

Spektroskopische Untersuchung und
Modellierung einer zur Erzeugung von
ZrO₂-Nanopartikeln
verwendeten HF-Entladung

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktor-Grades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Holger Schubert

aus

Düsseldorf

Düsseldorf 2003

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

Referent: Prof. Dr. J. Uhlenbusch

Korreferent: Prof. Dr. G. Pretzler

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 07. 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Plasmaanlage	5
2.1	Aufbau der HF-Entladung	5
2.2	Gasströmungen	8
2.2.1	Vorwärtsströmung	8
2.2.2	Umkehrströmung	9
2.3	Einrichtungen zur Prekursorförderung	10
2.3.1	Scheibenträger zur Einbringung von Trockenpulvern	11
2.3.2	Fließbettförderer zur Einbringung von Trockenpulvern	11
2.3.3	Hochdruckvernebelung	13
3	Plasmadiagnostik	17
3.1	Optischer Aufbau der Imaging-Spektroskopie	18
3.2	Grundlagen der Signalauswertung	23
3.2.1	Verwendete Spektrallinien	23
3.2.2	Abel-Inversion	26
3.2.3	Elektronendichtebestimmung	34
3.2.4	Selbstabsorption von Spektrallinien	36
3.3	Nichtgleichgewichtseffekte	38

3.3.1	Berechnung von atomaren Besetzungsdichten mit dem Stoß-Strahlungs-Modell	38
3.3.2	Abweichung zwischen Elektronen- und Schwerteilchentemperatur	43
3.3.3	Dissoziation von Zirkoniumdioxid	44
3.3.4	Modell der Partikelverdampfung	48
4	Numerische Modellierung des Plasmas	53
4.1	Grundgleichungen der Strömungsmechanik	54
4.2	Einbindung der Eigenschaften von Wasser	56
4.3	Ergebnisse der Modellierung	60
4.3.1	Modellierung des Argon-Plasmas mit Vorwärtsströmung	60
4.3.2	Variation von Plasmaparametern	65
4.3.3	Modellierung des Argon-Plasmas mit Umkehrströmung	69
4.3.4	Modellierung des wasserhaltigen Argon-Plasmas . .	73
5	Spektroskopische Messergebnisse	79
5.1	Einflüsse auf die Temperaturverteilung	79
5.1.1	Temperatur bei Variation der Gasflüsse	84
5.1.2	Temperatur bei Druckänderung	86
5.1.3	Temperatur bei Änderung der Generatorleistung . .	87
5.2	Einflüsse auf die Partikelverdampfung	89
5.2.1	Zirkoniumdichte bei verschiedenen Gasflüssen	89
5.2.2	Zirkoniumdichte bei Druckänderung	93
5.2.3	Zirkoniumdichte bei Änderung der Generatorleistung	94
5.2.4	Auswirkung der Pulverkorngröße	95
5.3	Plasmaeigenschaften bei Umkehrströmung	99
5.4	Injektion von Flüssigkeiten	103
5.4.1	Temperaturverteilung bei wasserhaltigen Plasmen .	104

5.4.2	Wasserstoffdichte bei Einsatz der Hochdruckvernebelung	106
5.4.3	Zirkoniumdichte bei Einsatz der Hochdruckvernebelung	108
6	Zusammenfassung	111

Kapitel 1

Einleitung

Ein großer Anteil moderner Plasmaforschung dient der Untersuchung von Hochtemperaturplasmen zur Realisierung kontrollierter Kernfusion. Es gibt jedoch auch im Bereich der Niedertemperaturplasmen noch erheblichen Forschungsbedarf, obwohl die plasmatechnologischen Anwendungen schon einen breiten Raum einnehmen. Niedertemperaturplasmen werden zum einen zur Lichterzeugung eingesetzt. Als Beispiel steht hier die Leuchtstoffröhre, neuere Entwicklungen sind Energiesparlampen sowie Hochdrucklampen für Autoscheinwerfer. Auch für Displays werden Plasmen benötigt, wie der seit kurzem verwendete Plasmabildschirm zeigt, bei dem jeder Bildpunkt aus einer separaten Entladung aufgebaut wird.

Ein weiterer Bereich der Plasmatechnologie ist die Materialbearbeitung. Plasmen kommen hier zum Schneiden, Schweißen, Beschichten, Ätzen, Reinigen und Härten zum Einsatz. Zur Herstellung von Schichten oder Nanopartikeln werden geeignete Materialien (Prekursoren) ins Plasma eingebracht. Unterschiedliche Entladungsformen werden zur Erzeugung des Plasmas herangezogen. Induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasmen spielen dabei eine wichtige Rolle, da die Entladung keine Elektroden benötigt und die im Vergleich zu Bögen niedrigere Gasgeschwindigkeit eine längere Ein-

wirkungszeit des Plasmas auf das eingebrachte Material ermöglicht. Diese Plasmaverfahren sind vielseitig einsetzbar und nicht auf bestimmte Materialien beschränkt. Bei der Herstellung von Schichten wird das Plasma in Wechselwirkung mit einem Substrat gebracht, auf dem injiziertes Material aufwächst. Zu unterscheiden sind hier das Plasmaspritzen, bei dem der Prekursor im Plasma nur verflüssigt wird, und das mit Plasma flash evaporation genannte Verfahren, bei dem das Material aus der Dampfphase auf einem gekühlten Substrat abgeschieden wird. Hiermit wurden supraleitende Schichten aus Y-Ba-Cu-O hergestellt [3]. Neuere Entwicklungen gehen dahin, das Plasma durch eine Düse zu schicken, hinter der eine Überschallströmung entsteht [4],[5]. Durch die höheren Geschwindigkeiten und den Druckabfall hinter der Düse soll die Beschichtung erleichtert werden, indem chemische Zustände eingefroren werden, die sonst beim Erreichen des Substrats schon zerfallen wären.

Induktiv gekoppelte Plasmen sind ebenfalls gut geeignet, um Nanopartikel herzustellen. Dennoch werden auch Gleichstrombögen zur Nanopartikelsynthese eingesetzt, wie beispielsweise zur Erzeugung von Silizium-, Siliziumcarbid- und Kohlenstoffpulvern [1]. Eine Besonderheit hierbei ist die Verwendung einer Anlage mit drei Kathoden, die um 120 Grad versetzt angeordnet sind und in deren Mitte das Prekursorpulver eingebracht wird [2]. Die Temperaturen in den Bögen erreichen 20000 K gegenüber 10000 K im induktiven Plasma, was die um eine Größenordnung höhere Gasgeschwindigkeit ausgleicht.

Auch zur Herstellung von Nanopulvern gibt es verschiedene Verfahren, die sich durch den Druckbereich unterscheiden. Bei niedrigem Druck liegt die Temperatur der Elektronen meist deutlich höher als die der schweren Teilchen. Die Elektronen wirken auf chemische Bindungen ein, was chemische Umwandlungen beschleunigt, während thermische Effekte vernachlässigbar sind. Das wird beispielsweise für die Reaktion von SiCl_4 mit Sauerstoff zu SiO_2 [6] deutlich. Da die Ausgangsstoffe gasförmig sind, die Produkte hingegen fest, entstehen 30 bis 300 nm große Partikel hinter dem Plasma.

Auf ähnliche Weise, jedoch bei hohem Druck, sind Aluminiumoxid- und Titandioxidpulver aus AlBr_6 bzw. TiCl_4 hergestellt worden [7]. Auch hinsichtlich des verwendeten Ausgangsstoffes gibt es Unterschiede. So ist die Produktion von Siliziumcarbid-Pulver mit Größen von 20 -200 nm sowohl durch Einsatz von Silan (SiH_4) zusammen mit Methan (CH_4) möglich, als auch durch Verdampfen von festem Silizium oder Quarz (SiO_2) und der Reaktion des Dampfes mit Methan [8]. Flüssige Prekursoren finden ebenfalls Einsatz: In [9] wird von Lösungen aus $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ berichtet, die mittels Ultraschall vernebelt und als Aerosol ins Plasma geblasen werden, um Nanopartikel und Schichten aus Y-Al-O in verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen zu erzeugen.

Zur Erzeugung von ultrafeinem Pulver aus festem Material ist es in jedem Fall notwendig, das Ausgangsmaterial zu verdampfen, um durch schnelle Abkühlung des Dampfes Nanopartikel zu erhalten. Dieses Verfahren bewährt sich bei Materialien mit vergleichsweise niedriger Schmelz- und Verdampfungstemperatur. Mit einem Stoff wie Zirkoniumdioxid mit hoher Schmelz- und Verdampfungstemperatur gibt es dagegen wenig Erfahrung. In [10] ist ein Verfahren zur Herstellung von Zirkoniumdioxid-Nanopulvern beschrieben, jedoch mit einem aufwändigen Filtersystem, das grobe Partikel zurückhält. Es wird dabei nicht auf die Effektivität der Verdampfung eingegangen.

In dieser Arbeit sollen Wege aufgezeigt werden, wie die Verdampfung des injizierten festen oder flüssigen Materials verbessert werden kann. Dazu wird das Plasma mittels Imaging-Spektroskopie vermessen. Zusätzlich werden die Plasmaeigenschaften mit einer Software zur numerischen Simulation vorausgesagt. Die Methode der Emissionsspektroskopie an induktiv gekoppelten Plasmen wird seit deren technischer Anwendung zur Temperaturbestimmung eingesetzt [11]. Zur Diagnostik von ins Plasma injiziertem Material wird diese Diagnostik ebenfalls verwendet [12]. Auch am hier beschriebenen Plasma wurden bereits spektroskopische Messungen durchgeführt [13] [14], darunter auch Messungen unter Berücksichtigung der

Asymmetrie in einer Raumrichtung [15].

