem gesamten Rekombinations-Relaxationsprozess wird nach [73] ein Ratenkoeffizient von $k_2 = 1.00 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$ zugeschrieben.

Weitere Strahlungsrelaxation des N₂(A³Σ_u⁺)-Zustandes wird nach [36] durch Stöße unterbunden, d.h. die Lebensdauer des N₂(A³Σ_u⁺)-Zustandes wird auf unter 10⁻³ s begrenzt, so dass kein Vegard-Kaplan-Band (A³Σ_u⁺ → X¹Σ_g⁺) auftritt (dies entspräche dem „auroral afterglow“). Prinzipiell sind in Stickstoffplasmen zahlreiche Emissionsbanden möglich, wie im Termschema in Abb. 3.8 nach [36] dargestellt. Bei einem Stickstoffanteil in der Entladung größer als 50% und Strömungsgeschwindigkeiten

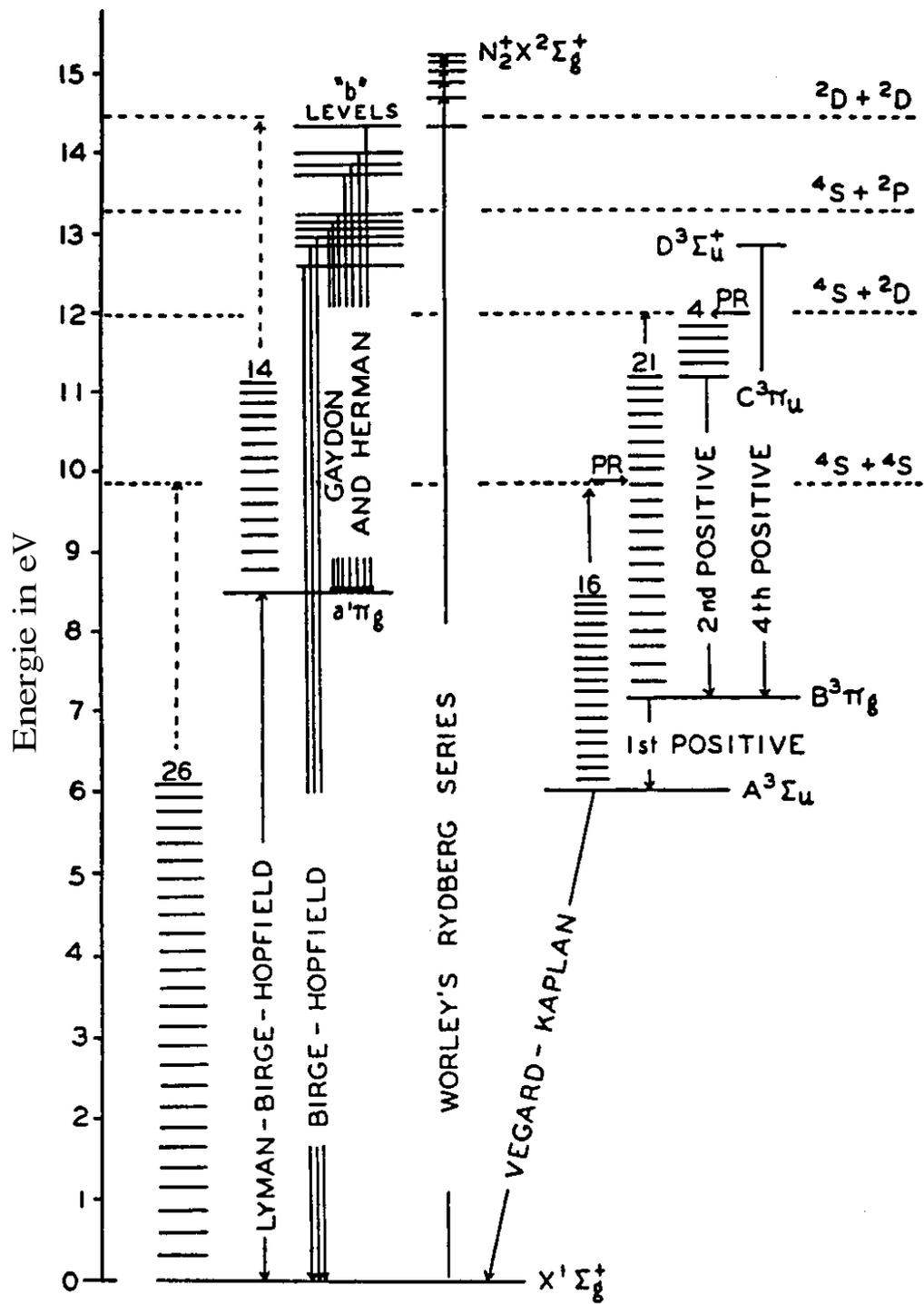
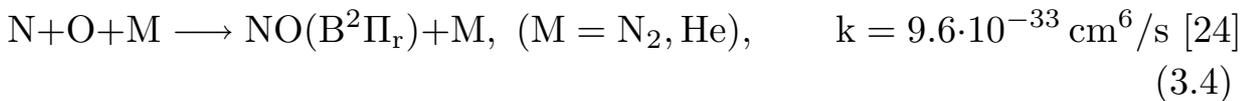


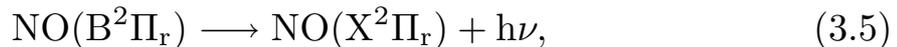
Abbildung 3.8: Termschema von N_2 mit Emissionsbanden (nach [36]).

größer als 10 m/s kann nach [19] z.B. auch das erste negative System von N_2^+ , der so genannte „pink afterglow“ beobachtet werden, dessen vibratorischer (0-0)-Übergang als Bandenkopf bei 391.44 nm liegt. Die alleinige Existenz der ersten positiven Banden von N_2 identifiziert das hier beobachtete Plasma-Nachleuchten allerdings eindeutig als klassischen gelben „Lewis-Rayleigh afterglow“.

Durch Zugabe von Titer NO produziert die Titrationsreaktion (3.1) Sauerstoffatome. Diese reagieren mit überschüssigem atomarem Stickstoff nach



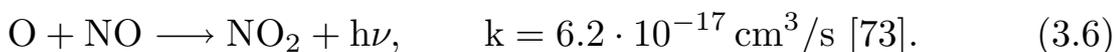
zu elektronisch angeregtem NO, welches nach [78], [98] in den Grundzustand relaxiert



unter Emission der so genannten NO- β -Banden. Der Ratenkoeffizient für die Kombination der Prozesse (3.4) und (3.5) beträgt dabei nach [73] $k = 2.00 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$. Auch hier können darüberhinaus noch weitere Emissionsbanden, wie die $\gamma(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ -, $\delta(C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi)$ -, Ogawa ($b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$) oder weitere in Abb. 3.9 [98] dargestellte Systeme, auftreten. Diese liegen jedoch größtenteils im UV, so dass hier mit Hilfe von [99] nur die NO- β -Banden eindeutig identifiziert werden.

Durch zunehmende NO-Zugabe nehmen Sauerstoffatomdichte und damit Intensität der NO- β -Banden zunächst zu. Die NO- β -Banden-Intensität erreicht ein Maximum an der Stelle gleicher Sauerstoff- und Stickstoffatomdichte, um dann wegen abnehmender Stickstoffatomdichte im Bereich des Titrationsendpunktes zu verschwinden.

Über den Titrationsendpunkt hinausgehende Titerzugabe führt zur Reaktion der nach (3.1) produzierten Sauerstoffatome mit dem jetzt überschüssigen NO unter Emission des so genannten NO₂-Kontinuums:



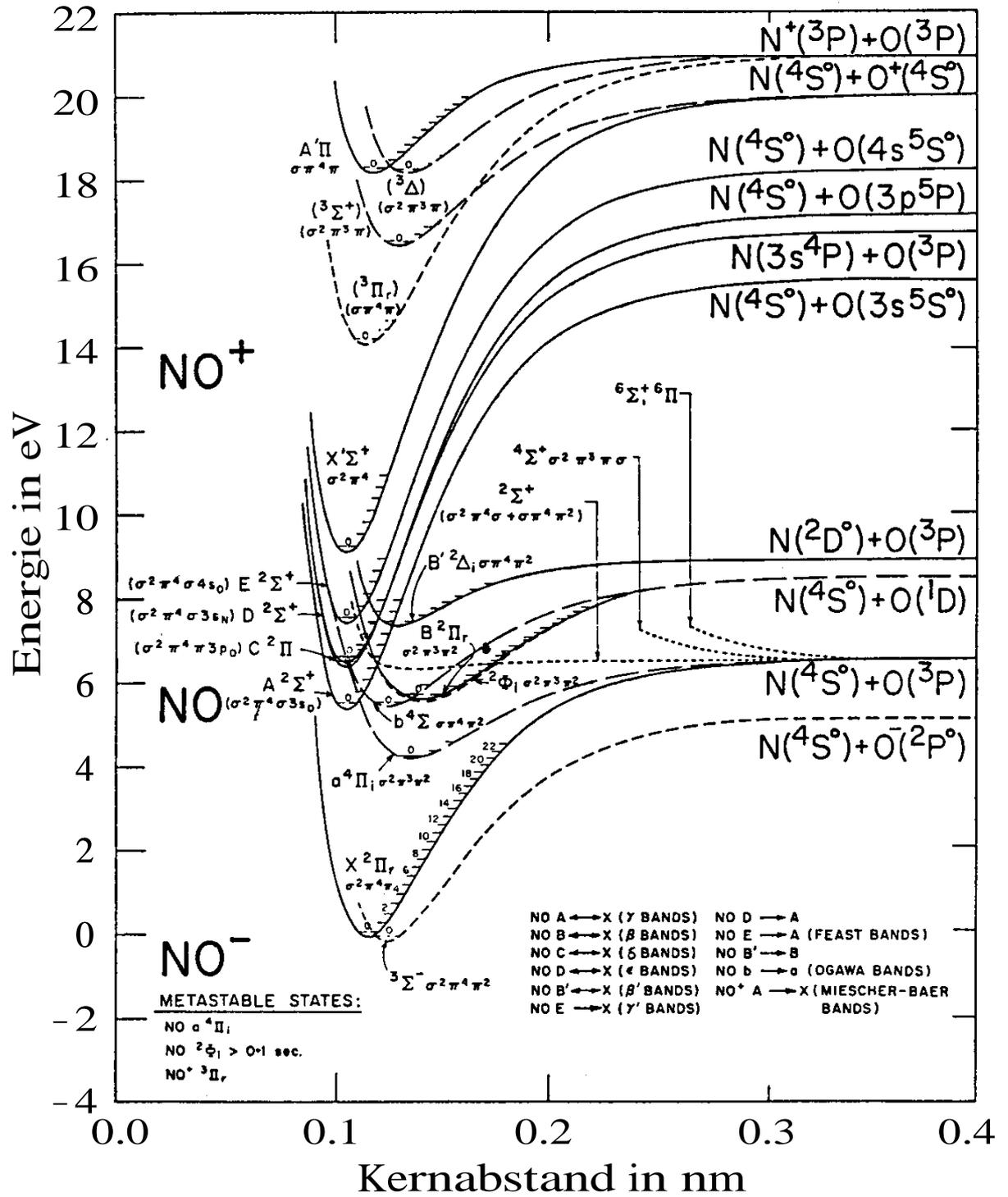
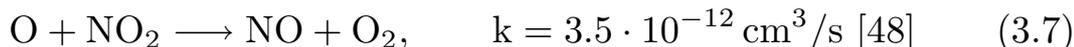


Abbildung 3.9: Termschema von NO mit Emissionsbanden (nach [98]).

Die Emission wird verursacht durch verschiedene relaxierende vibratorische Zustände des NO_2 -Moleküls im elektronischen Grundzustand [44]. Diese entstehen durch Dreierstoßrekombination teilweise über elektronisch angeregte Zustände. Vibratorische Relaxation und die Reaktion



entvölkern diese emittierenden Zustände. Das NO_2 -Kontinuum ist von vielen Forschungsgruppen spektral vermessen worden, z.B. [48], [41], [44], und erstreckt sich über einen Spektralbereich von 387.5 nm bis 1400 nm, der mit dem verwendeten Detektionsaufbau nur teilweise abgedeckt wird. Der bei 14350 cm^{-1} auftretende Einbruch in der Emission ist ebenfalls detektionsbedingt und rührt vom Monochromatorgitter mit einer Blazewellenlänge von 800 nm (12500 cm^{-1}) her.

Zwischen 40 sccm und 50 sccm He-NO-Festgemischfluss wird offensichtlich der Titrationsendpunkt erreicht. Es ist jedoch zu erkennen, dass dieser nicht durch einen Punkt absoluter Dunkelheit definiert werden kann. Dem Massenwirkungsgesetz folgend reagiert bereits ein Teil der Sauerstoffatome mit noch nicht überschüssigem NO zu NO_2^* obwohl die Stickstoffatomvernichtung und damit auch die Reaktion von O mit N zu NO^* noch nicht abgeschlossen sind. Koexistenz von NO- β -Banden und NO_2 -Kontinuum ist die Folge.

Damit sind alle ablaufenden Chemilumineszenzreaktionen identifiziert. Die zugehörigen Ratenkoeffizienten sind dabei um ca. sechs Größenordnungen kleiner als die der Titrationsreaktion. Erst wenn die Dichte einer der Edukte der Titrationsreaktion, N oder NO, um sechs Größenordnungen kleiner wird als die eines Chemilumineszenzreaktionspartners, stellen diese Reaktionen also eine Konkurrenz zur Titrationsreaktion dar. Ihr Einfluss kann somit vernachlässigt werden.

3.3.2 Interpretation der Titrationsbeobachtungen mittels Titrationsreaktion

Es stellt sich noch die Frage, ob die Titrationsreaktion im Beobachtungsort bereits vollständig abgelaufen ist. Im Folgenden sei instantanes Mischen der Edukte und eine über die Reaktionsstrecke konstante Temperatur sowie ein konstanter Druck vorausgesetzt. Da im Reaktionsrohr zu jeder Zeit am selben Ort x konstantes Leuchten zu beobachten ist, handelt es sich um ein stationäres System, für das mit Flussgeschwindigkeit v gilt:

$$\frac{dn(x,t)}{dt} = \frac{dn(x,t)}{dx} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{dn(x)}{dx} v. \quad (3.8)$$

Wird nur die Titrationsreaktion betrachtet, ergibt sich für die Edukte damit folgendes Ratengleichungssystem:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{N}}(x)}{dx} &= -\frac{1}{v} k_1 n_{\text{N}}(x) n_{\text{NO}}(x), \\ \frac{dn_{\text{NO}}(x)}{dx} &= -\frac{1}{v} k_1 n_{\text{N}}(x) n_{\text{NO}}(x). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die Produktdichten können über die Atomanzahlerhaltung der O- und N-Atome zwischen Mischort bei $x = 0$ und Beobachtungsort x ,

$$\begin{aligned} n_{\text{N}}(x=0) + n_{\text{NO}}(x=0) + 2n_{\text{N}_2}(x=0) &= n_{\text{N}}(x) + n_{\text{NO}}(x) + 2n_{\text{N}_2}(x), \\ n_{\text{NO}}(x=0) &= n_{\text{NO}}(x) + n_{\text{O}}(x), \end{aligned} \quad (3.10)$$

mit $n_{\text{N}}^0 = n_{\text{N}}(x=0)$, $n_{\text{NO}}^0 = n_{\text{NO}}(x=0)$ und $n_{\text{O}}^0 = n_{\text{O}}(x=0) = 0$ zu

$$\begin{aligned} n_{\text{N}_2}(x) &= 0.5 \left(n_{\text{N}}^0 + n_{\text{NO}}^0 + 2n_{\text{N}_2}^0 - n_{\text{N}}(x) - n_{\text{NO}}(x) \right), \\ n_{\text{O}}(x) &= n_{\text{NO}}^0 - n_{\text{NO}}(x) \end{aligned} \quad (3.11)$$

bestimmt werden. Als Lösung dieses Systems ergibt sich für die drei an der Reaktion beteiligten Radikale:

$$\begin{aligned}
n_{\text{N}}(x) &= \frac{n_{\text{N}}^0 - n_{\text{NO}}^0}{1 - \frac{n_{\text{NO}}^0}{n_{\text{N}}^0} \exp\left((n_{\text{NO}}^0 - n_{\text{N}}^0) \frac{k_1}{v} x\right)}, \\
n_{\text{NO}}(x) &= n_{\text{N}}(x) + n_{\text{NO}}^0 - n_{\text{N}}^0, \\
n_{\text{O}}(x) &= n_{\text{N}}^0 - n_{\text{N}}(x).
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Die Titrationsreaktion kann im Beobachtungsort x dann als bereits abgeschlossen angesehen werden, wenn x/v groß genug gewählt ist, so dass sich näherungsweise folgende Sättigungswerte bei Untertitration zu

$$\begin{aligned}
n_{\text{NO}}^0 < n_{\text{N}}^0 : \quad n_{\text{N}}(x) &\approx n_{\text{N}}^0 - n_{\text{NO}}^0, \\
n_{\text{NO}}(x) &\approx 0, \\
n_{\text{O}}(x) &\approx n_{\text{NO}}^0
\end{aligned} \tag{3.13}$$

und bei Übertitration zu

$$\begin{aligned}
n_{\text{NO}}^0 \geq n_{\text{N}}^0 : \quad n_{\text{N}}(x) &\approx 0, \\
n_{\text{NO}}(x) &\approx n_{\text{NO}}^0 - n_{\text{N}}^0, \\
n_{\text{O}}(x) &\approx n_{\text{N}}^0
\end{aligned} \tag{3.14}$$

ergeben. Werden sowohl die Anfangsdichten n_i^0 mit

$$n_i^0 = \frac{p}{k_{\text{B}}T} \frac{\Phi_i}{\Phi_{\text{ges}}} \tag{3.15}$$

aus Druck p , Gastemperatur T , Anfangsfluss der Spezies Φ_i und Gesamtfluss Φ_{ges} als auch die Flussgeschwindigkeit v

$$v = v_{\text{opt}} \frac{A_{\text{He/N}_2} + A_{\text{He/NO}}}{A_{\text{Reaktion}}} \tag{3.16}$$

aus optimaler Flussgeschwindigkeit v_{opt} und den Rohrquerschnittsflächen des Außenrohres $A_{\text{He/N}_2}$, des Innenrohres $A_{\text{He/NO}}$ und der gemeinsamen

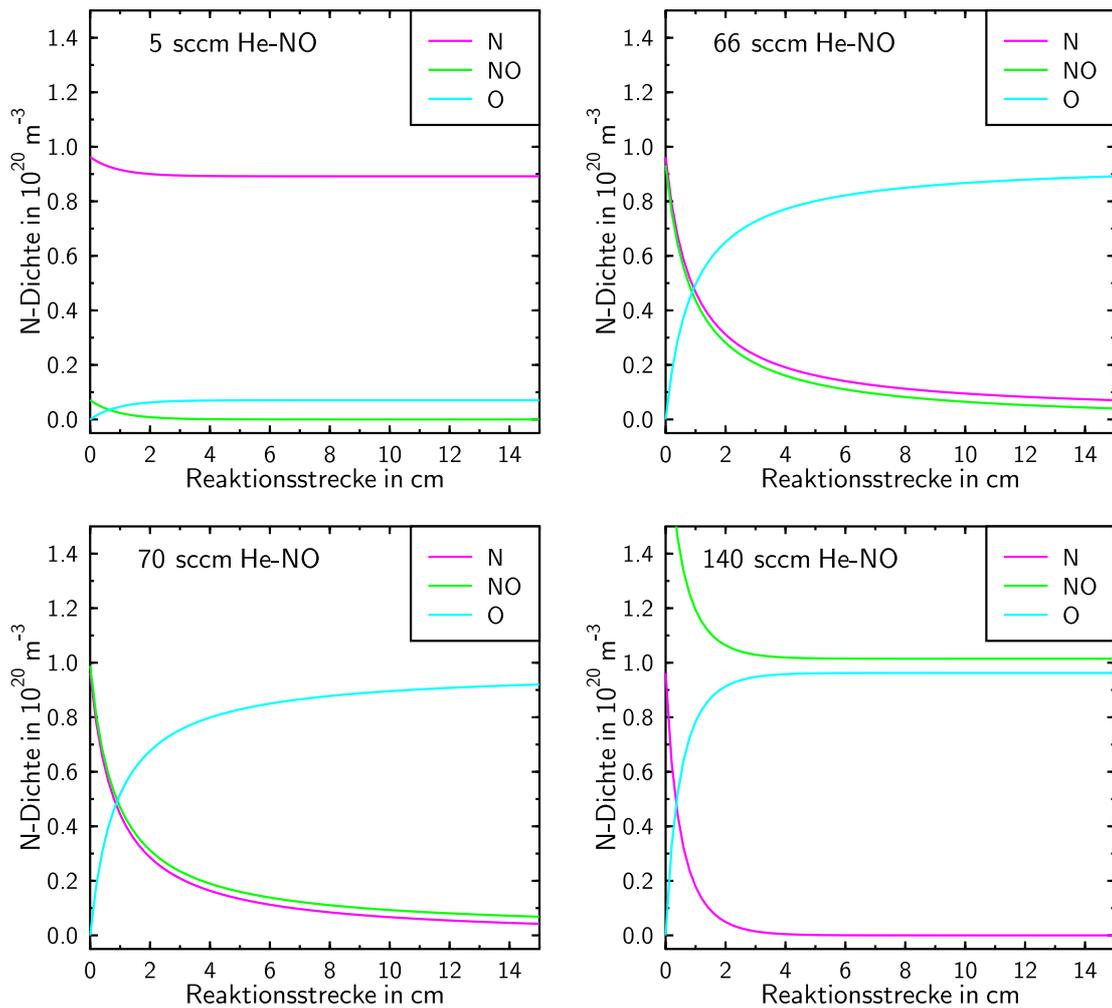


Abbildung 3.10: Reaktionspartnerdichten in Abhängigkeit der Reaktionsstrecke bei 10 mbar, 20 sccm N_2 und 1320 sccm He im Außenrohr, 149.3 sccm He-NO-Fluss mit 0.871% NO in He.

Reaktionsstrecke A_{Reaktion} entsprechend der verwendeten Messbedingungen gewählt, so lassen sich die einzelnen Dichten nach Gl. (3.12), wie in Abb. 3.10 gezeigt, in Abhängigkeit von der Reaktionsstrecke darstellen. Auch nahe des Titrationsendpunktes zwischen 66 und 70 sccm werden obige Sättigungswerte der Dichten (3.13), (3.14) nach den gewählten 15 cm Reaktionsstrecke schon näherungsweise erreicht. Die Titrationsreaktion kann daher am Beobachtungsort als bereits abge-

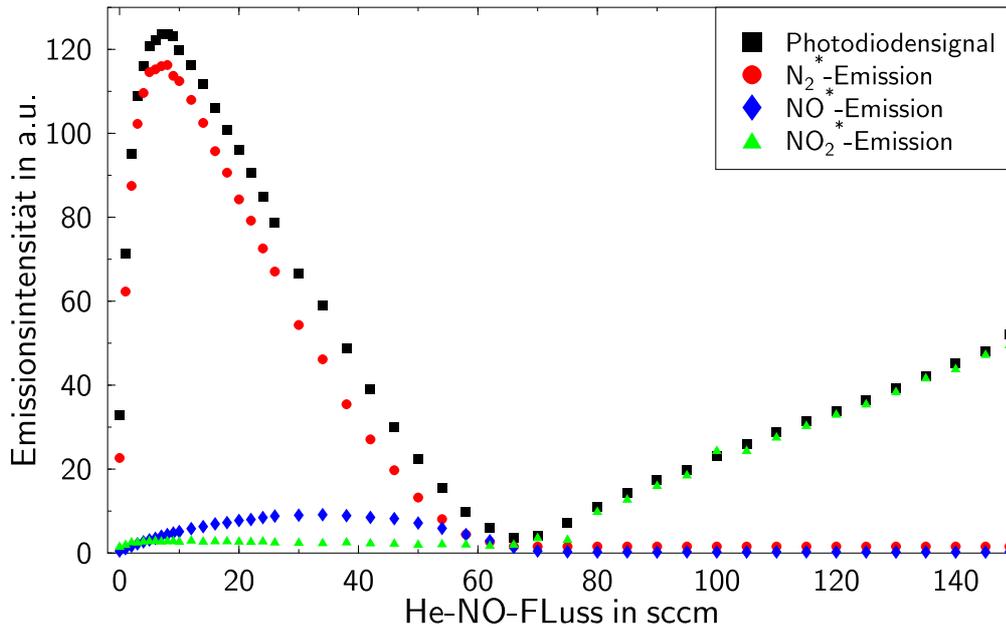


Abbildung 3.11: Addition der einzelnen Emissionsintensitäten zur Gesamtintensität gemessen von der Photodiode in Abhängigkeit vom Titerfluss bei 10 mbar, 20 sccm N_2 und 1320 sccm He im Außenrohr, 149.3 sccm He-NO-Fluss mit 0.871% NO in He, NO^* -Emission bei 29409 cm^{-1} , N_2^* -Emission bei 17050 cm^{-1} , NO_2^* -Emission bei 17704 cm^{-1} .

schlossen angenommen und die Emission in guter Näherung mit diesen Sättigungswerten beschrieben werden.

Eine quantitative Titrationsendpunkterfassung ist prinzipiell über das von einer Photodiode detektierte Emissionsminimum denkbar. Diese Photodiodenkurve ist allerdings Summe der an charakteristischen Spektralpositionen über die Titration beobachteten Einzelemissionen der einzelnen Indikatorreaktionen, wie Abb. 3.11 zeigt. Die Intensität jeder Einzelemission für sich ist dabei abhängig vom Produkt der an der Reaktion beteiligten Eduktichten:

$$I_{\text{Diode}} = g_{\text{N}_2} n_{\text{N}}^2 + g_{\text{NO}} n_{\text{N}} n_{\text{O}} + g_{\text{NO}_2} n_{\text{O}} n_{\text{NO}},$$

$$\begin{aligned}
I_{\text{N}_2^*} &= g_{\text{N}_2} n_{\text{N}}^2, \\
I_{\text{NO}^*} &= g_{\text{NO}} n_{\text{N}} n_{\text{NO}}, \\
I_{\text{NO}_2^*} &= g_{\text{NO}_2} n_{\text{O}} n_{\text{NO}}.
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Die wellenlängenabhängigen Detektionsempfindlichkeiten g_i der Photodiode sind dabei unbekannt und könnten das Emissionsminimum noch verschieben. Es sollte sich daher auf einen ausgezeichneten Punkt einer einzelnen Emission, wie z.B. das Minimum der N_2^* -Emission ($n_{\text{N}}^0 = n_{\text{NO}}^0$) oder das Maximum der NO^* -Emission ($n_{\text{N}}^0 = 1/2 \cdot n_{\text{NO}}^0$) beschränkt werden. Alternativ kann zur Ausnutzung aller Emissionsinformation an die gesamte Photodiodenkurve eine theoretische Kurve angepasst werden, die die zu titrierende Anfangsstickstoffatomdichte n_{N}^0 und die Photodiodenempfindlichkeitsfaktoren g_i als Anpassungsparameter enthält.

Werden obige Sättigungswerte der Dichten (3.13), (3.14) in Gl. (3.17) eingesetzt, so ergeben sich für obige Messbedingungen und mittels linearer Regression angepasste Werte für g_i die in Abb. 3.12 a dargestellten Emissionen während der Titration: im Bereich der Untertitration eine nach oben geöffnete N_2^* -Parabel und eine nach unten geöffnete NO^* -Parabel:

$$\begin{aligned}
n_{\text{NO}}^0 \leq n_{\text{N}}^0 : I_{\text{Diode}} &= g_{\text{N}_2} n_{\text{N}}^{0,2} + (g_{\text{NO}} - 2g_{\text{N}_2}) n_{\text{N}}^0 n_{\text{NO}}^0 + (g_{\text{N}_2} - g_{\text{NO}}) n_{\text{NO}}^2, \\
I_{\text{N}_2^*} &= g_{\text{N}_2} (n_{\text{N}}^0 - n_{\text{NO}}^0)^2, \\
I_{\text{NO}^*} &= g_{\text{NO}} (n_{\text{N}}^0 - n_{\text{NO}}^0) n_{\text{NO}}^0, \\
I_{\text{NO}_2^*} &= 0
\end{aligned} \tag{3.18}$$

und im Bereich der Übertitration eine ansteigende NO_2^* -Gerade:

$$\begin{aligned}
n_{\text{NO}}^0 > n_{\text{N}}^0 : I_{\text{Diode}} &= -g_{\text{NO}_2} n_{\text{N}}^{0,2} + g_{\text{NO}_2} n_{\text{N}}^0 n_{\text{NO}}^0, \\
I_{\text{N}_2^*} &= 0, \\
I_{\text{NO}^*} &= 0, \\
I_{\text{NO}_2^*} &= g_{\text{NO}_2} n_{\text{N}}^0 (n_{\text{N}}^0 - n_{\text{NO}}^0).
\end{aligned} \tag{3.19}$$

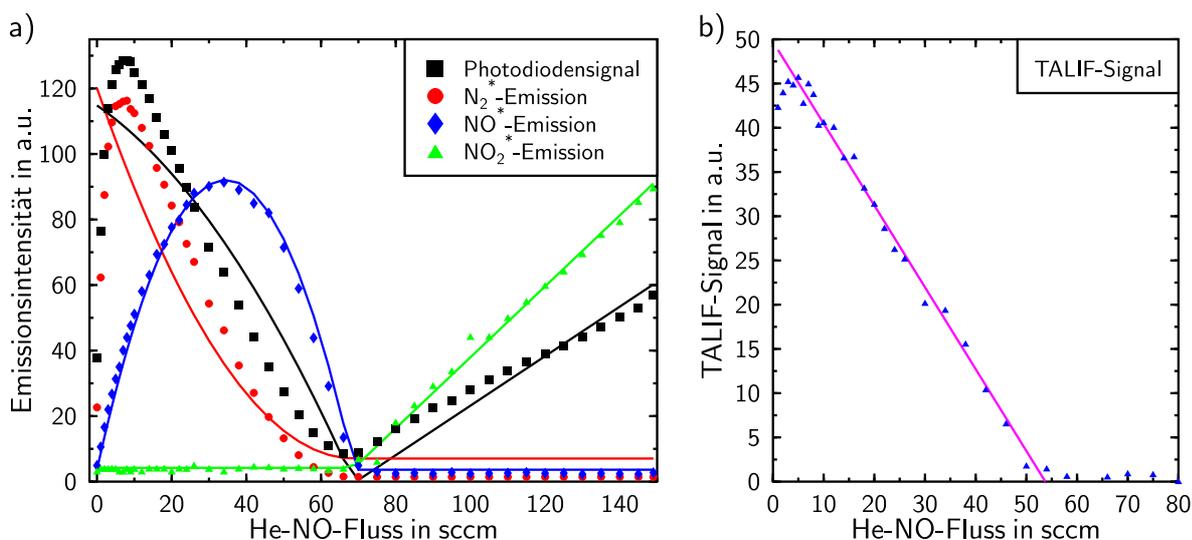


Abbildung 3.12: Vergleich von a) Emissionen und b) TALIF-Signal mit aus den Sättigungswerten berechneten Kurven in Abhängigkeit des Titerflusses bei 10 mbar, 20 sccm N₂ und 1320 sccm He im Außenrohr, 149.3 sccm He-NO-Fluss mit 0.871% NO in He.

Diese Kurvenverläufe sind auch in den gemessenen Emissionen in Abb. 3.12 a wiederzuerkennen. Die N₂^{*}-Emission zeigt in der Messung jedoch zu Titrationsbeginn einen steilen Anstieg bevor sie dann parabolisch abfällt. Diese allein durch die Titrationsreaktion nicht zu erklärende Beobachtung könnte zwei Ursachen haben: entweder eine Beeinflussung der emittierenden N₂(B³Π_g)-Zustände durch den Titer oder eine mit Titerzugabe zunehmende Stickstoffatomdichte. Eine Verfolgung der Titration unter denselben Bedingungen mit der TALIF-Diagnostik grenzt dies auf einen nun teilchenspezifisch nachgewiesenen N-Dichte-Anstieg ein (Abb. 3.12 b).

3.3.3 Verfahren der numerischen Titrationsauswertung

Der Anstieg der N₂^{*}-Emission ist auch von anderen Forschungsgruppen beobachtet [61], [21] und vor seinem möglicherweise verfälschenden

Einfluss auf das Ergebnis der Titration gewarnt worden [101]. Prinzipiell sind drei Erklärungen der N-Produktion durch NO-Zugabe denkbar: erstens könnte eine durch NO verminderte Volumenrekombination auftreten [83], zweitens wäre eine durch NO katalysierte Dissoziation angeregter Stickstoffmoleküle möglich [101] und schließlich könnte NO die Rekombination der Stickstoffatome an der Wand abschwächen [100].

Die Theorie der durch NO verminderten Volumenrekombination lässt sich unter diesen Bedingungen jedoch widerlegen: der Ratenkoeffizient für die Volumenrekombination von Stickstoffatomen beträgt (bei 300 K) $2.4 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6/\text{s}$ (vgl. Gl. (3.2)). Annahme von 1% N-Entstehung in der Entladung mit 20 sccm N₂- und 1320 sccm He-Fluss bei 10 mbar führt zu einer N-Dichte von ungefähr 10^{13} cm^{-3} und einer Stoßpartnerdichte von $2.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, so dass für die N-Abnahme durch Gl. (3.2) folgende Abschätzung erhalten wird:

$$\frac{dn_{\text{N}}}{dt} = -k_2 n_{\text{N}}^2 n_{\text{M}} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}/\text{s}. \quad (3.20)$$

Nach 15 cm Rohrlänge bei 20 m/s Flussgeschwindigkeit entsteht damit ein N-Verlust von nur 10^9 cm^{-3} . Selbst bei vollständiger Verhinderung der Volumenrekombination durch NO wäre dadurch also nur ein N-Dichteanstieg von 0.01% erzielbar. Beobachtet werden dagegen Anstiege in der Größenordnung von 30% .

Für die beiden anderen Theorien werden im Folgenden zwei Modelle vorgestellt, die zusätzlich zur Titrationsreaktion noch weitere Reaktionen mit teilweise noch unbekanntem Ratenkoeffizienten berücksichtigen. Die gesuchte Anfangs-N-Dichte vor der Titration $n_{\text{N}}(x=0) = n_{\text{N}}^0$, unbekanntes Reaktionspartnerdichten und Ratenkoeffizienten werden dabei durch Anpassung an die Messkurven erhalten.

Als Messdaten dienen drei bei unterschiedlichen Drücken durchgeführte Titrationsen. Die N-Dichte-Produktion der Entladung wurde hier mittels Energieeinkopplung und Zusammensetzung des He-N₂-Gemisches so eingestellt, dass alle Titrationsen unabhängig vom Druck bei derselben

	5 mbar	15 mbar	30 mbar
N ₂ -Fluss	50 sccm	30 sccm	11 sccm
He-Fluss	638 sccm	2088 sccm	4247 sccm
He-NO-Fluss	74.65 sccm	223.95 sccm	447.9 sccm

Tabelle 3.1: Verwendete Flüsse der drei Titrationsen bei verschiedenen Drücken

Emissionsintensität starten. Die verwendeten Flüsse sind in Tab. 3.1 zusammengestellt. Es zeigt sich eine zunächst widersprüchliche Druckabhängigkeit des Verhältnisses der N₂*-Intensität zur NO*-Intensität: während die N₂*-Intensität von 5 nach 30 mbar fällt, nimmt die NO*-Intensität zu, bei 15 mbar weisen beide Intensitäten ihre Maximalwerte auf.

Beiden Modellen liegt das in Abb. 3.13 dargestellte Schema der nichtlinearen Optimierung zugrunde. Hier gehen zunächst Startwerte für die unbekanntenen Größen ein. Mit ihnen werden das Ratengleichungssystem (s. Gl. (3.25) bzw. Gl. (3.30)) und die Atomanzahlbilanzgleichungen (s. Gl. (3.27) bzw. Gl. (3.32)) für die an den Reaktionen beteiligten Spezies am Beobachtungsort $x = s$ für verschiedene Titerzugaben $n_{\text{NO}}(x = 0) = n_{\text{NO}}^0$ als variierende Anfangsbedingung numerisch gelöst. Die für jedes n_{NO}^0 erhaltenen N-, O- und NO-Dichten am Ort s gehen dann in den Ausdruck für die Emissionen nach Gl. (3.17) ein. Detektionsempfindlichkeitsfaktoren g_i und Untergrund U werden mittels linearer Regression bestimmt. Die noch weiterhin verbleibende Fehlerquadratsumme zwischen Messung und Modell dient schließlich als zu minimierende Funktion in einem nichtlinearen Nelder-Mead-Simplex-Verfahren. Die Lösung des Ratengleichungssystems erfolgt dabei mit Hilfe der Funktion ODE im IML-Modul von SAS (Release 8.2) und wird in dem selben Modul gekoppelt mit der nichtlinearen Optimierungsfunktion NLPNMS. Die Parameterfehler werden dabei aus der Wurzel der Hauptdiagonalelemente der mit der Funktion NLPFDD bestimmten invertierten Hesse-Matrix erhalten.

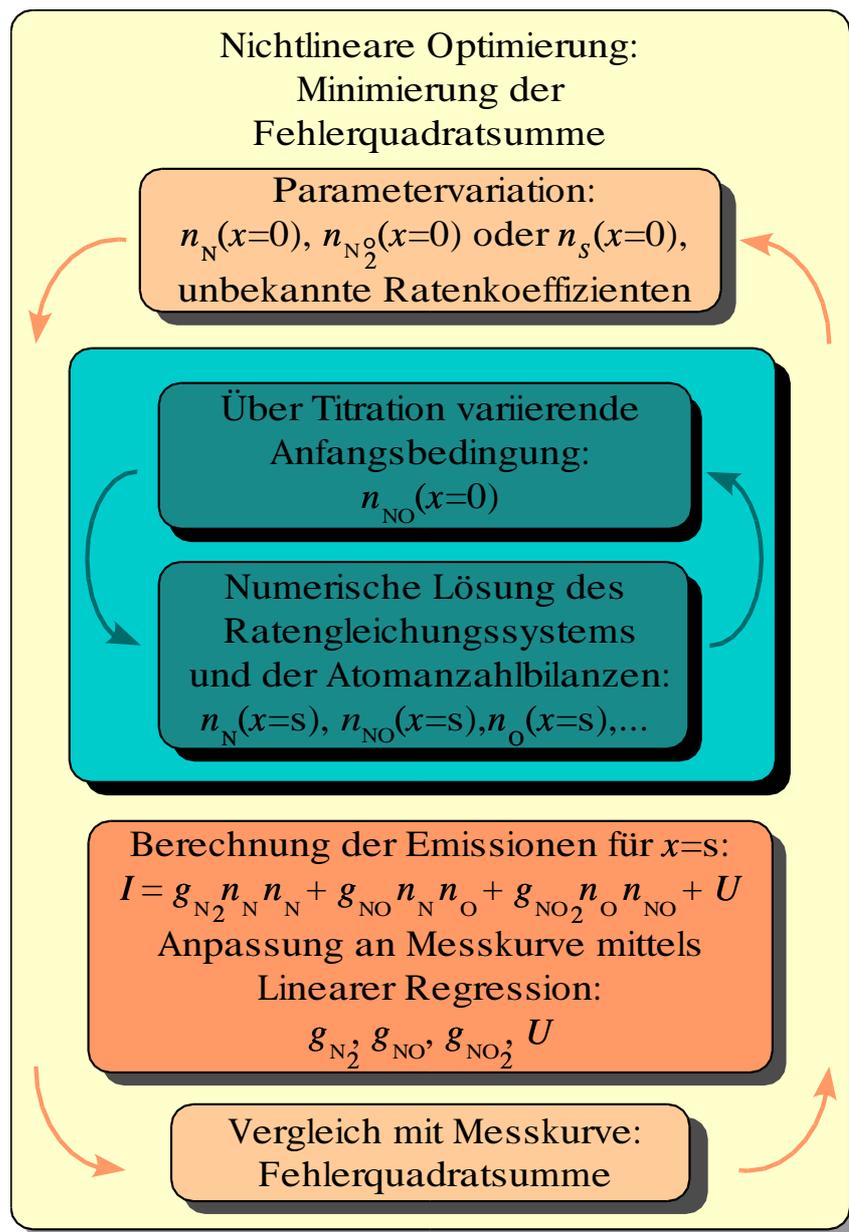
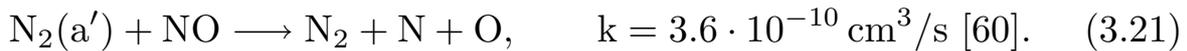


Abbildung 3.13: Numerische Auswertung der Titrations-Emissionskurven.

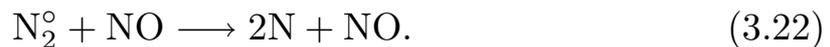
3.3.4 Interpretation der Titrationsbeobachtungen mittels Dissoziationsmodell

Das Dissoziationsmodell geht davon aus, dass der N-Dichteanstieg bei NO-Zugabe durch verstärkte Dissoziation angeregter N_2 -Moleküle im Volumen bewirkt wird. Der Titer produziert damit einen Teil der zu titrie-

renden N-Dichte erst selbst. Es liegt zunächst nahe, als Quelldichte für die Dissoziation elektronisch angeregte Stickstoffmoleküle im Zustand $N_2(a')$ anzunehmen, da diese eine effektive Reaktion mit NO mit einem Ratenkoeffizienten größer als derjenige der Titrationsreaktion zeigen:



Diese Reaktion produziert jedoch lediglich ein N-Atom pro zerstörtem NO-Molekül. In diesem Fall müssten Anstiegs- und Abfallkurven in der N_2^* -Emission vor und nach dem Emissionsmaximum denselben Steigungsbetrag aufweisen, ebenso in der TALIF-Titration. Stattdessen ist eine Effektivität der N-Produktion zu Titrationsbeginn von ca. elf N-Atomen pro NO-Molekül zu beobachten. Dies lässt auf eine katalytische Wirkung des NO-Moleküls schließen mit einer entsprechend großen Reaktionskonstanten, so dass das NO-Molekül ca. elf Mal diese Reaktion unverändert durchlaufen hat, bevor es als eigentlicher Titer wirkt. Als Quelldichte werden hier noch nicht näher spezifizierte angeregte Stickstoffmoleküle N_2^o angenommen, so dass folgende Reaktion zusätzlich zur Titrationsreaktion berücksichtigt wird:

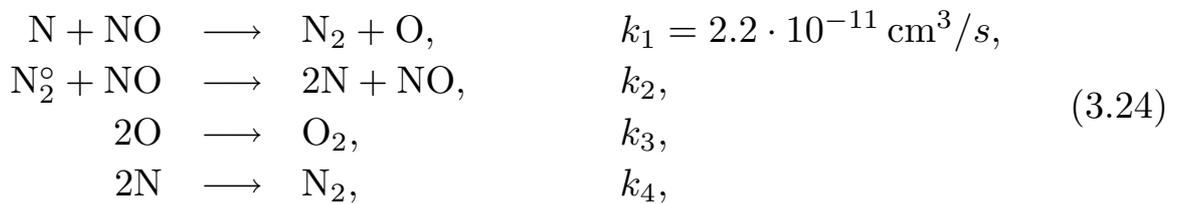


Bei der Anpassung der Lösungen des zugehörigen Ratengleichungssystems an die Messkurven nach obigem Verfahren ergibt sich das Problem, dass nur mit Einbeziehung dieser beiden Reaktionen (3.1) und (3.22) keine asymmetrischen NO-Parabeln erzeugt werden können, wie sie im Bereich niedrigen Druckes gemessen werden. Näherer Aufschluss über die Ursache dieser Asymmetrie wird erhalten, wenn aus den Intensitäten nach Gl. (3.17) indirekt N- und O-Dichteverlauf gemäß

$$\begin{aligned} n_N &\sim \sqrt{I_{N_2^*}}, \\ n_O &\sim \frac{I_{NO^*}}{\sqrt{I_{N_2^*}}} \end{aligned} \quad (3.23)$$

ermittelt werden: der O-Dichte-Verlauf zeigt bei Auftreten asymmetrischer NO-Parabeln bereits weit vor Erreichen des Titrationsendpunktes Sättigungsverhalten (Abb. 3.14). Der eigentlich zu erwartende Verlauf ist durch die Messung bei 30 mbar noch am besten repräsentiert: pro NO-Molekül sollte durch die Titrationsreaktion ein O-Atom produziert werden, ein linearer Anstieg der O-Dichte bis zum Titrationsendpunkt wäre die Folge, über den Titrationsendpunkt hinaus sollte diese dann konstant bleiben. Letzterer Bereich der Kurve ist aus den Emissionen jedoch nicht zu erhalten, da durch $\sqrt{I_{N_2^*}} = 0$ dividiert werden müsste.

Um das vorzeitige Sättigungsverhalten simulieren zu können, wird zusätzlich O-Vernichtung im Volumen im Modell berücksichtigt. Beste Übereinstimmung wird dabei mittels O-Rekombination erzielt. Konsequenterweise wird auch die N-Rekombination im Volumen ermöglicht. Die Ratenkoeffizienten beider Reaktionen bleiben als Anpassungsparameter frei wählbar. Das vollständige Dissoziationsmodell im Volumen setzt sich daher aus folgenden Reaktionen zusammen



so dass folgendes Ratengleichungssystem aufgestellt werden kann, in dem die anzupassenden Ratenkoeffizienten in Fettdruck hervorgehoben sind:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_{\text{N}}}{dx} &= \frac{1}{v} [-k_1 n_{\text{N}} n_{\text{NO}} + \mathbf{2k_2} n_{\text{N}_2^\circ} n_{\text{NO}} - \mathbf{2k_4} n_{\text{N}}^2] \\
 \frac{dn_{\text{NO}}}{dx} &= -\frac{1}{v} k_1 n_{\text{N}} n_{\text{NO}} \\
 \frac{dn_{\text{O}}}{dx} &= \frac{1}{v} [k_1 n_{\text{N}} n_{\text{NO}} - \mathbf{2k_3} n_{\text{O}}^2] \\
 \frac{dn_{\text{N}_2^\circ}}{dx} &= -\frac{1}{v} \mathbf{k_2} n_{\text{N}_2^\circ} n_{\text{NO}}.
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Weiterhin können aufgrund der Atomanzahlerhaltung mit der Schreibwei-

se $n_i(x=0) = n_i^0$ und den Anfangsbedingungen $n_{\text{O}}^0 = 0$, $n_{\text{O}_2}^0 = 0$ folgende Konstanten am Ort $x=0$ bestimmt werden

$$\begin{aligned} A &= n_{\text{NO}}^0 + n_{\text{N}}^0 + 2n_{\text{N}_2}^0 + 2n_{\text{N}_2}^0 \\ B &= n_{\text{NO}}^0 + n_{\text{O}}^0 + 2n_{\text{O}_2}^0. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Die Dichten der Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle werden damit am Ort x erhalten zu

$$\begin{aligned} n_{\text{N}_2} &= \frac{1}{2} [A - n_{\text{NO}} - n_{\text{N}} - 2n_{\text{N}_2}] \\ n_{\text{O}_2} &= \frac{1}{2} [B - n_{\text{NO}} - n_{\text{O}}]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Die durch lineare Regression bestimmten Detektionseffektivitäten g_i und der Untergrund U sind in Tab. 3.2 festgehalten. Die mittels nichtlinearer Optimierung erhaltenen Ratenkoeffizienten k_2 , k_3 und k_4 und Anfangswerte der N-Dichte und der Quelldichte N_2^0 sind in Tab. 3.3 mit ihren Unsicherheiten wiedergegeben. Die angepassten Emissionskurven im Vergleich mit den Messwerten und die berechneten Dichteverläufe der beteiligten Spezies sind in Abb. 3.14 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die gegensätzliche Druckabhängigkeit von N_2^* - und NO^* -Emission nach diesem Modell in gegensätzlicher Produktionsänderung der N- und O-Dichte begründet liegt. Die Detektionseffektivitäten g_i weisen dagegen für N_2^* - und NO^* -Emission einheitlich eine Zunahme

	5 mbar	15 mbar	30 mbar
g_{N_2}	$(1.10 \pm 0.01) \cdot 10^5$	$(1.99 \pm 0.02) \cdot 10^5$	$(3.91 \pm 0.01) \cdot 10^5$
U_{N_2}	11.45 ± 1.65	7.96 ± 1.70	8.58 ± 0.37
g_{NO}	$(1.91 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(4.63 \pm 0.08) \cdot 10^5$	$(10.21 \pm 0.27) \cdot 10^5$
U_{NO}	6.58 ± 0.62	7.44 ± 2.10	11.37 ± 3.38

Tabelle 3.2: Ergebnisse der linearen Regression im Dissoziationsmodell.

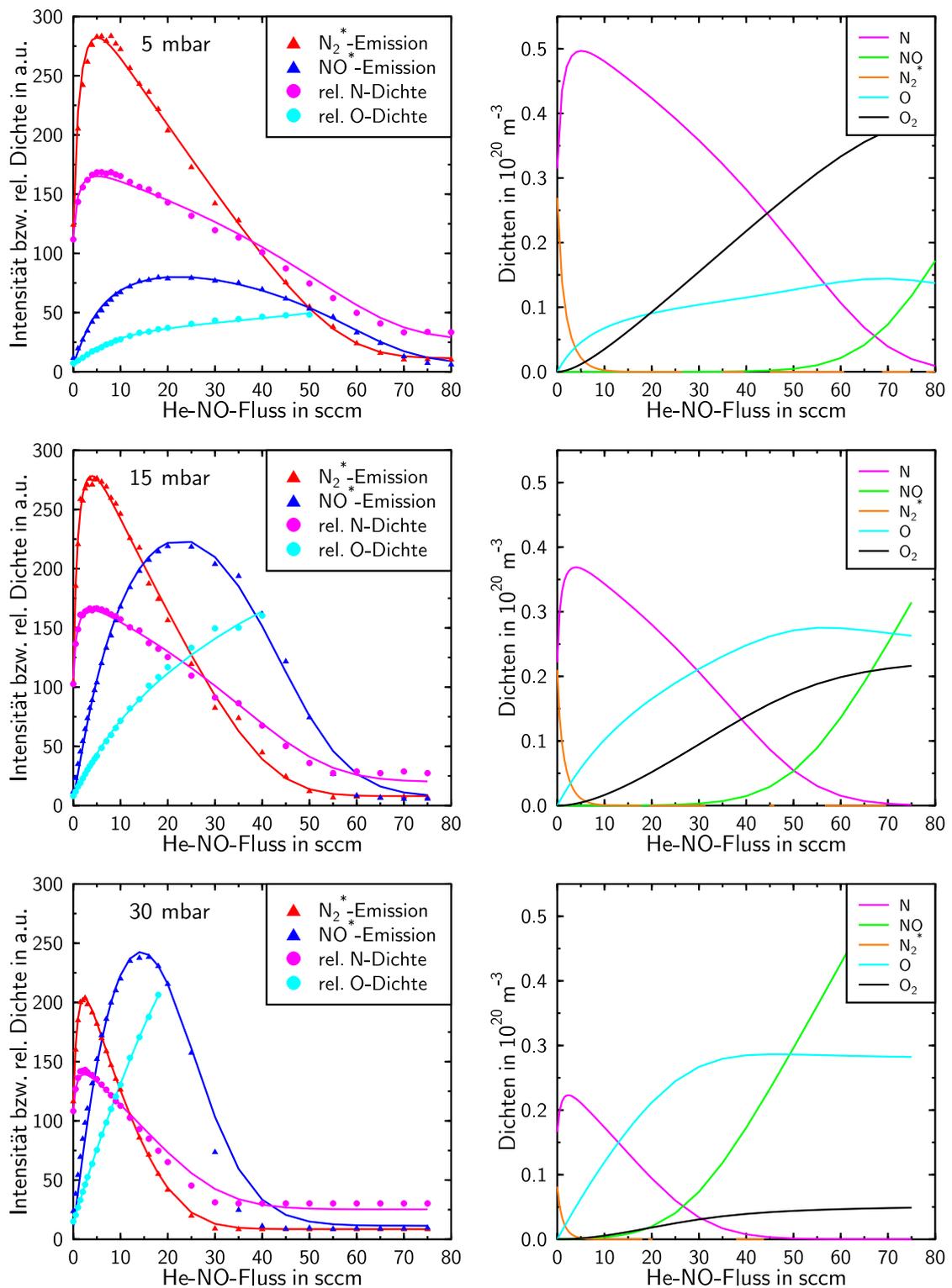


Abbildung 3.14: Anpassung des Dissoziationsmodells an 5 mbar-, 15 mbar- und 30 mbar-Titrationsen, Symbol=Messung, Linie=Modell.