Es wird zunächst in Kapitel 2 die Plasmaanlage zur Erzeugung von Nanopulvern beschrieben, an der die Messungen durchgeführt wurden. Kapitel 3 erläutert die Spektroskopie selbst sowie die theoretischen Grundlagen, die hierzu benötigt werden. In Kapitel 4 wird das numerische Plasmamodell beschrieben und die damit erzielten Ergebnisse vorgestellt. Diese werden in Kapitel 5 mit den experimentellen Resultaten verglichen.

Kapitel 2

Die Plasmaanlage zur Erzeugung von Nanopulvern

2.1 Aufbau der HF-Entladung

Der verwendete Plasmareaktor zur Erzeugung eines thermischen HF-Plasma wurde im Rahmen einer Diplom- und Doktorarbeit aufgebaut und ist in [13] und [14] ausführlich beschrieben worden. Im folgenden wird daher nur ein kurzer Überblick über die wichtigsten Komponenten des Aufbaus gegeben, wobei die gegenüber der Darstellung in [13] vorgenommenen Änderungen ausführlicher behandelt werden. Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Übersicht des Experiments.

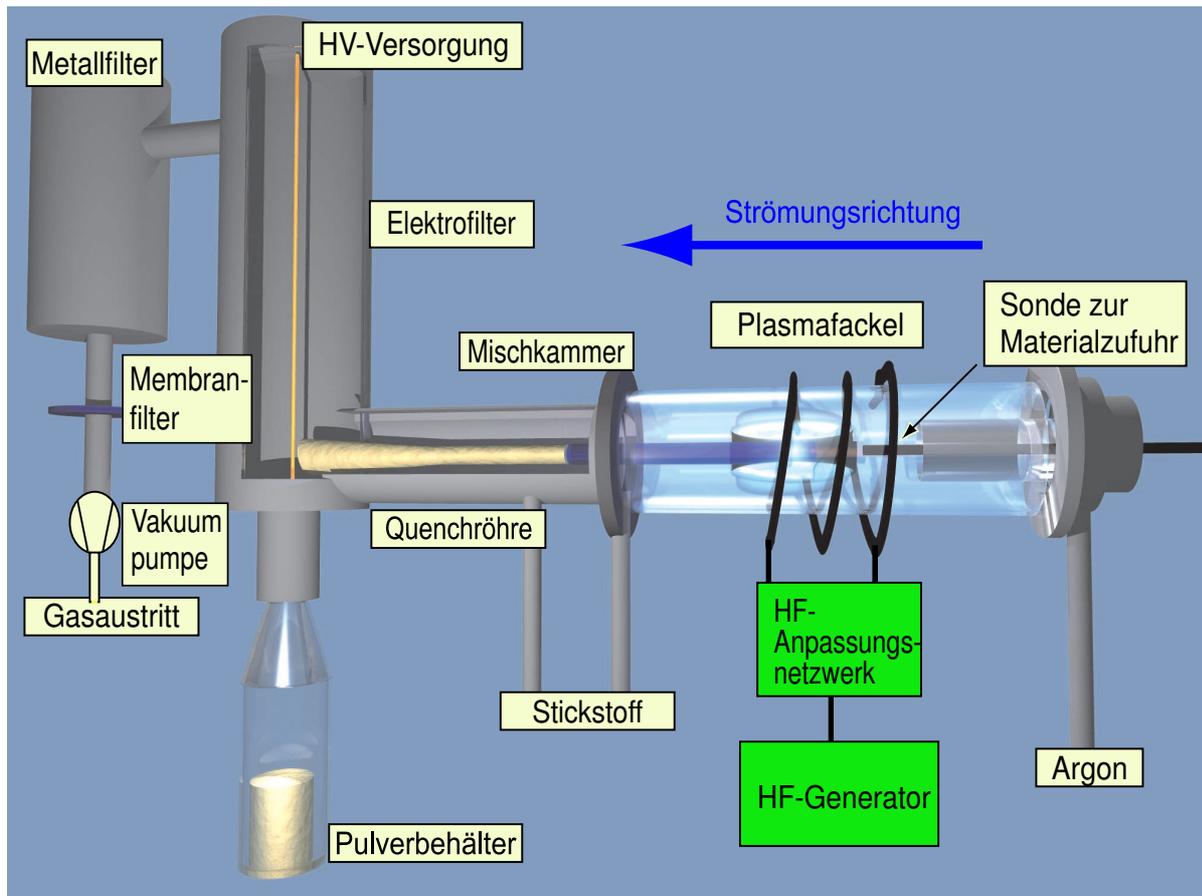


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der ICP-Entladung.

Das Syntheseplasma wird durch eine Induktionsspule erzeugt. Die Energieversorgung erfolgt durch einen freischwingenden Röhrengenerator mit einer Frequenz von ca. 3,5 MHz und einer maximalen HF-Ausgangsleistung von 53 kW. Der HF-Generator speist ein Anpassungsnetzwerk, den Arbeitskreis, der die Induktionsspule enthält. Er wird mit Drehstrom mit der normalen Netzspannung von 230 V betrieben. Diese Spannung wird durch einen Drehstromtransformator hochtransformiert und durch einen Diodengleichrichter in eine pulsierende Gleichspannung mit 9 kV umgewandelt. Eine in einem separaten Schrank untergebrachte Glättungsschaltung wandelt diese in eine gegenüber dem Erdpotential negative Gleichspannung von 8700 V um. Die HF-Erzeugung erfolgt mittels eines einstufigen Oszillators. Die Oszillatordröhre ist eine Triode und arbeitet in Anodenbauschaltung (d.h. die Anode liegt auf Masse), parallel zu ihr liegt der

Schwingkreis. Der elektrische Kontakt zwischen der Röhre im Inneren des Generators und dem außerhalb liegenden Arbeitskreis wird durch ein 2.5 m langes HF-Kabel hergestellt.

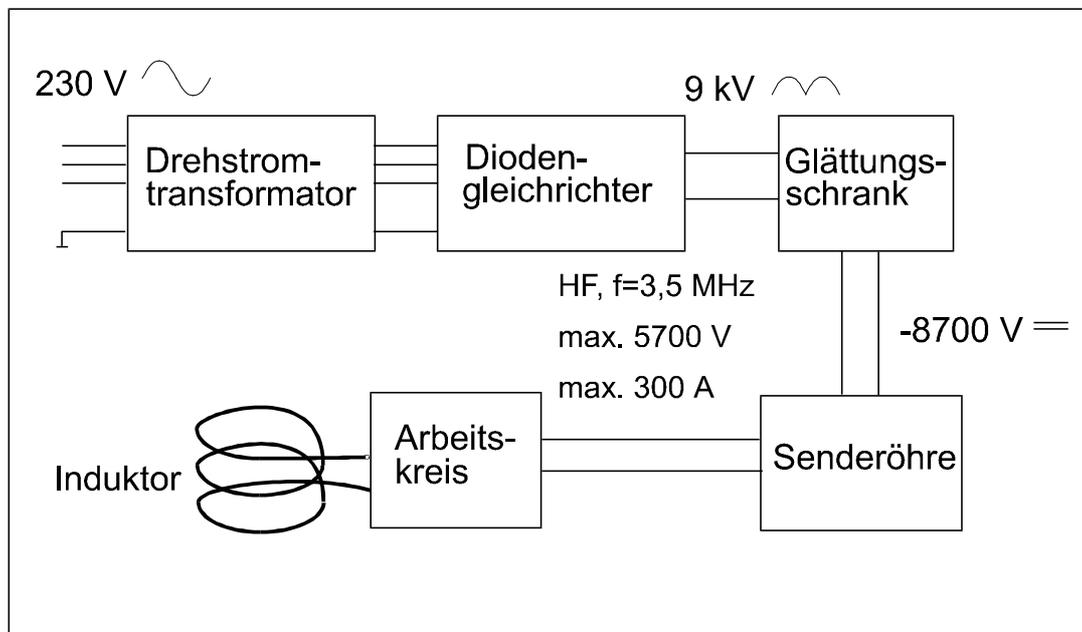


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des Hochfrequenzgenerators.

Die Induktionsspule erzeugt das Plasma in einem Quarzrohr, das koaxial in ihrem Inneren angeordnet ist. Als Arbeitgas dient strömendes Argon. Durch eine Sonde werden von der einen Seite die Prekursormaterialien in fester oder flüssiger Form ins Plasma injiziert. Durch das heiße Plasma wird das Material teilweise oder vollständig verdampft, und der Dampf fließt mit dem Gasstrom mit. An den Plasmabrenner schließt sich stromabwärts die Quenchröhre an. Hier wird durch Zuführung von großen Mengen (ca. 100 Standardlitern pro Minute, slm) kalten Stickstoffs der Dampf schnell abgekühlt, so dass es zur Nukleation von Partikeln kommt. Ist die Abkühlung schnell genug, können die Partikel nicht mehr wachsen und ihre Größe bleibt im Bereich von einigen Nanometern bis einigen 10 Nanometern. Die entstandenen Partikel werden in einem Filtersystem, bestehend aus einem elektrostatischen Filter, einem Metallsiebfilter und einem Membranfilter, aufgesammelt. Das von Partikeln gereinigte Gas wird von einer hinter den Filtern liegende Vakuumpumpe abgesaugt. Die Plasmaanlage ermöglicht

es, die Betriebsparameter Leistung, Prozessdruck und Gasflüsse zu variieren. Die Leistung ist über die Anodenspannung am Generator einstellbar, der Druck durch ein der Pumpe vorgeschaltetes Ventil und die Gasflüsse werden einzeln durch Gasflussregler kontrolliert.

2.2 Gasströmungen

2.2.1 Vorwärtsströmung

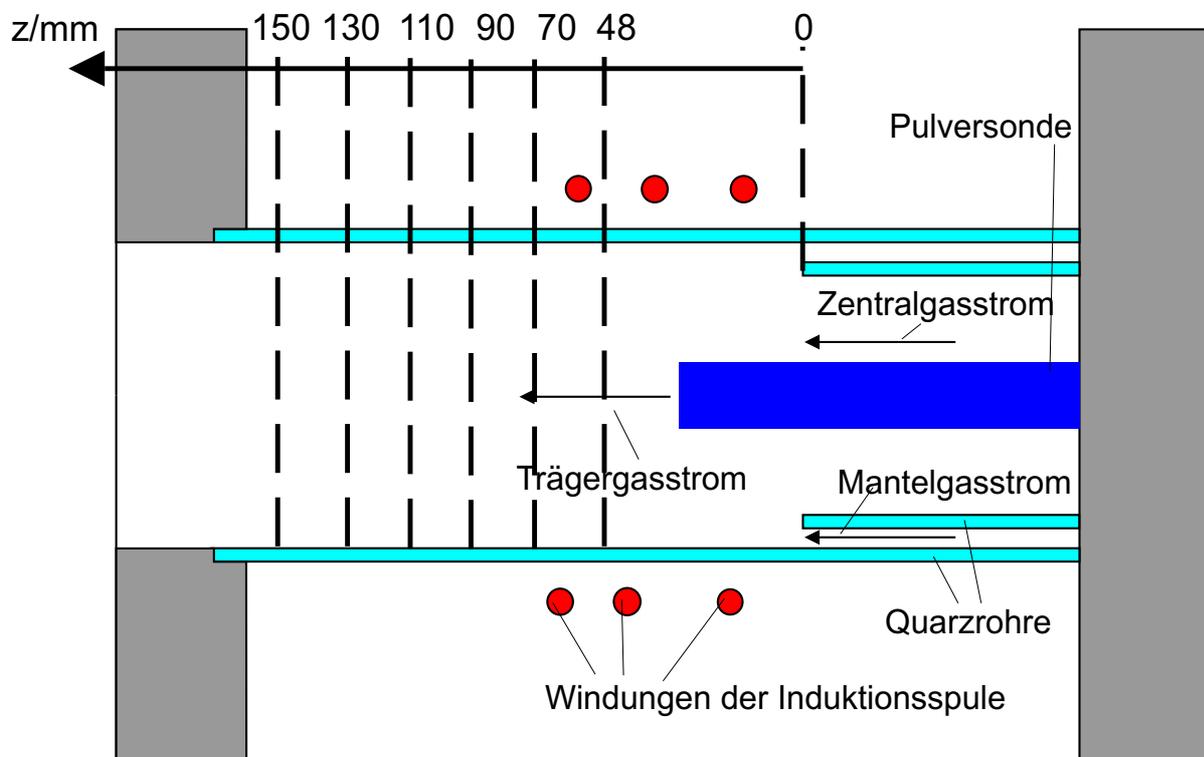


Abbildung 2.3: Gasflüsse und typische Messpositionen der Spektroskopie bei Vorwärtsströmung.

Der Plasmabrenner wird mit drei Gasströmen bei einem Druck von 400 bis 1000 hPa betrieben (Abbildung 2.3). Der größte Anteil des dem Brenner zugeführten Gases (60-130 slm) wird für die Mantelgasströmung, die die Wand vor dem heißen Plasma schützen soll, aufgewendet. Diese Strömung wird gewöhnlich mit einer azimuthalen Geschwindigkeitskomponente versehen, die zusätzlich stabilisierend auf das Plasma wirkt. Die Azimutalkom-

ponente wird bei der vorliegenden Brennerkonstruktion durch eine Neigung der Gaseinlaßbohrungen von 60° gegen die Plasmaachse erzeugt. Die zweite Strömung (Zentralströmung) wird weiter innen axial eingebracht und durch ein zweites Quarzrohr vom Mantelgas getrennt. Sie kann in einem Bereich von 0-30 slm variiert werden. Die dritte Strömung, der Trägergasstrom für die ins Plasma einzubringenden Partikel, wird durch eine wassergekühlte Sonde zentral ins Plasma injiziert. Diese Sonde wird üblicherweise bis in die Mitte der Induktorspule gebracht, um die am Plasmaeingang auftretende Rückströmung zu überwinden. Die im Experiment verwendete Sonde hat einen Innendurchmesser von 2 mm. Damit wird für übliche Trägergasmengen von 2-5 Standardlitern pro Minute (slm) eine ausreichende Anfangsgeschwindigkeit der Teilchen erreicht, so dass sich ein Injektionskanal für die eingebrachten Partikel bildet. Die Sonde ist sowohl axial als auch bezüglich ihrer Neigung zur Plasmaachse justierbar.

2.2.2 Umkehrströmung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich mit der so genannten Umkehrströmung eine neue Geometrie der Strömungsführung verwendet. Diese wurde zunächst für Mikrowellenplasmen eingesetzt, aber auch schon für induktive Plasmen angewandt [16]. Dabei wird das Mantelgas nicht wie bei der Vorwärtsströmung in der gleichen Richtung mit dem Zentral- und Trägergas (in Abbildung 2.3) eingebracht, sondern ringförmig um den Plasmaausgang entgegen der normalen Strömungsrichtung eingeblasen. Die Strömung kehrt im Spulenbereich um und fließt durch die Mitte zurück (Abbildung 2.4). Damit wird erreicht, dass das Trägergas, das dem Mantelgasstrom entgegen gerichtet eingeblasen wird, nicht mehr den bei Vorwärtsströmung vorhandenen Einlaufwirbel überwinden muss. Außerdem soll die Wandkühlung dadurch verbessert werden, dass das kalte Gas dort eingeblasen wird, wo das Entladungsrohr bei Vorwärtsströmung am heißesten wird.

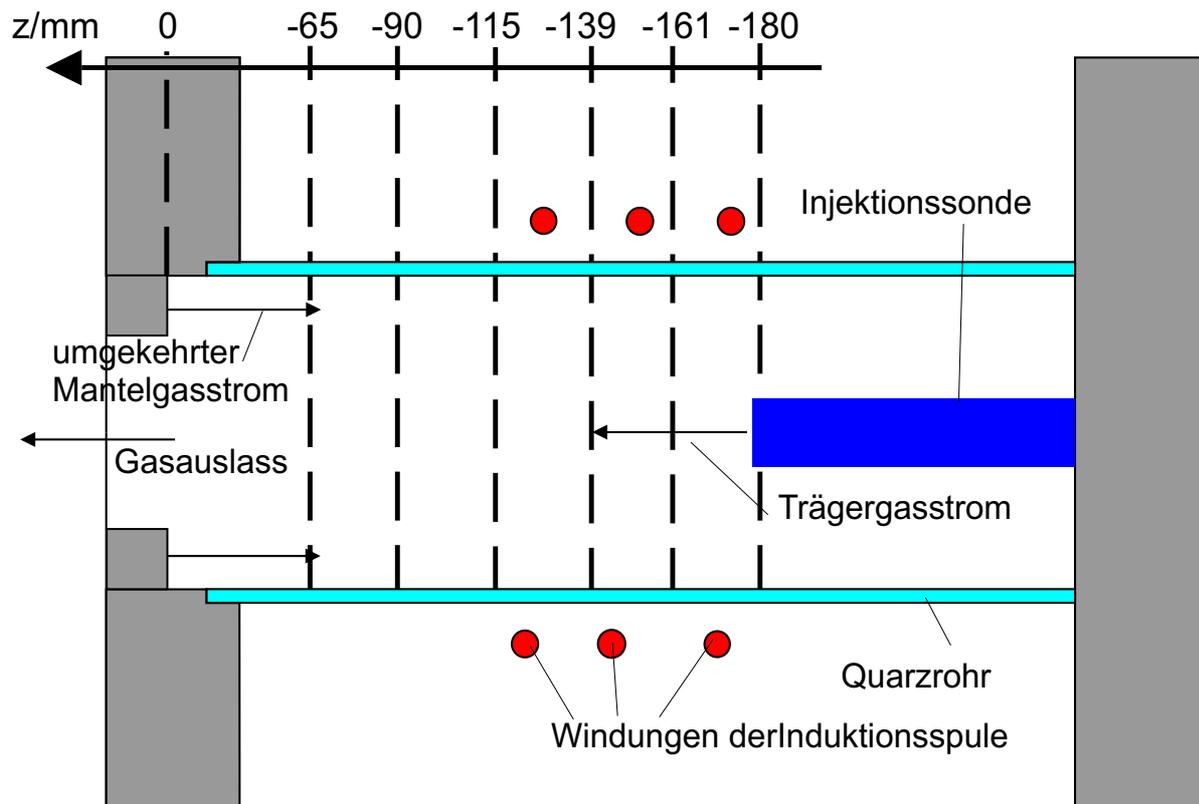


Abbildung 2.4: Gasflüsse und typische Messpositionen der Spektroskopie bei Umkehrströmung.

2.3 Einrichtungen zur Prekursorförderung

Die Förderung des Prekursormaterials ins Plasma stellt einige Anforderungen an die eingesetzten Geräte. Einerseits muss die Einbringung möglichst gleichmäßig erfolgen. In [15] sind einige Fördermethoden verglichen worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass Schwankungen der Fördermenge um 10 Prozent akzeptabel waren, Schwankungen um 50 % dagegen nicht. Andererseits muss die Förderung zuverlässig sein und darf keinen störenden Einfluss auf das Plasma ausüben, indem sie es z. B. ausbläst. Im Folgenden werden drei Methoden beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Davon sind zwei Geräte (Scheibenträger und Fließbettförderer) für die Förderung fester Stoffe und eine (Hochdruckinjektion)

zur Einbringung flüssiger Stoffe geeignet.