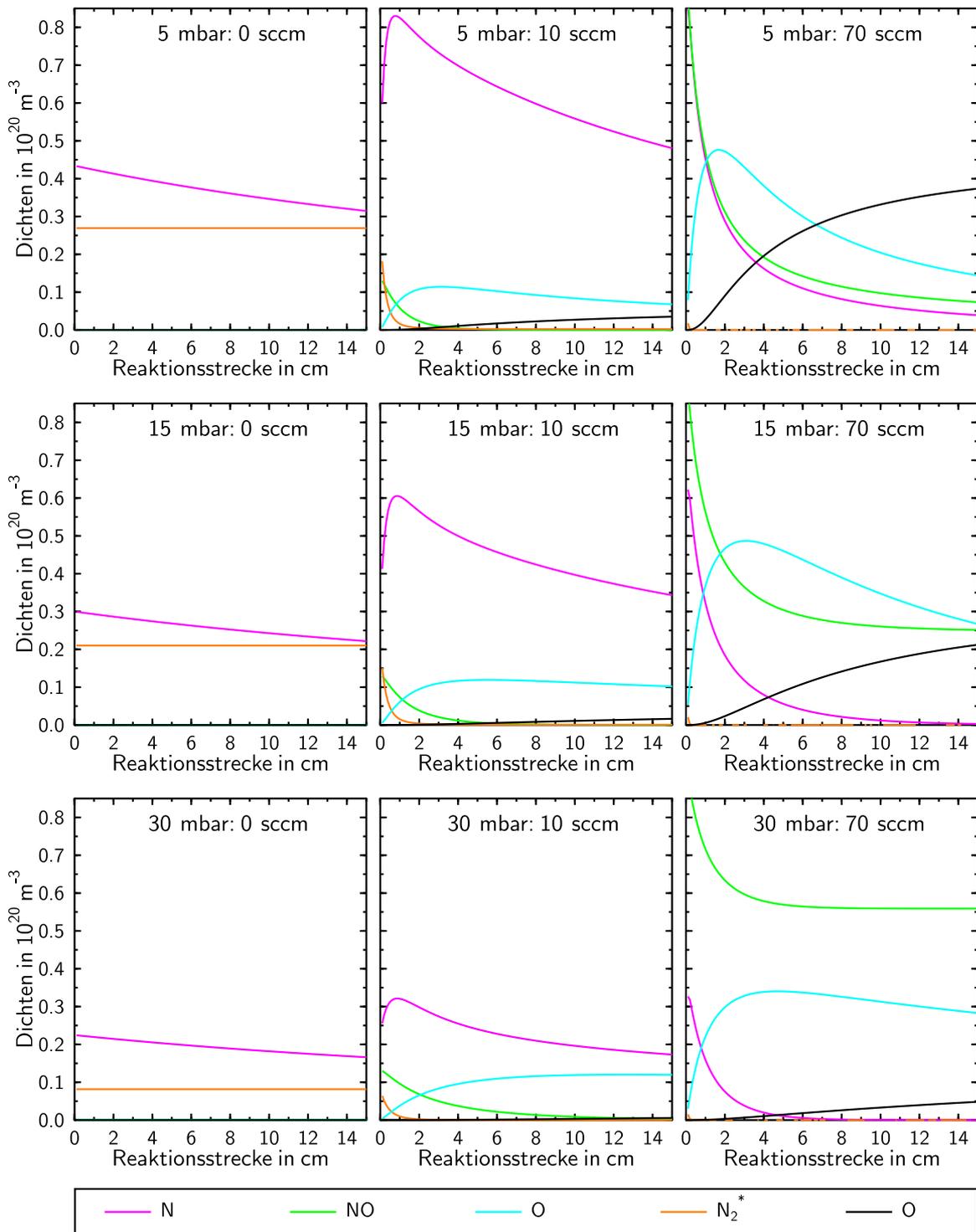


Abbildung 3.15: Ergebnisse des Dissoziationsmodells: Abhängigkeit der beteiligten Speziesdichten von der Reaktionsstrecke bei 5 mbar-, 15 mbar- und 30 mbar-Titrationsen bei 10 sccm und 70 sccm He-NO-Fluss.

	5 mbar	15 mbar	30 mbar
	k in cm^3/s	k in cm^3/s	k in cm^3/s
k_2	$(5.69 \pm 0.59) \cdot 10^{-10}$	$(5.00 \pm 0.48) \cdot 10^{-10}$	$(3.65 \pm 0.19) \cdot 10^{-10}$
k_3	$(5.53 \pm 0.34) \cdot 10^{-12}$	$(1.91 \pm 0.21) \cdot 10^{-12}$	$(6.88 \pm 1.88) \cdot 10^{-13}$
k_4	$(5.66 \pm 0.86) \cdot 10^{-13}$	$(7.79 \pm 1.45) \cdot 10^{-13}$	$(1.04 \pm 0.16) \cdot 10^{-12}$
	Anteil am N_2 -Fluss	Anteil am N_2 -Fluss	Anteil am N_2 -Fluss
N	$(0.54 \pm 0.03) \%$	$(0.64 \pm 0.04) \%$	$(1.32 \pm 0.03) \%$
N_2°	$(0.34 \pm 0.01) \%$	$(0.45 \pm 0.02) \%$	$(0.48 \pm 0.01) \%$

Tabelle 3.3: Ratenkoeffizienten des Dissoziationsmodells und Prozentuale Anteile der Anfangsflüsse von N und N_2° am N_2 -Fluss.

mit dem Druck auf. Dies könnte durch eine verminderte Stoßabregung der angeregten Zustände $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ und $\text{NO}(\text{B}^2\Pi_r)$ durch N_2 durch den mit zunehmendem Druck fallenden Stickstoff- und steigenden Heliumanteil im Gesamtfluss erklärt werden. So wird auch von [50] eine bei Argon um ein bis zwei Größenordnungen geringere Stoßabregungsrate von $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ als bei molekularem Stickstoff beobachtet.

Abb. 3.15 zeigt für drei Titerflüsse die Abhängigkeit der Speziesdichten von der Reaktionsstrecke. Die Berücksichtigung der drei Reaktionen 2, 3 und 4 in (3.24) zusätzlich zur Titrationsreaktion bewirkt, dass am Beobachtungsort keine Sättigungswerte der Dichten mehr erreicht werden. Das Reaktionssystem ist demnach noch nicht vollständig abgelaufen bzw. im Gleichgewicht. Dies entspricht auch den Messungen, da sowohl N-Atome als auch O-Atome direkt bzw. indirekt am Beobachtungsort nachgewiesen werden können. Der Gleichgewichtszustand würde durch die beiden Rekombinationsreaktionen hingegen vollständige Vernichtung dieser beiden Spezies bedeuten. Ohne Titerzugabe bleibt die Quelldichte angeregter Stickstoffmoleküle N_2° über die Reaktionsstrecke konstant. Aufgrund der Einbeziehung von Rekombination nimmt die N-Dichte geringfügig ab. Der N-Dichteanstieg wird dann bei geringer Titerzugabe durch Umsetzung von N_2° erreicht. Die Ratenkoeffizienten zeigen bei der Dissoziationsreaktion und der O-Rekombination eine mit dem Druck fallende, bei

der N-Rekombination hingegen eine steigende Tendenz. Insgesamt sind die Werte der Rekombination für N und O für Volumenprozesse verglichen mit Literaturwerten um zwei bis drei Größenordnungen zu hoch (bei $2.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ Stoßpartnerdichte würden nach Gl. (3.2) $\approx 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ z.B. für N-Rekombination erhalten werden).

Die hier beobachteten Atomvernichtungsprozesse sollten daher vielmehr als Rekombinationen an der Wand interpretiert werden. Dies führt zum nun folgenden Erklärungsansatz, der den N-Dichteanstieg bei NO-Zugabe in einer verminderten N-Wandrekombination begründet sieht.

3.3.5 Interpretation der Titrationsbeobachtungen mittels Rekombinationsmodell

Zusätzlich zur Titrationsreaktion werden im Rekombinationsmodell Wandwechselwirkungen von N, O, NO und NO₂ berücksichtigt. Die einzelnen Vorgänge sind in Abb. 3.16 schematisch dargestellt.

Ohne Titerzugabe fließen nur Stickstoffatome ins Rohr. Der Hintergrund aus vorwiegend Heliumatomen und Stickstoffmolekülen sei hier nicht betrachtet. Ein Teil der Stickstoffatome wird von der Wand adsorbiert, dargestellt durch Komplexbildung mit den Wandatomen S („surface“). Dies reduziert zunächst noch nicht die N-Dichte, da im stationären Zustand ständig durch Frischgaszufluss von der Entladung neue N-Atome nachgeliefert werden. Die Wand hat jedoch eine katalytische Wirkung auf die Rekombination, so dass diese zwischen adsorbiertem und aus dem Volumen dazu stoßendem Atom wesentlich wahrscheinlicher wird als der zugehörige Dreierstoßprozess im Volumen. An der Rohrwand wird somit ein Teil der Atome zu Molekülen reagieren, über die 15 cm lange Reaktionsstrecke findet ein N-Abfall statt.

Mit Titerzugabe wird durch die Titrationsreaktion zusätzlich zu N und NO im Volumen O zur Verfügung gestellt. Durch Konkurrenz mit den Sauerstoffatomen aber vor allem mit den gut zu adsorbierenden NO-Radikalen um die freien Wandplätze wird nun N-Adsorption und damit auch Rekombination unwahrscheinlicher. Trotz der mit NO-Zugabe

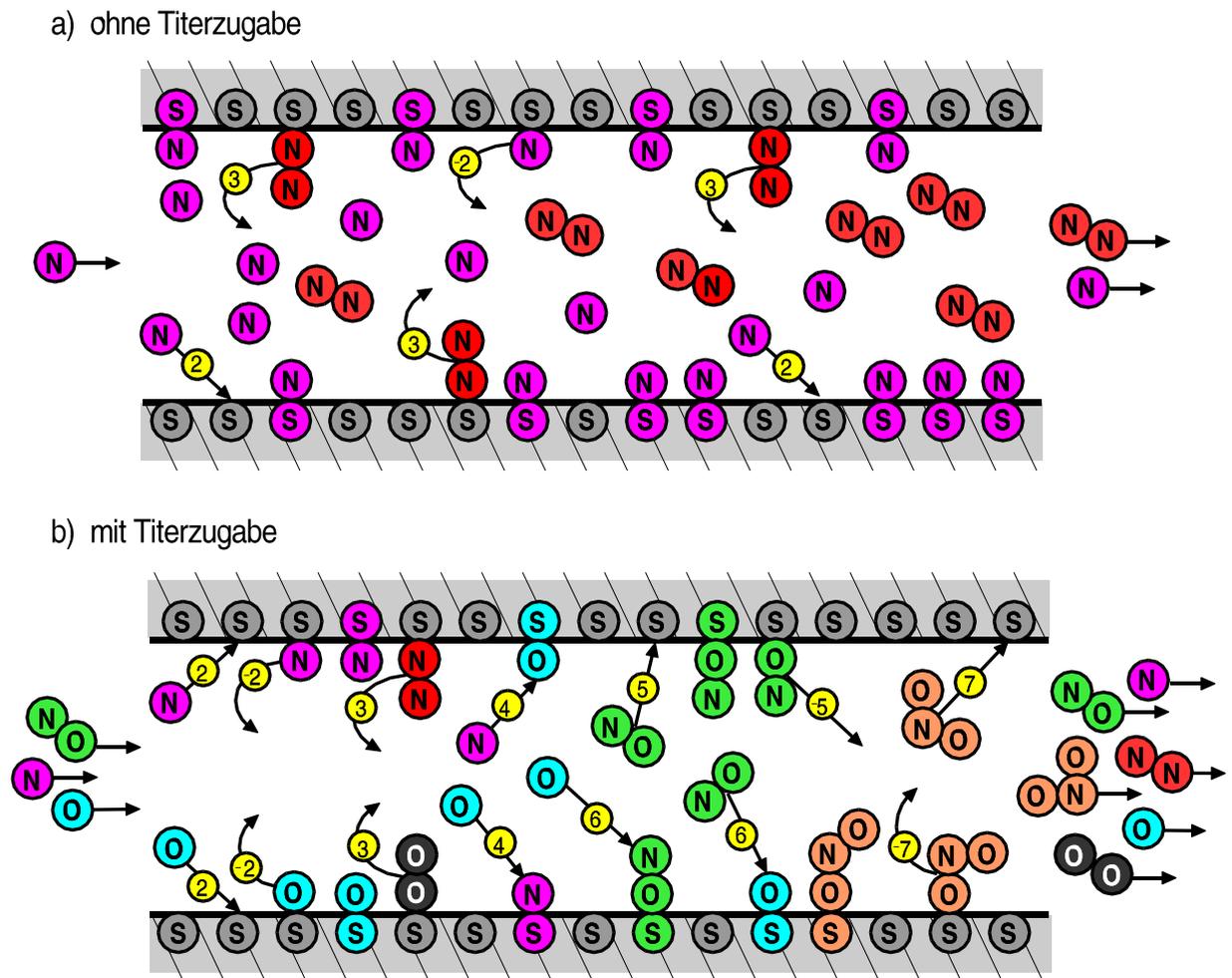


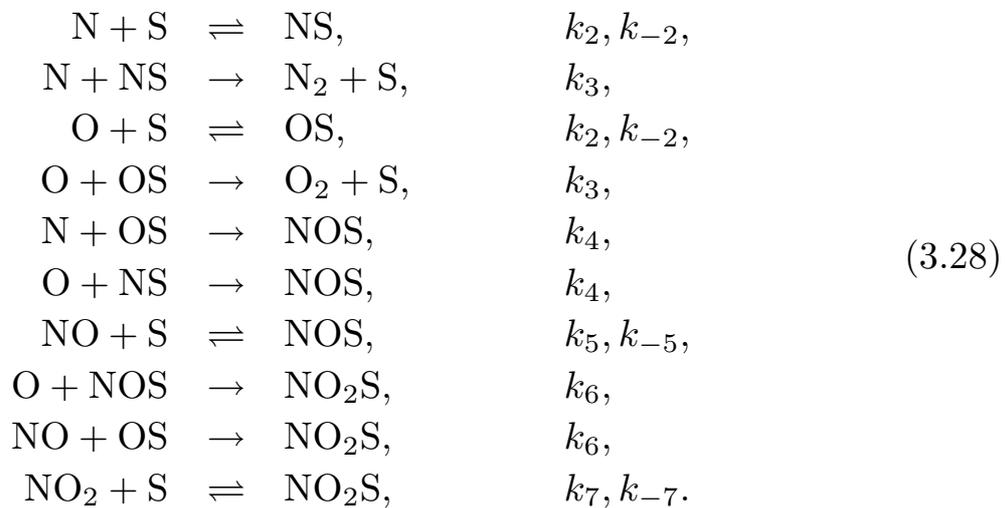
Abbildung 3.16: Schema der Wandwechselwirkungsprozesse im Rekombinationsmodell. Die Zahlen geben die Nummer des Ratenkoeffizienten im Oberflächenreaktionssystem (3.28) wieder.

stattfindenden N-Vernichtung durch die Titrationsreaktion gelangen daher insgesamt mehr Stickstoffatome an den Beobachtungsort. Erst wenn ca. zwei Drittel der freien Wandplätze von NO eingenommen sind und die N-Rekombination vernachlässigbar wird, ist das Maximum an zur Verfügung stehender N-Dichte erreicht. Diese wird dann eins zu eins mit NO titriert.

Es wird weiterhin angenommen, dass N und O bezüglich der Rekom-

bination an der Wand gleich reagieren. Dieses symmetrische Verhalten wird durch Literaturwerte für Gesamtverlustfaktoren durch Wandwechselwirkung nahegelegt, die für Stickstoff- und Sauerstoffatome im Rahmen der Fehlergrenzen annähernd gleich groß sind. So sind z.B. für Silica $\gamma_{\text{O}} \approx \gamma_{\text{N}} \approx 10^{-4}$ (nach [59]) und für Pyrex $\gamma_{\text{O}} \approx 5 \cdot 10^{-4}$ und $\gamma_{\text{N}} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ (nach [68]) zu finden. Auch ein Testlauf mit unterschiedlichen Parametern für N und O brachte keine signifikanten Unterschiede zwischen diesen beiden Spezies bezüglich Rekombination an der Wand. Für die nichtlineare Optimierung bedeutet dies eine wichtige Parameterreduktion.

Durch dieses symmetrische Verhalten nimmt auch die Sauerstoffrekombination mit Titerzugabe ab. Der bereits im Dissoziationsmodell anzupassenden Sättigungskurve der O-Dichte wird dadurch sogar noch entgegengewirkt. Einziger Ausweg bleibt hier die Einführung einer Asymmetrie zwischen N und O bezüglich NO durch die Reaktion von NO mit O. Im Volumen zu vernachlässigen produziert diese Reaktion durch Katalyse an der Wand effektiv NO_2 . Das Reaktionssystem der Wandwechselwirkungen des Rekombinationsmodells lautet damit:



Anders als im Schema in Abb. 3.16 dargestellt, werden im Modell die Oberflächenplätze S wie freie Reaktionspartner im Volumen behandelt. Prinzipiell wird bei der Adsorption von Atomen und Molekülen auf der Oberfläche zwischen Physisorption, der Adsorption aufgrund von Van-der-Waals-Kräften, und Chemisorption, der chemischen Bindung an die

Oberfläche durch exotherme Reaktion, differenziert [65]. Physisorbierte Teilchen können dabei auf der Oberfläche diffundieren, chemisorbierte Teilchen sind dagegen ortsfest [59]. Somit sind zwei Rekombinationstypen möglich: die Rekombination eines ortsfesten chemisorbierten Teilchens entweder mit einem diffundierten Gasphasenteilchen (Eley-Rideal-Mechanismus) oder mit einem diffundierten physisorbierten Teilchen (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) [45].

Obige Modellvorstellung vernachlässigt nun zur Parameterreduktion diese Differenzierung. Sowohl Volumen- als auch Oberflächendiffusion werden als instantan und ununterscheidbar angenommen, dadurch dass die Oberflächenplätze S wie ortsunabhängige Reaktionspartner wirken und kein Prozess der Form $MS + MS \rightarrow M_2 + 2S$ berücksichtigt wird, welches einer Vernachlässigung der Physisorption entspricht. Rekombination findet also allein nach dem Eley-Rideal-Mechanismus statt, allerdings mit instantaner Diffusion der Gasphasenteilchen zur Wand und zum chemisorbierten Partner.

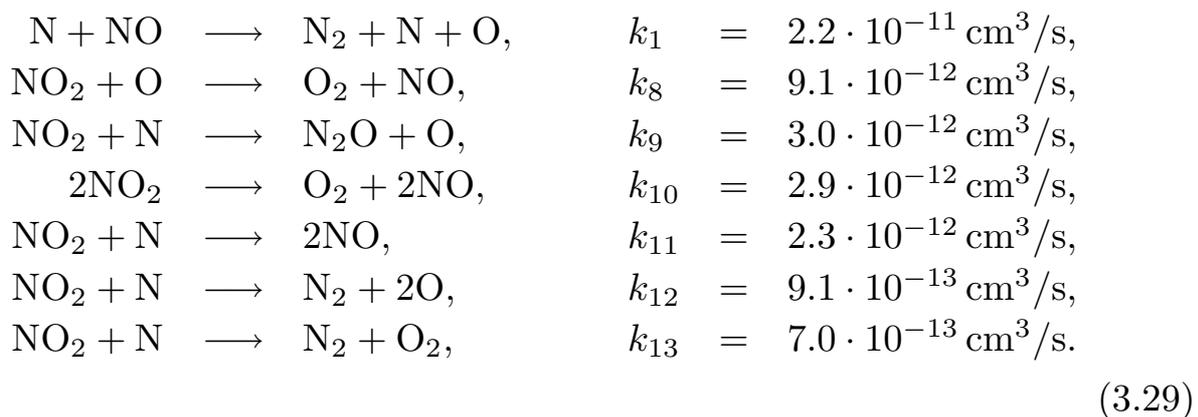
Die Diffusionszeit wird auch von [46], [45], allerdings mit Unterscheidung zwischen physi- und chemisorbierten Teilchen, unter vergleichbaren Strömungsreaktorbedingungen (Druck $p \leq 5$ Torr und Rohrradius $R \leq 2$ cm) vernachlässigt.

Für die eigentliche Funktion des Modells, die Erklärung der Emissionskurven durch Berechnung der Dichteverläufe der im Rohr reagierenden Spezies, ist es unerheblich, ob Diffusion getrennt berücksichtigt wird. Ihre Vernachlässigung bedeutet hier lediglich, dass die bis zum Zusammentreffen der Spezies aufgebrauchte Zeit in die Reaktionszeit, d.h. in die anzupassenden Ratenkoeffizienten der Oberflächenreaktionen, miteinbezogen wird. Auf die Vernachlässigbarkeit der Diffusion wird aber bei der Berechnung der Wandverlustfaktoren γ zum Vergleich mit Literaturwerten weiter unten ausführlich eingegangen.

Zwischen Oberflächenatomen und ihren „Verbindungen“ einerseits und Teilchen im Volumen andererseits wird jedoch beim numerischen Verfahren zum Erhalt eines stationären Zustandes unterschieden. So wird im Mo-

dell bei jeder neuen Anfangsbedingung des Ratengleichungssystems, also z.B. bei jeder neuen Titerzugabe, das Reaktionsrohr mehrmals durchlaufen, werden Ratengleichungssystem und Atomanzahlbilanzen mehrmals für $x = s$ gelöst. Bei jedem Durchgang werden die Anfangswerte der in Abb. 3.16 ins Rohr einströmenden Teilchendichten wieder auf ihren Anfangswert des Frischgases aus Entladungs- und Titerrohr zurückgesetzt. Die Anfangswerte der Dichten der Oberflächenatome und ihrer „Verbindungen“ erhalten hingegen jeweils neu den bei $x = s$ bestimmten Wert. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis alle Teilchendichten bei $x = s$ einen Sättigungswert erreichen. Dies ist nach ca. 30 Durchläufen der Fall. Der stationäre Zustand ist auch hier vom Gleichgewichtszustand zu trennen. Die Reaktionspartner befinden sich weiterhin nicht im Gleichgewicht. Dies würde bei Kombination der ersten beiden Wandreaktionen wieder eine völlige N-Vernichtung bedeuten.

Eine durch die Reaktion von O mit NO bewirkte starke NO₂-Entstehung macht die Berücksichtigung weiterer Volumenreaktionen erforderlich. Im Rekombinationsmodell sind insgesamt folgende Volumenprozesse mit Ratenkoeffizienten aus der Literatur [73], [60] erfasst:



Der Einfluss dieser Reaktionen – bis auf die ersten beiden – ist jedoch gering, so dass z.B. auch kaum N₂O-Entstehung zu beobachten ist. Insgesamt wird im Rekombinationsmodell damit folgendes Ratengleichungssystem gelöst:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_N}{dx} &= \frac{1}{v} [-k_1 n_N n_{NO} - \mathbf{k}_2 n_N n_S + \mathbf{k}_{-2} n_{NS} - \mathbf{k}_3 n_N n_{NS} \\
&\quad - \mathbf{k}_4 n_N n_{OS} - (k_9 + k_{10} + k_{11} + k_{12}) n_{NO_2} n_N] \\
\frac{dn_{NS}}{dx} &= \frac{1}{v} [\mathbf{k}_2 n_N n_S - \mathbf{k}_2 n_{NS} - \mathbf{k}_3 n_N n_{NS} - \mathbf{k}_4 n_O n_{NS}] \\
\frac{dn_{NO}}{dx} &= \frac{1}{v} [-k_1 n_N n_{NO} - \mathbf{k}_5 n_{NO} n_S + \mathbf{k}_{-5} n_{NOS} - \mathbf{k}_6 n_{NO} n_{OS} \\
&\quad + k_8 n_{NO_2} n_O + 2k_{10} n_{NO_2} n_N + 2k_{13} n_{NO_2}^2] \\
\frac{dn_{NOS}}{dx} &= \frac{1}{v} [\mathbf{k}_4 n_N n_{OS} + \mathbf{k}_4 n_O n_{NS} + \mathbf{k}_5 n_{NO} n_S - \mathbf{k}_{-5} n_{NOS} \\
&\quad - \mathbf{k}_6 n_{NOS} n_O] \\
\frac{dn_O}{dx} &= \frac{1}{v} [k_1 n_N n_{NO} - \mathbf{k}_2 n_O n_S + \mathbf{k}_{-2} n_{OS} - \mathbf{k}_3 n_O n_{OS} - \mathbf{k}_4 n_O n_{NS} \\
&\quad - \mathbf{k}_6 n_{NOS} n_O - k_8 n_{NO_2} n_O + (k_9 + k_{11}) n_{NO_2} n_N] \\
\frac{dn_{OS}}{dx} &= \frac{1}{v} [\mathbf{k}_2 n_O n_S - \mathbf{k}_2 n_{OS} - \mathbf{k}_3 n_O n_{OS} - \mathbf{k}_4 n_N n_{OS} - \mathbf{k}_6 n_{NO} n_{OS}] \\
\frac{dn_{NO_2}}{dx} &= \frac{1}{v} [\mathbf{k}_{-7} n_{NO_2} n_S - \mathbf{k}_7 n_{NO_2} n_S - k_8 n_{NO_2} n_O \\
&\quad - (k_9 + k_{10} + k_{11} + k_{12}) n_{NO_2} n_N - 2k_{13} n_{NO_2}^2] \\
\frac{dn_{NO_2} n_S}{dx} &= \frac{1}{v} [\mathbf{k}_6 n_{NOS} n_O + \mathbf{k}_6 n_{NO} n_{OS} - \mathbf{k}_{-7} n_{NO_2} n_S] \\
\frac{dn_{N_2O}}{dx} &= \frac{1}{v} k_9 n_{NO_2} n_{NO}. \tag{3.30}
\end{aligned}$$

Die noch unbekanntenen, anzupassenden Ratenkoeffizienten der Oberflächenreaktionen sind dabei wieder in Fettdruck hervorgehoben. Die mit obigem System noch nicht bestimmten Dichten werden hier aus Atomanzahlbilanzen für Stickstoff-, Sauerstoff- und Oberflächenatome erhalten. Mit der abkürzenden Bezeichnung $n_i(x=0) = n_i^0$ und den Anfangsbedingungen $n_O^0 = 0$, $n_{NO_2}^0 = 0$, $n_{O_2}^0 = 0$ und $n_{N_2O}^0 = 0$ gilt am Ort $x=0$ für die Konstanten A , B und C :

$$\begin{aligned}
A &= n_{\text{NO}}^0 + n_{\text{N}}^0 + n_{\text{NOS}}^0 + n_{\text{NS}}^0 + n_{\text{NO}_2\text{S}}^0 \\
B &= n_{\text{NO}}^0 + n_{\text{OS}}^0 + n_{\text{NOS}}^0 + 2n_{\text{NO}_2\text{S}}^0 \\
C &= n_{\text{S}}^0 + n_{\text{NS}}^0 + n_{\text{OS}}^0 + n_{\text{NOS}}^0 + n_{\text{NO}_2\text{S}}^0,
\end{aligned} \tag{3.31}$$

so dass wegen Atomanzahlerhaltung für beliebigen Ort x für die Dichten folgt:

$$\begin{aligned}
n_{\text{N}_2} &= \frac{1}{2} [A - n_{\text{NO}} - n_{\text{N}} - n_{\text{NO}_2} - n_{\text{NOS}} - n_{\text{NS}} - n_{\text{NO}_2\text{S}} - 2n_{\text{N}_2\text{O}}] \\
n_{\text{O}_2} &= \frac{1}{2} [B - n_{\text{NO}} - n_{\text{O}} - n_{\text{OS}} - n_{\text{NOS}} - 2n_{\text{NO}_2} - 2n_{\text{NO}_2\text{S}} - n_{\text{N}_2\text{O}}] \\
n_{\text{S}} &= C - n_{\text{NS}} - n_{\text{OS}} - n_{\text{NOS}} - n_{\text{NO}_2\text{S}}.
\end{aligned} \tag{3.32}$$

Die Ergebnisse des Wandmodells im Vergleich mit den Messkurven sind in Abb. 3.17 wiedergegeben. Bei der Darstellung der absoluten Dichteverläufe in Abhängigkeit von der Titerzugabe in der rechten Spalte sind die teilweise verwendeten Skalierungsfaktoren zu berücksichtigen. In Tab. 3.4 und Tab. 3.5 sind die angepassten Parameter zusammengestellt. Die schon beim Dissoziationsmodell beobachtete und durch verminderte Stoßabregung der angeregten Zustände $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ und $\text{NO}(\text{B}^2\Pi_r)$ erklärte Zunahme der Detektionseffektivitäten g_i mit steigendem Druck wird hier bestätigt. Insgesamt liegen die Werte von g_{NO} um ca. einen Faktor drei über denen des Dissoziationsmodells: im Rekombinationsmodell werden insgesamt weniger N- und vor allem weniger O-Atome produziert. Dies liegt an effektiverer O_2 -Produktion über die Reaktion von O mit NO an der Wand zu NO_2 , welches dann im Volumen mit NO_2 oder auch mit N aber vor allem mit O zu O_2 weiterreagiert. Die Tendenz der O-Zunahme und N-Abnahme mit steigendem Druck wird aber auch in diesem Modell bestätigt.

Zur Darstellung der Speziesdichten in Abhängigkeit von der Reaktionsstrecke (Abb. 3.18) wird in diesem Modell das Rohr Stück für Stück verlängert. Nach jeder Rohrverlängerung wird dabei neu der stationäre

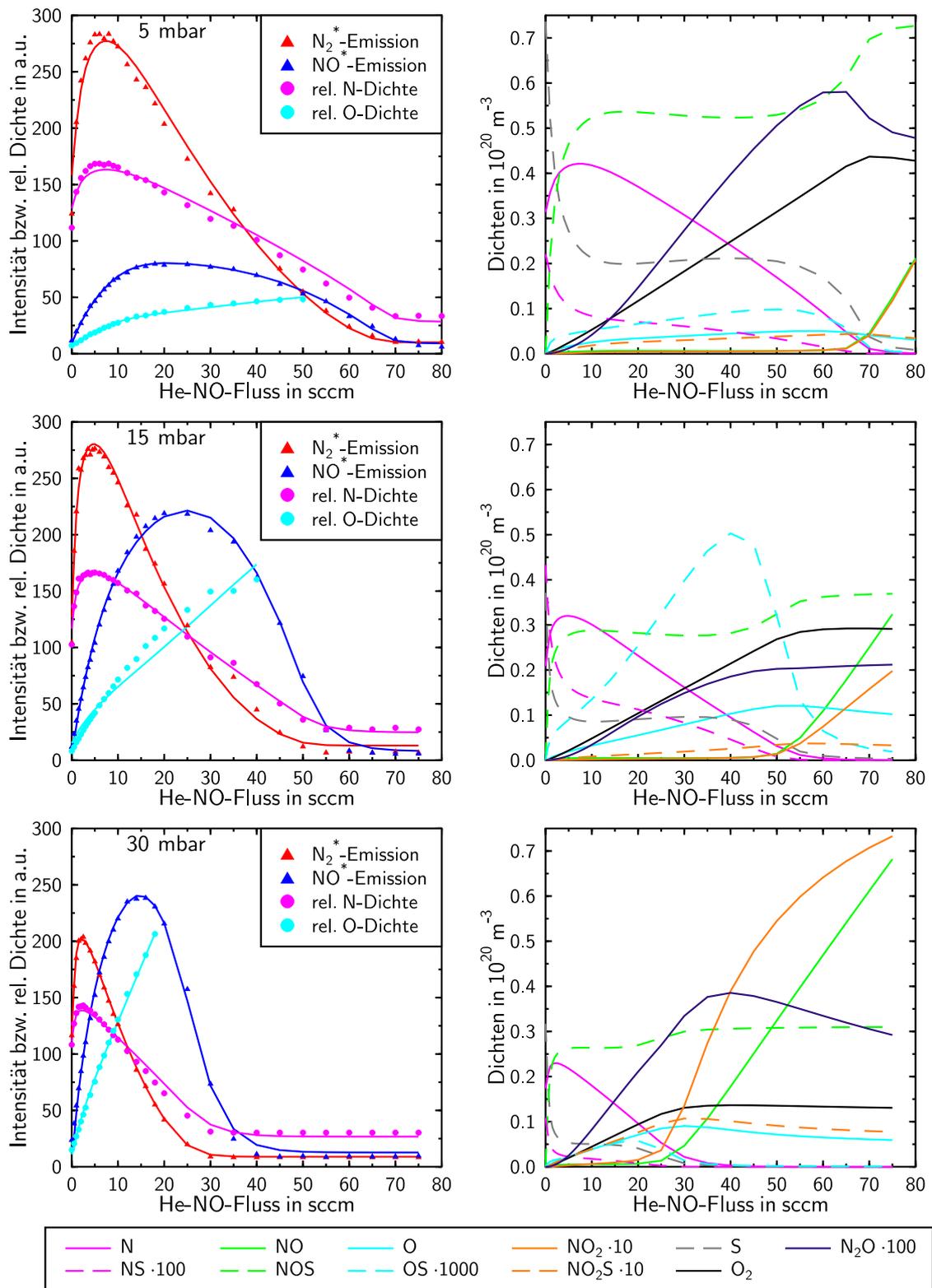


Abbildung 3.17: Anpassung des Rekombinationsmodells an 5 mbar-, 15 mbar- und 30 mbar-Titrationsen, Symbol=Messung, Linie=Modell.

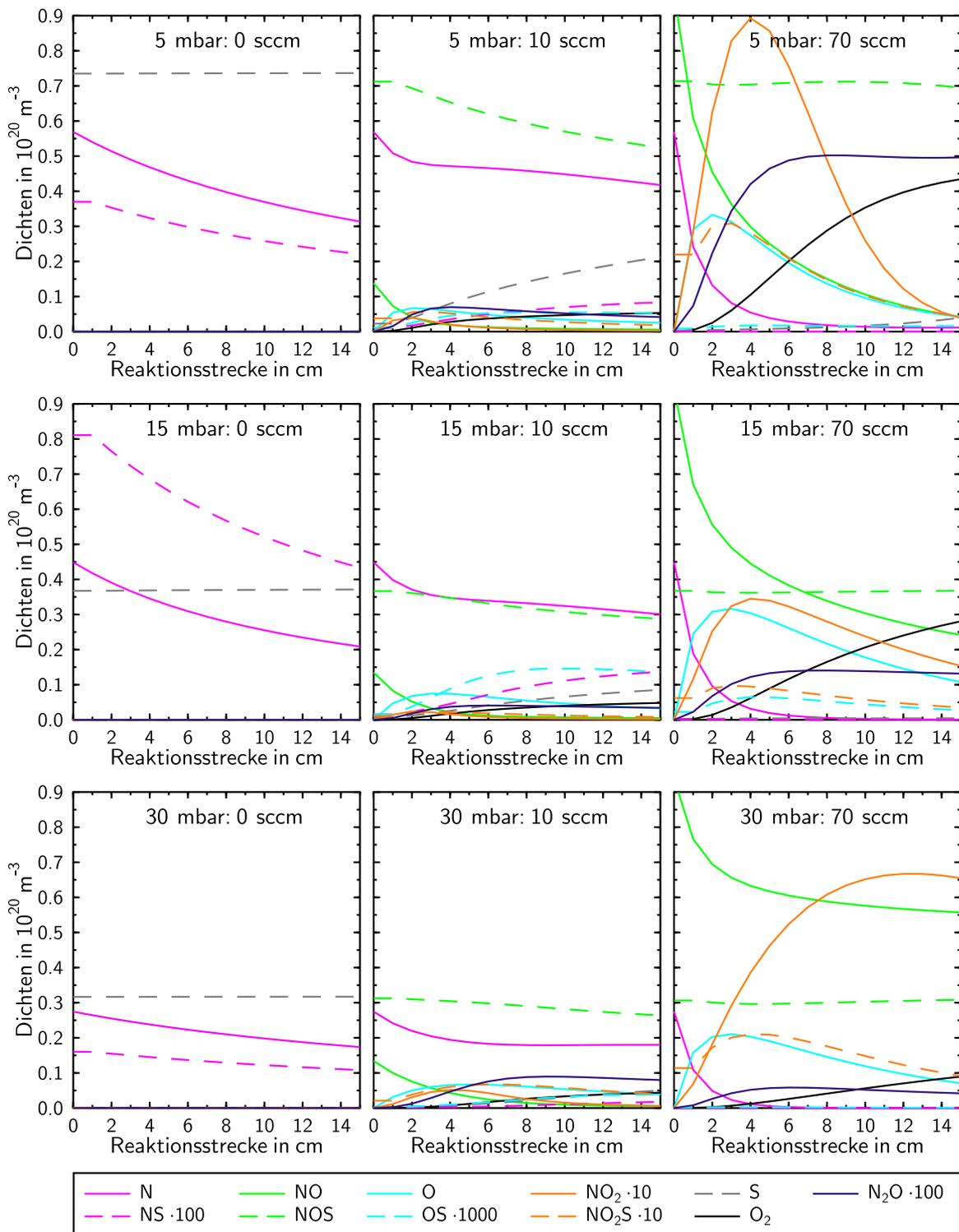


Abbildung 3.18: Ergebnisse des Rekombinationsmodells: Abhängigkeit der beteiligten Speziesdichten von der Reaktionsstrecke bei 5 mbar-, 15 mbar- und 30 mbar-Titrations bei 10 sccm und 70 sccm He-NO-Fluss.

	5 mbar	15 mbar	30 mbar
	k_i in cm^3/s	k_i in cm^3/s	k_i in cm^3/s
k_2	$(1.19 \pm 0.03) \cdot 10^{-11}$	$(1.67 \pm 0.02) \cdot 10^{-11}$	$(1.51 \pm 0.21) \cdot 10^{-11}$
k_3	$(1.33 \pm 0.05) \cdot 10^{-10}$	$(8.51 \pm 0.23) \cdot 10^{-11}$	$(2.30 \pm 0.21) \cdot 10^{-10}$
k_4	$(3.28 \pm 0.37) \cdot 10^{-11}$	$(1.94 \pm 0.03) \cdot 10^{-10}$	$(1.76 \pm 0.72) \cdot 10^{-10}$
k_5	$(3.02 \pm 0.03) \cdot 10^{-9}$	$(4.85 \pm 0.05) \cdot 10^{-10}$	$(2.56 \pm 0.16) \cdot 10^{-9}$
k_6	$(5.01 \pm 0.16) \cdot 10^{-12}$	$(5.10 \pm 0.25) \cdot 10^{-12}$	$(5.00 \pm 0.36) \cdot 10^{-12}$
k_7	$(1.18 \pm 0.02) \cdot 10^{-9}$	$(3.24 \pm 0.16) \cdot 10^{-9}$	$(1.78 \pm 0.21) \cdot 10^{-9}$
	k_{-i} in $1/\text{s}$	k_{-i} in $1/\text{s}$	k_{-i} in $1/\text{s}$
k_{-2}	$(1.21 \pm 0.02) \cdot 10^5$	$(2.82 \pm 0.07) \cdot 10^5$	$(7.30 \pm 0.74) \cdot 10^4$
k_{-5}	$(7.13 \pm 0.10) \cdot 10^2$	$(8.40 \pm 0.58) \cdot 10^1$	$(2.66 \pm 0.29) \cdot 10^2$
k_{-7}	$(3.66 \pm 0.06) \cdot 10^3$	$(6.00 \pm 0.08) \cdot 10^3$	$(1.40 \pm 0.11) \cdot 10^3$
	Anteil am N_2 -Fluss	Anteil am N_2 -Fluss	Anteil am N_2 -Fluss
N	$(0.72 \pm 0.01) \%$	$(0.97 \pm 0.01) \%$	$(1.62 \pm 0.02) \%$
S	$(0.93 \pm 0.02) \%$	$(0.81 \pm 0.01) \%$	$(1.88 \pm 0.08) \%$

Tabelle 3.4: Ratenkoeffizienten und Dichteanteile im Rekombinationsmodell.

Zustand, wie oben beschrieben, ermittelt. Der hier zu erkennende starke N-Abfall über die Reaktionsstrecke ohne Titerzugabe aufgrund der Rekombination an der Wand bewirkt in diesem Modell den N-Gewinn mit Titerzugabe. Dabei ist nur eine sehr geringe bleibende Oberflächenbesetzung durch N erforderlich, um N-Rekombination zu katalysieren. Die Dichte der freien Oberflächenplätze S bleibt fast unverändert. Auch hier ist der zur Darstellung der NS-Dichte verwendete Skalierungsfaktor von 100 zu beachten. Mit Titerzugabe bewirkt allerdings die Reduktion der freien Oberflächenplätze durch NO-Besetzung auf ein Drittel bereits effektiv einen N-Gewinn. Die Abnahme der NO-Wandbesetzung bei geringer Titerzugabe über die Reaktionsstrecke wird eindeutig durch die effektive Titrationsreaktion bewirkt, denn bei NO im Überschuss bleibt die NO-Wandbesetzung trotz O_2 -Produktion über NO_2 nahezu konstant.

Eine Druckabhängigkeit der Ratenkoeffizienten ist nicht festzustellen.

	5 mbar	15 mbar	30 mbar
g_{N_2}	$(1.51 \pm 0.02) \cdot 10^5$	$(2.61 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(3.65 \pm 0.01) \cdot 10^5$
U_{N_2}	10.10 ± 2.60	13.03 ± 2.43	8.90 ± 0.35
g_{NO}	$(5.66 \pm 0.05) \cdot 10^5$	$(16.18 \pm 0.16) \cdot 10^5$	$(29.86 \pm 0.32) \cdot 10^5$
U_{NO}	9.01 ± 0.43	8.06 ± 1.24	12.66 ± 1.41

Tabelle 3.5: Ergebnisse der linearen Regression im Rekombinationsmodell.

Dies spricht für die Vernachlässigung der Diffusion, die den Ratenkoeffizienten andernfalls durch die mit zunehmendem Druck zunehmende Diffusionszeit ebenfalls eine steigende Tendenz aufgeprägt hätte. Am bedeutendsten von allen Wandreaktionen sind nach diesem Modell die Adsorption von NO und NO₂. N und O zeigen dagegen stärkere Desorption als Adsorption, der effektive Rekombinationskoeffizient ermöglicht dennoch einen starken Einfluss der Wand auf diese Spezies.

3.3.6 Wandverlustfaktoren des Rekombinationsmodells

In der Literatur sind anstelle der hier erhaltenen Ratenkoeffizienten für die einzelnen Oberflächenreaktionen der Spezies so genannte Wandverlustfaktoren γ veröffentlicht, die diese Reaktionen an der Wand jeweils für die betrachtete Spezies zusammenfassen und daher experimentell direkter zugänglich sind.

Nach der kinetischen Gastheorie beträgt die Teilchenflussdichte zur Gefäßwand $-n_i v_{\text{therm},i}/4$ mit Dichte n_i der Spezies i und thermischer Geschwindigkeit $v_{\text{therm},i} = \sqrt{8k_{\text{B}}T_{\text{Gas}}/\pi M_i}$, mit Gastemperatur T_{Gas} und Teilchenmasse M_i . Gibt \hat{R}_i den Reflexionskoeffizienten bezüglich der Wand an, d.h. den Anteil Teilchen, der wieder von der Wand ins Volumen zurückkehrt, so ergibt sich die tatsächlich durch Fluss zur Wand und Adsorption dem Volumen verloren gehende Teilchenflussdichte zu: $-n_i v_{\text{therm},i}(1 - \hat{R}_i)/4$. Multipliziert mit der Gefäßoberfläche A ist dies

der gesamte dem Volumen verloren gehende Teilchenfluss, dividiert durch das Gefäßvolumen V wird die pro Zeiteinheit durch Wandverlust verloren gehende Teilchendichte erhalten [28]. Für den Wandverlustfaktor γ_i , definiert als $\gamma_i = 1 - \hat{R}_i$, gilt daher für Zylindergeometrie des Gefäßes mit Radius R folgende Beziehung:

$$\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{\text{Wand}} = -\frac{n_i v_{\text{therm},i}}{4} (1 - \hat{R}) \frac{A}{V} = -\frac{v_{\text{therm},i} \gamma_i}{2R} n_i. \quad (3.33)$$

Nach [46], [45] beschreibt die linke Seite von Gl. (3.33) dabei die Summe derjenigen Summanden, die im vollständigen Ratengleichungssystem Gl. (3.30) Oberflächendichten und ihre „Verbindungen“ enthalten. Aus den mittels Rekombinationsmodell bestimmten Ratenkoeffizienten und Teilchendichten lassen sich daher für die vier mit der Wand wechselwirkenden Spezies N, O, NO und NO₂ folgende Wandverlustfaktoren γ_i berechnen:

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{N}} &= \frac{2R}{v_{\text{therm},\text{N}}} \left(k_3 n_{\text{S}} - k_{-3} \frac{n_{\text{NS}}}{n_{\text{N}}} + k_4 n_{\text{NS}} + k_5 n_{\text{OS}} \right), \\ \gamma_{\text{O}} &= \frac{2R}{v_{\text{therm},\text{O}}} \left(k_3 n_{\text{S}} - k_{-3} \frac{n_{\text{OS}}}{n_{\text{O}}} + k_4 n_{\text{OS}} + k_5 n_{\text{NS}} + k_7 n_{\text{NOS}} \right), \\ \gamma_{\text{NO}} &= \frac{2R}{v_{\text{therm},\text{NO}}} \left(k_6 n_{\text{S}} - k_{-6} \frac{n_{\text{NOS}}}{n_{\text{NO}}} + k_4 n_{\text{NS}} + k_7 n_{\text{OS}} \right), \\ \gamma_{\text{NO}_2} &= \frac{2R}{v_{\text{therm},\text{NO}_2}} \left(k_8 n_{\text{S}} - k_{-8} \frac{n_{\text{NO}_2\text{S}}}{n_{\text{NO}_2}} \right). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Die auf diese Weise erhaltenen Wandverlustfaktoren sind in Abhängigkeit von der Titerzugabe in der linken Spalte von Abb. 3.19 dargestellt. Ihre Verläufe sind mit Hilfe von Gl. (3.34) und den Dichteverläufen in Abb. 3.17 zu verstehen.

Es wird ein um den Faktor 4–10 höherer Wandverlustfaktor für O gegenüber N erzielt. Dies ist kein Widerspruch zu den annähernd gleichen Wandverlustfaktoren von N und O in reinen Stickstoff- bzw. reinen Sauerstoffplasmen unter gleichen Bedingungen für beide Spezies. Dies hatte

die Verwendung einheitlicher Ratenkoeffizienten der Wandrekombination für beide Spezies motiviert. In ihrem reinen Gas würden sich für beide Spezies auch wieder einheitliche Wandverlustfaktoren ergeben. Die verschiedenen Wandverlustfaktoren von N und O werden hier durch die nur im Gemisch auftretende Wechselwirkung von O-Atomen mit NO an der Wand – dem einzigen hier eingeführten Unterschied zwischen N- und O-Wandwechselwirkung – bewirkt.

Bei Stickstoff tritt vor allem zu Titrationsbeginn aufgrund der Verdrängung von der Wand durch adsorbierendes NO ein Abfall des Wandverlustfaktors auf. Dieser bewirkt den in der Emission beobachteten starken N-Anstieg.

Bei Sauerstoff erfolgt mit zunehmender Titerkonzentration zunächst ein γ -Anstieg, da O, durch die Titrationsreaktion produziert, erstmals ins System gelangt. Es folgt das Erreichen eines vorläufigen Sättigungswertes im Gleichgewicht zwischen Wandadsorption und Produktionsrate im Volumen und schließlich ein weiterer Anstieg zum endgültigen Sättigungswert nahe des Titrationsendpunktes, da jetzt überschüssiges NO stärker die Wand besetzt und einerseits damit der NO-Dichteterm von γ_O zunimmt und andererseits damit der negative Term durch abnehmende O-Wandbesetzung betragsmäßig kleiner wird.

Die Wandverlustfaktoren von NO und NO₂ liegen insgesamt betragsmäßig eine Größenordnung höher als γ_N passend zur den Ratenkoeffizienten zu entnehmenden starken Wandadsorption. Die zu Titrationsbeginn negativen Werte weisen auf einen Dichtefluss von der Wand ins Volumen hin. Bei NO wird dies bewirkt durch die effektive NO-Vernichtung im Volumen aufgrund der Titrationsreaktion. Passend dazu werden hier nach Erreichen des Titrationsendpunktes positive Werte erhalten. Bei NO₂ stellt die Wand den einzigen Produktionsort dar, zusätzlich findet im Volumen auch noch NO₂-Vernichtung durch überschüssiges N und produziertes O statt. Erst nach Erreichen des Titrationsendpunktes steigt die NO₂-Dichte im Volumen an und es tritt ein positiver Wandverlustfaktor auf. Einen maximalen Wert erreichen beide Wandverlustfaktoren dabei nahe des Titrationsendpunktes, danach erfolgt wieder ein Abfall aufgrund des

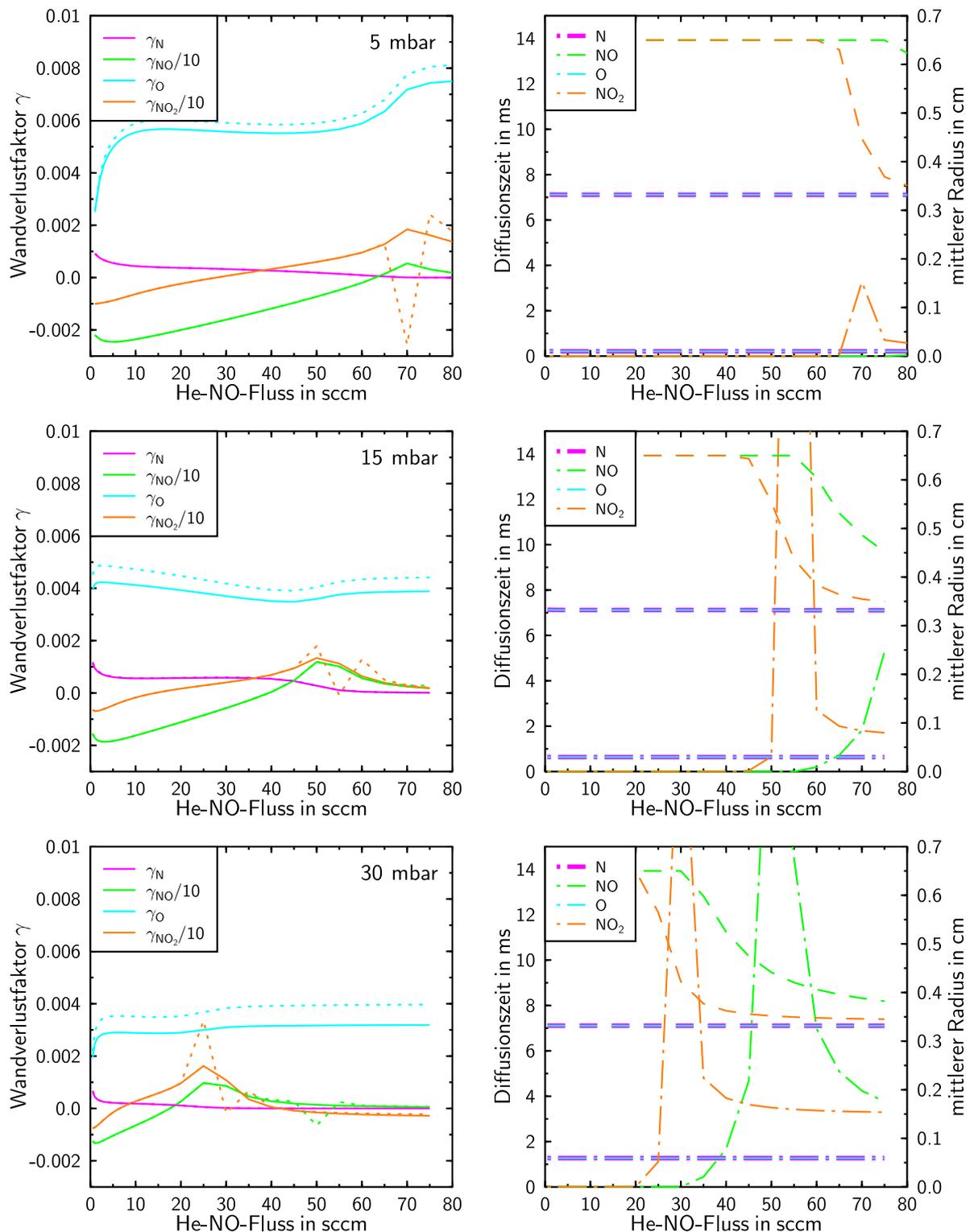


Abbildung 3.19: Ergebnisse des Rekombinationsmodells: Abhängigkeit des Wandverlustfaktors γ ohne (durchgezogene Linie) und mit Berücksichtigung der Diffusion (punktirierte Linie) sowie der Diffusionszeit t_{diff} (strichpunktirierte Linie) und des mittleren Radius r_{diff} (gestrichelte Linie) von der Titerzugabe bei den 5 mbar-, 15 mbar- und 30 mbar-Titrationsen.

Dichteabfalls der freien Wandplätze S wegen gesättigter Besetzung durch NO.

Insgesamt wird die zu erkennende Druckabhängigkeit der Wandverlustfaktoren im Wesentlichen durch die Lage des Titrationsendpunktes beeinflusst. Bei N und O ist weiterhin beim Druckanstieg von 5 mbar auf 30 mbar eine Halbierung der Werte zu beobachten wegen der Abnahme der Anfangsdichte der freien Wandplätze S .

Bei den bisherigen Betrachtungen zum Wandverlustfaktor γ sind die mit den Volumendichten reagierenden Oberflächendichten und ihre „Verbindungen“ ins Volumen „geklappt“, d.h. es wird von einem ausreichend schnellen Teilchentransport zur Wand ausgegangen. Nach [95] werden mit Rohrdurchmesser $d = 1.3$ cm, mittlerer Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v} = 20$ m/s, dynamischer Viskosität $\eta_i = 1/2\lambda_i M_i n_i v_{\text{therm},i} = \sqrt{2M_i/\pi k_B T_{\text{Gas}} \hat{c}_i}$ (λ_i , mittlere freie Weglänge, $\hat{c} = \lambda_i p$) für die beiden Hauptbestandteile der Gasströmung mit $\hat{c}_{\text{He}} = 18 \cdot 10^{-3}$ cmmbar bzw. $\hat{c}_{\text{N}_2} = 6.1 \cdot 10^{-3}$ cmmbar aus [1] selbst für 30 mbar nur Reynoldszahlen

$$Re = \frac{d\bar{v}n_i}{\eta_i} \quad (3.35)$$

von 69 für Helium und 539 für molekularen Stickstoff erhalten. Mit diesen Reynoldszahlen wesentlich kleiner als 2300 handelt es sich bei der betrachteten Rohrströmung nach [95] um eine laminare Strömung, in der die Strömungsschichten ohne Wirbelbildung aneinander vorbeigleiten. Den einzigen Transportmechanismus zur Wand stellt hier daher die Diffusion senkrecht zur Strömungsrichtung dar. Es liegt in jedem x-Schnitt durch das Rohr entlang des Radius ein Diffusionsprofil der jeweiligen Spezies im Volumen vor, d.h. eine Häufigkeitsverteilung der Volumenteilchen mit einem mittleren Abstand $R - \bar{r}$ von der Wand während die Reaktionspartner am Ort R der Wand fixiert sind. Bei obigen γ -Berechnungen wird die Flugzeit der Volumenteilchen zur Wand also vernachlässigt bzw. in die Wandverlustfaktoren einbezogen.

Zur Berechnung der Wandverlustrate mit Berücksichtigung der Diffusion ist diese Diffusionszeit t_{diff} zu der Wandreaktionszeit, beschrieben durch

den reziproken Wert der Rate aus Gl. (3.33), dazu zu addieren:

$$\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{\text{Wand}} = - \left(t_{\text{diff}} + \frac{2R}{v_{\text{therm},i}\gamma_i}\right)^{-1} n_i. \quad (3.36)$$

Nach [45] wird für den Diffusionsgrundmode in der Form der Besselfunktion nullter Ordnung für eine Zylinderscheibe mit Radius R und Diffusionskoeffizienten D_i eine Diffusionszeit von $R^2/5.8D_i$ erhalten. Die Diffusionskoeffizienten $D_{i-\text{He}}$ für Diffusion der betrachteten Spezies N, O, NO und NO_2 im Hintergrundgas Helium können dabei mit Hilfe folgender Beziehung

$$D_{i-\text{He}}[\text{cm}^2/\text{s}] = \frac{1.01325 T[\text{K}]^{1.75} [(M_i + M_{\text{He}}) / (M_i M_{\text{He}})]^{1/2}}{p[\text{mbar}] \left[(\sum v)_i^{1/3} + (\sum v)_{\text{He}}^{1/3} \right]^2} \quad (3.37)$$

aus [82] mit den Molekulargewichten $M_{\text{He}} = 4$ bzw. M_i (Tab. 3.6) und den Diffusionsvolumina $(\sum v)_{\text{He}} = 2.88$ bzw. $(\sum v)_i$ (Tab. 3.6) abgeschätzt werden. Der damit zu berechnende Term der Diffusionszeit ist dem Term der Wandreaktionszeit in Tab. 3.6 für den höchsten modellierten Druck von 30 mbar mit den maximal erreichten Wandverlustfaktoren für die jeweilige Spezies gegenübergestellt. Mit obiger Diffusionszeitbestimmung ist diese gegenüber der Reaktionszeit zumindest bei den Molekülen NO und NO_2 nicht mehr zu vernachlässigen.

i	M_i	$(\sum v)_i$	γ_{max}	$\frac{R^2}{5.8D_i}$	$\frac{2R}{v_{\text{therm},i}\gamma_{\text{max}}}$
N	14	5.69	$1.0 \cdot 10^{-3}$	1.8 ms	19 ms
O	16	5.48	$3.0 \cdot 10^{-3}$	1.8 ms	6.9 ms
NO	30	≈ 18	$1.0 \cdot 10^{-2}$	3.1 ms	2.8 ms
NO_2	46	≈ 36	$1.8 \cdot 10^{-2}$	4.3 ms	1.9 ms

Tabelle 3.6: Vergleich von Diffusions- und Wandreaktionszeiten bei 30 mbar, 300 K Gastemperatur, 0.65 cm Rohrradius und maximal erreichtem Wandverlustfaktor unter Voraussetzung des Diffusionsgrundmodes.

Um die mit dem diffusionsfreien Rekombinationsmodell erhaltenen Wandverlustfaktoren zu korrigieren, wird obige Bestimmungsgleichung für den Wandverlustfaktor mit ins γ einbezogener Diffusionszeit, Gl. (3.33), mit Gl. (3.36) gleichgesetzt und nach dem korrigierten, diffusionsfreien γ_{korr} aufgelöst:

$$\gamma_{\text{korr},i} = \left(\frac{1}{\gamma_i} - \frac{v_{\text{therm},i}}{2R} t_{\text{diff}} \right)^{-1}. \quad (3.38)$$

Bei der Abschätzung der Diffusionszeit ist zu beachten, dass die mittels Rekombinationsmodell erhaltenen Verläufe der über r gemittelten Volumendichten \bar{n}_i und zugehöriger Wanddichten n_{iS} zeigen, dass nicht nur mit obigem Diffusionsgrundmode zu beschreibende Bergprofile sondern auch ausgeprägte Talprofile und eine Vielfalt von Übergangsprofilen zwischen diesen beiden Extrema zu beobachten sind. Um eine Näherung für diese Profilformen zu erhalten, wird daher folgende Diffusionsgleichung in Zylinderkoordinaten mit Teilchenquell- bzw. Verlusttermen $\alpha_i(x)$ und $\beta_i(x)$ aus den über r gemittelten Volumenreaktionen des Ratengleichungssystems Gl. (3.30) aufgestellt:

$$\frac{\partial n_i(r, x)}{\partial x} = \frac{1}{v} \left[D_i \frac{\partial^2 n_i(r, x)}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r} \frac{\partial n_i(r, x)}{\partial r} - \alpha_i(x) - \beta_i(x) n_i \right]. \quad (3.39)$$

Dabei wird die Zeitabhängigkeit wieder mittels Strömungsgeschwindigkeit v in eine Ortsabhängigkeit x entlang des Reaktionsrohres umgerechnet, wie schon in Gl. (3.8) und den nachfolgenden Ratengleichungssystemen, gerechtfertigt durch obige Stationaritätsbeobachtung. Dies bedeutet eine Vernachlässigung des Teilchenaustausches zwischen den Diffusionsprofilen entlang des Rohres durch die Strömung. Dies ist damit zu begründen, dass aus der betrachteten Zylinderscheibe abfließende Teilchen aufgrund des erreichten stationären Zustandes offensichtlich wieder durch eben so viele zufließende ersetzt werden.

Der Ansatz

$$n_i(r, x) = C_{i,0}(x) + \sum_{k=1}^{\infty} C_{i,k}(x)n_{i,k}(r) \quad (3.40)$$

mit Eigenmoden $n_{i,k}(r)$, welche $\Delta n_{i,k}(r)/n_{i,k}(r) = -a_k = \text{konst}$ erfüllen, führt über zwei lineare Differentialgleichungen erster Ordnung in x für $C_{i,0}(x)$ und $C_{i,k}(x)$ und die Besselsche Differentialgleichung in r für $n_{i,k}(r)$ mit der Randbedingung $n_{i,k}(R) = 0$ zu folgender Lösung

$$n_i(r, x) = e^{-\frac{1}{v} \int_0^x \beta_i(\xi) d\xi} \left[C_{i,0}(0) - \frac{1}{v} \int_0^x \alpha_i(x') e^{\frac{1}{v} \int_0^{x'} \beta_i(\xi) d\xi} dx' + \sum_{k=1}^{\infty} C_{i,k}(0) J_0\left(\frac{r}{R} \lambda_{0k}\right) e^{-\frac{D_i}{v} \frac{\lambda_{0k}^2}{R^2} x} \right], \quad (3.41)$$

mit λ_{0k} der k -ten Nullstelle der Besselfunktion nullter Ordnung $J_0(r)$. Zur Vereinfachung und mangels weiterer Information wird von einem Anfangsprofil der Form

$$n_i(r, 0) = C_{i,0}(0) + C_{i,1}(0) J_0\left(\frac{r}{R} \lambda_{01}\right) \quad (3.42)$$

ausgegangen, so dass die unendliche Reihe der Besselfunktionen nullter Ordnung aufgrund der linearen Unabhängigkeit der einzelnen Glieder auf das erste Glied reduziert wird. Die dann noch verbleibenden beiden Konstanten $C_{i,0}(0)$ und $C_{i,1}(0)$ können dann mit den vom Rekombinationsmodell erhaltenen Werten der mittleren Volumendichten $n_i(\not{x}, x) = \bar{n}_i(x)$ und der zugehörigen Wandbesetzung $n_i(R, x) = n_{iS}(x)$ für jeden X-Schnitt bestimmt werden,

$$\begin{aligned} C_{i,0}(0) &= n_{iS}(x) e^{\frac{1}{v} \int_0^x \beta_i(\xi) d\xi} + \frac{1}{v} \int_0^x \alpha_i(x') e^{\frac{1}{v} \int_0^{x'} \beta_i(\xi) d\xi} dx', \\ C_{i,1}(0) &= [\bar{n}_i(x) - n_{iS}(x)] \frac{\lambda_{01}}{2J_1(\lambda_{01})} e^{\frac{1}{v} \int_0^x \beta_i(\xi) d\xi} e^{\frac{D_i}{v} \frac{\lambda_{01}^2}{R^2} x}, \end{aligned} \quad (3.43)$$

so dass die zu diesen Randbedingungen passende Lösung der Diffusionsgleichung lautet:

$$n_i(r, x) = n_{iS}(x) + [\bar{n}_i(x) - n_{iS}(x)] \frac{\lambda_{01}}{2J_1(\lambda_{01})} J_0\left(\frac{r}{R}\lambda_{01}\right). \quad (3.44)$$

Diese Lösung ist jedoch nur eine gute Approximation im Bereich $n_{iS}(x)[1 - 2J_1(\lambda_{01})/\lambda_{01}] \leq \bar{n}_i(x)$, in dem sie positive Werte für die Dichteprofile über r liefert. Für extreme Talprofile mit $n_{iS}(x)[1 - 2J_1(\lambda_{01})/\lambda_{01}] > \bar{n}_i(x)$ wird die nächst beste Näherung herangezogen:

$$n_i(r, 0) = C_{i,0}(0) + C_{i,1}(0)J_0\left(\frac{r}{R}\lambda_{01}\right) + C_{i,2}(0)J_0\left(\frac{r}{R}\lambda_{02}\right). \quad (3.45)$$

Die dazu erforderliche weitere Randbedingung zur Bestimmung von $C_{i,2}(x)$ wird aus der Annahme erhalten, dass anstelle eines Auftretens negativer Dichten in der Profilmitte die Dichte Null erreicht wird. Mit den nunmehr drei Randbedingungen $n_i(r, x) = \bar{n}_i(x)$, $n_i(R, x) = \bar{n}_{iS}(x)$ und $n_i(0, x) = 0$ werden folgende drei Konstanten

$$\begin{aligned} C_{i,0}(0) &= n_{iS}(x)e^{\frac{1}{v}\int_0^x \beta_i(\xi)d\xi} + \frac{1}{v}\int_0^x \alpha_i(x')e^{\frac{1}{v}\int_0^{x'} \beta_i(\xi)d\xi} dx', \\ C_{i,1}(0) &= \frac{\bar{n}_i(x) - n_{iS}(x)[1 - 2\frac{J_1(\lambda_{02})}{\lambda_{02}}]}{2\left[\frac{J_1(\lambda_{01})}{\lambda_{01}} - \frac{J_1(\lambda_{02})}{\lambda_{02}}\right]} e^{\frac{1}{v}\int_0^x \beta_i(\xi)d\xi} e^{\frac{D_i}{v}\frac{\lambda_{01}^2}{R^2}x}, \\ C_{i,2}(0) &= \frac{\bar{n}_i(x) - n_{iS}(x)[1 - 2\frac{J_1(\lambda_{01})}{\lambda_{01}}]}{2\left[\frac{J_1(\lambda_{02})}{\lambda_{02}} - \frac{J_1(\lambda_{01})}{\lambda_{01}}\right]} e^{\frac{1}{v}\int_0^x \beta_i(\xi)d\xi} e^{\frac{D_i}{v}\frac{\lambda_{02}^2}{R^2}x} \end{aligned} \quad (3.46)$$

und damit für den Bereich extremer Talprofile $n_{iS}(x)[1 - 2J_1(\lambda_{01})/\lambda_{01}] > \bar{n}_i(x)$ folgende Lösung erhalten:

$$\begin{aligned}
n_i(r, x) = & n_{iS}(x) + \frac{1}{2} \frac{1}{\frac{J_1(\lambda_{01})}{\lambda_{01}} - \frac{J_1(\lambda_{02})}{\lambda_{02}}} \\
& \cdot \left\{ \left[\bar{n}_i(x) - n_{iS}(x) \left(1 - 2 \frac{J_1(\lambda_{02})}{\lambda_{02}} \right) \right] J_0 \left(\frac{r}{R} \lambda_{01} \right) \right. \\
& \left. - \left[\bar{n}_i(x) - n_{iS}(x) \left(1 - 2 \frac{J_1(\lambda_{01})}{\lambda_{01}} \right) \right] J_0 \left(\frac{r}{R} \lambda_{02} \right) \right\}.
\end{aligned} \tag{3.47}$$

Aus diesen Radialprofilen Gl. (3.44) und Gl. (3.47) lässt sich nun die mittlere Diffusionszeit des Teilchenensembles zur Wand berechnen. Dabei wird die bis zu Termen zweiter Ordnung genaue Näherung verwendet, dass $\bar{t}_{\text{diff}}(r) \approx t_{\text{diff}}(\bar{r})$. D.h. es wird die Flugzeit berechnet, die die Teilchen von einem mittleren Radius \bar{r} bis zum Rand R brauchen. Dieser mittlere Radius wird dabei mit Hilfe des Diffusionsprofils als Dichteverteilungsfunktion unter Verwendung der Zylindergeometrie bestimmt aus:

$$\bar{r} = \frac{\int_0^R r^2 n_i(r, x) dr}{\int_0^R r n_i(r, x) dr}. \tag{3.48}$$

Für die Diffusionszeit folgt dann aus dem Fickschen Gesetz für die Radialkomponente $j_{i,r} = n_i dr/dt = -D_i dn_i/dr$:

$$t_{\text{diff}}(x) = \left| -D_i \int_{\bar{r}}^R \frac{n_i(r, x)}{\frac{dn_i(r, x)}{dr}} dr \right|. \tag{3.49}$$

Der Betrag wird genommen wegen des auftretenden Wechsels des Vorzeichens des Dichteprofilgradienten zwischen Berg- und Talprofil, der andernfalls zum Ausgleich eine Vertauschung der Integrationsgrenzen erforderlich machte, die durch den gleichzeitigen Wechsel der Diffusionsrichtung bewirkt wird.

Die auf diese Weise mit Gln. (3.38), (3.44), (3.47), (3.48) und (3.49) berechneten diffusionskorrigierten Wandverlustfaktoren γ_{korr} sind in

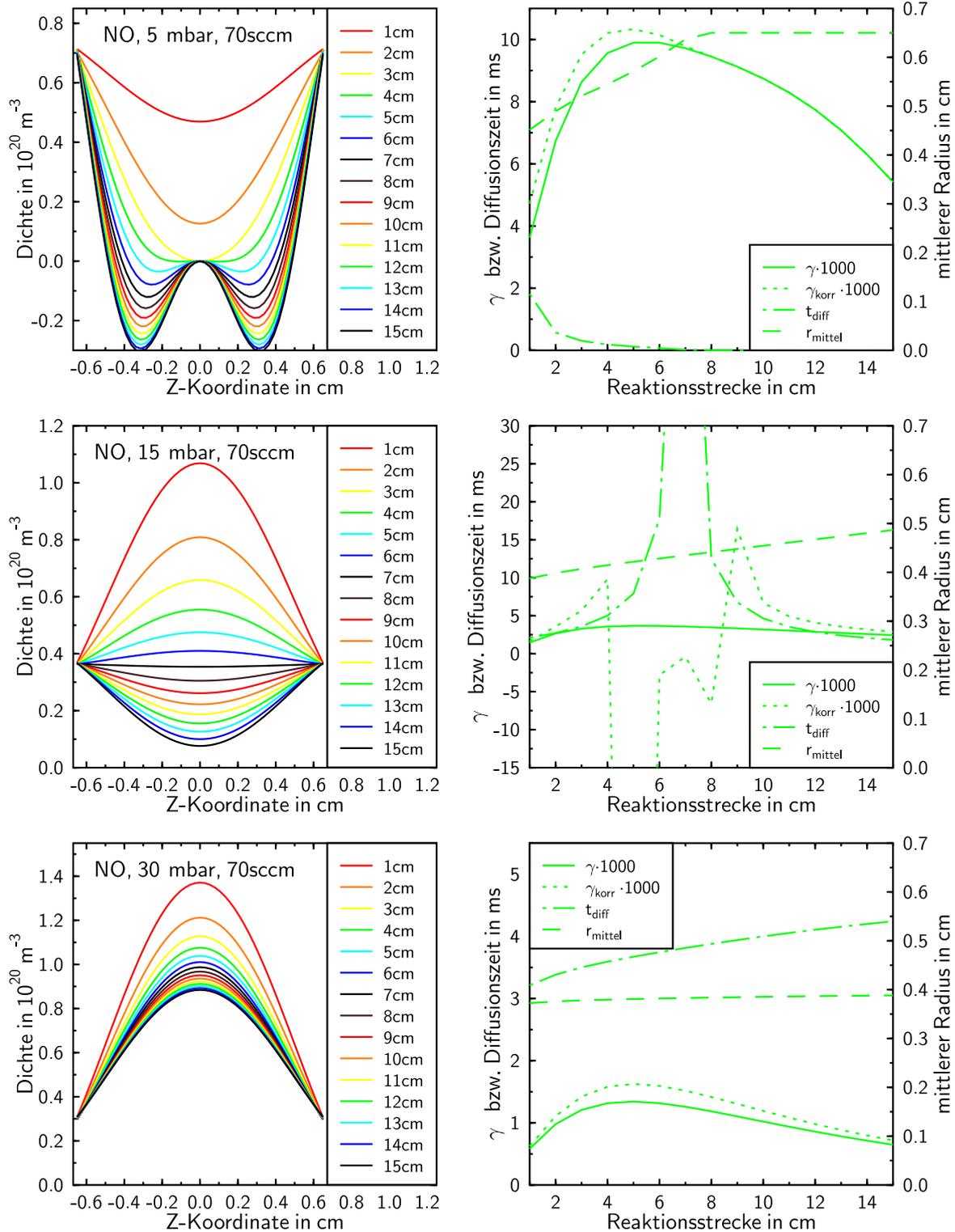


Abbildung 3.20: Berücksichtigung der Diffusion am Beispiel der Spezies NO bei 70 sccm He-NO-Fluss: Diffusionsprofile der Dichte über den Rohrquerschnitt an verschiedenen Reaktionsstreckenabschnitten x und Abhängigkeit des Wandverlustfaktors γ , des mittleren Radius \bar{r} und der Diffusionszeit t_{diff} von der Reaktionsstrecke x bei den 5 mbar-, 15 mbar- und 30 mbar-Titrationsen.

Abb. 3.19 in der linken Spalte den unkorrigierten in Abhängigkeit von der Titerzugabe gegenübergestellt. Die rechte Spalte gibt die zugehörigen Verläufe der mittleren Radien und der Diffusionszeiten der Spezies wieder. Die hier zu beobachtenden Effekte der vernachlässigbaren Korrektur, der stark schwankenden Korrektur begleitet von stark ansteigenden Diffusionszeiten und der beinahe reinen Parallelverschiebung der korrigierten Kurve gegen die ursprüngliche seien hier anhand von Abb. 3.20 erläutert. Hier sind die mit der x -Koordinate variierenden Diffusionsprofile und die zugehörigen mittleren Radien, Diffusionszeiten und Wandverlustfaktoren exemplarisch für die Spezies NO bei den drei verschiedenen Drücken 5 mbar, 15 mbar und 30 mbar bei 70 sccm He-NO-Fluss gegenübergestellt.

Bei 5 mbar liegt die Wanddichte entlang des Rohres stets über der mittleren Volumendichte. Somit sind hier auch nur Topfprofile als Diffusionsprofile zu beobachten. Bis $x = 4$ cm werden eine Zunahme des mittleren Radius und eine Abnahme der Diffusionszeit durch immer dichter an die Wand gedrängte Diffusionsprofile durch eine Abnahme der mittleren Volumendichte durch die ablaufende Titrationsreaktion bewirkt. Dabei wird der Wandverlustfaktor bis zu 10 % nach oben korrigiert, d.h. die Wandreaktionszeit um die jetzt abgespaltene Diffusionszeit verkleinert. Ab $x = 4$ cm findet ein Übergang zum Topfprofil mit den zwei überlagerten Besselfunktionen statt, ab $x = 5$ cm treten auch hier dennoch negative Dichten als schwache Überschwinger durch die grobe Zwei-Term-Näherung des Diffusionsprofils auf. Zunächst nimmt der mittlere Radius jedoch weiterhin stetig zu, die Diffusionszeit erwartungsgemäß ab. Durch die Näherung werden hier zu große γ -Korrekturen erzielt, da eine Überlagerung weiterer Moden zur Vermeidung negativer Dichten zum Ausgleich bei vorgegebener mittlerer Volumendichte und Wanddichte noch steiler an der Wand verlaufen würde. Ab $x = 8$ cm werden durch starke Überschwinger ins Negative aufgrund der Näherung mittlere Radien größer als der Rohrradius erhalten, die dann auf $\bar{r} = R$ gesetzt werden. Diese Maßnahme führt hier zu schnell zu keiner Korrektur, da hier die entsprechende Überlagerung weiterer Moden noch länger eine endliche Steigung des Dichteprofils

und damit länger ein $\bar{r} < R$ und ein $t_{\text{diff}} > 0$ ms aufweisen würde. Bei einer insgesamt höchstens im 10 %-Bereich liegenden Korrektur stellt dies jedoch eine ausreichend gute Näherung dar.

Viel größere γ -Korrekturprobleme bereiten hingegen vollständig im positiven Bereich verlaufende Diffusionsprofile bei 15 mbar. Durch den Schnittpunkt des Verlaufs der mittleren Volumendichte mit dem Wanddichteverlauf bei $x \approx 7$ cm findet hier ein Übergang von Berg- zu Talprofil statt. Dabei nimmt der mittlere Radius wegen des immer stärker an der Rohrwand verlaufenden Dichteprofiles fast linear zu. Am Ort des Profilwechsels tritt jedoch ein ausgeglichenes Diffusionsplateau auf. Hier weist t_{diff} eine Unendlichkeitsstelle auf, da kein Dichtegradient mehr vorliegt. Durch ein Wechselspiel von der Unendlichkeitsstelle von t_{diff} , bei der γ_{korr} Null wird, und der vorher durchlaufenen Nullstelle des Nenners bei $1/\gamma = t_{\text{diff}}v_{\text{therm}}/(2R)$, bei der γ_{korr} ins negativ Unendliche strebt, werden stark schwankende, teilweise unendliche γ -Korrekturen bewirkt. Der Plateaubereich ist demnach bei der Betrachtung des Wandverlustfaktors auszunehmen, da in diesem Rohrabschnitt unter diesen Bedingungen kein Teilchenaustausch zwischen Wand und Volumen stattfinden kann.

Bei 30 mbar verläuft die mittlere Volumendichte stets über der Wanddichte. Daraus resultieren Bergprofile mit nahezu konstantem mittleren Radius. Wegen abnehmender Steilheit der Profile wegen der entlang des Rohres abnehmenden mittleren Volumendichte wird ein geringfügig zunehmendes t_{diff} erhalten, was ein nahezu konstant um 20 % nach oben korrigiertes γ zur Folge hat.

Die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen Wand- und mittlerer Volumendichte bei den verschiedenen Drücken und die damit bewirkten unterschiedlichen Diffusionsprofile werden durch die verschieden stark von der Titerzugabe am Titrationsendpunkt abweichenden Titerzugaben erhalten: Bei 5 mbar ist mit 70 sccm He-NO-Fluss gerade der Titrationsendpunkt erreicht und es werden dementsprechend vor allem in hinteren Rohrabschnitten noch ausgeprägte Topfprofile erzeugt durch NO-Verlust im Volumen über die Titrationsreaktion. Dagegen betragen 70 sccm He-NO-Fluss bei der 30 mbar-Titration mehr als das Doppelte der Titerzugabe am Ti-

trationsendpunkt, so dass über die gesamte Rohrlänge überschüssiges NO im Volumen dominiert.

Wie stark die gegen die Titerzugabe aufgetragenen Wandverlustfaktoren in Abb. 3.19 nun korrigiert werden, hängt vom Diffusionsprofil am Beobachtungsort bei $x = 15$ cm ab. Bei N und O sind dies stets Bergprofile mit entsprechend konstanten Korrekturen, die bei O im Bereich von 20 % liegen und bei N vernachlässigbar gering sind, wie auch nach den Werten in Tab. 3.6 zu erwarten. Bei NO und NO₂ tritt vorwiegend der Fall der steilen Talprofile ein, so dass aufgrund des starken Dichtegradienten im Gegensatz zur Abschätzung mit dem Diffusionsgrundmode in Tab. 3.6 auch hier vernachlässigbare Korrekturen zu erkennen sind. Ausgenommen sind vor allem bei NO₂ Bereiche um den Titrationsendpunkt, bei denen offensichtlich ausgeglichene Diffusionsplateaus durchlaufen werden mit steilen Anstiegen der Diffusionszeit und deren γ -Werte daher von der Betrachtung auszunehmen sind.

3.3.7 Vergleichende Untersuchungen zu Dissoziations- und Rekombinationsmodell

Um weitere experimentelle Argumente für oder gegen das Dissoziationsmodell oder das Rekombinationsmodell zu finden, wurde ein Stopfen aus 285 mg Pyrex-Glaswolle (hochreines Borosilikat, 8 μ m Faserstärke, Aldrich), mittels Teflonstift gehaltert, ca. 15 mm vor der Mischsonde ins Außenrohr eingebracht. Nach [98], [21] sollen dadurch angeregte Stickstoffmoleküle aus dem Nachleuchten abgeregt werden. Dem Dissoziationsmodell zufolge sollte dadurch der N-Anstiegseffekt verringert werden, da weniger angeregte Stickstoffmoleküle zur Verfügung stehen, die mit Hilfe von NO dissoziiert werden könnten. Im Rekombinationsmodell dürfte aufgrund der vergrößerten Oberfläche allenfalls weniger N-Dichte zur Reaktionsstrecke gelangen. Der relative N-Dichteanstieg dürfte sich jedoch nicht von dem ohne Glaswolle unterscheiden, da NO zu dieser Rekombinationsoberfläche keinen Zugang hat.

Die im Maximum auf eins normierten TALIF-Titrationen mit und oh-

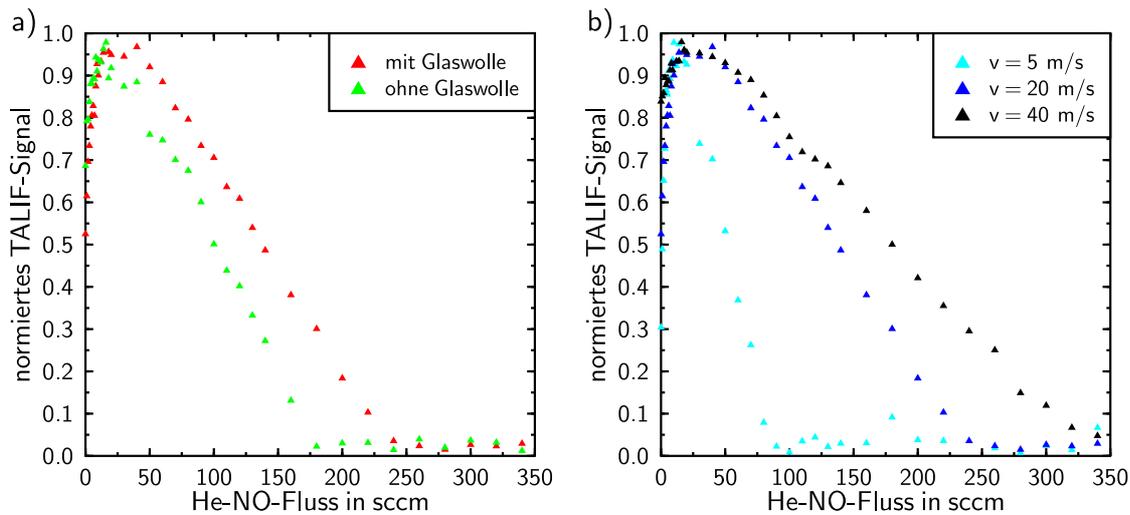


Abbildung 3.21: Titration a) mit und ohne Pyrex-Glaswolle und b) mit Pyrex-Glaswolle mit verschiedenen Flussgeschwindigkeiten im Außenrohr bei 30 mbar, 50 sccm N_2 und 955 sccm He ($v = 5 \text{ m/s}$) bzw. 200 sccm N_2 und 3819 sccm He ($v = 20 \text{ m/s}$) bzw. 400 sccm N_2 und 7638 sccm He ($v = 40 \text{ m/s}$) im Außenrohr, 447.9 sccm He-NO-Fluss mit 0.871 % NO in He.

ne Glaswollestopfen, in Abb. 3.21 a dargestellt, zeigen dagegen eine Verstärkung des N-Anstiegs und insgesamt eine Zunahme der zu titrierenden N-Dichte. Dies ist mit einer Abregung angeregter Stickstoffmoleküle oder verstärkter N-Rekombination an der Glaswolle weder mit dem Dissoziations- noch mit dem Rekombinationsmodell vereinbar.

Eine mögliche Erklärung könnte allenfalls das Dissoziationsmodell dann liefern, wenn durch die Glaswolle eine verstärkte N_2^* -Produktion bewirkt würde. Dies hätte eine stärkere N-Produktion bei NO-Zugabe zur Folge und damit sowohl einen stärkeren N-Anstieg als auch insgesamt mehr wegzutitrierende N-Atome.

Zur Erklärung mit dem Rekombinationsmodell wäre die Annahme einer durch die Glaswolle verstärkten N_2 -Dissoziation erforderlich. Durch die erhöhte zur Verfügung stehende Stickstoffatomdichte zu Titrationsbeginn gäbe es dann auch mehr Wandwechselwirkung und damit wieder eine

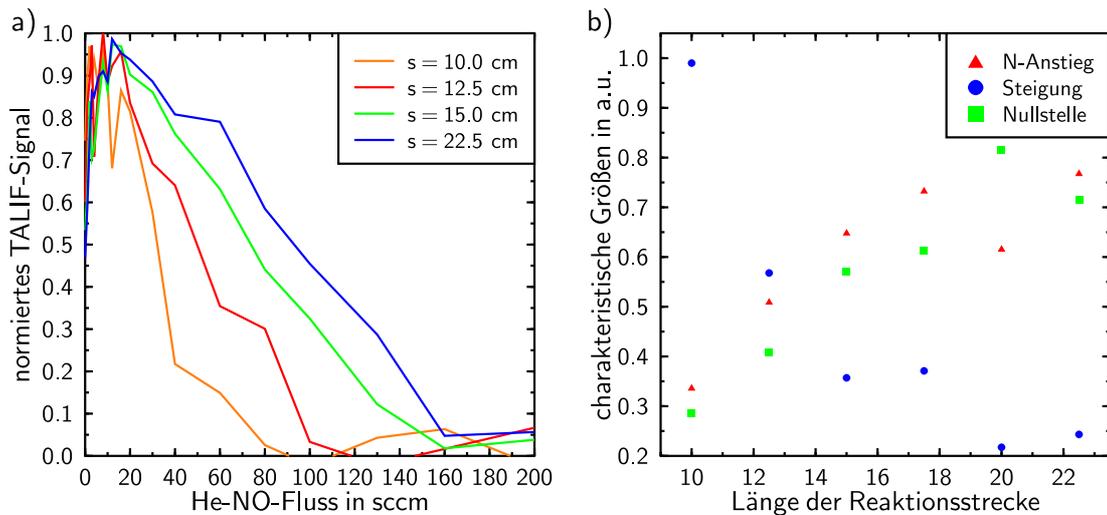


Abbildung 3.22: a) Titrationen mit Variation der Länge der Reaktionsstrecke bei 30 mbar, 200 sccm N_2 und 3819 sccm He im Außenrohr, 447.9 sccm He-NO-Fluss mit 0.871 % NO in He und b) resultierende charakteristische Größen (siehe Text) in Abhängigkeit von der Reaktionsstrecke.

verstärkte N-Produktion bei NO-Zugabe.

Dass der stärkere N-Anstieg mit Glaswolle im Außenrohr auch ein Geschwindigkeitseffekt sein kann, zeigt Abb. 3.21 b: Verminderung der Flussgeschwindigkeit im Außenrohr bei derselben Menge Glaswolle führt ebenfalls zur Anstiegsverstärkung. Dissoziations- und Rekombinationsmodell können dies durch eine längere Verweilzeit der Spezies im Rohr erklären: im Dissoziationsmodell läuft dadurch die Dissoziationsreaktion (3.24) vollständiger ab, im Rekombinationsmodell tritt eine stärkere Wandwechselwirkung auf. Allerdings geht in der Messung ein stärkerer N-Dichteanstieg mit einer geringeren Gesamt-N-Dichte einher. Dies führt zumindest beim Dissoziationsmodell zum Widerspruch. Im Rekombinationsmodell gleicht der durch die verstärkte Wandwechselwirkung erzeugte stärkere N-Anstieg noch nicht den N-Verlust durch die Wandwechselwirkung aus.

Paralleles Verhalten von N-Dichteanstieg und Gesamt-N-Dichte ist dagegen wiederum bei Verlängerung des Rohres zu beobachten. Die dazu durchgeführten Messungen ohne Quarzwolle sind in Abb. 3.22 a wiedergegeben. Der N-Anstieg in Abb. 3.22 b ist dabei aus der Differenz von Signalwert bei fehlender Titerzugabe (0 sccm) und maximal erreichtem Signalwert bestimmt worden. Als Maß für die Gesamt-N-Dichte dient hier die Nullstelle als Schnittpunkt der linear extrapolierten Titrationskurve mit der Abszisse. Eine Alternative dazu stellt die Steigung des Kurventeils mit linearem Abfall dar. Hier bedeutet Steigungsabnahme eine Zunahme der insgesamt titrierten N-Dichte.

Dieses parallele Verhalten von N-Dichteanstieg und Gesamt-N-Dichte ist allerdings auch aus Sicht beider Modelle verständlich: das Rekombinationsmodell erklärt dies durch eine mit der Rohrlänge zunehmende Wandwechselwirkung, im Dissoziationsmodell könnte dies mit einer bei kurzen Rohren noch nicht vollständig abgelaufenen Dissoziationsreaktion begründet werden.

Ein Hinweis auf auftretende Wandwechselwirkung wird jedoch durch die Messung in Abb. 3.23 a bei 20 mbar, 70 sccm N_2 und 2610 sccm He im Außenrohr und 298.6 sccm He-NO-Fluss mit 0.871 % NO in He gegeben. Hier ist mehrmals hintereinander mit zunehmendem und mit abnehmendem Titerfluss titriert worden. Gelangt erstmals nach ungefähr zwei Stunden Abpumpen und Ausheizen der Apparatur durch Titration NO ins System, so kann bei dieser Ersttitration die „verzögerte“ NO-Parabel in Abb. 3.23 a beobachtet werden. Bereits die darauf folgende Rücktitration zeigt diesen Effekt nicht mehr. Alle bisher vorgestellten Titrationsen sind daher als Rücktitrationen gewählt worden, um unreproduzierbare Hystereseffekte auszuschließen.

Diese Beobachtung kann nicht durch Volumenprozesse erklärt werden, da ein Volumenelement von Titrationspunkt zu Titrationspunkt vollständig ausgetauscht wird. Titerzu- oder -abnahme hat hierauf daher keinen Einfluss. Hingegen ist eine zunehmende Besetzung der Wand mit NO denkbar, die erst nach einigen Durchläufen von NO-haltigen Volumenelemen-

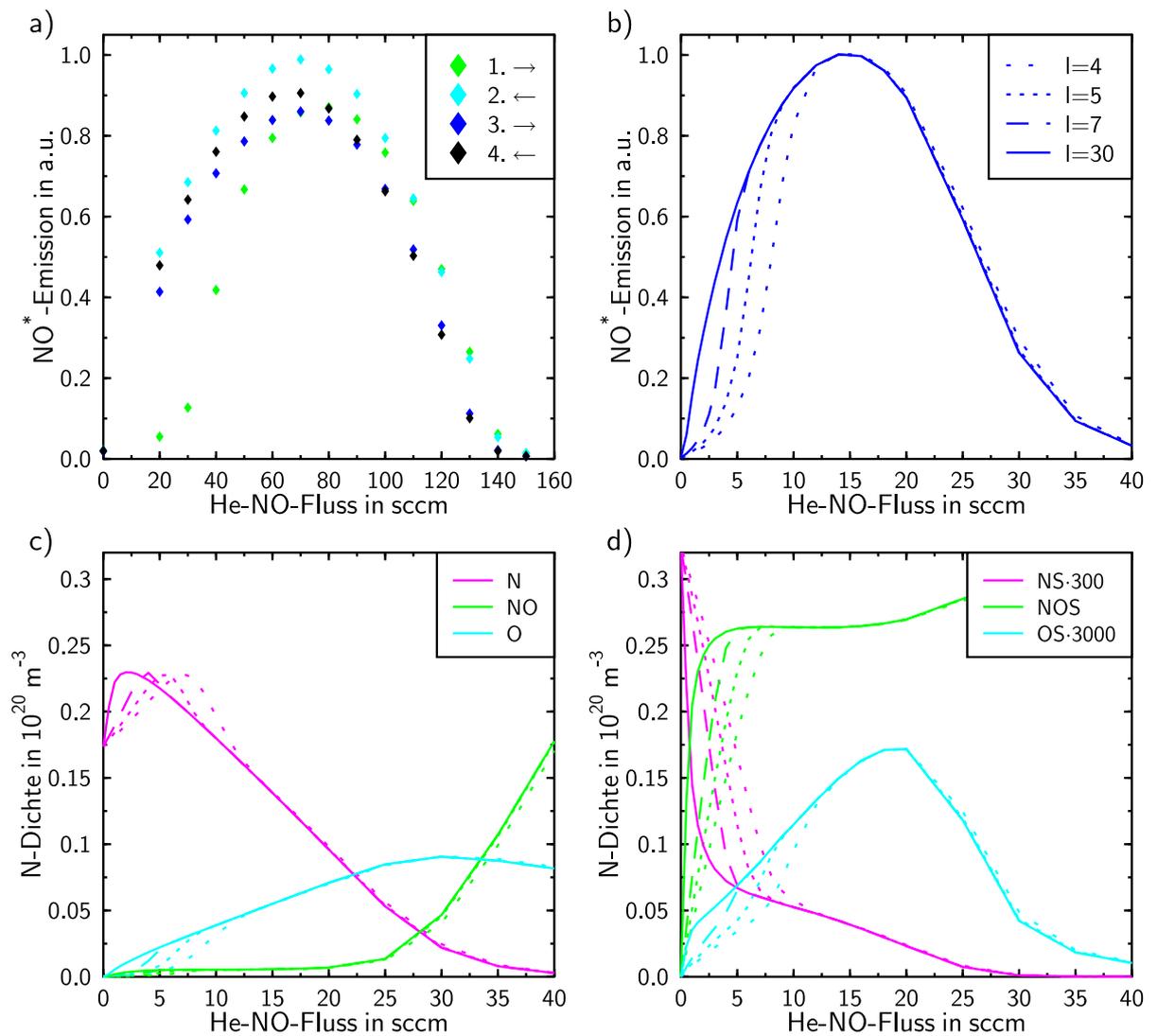


Abbildung 3.23: a) Gemessener Hystereseeffekt bei 20 mbar und b) berechnete NO^* -Parabel sowie c) Volumendichten und d) Dichten von „Oberflächenverbindungen“ des Rekombinationsmodells bei 30 mbar mit Variation der Anzahl der Durchläufe zum Erhalt einer stationären Wandbesetzung.

ten ihren Sättigungswert erreicht und dann die Rekombination maximal verhindert. Dies wird vom Rekombinationsmodell bestätigt: Die Anzahl der Messpunkte dieser 20 mbar-Titration reicht zwar nicht aus, um die unbekanntenen 11 Parameter des Rekombinationsmodells anzupassen, aber Abb. 3.23 b zeigt ein vergleichbares Hysterese-Verhalten der berechneten NO^* -Parabel bei der 30 mbar-Titration. Dazu wird im Modell die Zahl

der Durchläufe l verringert bis kein stationärer Zustand der Wandbesetzung mehr erreicht wird. Abb. 3.23 c und d zeigen, dass der Hystereseeffekt tatsächlich durch mit der Anzahl der Durchläufe zunehmende NO-Wandbesetzung ausgelöst wird, die eine Zunahme der N- und O-Dichte bewirkt. Im Fall der O-Dichte nimmt durch steigende O-Entstehung bei der Titrationsreaktion mit steigender N-Dichte dabei die O-Wandbesetzung noch zu. Die dadurch verstärkte O-Rekombination ist aber offensichtlich zu vernachlässigen. Zu beachten sind dabei die um mehrere Größenordnungen unterschiedlichen Skalierungen in Abb. 3.23 d. Wird mit der Flussgeschwindigkeit $v_{\text{opt}} = 20 \text{ m/s}$ und einer Anzahl der Durchläufe von etwa 30 durch das $L = 15 \text{ cm}$ lange Reaktionsrohr die Zeit bis zum Erreichen der stationären Wandbesetzung abgeschätzt, so wird ein wesentlich zu kleines t von ungefähr 0.2 s erhalten. Zwischen zwei Titerzugaben wurde zur Aufnahme aller Titrationskurven hingegen jeweils eine Minute gewartet, d.h. noch nach einer Durchlaufanzahl von $l = 60 \text{ s} \cdot v_{\text{opt}}/L = 8000$ statt $l = 4$ ist eine Hysterese beobachtbar, ein Durchlauf im Modell ist demnach 2000 mal so effektiv wie in Wirklichkeit. Dies deutet darauf hin, dass nicht die Prozesse entlang des Rohres allein für Hystereseeffekte verantwortlich sind. Auch in der Kammer des gepulsten Plasmas können Wandeffekte noch eine Rolle spielen. Dadurch wird die Verweilzeit der Reaktionspartner im System verlängert, was einer effektiven Rohrlänge von $2000 \cdot L > 300 \text{ m}$ entspricht.

3.4 Auswirkung der Titrationsbeobachtungen auf das Verfahren der Absolutkalibrierung

Der N-Dichteanstieg zu Titrationsbeginn zeigt, dass das Verfahren der NO-Titration mit klassischer Titrationsendpunktermittlung über das Emissionsminimum nicht geeignet ist, die vor NO-Zugabe im Plasma-Nachleuchten vorhandene N-Dichte zu bestimmen. Grund dafür ist, dass der Titer NO selbst zum Teil erst die zu titrierende N-Dichte herstellt.

Dies wird auch durch Warnungen in der Literatur bestätigt, wonach je nach Verschmutzungsgrad des Systems gerade bei reinen Systemen Fehler bis zu einem Faktor 10 möglich sind [101].

Anpassung von Dissoziations- oder Rekombinationsmodell an die Emissionskurven kann aber Aufschluss über die ursprüngliche N-Dichte ohne NO geben.

Zur Absolutkalibrierung des TALIF-Signals ist es jedoch bedeutungslos, wodurch die titrierte N-Dichte erzeugt wird. Es ist lediglich eine definierte N-Dichte zum Vergleich mit dem TALIF-Signal erforderlich. Prinzipiell stehen zwei Vorgehensweisen zur Erstellung einer Kalibriergeraden zur Auswahl:

Einerseits ist eine Auswertung der Emissionen mit Bestimmung der ursprünglich vorhandenen N-Dichte ohne NO mit einem der beiden Modelle möglich. Werden unterschiedliche N-Dichten zu unterschiedlichen Entladungsbedingungen bestimmt, so kann danach zu diesen Entladungsbedingungen das TALIF-Signal gemessen und eine Kalibriergerade erhalten werden. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass nach jeder Laserstrahljustage die Kalibriermessung wiederholt werden kann, ohne dass wieder NO ins System gebracht werden muss. Allerdings sind dazu sehr gut reproduzierbare Strömungsreaktorbedingungen erforderlich.

Andererseits kann die TALIF-Titration selbst als Kalibriergerade dienen. Hierbei kehren sich obige Vor- und Nachteile um.

Welche N-Dichte dem TALIF-Signal zugeordnet wird, hängt nun davon ab, welches Modell zur Interpretation der Titrationsen zugrunde gelegt wird.

Das Dissoziationsmodell erklärt den N-Dichteanstieg, ohne die Titerachse zu beeinträchtigen, da hier NO lediglich als Katalysator wirkt und damit immer noch unverändert der Titrationsreaktion zur Verfügung steht. Allein die geringfügige N-Abnahme durch Rekombination entlang der Reaktionsstrecke könnte den Anteil der titrierten N-Dichte herabsetzen. Da der vom Modell bestimmte prozentuale Anteil der Anfangs-N-Dichte zu-

sammen mit dem doppelten Anteil der Quelldichte der angeregten Stickstoffmoleküle den auch im Minimum der N_2^* -Emissionskurve abzulesenden Wert ergibt (oder je nach Minimumfestlegung bestenfalls darunter liegt), kann dieser N-Verlust vernachlässigt werden. Bei der Emissionsauswertung wäre somit zur Bestimmung der N-Dichte ohne NO zwar eine Modellanpassung notwendig, bei der TALIF-Titrationsauswertung reicht dagegen die Achsensteigung als Kalibrierfaktor aus. Allerdings stehen hier die ermittelten N- und O-Rekombinationsraten im Volumen im Widerspruch zur Literatur.

Im Rekombinationsmodell stellt dagegen die NO-Achse keine reine Titerachse mehr dar. Zwar wird NO durch die eigentliche Rekombinationsverhinderung von N nicht verbraucht, aber durch die zur Erklärung der O-Sättigungskurve erforderliche NO_2 -Entstehung. Entsprechend des mit dem Druck abnehmenden Sättigungseffektes der O-Kurve ergeben sich die in Tab. 3.4 zusammengestellten um Faktoren 0.59 (5 mbar-Titration), 0.63 (15 mbar-Titration) und 0.71 (30 mbar-Titration) vom Dissoziationsmodell abweichenden N-Dichteanteile am N_2 -Fluss. Gestützt wird das Rekombinationsmodell durch den beobachteten Hystereseeffekt bei Ersttitration, den es durch noch nicht gesättigte NO-Wandbesetzung simulieren kann.

In dieser Arbeit wird zur Auswertung die klassische Steigungsbestimmung der TALIF-Titration bei 30 mbar verwendet, wie sie das Dissoziationsmodell ergeben würde. Die angegebenen Absolutwerte müssen nach dem Rekombinationsmodell demnach noch um den Faktor 0.71 korrigiert werden.

Kapitel 4

Messungen an gepulsten Stickstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Plasmen

Im Folgenden werden absolutkalibrierte orts- und zeitaufgelöste TALIF-Messungen an atomarem Stickstoff in gepulsten, mikrowellenangeregten Plasmen in reinem Stickstoff und in Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen bei Unterdruck vorgestellt. Zunächst sei jedoch der experimentelle Aufbau zur Erzeugung solcher Plasmen und ihre Charakterisierung durch Messung der absorbierten Mikrowellenleistung kurz beschrieben.

4.1 Experimenteller Aufbau der Entladungskammer des gepulsten Plasmas mit Mikrowellenperipherie

Die Erzeugung des gepulsten Plasmas bei Unterdruck erfolgt durch Mikrowellenanregung mit dem in Abb. 4.1 skizzierten Aufbau. Dieser setzt

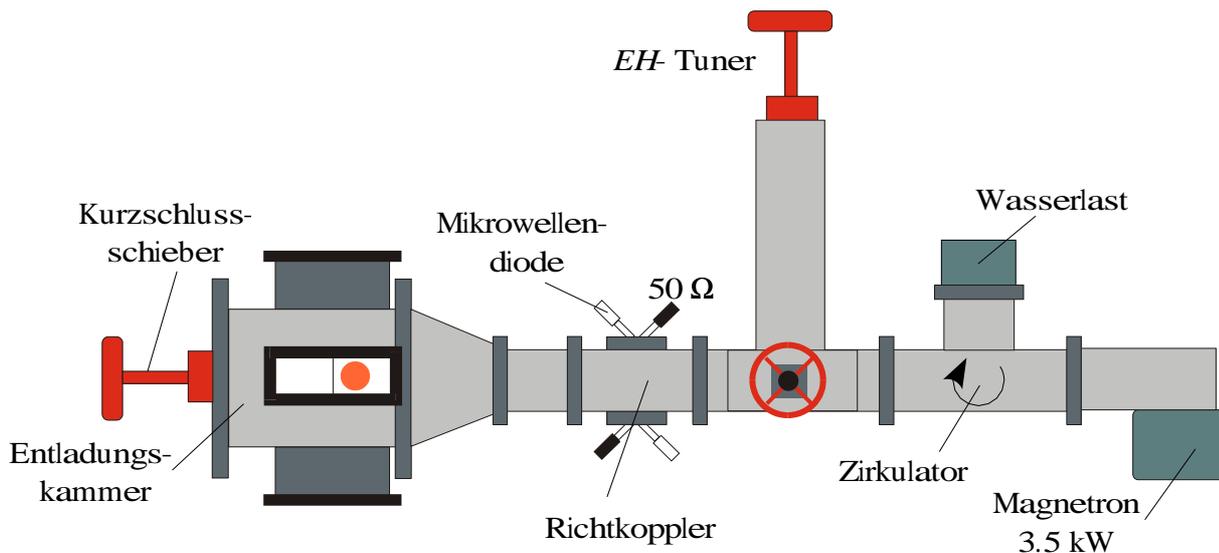


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau der Plasmakammer mit Mikrowellenperipherie.

sich aus einem Magnetron, einem Zirkulator, einem „*EH*-Tuner“, einem Richtkoppler und der eigentlichen Plasmakammer zusammen.