2.3.1 Scheibenförderer zur Einbringung von Trockenpulvern

Beim Scheibenförderer fällt das zu fördernde Pulver aus dem Vorratsbehälter in die Rille einer Förderscheibe, wobei die Rieselfähigkeit des Pulvers durch einen Pressluftvibrator verbessert wird (eine detaillierte Beschreibung findet sich in [13]). Die Rille der Förderscheibe ist in 90 Kammern unterteilt, in denen das Pulver durch Rotation der Scheibe, über einen Führungsring gleitend, transportiert wird. Ein Trägergasstrom bläst das Pulver durch eine Bohrung im Führungsring in den Pulverschlauch, der zum Plasmabrenner führt. Die Geometrie der Förderrille und die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe bestimmen das geförderte Pulvervolumen. Diese Fördermethode besitzt den Nachteil, dass die Förderraten zeitlich erheblich schwanken, da die Kammern der Scheibe unterschiedlich stark befüllt werden. Außerdem kann das Pulver leicht zwischen Scheibe und Boden gelangen oder die Kammern verstopfen, so dass die Förderung blockiert ist.

2.3.2 Fließbettförderer zur Einbringung von Trockenpulvern

Zur Verbesserung der zeitlichen Konstanz des Partikelstroms wurde statt des Scheibenförderers ein Fließbettförderer (siehe Abbildung 2.5) eingesetzt. Das Pulver befindet sich hier in einem Gefäß zusammen mit einer Mischung aus groben Glas- bzw. Kupferkugeln. Das Trägergas strömt von unten nach oben durch die Mischung aus Pulver und Kugeln und verwirbelt sie, so dass Agglomerate zerstört werden.

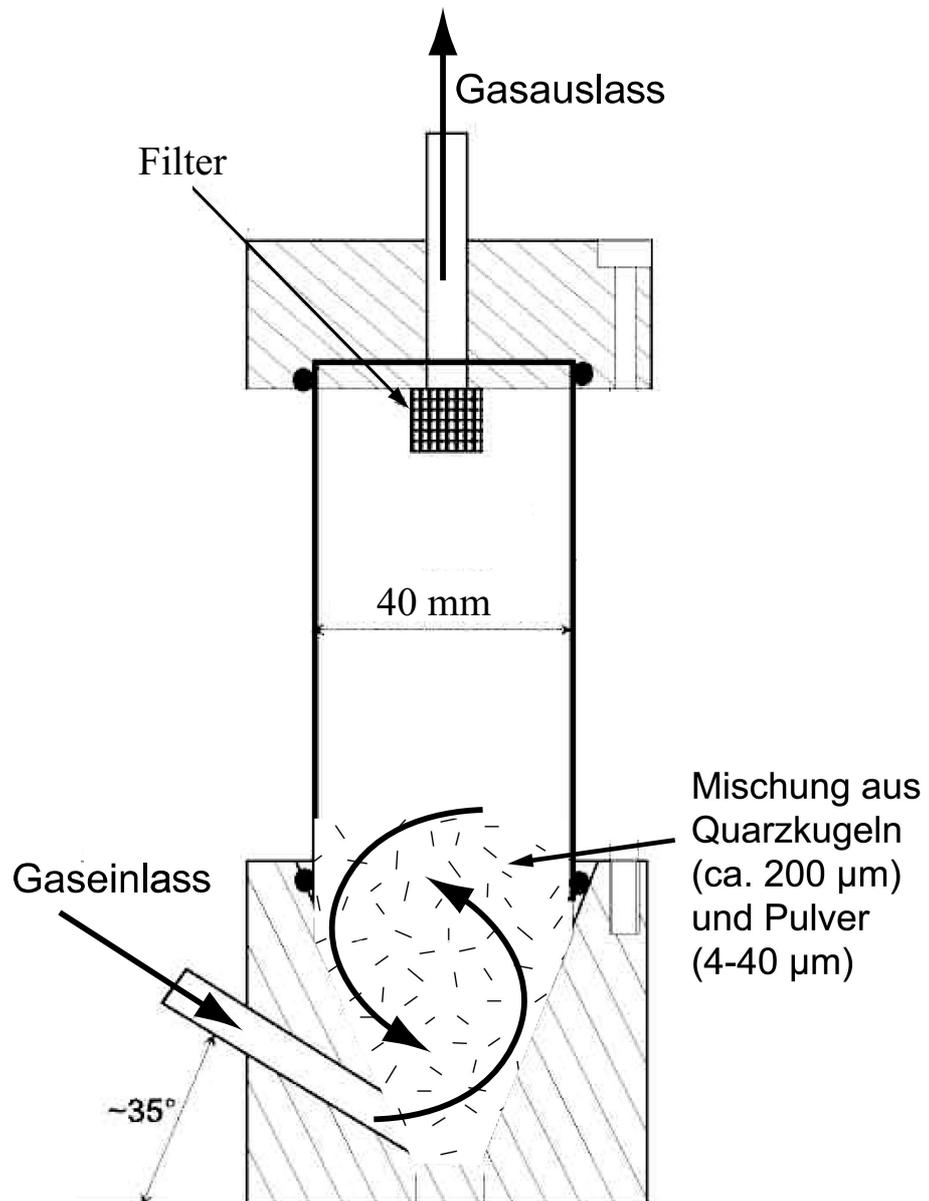


Abbildung 2.5: Aufbau des Fließbettförderers.

Für Pulver mit 10 μm durchschnittlicher Korngröße (Fa. Unitec) werden

Glaskugeln mit $200\ \mu\text{m}$ Durchmesser verwendet. Diese erweisen sich als zu groß für kleineres Prekursorpulver von $3\ \mu\text{m}$ mittlerer Korngröße, so dass hierfür Kupferpulver mit $50\ \mu\text{m}$ Größe eingesetzt wird. Die Kugeln werden von einem an der Oberseite des Förderers befindlichen Filter zurückgehalten, dessen Maschengröße $200\ \mu\text{m}$ bei Verwendung von Glaskugeln und $40\ \mu\text{m}$ bei Verwendung von Kupferkugeln beträgt. Zusätzlich wird das Gefäß mechanisch gerüttelt, so dass sich Pulverreste von Filter und Wand lösen und nach unten fallen können. Die Förderrate von Pulver liegt bei einem Trägergasstrom von typischerweise $1,5\ \text{slm}$ bei $0,17\ \text{g}/\text{min}$ mit einer Schwankung von $5 - 10\%$.

2.3.3 Hochdruckvernebelung

Die Grundidee der Hochdruckvernebelung besteht darin, durch das direkte Einspritzen der flüssigen oder suspendierten Prekursoren in das Plasma im Vergleich zu den anderen Methoden den Einsatz des kalten Trägergases zu umgehen, womit die Verdampfung merklich gefördert werden sollte. In Abb. 2.6 ist ein entsprechend realisierter Aufbau schematisch dargestellt.

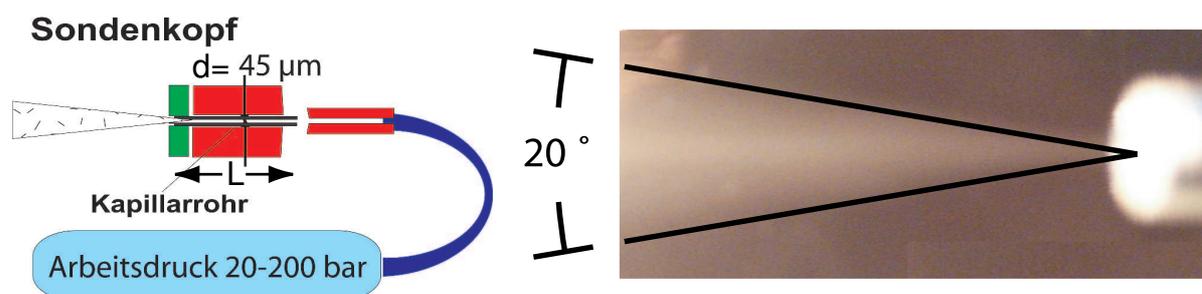


Abbildung 2.6: Aufbau und Spraybild der Hochdruckvernebelung.

Eine wässrige Lösung von Zirkonylnitrat ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) mit einer Konzentration von $160\ \text{g}/\text{l}\ \text{ZrO}_2$ befindet sich in einem Flüssigkeitsvorratsgefäß. Eine Gasflasche, die an das Flüssigkeitssystem angeschlossen wird, erzeugt Drücke von $20-200\ \text{bar}$ und treibt die Lösung durch einen Sondenkopf, der eine Kapillare von $45\ \mu\text{m}$ Innendurchmesser und $l = 7\ \text{mm}$ Länge trägt.