Im Magnetron (Panasonic, Typ 2M137) wird die Mikrowelle der Frequenz 2.46 GHz mit einer Leistung von 3.5 kW erzeugt. Es wird im Pulsbetrieb mit einer Repetitionsfrequenz von 20 Hz und variablen Pulsdauern von 50 – 500 μ s gearbeitet. Die erforderliche Versorgung mit 4.6 kV Betriebs- und 3.5 kV „Ruhe“-Spannung liefert ein Eigenbau des Instituts. Die Anstiegszeit der Mikrowellenleistung liegt dabei unter 100 ns. Ein nachgeschalteter Zirkulator (Valvo, Typ 13K/2450-PDR26) mit angeschlossener Wasserlast verhindert einen möglichen Rücklauf der Mikrowelle ins Magnetron. Der folgende „*EH*-Tuner“ ist ein Rechteckhohlleiter-T-Stück mit zwei senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Mikrowelle abzweigenden Hohlleiterschächten, deren Länge durch Kurzschlusschieber variiert werden kann. Er ermöglicht durch Änderung seiner beiden Kurzschlusschieberstellungen eine Variation der Einkopplung der Mikrowellenleistung in den weiteren Aufbau. Mittels eines Richtkopplers (Spinner, R26 HL-Richtkoppler, Typ 968704) wird dahinter mit 60 dB Abschwächung Mikrowellenleistung ausgekoppelt und kann, wie in Abschnitt 4.2 noch genauer

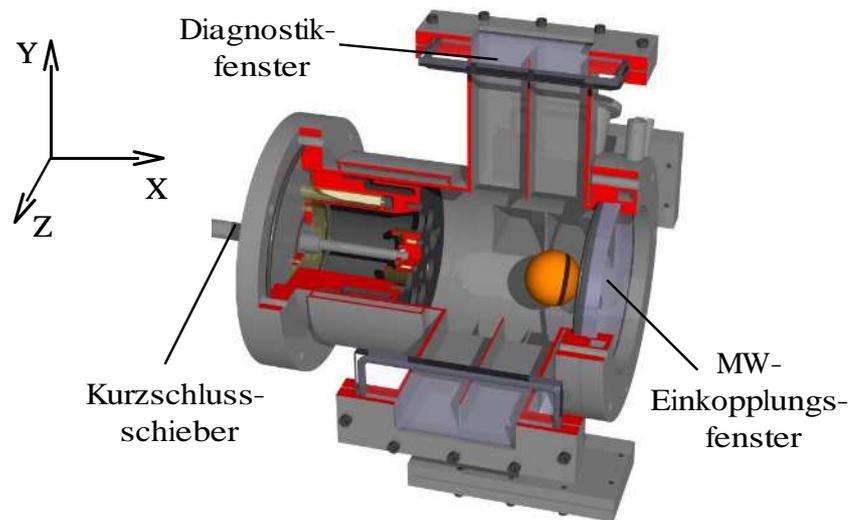


Abbildung 4.2: Darstellung der eigentlichen Plasmakammer mit Mikrowelleneinkopplungsfenster, Kurzschlussschieber und Diagnostikfenstern.

beschrieben wird, zur Messung der vom Plasma absorbierten Mikrowellenleistung genutzt werden. Es folgt ein Anpassungsstück, das die Mikrowelle vom R26-Rechteckhohlleiter auf den runden Querschnitt der zylindrischen Plasmakammer überführt. Den Abschluss der Plasmakammer bildet ein Kurzschlussschieber, an dem die Mikrowelle reflektiert wird und somit eine stehende Welle ausbilden kann. Variation der Kurzschlussschieberstellung ermöglicht dabei eine Verschiebung des Feldmaximums der stehenden Welle in die Kammermitte.

Wie in Abb. 4.2 dargestellt, wird die eigentliche Plasmakammer durch ein Quarzfenster vom restlichen Mikrowellenaufbau vakuumdicht abgegrenzt und kann damit über seitlich angebrachte Vakuumflansche getrennt evakuiert und mit Gasgemischen gefüllt oder von diesen durchströmt werden. Stabile Plasmen können hier im reinen Stickstoff (Messer Griesheim, Stickstoff 6.0) mit Drücken zwischen 2.5 mbar und 20 mbar erzeugt werden. Mit in Mischzellen reinem Stickstoff (Messer Griesheim, Stickstoff 5.0) zugefügtem Stickstoff-Sauerstoff-Festgemisch (Messer Griesheim, 4.96 % Sauerstoff 4.5 in Stickstoff 5.0) werden bei 10 mbar bis zu 2 % Sauerstoffanteil im Stickstoffplasma untersucht. Im Fall des reinen Stickstoffs

wie im Fall des Gemisches wird mit einem Gasfluss von 10 sccm gearbeitet, der über eine Drehschieberpumpe (AEG, Typ AM90 5X4, 1390/min, 1.1 kW, 50 Hz) abgeführt wird, um Verunreinigung des Plasmas durch die Leckrate von $3.2 \cdot 10^{-4}$ mbar l/s zu minimieren. Der mittels eines Baratron (MKS Instruments Deutschland, Typ 626A) gemessene Druck wird durch ein Gasflussregelsystem (MKS Instruments Deutschland, Gasflussregler Typ 1259C sccm-Bereich, Gasflussmonitor Typ 647B) konstant gehalten. Um eine Erwärmung des Plasmagefäßes zu vermeiden, wird dieses wassergekühlt.

Die Dimensionierung der Plasmakammer erfolgte mit der Maßgabe, ein möglichst stabiles kugelförmiges Plasma zu erzeugen. Die Plasmaform wird durch die Feldverteilung im zylindrischen Mikrowellenhohlleiter der Kammer bestimmt. Es existieren dabei mehrere Mikrowellenmoden als Lösungen der Wellengleichung im Hohlleiter. Ziel ist es daher, im zylindrischen Teil des Mikrowellenhohlleiters einen möglichst reinen Mode zu erhalten, damit nicht durch Variation der Leistungseinkopplung, der Stellung des Kammerkurzschlusschiebers oder sogar spontan auf einen anderen Mode und damit auf eine andere Plasmaform übergegangen wird. Eine Eingrenzung der Vielfalt der im Hohlleiter existierenden Mikrowellenmoden ist durch die Abhängigkeit ihrer Ausbreitungsfähigkeit vom Hohlleiterquerschnitt möglich.

So existiert für jeden Mode eine Grenzfrequenz ω_c , unterhalb derer die Mikrowelle der Frequenz ω im Hohlleiter mit der Abklingkonstanten [64]

$$\alpha = \sqrt{\mu\epsilon} \sqrt{\omega_c^2 - \omega^2} \quad (4.1)$$

nur noch gedämpft wird. Erst für $\omega > \omega_c$ ist mit der Phasenkonstanten

$$\beta = \sqrt{\mu\epsilon} \sqrt{\omega^2 - \omega_c^2} \quad (4.2)$$

Ausbreitung im Hohlleiter möglich. Die Grenzfrequenz ω_c hängt nun außer von dem Mode noch von der Querschnittsgeometrie des Hohlleiters ab. Die Querschnittsgeometrie kann daher so gewählt werden, dass es nur noch einen einzigen Mode gibt, dessen Grenzfrequenz unter der gegebenen

Mikrowellenfrequenz ω liegt. Dies wird immer der für den Hohlleitertyp so genannte dominante Mode sein, der von allen Lösungen der Wellengleichung unabhängig von der Querschnittsgeometrie stets die kleinste Grenzfrequenz aufweist.

Für den Rechteckhohlleiter ist dies der TE_{01} -Mode, für den Rundhohlleiter der TE_{11} -Mode. Diese transversal elektrischen Feldverteilungen, allgemein TE_{mn} -Moden, mit einer nicht verschwindenden Komponente des Magnetfeldes in Ausbreitungsrichtung seien hier daher für diese beiden Hohlleitertypen genauer betrachtet:

Wegen $E_z = 0$ und $H_z \neq 0$ gilt für TE_{mn} -Moden die Wellengleichung

$$\vec{\nabla}^2 H_z + k^2 H_z = 0. \quad (4.3)$$

Im Fall des Rechteckhohlleiters mit den Querschnittsabmessungen a und b führt diese, wenn eine Rechteckhohlleiterecke in den Koordinatenursprung gelegt wird, unter den Randbedingungen

$$\begin{aligned} E_x(x, y, z) &= 0, & \text{für } y = 0, b, \\ E_y(x, y, z) &= 0, & \text{für } x = 0, a, \end{aligned} \quad (4.4)$$

mit Separationsansatz über Schwingungsdifferentialgleichungen zu folgenden TE_{mn} -Moden [79]

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{i\omega n\pi}{\epsilon\omega_c^2 b} A_{mn} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e^{-i\beta z}, \\ E_y &= \frac{-i\omega m\pi}{\epsilon\omega_c^2 a} A_{mn} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e^{-i\beta z}, \\ H_x &= \frac{i\beta m\pi}{\mu\epsilon\omega_c^2 a} A_{mn} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e^{-i\beta z}, \\ H_y &= \frac{i\beta n\pi}{\mu\epsilon\omega_c^2 b} A_{mn} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e^{-i\beta z}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

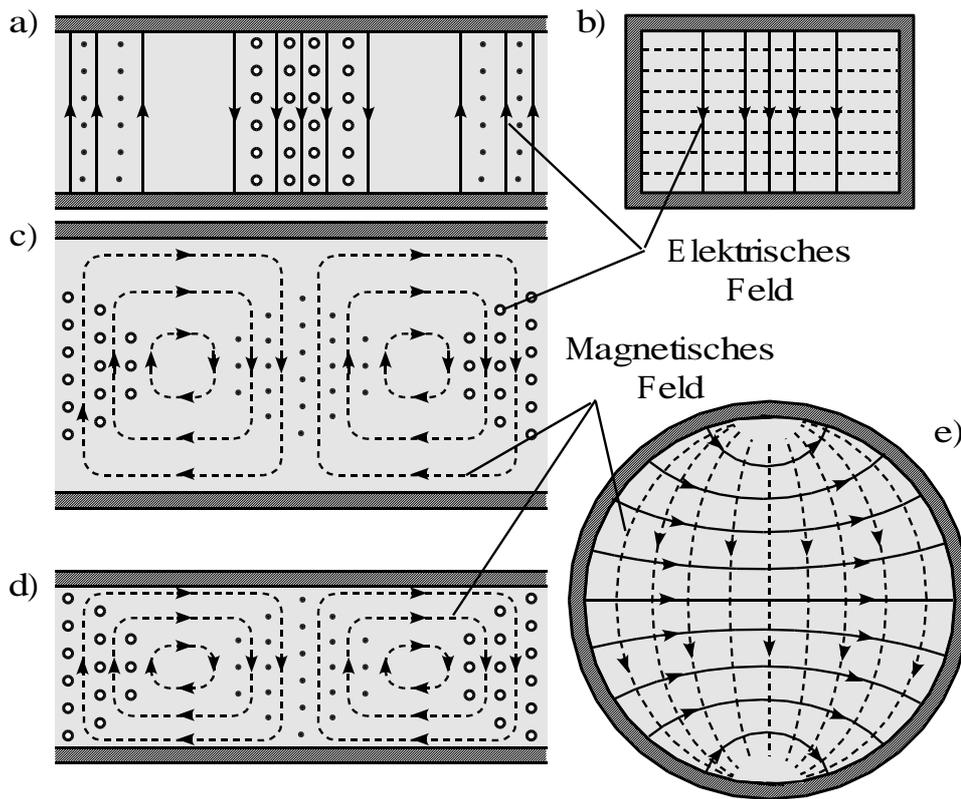


Abbildung 4.3: Elektrische und magnetische Feldverteilungen a)–c) TE_{01} -Mode im Rechteckhohlleiter und d)–e) TE_{11} -Mode im Rundhohlleiter.

mit der Grenzfrequenz:

$$\omega_c = \frac{\pi}{\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}. \quad (4.6)$$

Der R26-Rechteckhohlleiter grenzt daher für die gegebene Mikrowellenfrequenz $\omega = 15.46 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ mit den Abmessungen $2a = b = 86.36 \text{ mm}$ die in ihm ausbreitungsfähigen Moden auf den TE_{01} -Mode mit einer Grenzfrequenz von $\omega_c = 10.916 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ ein. Die zugehörigen Feldverteilungen sind in Abb. 4.3 a)–c) wiedergegeben.

Zur Lösung von Gl. (4.3) im Rundhohlleiter mit Radius a wird auf Zylinderkoordinaten übergegangen, wodurch obige Randbedingungen zu

$$E_\phi(\rho, \phi, z) = 0, \quad \text{für } \rho = a, \quad (4.7)$$

umformuliert werden. Wiederum ein Separationsansatz führt diesmal über Schwingungs- und Besselsche Differentialgleichung zu folgenden TE_{mn} -Moden [79]

$$\begin{aligned} E_\rho &= \frac{-i\omega n}{\omega_c^2 \epsilon \rho} [A \cos(n\phi) - B \sin(n\phi)] J_n(\omega_c \sqrt{\mu\epsilon} \rho) e^{-i\beta z}, \\ E_\phi &= \frac{i\omega \sqrt{\mu}}{\omega_c \sqrt{\epsilon}} [A \sin(n\phi) + B \cos(n\phi)] J'_n(\omega_c \sqrt{\mu\epsilon} \rho) e^{-i\beta z}, \\ H_\rho &= \frac{-i\beta}{\omega_c \sqrt{\mu\epsilon}} [A \sin(n\phi) + B \cos(n\phi)] J'_n(\omega_c \sqrt{\mu\epsilon} \rho) e^{-i\beta z}, \\ H_\phi &= \frac{-i\beta n}{\omega_c^2 \mu \epsilon \rho} [A \cos(n\phi) - B \sin(n\phi)] J_n(\omega_c \sqrt{\mu\epsilon} \rho) e^{-i\beta z}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

mit Grenzfrequenz

$$\omega_c = \frac{x'_{mn}}{a \sqrt{\mu\epsilon}}. \quad (4.9)$$

Mit x'_{mn} wird dabei die n -te Nullstelle der Ableitung $J'_m(x)$ der Besselfunktion m -ter Ordnung $J_m(x)$ bezeichnet. Der Radius der Plasmakammer ist mit $a = 45 \text{ mm}$ damit so gewählt, dass bei der Mikrowellenfrequenz $\omega = 15.46 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ nur noch der TE_{11} -Mode (mit $x'_{11} = 1.841$ aus [79]) mit einer Grenzfrequenz von $\omega_c = 12.27 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ ausbreitungsfähig ist.

Der Phasenfaktor β ermöglicht dabei die Abschätzung der erforderlichen Kurzschlusschieberstellung als Begrenzung der Plasmakammer, um das Feldmaximum in die Kammermitte zu legen: so wird für den TE_{11} -Mode die Wellenlänge abgeschätzt zu $\lambda_{11} = 202.5 \text{ mm}$. Die Feldverteilungen des elektrischen und magnetischen Feldes dieses Modes sind in Abb. 4.3 d)–e) dargestellt.

4.2 Messung der absorbierten Mikrowellenleistung zur Einstellung und Charakterisierung reproduzierbarer Plasmen

Die Eigenschaften des mikrowellenangeregten Plasmas hängen stark von der Leistungseinkopplung, kontrolliert über die beiden Kurzschlusschieberstellungen des Rechteckhohlleiter-T-Stücks, ab. Als weitere charakteristische Größe wird neben der Stickstoffatomdichte daher auch für jedes untersuchte Plasma der Zeitverlauf der absorbierten Leistung gemessen. Diese ist auch eine Eingangsgröße für das kinetische Plasmamodell, das in Kap. 5 den Messungen gegenübergestellt wird.

Die Messung der absorbierten Leistung geschieht mit Hilfe von am Richtkoppler angebrachten Mikrowellendioden (Kristalldetektoren, Hewlett Packard, Typ 423B). Unter Ausnutzung von Interferenzeffekten wird vom Richtkoppler ein um 60 dB abgeschwächter Bruchteil der hinlaufenden und der rücklaufenden Mikrowellenleistung ausgekoppelt und über Mikrowellenabschwächer mit nochmals 30 dB Abschwächung auf die Kristalldetektoren gelenkt. Kristalldetektoren und Abschwächer werden zuvor mit Hilfe eines Netzwerkanalysators (Hewlett Packard, Typ 8752A), der Mikrowelle bekannter Leistung erzeugt, kalibriert. Die Kalibrierkurven der Kristalldetektoren sind in Abb. 4.4 a wiedergegeben. Zur Umrechnung der gemessenen Spannungskurven wird jeweils ein an die doppelt logarithmierte Kurve angepasstes Polynom vierter Ordnung verwendet.

Das von den Mikrowellendioden gemessene Spannungssignal der hin- und rücklaufenden Leistung wird von einem Oszilloskop (LeCroy, Typ LC 584 A, 1 GHz) aufgenommen. Abb. 4.4 b zeigt die Zeitverläufe der auf Leistung umgerechneten Spannungskurven bei Zündung eines 20 Hz, $100\ \mu\text{s}$ N_2 -Plasmas bei 10 mbar bzw. ohne Zündung bei gleicher Kurzschlusschieberstellung, aber mit zur Vermeidung der Zündung hinreichend erhöhtem Druck. Ohne Zündung des Plasmas liefern Hin- und Rücklauf bei dieser Messung nahezu identische Kurven, was auf vernachlässig-

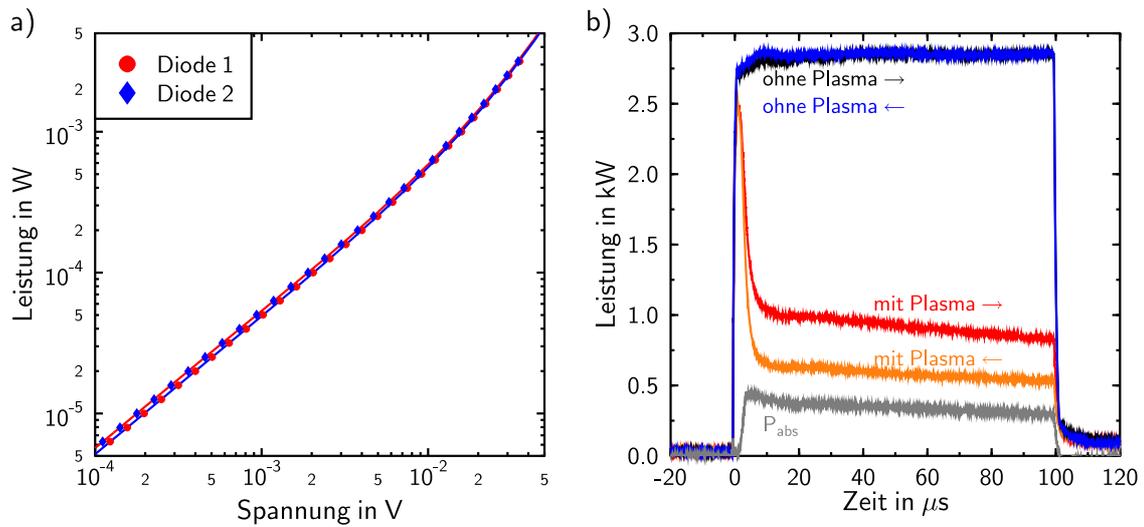


Abbildung 4.4: a) Kalibrierkurven der Mikrowellendiode b) Bestimmung der absorbierten Mikrowellenleistung am Beispiel eines 20 Hz, 10 mbar, 100 μs N₂-Plasmas, \rightarrow = Hinlauf der Mikrowelle, \leftarrow = Rücklauf der Mikrowelle.

bare Leistungsverluste z.B. durch Wanderwärmung durch Stromfluss auf der Mikrowellenstrecke hinter dem Richtkoppler schließen lässt. Erst bei Zündung eines Plasmas sind merkliche Differenzen zwischen hin- und rücklaufender Leistung zu beobachten, die als Maß für die vom Plasma absorbierte Leistung dienen. Um aber auch eventuell auftretende Differenzen zwischen Hin- und Rücklauf ohne Plasmazündung zu berücksichtigen, wird zur Bestimmung der absorbierten Leistung zusätzlich zur Differenz zwischen Hin- (Index h) und Rücklauf (Index r) mit Plasmazündung (Index m) noch ein Korrekturfaktor der Leistungsdifferenz zwischen Hin- (Index h) und Rücklauf (Index r) ohne Plasmazündung (Index o) eingeführt, so dass die vom Plasma absorbierte Mikrowellenleistung P_{abs} erhalten wird zu:

$$P_{\text{abs}} = P_{\text{mh}} - P_{\text{mr}} - \frac{1}{2}(P_{\text{mh}} + P_{\text{mr}}) \frac{P_{\text{oh}} - P_{\text{or}}}{\frac{1}{2}(P_{\text{oh}} + P_{\text{or}})}. \quad (4.10)$$

Um Plasmen reproduzierbar einstellen zu können, wird eine Messgröße benötigt, die instantan bei Justage der Kurzschlusschieberstellung ein Maß für die absorbierte Leistung oder die erhaltene Feldstärke in der Plasmakammer liefert. Hierzu wird eine an die Kammerwand im Winkel von 45° zur Polarisationsrichtung des TE_{11} -Modes mit 1 mm Eindringtiefe montierte Antenne von 1 mm Durchmesser verwendet. Sie koppelt einen Bruchteil des Feldes vor der Kammerwand aus und leitet dieses über zwei 6 dB Abschwächer an einen Kristalldetektor (Hewlett Packard, Typ 423B), dessen Spannungssignal vom Oszilloskop (LeCroy, Typ LC 584 A, 1 GHz) zeitlich integriert als Justiergröße dient.

4.3 Messung absoluter Stickstoffatomdichten

Zum Erhalt der im Folgenden dargestellten Raum- und Zeitprofile der Stickstoffatomdichte werden nicht zu jedem Raum- bzw. Zeitpunkt vollständige TALIF-Profile, wie in Abb. 4.5 a wiedergegeben, aufgenommen sondern jedes TALIF-Profil durch Mittelung der Messung bei drei Anregungslaserpositionen repräsentiert, der zuvor experimentell ermittelten Maximumsposition und den um $\pm 0.050 \text{ cm}^{-1}$ benachbarten Positionen. Dass dadurch in ausreichender Weise Profilverbereiterungen durch Temperatureffekte sowie eine mögliche Wellenlängendrift des Anregungslasers berücksichtigt werden, zeigt Abb. 4.5 b durch Gegenüberstellung dieser wesentlich zeitsparenderen Messmethode mit Auswertungen von vollständig aufgenommenen TALIF-Profilen am 20 Hz, $300 \mu\text{s}$ N_2 -Plasma bei 10 mbar: es wird eine gute Übereinstimmung erzielt.

Beide Messmethoden bestätigen weiterhin einen unerwarteten, starken Anstieg des TALIF-Signals ungefähr um einen Faktor 1.5 nach $300 \mu\text{s}$, d.h. nach Abschalten der Mikrowellenleistung. Der nach weiteren $50 \mu\text{s}$ erfolgende schnelle Abfall des Signals ist auf Verunreinigungen im Plasma zurückzuführen. Für die folgenden Messungen wurde daher eine

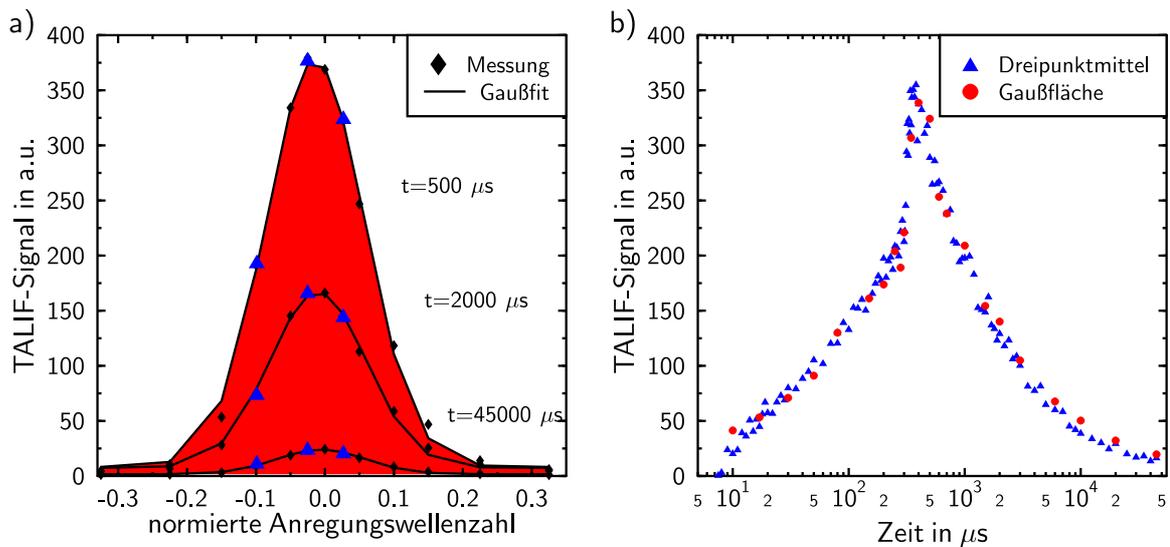


Abbildung 4.5: Exemplarische Messung am 20 Hz, $300 \mu s$ N_2 -Plasma bei 10 mbar: a) TALIF-Profil mit angepasstem Gaußprofil und markierten Messpunkten der Dreipunktmittelung b) Vergleich von Dreipunktmittelung und Gaußprofilfläche beim Zeitprofil über eine Mikrowellenperiode.

Adsorptionsfalle (Leybold, Typ A 8911) gefüllt mit Zeolith zwischen Plasmakammer und Drehschieberpumpe eingebaut, um Rückdiffusion von Öl in den Rezipienten auszuschließen und den Wasseranteil zu minimieren.

Eine Wiederholung dieser Messung mit dem neuen Aufbau zeigt Abb. 4.6 a. Der starke Anstieg des TALIF-Signals nach Pulsende erweist sich als reproduzierbar. Das Zeitprofil wurde dabei mit dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Verfahren des Untergrundabzugs durch Messung der reinen Plasmaemission an jedem zweiten Plasma erhalten. In Abb. 4.6 b sind dagegen eine Messung ohne Abzug der Plasmaemission und eine reine Plasmaemissionsmessung dargestellt. Es zeigt sich, dass während des Mikrowellenpulses das eigentliche TALIF-Signal nur ungefähr ein Viertel bis ein Drittel des Gesamtsignals beträgt.

Als Ursache für den Anstieg des TALIF-Signals nach Pulsende wäre damit eine Übersteuerung des Multipliers durch die starke Plasmaemission denk-

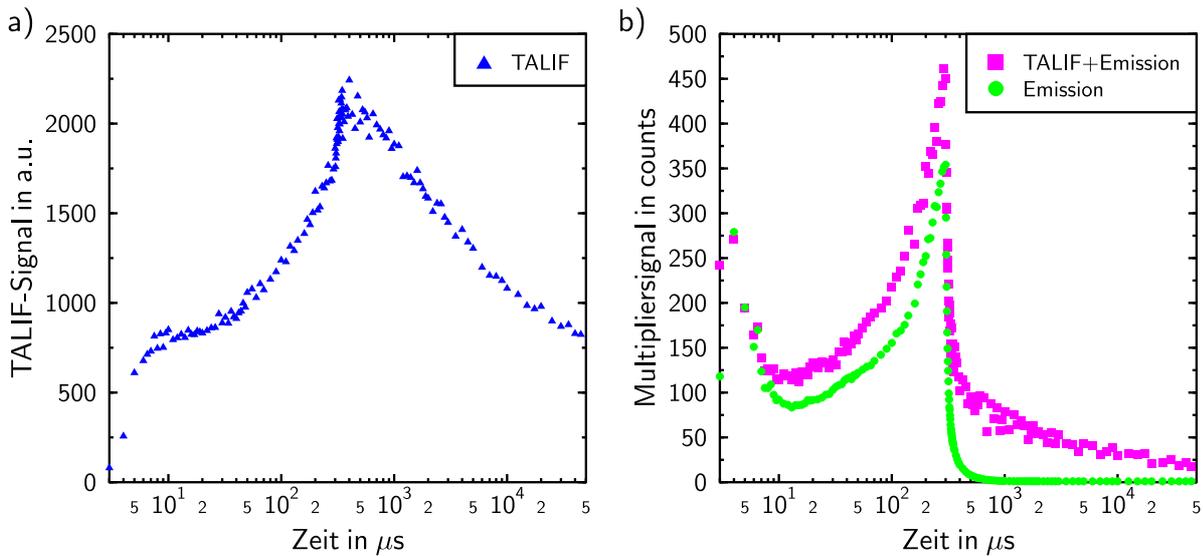


Abbildung 4.6: Zeitprofile am 20 Hz, $300 \mu s$ N_2 -Plasma bei 10 mbar a) TALIF-Signal abzüglich Plasmaemission b) Plasmaemission und TALIF-Signal mit Plasmaemission.

bar, so dass dieser erst nach Abklingen der Emission für das eigentliche TALIF-Signal wieder die volle Empfindlichkeit besitzt. Dies kann mittels des in Abb. 4.7 a wiedergegebenen Multiplier-Sättigungstests überprüft werden. Dazu wird das TALIF-Signal am emissionsstarken N_2 -Plasma bei 30 mbar ohne Untergrundabzug oder das Emissionssignal einer an die Stelle des Laserfokus gebrachten Glühfadenlampe mit Graufiltern schrittweise abgeschwächt. Die Graufilter werden zuvor mit geringen Intensitäten relativ zueinander kalibriert. Hier kann bis zu einem Faktor drei über die in Abb. 4.6 b beobachtete Bestrahlungsstärke hinaus Sättigung ausgeschlossen werden.

Eine andere Fehlerquelle in der Detektion könnte eine falsche zeitliche Abstimmung von TALIF-Signal- und der eine Periode später erfolgenden Untergrundmessung sein. Dies würde einer Verschiebung der in Abb. 4.6 b dargestellten Kurven gegeneinander entsprechen und könnte im Bereich des starken Emissionsabfalls bei Abstimmungsfehlern im Bereich einiger 10 Mikrosekunden ebenfalls einen Anstieg des TALIF-Signals erzeugen. Um dies auszuschließen wird das TALIF-Signal im interessierenden

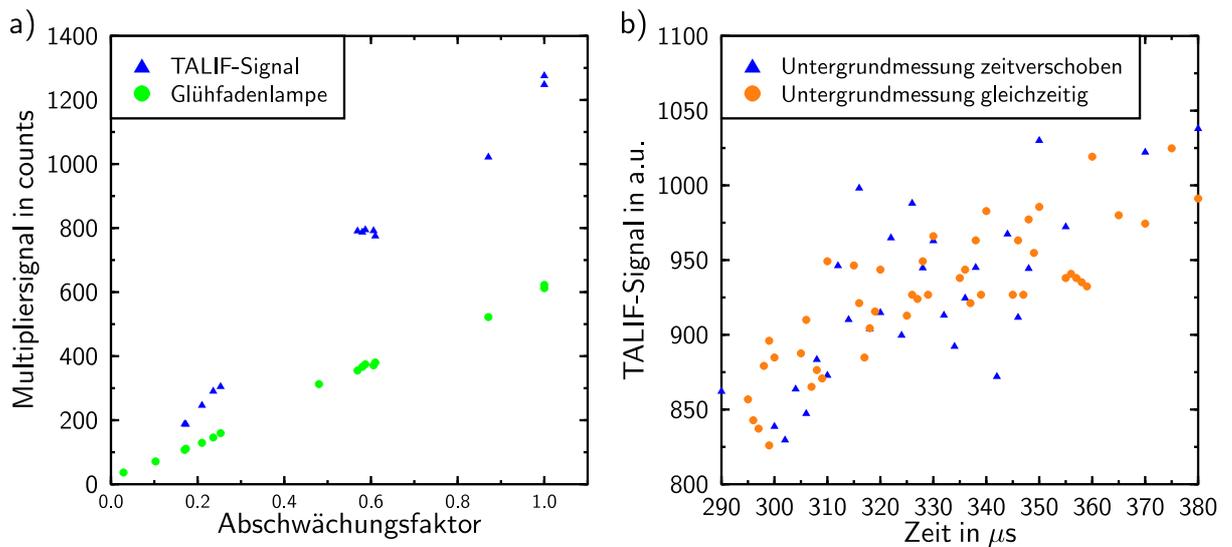


Abbildung 4.7: Kontrolle der TALIF-Signal-Aufnahme a) Multiplier-Sättigungstest b) Vergleich der Signale am 20 Hz, $300 \mu\text{s}$ N_2 -Plasma bei 5 mbar mit Abzug der Plasmaemission durch gegenüber TALIF-Signal-Detektion um eine Periodendauer zeitlich verschobene Untergrundmessung und durch gleichzeitig aufgenommene Untergrundmessung.

Zeitbereich nach $300 \mu\text{s}$ bei der zentralen Anregungswellenlänge ohne Untergrundabzug mittels eines Oszilloskops (LeCroy, Typ LC 584 A, 1 GHz) zeitlich aufgelöst aufgenommen. Dabei erwies sich das Signal des wenige Nanosekunden vor dem TALIF-Signal detektierten reinen Untergrundes gleich dem ca. 150 ns nach dem TALIF-Signal detektierten reinen Untergrundes. Dadurch konnte das Maximum des TALIF-Signals mit Untergrund von diesem zeitgleich getrennt werden. Der Vergleich dieser TALIF-Signale mit gleichzeitigem Untergrundabzug mit den sonst verwendeten TALIF-Signalen mit dem eine Periode später erfolgenden Untergrundabzug in Abb. 4.7 b zeigt eine Reproduktion des Anstiegs.

Weiterhin wurde die zeitliche Abstimmung von Mikrowellenpuls und Anregungslaserschuss mit Hilfe des Oszilloskops sichergestellt. Der gemessene Anstieg des TALIF-Signals nach Abschalten der Mikrowellenleistung wird daher im Folgenden als eine Eigenschaft des Zeitverhaltens der

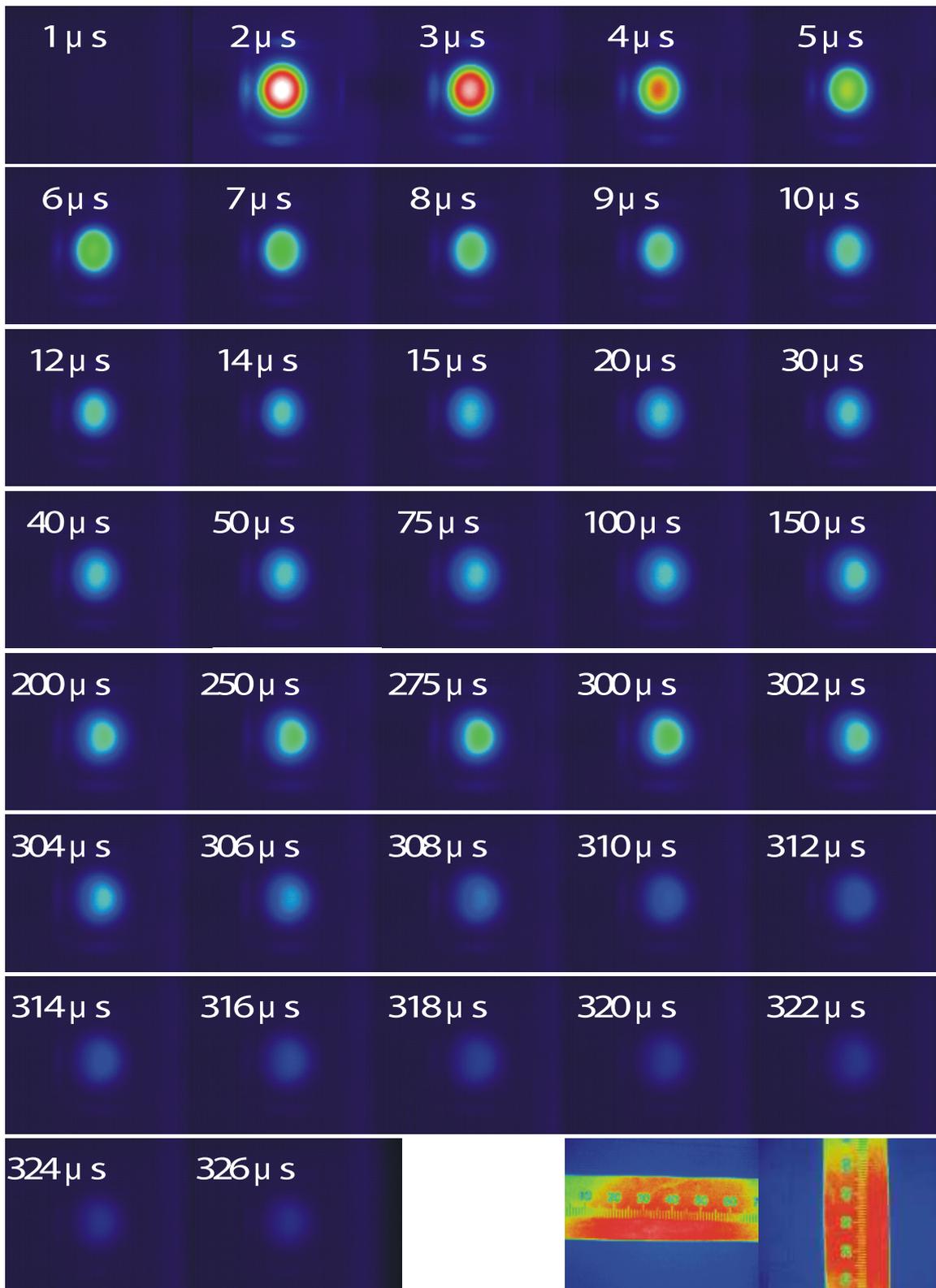


Abbildung 4.8: Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Plasmaemission bei 20 Hz Repetitionsfrequenz, $300 \mu s$ Pulsdauer, 10 mbar, 11 sccm N_2 mit einer intensivierten CCD-Kamera, 75 ns Belichtung, Blende 5.6, 300 Mittelungen, Maßstab unten rechts.

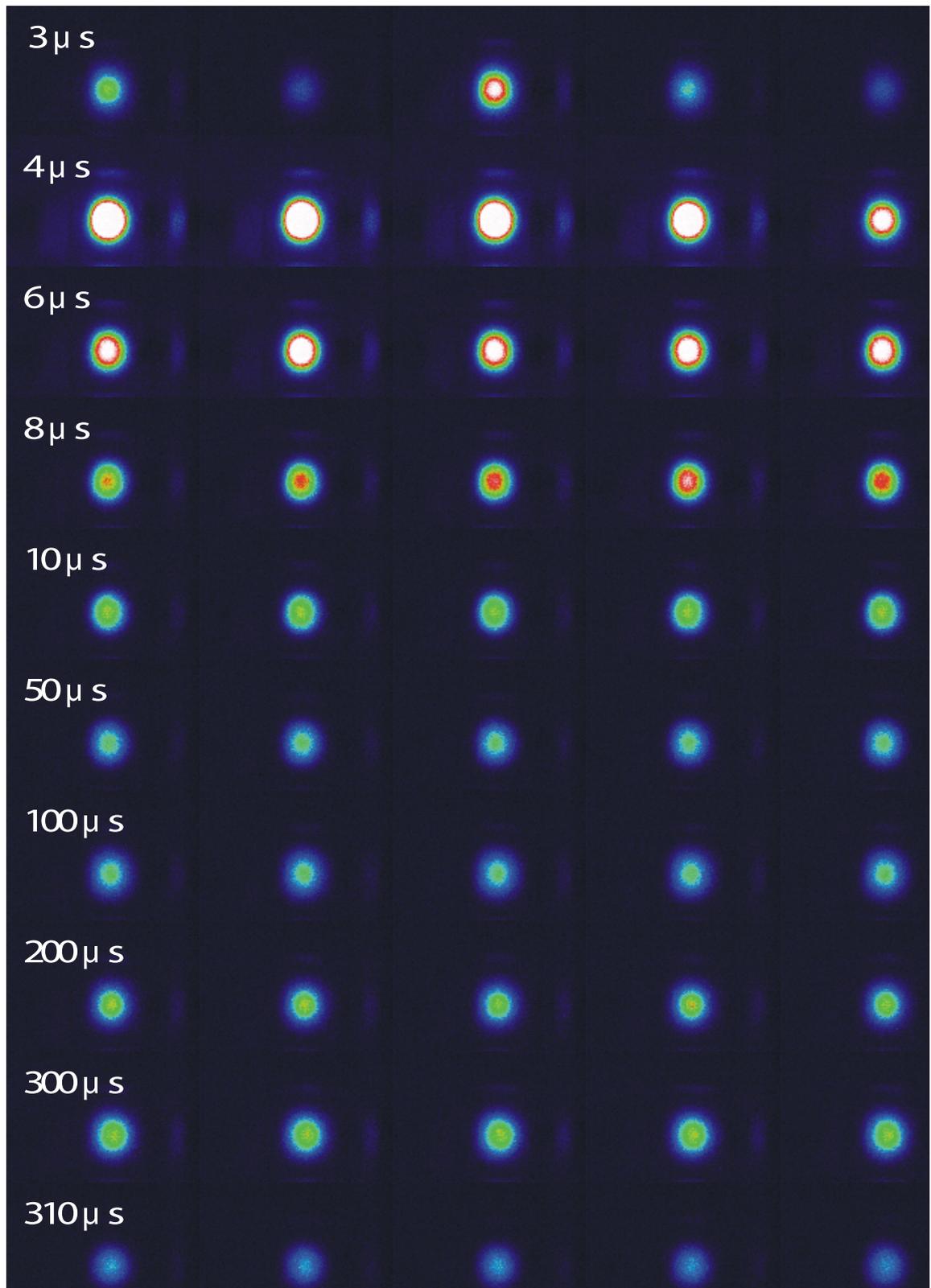


Abbildung 4.9: Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Plasmaemission bei 20 Hz Repetitionsfrequenz, 300 μs Pulsdauer, 10 mbar, 11 sccm N_2 mit einer intensivierten CCD-Kamera, 250 ns Belichtung, Blende 5.6, pro Zeitpunkt jeweils 5 Einzelschüsse.

detektierten Stickstoffatomdichte im Grundzustand interpretiert. Eine plasmachemische Deutung wird sich in Kap. 5 durch Vergleich mit dem kinetischen Plasmamodell ergeben.

Der in Abb. 4.6 b gemessene zeitliche Verlauf der Plasmaemission kann durch Messungen mit einer intensivierten CCD-Kamera (Soliton, Typ 4 Quick) bestätigt werden. Abb. 4.8 zeigt die Emissionserscheinungen beim 20 Hz, 300 μ s N₂-Plasma bei 10 mbar, die über 300 Mikrowellenpulsperioden gemittelt wurden. Danach wird zu jedem Zeitpunkt im X-Y-Schnitt ein kreisförmiges Plasma erhalten. Die Emissionsintensität ist dabei gaußförmig verteilt.

Ein Problem des Untergrundabzugs bei der TALIF-Signalaufnahme wird durch den Vergleich von jeweils fünf Einzelbildern derselben Plasmaemission von verschiedenen Mikrowellenpulsperioden ohne Mittelung in Abb. 4.9 deutlich: der Zeitpunkt der Plasmazündung schwankt innerhalb der ersten 10 μ s, so dass reproduzierbare Plasmen und damit zuverlässiger Untergrundabzug erst danach möglich sind. Auf eine Darstellung des untergrundbereinigten TALIF-Signals während der Zündphase des Plasmas wird daher meistens verzichtet, in den Messungen vereinzelt auftretende starke Dichteschwankungen sind auf diesen Effekt zurückzuführen.

4.3.1 Räumliche Verteilung zu verschiedenen Zeitpunkten

Zur Aufnahme der räumlichen Verteilung der Stickstoffatomdichte im Plasma wird die Plasmakammer in X -Richtung gegen den Anregungslaserstrahl und den Detektionsaufbau schrittmotorgesteuert verschoben. Hier stellt sich das Problem des durch den Detektionsaufbau eingeschränkten Raumwinkels, der sich bei Kammerverschiebung ändert und damit die Detektionseffektivität in Abhängigkeit von der Koordinate X verändert.

Zur Korrektur dieses Effektes wird daher anstelle des Anregungslasers eine ebenfalls raumfeste Glühfadenlampe in die Plasmakammer an den

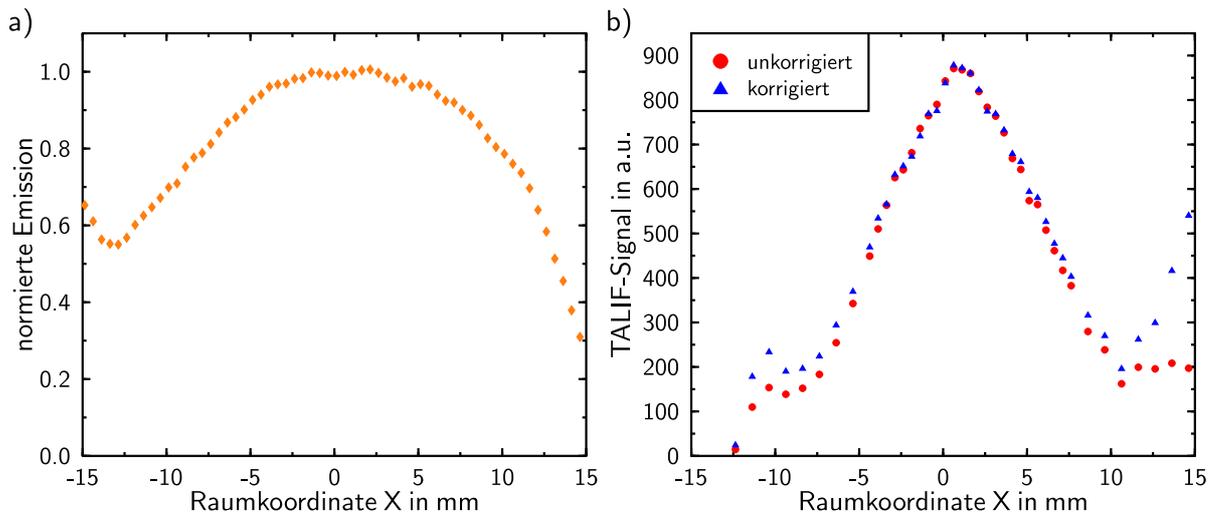


Abbildung 4.10: a) Messung der Detektionseffektivität mittels Glühfadenslampe b) Korrektur der Raumprofile mit der gemessenen Detektionseffektivität.

Ort des Fokus gebracht und damit die relative Detektionseffektivität des Aufbaus in Abhängigkeit von der Koordinate X vermessen. Wie in Abb. 4.10 dargestellt, werden durch Division durch diese Detektionseffektivität die gemessenen TALIF-Raumprofile korrigiert.

Das auf diese Weise vermessene Zeitverhalten der räumlichen Verteilung der Stickstoffatomdichte ist in Abb. 4.11 a, b für ein 20 Hz, 100 μs N_2 -Plasma bei 10 mbar mit angepassten Gaußkurven wiedergegeben.

Die mit der Anpassung erhaltenen Halbwertsbreiten σ der Gaußkurven und Raumprofilzentren X_0 zeigt Abb. 4.11 c in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Entwicklung beginnt mit einer bezüglich der Plasmamitte bei $X \approx 1$ mm asymmetrischen Verteilung. Sie erreicht ihr Maximum erst ca. 50 μs nach Abschalten der Mikrowellenleistung, der Stickstoffatomdichtestieg nach Pulsende wird hier also wieder reproduziert. Diese Verteilung maximaler Dichte bleibt über ca. 350 μs lang stabil bevor ein Zerfließen des Profils durch Zunahme der Halbwertsbreite mit steigendem X_0 , d.h. mit Tendenz zum Mikrowelleneinkoppelfenster, zu erkennen ist.

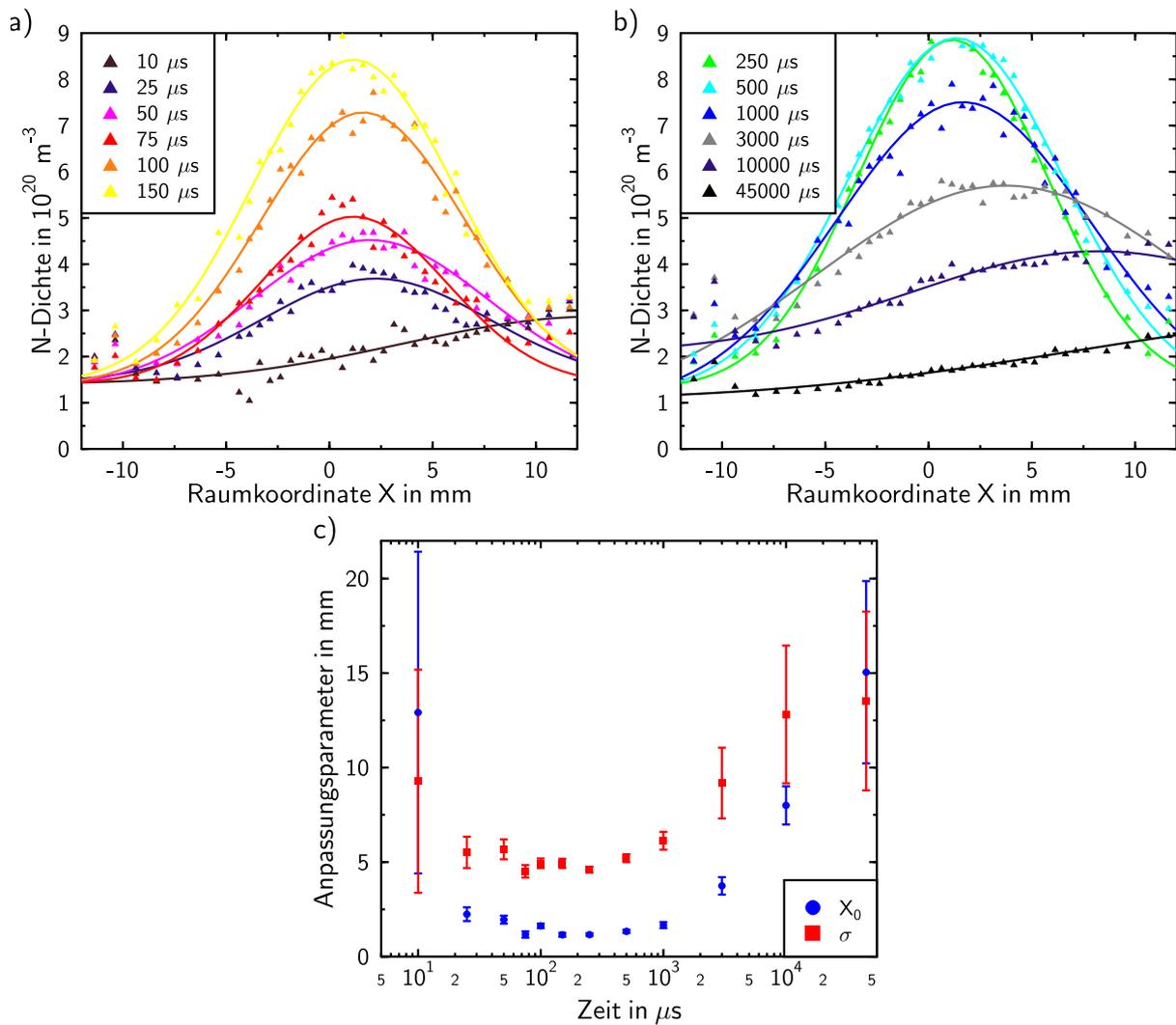


Abbildung 4.11: a) und b) Raumprofile mit angepassten Gaußkurven zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen am 20 Hz, $100 \mu\text{s}$ Plasma mit 10 sccm N_2 6.0 bei 10 mbar c) mit Anpassung der Gaußkurven erhaltene Halbwertsbreiten σ und Raumprofilzentren X_0 .

Bei $t = 45000 \mu\text{s}$ ist immer noch eine asymmetrisch verteilte restliche Stickstoffatomdichte vorhanden, die bis zur folgenden Periode erhalten bleibt und damit auch die Ursache für die asymmetrische Anfangsverteilung ist.

4.3.2 Zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit vom Ort

Der im vorangegangenen Abschnitt beobachtete Anstieg der Stickstoffatomdichte nach Abschalten des Mikrowellenpulses und das beobachtete Diffusionsverhalten in der Phase des späten Plasmanachleuchtens werden nun in ihrer zeitlichen Entwicklung an verschiedenen Raumpositionen vermessen.

Das Ergebnis zeigen Abb. 4.12 und Abb. 4.13 für das 20 Hz, 100 μs N_2 -Plasma bei 10 mbar. Der Anstieg der Stickstoffatomdichte nach Abschalten des Mikrowellenpulses tritt nur innerhalb eines Radius von ca. 6 mm auf, was ungefähr der Halbwertsbreite des noch nicht auseinander diffundierten Stickstoffatomdichteprofiles entspricht. In weiter außerhalb liegende Bereiche gelangen Stickstoffatome eindeutig erst durch Diffusion, was die hier fehlende Stickstoffatomdichteproduktion während des Mikrowellenpulses und der mit größer werdendem Radius immer später auftretende und flacher verlaufende Dichteanstieg zeigen. Auch hier ist eine von einer Periode zur nächsten übrigbleibende Stickstoffatomdichte als Untergrunddichte zu beobachten.

Um dieses von der Diffusion stark beeinflusste Zeitverhalten des Abfalls der Stickstoffatomdichte im Plasmanachleuchten zu beschreiben und zu untersuchen, ob noch andere Produktions- oder Vernichtungsmechanismen mitwirken, wird im Folgenden eine stark vereinfachte, nur auf wesentliche Effekte reduzierte Darstellung der Prozesse im Plasmanachleuchten vorgestellt, die zu einem analytischen Ausdruck für das Zeitverhalten der Stickstoffatomdichte führt. Dieser kann an die Messkurven mittels nichtlinearem Fit angepasst werden und liefert durch das Anpassungsverhalten und die Anpassungsparameter weitere Informationen über das Plasma. Untersucht wird dabei der Zeitraum 100 μs nach Abschalten des Mikrowellenpulses, so dass der Effekt des steilen Stickstoffatomdichteanstiegs hier nicht mit berücksichtigt wird.

Wird zunächst nur die reine Atomdichteabnahme durch Diffusion betrachtet, so liefert die Kontinuitätsgleichung mit Teilchenstromdichte \vec{j} für die Stickstoffatomdichte n_{N} ,

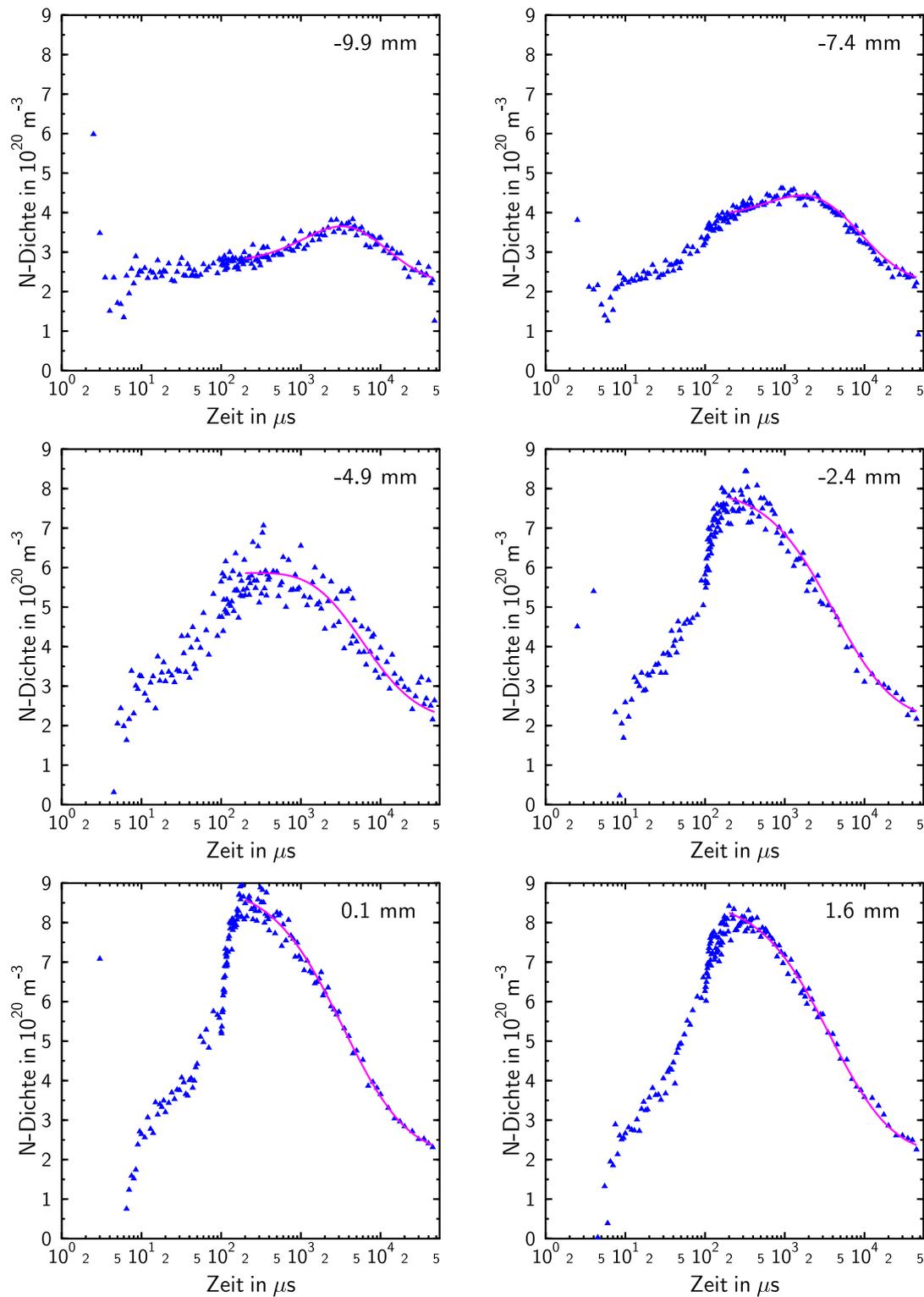


Abbildung 4.12: Zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in Abhängigkeit vom Ort gemessen am 20 Hz, $100 \mu\text{s}$ Plasma mit 10 sccm N_2 6.0 bei 10 mbar.

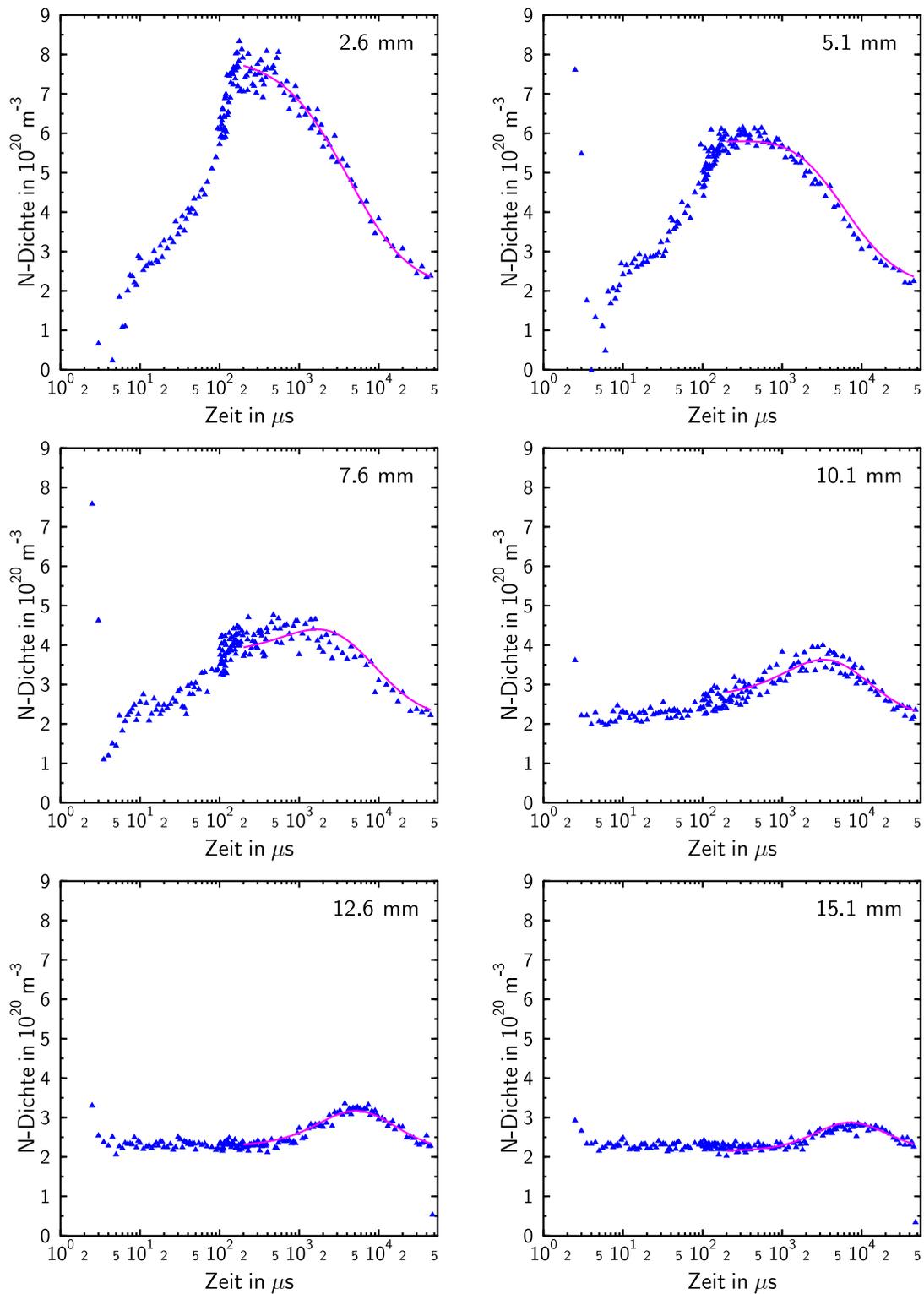


Abbildung 4.13: Zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in Abhängigkeit vom Ort gemessen am 20 Hz, 100 μs Plasma mit 10 sccm N_2 6.0 bei 10 mbar.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial n_N}{\partial t} = 0, \quad (4.11)$$

zusammen mit dem Fickschen Gesetz $\vec{j} = -D\vec{\nabla}n_N$ die zeitabhängige Diffusionsgleichung

$$D\vec{\nabla}^2 n_N - \frac{\partial n_N}{\partial t} = 0 \quad (4.12)$$

mit räumlich konstantem Diffusionskoeffizienten D .

Wird zu Kugelkoordinaten übergegangen, so fällt die Winkelabhängigkeit aufgrund der experimentell gegebenen Kugelsymmetrie des Plasmas heraus und

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n_N(r, t)}{\partial r} \right) - \frac{\partial n_N(r, t)}{\partial t} = 0 \quad (4.13)$$

wird erhalten. Die Lösung dieser linearen, partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung, die die experimentellen Randbedingungen erfüllt, ist durch eine in Amplitude und Halbwertsbreite zeitabhängige Gaußverteilung

$$n_N(r, t) = \frac{A}{(\sigma_0^2 + 2Dt)^{3/2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{r^2}{\sigma_0^2 + 2Dt}} \quad (4.14)$$

gegeben mit σ_0 als Halbwertsbreite des Gaußprofils zu Diffusionsbeginn. Die Forderung, dass bei Einsetzen der Diffusion in der Plasmamitte die Stickstoffatomdichte $n_N(r=0, t=0) = n_N^0$ vorhanden sei, bestimmt den Amplitudenfaktor A zu

$$A = \sigma_0^3 n_N^0. \quad (4.15)$$

Eine Anpassung von Lösung (4.14) an die Messkurven zeigt einen zu schnellen Abfall der Stickstoffatomdichte. Es wird daher ein Quellterm $dn_N(r, t)/dt$ zur Produktion von Stickstoffatomen auf der rechten Seite von Gl. (4.13) eingeführt. Dies geschieht mit der Näherung, dass die Teilchendichten, die zur Produktion von Stickstoffatomen führen, im Plasma

dieselbe gaußförmige Anfangsverteilung und denselben Diffusionskoeffizienten wie die bereits vorhandene Stickstoffatomdichte aufweisen. Dann kann dieser Quellterm durch einen rein zeitabhängigen Amplitudenfaktor $R(t)$ und einen zeit- und ortsabhängigen Diffusionsfaktor in Form des Gaußprofils obiger homogener Lösung beschrieben werden. Um $R(t)$ dabei mit der Dimension von Dichte pro Zeit zu erhalten, wird der in der Normierung auftretende obige Volumenfaktor σ_0^3 schon vorgezogen. Somit wird Gl. (4.13) ergänzt zu:

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n_N(r, t)}{\partial r} \right) - \frac{\partial n_N(r, t)}{\partial t} = \frac{\sigma_0^3 R(t)}{(\sigma_0^2 + 2Dt)^{3/2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{r^2}{\sigma_0^2 + 2Dt}}. \quad (4.16)$$

Eine Lösung von Gl. (4.16) wird mittels Variation der Konstanten in der homogenen Lösung (4.14) gefunden zu:

$$n_N(r, t) = \frac{\sigma_0^3}{(\sigma_0^2 + 2Dt)^{3/2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{r^2}{\sigma_0^2 + 2Dt}} \left[\int_0^t R(t') dt' + C \right]. \quad (4.17)$$

Der rein zeitabhängige Amplitudenfaktor $R(t)$ stellt nun ein $dn_N^{\text{Quelle}}(t)/dt$ dar, das die zeitliche diffusionsfreie Entwicklung der zusätzlichen Produktion der Stickstoffatome in der Plasmamitte beschreibt.

Der Bestimmung von $R(t)$ liegen dabei folgende Überlegungen zugrunde: im betrachteten Zeitraum $\geq 100 \mu\text{s}$ nach Abschalten des Mikrowellenpulses stehen die eine Halbwertszeit von ca. $50 \mu\text{s}$ nach Abschalten des elektrischen Feldes aufweisenden Elektronen (vgl. Messungen in [11]) zur Stickstoffatomproduktion bereits nicht mehr zur Verfügung. Das reine Stickstoffplasma besitzt jedoch die charakteristische Eigenschaft, absorbierte Energie in vibratorischer Anregung der Stickstoffmoleküle zu speichern (vgl. auch Abschnitt 5.1.2). Diese kann durch Stöße der Moleküle untereinander (VV-Stöße) umverteilt werden. Dabei wird ein Vibrationsquant vom geringer angeregten Molekül zur weiteren Anregung des höher angeregten Moleküls genutzt und der Energieüberschuss in kinetische Energie umgesetzt. Umgekehrt reicht die Energiedifferenz eines Übergangs des höher angeregten Moleküls zur Anregung des anderen dagegen nicht aus, da

die Energieniveauabstände mit steigender Energie kleiner werden. Dieser „anharmonisches Pumpen“ genannte Effekt bewirkt damit eine gerichtete Energieübertragung zugunsten hoher Vibrationsniveaus. Mit einer Rate von $10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ nach [25] für VV-Stöße ergeben sich Reaktionszeiten von ca. 1 ms für einen Quantenaustausch. Bis das anharmonische Pumpen zur Dissoziation führt, wird es deshalb einige Millisekunden dauern und fällt damit in die betrachtete Phase des Plasmanachleuchtens.

In diesem Modell wird die Stickstoffatomproduktion daher realisiert durch vibratorisch hoch angeregte Stickstoffmoleküle N_2° , die sich energetisch nur wenige Vibrationsquanten unter dem dissoziierten Zustand befinden ($v \leq 45$) und diesen durch Stoß mit anderen vibratorisch angeregten Stickstoffmolekülen N_2^{**} durch Vibrationsquantenaustausch erreichen. Die Stoßpartner werden dadurch in energetisch niedrigere Vibrationszustände N_2^* überführt, so dass die Reaktionsgleichung zur Produktion von Stickstoffatomen lautet:



wobei im Folgenden der zugehörige Ratenkoeffizient mit k bezeichnet wird. Dabei können die hoch angeregten Zustände N_2° als eine Zusammenfassung mehrerer hoher vibratorischer Anregungszustände (z.B. $v=40-45$) interpretiert werden, so dass Gl. (4.18) vereinfachend den Austausch mehrerer Vibrationsquanten auf einmal erfasst. Der Prozess in Gl. (4.18) kann durch das Ratengleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{N}}^{\text{Quelle}}(t)}{dt} &= 2kn_{\text{N}_2^{\circ}}(t)n_{\text{N}_2^{**}}(t), \\ \frac{dn_{\text{N}_2^{**}}(t)}{dt} &= -kn_{\text{N}_2^{\circ}}(t)n_{\text{N}_2^{**}}(t), \\ \frac{dn_{\text{N}_2^{\circ}}(t)}{dt} &= -kn_{\text{N}_2^{\circ}}(t)n_{\text{N}_2^{**}}(t) \end{aligned} \quad (4.19)$$

beschrieben werden, das den gesuchten Ausdruck $R(t) = dn_{\text{N}}^{\text{Quelle}}(t)/dt$ enthält. Da dieser nach Gl. (4.17) integriert werden muss, wird die

Lösung $n_{\text{N}}^{\text{Quelle}}(t)$ für das System (4.19) gesucht. Integration zunächst des Gleichungssystems für die Dichten der vibratorisch angeregten Spezies führt unter Verwendung der Abkürzungen $n_{\text{N}_2^{\circ}}(t=0) = n_{\text{N}_2^{\circ}}^0$ und $n_{\text{N}_2^{**}}(t=0) = n_{\text{N}_2^{**}}^0$ zu folgender Lösung für diese Dichten:

$$\begin{aligned} n_{\text{N}_2^{\circ}}(t) &= \frac{n_{\text{N}_2^{**}}^0 - n_{\text{N}_2^{\circ}}^0}{\frac{n_{\text{N}_2^{**}}^0}{n_{\text{N}_2^{\circ}}^0} e^{\left(n_{\text{N}_2^{**}}^0 - n_{\text{N}_2^{\circ}}^0\right)kt} - 1}, \\ n_{\text{N}_2^{**}}(t) &= \frac{n_{\text{N}_2^{**}}^0 - n_{\text{N}_2^{\circ}}^0}{\frac{n_{\text{N}_2^{**}}^0}{n_{\text{N}_2^{\circ}}^0} e^{\left(n_{\text{N}_2^{**}}^0 - n_{\text{N}_2^{\circ}}^0\right)kt} - 1} + n_{\text{N}_2^{**}}^0 - n_{\text{N}_2^{\circ}}^0. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Werden diese Lösungen in die erste Gleichung von System (4.19) zur Bestimmung der Stickstoffatomdichte $n_{\text{N}}^{\text{Quelle}}(t)$ eingesetzt und diese integriert mit der Annahme, dass zu Diffusionsbeginn noch keine Stickstoffatomproduktion durch anharmonisches Pumpen stattgefunden hat, d.h. $n_{\text{N}}^{\text{Quelle}}(t=0) = 0$, so wird die Lösung

$$n_{\text{N}}^{\text{Quelle}}(t) = \frac{2 \left(n_{\text{N}_2^{**}}^0 - n_{\text{N}_2^{\circ}}^0 \right)}{\frac{n_{\text{N}_2^{\circ}}^0}{n_{\text{N}_2^{**}}^0} e^{-\left(n_{\text{N}_2^{**}}^0 - n_{\text{N}_2^{\circ}}^0 \right)kt} - 1} + 2n_{\text{N}_2^{**}}^0 \quad (4.21)$$

gefunden. Einsetzen in Gl. (4.17) und Berücksichtigung obiger Anfangsbedingung $n_{\text{N}}(r=0, t=0) = n_{\text{N}}^0$ zur Bestimmung der Integrationskonstanten C führt schließlich zum gesuchten Ausdruck

$$n_{\text{N}}(r, t) = \frac{\sigma_0^3 e^{-\frac{1}{2} \frac{r^2}{\sigma_0^2 + 2Dt}}}{(\sigma_0^2 + 2Dt)^{3/2}} \left[\frac{2 \left(n_{\text{N}_2^{**}}^0 - n_{\text{N}_2^{\circ}}^0 \right)}{\frac{n_{\text{N}_2^{\circ}}^0}{n_{\text{N}_2^{**}}^0} e^{-\left(n_{\text{N}_2^{**}}^0 - n_{\text{N}_2^{\circ}}^0 \right)kt} - 1} + 2n_{\text{N}_2^{**}}^0 + n_{\text{N}}^0 \right]. \quad (4.22)$$

Diese zeitliche Entwicklung wird nun mit Hilfe der nichtlinearen Regressionsroutine NLIN von SAS (Release 8.2) gleichzeitig an alle in Abb. 4.12 und Abb. 4.13 dargestellten Messkurven mit für jede Kurve einzeln festgesetztem $r = X$, hier als Raumkoordinate interpretiert, und einheitlichen Anpassungsparametern $D, \sigma_0, n_{\text{N}}^0, n_{\text{N}_2^{**}}^0, n_{\text{N}_2^{\circ}}^0$ und k angepasst.

Dabei wird eine für alle Kurven einheitliche Verschiebung der Koordinate r durch Einführung von $r - r_0$ mit r_0 als Anpassungsparameter ermöglicht, da das Plasma geringfügig gegen $X = 0$ verschoben ist.

Eine weitere Koordinatentransformation wird bezüglich der Zeitachse mit $t - t_0$ mit t als gemessene Zeitkoordinate und $t_0 = 100 \mu\text{s}$ durchgeführt, so dass die Diffusion zum Zeitpunkt des Abschaltens des elektrischen Feldes startet. Um die Anstiegseffekte der Stickstoffatomdichte zu diesem Zeitpunkt hier nicht miteinzubeziehen, werden dem Anpassungsprogramm aber nur Messwerte für $t \geq 200 \mu\text{s}$ zur Verfügung gestellt.

Weiterhin wird eine additive Konstante zur Berücksichtigung der von einer Periode zur nächsten übrig bleibenden „Untergrund“-Stickstoffatomdichte n_{U} hinzugefügt.

Die Messkurven sind über mehrere Tage und daher mit unterschiedlichen Justagen des Anregungslaserstrahls aufgenommen worden. Der dadurch entstehende Fehler beim Vergleich der relativen Signalhöhen zweier Kurven könnte mit Hilfe der am selben Plasma detektierten und mit dem oben beschriebenen Verfahren korrigierten Raumprofile aus Abb. 4.11 ausgeglichen werden. Werden alle Kurven bis auf eine zur Absolutkalibrierung benötigte Bezugskurve (mit $X = 0.1 \text{ mm}$) jedoch mit anpassbaren „Justagefaktoren“ multipliziert, so lassen sich diese Fehlerquellen ausschliessen.

Die in Abb. 4.12 und Abb. 4.13 wiedergegebenen Kurven sind bereits durch die mit der Anpassung mit nur bis zu 2% Fehler ermittelten „Justagefaktoren“ in ihrer relativen Signalhöhe zueinander korrigiert. Die angepassten Modellkurven sind ebenfalls eingezeichnet und erzielen eine sehr gute Wiedergabe der gemessenen Kurvenverläufe. Als angepasster Parameter wird ein Diffusionskoeffizient von $D = (68.9 \pm 2.9) \text{ cm}^2/\text{s}$ erhalten.

Dieser ist nach [82] mit der Gastemperatur T und dem Druck p über die bereits in Abschnitt 3.3 genutzte Beziehung

$$D_{AB}[\text{cm}^2/\text{s}] = \frac{1.01325 T[\text{K}]^{1.75} [(M_A + M_B) / (M_A M_B)]^{1/2}}{p[\text{mbar}] \left[(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3} \right]^2} \quad (4.23)$$

verknüpft, wenn Spezies A in Spezies B oder umgekehrt diffundiert. Mit N_2 als A und N als B wird bei 10 mbar mit den Molekulargewichten $M_{\text{N}_2} = 28$ und $M_{\text{N}} = 14$ sowie den Diffusionsvolumina $(\sum v)_{\text{N}_2} = 17.9$ und $(\sum v)_{\text{N}} = 5.69$ aus [82] die Gastemperatur abgeschätzt zu (427.6 ± 10.3) K.

Weiterhin liefert die Anpassung eine Halbwertsbreite der Anfangs-Gaußverteilung der Stickstoffatomdichte im Raum bei $t = 100 \mu\text{s}$ von $\sigma_0 = (4.596 \pm 0.057)$ mm, welche gut übereinstimmt mit der durch Anpassung einer Gaußkurve an das zugehörige Raumprofil erhaltenen Halbwertsbreite von (4.938 ± 0.254) mm. Die geringfügige Verschiebung der Profilmitte gegenüber $X = 0$ ergibt hier mit $r_0 = (0.085 \pm 0.055)$ mm allerdings einen wesentlich geringeren Wert als bei der Gaußprofilanpassung an das entsprechende Raumprofil mit (1.629 ± 0.119) mm.

Als Dichten der vibratorisch angeregten Spezies werden als Vibrationsquant-Donator $n_{\text{N}_2^{**}}^0 = (5.7 \pm 4.7) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und als Akzeptor $n_{\text{N}_2^0} = (1.79 \pm 0.26) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ erhalten. Nach den Modellergebnissen wird mit diesen Dichten eine Stickstoffatomproduktion mit einem Ratenkoeffizienten von $k = (2.14 \pm 1.58) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. Die Gaußverteilung startet dabei mit einer Stickstoffatomdichte im Maximum von $n_{\text{N}}^0 + n_{\text{U}} = (6.668 \pm 0.081) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} + (2.118 \pm 0.047) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} = (8.786 \pm 0.094) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, wovon mit $n_{\text{U}} = (2.118 \pm 0.047) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ noch 24.1 % bis zur nächsten Periode erhalten bleiben.

Die mit diesen Daten berechneten Verläufe der am Quellterm beteiligten Dichten $n_{\text{N}_2^{**}}$, $n_{\text{N}_2^0}$ und $n_{\text{N}}^{\text{Quelle}}$ sind in Abb. 4.14 a dargestellt. Die N-Dichte

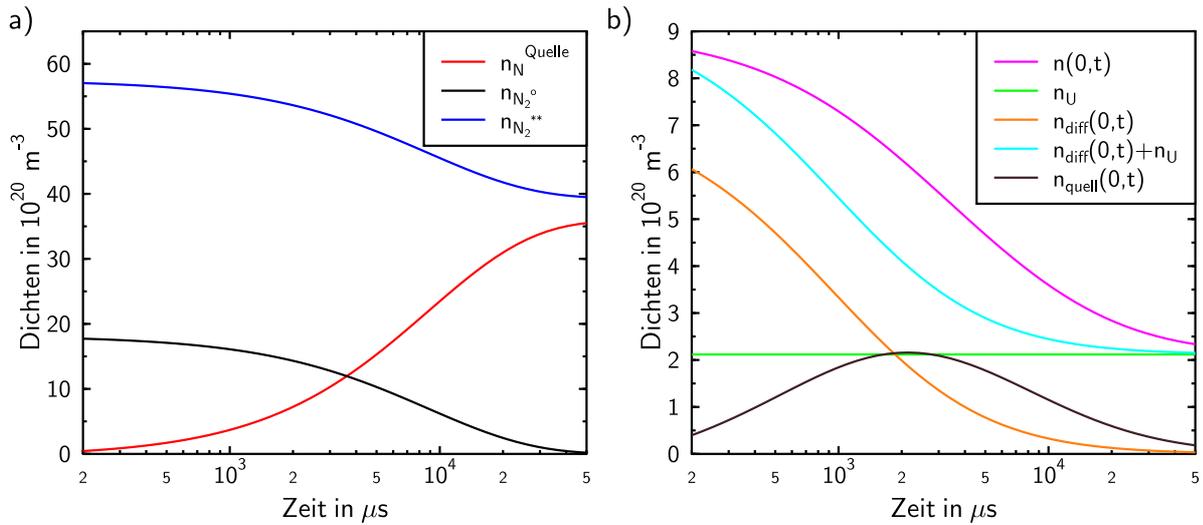


Abbildung 4.14: Modellergebnisse für das 20 Hz, $100 \mu\text{s}$ N_2 -Plasma bei 10 mbar in der Plasmamitte a) am Quellterm beteiligte Spezies b) Einfluss von Quellterm und Untergrund auf die Gesamtstickstoffatomdichte.

steigt doppelt so schnell an wie ihre Quelldichten abfallen entsprechend der Produktion zweier Stickstoffatome aus einem vibratorisch hoch angeregten N_2° . Dazu ist eine gegenüber n_{N_2} dreifach so hohe Stoßpartnerdichte $n_{\text{N}_2^{**}}$ erforderlich.

Der Einfluss der so produzierten Stickstoffatomdichte $n_{\text{N}}^{\text{Quelle}}$ und des von einer Periode zur nächsten übrig bleibenden Untergrunds an Stickstoffatomen n_{U} auf die zeitliche Entwicklung der gesamten Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte $n_{\text{N}}(r = 0, t)$ nach Gl. (4.22) lässt sich anhand von Abb. 4.14 b erkennen: Der schnelle Abfall der ohne zusätzliche Stickstoffatomproduktion erhaltenen homogenen Lösung der Diffusionsgleichung (4.14) in der Plasmamitte $n_{\text{diff}}(r = 0, t)$ wird deutlich durch die ebenfalls diffundierenden neu produzierten Atome $n_{\text{quell}}(r = 0, t)$ im Zeitverlauf der gesamten Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte $n_{\text{N}}(r = 0, t) = n_{\text{diff}}(r = 0, t) + n_{\text{quell}}(r = 0, t) + n_{\text{U}}$ verzögert. Maximalen Einfluss gewinnt die Stickstoffatomproduktion der Vibrationskinetik dabei erst nach ca. $2000 \mu\text{s}$ nach Ende der Mikrowelleneinkopplung ins Plasma. Um den Diffusionseinfluss gegen Ende der Periode noch

geringfügig abschwächen zu können, ist schließlich gegenüber der zu Beginn bei $t = 100 \mu\text{s}$ neu produzierten Stickstoffatomdichte n_{N}^0 fast die sechsfache Dichte an zusätzlich produzierten Stickstoffatomen $n_{\text{N}}^{\text{Quelle}}(t = 50000 \mu\text{s})$ erforderlich. Danach stellt die Vibrationskinetik in der späten Phase des Plasmanachleuchtens einen sechsfach so effektiven N-Produktionsmechanismus dar, wie die N_2 -Dissoziation durch Elektronenstoß in der Phase der Mikrowelleneinkopplung.

Im Folgenden wird der Einfluss der Plasmabedingungen Druck, Pulsdauer, Mikrowellenenergieeinkopplung und Sauerstoffzugabe auf die zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte untersucht. Dazu wird in der Phase des Plasmanachleuchtens wieder obiges Modell an die Messkurven angepasst. Diesmal liegt jedoch für jede Plasmabedingung jeweils nur ein repräsentativer Zeitverlauf in der Plasmamitte vor.

Bei dieser Eingrenzung der Messung kann der Einfluss der Parameter $n_{\text{N}_2^{**}}^0$, $n_{\text{N}_2}^0$ und k nicht bestimmt werden. Für sie werden daher näherungsweise obige Werte aus der räumlich aufgelösten Messung übernommen. Variation des Diffusionskoeffizienten und damit also Annahme einer Gas-temperaturänderung reicht demnach aus, um die mit den Plasmabedingungen variierenden Zeitverläufe zu erklären. Umgekehrt liefert die Annahme konstanter Diffusion und Änderung des Einflusses der Vibrationskinetik bedeutend größere Fehlersummen bei der nichtlinearen Optimierung. Auch dies ist bereits ein Ergebnis der Modellanpassung und zeigt den starken Einfluss der Diffusion im Plasmanachleuchten.

Weiterhin wird die Plasmaposition als konstant angenommen und obiger Wert für r_0 eingesetzt. Die mit σ_0 beschriebene jeweilige Halbwertsbreite des noch nicht diffundierten Gaußprofils der N-Dichte wird aus Gaußprofilanpassungen an für jede Plasmabedingung gemessene Raumprofile der N-Dichte erhalten.

Die Messkurven sind zuvor jeweils mit 30 mbar TALIF-Titrationen absolutkalibriert worden, allerdings noch ohne den in Abschnitt 3.4 diskutierten Korrekturfaktor von 0.71.

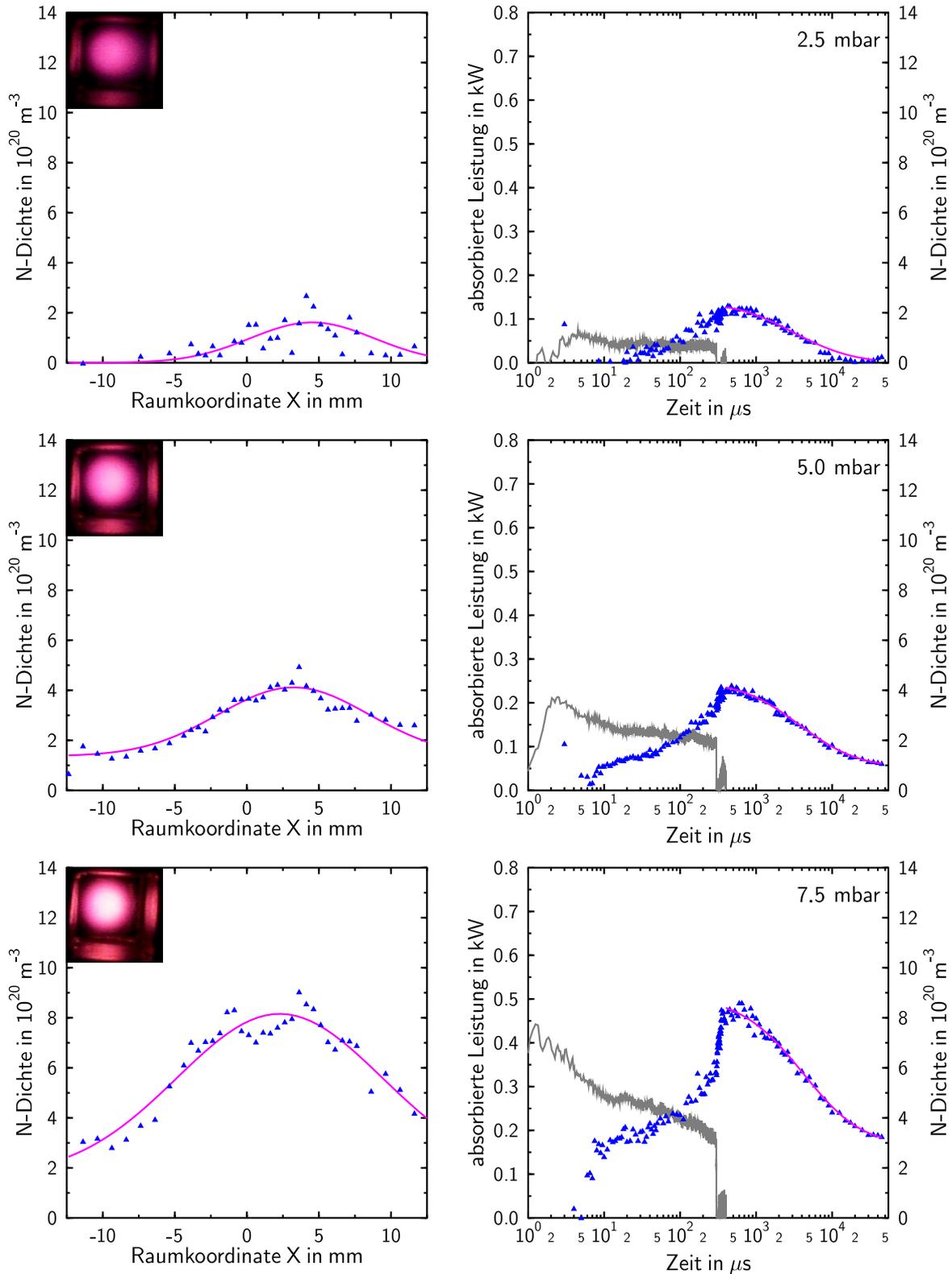


Abbildung 4.15: Raumprofile bei $t = 500 \mu\text{s}$ (links) und zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte (rechts) in Abhängigkeit vom Druck gemessen am 20 Hz, $300 \mu\text{s}$ Plasma mit 10 sccm N_2 6.0: blaue Dreiecke = gemessene Stickstoffatomdichte, grau = gemessene absorbierte Leistung, pink links = angepasste Gaußprofile, pink rechts = Ergebnisse des Diffusionsmodells.

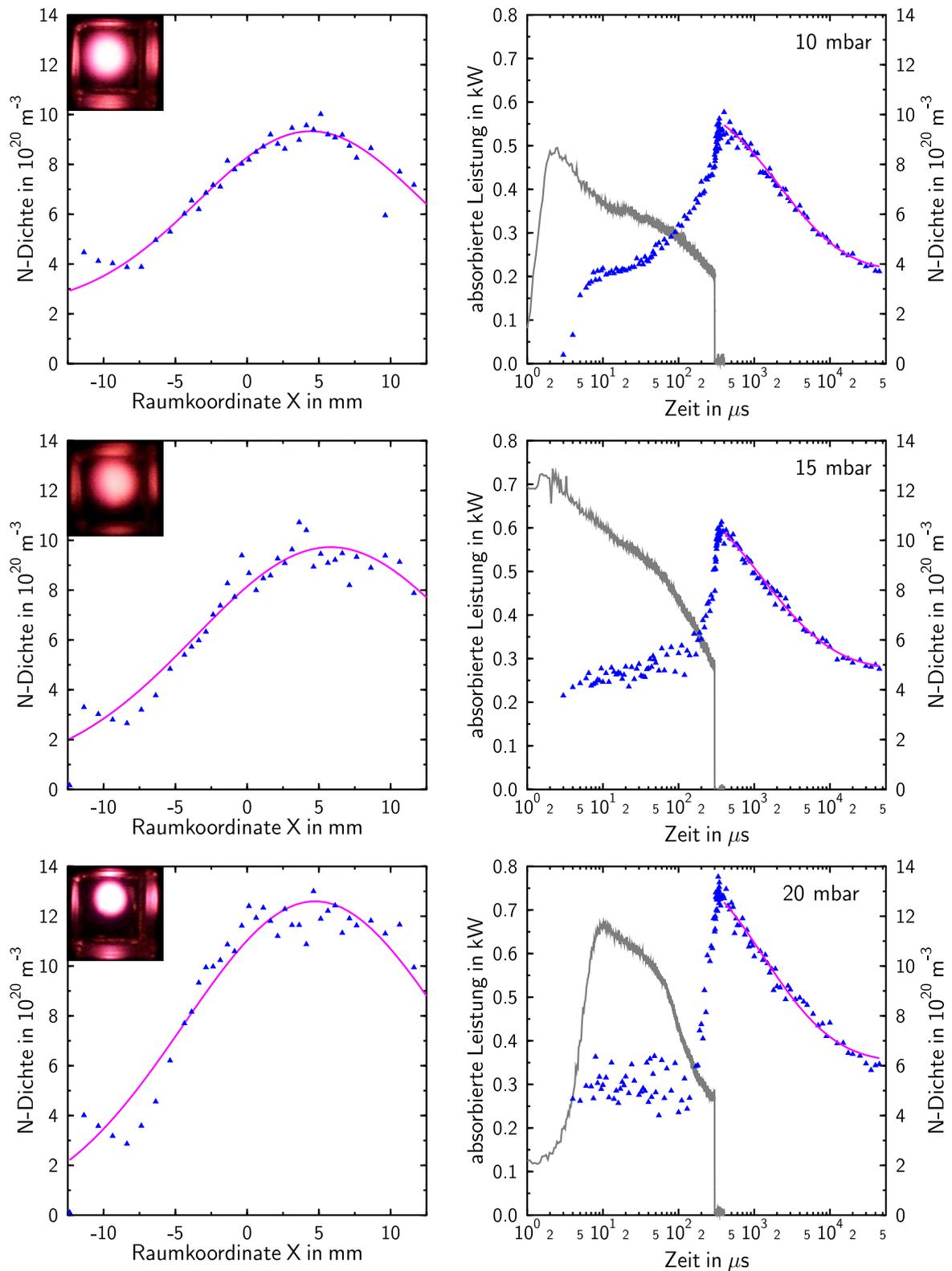


Abbildung 4.16: Raumprofile bei $t = 500 \mu\text{s}$ (links) und zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte (rechts) in Abhängigkeit vom Druck gemessen am 20 Hz, $300 \mu\text{s}$ Plasma mit 10 sccm N_2 6.0: blaue Dreiecke = gemessene Stickstoffatomdichte, grau = gemessene absorbierte Leistung, pink links = angepasste Gaußprofile, pink rechts = Ergebnisse des Diffusionsmodells.

4.3.3 Zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit vom Druck

Den Einfluss des Drucks auf das Zeitverhalten der N-Dichte in der Plasma- mitte bei konstanten Kurzschlusschieberstellungen der Kammer und der Mikrowelleneinkopplung (*EH*-Tuner) sowie einer Repetitionsfrequenz von 20 Hz, einer Pulsdauer von 300 μs und einem Gasdurchfluss von 10 sccm N_2 6.0 zeigen Abb. 4.15 und Abb. 4.16 über einen Bereich von 2.5–20 mbar. In der linken Bildhälfte sind gemessene Raumprofile der N-Dichte mit angepassten Gaußprofilen dargestellt. Die rechte Bildhälfte gibt neben gemessenen zeitlichen Verläufen der vom Plasma absorbierten Mikrowellenleistung die zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte mit den Ergebnissen des Diffusionsmodells wieder.

Bemerkenswert ist der sich mit zunehmendem Druck ändernde N-Dichteanstieg während der ersten 400 μs . Dieser teilt sich in drei Phasen, gesondert dargestellt in Abb. 4.17 für eine Messung bei 10 mbar: eine nach der Plasmazündung einsetzende schnelle Startphase mit Anstiegszeiten

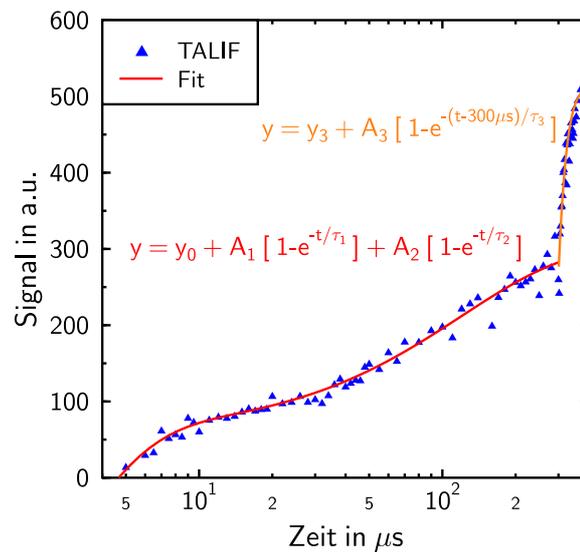


Abbildung 4.17: Bestimmung von N-Anstiegszeiten im 20 Hz, 300 μs N_2 -Plasma bei 10 mbar.

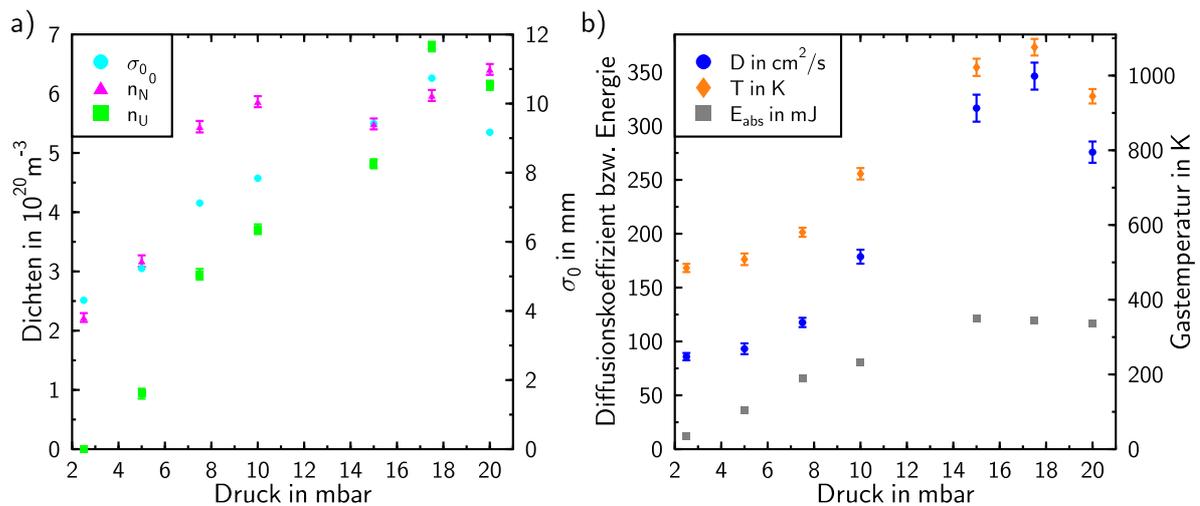


Abbildung 4.18: a) Aus Gaußprofilanpassung erhaltene Halbwertsbreite der Anfangsverteilung und angepasste Dichten des Diffusionsmodells, b) gemessene absorbierte Mikrowellenenergie, angepasster Diffusionskoeffizient des Diffusionsmodells und daraus berechnete Gastemperatur in Abhängigkeit vom Druck beim 20 Hz, 300 μs Plasma mit 10 sccm N_2 6.0.

$\tau_1 \approx 2 \mu\text{s}$, eine ab 30 μs dominierende zweite Phase mit Anstiegszeiten $\tau_2 \approx 72 \mu\text{s}$ und die steile Anstiegsphase nach Abschalten der Mikrowelleneinkopplung mit $\tau_3 \approx 22 \mu\text{s}$. Zur Bestimmung der charakteristischen Zeiten τ_i wurden dabei Sättigungskurven der Form $y = A[1 - \exp(-t/\tau_i)]$ angepasst, die einer N-Produktion entsprechen, die eine N-Vernichtung nach sich zieht. Ab 10 mbar wird mit zunehmendem Druck der Zeitpunkt der Dominanz der zweiten Phase immer weiter zum Ende des Mikrowellenpulses verschoben, der Anstieg in dieser Phase immer steiler.

Auch hier wird eine gute Anpassung des Modells in der Phase des Plasmacharleuchtens erzielt. Die für jeden Druck aus den Raumprofilen ermittelten Gaußprofilhalbwidthsweiten σ_0 und die variierten Anpassungsparameter n_N^0 , n_U und D sowie die daraus mit Gl. (4.23) bestimmten Gastemperaturen sind in Abb. 4.18 gezeigt. Neben diesen Modellgrößen ist zur Plasmacharakterisierung die aus den gemessenen Leistungskurven durch Integration erhaltene absorbierte Mikrowellenenergie E_{abs} eingetragen.

Es zeigt sich bei Druckänderung um fast eine Größenordnung eine Verdopplung der Gastemperatur und ein daraus resultierender Anstieg des Diffusionskoeffizienten im Wesentlichen der Zunahme der absorbierten Energie folgend. Dass die zunehmende absorbierte Energie nicht für effektivere Stickstoffatomproduktion verbraucht wird, zeigt die geringe Zunahme der N-Anfangsdichte des Plasmanachleuchtens n_{N}^0 nur um einen Faktor drei, der gerade der Gesamtdichtezunahme unter Berücksichtigung von Druck- und Gastemperaturerhöhung entspricht. Auffällig ist dagegen die im Vergleich dazu stärker zunehmende Reststickstoffatomdichte n_{U} , die von einer Periode zur nächsten erhalten bleibt. Bei 20 mbar erreicht sie 50 % der Gesamtstickstoffatomdichte. Dieses Verhalten weist auf vernachlässigbare Volumenrekombination hin, die mit steigender N-Dichte wahrscheinlicher werden würde. Statt effektiverer Stickstoffatomproduktion pro Volumeneinheit wird mit Druckerhöhung eine räumliche Vergrößerung der N-Dichteverteilung im Radius um einen Faktor zwei erzielt.

4.3.4 Zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit von der Pulsdauer

Bei der Pulsdauervariation von $50 \mu\text{s}$ bis $500 \mu\text{s}$ wiederum mit konstanten Kurzschlusschieberstellungen, 20 Hz Repetitionsrate und einem Gasdurchfluss von 10 sccm N_2 6.0 wird der Druck bei 10 mbar konstant gehalten. Die Zeitprofilmessungen von absorbierter Mikrowellenleistung und Stickstoffatomdichte sind in Abb. 4.19, die Größen der Modellanpassung und die absorbierte Mikrowellenenergie über der Pulsdauer in Abb. 4.20 dargestellt.

Die Zeitdauer des starken N-Dichte-Anstiegs nach Abschalten der Mikrowelleneinkopplung erweist sich als nahezu unabhängig von der Pulsdauer. Beim Vergleich ist die logarithmische Skala der Zeitachse zu beachten. Die Anstiegshöhe nimmt jedoch bei Pulsdauerverlängerung um eine Größenordnung um einen Faktor zwei ab.

Mit zunehmender Pulsdauer nimmt ebenfalls der durch die Modellanpassung erhaltene Startwert der Stickstoffatomdichte n_{N}^0 um einen Faktor

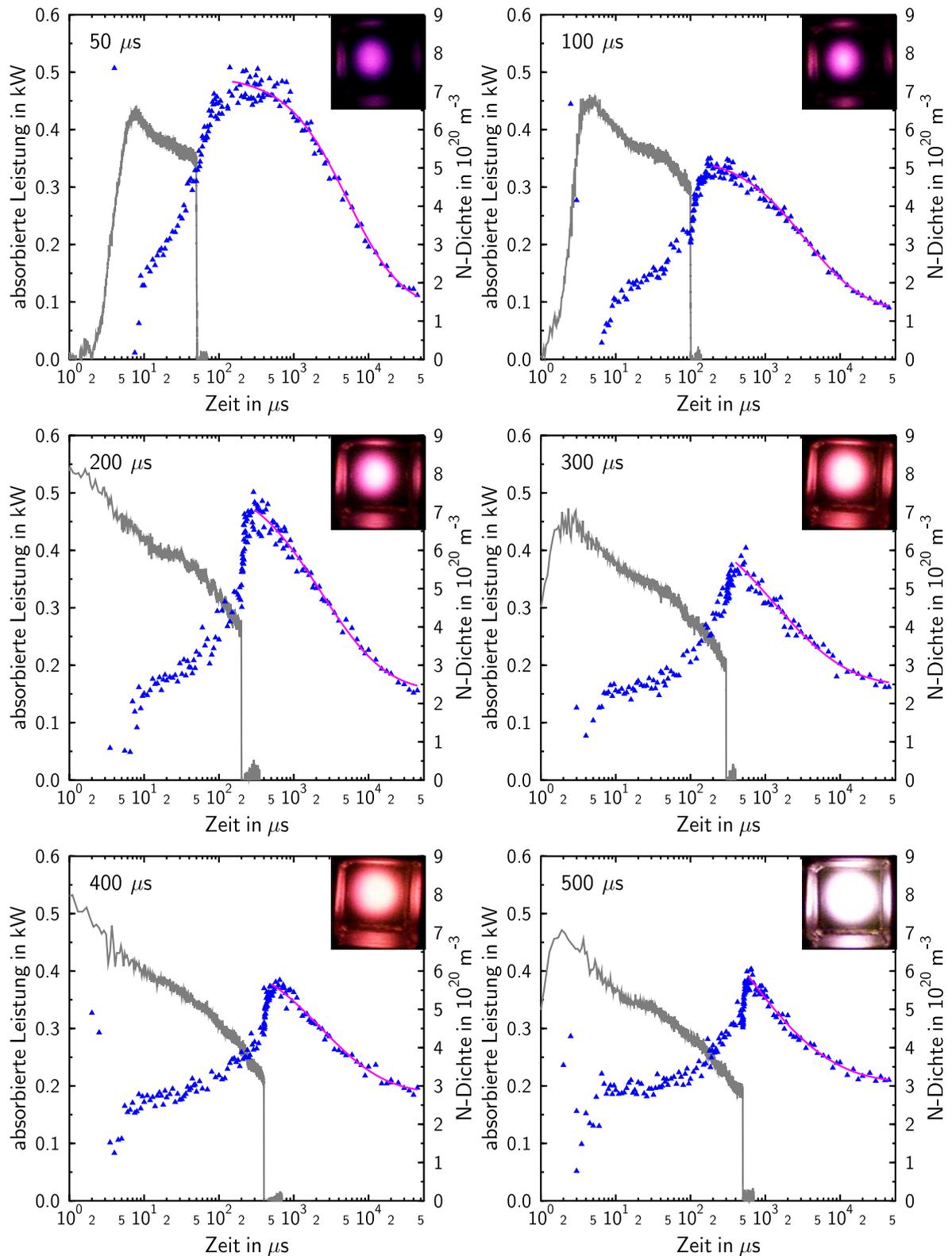


Abbildung 4.19: Zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte in Abhängigkeit von der Pulsdauer gemessen am 20 Hz Plasma mit 10 sccm N_2 6.0 bei 10 mbar: blaue Dreiecke = gemessene Stickstoffatomdichte, grau = gemessene absorbierte Leistung, pink links = angepasste Gaußprofile, pink rechts = Ergebnisse des Diffusionsmodells.