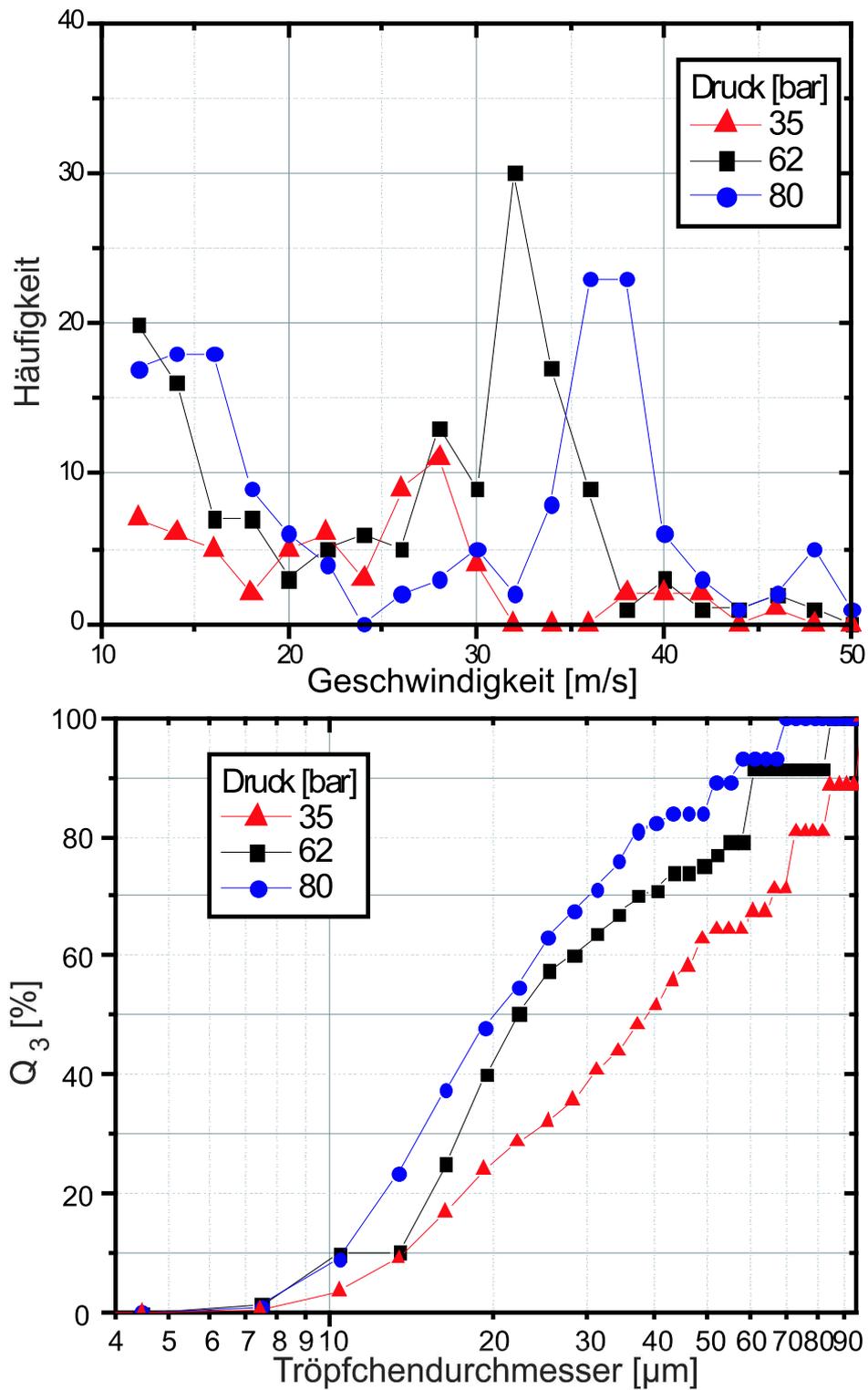


Abbildung 2.7: Gemessene Geschwindigkeits- und Tröpfchengrößenverteilungen (volumengewichtete kumulative Anzahlverteilung Q_3) bei Hockdruckvernebelung mit unterschiedlichem Druck (aus [17]).

Abbildung 2.6 zeigt auf der rechten Seite ein typisches Spraybild, das mit dieser Anordnung erzielt wurde. Der Öffnungswinkel des Spraykegels beträgt 20° . Dieser kleine Winkel erlaubt in gewissem Rahmen eine Ausrichtung des Partikelstrahls relativ zur Plasmaanlage. Im Experiment entleerte sich bei 40 bar das Vorratsgefäß mit einem Volumen von 500 ml innerhalb von 45 Minuten vollständig, das entspricht Durchflußraten von 11 ml/min. Die Geschwindigkeiten und Größen der aus dem Sondenkopf austretenden Tröpfchen sind in [17] gemessen worden. Wie Abb. 2.7 zeigt, steigt die häufigste Geschwindigkeit von 28 m/s auf 38 m/s, wenn der Druck von 35 auf 80 bar erhöht wird. Die Größe der Tröpfchen sinkt bei dieser Druckänderung: In Abb. 2.7 ist die volumengewichtete kumulative Größenverteilung Q_3 dargestellt. Bei 35 bar erreicht sie bei $40 \mu\text{m}$ den Wert von 50%, d. h. 50% des Flüssigkeitsvolumens entfällt auf Tröpfchen, die kleiner als $40 \mu\text{m}$ sind. Bei 80 bar gilt das für eine Größe von $20 \mu\text{m}$, so dass die Tröpfchen kleiner geworden sind. Für eine ausführliche Diskussion dieses Verfahrens einschließlich Theorie und Messmethode siehe [17].

Kapitel 3

Plasmadiagnostik mit emissionsspektroskopischen Methoden

Die diagnostischen Untersuchungen an dem im vorangegangenen Kapitel beschriebenen ICP-Experiment haben Temperatur- und Dichtebestimmung zum Ziel. Sie greifen auf optische Messverfahren zurück, da sie nichtinvasiv sind und das Plasma nicht verändern. Emissionsspektroskopie ist hierfür besser geeignet als Laserinduzierte Fluoreszenz (LiF), da bei atmosphärennahen Drücken (400-1000 hPa) gearbeitet wird und für LiF das Quenching erst herausgerechnet werden müsste. Eine Alternative zur Messung von Elektronentemperatur und -dichte stellt die Thomsonstreuung dar. Bei der Emissionsspektroskopie ist die Verwendung von abbildenden Spektrographen üblich, bei denen die laterale Richtung des Plasmas auf den Eintrittsspalt abgebildet wird. Dadurch wird in Verbindung mit einem zweidimensionalen Detektor gleichzeitig räumliche und spektrale Auflösung erreicht. Wegen des eingeschränkten Platzes am Expe-

riment wurde hier zur Übertragung des emittierten Lichtes eine Faseroptik eingesetzt. In diesem Kapitel wird zunächst der optische Messaufbau beschrieben, danach das Verfahren zur Temperatur- und Dichtebestimmung dargelegt und anschließend die Einflüsse von Nichtgleichgewichtseffekten auf die Auswertung diskutiert.

3.1 Optischer Aufbau der Imaging-Spektroskopie

Eine Darstellung des optischen Systems zur Imaging-Spektroskopie ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Das vom Plasma emittierte Licht wird aus zwei Beobachtungsrichtungen mit Hilfe von Kameraobjektiven (Brennweite $f = 50$ mm) auf zwei Faserköpfe abgebildet, in denen je 25 Fasern von 125 Mikrometer Durchmesser linear angeordnet sind, so dass die Messpositionen den gesamten Plasmaquerschnitt abdecken. Das Abbildungsverhältnis beträgt dabei 1:10. Die beiden Faserbündel vereinigen sich zu einem und übertragen das Licht zum Spektrographen (Chromex, $f = 0,5$ m). Diese Technik ermöglicht es, den Spektrographen als kleine mobile Einheit getrennt von der Plasmaquelle zu betreiben. Vom Ausgang der Fasern wird das Licht über einen Spiegel im Verhältnis 1:1 auf den Eintrittsspalt des Spektrographen abgebildet. In diesem Strahlengang befindet sich eine Blende, um die unterschiedlichen Öffnungsverhältnisse von Faser und Spektrograph aneinander anpassen zu können. Das spektral zerlegte Licht wird in der Bildebene des Spektrographen von einer CCD-Kamera (SpectraSource, 1536x1024 Pixel, 16 bit) aufgenommen. Dabei erhält man auf dem CCD-Chip 50 übereinanderliegende Spektren, von denen jedes zu einer Faser und damit zu einer lateralen Position im Plasma gehört. Das spektrale Fenster, das erfasst wird, ist etwa 20 nm breit, während die Auflösung 0,07 nm pro Pixel oder 7,7 nm/mm beträgt (Pixelgröße 9 μm).