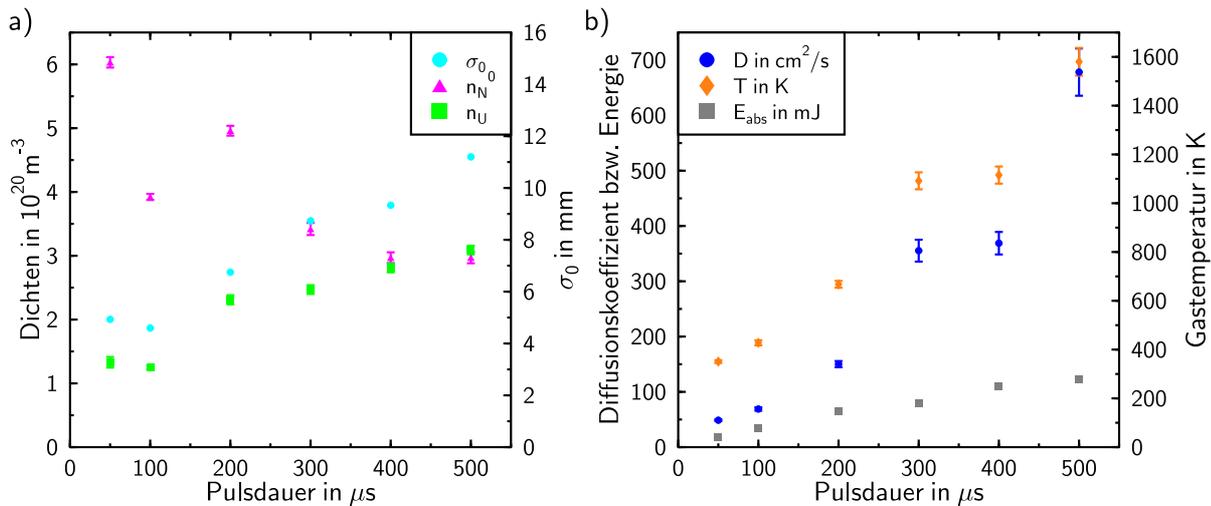


Abbildung 4.20: a) Aus Gaußprofilanpassung erhaltene Halbwertsbreite der Anfangsverteilung und angepasste Dichten des Diffusionsmodells, b) gemessene absorbierte Mikrowellenenergie, angepasster Diffusionskoeffizient des Diffusionsmodells und daraus berechnete Gastemperatur in Abhängigkeit von der Pulsdauer beim 20 Hz Plasma mit 10 sccm N_2 6.0 bei 10 mbar.

zwei ab. Diese Abnahme ist jedoch geringer als die Gastemperaturzunahme um einen Faktor vier erwarten ließe, d.h. die um einen Faktor 7 steigende absorbierte Mikrowellenenergie wird zum Teil auch zur effektiveren Stickstoffatomproduktion genutzt. Ein anderer Teil ermöglicht die Zunahme der Plasmagröße im Radius um einen Faktor zwei. Es verdoppelt sich ebenfalls die von einer Periode zur nächsten erhalten bleibende Stickstoffatomdichte, was bei der festgestellten Temperaturerhöhung einer Produktionssteigerung von atomarem Stickstoff um einen Faktor 8 entspricht.

4.3.5 Zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit vom Antennensignal

Als Messgröße zur Justage der Kurzschlusschieberstellung des EH -Tuners zur Variation der in die Kammer eingekoppelten Mikrowellenener-

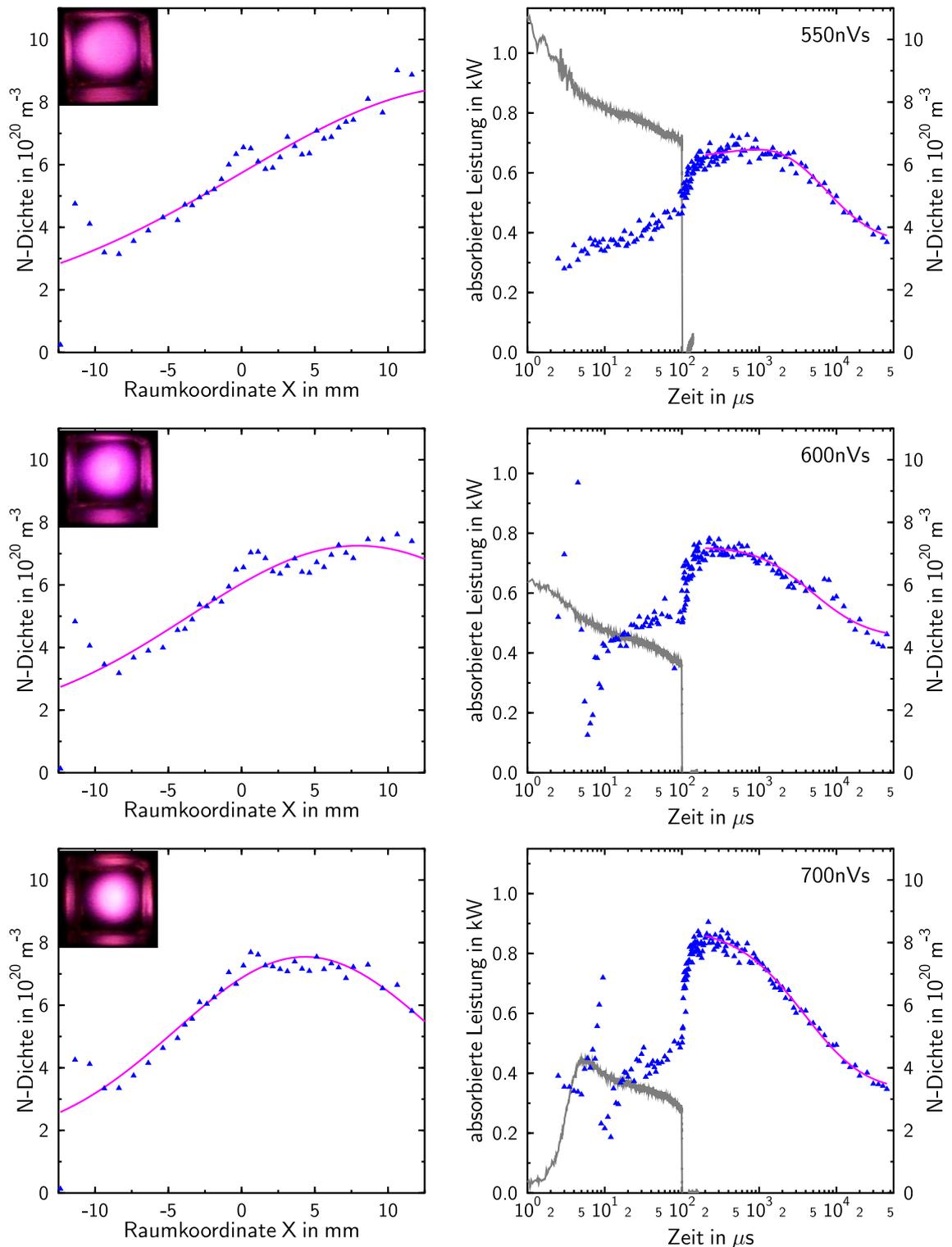


Abbildung 4.21: Raumprofile bei $t = 500 \mu\text{s}$ (links) und zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte (rechts) in Abhängigkeit vom Antennensignal gemessen am 20 Hz, $100 \mu\text{s}$ Plasma mit 10 sccm N_2 6.0 bei 10 mbar: blaue Dreiecke = gemessene Stickstoffatomdichte, grau = gemessene absorbierte Leistung, pink links = angepasste Gaußprofile, pink rechts = Ergebnisse des Diffusionsmodells.

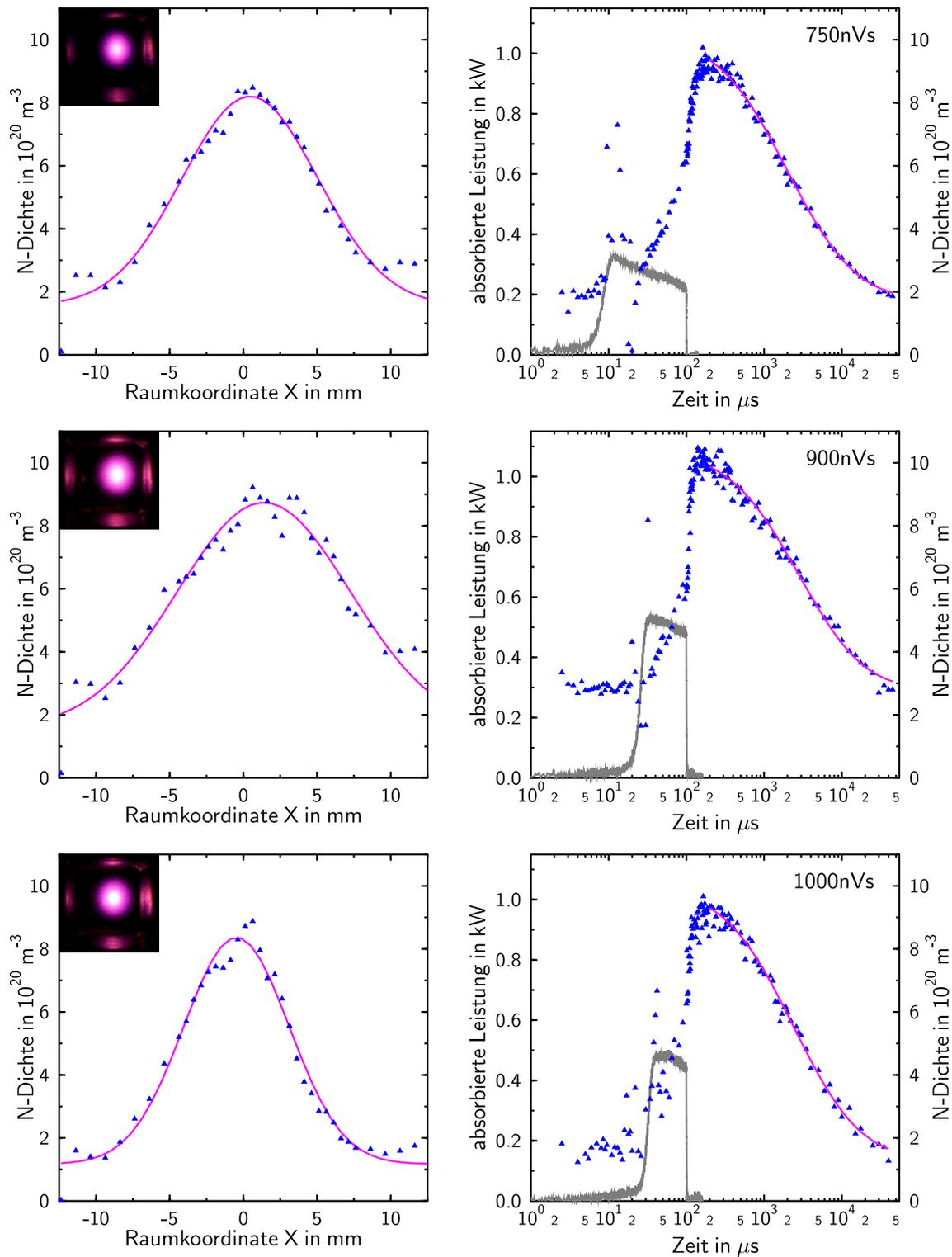


Abbildung 4.22: Raumprofile bei $t = 500 \mu\text{s}$ (links) und zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte (rechts) in Abhängigkeit vom Antennensignal gemessen am 20 Hz, $100 \mu\text{s}$ Plasma mit 10 sccm N_2 6.0 bei 10 mbar: blaue Dreiecke = gemessene Stickstoffatomdichte, grau = gemessene absorbierte Leistung, pink links = angepasste Gaußprofile, pink rechts = Ergebnisse des Diffusionsmodells.

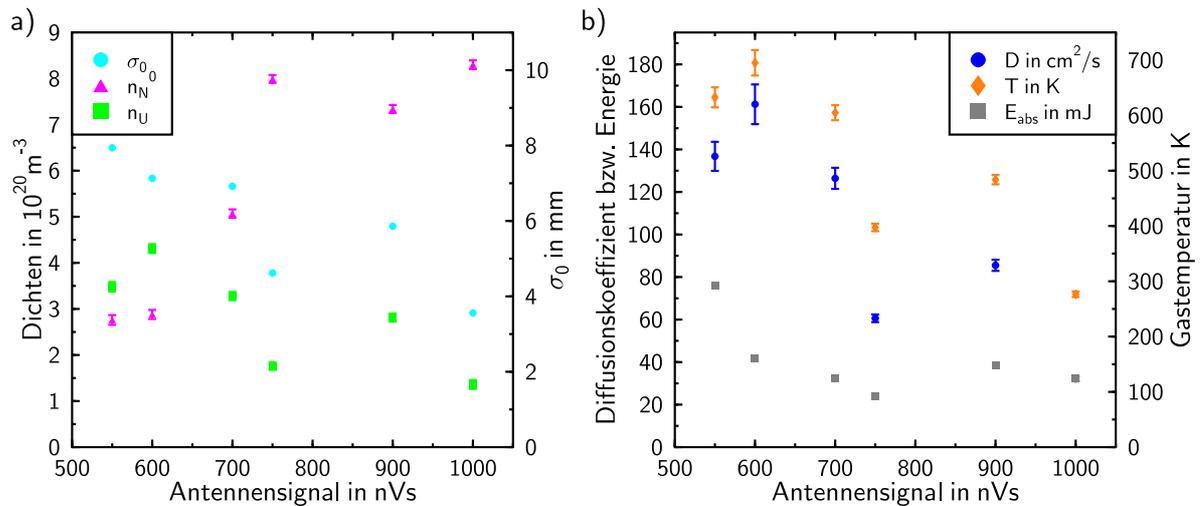


Abbildung 4.23: a) Aus Gaußprofilanpassung erhaltene Halbwertsbreite der Anfangsverteilung und angepasste Dichten des Diffusionsmodells, b) gemessene absorbierte Mikrowellenenergie, angepasster Diffusionskoeffizient des Diffusionsmodells und daraus berechnete Gastemperatur in Abhängigkeit vom Antennensignal beim 20 Hz, 100 μs Plasma mit 10 sccm N_2 6.0 bei 10 mbar.

gie wird das über die Pulsdauer integrierte Spannungssignal der in Abschnitt 4.2 vorgestellten Antenne verwendet. Repetitionsrate, Druck, Pulsdauer und Gasdurchfluss bleiben mit 20 Hz, 10 mbar, 100 μs und 10 sccm N_2 6.0 konstant.

Die Ergebnisse sind in der selben Darstellungsart wie bei der Druckvariation in Abb. 4.21 und Abb. 4.22 sowie Abb. 4.23 wiedergegeben.

Das Antennensignal erweist sich dabei als nicht besonders geeignete Kontrollgröße zur Variation der Energieeinkopplung ins Plasma: erwartet würde eigentlich ein gemäß Gl. (4.8) bestehender Zusammenhang zwischen von der Antenne gemessenem Mikrowellenfeld in Wandnähe und vom Plasma zu absorbierendem Feld in der Kammermitte. Stattdessen korrespondiert ein zunehmendes Antennensignal mit einer geringfügigen Abnahme bis Konstanz der absorbierten Mikrowellenenergie. Dagegen wird mit steigendem Feld in Wandnähe der Zeitpunkt der Plasmazündung wirksam verschoben und die effektive Mikrowellenpulsdauer bei Verdopp-

lung des Antennensignals gedrittelt. Demnach muss die durch das Plasma gegenüber dem restlichen Gasraum veränderte Dielektrizitätskonstante eine Verzerrung des TE_{11} -Modes bewirken (vgl. auch Kap. 5).

Gut in den Messungen der N-Dichte zu erkennen ist der Zeitpunkt der Plasmazündung. Wie in den Vorbemerkungen dieses Abschnitts 4.3 bereits angekündigt ist wegen der Schwankungen der Zündung um Mikrosekunden von Puls zu Puls der Abzug der Plasmaemission von der TALIF-Signalmessung mit größeren Fehlern behaftet. Die starken N-Dichteschwankungen zum Zeitpunkt des Anstiegs der absorbierten Mikrowellenleistung sind daher als Artefakte anzusehen.

Je größer das Mikrowellenfeld in Wandnähe und je später der Zeitpunkt der Plasmazündung desto kleiner aber auch intensiver bildet sich das Plasma aus. Der in der zeitlich gemittelten Aufnahme der Plasmaemission mit einer digitalen Kamera (Firma Kodak, Typ DC 120 Zoom) deutlich zu erkennende Effekt spiegelt sich auch im räumlichen N-Dichteprofil mit einer Radiusabnahme um einen Faktor zwei und einer Zunahme der Anfangs-N-Dichte n_N^0 nahezu um einen Faktor drei wieder. Diese Zunahme ist dabei stärker als eine reine Dichtezunahme durch die Gastemperaturabnahme um einen Faktor zwei. Die Rest-N-Dichte n_U zeigt dagegen eine abnehmende Tendenz um einen Faktor zwei.

4.3.6 Zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit von der Sauerstoffzugabe

In Abb. 4.24, Abb. 4.25 und Abb. 4.26 wird der Einfluss der Zugabe von Sauerstoff 4.5 zum Stickstoffplasma auf Raum- und Zeitprofile der Stickstoffatomdichte gezeigt. Die Repetitionsrate von 20 Hz, der Druck von 10 mbar, die Pulsdauer von 100 μ s und der Gesamtgasdurchfluss von 10 sccm Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch wurden dabei konstant gehalten. Die Kurzschlusschieberstellung des EH -Tuners wurde hingegen jeweils variiert, so dass ein konstantes über die Pulsdauer integriertes Antennensignal und der selbe zeitliche Verlauf von direkt mittels Oszilloskop beobachtbarer eingekoppelter und reflektierter Leistung gemessen wurden. Es

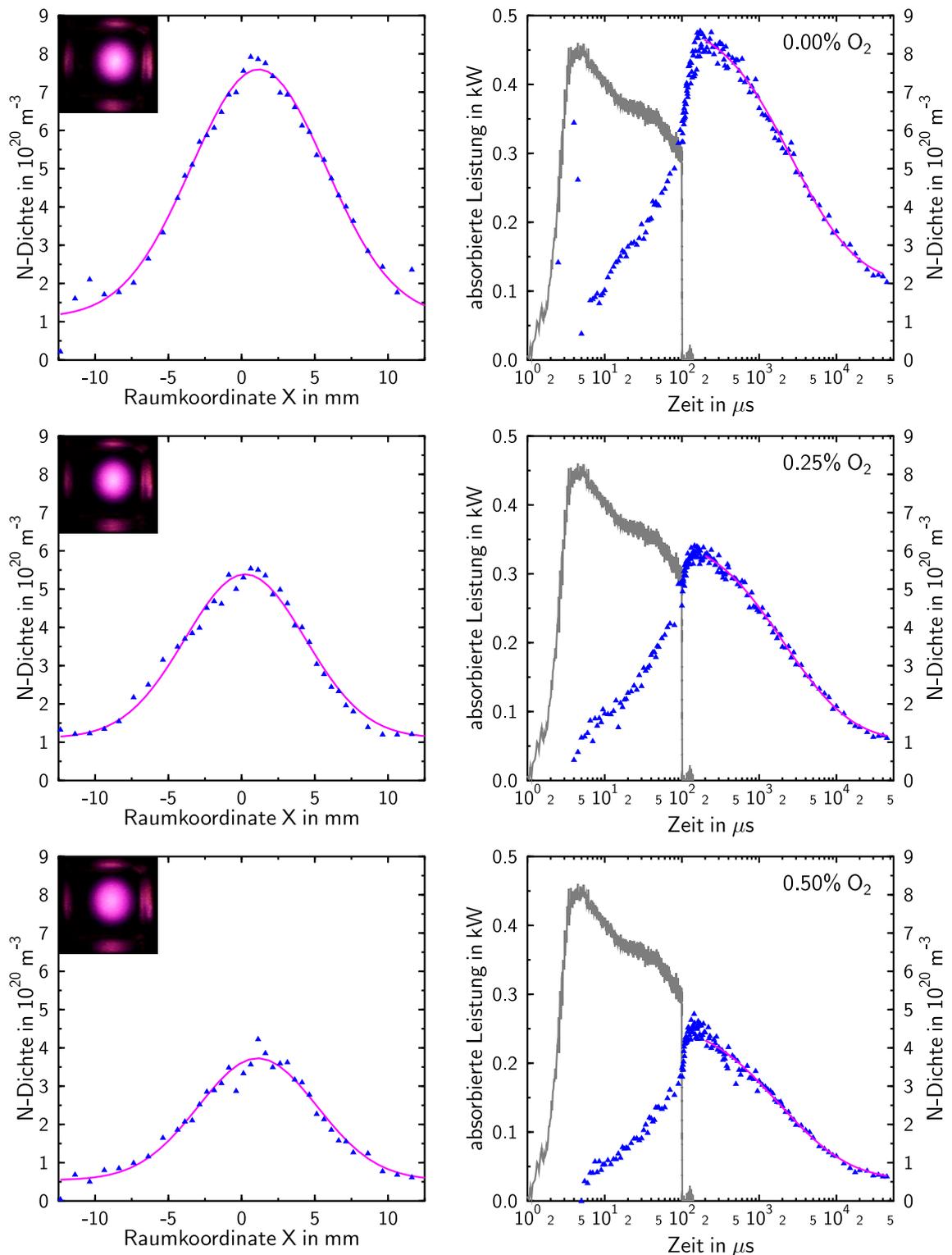


Abbildung 4.24: Raumprofile bei $t = 500 \mu\text{s}$ (links) und zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte (rechts) in Abhängigkeit von der Sauerstoffzugabe gemessen am 20 Hz, $100 \mu\text{s}$ Plasma mit 10 sccm (N_2 5.0 und O_2 4.5) bei 10 mbar: blaue Dreiecke = gemessene Stickstoffatomdichte, grau = gemessene absorbierte Leistung, pink links = angepasste Gaußprofile, pink rechts = Ergebnisse des Diffusionsmodells.

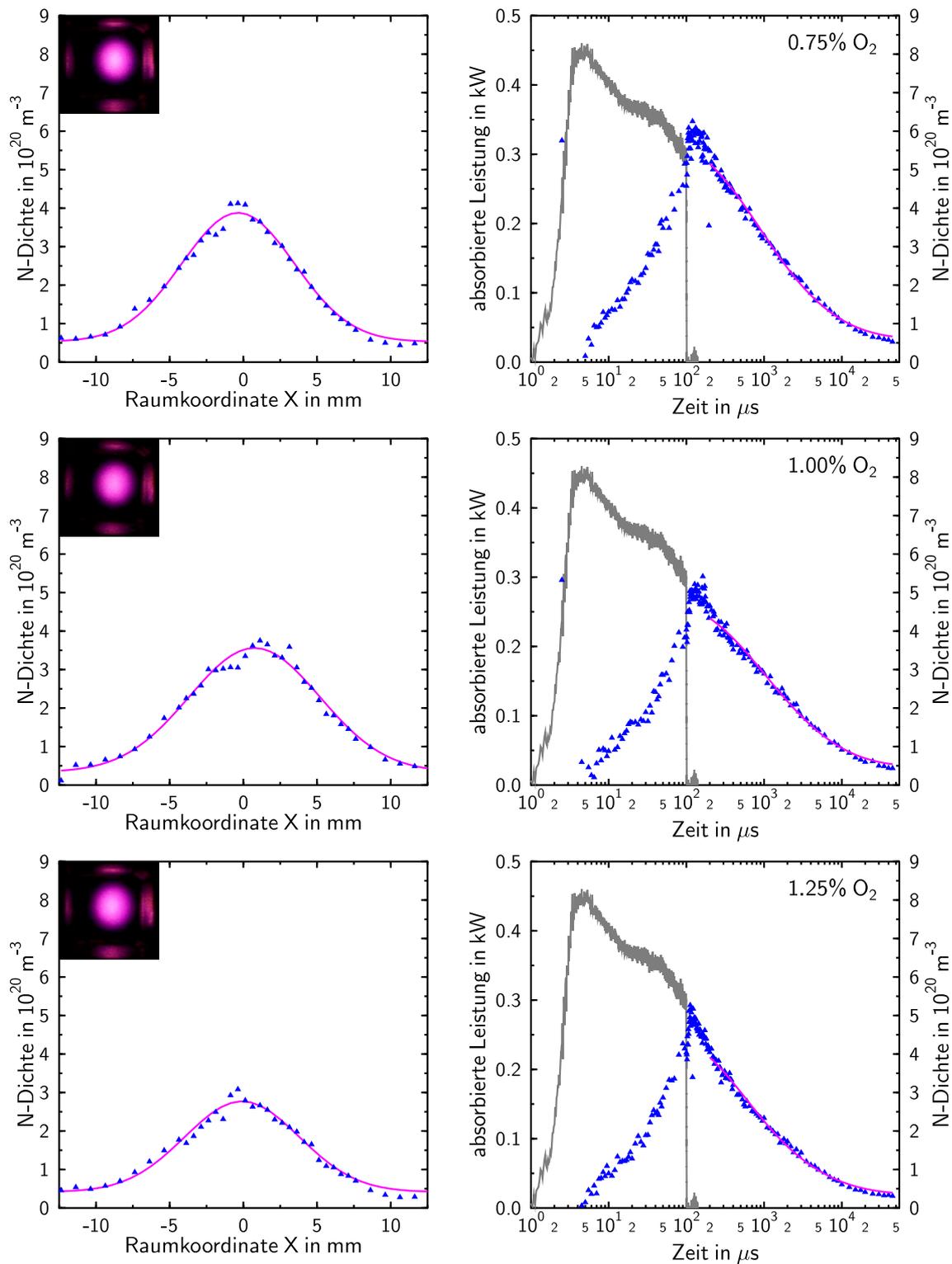


Abbildung 4.25: Raumprofile bei $t = 500 \mu\text{s}$ (links) und zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte (rechts) in Abhängigkeit von der Sauerstoffzugabe gemessen am 20 Hz, 100 μs Plasma mit 10 sccm (N_2 5.0 und O_2 4.5) bei 10 mbar: blaue Dreiecke = gemessene Stickstoffatomdichte, grau = gemessene absorbierte Leistung, pink links = angepasste Gaußprofile, pink rechts = Ergebnisse des Diffusionsmodells.

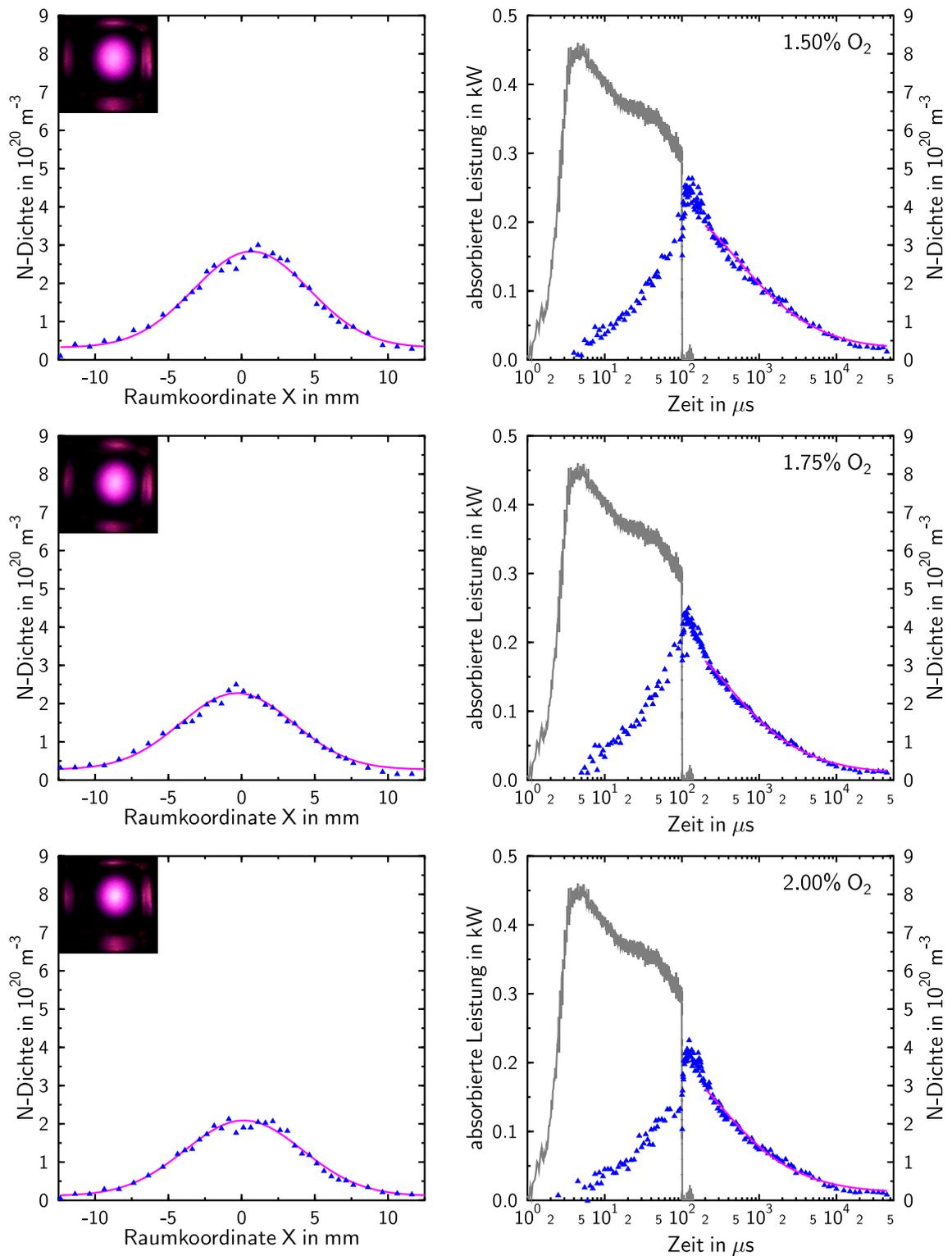


Abbildung 4.26: Raumprofile bei $t = 500 \mu\text{s}$ (links) und zeitliche Entwicklung der Stickstoffatomdichte in der Plasmamitte (rechts) in Abhängigkeit von der Sauerstoffzugabe gemessen am 20 Hz, $100 \mu\text{s}$ Plasma mit 10 sccm (N_2 5.0 und O_2 4.5) bei 10 mbar: blaue Dreiecke = gemessene Stickstoffatomdichte, grau = gemessene absorbierte Leistung, pink links = angepasste Gaußprofile, pink rechts = Ergebnisse des Diffusionsmodells.

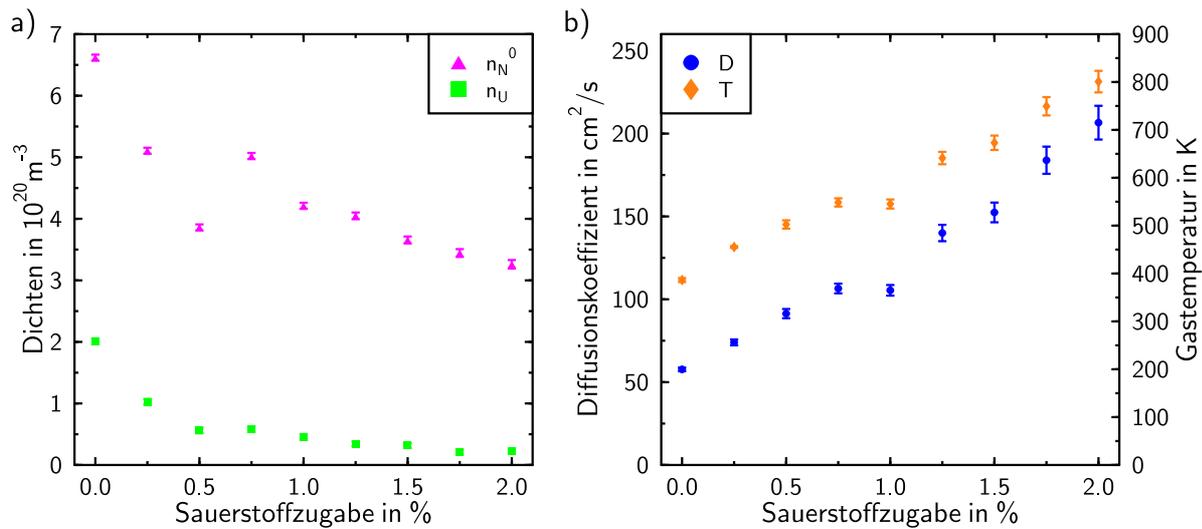


Abbildung 4.27: a) Angepasste Dichten des Diffusionsmodells b) angepasster Diffusionskoeffizient des Diffusionsmodells und daraus berechnete Gastemperatur in Abhängigkeit von der Sauerstoffzugabe beim 20 Hz, $100 \mu\text{s}$ Plasma mit 10 sccm (N_2 5.0 und O_2 4.5) bei 10 mbar.

wird daher von einer für alle Sauerstoffzugaben einheitlichen Leistungseinkopplung ins Plasma ausgegangen. Die dargestellte Leistungskurve ist daher für alle Sauerstoffzugaben die bei 0% gemessene und nur zur Orientierung des Mikrowellenpulsendes wiederholt eingezeichnet. Die daraus erhaltene absorbierte Mikrowellenenergie beträgt $E_{\text{abs}} = 33.70 \text{ mJ}$.

Anders als bei den bisherigen Parametervariationen weisen die bei Variation der Sauerstoffzugabe erhaltenen Raumprofile der N-Dichte nahezu eine einheitliche Halbwertsbreite von $\sigma_0 \approx 4.6 \text{ mm}$ auf, weshalb dieser Wert bei der Anpassung des Modells an den N-Dichteabfall des Plasmachleuchtens als konstant angenommen wird. Die einheitlichen Plasmaemissionsbilder bestätigen dies. Die mit der Modellanpassung erhaltenen Parameter sind in Abb. 4.27 gegenüber dem prozentualen Sauerstoffanteil im Gasgemisch aufgetragen.

Es zeigt sich ein stärkerer Einfluss der Sauerstoff-Erstzugabe als bei folgenden Sauerstoffanteilerhöhungen. Der ab 0.25% Sauerstoffzugabe dann nahezu lineare Abfall der N-Anfangsdichte n_N^0 auf den halben Wert bei

2 % Zugabe kann hier allein durch die Gastemperaturzunahme um einen Faktor zwei erklärt werden. Die damit zunehmende Diffusion passt das Modell gut an die immer steiler abfallenden N-Dichteverläufe an. In der Vernachlässigung anderer Vernichtungsprozesse der Stickstoffatome z.B. durch Sauerstoffatome und NO-Bildung sowie abgeschwächte Neubildung über den Vibrationskinetik-Mechanismus liegt sicher eine starke Vereinfachung des Systems, jedoch zeigt sie auch, dass prinzipiell unter Berücksichtigung der Diffusion allein durch Gastemperatureffekte die sich ändernden Abfallkurven bereits erklärt werden können.

Kapitel 5

Vergleich von Messungen der Stickstoffatomdichte mit Ergebnissen eines kinetischen Plasmamodells

Das vorangegangene Kapitel hat die wesentliche Bedeutung der Diffusion für die Phase des Nachleuchtens nach Abschalten des Mikrowellenfeldes gezeigt. Da der Einfluss geladener Teilchen vernachlässigt werden konnte und die vibratorische Anregung nur summarisch untersucht wurde, konnte näherungsweise ein analytischer Ausdruck für die Zeit- und Ortsabhängigkeit der Stickstoffatomdichte angegeben und an die Messkurven angepasst werden.

In der Phase der Energieeinkopplung durch das elektrische Feld spielt jedoch die Elektronenkinetik eine bedeutende Rolle, da es im Wesent-

lichen die Elektronen wegen ihrer im Vergleich zu den Ionen geringen Masse sind, die die elektrische Feldenergie in Form von kinetischer Energie $dW_{\text{kin}}/dt = eE\sqrt{2W_{\text{kin}}/m_e}$ aufnehmen. Durch weitere Übertragung dieser Energie auf die Schwerteilchen, sei es durch elastische Stöße mit Übertragung kinetischer Energie oder durch inelastische Stöße mit Dissoziation, Ionisation, Rekombination, elektronischer, rotatorischer oder vibratorischer Anregung, sind Elektronen- und Schwerteilchenkinetik stark gekoppelt. Eine vereinfachende analytische Beschreibung dieser vielfältigen Vorgänge würde daher eine zu grobe Näherung darstellen. Stattdessen sollen die Messwerte in dieser Entladungsphase mit einem von Frau Dr. M. Baeva entwickelten kinetischen Plasmamodell verglichen werden. Dadurch wird auch Aufschluss über die Ursache für den schnellen Stickstoffatomdichte-Anstieg nach Abschalten des elektrischen Feldes erhalten.

5.1 Kinetische Modellierung gepulster Stickstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Plasmen

Die Ratenkoeffizienten für die Prozesse zur weiteren Übertragung der Energie der Elektronen auf die Schwerteilchen sind abhängig von der Energie der Elektronen. Eine Beschreibung der Kopplung von Elektronen- und Schwerteilchenkinetik ist daher nur bei bekannter Elektronenenergieverteilung möglich. Diese wird im Folgenden durch eine genäherte Lösung der zeitunabhängigen Boltzmann-Gleichung ermittelt.

5.1.1 Boltzmann-Gleichung für die Elektronen

Betrachtet wird ein Elektronenensemble im sechsdimensionalen Phasenraum in einem elektrischen Feld. Verfolgt wird nun ein Volumenelement dieses Phasenraums während der Zeit ∂t zwischen zwei Stößen, dessen Volumen sich in erster Ordnung in ∂t nicht ändert:

$$d^3x d^3v = d^3x' d^3v'$$

mit $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v}\partial t$ und $\vec{v}' = \vec{v} - \frac{e\vec{E}}{m_e}\partial t.$ (5.1)

Findet in der Zeit ∂t keine Wechselwirkung der Elektronen untereinander statt, so lässt sich die Änderung der Elektronenanzahl in diesem Volumenelement beschreiben durch:

$$\begin{aligned} dN' - dN &= [f_e(\vec{r}', \vec{v}', t + \partial t) - f_e(\vec{r}, \vec{v}, t)] d^3x d^3v \\ &= \left[f_e\left(\vec{r} + \vec{v}\partial t, \vec{v} - \frac{e\vec{E}}{m_e}\partial t, t + \partial t\right) - f_e(\vec{r}, \vec{v}, t) \right] d^3x d^3v \\ &= \left[\frac{\partial f_e}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{df_e}{d\vec{r}} - \frac{e\vec{E}}{m_e} \cdot \frac{df_e}{d\vec{v}} \right] \partial t d^3x d^3v \\ &= \frac{df_e}{dt} \partial t d^3x d^3v. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Ohne weitere Wechselwirkung wäre diese Änderung gleich Null. Im Plasma wird jedoch eine Änderung bewirkt durch Stöße der Elektronen mit den Ionen und Molekülen

$$\frac{df_e}{dt} = \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{\text{koll}}, \quad (5.3)$$

was zur Boltzmann-Gleichung der Elektronen führt:

$$\frac{\partial f_e}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{df_e}{d\vec{r}} - \frac{e\vec{E}}{m_e} \cdot \frac{df_e}{d\vec{v}} = \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{\text{koll}}. \quad (5.4)$$

Unter der Annahme eines räumlich homogenen Plasmas fällt die Ortsabhängigkeit von f_e weg:

$$\frac{\partial f_e}{\partial t} - \frac{e\vec{E}}{m_e} \cdot \frac{df_e}{d\vec{v}} = \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{\text{koll}}, \quad (5.5)$$

bzw. in Kugelkoordinaten:

$$\frac{\partial f_e}{\partial t} - \frac{eE}{m_e} \left[\cos \vartheta \frac{\partial f_e}{\partial v} + \frac{\sin^2 \vartheta}{v} \cdot \frac{\partial f_e}{\partial (\cos \vartheta)} \right] = \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{\text{koll}}, \quad (5.6)$$

wobei mit ϑ der Winkel zwischen Geschwindigkeitsvektor und elektrischem Feldvektor bezeichnet ist. Weiterhin ist $f_e(t, v, \vartheta)$ unabhängig von φ , da der elektrische Feldvektor für die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen eine Symmetrieachse bildet [80].

Die Geschwindigkeitsverteilung f_e lässt sich nach dem Winkel ϑ in Legendre-Polynome entwickeln:

$$f_e(t, v, \vartheta) = \sum_{i=0}^{\infty} f_{ei}(t, v) P_i(\cos \vartheta). \quad (5.7)$$

Weiterhin wird eine nur schwache Anisotropie der Geschwindigkeitsverteilung f_e aufgrund eines nur geringen Einflusses des schnell oszillierenden elektrischen Feldes und hinreichend vieler elastischer Stöße der Elektronen mit den Schwerteilchen angenommen. Dies entspricht bei einem harmonisch oszillierenden elektrischen Feld, $E = E_0 \sin(\omega t)$, der Forderung, dass $\omega \gg \nu_u = \nu_m \delta$, wobei ν_m die Stoßfrequenz der Elektronen mit den Schwerteilchen und δ die beim Stoß ausgetauschte Energie bedeuten, so dass ν_u die Energierelaxationsrate beschreibt. Für Stickstoff gilt dafür nach [80] folgende Abschätzung: $\nu_u = p \cdot 8.3 \cdot 10^4 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Obige Annahme ist daher bei einer Mikrowellenfeldfrequenz von $2\pi \cdot 2.46 \text{ GHz}$ für Drücke mit $p \ll 1.8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ gerechtfertigt.

Unter dieser Voraussetzung kann obige Entwicklung von f_e nach dem zweiten Term abgebrochen werden (Lorentz-Näherung):

$$f_e(t, v, \vartheta) = f_{e0}(t, v) + f_{e1}(t, v) \cos \vartheta. \quad (5.8)$$

Einsetzen von Gl. (5.8) in Gl. (5.6) und Integration über den gesamten Raumwinkel bzw. mit $\cos \vartheta$ gewichtete nochmalige Integration nach Einführung der Stoßfrequenz ν_m führt nach [80] zu folgendem gekoppelten Differentialgleichungssystem

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_{e0}}{\partial t} &= \frac{eE}{m} \frac{1}{3v^2} \frac{\partial (v^2 f_{e1})}{\partial v} + \left(\frac{\partial f_{e0}}{\partial t} \right)_{\text{inel}}, \\
\frac{\partial f_{e1}}{\partial t} &= \frac{eE}{m} \frac{\partial f_{e0}}{\partial v} - \nu_m f_{e1}.
\end{aligned} \tag{5.9}$$

Der Term $(\partial f_{e0}/\partial t)_{\text{inel}}$ umfasst dabei alle Stöße mit Austausch innerer Energie.

Für die Energieverteilungsfunktion der Elektronen $n_e(\epsilon)$ ist dabei nur noch der erste isotrope Anteil obiger Entwicklung, $f_{e0}(t, v)$, von Bedeutung:

$$\begin{aligned}
n_e(t, \epsilon) d\epsilon &= v^2 dv \int f_e(t, v, \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
&= 4\pi v^2 f_{e0}(t, v) dv.
\end{aligned} \tag{5.10}$$

Dieser beinhaltet dabei zwei Zeitabhängigkeiten: eine schnelle Änderung, verursacht durch die Feldoszillation mit ω , und einen langsamen Aufbau der Elektronenenergieverteilung durch inelastische Stöße und Verstärkungs- oder Verlustmechanismen des elektrischen Feldes. Wieder unter Voraussetzung obiger Forderung interessiert hier nur die langsame Zeitabhängigkeit, die bei Mittelung von $f_{e0}(t, v)$ über eine Periode des elektrischen Feldes erhalten wird. Zur Berechnung von $\langle f_{e0} \rangle$ muss zunächst f_{e1} aus der zweiten Gleichung von (5.9) bestimmt werden. Dazu wird hier bereits $\partial f_{e0}/\partial v$ als gemittelte Funktion eingesetzt und bei Vernachlässigung der langsamen Änderung von $\langle \partial f_{e0}/\partial v \rangle$ mit der Zeit gegenüber der Feldoszillation nach [80] folgende Lösung erhalten:

$$f_{e1} = -\frac{eE_0}{m(\omega^2 + \nu_m^2)} \left\langle \frac{\partial f_{e0}}{\partial v} \right\rangle (\omega \cos \omega t - \nu_m \sin \omega t). \tag{5.11}$$

Diese Lösung wird nun in die erste Gleichung von (5.9) mit $E_0 = E\sqrt{2}$ eingesetzt, über die Periode gemittelt und die erhaltene Differentialgleichung für $\langle f_{e0} \rangle$ nach Gl. (5.10) in eine Differentialgleichung zur Bestimmung der Elektronenenergieverteilungsfunktion umgeformt:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[\frac{2e^2 E^2}{3m} \frac{\nu_m}{\omega^2 + \nu_m^2} \epsilon^{3/2} \frac{\partial (n_e \epsilon^{-1/2})}{\partial \epsilon} + \frac{2m}{M} \epsilon \nu_m n_e \right] + \left(\frac{\partial n_e}{\partial t} \right)_{\text{inel}}. \quad (5.12)$$

Wieder unter Voraussetzung obiger Forderung genügt es nach [56] nun, die stationäre Lösung von Gl. (5.12) zu betrachten, falls für E das effektive elektrische Feld eingesetzt wird (Effektivfeldnäherung):

$$E_{\text{eff}} = \frac{E_0/\sqrt{2}}{\sqrt{(\omega/\nu_m)^2 + 1}}. \quad (5.13)$$

Der den Austausch innerer Energie beschreibende Term beinhaltet dabei nach

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n_e}{\partial t} \right)_{\text{inel}} &= \left(\frac{\partial n_e}{\partial t} \right)_{\text{anreg}} + \left(\frac{\partial n_e}{\partial t} \right)_{\text{super}} \\ &\quad + \left(\frac{\partial n_e}{\partial t} \right)_{\text{Ion}} + \left(\frac{\partial n_e}{\partial t} \right)_{\text{Rek}} + \left(\frac{\partial n_e}{\partial t} \right)_{\text{Diff}} \end{aligned} \quad (5.14)$$

den Einfluss energetisch anregender und superelastischer Stöße, von Ionisation, Rekombination und Diffusion.

Bei den die Schwerteilchen anregenden Stößen geben Elektronen der Energie $\epsilon + E_a$ die Energiedifferenz E_a zwischen zwei rotatorischen, vibratorischen oder elektronischen Energieniveaus der Schwerteilchen an diese ab und besitzen danach nur noch die Energie ϵ . Die Anzahl an Elektronen der Energie ϵ wird also durch solche Stöße umso mehr zunehmen, desto mehr Elektronen der Ausgangsenergie $\epsilon + E_a$ vorhanden sind. Sie wird dagegen umso mehr abnehmen, je mehr Elektronen bereits die Energie ϵ aufweisen und durch Stöße weiter abgeregt werden können:

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t} \right)_{\text{anreg}} = \sum_i [n_e(\epsilon + E_{a,i}) \nu_{a,i}(\epsilon + E_{a,i}) - n_e(\epsilon) \nu_{a,i}(\epsilon)]. \quad (5.15)$$

Die Proportionalitätsfaktoren $\nu_{a,i}$ stellen dabei die Stoßfrequenzen dar, für die gilt: $\nu_{a,i} = 0$ falls $\epsilon \leq E_a$ [80]. Summiert wird über alle möglichen energetischen Übergänge der Schwerteilchen inklusive Dissoziation. Der zur Gewährleistung der Impulserhaltung zusätzlich ausgetauschte kleine Betrag an kinetischer Energie wird hier vernachlässigt.

Entsprechend gilt mit umgekehrtem Vorzeichen für superelastische Stöße, bei denen die Energie E_a von den Schwerteilchen auf die Elektronen übertragen wird:

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t}\right)_{\text{super}} = \sum_i [n_e(\epsilon - E_{a,i}) \nu_{s,i}(\epsilon - E_{a,i}) - n_e(\epsilon) \nu_{s,i}(\epsilon)]. \quad (5.16)$$

Der Ionisationsterm beschreibt zusätzlich zur Übertragung der Ionisierungsenergie E_i von Elektron auf Schwerteilchen die Verteilung der verbleibenden Energie $\epsilon - E_i$ auf kinetische Energie von stoßendem Elektron und Sekundärelektron. Wird angenommen, dass alle Sekundärelektronen mit derselben Energie ϵ_0 abgelöst werden, so gilt

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t}\right)_{\text{Ion}} = \sum_i \left[n_e(\epsilon + \epsilon_0 + E_{i,i}) \nu_{i,i}(\epsilon + \epsilon_0 + E_{i,i}) - n_e(\epsilon) \nu_{i,i}(\epsilon) + \delta(\epsilon - \epsilon_0) \int_{\epsilon_0 + E_{i,i}}^{\infty} n_e(\epsilon') \nu_{i,i}(\epsilon') d\epsilon \right]. \quad (5.17)$$

Im Modell wird vereinfachend von kalten Sekundärelektronen mit $\epsilon_0 = 0$ ausgegangen.

Die Rekombination mit

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t}\right)_{\text{Rek}} = \sum_i -n_e(\epsilon) \nu_{r,i}(\epsilon) \quad (5.18)$$

wie auch die Diffusion mit

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t}\right)_{\text{Diff}} = -n_e(\epsilon) \frac{D_e}{\Lambda^2} \quad (5.19)$$

stellen reine Verlustterme für die Elektronenenergieverteilung dar. Die effektive Diffusionslänge Λ hängt dabei nach [33] für eine zylindersymmetrische Plasmakammer vom Kammerradius R und der Kammerlänge L ab:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{2.405}{R}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2. \quad (5.20)$$

Besonders während der Zündphase des Plasmas, der Phase freier Diffusion mit $D_e = v^2/3\nu_m$, spielt dieser Verlustprozess eine Rolle. Wegen wachsender Raumladungsdichte geht der Prozess nach kurzer Entladungsdauer ($\approx 0.1 \mu\text{s}$) in die Phase ambipolarer Diffusion mit um zwei Größenordnungen kleinerem Diffusionskoeffizienten über [6] und kann dann vernachlässigt werden.

Wird die stationäre Boltzmann-Gleichung gelöst, so können mit Kenntnis der Wirkungsquerschnitte Q_r für die Reaktionen der Elektronen mit den Schwerteilchen aus [9] die Ratenkoeffizienten für die Elektronenstoßprozesse nach

$$K_r = \sqrt{\frac{2}{m}} \int_0^\infty Q_r(\epsilon) \epsilon n_e(\epsilon) d\epsilon \quad (5.21)$$

berechnet werden.