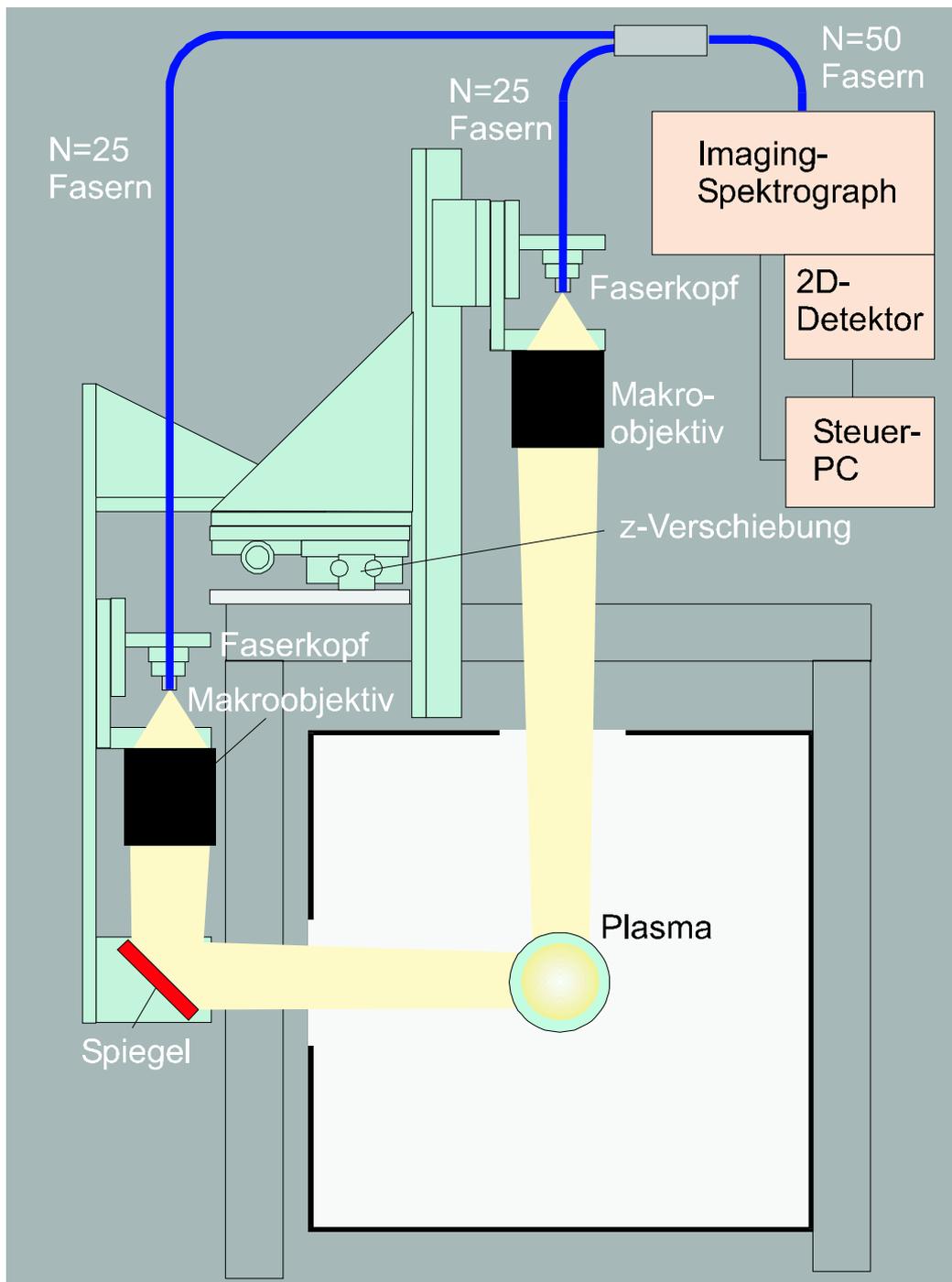


Abbildung 3.1: Aufbau zur Imaging-Spektroskopie.

Nach Abschluss des Aufbaus zur Imaging-Spektroskopie wurden die 50

Aufnahmekanäle mit Hilfe einer Wolframbandlampe relativ zueinander und absolut kalibriert. Mit dieser Anordnung werden also simultan 50 Plasmapositionen aus zwei Beobachtungsrichtungen in einem Wellenlängenbereich von ca. 20 nm detektiert. Hierdurch ist es möglich, das Plasma an einer z-Position innerhalb weniger Sekunden spektroskopisch zu vermessen, was einen erheblichen Zeitgewinn gegenüber konventionellen (Scanning-) Spektroskopiesystemen bedeutet. Die Beobachtungspunkte sind im Abstand von ca. 2 mm über das transparente Entladungsrohr verteilt. An jeder Position werden 10 bis 20 scans gemittelt, um den Einfluss von Signalfuktuationen zu reduzieren. Die Integrationszeiten liegen bei 50 ms im hellsten Bereich des Plasmas. Bei Messung in lichtschwachen Plasmabereichen werden die Integrationszeiten auf bis zu 5 s verlängert. Auf diese Weise kann dort auch für schwache Spektrallinien ein Signal/Rausch-Verhältnis von 5:1 erreicht werden (im lichtstarken Bereich beträgt es 50:1).

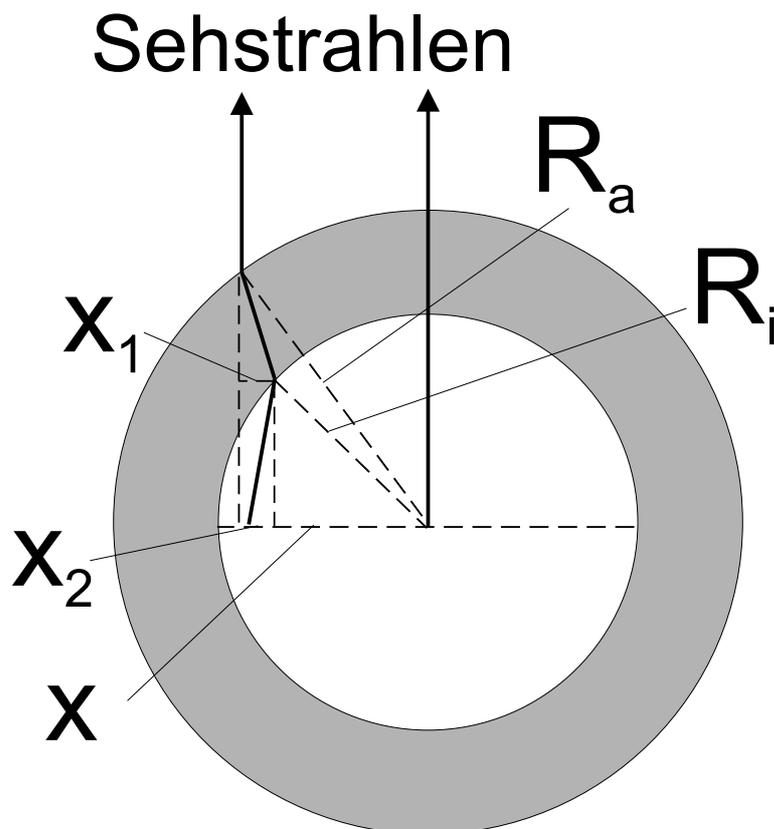


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Ablenkung der Sehstrahlen durch das Entladungsrohr.

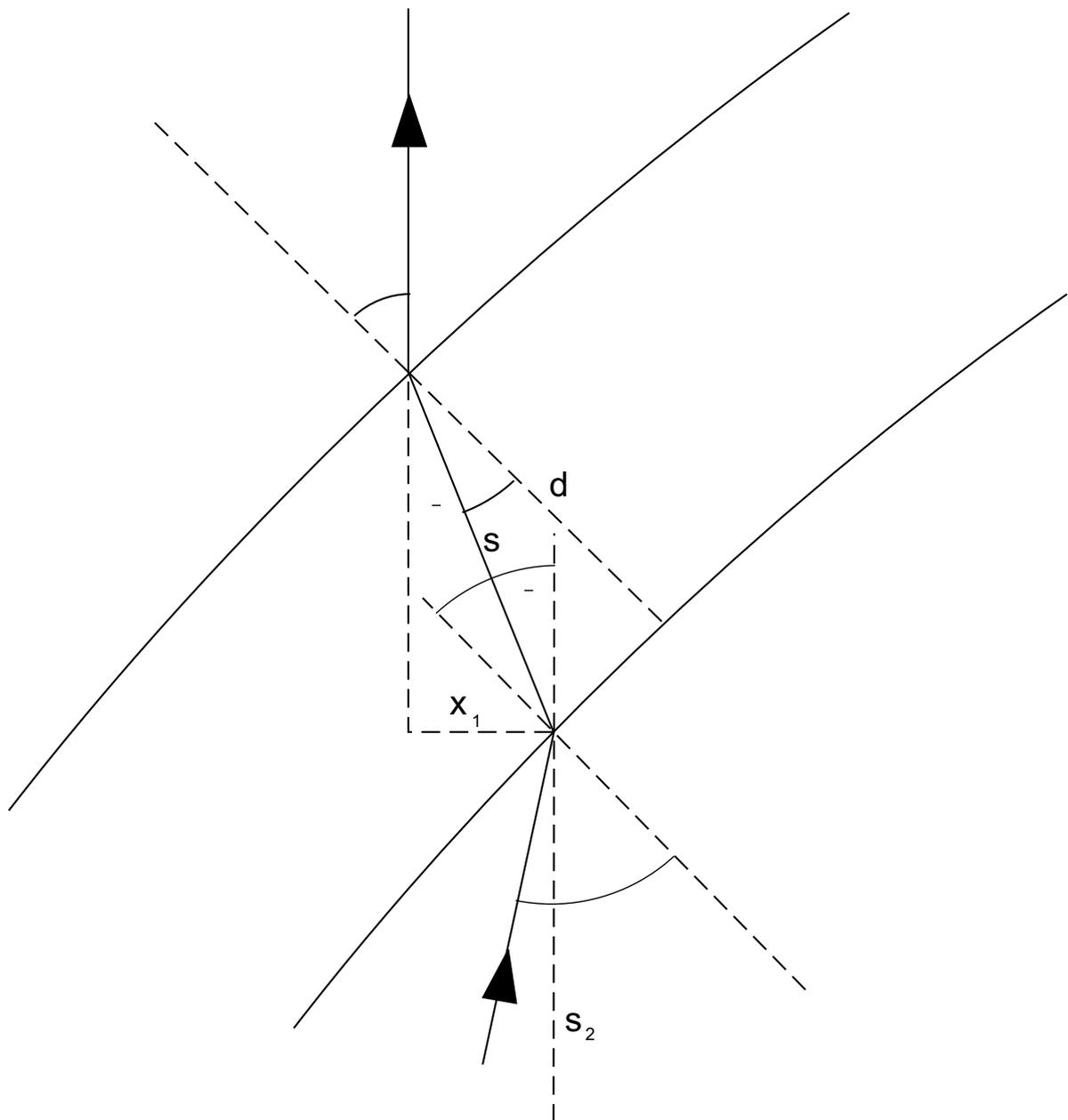


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Brechung eines Sehstrahls an der Rohrwand.