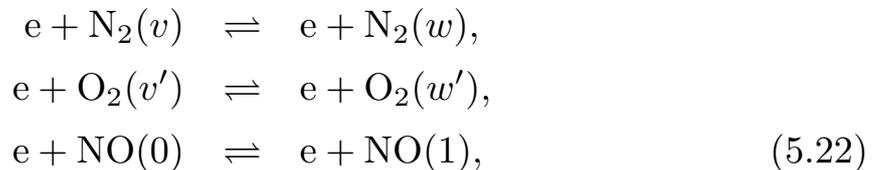
5.1.2 Vibrationskinetik der Moleküle

Mit Hilfe der Elektronenenergieverteilungsfunktion lassen sich die Raten zur Energieübertragung von den Elektronen auf die Schwerteilchen berechnen. Neben Besetzung elektronisch angeregter Energieniveaus spielt die Anregung der unteren Vibrationsniveaus durch Elektronenstoß für die Moleküle eine bedeutende Rolle (eV-Stöße). Diese Energie kann dann durch VV-Stöße der Moleküle von Molekülen mit geringer zu solchen mit hoher vibratorischer Anregung umverteilt werden. Der dabei eine wichtige Rolle spielende Prozess des anharmonischen Pumpens wurde bereits in Abschnitt 4.3.2 erläutert. Besonders in reinem Stickstoff führt dies zu einer Abweichung der Vibrationsverteilung

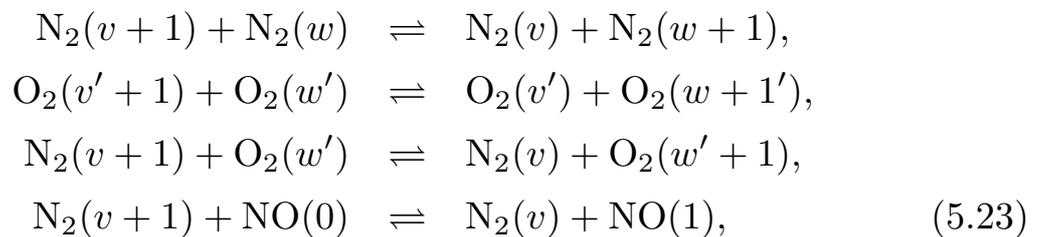
von einer Boltzmann-Verteilung, da die Raten der diesem Prozess entgegenwirkenden Vibrations-Translations-(VT-)Stöße mit einem Koeffizienten von $10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s}$ um 7 Größenordnungen geringer sind als die VV-Raten mit $10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ [25]. Der fehlende Austausch zum translatorischen Wärmebad hat im Vergleich zur Gastemperatur um teilweise eine Größenordnung höhere Vibrationstemperaturen (formal definiert über die untersten Vibrationsniveaus) zur Folge [11], [84]. Das Vibrationswärmebad stellt damit einen effektiven Energiespeicher dar. Im Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch regen hingegen effektive VT-Stöße mit Sauerstoffatomen die vibratorisch angeregten Moleküle ab. Geringere Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung und einander angeglichenere Gas- und Vibrationstemperaturen sind die Folge.

Um diese Effekte zu berücksichtigen, sind im kinetischen Plasmamodell folgende Vibrationsenergie-Austauschprozesse enthalten:

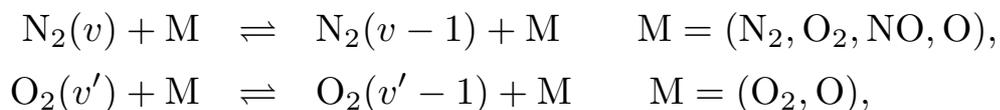
Elektron-Vibrations-Stöße:



Vibrations-Vibrations-Stöße:

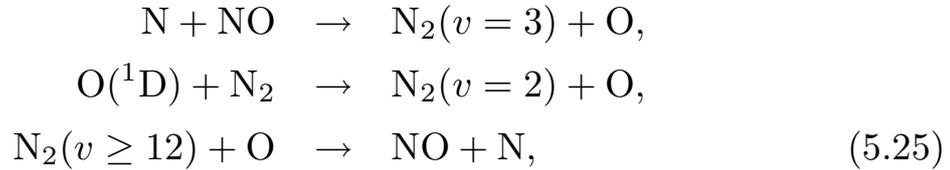


Vibrations-Translations-Stöße:

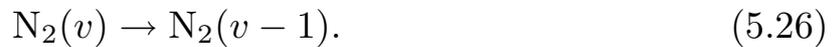




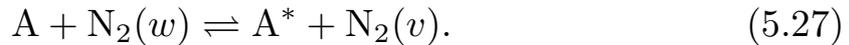
chemische Reaktionen mit Beteiligung vibratorisch angeregten Stickstoffs:



Abregung an der Wand:



Allgemein lassen sich die Prozesse mit Vibrationsquantenaustausch beschreiben durch



Dabei wird die Anzahl der durch diesen Prozess ins v -te Vibrationsniveau überführten Moleküle um so größer sein je mehr energiereiche Stoßpartner (Anzahl N_A) und in Quellzuständen w befindliche Moleküle (Anzahl $N_w^{\text{N}_2}$) zur Verfügung stehen. Hingegen wird diese Anzahl verringert proportional zur Anzahl von Stoßpartnern und Molekülen im Zielzustand, N_{A^*} und $N_v^{\text{N}_2}$, da dies die Wahrscheinlichkeit für die Rückreaktion erhöht. Im Modell werden diese Prozesse daher nach folgendem Schema in Ratengleichungen formuliert:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{allg}} = & \sum_{A, A^*} \sum_{\text{Quelle } w} N_A N_w^{\text{N}_2} R_{w,v}^{A, A^*} \\ & - \sum_{A, A^*} \sum_{\text{Senke } w} N_{A^*} N_v^{\text{N}_2} R_{v,w}^{A^*, A}. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Die im kinetischen Plasmamodell verwendeten Ratenkoeffizienten für die einzelnen Austauschprozesse $R_{w,v}^{A, A^*}$ bzw. $R_{v,w}^{A^*, A}$ sind in [9] angegeben.

5.1.3 Plasmachemische Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff

Neben Elektronen- und Vibrationskinetik spielen in Plasmen aus Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen eine Vielzahl chemischer Reaktionen eine bedeutende Rolle. Im kinetischen Plasmamodell wurden daher über 200 Reaktionen zwischen Elektronen, Atomen $[\text{N}(^4\text{S}, ^2\text{D}, ^2\text{P}), \text{O}(^3\text{P}, ^1\text{D}, ^1\text{S})]$, Molekülen $[\text{N}_2(\text{X}, \text{A}, \text{B}, \text{a}', \text{C}), \text{O}_2(\text{X}, \text{a}, \text{b}), \text{O}_3, \text{NO}(\text{X}), \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}]$ sowie Ionen $[\text{N}^+, \text{N}_2^+, \text{N}_3^+, \text{N}_4^+, \text{O}^+, \text{O}_2^+, \text{O}^-, \text{O}_2^-, \text{NO}^+, \text{NO}^-]$ berücksichtigt. Eine Zusammenstellung dieser Reaktionen mit den zugehörigen Ratenkoeffizienten findet sich in [9], ein Großteil der Koeffizienten wurde dabei von [60] und [65] übernommen. Für reinen Stickstoff sind Ratenkoeffizienten in [12], für reinen Sauerstoff in [10] veröffentlicht.

In das Modell fließen als Eingabeparameter Druck, Gastemperatur und gemessener Zeitverlauf der absorbierten Mikrowellenleistung ein. Aus der Leistungskurve wird über die Beziehung

$$P_{\text{abs}} = n_e V \frac{e^2 E^2}{m_e} \frac{\nu_m}{(\omega^2 + \nu_m^2)} \quad (5.29)$$

nach [80] der Betrag des effektiven elektrischen Feldes ermittelt, wozu für E wieder das effektive Feld nach Gl. (5.13) eingesetzt wird.

Über die Stöße sind Elektronen- und Schwerteilchenkinetik eng miteinander verknüpft. Daher ist nur ein iteratives Vorgehen zur Einbeziehung aller Prozesse sinnvoll. Ausgegangen wird zunächst von einer Vibrationsverteilung, bei der sich alle Quanten im vibratorischen Grundzustand befinden. Für diese Verteilung wird die stationäre Boltzmann-Gleichung (5.12) mit effektivem Feld (5.13) und Berücksichtigung der Prozesse mit Austausch innerer Energie (5.15-5.19) numerisch gelöst und die Ratenkoeffizienten der Elektronenstoßreaktionen nach (5.21) erhalten. Sie dienen zusammen mit den temperaturabhängigen Ratenkoeffizienten dann als Eingabe zur Lösung der Ratengleichungen der Vibrationskinetik und der chemischen Reaktionen. Für die damit berechnete neue vibratorische Besetzungsdichteverteilung wird dann wieder die Boltzmann-Gleichung gelöst. Auf diese

Weise wird schrittweise die Periode durchlaufen, während der Phase ohne Mikrowellenfeld dabei das elektrische Feld Null gesetzt. Dieser Prozess wird so viele Perioden wiederholt bis ein quasistationärer Zustand erreicht wird, d.h. bis sich die Zeitverläufe der beteiligten Spezies von einer Periode zur nächsten nicht mehr ändern. Dies ist nach ca. fünf Perioden der Fall.

Ausgegeben werden dann die Zeitverläufe der Speziesdichten inklusive der berücksichtigten vibratorisch und elektronisch angeregten Zustände sowie die zeitliche Entwicklung des auf die Gesamteilchendichte bezogenen effektiven elektrischen Feldes E/N .

5.2 Anwendung des kinetischen Plasmamodells auf reine Stickstoffplasmen im Vergleich mit den Messungen

In diesem Abschnitt wird das kinetische Plasmamodell auf die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten mit TALIF vermessenen Parametervariationen in einem reinen Stickstoff-Plasma angewendet.

Dabei wird für jede neue Parametereinstellung der neue gemessene Zeitverlauf der absorbierten Mikrowellenleistung eingegeben. Die Gastemperatur wird in linearer Approximation den Ergebnissen des Diffusionsmodells entnommen.

Zur Anpassung an die gemessenen Zeitprofile der Stickstoffatomdichte in Kap. 4 wird hier der Maximalwert der Dichte im gemessenen Zeitprofil mit dem Faktor 0.71 korrigiert und das Plasmavolumen solange variiert bis dieser Wert näherungsweise mit dem modellierten Wert übereinstimmt. Eine direkte Bestätigung der gemessenen Stickstoffatomproduktion im Prozentbereich der Gesamtdichte durch das kinetische Plasmamodell ist aufgrund des unbekanntes aktiven Plasmavolumens damit nicht möglich. Im Folgenden werden zunächst am Beispiel der Modellausgaben für ein reines Stickstoffplasma mit 20 Hz Repetitionsrate und $300 \mu\text{s}$ Pulsdauer bei 10 mbar die Charakteristika

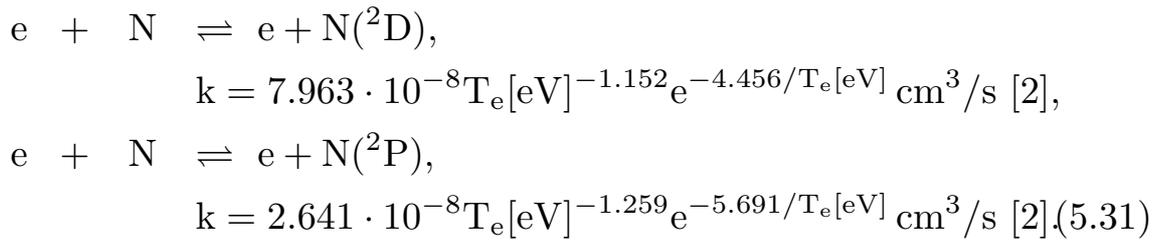
der Zeitverläufe der Speziesdichten herausgestellt. Danach wird auf die Variation dieser Verläufe bei Druck- und Pulsdaueränderung eingegangen.

Die Modellergebnisse sind in Abb. 5.1 und Abb. 5.2 für das 10 mbar Plasma mit der jeweils fett strichlierten Kurve dargestellt.

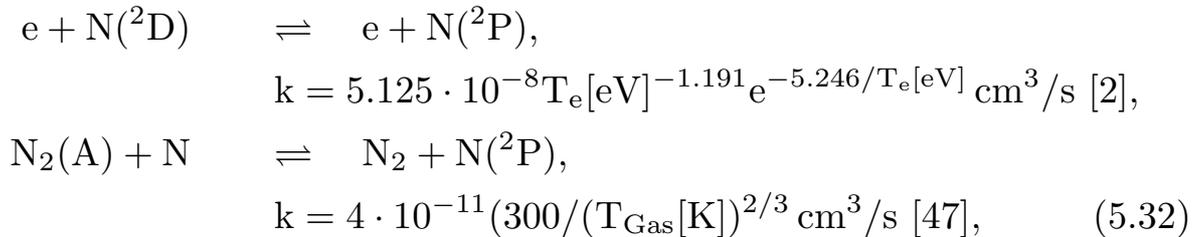
Wie in den oberen beiden Bildern von Abb. 5.1 zu erkennen, liefert das kinetische Plasmamodell eine Erklärung für den schnellen Stickstoffatomdichteanstieg nach Abschalten des Mikrowellenpulses: während die Mikrowelleneinkopplung andauert, werden die durch energiereiche Elektronen nach



erzeugten Stickstoffatome durch Elektronenstoß elektronisch angeregt:

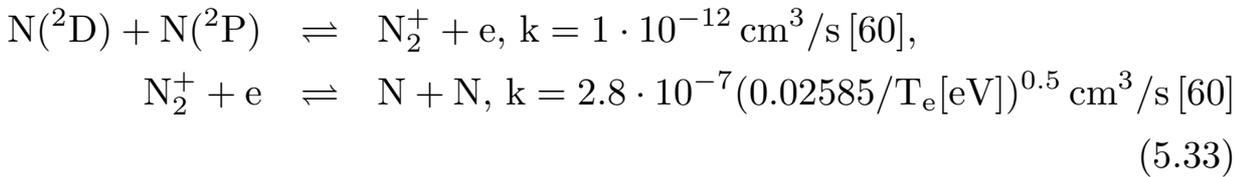
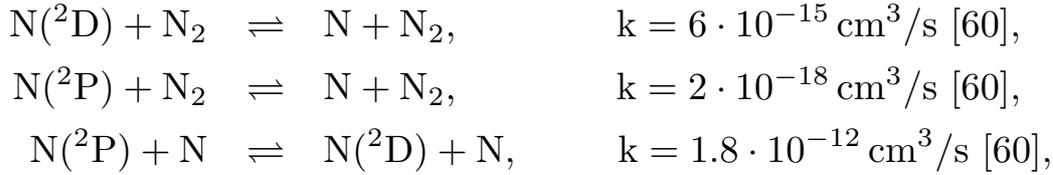


Dabei dominiert zwar zunächst die $N(^2D)$ -Produktion, wie dem höheren Ratenkoeffizienten zu entnehmen und aufgrund der niedrigeren Anregungsenergie von ungefähr 2.2 eV gegenüber etwa 3.5 eV, nach Abb. 3.8, auch plausibel ist. Zur Bevölkerung des energetisch nächst höher gelegenen $N(^2P)$ -Zustandes existieren jedoch noch weitere Reaktionspfade:



welche zu einer im Vergleich mit der $N(^2D)$ -Entstehung ungefähr doppelt so effektiven $N(^2P)$ -Produktion führen.

Die Summe dieser elektronisch angeregten Stickstoffatome fehlt nun der mit TALIF messbaren Grundzustandsdichte. Erst nach Abschalten der Mikrowelle versiegen diese Verlustpfade aufgrund des dadurch bewirkten Abklingens der Elektronendichte innerhalb von $50 \mu\text{s}$. Ebenso schnell werden $\text{N}(^2\text{D})$ - und $\text{N}(^2\text{P})$ -Zustände über die Prozesse



wieder abgeregt und erhöhen nun die Grundzustandsdichte um einen Faktor 1.5. Eine gute Bestätigung dafür ist, dass dieser Betrag des Anstiegs der Grundzustandsdichte genau der Summe des Verlustes der elektronisch angeregten Atome entspricht. Weiterhin stimmen Abfallzeit der angeregten und Anstiegszeit der Grundzustandsdichte überein.

Wird der zeitliche Verlauf der Stickstoffatomdichte mit dem gemessenen in Kap. 4 Abbn. 4.15 und 4.16 verglichen, so fällt auf, dass das Modell die beobachteten zwei Phasen des Dichteanstiegs während der Dauer des Mikrowellenpulses exakt wiedergibt. Der N-Dichteabfall im Plasmanachleuchten zeigt im Modellergebnis hingegen einen zu schwachen Abfall zu Beginn, gefolgt von einem zu starken ab ca. $2000 \mu\text{s}$. Möglicherweise sind hier die Verluste durch Rekombination an der Wand mit einem Verlust- γ von 0.005 für Stickstoff zu hoch, stattdessen wären zu Beginn noch Verluste durch Sauerstoffeinfluss aufgrund der Leckrate denkbar. Das im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Diffusionsmodell kann den Zeitverlauf der Stickstoffatomverluste jedoch gut simulieren.

Die nachfolgenden vier Bilder von Abb. 5.1 geben Informationen über die vibratorische Anregung des molekularen Stickstoffs im elektronischen

Grundzustand. Das Minimum der $N_2(v=0)$ -Dichte ist im Wesentlichen durch diese Anregung verursacht, lediglich Verluste im Prozentbereich werden durch Dissoziation und elektronische Anregung bewirkt. Der im Bereich um $v=15$ auftretende schnelle Dichteanstieg nach Abschalten der Mikrowellenleistungseinkopplung kann durch vermehrte Abregung energetisch höher gelegener Vibrationsniveaus durch den zu diesem Zeitpunkt neu entstandenen atomaren Stickstoff im Grundzustand nach



mit einem Ratenkoeffizienten von

$$K_v = \begin{cases} K_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T_{\text{Gas}}} + \beta \frac{E_v}{k_B T_{\text{Gas}}}} & \text{für} \quad \beta E_v \leq E_a \\ K_0 & \text{für} \quad \beta E_v > E_a \end{cases} \quad (5.35)$$

mit Vibrationsenergien von

$$E_v = \hbar\omega \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \right] \quad (5.36)$$

und den Parametern

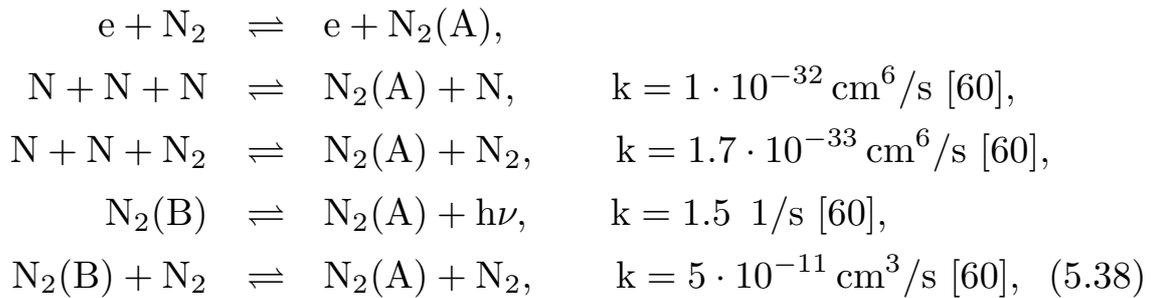
$$E_a/k_B \simeq 7280 \text{ K}, \quad \beta \simeq 0.065, \quad K_0 \simeq 4.0 \cdot 10^{-10} \left(\frac{T_{\text{Gas}}[\text{K}]}{300} \right)^2 \text{ cm}^3/\text{s} \quad (5.37)$$

erklärt werden. Dies könnte dann auch die Ursache sein für das zeitlich ungefähr gleich liegende Minimum der vibratorisch hoch angeregten Spezies, das im fünften Bild mit Kurven für $v=35$ und $v=40$ repräsentiert wird. Dieses Minimum kann aber auch durch eine Abwanderung zu höheren Niveaus mittels anharmonischen Pumpens bewirkt werden und mit anschließender Dissoziation den Anteil atomaren Stickstoffs im Plasma nachleuchten erhöhen. Bezüglich der Größenordnung des Beitrags und der Lage des Minimums bei ca. $1000 \mu\text{s}$ für $v=40$ mit Tendenz hin zu späteren Zeitpunkten mit wachsendem v würde dies gut übereinstimmen mit der Stickstoffatomproduktion der Vibrationskinetik im Diffusionsmodell. Das

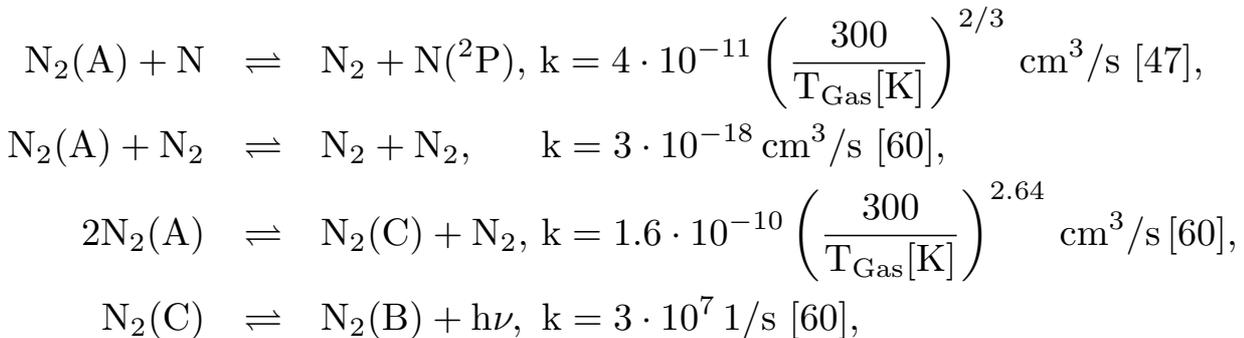
sechste Bild zeigt die starke Abweichung der vibratorischen Besetzungsdichteverteilung von der Boltzmann-Verteilung für einen festen Zeitpunkt von $t = 1000 \mu\text{s}$ im Plasmanachleuchten bewirkt durch den Effekt des anharmonischen Pumpens.

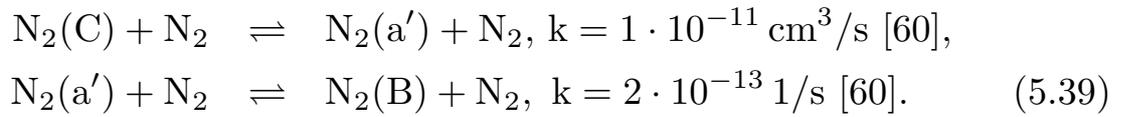
In Abb. 5.2 werden die Zeitverläufe von elektronisch angeregtem molekularem Stickstoff, der Elektronen sowie der Ionen und des effektiven elektrischen Feldes pro Teilchen gezeigt.

Die $\text{N}_2(\text{A})$ -Produktion während der Phase der Mikrowelleneinkopplung erweist sich als mindestens viermal so effektiv wie die $\text{N}_2(\text{B})$ - und über eine Größenordnung effektiver als die $\text{N}_2(\text{a}')$ -Produktion aufgrund der nach Abb. 3.8 mit ca. 6 eV niedrigsten Anregungsenergie der elektronisch angeregten Zustände. Von der Vielzahl möglicher Produktionspfade, gemäß



ist derjenige der Elektronenstoßanregung mit einer mittleren Rate von $6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ bei einer mittleren Elektronenenergie von 2 eV bei 10 mbar, $300 \mu\text{s}$ dominant. Entsprechend findet nach Mikrowellenpulsende auch keine bedeutende $\text{N}_2(\text{A})$ -Produktion mehr statt. Die Abregung innerhalb weniger $10 \mu\text{s}$ geschieht hauptsächlich durch die ersten beiden Prozesse folgender Zusammenstellung:





Die im dritten Bild dargestellte Elektronendichte liegt im Mittel mit $2.5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ bei 10 mbar, 300 μs schon über der kritischen Elektronendichte, ab der im Plasma keine Mikrowelle mehr ausbreitungsfähig ist. Dies ist der Fall, falls der Realteil der Dielektrizitätskonstante des Plasmas,

$$\epsilon = 1 - \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e (\omega^2 + \nu_m^2)} = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + \nu_m^2} \quad \text{mit} \quad \omega_P = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (5.40)$$

negativ, d.h. $\omega^2 + \nu_m^2 < \omega_P^2$ wird, also bei einer Mikrowellenfrequenz von 2.46 GHz und einer mittleren Stoßfrequenz von $\nu_m \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ 1/s}$ für Elektronendichten größer als

$$n_{e,\text{krit}} = \frac{\epsilon_0 m_e (\omega^2 + \nu_m^2)}{e^2} = 2.0 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}. \quad (5.41)$$

Dies bedeutet jedoch noch keine vollständige Abschirmung des Plasmas von äußerer Energieversorgung, da das elektrische Feld für $\epsilon < 0$ exponentiell ins Plasma hinein abklingt. Für eine elektromagnetische Welle der Form $e^{i(kx - \omega t)}$ mit Ausbreitung in x -Richtung und eindimensionalem Wellenzahlvektor $k = k_1 + ik_2$ mit

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}\right)^2}}{2}}, \\ k_2 &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{-\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}\right)^2}}{2}}, \end{aligned} \quad (5.42)$$

nach [80] mit Plasmaleitfähigkeit

$$\sigma = \frac{e^2 n_e \nu_m}{m(\omega^2 + \nu_m^2)} = 2.2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad (5.43)$$

nach [80], ergibt sich die Eindringtiefe, auf der die Feldamplitude auf den $1/e$ -ten Teil abgeklungen ist, zu:

$$\delta = \frac{1}{k_2} = 4.9 \text{ mm}. \quad (5.44)$$

Bei dem hier verwendeten effektiven Plasmaradius von 6.1 mm kann somit noch dem gesamten Plasma in abgeschwächter Form Mikrowellenenergie zugeführt werden. Das Erreichen eines negativen Realteils der Dielektrizitätskonstante kann auch für die gegenläufige Tendenz von mittels Antenne gemessenem Mikrowellenfeld am Kammerrand und absorbiertes Mikrowellenenergie im Plasma verantwortlich sein. Reflexion eines Teils des Mikrowellenfeldes am Plasma würde die eingekoppelte Energie im Plasma erniedrigen bei gleichzeitiger Feldzunahme im Kammerwandbereich.

Die positiv geladenen Spezies sorgen in Summe für die Quasineutralität im Plasma. Dabei zeigen die Zeitverläufe im vierten Bild, dass N_2^+ während der ersten $5 \mu\text{s}$ des Mikrowellenpulses und N_3^+ die übrige Zeit dominiert, die über den Puls gleichmäßiger verteilte N_4^+ -Dichte ist nur ungefähr halb so groß. Nach Ausschalten der Mikrowelle findet innerhalb von $50 \mu\text{s}$ Ladungsrekombination statt. Der dabei unter anderem entstehende Anteil an atomarem Stickstoff ist jedoch für den Zeitverlauf dieser Spezies vernachlässigbar gering, da die Geladenen zusammen nur eine Dichte von unter 1 % der Stickstoffatomdichte aufweisen. Der aber dadurch bewirkte schnelle Abbau der Elektronendichte unterstützt obigen Erklärungsansatz zur Entstehung des N-Dichteanstiegs nach Abschalten der Mikrowelle.

Die Variation des Druckes ist in Abb. 5.1 und Abb. 5.2 durch unterschiedliche Linientypen wiedergegeben. Die ins Modell einfließenden Parameter, Gastemperatur und Plasmavolumen, sind in Abb. 5.3 gegen den Druck aufgetragen.

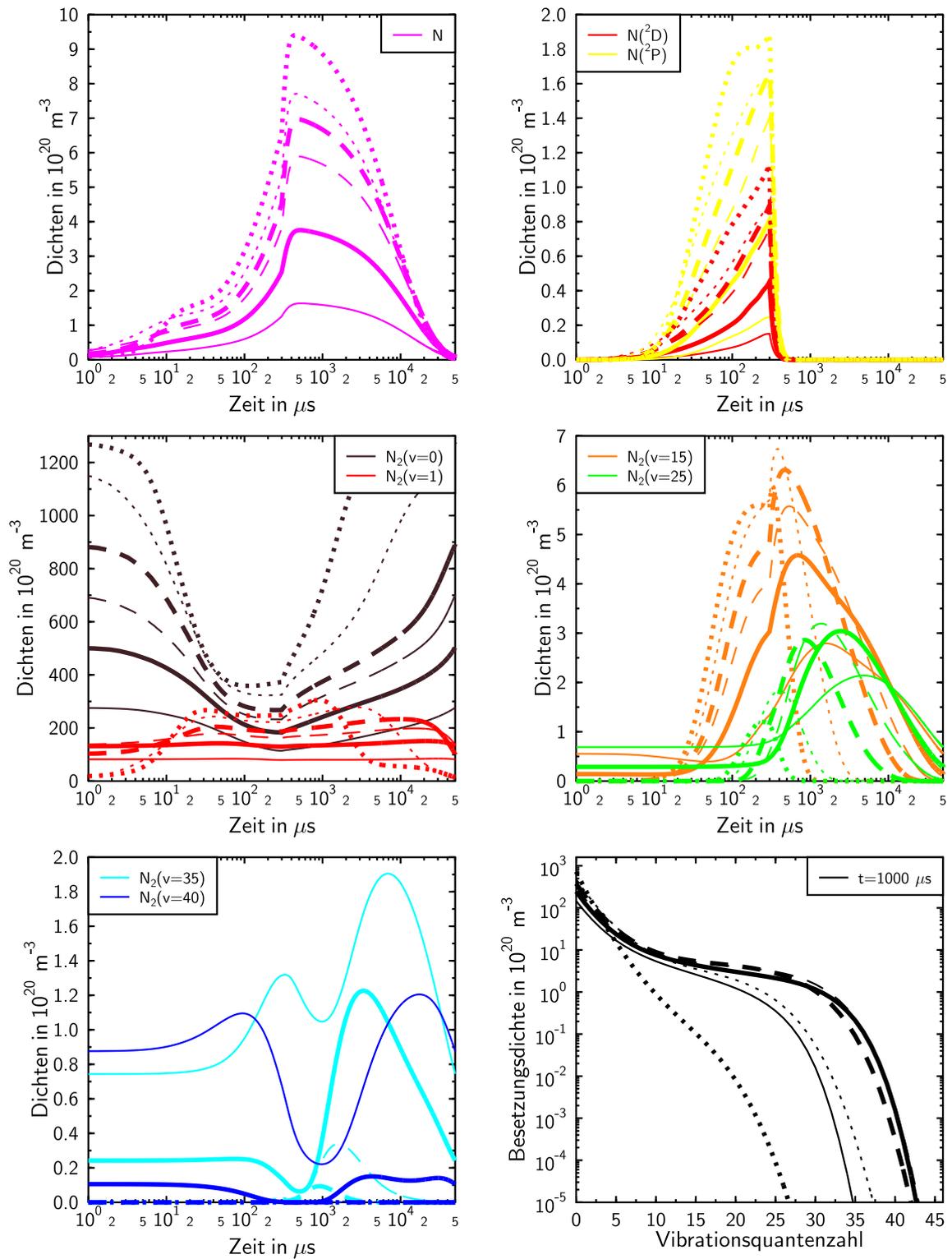


Abbildung 5.1: Ergebnisse des kinetischen Plasmamodells bei $300 \mu\text{s}$ mit variierendem Druck, durchgezogen, dünn = 2.5 mbar, durchgezogen, fett = 5 mbar, gestrichelt, dünn = 7.5 mbar, gestrichelt, fett = 10 mbar, gepunktet, dünn = 15 mbar, gepunktet, fett = 20 mbar.

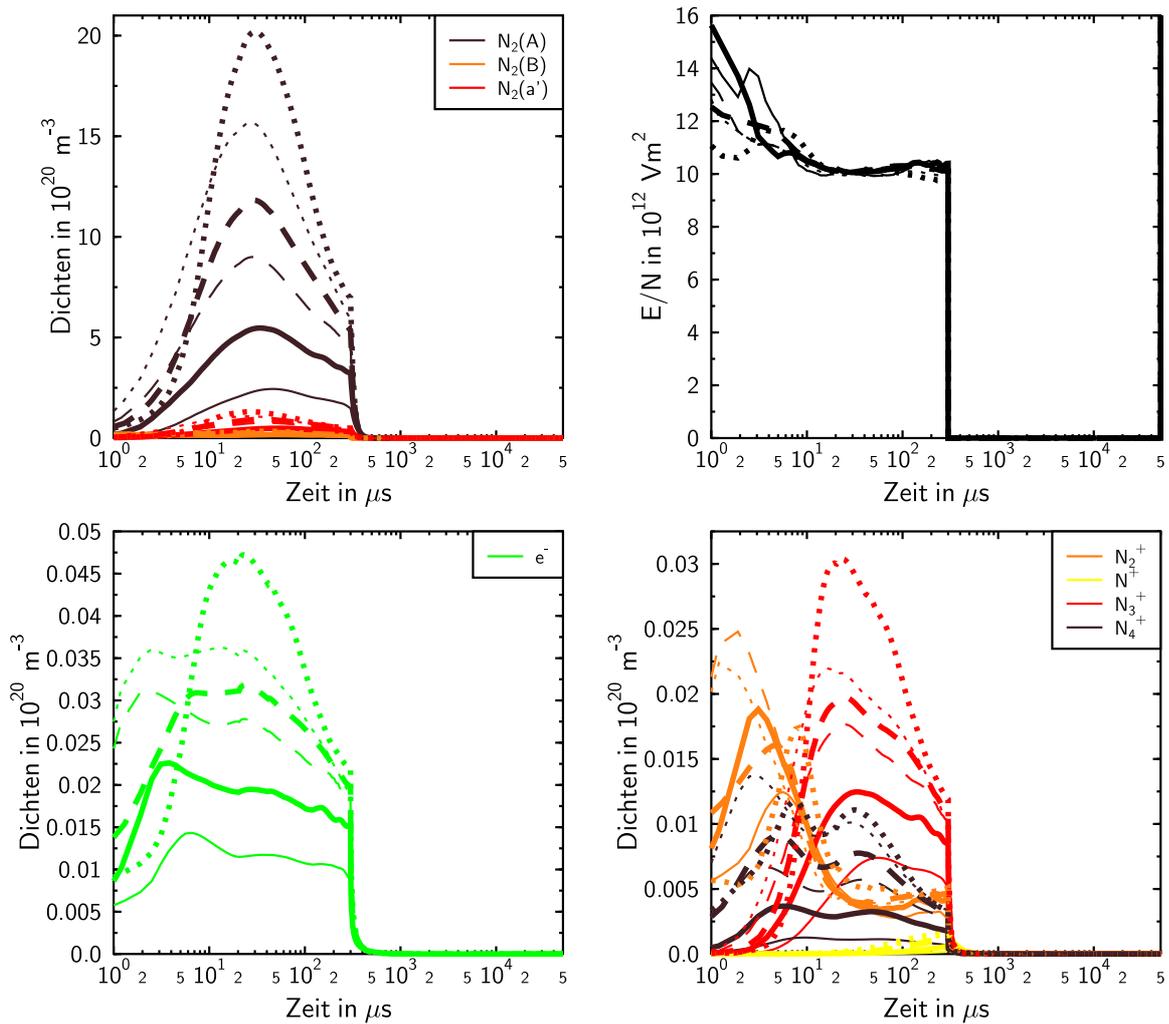


Abbildung 5.2: Ergebnisse des kinetischen Plasmamodells bei 300 μs mit variierendem Druck, durchgezogen, dünn = 2.5 mbar, durchgezogen, fett = 5 mbar, gestrichelt, dünn = 7.5 mbar, gestrichelt, fett = 10 mbar, gepunktet, dünn = 15 mbar, gepunktet, fett = 20 mbar.

Die Modellanpassung an die gemessenen absolutkalibrierten, hierzu noch mit 0.71 korrigierten N-Dichtemaxima erfordert ein nahezu konstantes Plasmavolumen im Gegensatz zu der mit steigendem Druck größer werdenden Halbwertsbreite des Raumprofils der N-Dichte σ_0 im Diffusionsmodell aber in Übereinstimmung mit den Aufnahmen der Plasmaemission mit der digitalen Kamera.

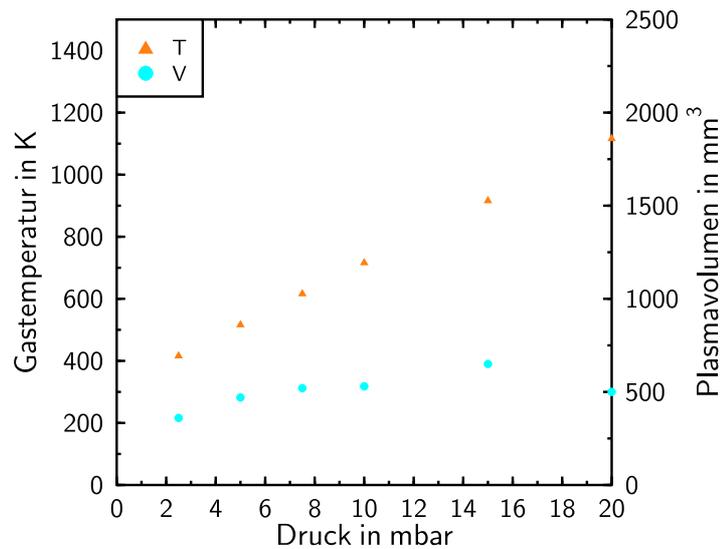


Abbildung 5.3: Eingabeparameter des kinetischen Plasmamodells bei $300 \mu\text{s}$ mit variierendem Druck.

Zunehmender Druck erhöht die Speziesdichten im Wesentlichen proportional zum Druck abgeschwächt durch die ebenfalls zunehmende Gastemperatur. Dies trifft vor allem auf die Grundzustandsdichten $\text{N}_2(v=0)$ und N zu. Die Dichtezunahme der elektronisch Angeregten, $\text{N}_2(\text{A})$, $\text{N}(\text{2D})$ und $\text{N}(\text{2P})$, zeigt sogar eine zum Druck proportionale Zunahme und damit eine mit dem Druck gesteigerte Produktionseffektivität bewirkt durch eine Zunahme der Elektronendichte. Dadurch nimmt auch der schnelle Stickstoffatomdichteanstieg nach Abschalten der Mikrowelle mit dem Druck zu, was durch die Messreihe in Kap. 4 in Abbn. 4.15 und 4.16 bestätigt wird.

Im Widerspruch zur Messreihe steht die Änderung des Zeitverhaltens der Stickstoffatomdichte während der Phase der Mikrowelleneinkopplung: so nimmt im Modellergebnis die Steigung der ersten Produktionsphase mit steigendem Druck zu statt ab, die Steigung der zweiten Phase dafür schwächer zu als gemessen.

Die zeitliche Änderung der berechneten Speziesdichten mit zunehmender Pulsdauer bei 10 mbar, 20 Hz Repetitionsfrequenz und einem Gasdurch-

fluss von 10 sccm N_2 6.0 ist in Abb. 5.5 und Abb. 5.6, die vorgegebene Gastemperatur und das zur Anpassung verwendete Plasmavolumen in Abhängigkeit von der Pulsdauer in Abb. 5.4 dargestellt.

Der nahezu konstante Maximumwert der Stickstoffatomdichte wird bei einer Pulsdauerzunahme um eine Größenordnung trotz einer steigenden Gastemperatur um einen Faktor 4.7 mit Hilfe eines um einen Faktor 6.5 zunehmenden Plasmavolumens erzielt. Dies kann durch die mit zunehmender Dauer des Mikrowellenpulses länger wirksame N-Produktion aus N_2 -Dissoziation durch Elektronenstoß erklärt werden.

Die $N(^2D)$ -Dichte nimmt trotz konstanter Grundzustandsdichte um einen Faktor 0.5, die $N(^2P)$ -Dichte sogar proportional $1/T_{\text{Gas}}$ ab, verursacht durch die zu beobachtende Elektronendichteabnahme. Entsprechend nimmt auch der Grundzustandsdichteanstieg nach Mikrowellenpulsende mit längerer Pulsdauer ab, wie durch die Messungen bestätigt.

Bei $N_2(v=0)$ zeigt sich eine Abnahme geringer als proportional $1/T_{\text{Gas}}$, was durch eine Abnahme der vibratorischen Anregung mit zunehmender Pulsdauer erklärt werden kann. Diese wird wieder bewirkt durch die Elektronendichteabnahme, die dazu führt, dass weniger Vibrationsquan-

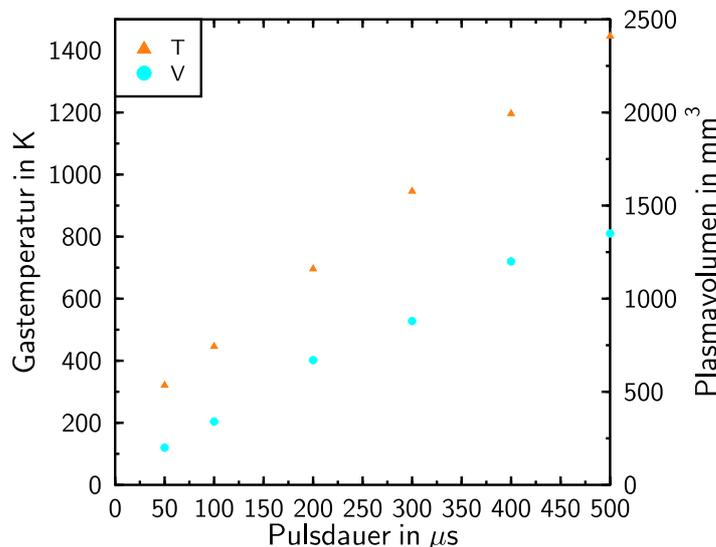


Abbildung 5.4: Eingabeparameter des kinetischen Plasmamodells bei 10 mbar mit variierender Pulsdauer.

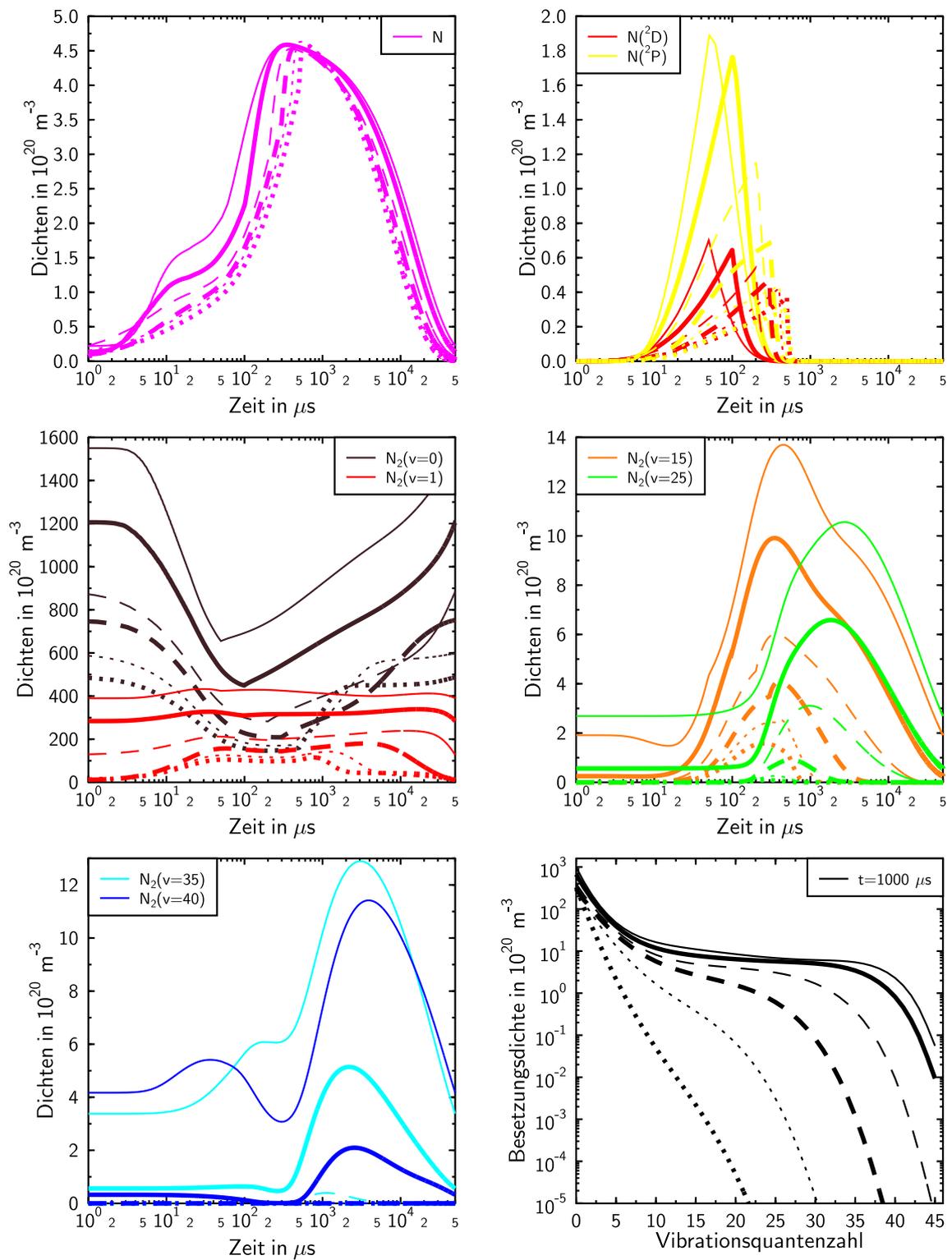


Abbildung 5.5: Ergebnisse des kinetischen Plasmamodells bei 10 mbar mit variierender Pulsdauer, durchgezogen, dünn = $50 \mu\text{s}$, durchgezogen, fett = $100 \mu\text{s}$, gestrichelt, dünn = $200 \mu\text{s}$, gestrichelt, fett = $300 \mu\text{s}$, gepunktet, dünn = $400 \mu\text{s}$, gepunktet, fett = $500 \mu\text{s}$.

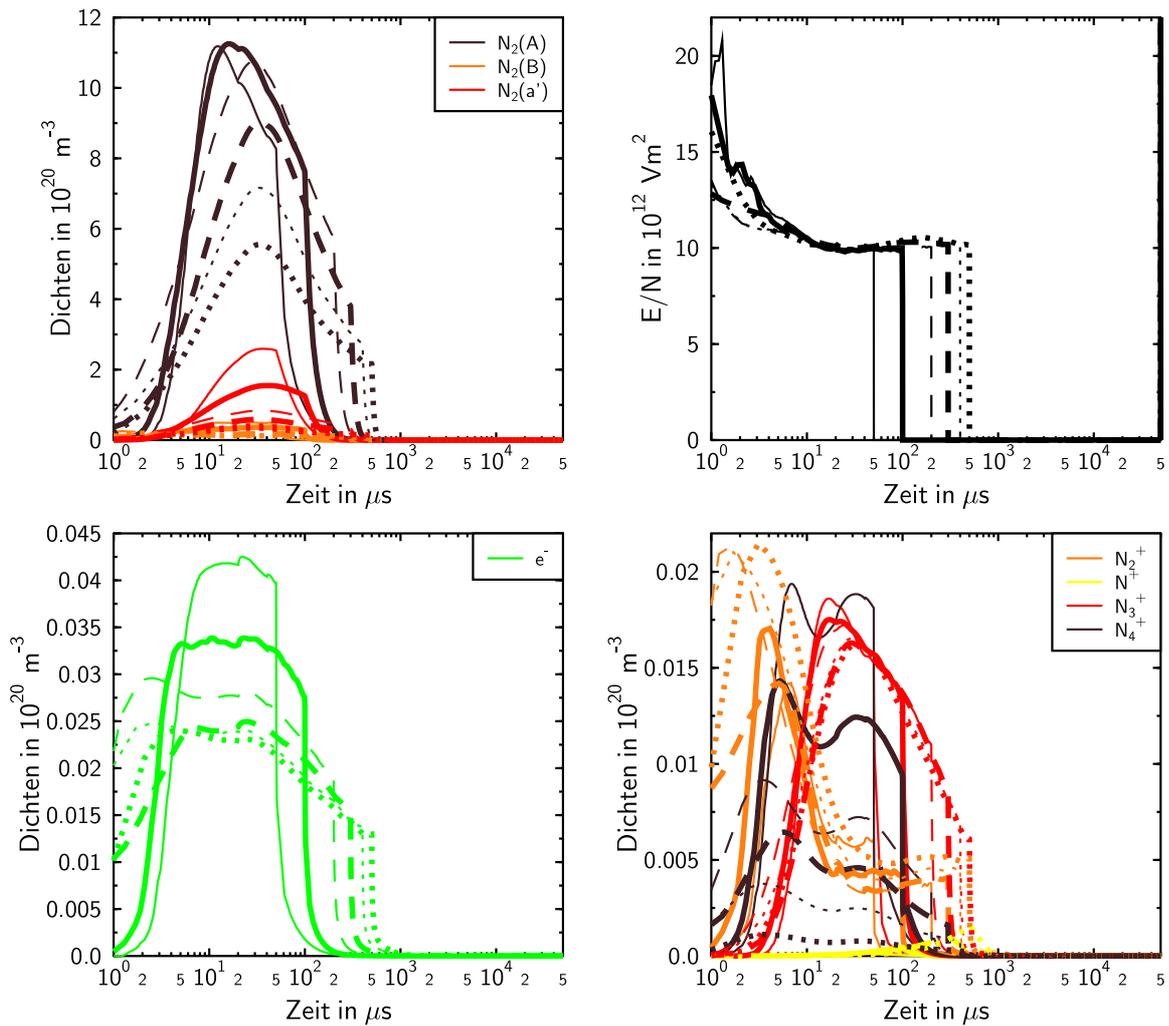


Abbildung 5.6: Ergebnisse des kinetischen Plasmamodells bei 10 mbar mit variierender Pulsdauer, durchgezogen, dünn = $50 \mu\text{s}$, durchgezogen, fett = $100 \mu\text{s}$, gestrichelt, dünn = $200 \mu\text{s}$, gestrichelt, fett = $300 \mu\text{s}$, gepunktet, dünn = $400 \mu\text{s}$, gepunktet, fett = $500 \mu\text{s}$.

ten in die ersten angeregten Niveaus befördert werden und damit weniger Quanten dem anharmonischen Pumpen zur Verfügung stehen.

Neben einer Abnahme der über den Mikrowellenpuls zeitlich gemittelten Elektronendichte, bewirkt durch ein zunehmendes Plasmavolumen bei konstantem E/N -Wert, ist hier eine mit zunehmender Pulsdauer immer früher einsetzende Elektronenproduktion zu erkennen. Dies hat seine

Ursache vorwiegend in der vorgegebenen Mikrowellenleistungskurve, die bei den ersten drei Pulsdauervariationen ebenfalls eine Vorverlegung des Zündzeitpunktes aufweist.

Eine nur schwache Pulsdauerabhängigkeit zeigen dagegen die positiven Ionen N_2^+ und N_3^+ , während N_4^+ mit Pulsdauerzunahme von vergleichbarer Dichte auf 1/20 der N_2^+ - und N_3^+ -Dichte abfällt.

5.3 Anwendung des kinetischen Plasmamodells auf Stickstoff-Sauerstoff-Plasmen im Vergleich mit den Messungen

In diesem Abschnitt wird das kinetische Plasmamodell auf Plasmen mit variablem Sauerstoffanteil, also auf Stickstoff-Sauerstoff-Gemische, bei 10 mbar, 20 Hz Repetitionsrate, 100 μ s Pulsdauer und einem Gasgemischdurchfluss von 10 sccm, angewendet. Der als Eingabeparameter benötigte Zeitverlauf der absorbierten Mikrowellenleistung wird für alle Sauerstoffzugaben als einheitlich angenommen, die Gastemperatur wieder linear approximiert dem Diffusionsmodell entnommen. Das Plasmavolumen wurde zur Anpassung an die gemessenen, mit 0.71 korrigierten Maximalwerte der Stickstoffatomdichte für die ersten vier Zugaben über einen Faktor 7 vergrößert, danach konstant gehalten. Der Volumenanstieg steht dabei nicht im Einklang mit den konstanten Halbwertsbreiten der gemessenen Raumprofile der Stickstoffatomdichte und wird auch nicht durch die Plasmaemissionsaufnahmen der digitalen Kamera bestätigt.

Die berechneten Zeitverläufe der Speziesdichten wie auch die Eingabeparameter sind in Abb. 5.7 und Abb. 5.8 wiedergegeben.

Bei allen Spezies bewirkt bereits die kleinste O_2 -Zugabe von 0.25 % den größten Effekt. Dies ist verständlich, da bereits mit der ersten O_2 -Zugabe eine Vielzahl neuer elektronen- und vibrationskinetischer sowie chemischer Reaktionspfade vor allem durch die neuen Spezies O_2 , O und NO ermöglicht werden.