Bei der Messung wird berücksichtigt, dass das Entladungsrohr die Sehstrahlen durch Brechung versetzt (siehe Abb. 3.2), wodurch eine Abweichung x_1 von der wahren Position in der Objektebene im Plasma verursacht wird. Eine weitere Abweichung x_2 entsteht durch die Richtungsänderung bei der Brechung. Man erhält diese Abweichungen aus der Position

x ohne Entladungsrohr auf folgende Weise: Es gilt das Brechungsgesetz

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = n_Q \quad (3.1)$$

für die Brechung an der Außenwand des Rohres mit dem Brechungsindex von Quarz ($n_Q=1.456$) und von Luft (1). Aus den Abbildungen 3.2 und 3.3 folgt

$$\sin\alpha = \frac{x}{R_a} \quad (3.2)$$

sowie

$$\cos\beta = \frac{d}{s}, \quad (3.3)$$

und

$$\frac{x_1}{s} = \sin(\alpha - \beta), \quad (3.4)$$

R_a ist der Außenradius der Rohrwand (25 mm) und d ihre Dicke (2 mm). Durch Einsetzen von 3.1, 3.2 und 3.3 in 3.4 und mit Hilfe der trigonometrischen Additionstheoreme erhält man

$$x_1 = \frac{xd}{R_a} \left(1 - \sqrt{\frac{R_a^2 - x^2}{n_Q^2 R_a^2 - x^2}} \right) \quad (3.5)$$

Das ist die Abweichung, die durch Strahlversatz direkt am Rohr entsteht. Für Brechung an der Innenwand des Rohres gilt

$$\frac{\sin\delta}{\sin\gamma} = n_Q \quad (3.6)$$

mit

$$\gamma = \Phi - \alpha + \beta, \quad (3.7)$$

und

$$\sin\Phi = \frac{x - x_1}{R_i} \quad (3.8)$$

wobei der Innenradius des Rohres $R_i=23$ mm ist. Die Abweichung x_2 , die durch die Richtungsänderung an der Innenwand verursacht wird, erhält man aus

$$\tan\theta = \frac{x_2}{s_2} \quad (3.9)$$

mit

$$\theta = \delta - \Phi. \quad (3.10)$$

Hieraus ergibt sich durch Umformen von 3.9 und Einsetzen von 3.10 3.6 und 3.7

$$x_2 = s_2 \tan \left(\arcsin \left(n_Q \sin \left(\Phi - \arcsin \left(\frac{x_1}{d} \sqrt{1 - \frac{x^2}{n_Q^2 R_a^2}} \right) \right) \right) - \Phi \right) \quad (3.11)$$

mit

$$s_2 = \sqrt{R_i^2 - (x - x_1)^2} \quad (3.12)$$

und

$$\Phi = \arcsin \frac{x - x_1}{R_i} \quad (3.13)$$

Die Gesamtabweichung $x_2 - x_1$ erreicht einen Wert von ca. 0.08 mm bei $x = 20$ mm. Die Abweichung ist deshalb so klein, weil sich die beiden Teilabweichungen x_1 und x_2 fast kompensieren.

3.2 Grundlagen der Signalauswertung

3.2.1 Verwendete Spektrallinien

Die relevanten Parameter der untersuchten Ar-, H- und Zr- Linien sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Argonlinien befinden sich alle in einem Wellenlängenbereich von ca. 10 nm (siehe Abb. 3.4). Damit können sie mit einer einzigen Messung aufgenommen werden, so dass sich das Plasma zwischen den Aufnahmen der Linien nicht verändern kann. Der Abstand der Energieniveaus ist mit etwa 1,5 eV so groß, dass die Temperatur aus dem Linienverhältnis mit genügender Genauigkeit bestimmt werden kann. Für die Messung an Zirkonium ist es vorteilhaft, Zirkoniumspektren aus Spektralbereichen zu vermessen, in denen keine Argonlinien zu finden sind, da die Argonintensität ihr Maximum im Spulenbereich erreicht, während die Zirkoniumintensität im Plasmaschweif maximal wird. Hier wurden zwei

Zirkoniumlinien ausgewählt: Die Linie bei 613,5 nm (Abb. 3.5) gehört zu den stärksten im sichtbaren Spektrum.

Element	$\lambda[nm]$	Übergang	A [10^8s^{-1}]	g	E[eV]
Ar I	696,5	4p \rightarrow 4s	0,0639	3	13,33
Ar I	703,0	6s \rightarrow 4p	0,0267	5	14,84
Ar I	706,7	4p \rightarrow 4s	0,038	5	13,30
H I	486,1	4 \rightarrow 2	0,449	32	12,75
Zr I	538,5	5p \rightarrow 5s	0,0896	5	2,82
Zr I	613,5	5p \rightarrow 5s	0,0186	5	2,02

Tabelle 3.1: Daten der untersuchten Spektrallinien [18],[19] (Wellenlänge, Übergang, Übergangswahrscheinlichkeit, statistisches Gewicht, Energie des oberen Niveaus). Die Zr-Linie bei 613,5 nm ist eine Resonanzlinie.

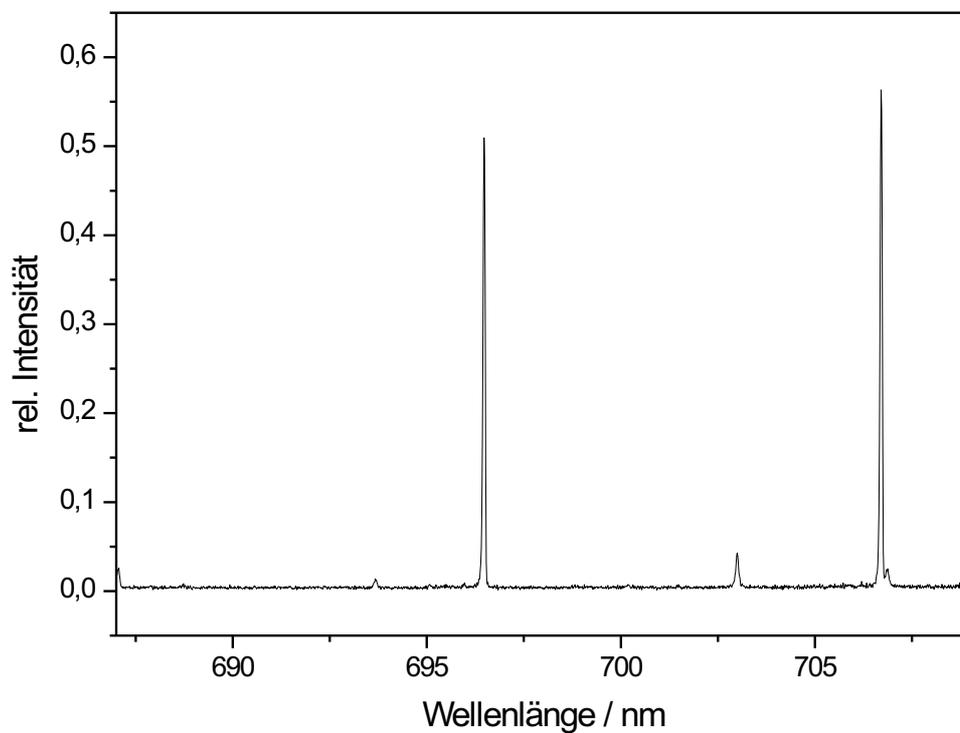


Abbildung 3.4: Spektrum der vermessenen Ar-Linien.

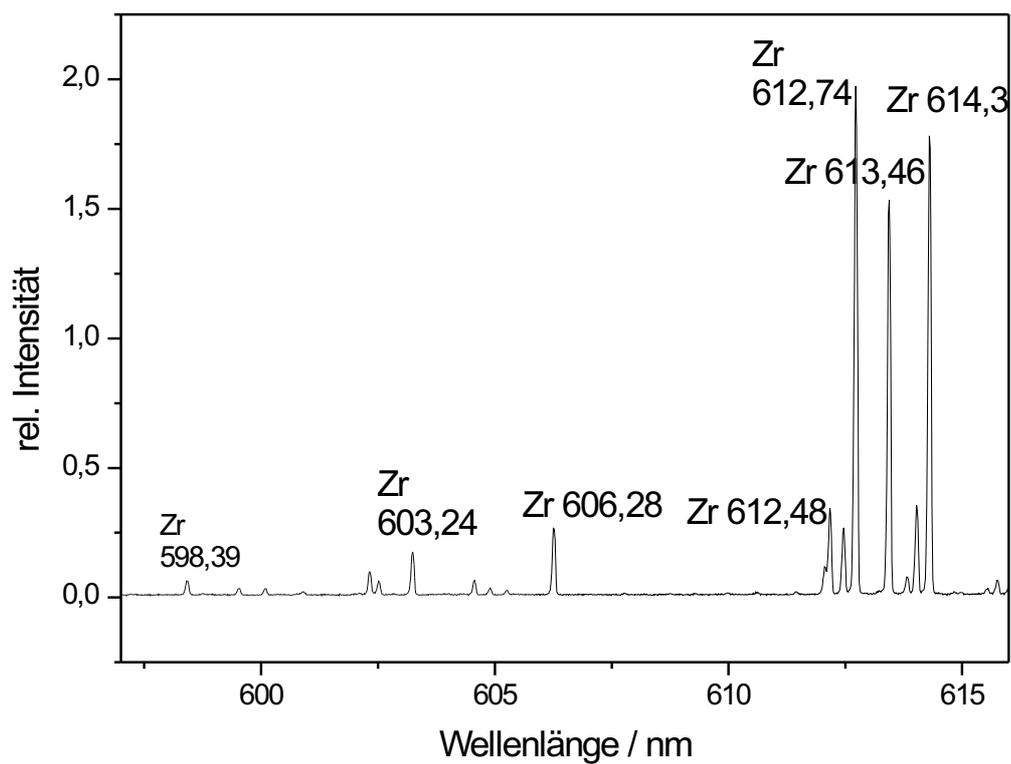


Abbildung 3.5: Spektrum der vermessenen Zr-Linien bei 600 nm.