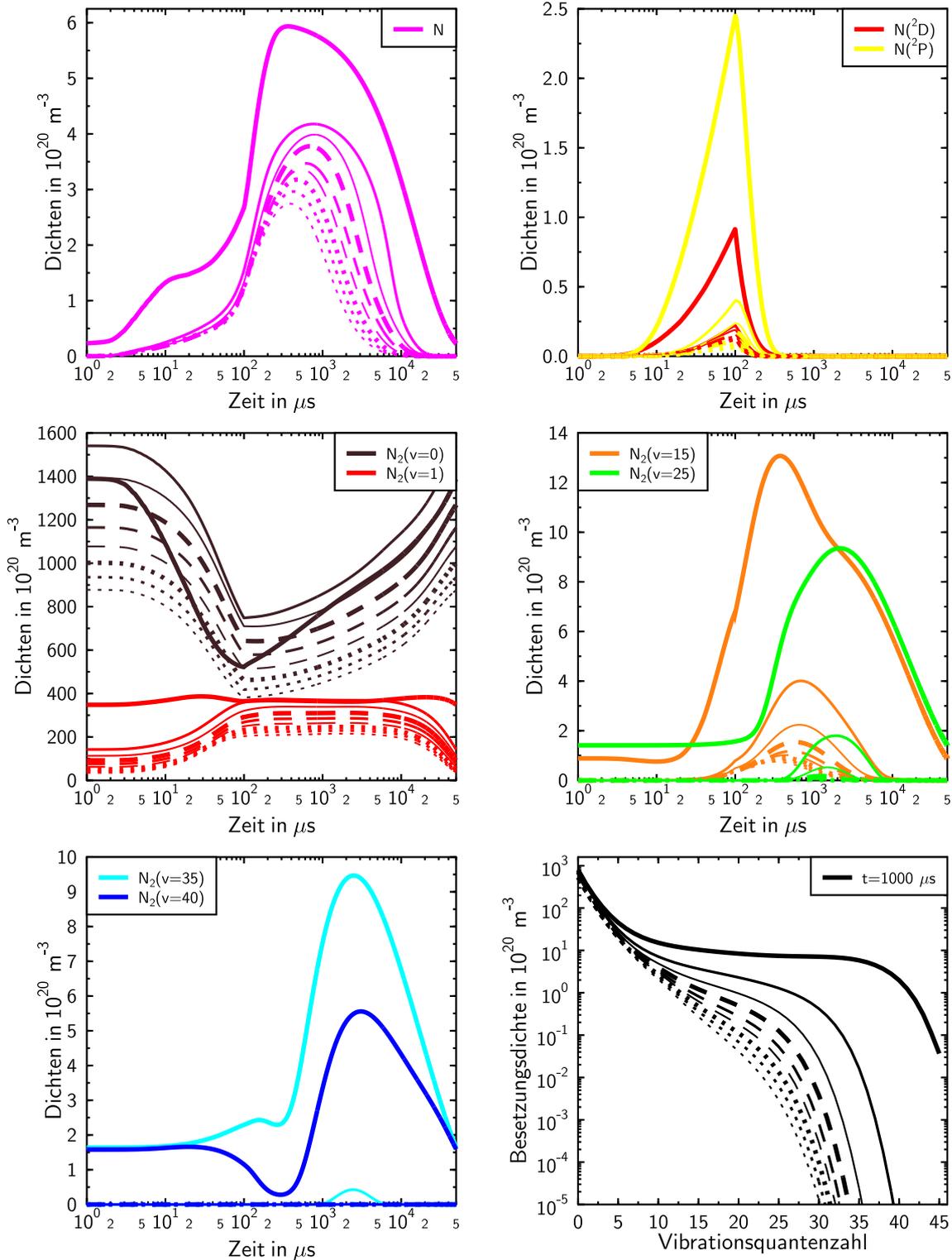


Abbildung 5.7: Ergebnisse des kinetischen Plasmamodells bei 10 mbar, 100 μs mit variierender Sauerstoffzugabe, durchgezogen, abnehmende Linienbreite = 0.00 %, 0.25 %, 0.50 %, gestrichelt, abnehmende Linienbreite = 0.75 %, 1.00 %, 1.25 %, gepunktet, abnehmende Linienbreite = 1.50 %, 1.75 %, 2.00 %.

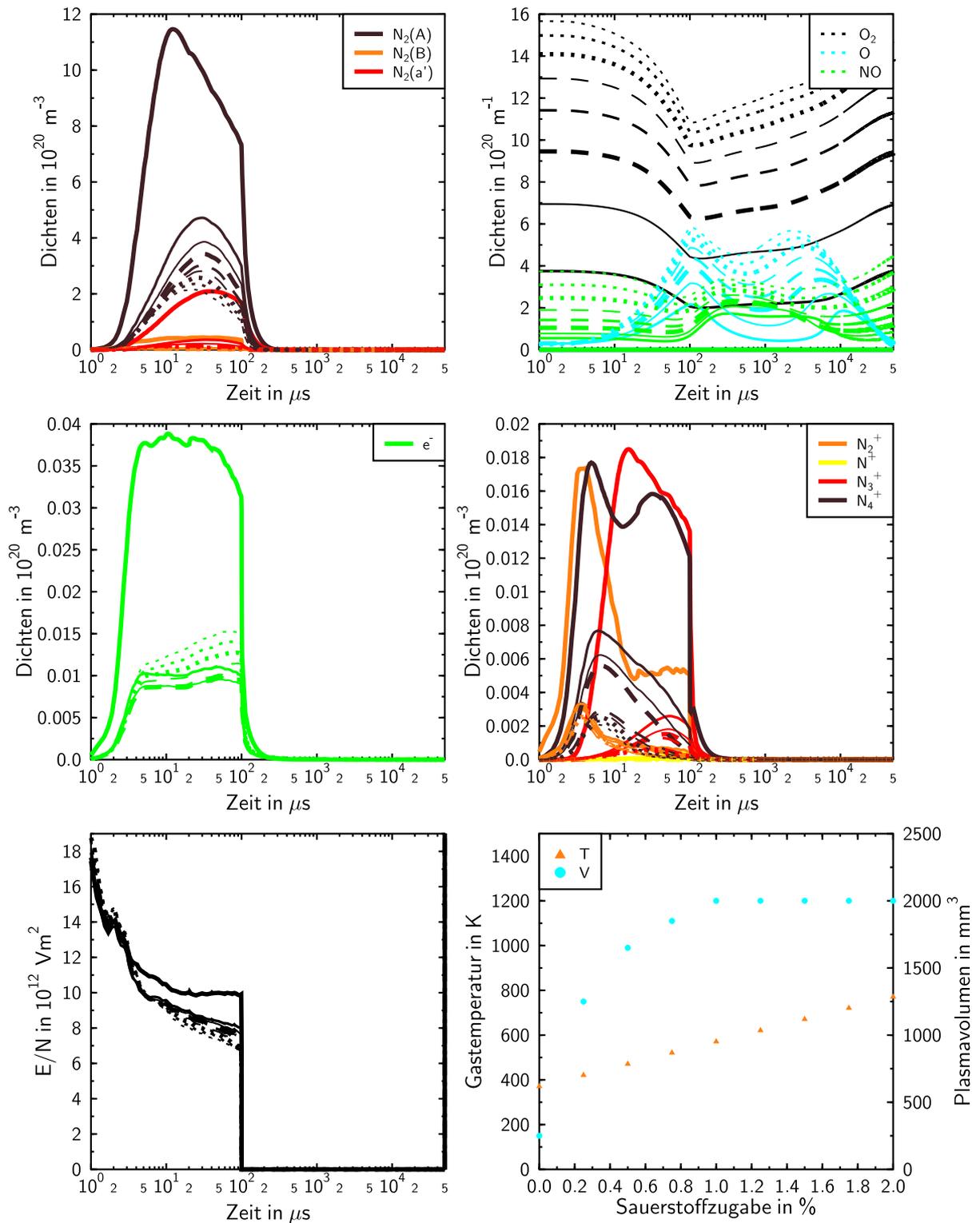


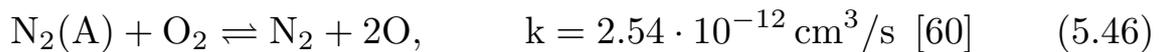
Abbildung 5.8: Ergebnisse des kinetischen Plasmamodells bei 10 mbar, 100 μs mit variierender Sauerstoffzugabe, durchgezogen, abnehmende Linienbreite = 0,00 %, 0,25 %, 0,50 %, gestrichelt, abnehmende Linienbreite = 0,75 %, 1,00 %, 1,25 %, gepunktet, abnehmende Linienbreite = 1,50 %, 1,75 %, 2,00 %.

Atomarer Sauerstoff entsteht dabei vor allem durch Dissoziation von O_2 bei Elektronenstoß:

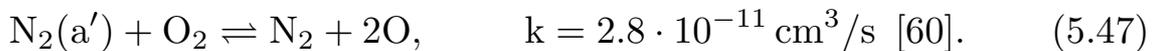


Mit einer Dissoziationsenergie von nur 5.16 eV gegenüber 9.80 eV bei Stickstoff nach [90] ist dieser Prozess bei Sauerstoff sehr viel effektiver. So überholt die O-Produktion bereits ab einer O_2 -Zugabe von nur 0.75 % die Stickstoffatomdichte. Entsprechend entsteht das Minimum in der O_2 -Grundzustandsdichte nicht wie bei Stickstoff durch vibratorische Anregung sondern durch O-Produktion. Es werden bei der ersten Sauerstoffzugabe bis zu 50 % Dissoziation erzielt, für die höheren Sauerstoffzugaben sinkt dieser Wert dann auf 30 % ab.

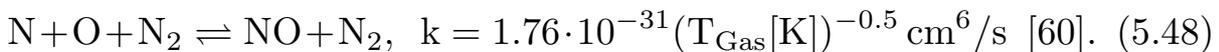
Weitere O-Produktionen finden über $N_2(A)$ -Vernichtung



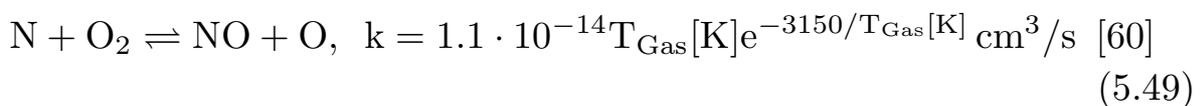
sowie $N_2(a')$ -Vernichtung statt:



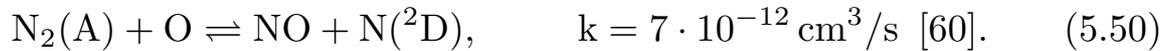
Das Minimum im Zeitverlauf des atomaren Sauerstoffs wird wiederum durch NO-Entstehung erklärt:



Mit einer abgeschätzten Rate von $1.14 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ für $T_{\text{Gas}} = 500 \text{ K}$ und einem N_2 -Stoßpartnerdruck von 10 mbar ist diese NO-Produktion jedoch ineffektiv im Vergleich zur Reaktion zwischen atomarem Stickstoff und Sauerstoffmolekülen



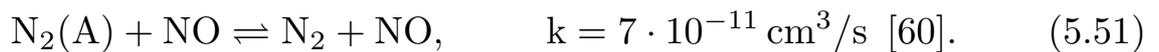
mit einer Rate von $1.01 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ für $T_{\text{Gas}} = 500 \text{ K}$ und im Vergleich zur NO-Produktion durch $\text{N}_2(\text{A})$ -Vernichtung



Letztere stellt durch die vergleichbaren Größenordnungen der Dichten der Spezies N, O_2 , O und $\text{N}_2(\text{A})$ mit über zwei Größenordnungen größerem Ratenkoeffizienten die effektivste NO-Produktion dar.

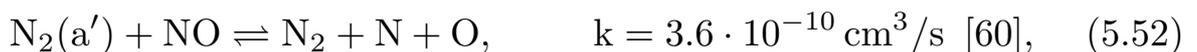
NO erweist sich im gezeigten Kurvenverlauf dabei als eine der wenigen Spezies, die bis über die Periode hinaus erhalten bleiben.

Die erhaltenen Sauerstoff-Produkte bewirken somit eine Vernichtung von Stickstoff-Spezies: $\text{N}_2(\text{A})$ wird nach obigen Reaktionen durch O_2 und O und mittels NO sogar sehr effektiv auf katalytischem Weg



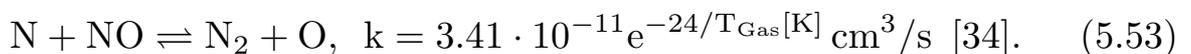
vernichtet.

$\text{N}_2(\text{a}')$ weist neben obiger Reaktion mit O_2 ebenfalls eine Vernichtung durch NO auf



in der jedoch das NO-Molekül auch vernichtet wird, da die Anregungsenergie von $\text{N}_2(\text{a}')$ von ungefähr 6 eV (nach Abb. 3.8) mit der Dissoziationsenergie von NO in Resonanz steht (vgl. Abb. 3.9). Dies bewirkt auch den effektiven Ratenkoeffizienten.

Die Vernichtung atomaren Stickstoffs ist durch obige Reaktion mit Sauerstoffatomen nur schwach, mit Sauerstoffmolekülen mäßig. Den Hauptvernichtungspfad stellt hier ebenfalls wieder die Reaktion mit NO dar, die aufgrund ihrer Effektivität auch schon in der N-Titration zur Absolutkalibrierung des TALIF-Signals diene:



Der Rückgang der Elektronendichte auf ein Drittel des Wertes ohne Sauerstoffzugabe kann nicht allein durch die effektive Anlagerung von Elektronen an Sauerstoffatome erklärt werden, die in reinen Sauerstoffplasmen bei diesen Drücken die Elektronendichte etwa auf die Hälfte derjenigen eines reinen Stickstoffplasmas reduziert [10], die Gesamtzahl negativ geladener Spezies jedoch konstant lässt. Hier findet O^- -Produktion nur im Prozentbereich der Elektronendichte statt. Der Einbruch ist stattdessen auch auf eine geringere Ladungsträger-Produktion zurückzuführen, wie die Reduktion der Anzahl der positiven Ionen auf unter die Hälfte des Wertes ohne Sauerstoff zeigt. Dabei wird die N_4^+ -Dichte bis 0.75 % O_2 -Zugabe nicht so stark vermindert wie die N_2^+ - und die N_3^+ -Dichte und stellt damit bei diesen Sauerstoffzugaben das dominante positive Ion dar. Der Abfall des auf die Gesamteilchendichte bezogenen elektrischen Feldes E/N am Ende des Mikrowellenpulses bewirkt nach Gl. (5.29) bei konstantem Plasmavolumen noch die zu beobachtende Elektronendichtezunahme am Pulsende.

Die Abnahme der Elektronendichte bei Sauerstoffzugabe hat auch Folgen für die vibratorische Anregung, da somit die unteren vibratorischen Niveaus weniger besetzt werden, die die Ausgangsniveaus für das anharmonische Pumpen darstellen. Entsprechend gleicht sich die vibratorische Besetzungsdichteverteilung mit zunehmender Sauerstoffzugabe immer mehr der Boltzmann-Verteilung an.

Dieser Effekt wird unterstützt durch Abregung vibratorisch angeregter Stickstoffmoleküle durch Sauerstoffatome:



mit folgendem Ratenkoeffizienten

$$Q_{v+1,v} = vQ_{1,0} \quad [47] \quad (5.55)$$

mit

$$Q_{1,0} = \left[2.3 \cdot 10^{-13} e^{-1280/T_{\text{Gas}}[\text{K}]} + 2.7 \cdot 10^{-11} e^{-10840/T_{\text{Gas}}[\text{K}]} \right] \text{ cm}^3/\text{s} \quad [27], \quad (5.56)$$

was mit einer Gastemperatur von ungefähr 800 K bei 2 % O₂-Zugabe eine Rate von $v \cdot 4.6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ bedeutet. Dafür spricht auch die trotz konstanter Energieeinkopplung beobachtete Zunahme der Gastemperatur, die teilweise durch die Umwandlung von vibratorischer Energie der Stickstoffmoleküle in translatorische Energie der Sauerstoffatome mit obigem Prozess bewirkt wird.

Die hier aufgezeigten durch Sauerstoffzugabe neu auftretenden Reaktionen sind verantwortlich für den Anteil an Vernichtung von Stickstoffspezies, der sich bei Sauerstofferstzugabe zeigt, abzüglich einer geringfügigen Dichtereduktion durch Zunahme der Gastemperatur. Die bei zusätzlicher Sauerstoffzugabe beobachteten darüber hinaus gehenden Dichtereduktionen sind dann im Wesentlichen nur noch durch die Gastemperaturzunahme zu erklären.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das zeitliche und räumliche Verhalten von atomarem Stickstoff im gepulsten Plasma in Stickstoff und in Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen bei Unterdruck experimentell untersucht und mit Hilfe von Modellen erklärt. Dabei wurden Druckvariationen im Bereich von 2.5 – 20 mbar, Pulsdauervariationen im Bereich von 50 – 500 μs und Variationen der Sauerstoffzugabe von 0 – 2% bei einer konstanten Repetitionsfrequenz von 20 Hz und konstantem Gasdurchfluss von 10 sccm durchgeführt.

Das Plasma wurde durch Mikrowellenanregung der Frequenz 2.46 GHz erzeugt. Der in der zylindrischen Entladungskammer entstehende TE_{11} -Mode führte zu einem stabilen, annähernd kugelförmigen Plasma mit ungefähr 5 – 10 mm Radius der Emissionserscheinung.

Als spezifischer Nachweis des atomaren Stickstoffs wurde TALIF bei einer Anregungswellenlänge von 207 nm und einer Fluoreszenzwellenlänge von 745 nm als nichtlineare Diagnostik gewählt. Diese Methode bietet eine Ortsauflösung unter einem Millimeter, eine Zeitauflösung in der Größenordnung von 100 ns und eine Nachweisgrenze von Dichten bis hinunter zu einigen 10^{19} m^{-3} . Das Auftreten von Sättigungseffekten wurde bei 50 – 70 μJ Anregungslaserenergie pro Puls durch Testmessun-

gen ausgeschlossen. Weiterhin erwies sich die Stoßabregung des oberen TALIF-Niveaus bei den untersuchten Drücken als vernachlässigbar. Die bisher einzige dieser Diagnostik zur Verfügung stehende Methode der Absolutkalibrierung durch Vergleich mit dem TALIF-Signal an einer durch Titration von N mit NO bestimmten Stickstoffatomdichte wird in der Literatur jedoch zum Teil noch in Frage gestellt. Daher wurden dieser Methode in dieser Arbeit gesonderte experimentelle Untersuchungen und Modellierungen gewidmet.

Zur Untersuchung der Titration von N mit NO wurde ein Strömungsreaktor, zusammengesetzt aus einer mikrowellenangeregten, kontinuierlichen Entladung und einer NO-Mischvorrichtung mit Anschluss an die Kammer des gepulsten Plasmas, aufgebaut. Den daran mittels Monochromator vorgenommenen Emissionsbeobachtungen des mit Titer NO versetzten Nachleuchtens des kontinuierlichen Plasmas konnten eindeutig Chemilumineszenzreaktionen zugeordnet werden: die Emission des ersten positiven Bandes von N_2 wurde durch rekombinierende Stickstoffatome erklärt, Rekombination von Stickstoffatomen mit neu entstehenden Sauerstoffatomen führte zur Emission der NO- β -Banden und Rekombination der Sauerstoffatome mit überschüssigem Titer NO zur Emission des NO_2 -Kontinuums.

Die Intensitätsverläufe dieser Emissionserscheinungen in Abhängigkeit von der Titerzugabe waren allein durch die Titrationsreaktion jedoch nicht zu erklären. Ein steiler Anstieg der N_2 -Emission statt eines parabolischen Abfalls deutete auf N-Produktion statt Vernichtung bei geringer Titerzugabe hin. Dies konnte durch Aufnahme des TALIF-Signals der Stickstoffatome bei Titervariation bestätigt werden. Von drei Erklärungsansätzen konnte derjenige der N-Produktion durch vermehrte Volumenrekombination anhand von Ratenkoeffizienten aus der Literatur und den abgeschätzten auftretenden Dichten ausgeschlossen werden. Zur Untersuchung der weiteren Möglichkeit der katalytischen N-Produktion durch vermehrte Dissoziation von N_2 im angeregten Zustand im Volumen durch NO-Zugabe wurde ein Dissoziationsmodell entworfen. Eine andere weitere Möglichkeit der verminderten Rekombination von N an der Wand

durch NO-Zugabe wurde durch Entwicklung eines Rekombinationsmodells in Betracht gezogen. Bei beiden Modellen wurden die numerischen Lösungen der zugehörigen Ratengleichungssysteme für verschiedene Titerzugaben an die gemessenen Emissionskurven in Abhängigkeit vom Titer zunächst mittels linearer Regression angepasst, dazu Untergrund und Detektionsempfindlichkeitsfaktoren variiert. Die damit iterativ verknüpfte anschließende nichtlineare Optimierung des Restfehlers mittels Variation der unbekanntenen Anfangsdichten und Ratenkoeffizienten lieferte neben der durch die Titration eigentlich zu bestimmenden N-Anfangsdichte erstmals experimentell bestimmte Ratenkoeffizienten: im Dissoziationsmodell für die katalytische N-Produktion mittels NO und im Rekombinationsmodell für Oberflächenreaktionen von N, NO, O und NO₂.

Eine ebenfalls allein aufgrund der Titrationsreaktion nicht zu erwartende Asymmetrie der parabolischen Kurve der NO-Emission zwang im Dissoziationsmodell allerdings zur Annahme starker Volumenrekombination von N und O im Widerspruch zur Literatur. Hingegen wurde diese Asymmetrie im Rekombinationsmodell mittels starker NO₂-Produktion durch Rekombination von O und NO an der Wand erzielt. Als wichtiger experimenteller Beweis für das Auftreten von Wandwechselwirkung wurde ein Hystereseverhalten bei erstmaliger NO-Zugabe ins System beobachtet, das durch darauffolgende Titrationsen mit ab- oder zunehmender Titerkonzentration nicht reproduziert werden konnte sondern erst nach mehrstündigem Ausheizen und Abpumpen der Anlage wieder auftrat. Dieses Hystereseverhalten konnte mit dem Rekombinationsmodell erfolgreich simuliert werden.

Aufgrund der rein katalytischen Wirkung von NO unterstützt das Dissoziationsmodell die Zuverlässigkeit der NO-Titration zur Bestimmung der erzeugten N-Dichte, dagegen bewirkt die Titervernichtung durch NO₂-Produktion im Rekombinationsmodell eine Korrektur mit einem Faktor bis zu 0.59 bei 5 mbar und mit 0.71 bei den zur Absolutkalibrierung verwendeten Titrationsen bei 30 mbar. Beide Modelle zeigen, dass die NO-Titration zur Bestimmung der ursprünglich ohne NO-Zugabe im Plasmachleuchten vorhandenen N-Dichte ohne Modellanpassung nur durch

Minimum- oder Steigungsbestimmung der Titrationskurven nicht möglich ist. Zur Absolutkalibrierung ist allerdings nur eine bekannte Stickstoffatomdichte erforderlich, unabhängig von der Art ihrer Entstehung. Es muss nur sicher gestellt sein, dass im zur Auswertung verwendeten Teil der Titrationskurve die zusätzliche Stickstoffatomproduktion durch den Titer bereits vollständig abgeschlossen ist. Bei Anerkennung des Dissoziationsmodells ist daher weiterhin die Absolutkalibrierung mit Hilfe der Geradensteigung des linearen Teils der TALIF-Titration möglich, nach dem Rekombinationsmodell noch eine zusätzliche Korrektur mit dem Faktor 0.71 nötig.

Die im Rekombinationsmodell bestimmten Dichten und Ratenkoeffizienten der Oberflächenreaktionen ermöglichten die Berechnung der in der Literatur veröffentlichten Wandverlustfaktoren γ für die mit der Wand wechselwirkenden Spezies N, NO, O und NO₂. Die für N und O erhaltenen Werte in der Größenordnung von 10^{-3} stimmen in der Größenordnung mit den Angaben in der Literatur überein. Bei den um eine Größenordnung größeren Werten bei NO und NO₂ zeigten sich in der Phase vor Erreichen des Titrationsendpunktes negative Wandverlustfaktoren, die auf Teilchenfluss von der Wand ins Volumen hinwiesen, so dass hier Wandproduktionsfaktoren vorlagen. Das Verfahren im Rekombinationsmodell, die mit den Volumenspezies wechselwirkenden Oberflächenverbindungen unter diese ins Volumen zu mischen, hat zur Folge, dass die Wandverlustfaktoren – wie auch die Ratenkoeffizienten – die Diffusionszeit der Volumenteilchen bis zur Wand mit beinhalten. Diese Zeit erwies sich jedoch größtenteils als vernachlässigbar z.T. wegen ausreichend großer Diffusionskoeffizienten und z.T. wegen großer Dichtegradienten, lediglich bei atomarem Sauerstoff war eine Korrektur im 10 %-Bereich sinnvoll. Allerdings zeigten unendlich lange Diffusionszeiten bei ausgeglichenen Diffusionsplateaus an der Stelle des Wechsels zwischen Tal- und Bergprofil nahe des Titrationsendpunktes bei NO und NO₂, dass hier eine Bestimmung der Wandverlustfaktoren nicht möglich ist, da kein Spezies austausch mit der Wand erfolgen kann.

Räumlich und zeitlich vermessene N-Dichteprofile im gepulsten Plasma zeigten in der Phase des Plasmanachleuchtens ein dominierendes Diffusionsverhalten. Anpassung eines Diffusionsmodells lieferte Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von $100 \text{ cm}^2/\text{s}$. Weiterhin erwies sich eine zusätzliche Produktion von Stickstoffatomen zur Abschwächung des N-Abfalls durch Diffusion im Zeitprofil als erforderlich. Die hier für diesen Zweck berücksichtigte Dissoziation vibratorisch hoch angeregter Stickstoffmoleküle wirkte in der Phase des späten Plasmanachleuchtens dabei bis zu sechsmal so effektiv wie die Stickstoffatomproduktion durch Elektronenstoß während der Entladungsphase.

Der Stickstoffatomdichteanstieg während der Entladungsphase teilt sich in zwei Abschnitte mit Anstiegszeiten von $2 \mu\text{s}$ und $72 \mu\text{s}$, deren Anstiege jeweils in eine Sättigung übergehen. Ein unerwarteter steiler dritter Anstieg mit einer Zeitkonstanten von $22 \mu\text{s}$ wurde direkt nach Abschalten der Mikrowellenleistung beobachtet. Mögliche messtechnische Ursachen konnten ausgeschlossen werden. Eine Erklärung lieferte die Anpassung des kinetischen Plasmamodells, das die Boltzmann-Gleichung zur Bestimmung der Energieverteilung der Elektronen mit der Vibrationskinetik und den chemischen Reaktionen der Schwerteilchen verknüpft, an die Entladungsbedingungen und die gemessenen absolutkalibrierten N-Dichte-Verläufe: durch Elektronenstoß während der Entladungsphase erzeugte Stickstoffatome im Grundzustand werden durch weiteren Elektronenstoß in elektronisch angeregte Zustände $\text{N}^2(\text{D})$ und $\text{N}^2(\text{P})$ versetzt und sind somit mit TALIF nicht mehr nachweisbar. Nach Abschalten der Mikrowelle nimmt die Zahl vor allem der energiereichen Elektronen jedoch innerhalb einiger Mikrosekunden ab und dieser Verlustpfad versiegt. Relaxierende $\text{N}^2(\text{D})$ - und $\text{N}^2(\text{P})$ -Atome bevölkern jetzt den Grundzustand und lassen damit das TALIF-Signal um ein weiteres Drittel ansteigen.

In den Ergebnissen des kinetischen Plasmamodells traten weiterhin Elektronendichten in der Größenordnung von 10^{18} m^{-3} auf, die über der kritischen Elektronendichte von $2.0 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ lagen, ab der das Eindringen der Mikrowelle ins Plasma abgeschwächt wird. Mit einer $1/e$ -Eindringtiefe von ungefähr 5 mm bei einem Plasmaradius von etwa 6 mm ist jedoch die

Energieversorgung auch des Plasmainneren weiterhin gewährleistet.

Insgesamt wird vom kinetischen Plasmamodell der Zeitverlauf der N-Dichte während der Entladungsphase exakt wiedergegeben, in der Phase des Plasmanachleuchtens zeigen sich dagegen Abweichungen von den Messungen mit zunächst zu langsamem und später zu schnellem Abfall der N-Dichte und ohne von Periode zu Periode übrig bleibender Rest-N-Dichte. Die Ursache dafür ist sehr wahrscheinlich die Berücksichtigung der Diffusion lediglich in Kombination mit einem globalen Wandverlustterm, wie die gute Anpassung des Diffusionsmodells in dieser Phase des Nachleuchtens zeigte.

Erhöhung des Drucks um fast eine Größenordnung ergab bei Anpassung des Diffusionsmodells eine Gastemperaturerhöhung – ermittelt aus dem angepassten Diffusionskoeffizienten – jedoch keine effektivere N-Produktion. Dafür war trotz Druckerhöhung eine zunehmende von Periode zu Periode übrig bleibende Rest-N-Dichte zu beobachten, was auf vernachlässigbare Volumenrekombination hinweist. Weiterhin nahm der N-Anstieg nach Abschalten der Mikrowelle mit Druckzunahme zu, was im kinetischen Plasmamodell durch eine Zunahme der Elektronendichte und eine damit bewirkte Zunahme der elektronisch angeregten Stickstoffatome, $N^2(D)$ - und $N^2(P)$, erklärt wird.

Verlängerung der Pulsdauer um eine Größenordnung führte zu einer Steigerung der N-Produktion um einen Faktor 8, verständlich durch die entsprechend länger wirksame Phase der Dissoziation durch Elektronenstoß. Weniger als eine Frage der Wirkungsdauer als eine der Intensität erwies sich dagegen die Ursache für die Abnahme des N-Anstiegs nach Abschalten der Mikrowelle mit Pulsdauerzunahme: diese wird nach dem kinetischen Plasmamodell bewirkt durch die Abnahme der pro Zeiteinheit wirkenden Elektronendichte.

Sauerstoffzugabe bewirkt ab 0.25 % einen nahezu linearen Abfall der maximalen N-Dichte, bei 2 % ist diese auf den halben Wert gesunken. Verursacht wird dies im Wesentlichen durch die beobachtete Gastemperaturzunahme und damit bei konstantem Druck bewirkte Gesamtdichteabnahme

um einen Faktor zwei. So konnten auch die mit O_2 -Zugabe immer steiler abfallenden gemessenen Zeitverläufe der N-Dichte im Plasmanachleuchten allein durch die Gastemperaturerhöhung und die damit erreichte Zunahme des Diffusionskoeffizienten im Diffusionsmodell sehr gut reproduziert werden, was nochmals den starken Einfluss der Diffusion im Plasmanachleuchten bestätigt. Der starke Unterschied zwischen keiner und der kleinsten O_2 -Zugabe von 0.25 % kann mit Hilfe des kinetischen Plasmamodells auf die chemische Wirkung von O_2 und seinen Produkten im Plasma, O und NO, auf die Stickstoffspezies zurückgeführt werden. Vor allem N-Vernichtung durch die effektive auch schon zur Absolutkalibrierung verwendete Titrationsreaktion von N mit NO spielt hier eine entscheidende Rolle.

Literaturverzeichnis

- [1] *Vacuum Technology, its Foundations, Formulae and Tables*. Leybold AG, 1987.
- [2] *The Kinema Molecular Database*. Java applet version, 1999.
- [3] S. F. Adams und T. A. Miller. *Two-photon absorption laser-induced fluorescence of atomic nitrogen by an alternative excitation scheme*. Chem. Phys. Lett., **295**:305–311, 1998.
- [4] S. F. Adams und T. A. Miller. *Surface and volume loss of atomic nitrogen in a parallel plate rf discharge reactor*. Plasma Sources Sci. Technol., **9**:248–255, 2000.
- [5] L. Allen und G. I. Peters. *Superradiance, coherence brightening and amplified spontaneous emission*. Phys. Lett., **31A**(3):95–96, 1970.
- [6] W. P. Allis und D. J. Rose. *The transition from free to ambipolar diffusion*. Phys. Rev., **93**:84–93, 1954.
- [7] I. Armenise, M. Capitelli, E. Garcia, C. Gorse, A. Laganà und S. Longo. *Deactivation dynamics of vibrationally excited nitrogen molecules by nitrogen atoms. Effects on non-equilibrium vibrational distribution and dissociation rates of nitrogen under electrical discharges*. Chem. Phys. Lett., **200**(6):597–604, 1992.

- [8] M. Baeva, , H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch, J. Hoeschele und J. Steinwandel. *Pulsed micromave discharge at atmospheric pressure for NO_x decomposition*. Plasma Sources Sci. Technol., **11**(1):1–9, 2002.
- [9] M. Baeva, H. Gier und A. Pott. *Mikrowelleninduzierte Plasmen für die Reinigung motorischer Abgase*. Forschungsbericht/Abschlussbericht Förderkennzeichen 13N7197/4, Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, 2001.
- [10] M. Baeva, X. Luo, B. Pfelzer, T. Repsilber und J. Uhlenbusch. *Experimental investigation and modelling of a low-pressure pulsed microwave discharge in oxygen*. Plasma Sources Sci. Technol., **9**:128–145, 2000.
- [11] M. Baeva, X. Luo, B. Pfelzer, J. H. Schäfer, J. Uhlenbusch und Z. Zhang. *Experimental study of pulsed microwave discharges in nitrogen*. Plasma Sources Sci. Technol., **8**:142–150, 1999.
- [12] M. Baeva, X. Luo, B. Pfelzer und J. Uhlenbusch. *Theoretical investigation of pulsed microwave discharges in nitrogen*. Plasma Sources Sci. Technol., **8**:404–411, 1999.
- [13] M. Baeva, A. Pott und J. Uhlenbusch. *Modelling of NO_x removal by a pulsed microwave discharge*. Plasma Sources Sci. Technol., **11**(2):135–141, 2002.
- [14] S. Bashkin und J. O. Stoner. *Atomic energy levels and grotian diagrams, Hydrogen I - Phosphorus XV*, Band 1. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975.
- [15] T. Belmonte, L. Lefèvre, T. Czerwiec, H. Michel und A. Ricard. *Measurements of the loss probability of nitrogen atoms versus temperature on various surfaces*. Thin Solid Films, **341**:27–30, 1999.

- [16] G. J. Bengtsson, J. Larsson, S. Svanberg und D. D. Wang. *Natural lifetimes of excited states of neutral nitrogen determined by time-resolved laser spectroscopy*. Phys. Rev. A, **45**(5):2712–2715, 1992.
- [17] W. K. Bischel, B. E. Perry und D. R. Crosley. *Two-photon laser-induced fluorescence in oxygen and nitrogen atoms*. Chem. Phys. Lett., **82**(1):85–88, 1981.
- [18] J. Bittner, A. Lawitzki, U. Meier und K. Kohse-Höinghaus. *Nitrogen atom detection in low-pressure flames by two-photon laser-excited fluorescence*. Appl. Phys. B, **52**:108–116, 1991.
- [19] C. Boisse-Laporte, C. Chave-Normand und J. Marec. *A microwave plasma source of neutral nitrogen atoms*. Plasma Sources Sci. Technol., **6**:70–77, 1997.
- [20] A. Brockhaus, Y. Yuan, S. Behle und J. Engemann. *Determination of chemically active species in a novel microwave plasma source by laser-induced fluorescence*. J. Vac. Sci. Technol. A, **14**(3):1882–1887, 1996.
- [21] H. H. Brömer und W. Zwirner. *Quantitative Untersuchungen von Chemilumineszenzreaktionen in atmosphärischen Gasen*. Z. Naturforsch., **24a**:118–125, 1969.
- [22] A. Bultel, B. G. Chéron und P. Vervisch. *Measurement of the ground state and metastable atomic nitrogen number density in a low-pressure plasma jet*. Plasma Sources Sci. Technol., **4**:597–605, 1995.
- [23] I. M. Campbell und B. A. Thrush. *Reactions in discharge-flow systems*. Ann. Rep. Chem. Soc., **67**:17–38, 1965.
- [24] M. I. Campbell und C. N. Gray. *Rate constants for $O(^3P)$ recombination and association with $N(^4S)$* . Chem. Phys. Lett., **18**(4):607–609, 1973.

- [25] M. Capitelli. *Non equilibrium vibrational kinetics*. Springer, 1986.
- [26] M. Capitelli, I. Armenise und C. Gorse. *State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions*. J. Thermophys. and Heat Transfer, **11**(4):570–578, 1997.
- [27] M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets und A. I. Osipov. *Plasma kinetics in atmospheric gases*. Springer Verlag, Heidelberg, 2000.
- [28] P. J. Chantry. *A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density*. J. Appl. Phys., **62**(4):1141–1148, 1987.
- [29] M. A. A. Clyne und I. S. McDermid. *Mass spectrometric determinations of the rates of elementary reactions of NO and of NO₂ with ground state N⁴S atoms*. J. Chem. Soc.: Faraday Trans. I, **71**:2189–2202, 1975.
- [30] D. P. Craig und T. Thirunamachandran. *Molecular quantum electrodynamics*. Academic Press, London, 1985.
- [31] A. M. Diamy, L. Hochard, J. C. Legrand und A. Ricard. *Concentrations of active species in the flowing afterglow of a nitrogen microwave plasma*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, **18**(4):447–460, 1998.
- [32] G. Dilecce, M. Vigliotti und S. De Benedictis. *A TALIF calibration method for quantitative oxygen atom density measurement in plasma jets*. J. Phys. D: Appl. Phys, **33**:L53–L56, 2000.
- [33] A. D. M. Donald. *Microwave Breakdown in Gases*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
- [34] J. W. Duff und R. D. Sharma. *Quasiclassical trajectory study of the $N(^4S) + NO(X(2)II) \rightarrow N_2(X(1)\Sigma_g^+) + O(^3P)$ reaction rate coefficient*. Geophys. Res. Lett., **23**(20):2777–2780, 1996.

- [35] B. Eliasson, U. Kogelschatz und P. Baessler. *Dissociation of O₂ in N₂/O₂ mixtures*. J. Phys. B, **17**:L797–L801, 1984.
- [36] H. G. V. Evans und C. A. Winkler. *The reactive components in active nitrogen and the role of spin conservation in active nitrogen reactions*. Can. J. Chem., **34**:1217–1231, 1956.
- [37] K. M. Evenson und D. S. Burch. *Atomic-nitrogen recombination*. J. Chem. Phys., **45**(7):2450–2460, 1966.
- [38] F. C. Fehsenfeld, K. M. Evenson und H. P. Broida. *Microwave discharge cavities operating at 2450 MHz*. Rev. Sci. Instrum., **36**(3):294–298, 1965.
- [39] G. J. Fiechtner und J. R. Gord. *Absorption and the dimensionless overlap integral for two-photon excitation*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **68**:543–557, 2001.
- [40] S. N. Foner und R. L. Hudson. *Mass spectrometric studies of metastable nitrogen atoms and molecules in active nitrogen*. J. Chem. Phys., **37**(8):1662–1667, 1962.
- [41] A. Fontijn, C. B. Meyer und H. I. Schiff. *Absolute quantum yield measurements of the NO – O reaction and its use as a standard for chemiluminescent reactions*. J. Chem. Phys., **40**(1):64–70, 1964.
- [42] T. G. M. Freegarde und G. Hancock. *A guide to laser-induced fluorescence diagnostics in plasmas*. J. Phys. IV France, **7**:C4–15–C4–29, 1997.
- [43] A. Goehlich, T. Kawetzki und H. F. Doebele. *On absolute calibration with xenon of laser diagnostic methods based on two-photon absorption*. J. Chem. Phys., **108**(22):9362–9370, 1998.
- [44] M. F. Golde, A. E. Roche und F. Kaufman. *Absolute rate constant for the O + NO chemiluminescence in the near infrared*. J. Chem. Phys., **59**(8):3953–3959, 1973.

- [45] B. Gordiets und C. M. Ferreira. *Self-consistent modeling of volume and surface processes in air plasma*. AIAA Journal, **36**(9):1643–1651, 1998.
- [46] B. Gordiets, C. M. Ferreira, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau und M. Vialle. *Surface kinetics of N and O atoms in $N_2 - O_2$ discharges*. J. Phys. D: Appl. Phys., **29**:1021–1031, 1996.
- [47] B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, V. L. Guerra, J. M. A. H. Loureiro, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau und M. Vialle. *Kinetic model of a low-pressure $N_2 - O_2$ flowing glow discharge*. IEEE Transactions on Plasma Sci., **23**(4):750–768, 1995.
- [48] P. Harteck, R. Reeves und G. Mannella. *Reaction of oxygen atoms with nitric oxide*. J. Chem. Phys., **29**(6):1333–1335, 1958.
- [49] P. Harteck, R. R. Reeves und G. Manella. *Rate of recombination of nitrogen atoms*. J. Chem. Phys., **29**(3):608–610, 1958.
- [50] R. F. Heidner, D. G. Sutton und S. N. Suchard. *Kinetic study of $N_2(B^3\Pi_g, v)$ quenching by laser-induced fluorescence*. Chem. Phys. Lett., **37**(2):243–248, 1976.
- [51] J. T. Herron. *Rate of the reaction $NO + N^*$* . J. Chem. Phys., **35**:1138–1139, 1961.
- [52] J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt und V. H. Dibeler. *Kinetics of nitrogen atom recombination*. J. Chem. Phys., **30**(4):879–885, 1959.
- [53] D. Husain, S. T. Mitra und A. N. Young. *Kinetic study of electronically excited nitrogen atoms, $N(2^2D_J, 2^2P_J)$, by attenuation of atomic resonance radiation in the vacuum ultra-violet*. J. Chem. Soc.: Faraday Trans. II, **70**:1721–1731, 1974.
- [54] S. Hädrich. *Aufbau und Erprobung eines leistungsstarken und schmalbandigen Farbstofflasersystems zur Thomsonstreuung und laserinduzierten Fluoreszenz an einem magnetisierten Niederdruck-*

- plasma*. Diplomarbeit, Institut für Laser- und Plasmaphysik, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1992.
- [55] J. B. Jeffries, R. A. Copeland und D. R. Crosley. *Intramultiplet energy transfer in the collisions of $3p^4D^0$ nitrogen atoms with nitrogen molecules*. J. Chem. Phys., **91**(4):2200–2205, 1989.
- [56] P. Jiang und D. J. Economou. *Temporal evolution of the electron energy distribution function in oxygen and chlorine gases under dc and ac fields*. J. Appl. Phys., **73**:8151–8160, 1993.
- [57] J. Kaplan, W. J. Schade, C. A. Barth und A. F. Hildebrandt. *Atomic reactions in the upper atmosphere*. Can. J. Chem., **38**:1688–1692, 1960.
- [58] F. Kaufmann und J. R. Kelso. *Vibrationally excited ground-state nitrogen in active nitrogen*. J. Chem. Phys., **28**(3):L510–L511, 1958.
- [59] Y. C. Kim und M. Boudart. *Recombination of O, N, and H atoms on silica: kinetics and mechanism*. Langmuir, **7**:2999–3005, 1991.
- [60] I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev und V. P. Silakov. *Kinetic scheme of the nonequilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures*. Plasma Sources Sci. Technol., **1**:207–220, 1992.
- [61] V. Kudrle, A. Tálský und J. Janča. *Influence of impurities on nitrogen afterglow*. In: *Proceedings of XXIVth ICPIG Warsaw, Poland*. 1999.
- [62] L. Lefèvre, T. Belmonte, T. Czerwiec, A. Ricard und H. Michel. *Measurements of nitrogen loss probability versus temperature on iron surfaces*. Surface and Coatings Technol., **116-119**:1244–1248, 1999.
- [63] B. P. Lewitt, Hrsg. *Physical chemistry of fast reactions*. M. A. A. Clyne: *Reactions of atoms and free radicals studied in discharge-flow systems*, Kapitel 4, Band 1. Plenum Press, New York, 1973.

- [64] S. Y. Liao. *Microwave devices and circuits*. Prentice-Hall, New Jersey, 1985.
- [65] M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [66] R. Loudon. *The quantum theory of light*. Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [67] C. Lukas, M. Spaan, V. S. von der Gathen, M. Thomson, R. Wegst, H. F. Döbele und M. Neiger. *Dielectric barrier discharges with steep voltage rise: mapping of atomic nitrogen in single filaments measured by laser-induced fluorescence spectroscopy*. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **10**:445–450, 2001.
- [68] T. C. Marshall. *Studies of atomic recombination of nitrogen, hydrogen and oxygen by paramagnetic resonance*. *Physics of Fluids*, **5**(7):743–753, 1962.
- [69] S. Mazouffre, C. Foissac, P. Supiot, P. Vankan, R. Engeln, D. C. Schram und N. Sadeghi. *Density and temperature of N atoms in the afterglow of a microwave discharge measured by a two-photon laser-induced fluorescence technique*. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **10**:168–175, 2001.
- [70] S. Meikle und Y. Hatanaka. *Measurements of the atomic nitrogen population produced by a microwave electron cyclotron resonance plasma*. *Appl. Phys. Lett.*, **54**(17):1648–1649, 1989.
- [71] T. A. Miller. *Novel techniques for plasma diagnostics: electron paramagnetic resonance and laser-induced fluorescence spectroscopy*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **1**(1):3–18, 1981.
- [72] K. Niemi, V. S. von der Gathen und H. F. Döbele. *Absolute calibration of atomic density measurements by laser-induced fluorescence*

- spectroscopy with two-photon excitation.* J. Phys. D: Appl. Phys, **34**:2330–2335, 2001.
- [73] F. E. Niles. *Airlike discharges with CO₂, NO, NO₂ and N₂O as impurities.* J. Chem. Phys., **52**(1):408–424, 1970.
- [74] K. Omidvar. *Two-photon excitation cross section in light and intermediate atoms in frozen-core LS-coupling approximation.* Phys. Rev. A, **22**(4):1576–1587, 1980.
- [75] A. Oumghar, J. C. Legrand, A. M. Diamy, N. Turillon und R. I. Ben-Aim. *A kinetic study of methane conversion by a dinitrogen microwave plasma.* Plasma Chemistry and Plasma Processing, **14**:229–249, 1994.
- [76] L. F. Phillips und H. I. Schiff. *Mass spectrometric studies of atom reactions. I. Reactions in the atomic nitrogen-ozone system.* J. Chem. Phys., **36**(6):1509–1517, 1962.
- [77] L. G. Piper. *The excitation of N₂(B³Π_g, v = 1 – 12) in the reaction between N₂(A³Σ_u⁺) and N₂(X, v ≥ 5).* J. Chem. Phys., **91**(2):864–873, 1989.
- [78] G. Porter, Hrsg. *Progress in reaction kinetics.* B. Brocklehurst und K. R. Jennings: *Reactions of nitrogen atoms in the gas phase*, Kapitel 1, Band 4. F.R.S., 1967.
- [79] D. M. Pozar. *Microwave Engineering.* Addison-Wesley, New York, 1990.
- [80] Y. P. Raizer. *Gas Discharge Physics.* Springer Verlag, New York, 1997.
- [81] S. Ramo, J. R. Whinnery und T. V. Duzer. *Fields and waves in communication electronics.* John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [82] R. C. Reid, J. M. Prausnitz und T. K. Sherwood. *The properties of gases and liquids.* Kapitel 11. McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

- [83] L. H. Reinecke. *Der Mechanismus des Lewis-Rayleigh-Nachleuchtens des aktiven Stickstoffs*. Z. Physik, **135**:361–375, 1953.
- [84] T. Repsilber. *Vermessung angeregter Vibrationszustände des Stickstoffs und des Sauerstoffs an gepulsten Niederdruckentladungen mittels kohärenter Antistokes-Ramanstreuung*. Diplomarbeit, Institut für Laser- und Plasmaphysik, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1998.
- [85] A. Ricard. *Reactive plasmas*. SFV, Paris, 1996.
- [86] A. Ricard, M. Moisan und S. Moreau. *Determination, through titration with NO, of the concentration of oxygen atoms in the flowing afterglow of Ar – O₂ and N₂ – O₂ plasmas used for sterilization purposes*. J. Phys. D: Appl. Phys, **34**:1203–1212, 2001.
- [87] A. Ricard, J. Oseguera, L. Falf, H. Michel und M. Gantois. *Active species in microwave postdischarge for steel-surface nitriding*. IEEE Transactions on Plasma Sci., **18**(6):940–944, 1990.
- [88] A. Ricard, J. Tétreault und J. Hubert. *Nitrogen atom recombination in high pressure Ar – N₂ flowing post-discharges*. J. Phys. B, **24**:1115–1123, 1991.
- [89] J. Richter. *Über Oszillatorstärken von Multipletts des neutralen Stickstoffs*. Z. Astrophysik, **51**:177–186, 1961.
- [90] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 1994.
- [91] A. L. Schmeltekopf und H. P. Broida. *Short-duration visible afterglow in helium*. J. Chem. Phys., **39**(5):1261–1268, 1963.
- [92] S. C. Snyder und A. M. LeRoux. *Time-resolved laser-induced fluorescence of atomic nitrogen in a free-burning arc discharge*. IEEE Transactions on Plasma Sci., **25**(5):824–827, 1997.
- [93] J. Uhlenbusch. *Plasmaentladungen zur Entstickung von Abgasen*. Labor 2000, Seiten 139–143, 1998.

- [94] A. N. Wright, R. L. Nelson und C. A. Winkler. *The reactive species in active nitrogen*. Can. J. Chem., **40**:1082–1097, 1962.
- [95] M. Wutz, H. Adam und W. Walcher. *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Vieweg, Braunschweig, 1992.
- [96] R. A. Young. *Measurements of the diffusion coefficient of atomic nitrogen in molecular nitrogen and the catalytic efficiency of silver and copper oxide surfaces*. J. Chem. Phys., **34**(4):1295–1301, 1961.
- [97] R. A. Young. *Pressure dependence of the absolute catalytic efficiency of surfaces for removal of atomic nitrogen*. J. Chem. Phys., **34**(4):1292–1294, 1961.
- [98] R. A. Young und R. L. Sharpless. *Excitation of the β , γ , δ and Ogawa bands of nitric oxide in the association of atomic nitrogen and oxygen*. Discussions Faraday Soc., **33**:228–256, 1962.
- [99] R. A. Young und R. L. Sharpless. *Chemiluminescent reactions involving atomic oxygen and nitrogen*. J. Chem. Phys., **39**(4):1071–1102, 1963.
- [100] R. A. Young, R. L. Sharpless und R. Stringham. *Additional observations of chemiluminescence in mixtures of atomic oxygen and nitrogen*. J. Chem. Phys., **41**(5):1497–1499, 1964.
- [101] R. A. Young, R. L. Sharpless und R. S. Stringham. *Catalyzed dissociation of N_2 in microwave discharges. I*. J. Chem. Phys., **40**(1):117–119, 1964.
- [102] A. N. Zaidel', V. K. Prokof'ev, S. M. Raiskii, V. A. Slavnyi und E. Y. Shreider. *Tables of spectral lines*. IF, Plenum Data Corporation, New York, 1970.
- [103] E. C. Zipf, P. J. Espy und C. F. Boyle. *The excitation and collisional deactivation of metastable $N(^2P)$ atoms in auroras*. J. Geophys. Res., **85**(A2):687–694, 1980.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Uhlenbusch. Er unterstützte mich durch sein reges Interesse, seine stete Diskussionsbereitschaft und durch seine vielfältigen Anregungen. Darüber hinaus danke ich ihm für die kritische Durchsicht des Manuskripts sowie für die Übernahme des Referats.

Herrn Prof. Dr. G. Pretzler und Herrn Prof. Dr. H. F. Döbele danke ich für die Übernahme der Korreferate.

Herr Dr. B. Pfelzer stellte mir seine Programme zur Aufnahme der Messungen zur Verfügung, wofür ich ihm sehr dankbar bin.

Frau Dr. M. Baeva danke ich für die Bereitstellung ihres Programms zur kinetischen Plasmamodellierung.

Bei Herrn Dr. D. Hemmers möchte ich mich besonders für die gründliche Durchsicht des Manuskripts bedanken.

Für die freundliche Einstiegshilfe von Herrn Dr. R. Willers bei der Anwendung des statistischen Auswertungsprogramms SAS (Release 8.2) bin ich ebenso dankbar wie für die nützlichen Hinweise aus den Instituten für mathematische Optimierung und der angewandten Mathematik.

Gleichermaßen möchte ich mich bei meinen Forschungskollegen des Instituts für Laser- und Plasmaphysik der Universität GH Essen und des Instituts der anwendungsorientierten Plasmaphysik der Ruhr-Universität Bochum bedanken, die mich mit ihren experimentellen Erfahrungen bzw. Literaturhinweisen unterstützten.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts danke ich besonders herzlich für ihre ständige Hilfsbereitschaft im Laboralltag und die freundschaftliche Atmosphäre. Herrn Dr. J. Schäfer sei hier darüber hinaus gedankt für seinen unermüdlichen Einsatz bei der Realisierung vieler organisatorischer Anforderungen.

Nicht zuletzt danke ich den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt und der Elektronikwerkstatt für die gute Zusammenarbeit.

Vor allem gilt mein Dank aber meiner Familie, die mir durch ihre Unterstützung das Studium ermöglicht hat.