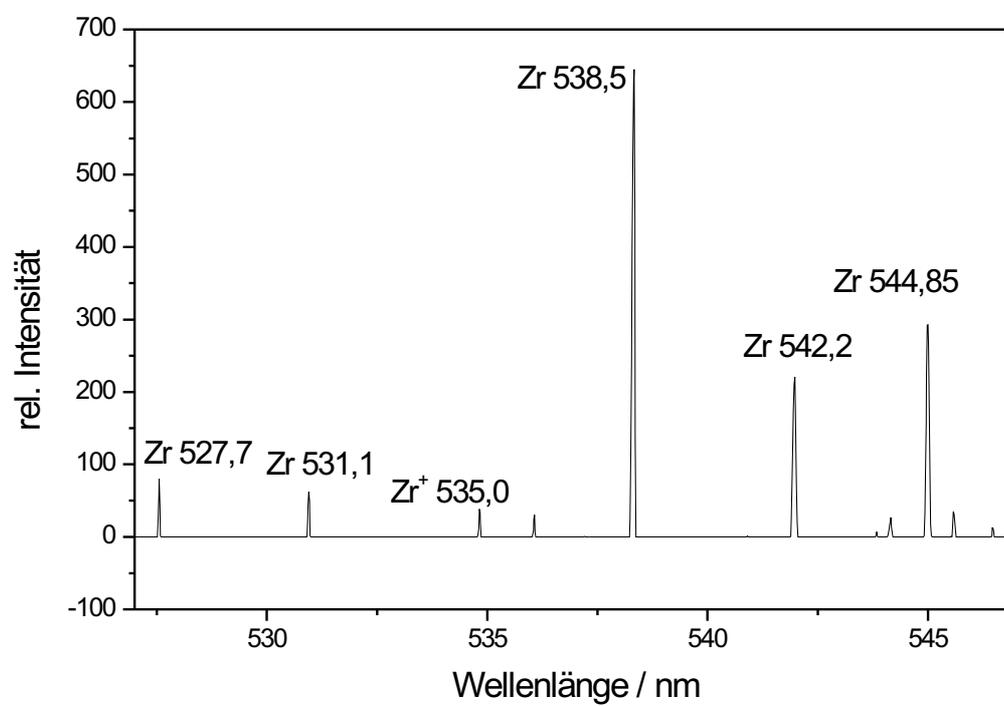


Abbildung 3.6: Spektrum der vermessenen Zr-Linien bei 540 nm.

Die beiden benachbarten Zr-Linien werden durch Argonlinien überlagert und sind nicht zur Auswertung herangezogen worden. Dagegen ist die Linie bei 538,5 nm (Abb. 3.6) zwar schwächer, steht aber isolierter, so dass sich störende Einflüsse von benachbarten Linien besser ausschließen lassen.

3.2.2 Abel-Inversion

Unter Verwendung der side-on gemessenen Linienintensitäten werden die lokalen Emissionskoeffizienten der Spektrallinien mit Hilfe von asymmetrischer Abel-Inversion berechnet [20], einer Methode, die sich von herkömmlicher Abel-Inversion unterscheidet. Die meisten zur Anwendung kommenden Inversionsverfahren gehen von einer perfekten radialen Symmetrie des Plasmas aus, d.h. die Information über die Asymmetrie geht verloren. Das hier beschriebene Verfahren beobachtet das Plasma unter zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen, wodurch Informationen über die Asymmetrie der Emissionskoeffizienten erhalten werden kann. Im einzelnen wird wie folgt vorgegangen:

Die gemessenen lateralen Intensitätswerte $I(y)$ werden durch folgende Funktionen approximiert:

$$1, y, \sin\left(\frac{y}{i}\right), \cos\left(\frac{y}{i}\right), i \in \{2, 3, 4, 5, 6, 8\}, \quad (3.14)$$

mit y und i in mm. Damit hat man 14 Basisfunktionen für den Fit, der in Abb. 3.7 zusammen mit den Messwerten dargestellt ist. Der Hintergrund wird danach abgezogen und die Mitte durch Schwerpunktbildung bestimmt. Danach wird der symmetrische Anteil I_s (siehe Abb. 3.8) berechnet:

$$I_s(y) = \frac{I(y) + I(-y)}{2}. \quad (3.15)$$

Hier ist y auf die vorher berechnete Mitte bezogen.

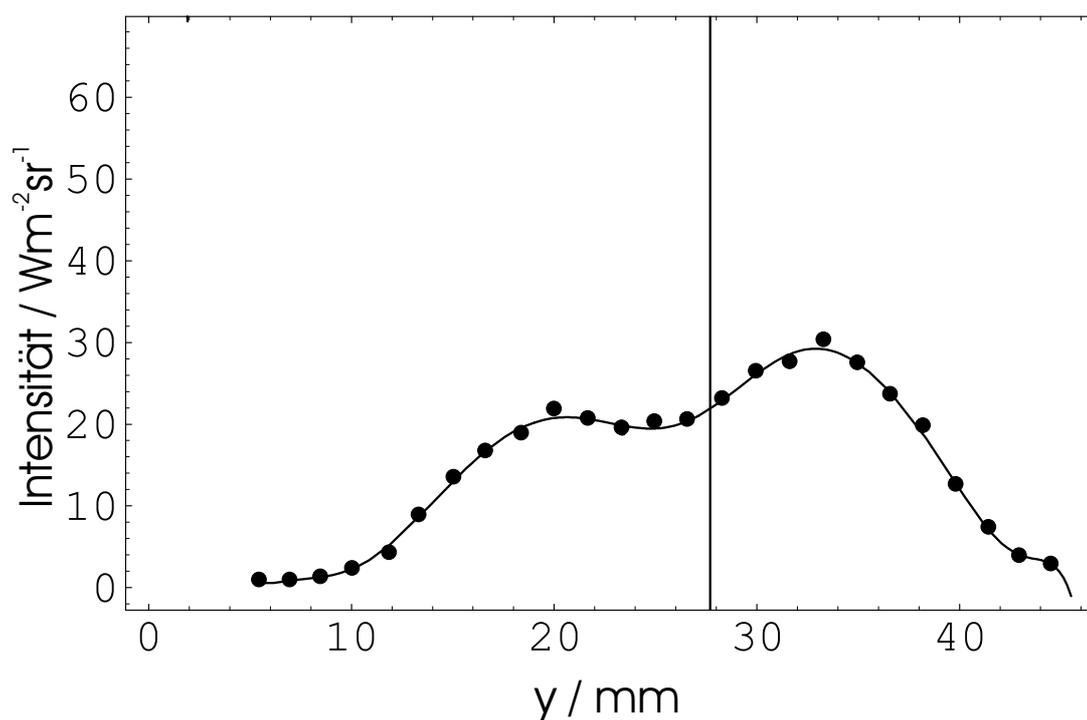


Abbildung 3.7: Gemessenes Ar-Intensitätsprofil (Punkte) und Fit (durchgezogen). Die senkrechte Linie gibt die berechnete Mitte des Profils an.

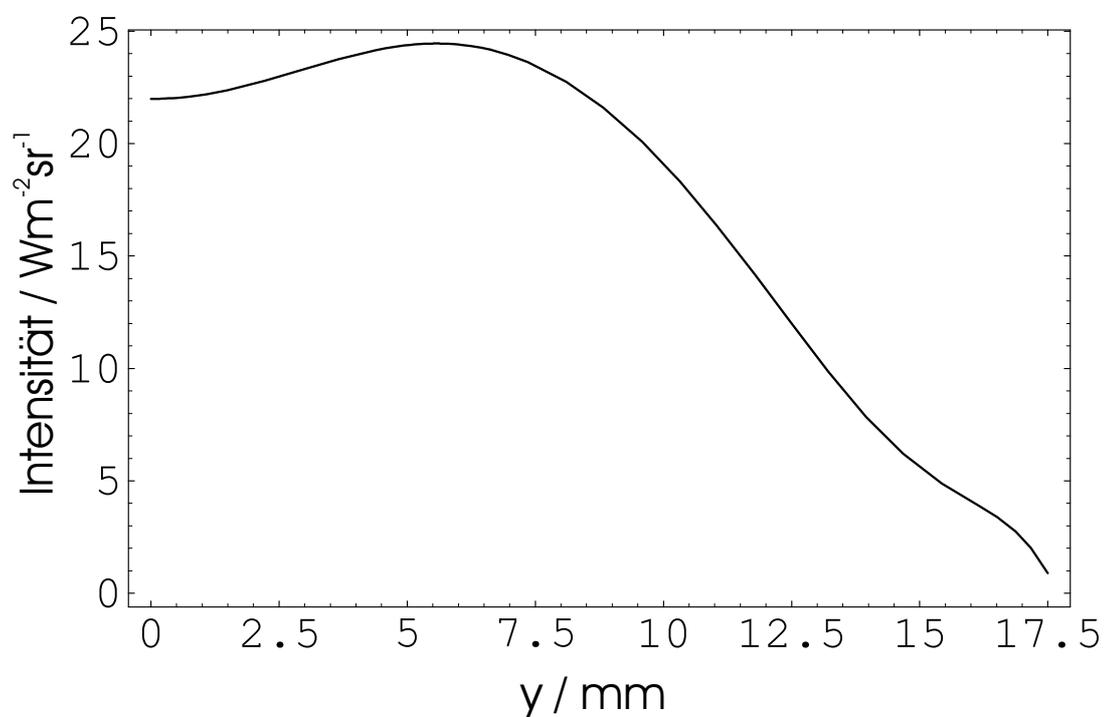


Abbildung 3.8: Symmetrischer Anteil der Intensität, berechnet aus Abb. 3.7

Die Asymmetrie der Originaldaten wird durch eine Asymmetriefunktion $a(y)$ berücksichtigt (Abb. 3.9):

$$a(y) = \frac{I(y)}{I_s(y)}. \quad (3.16)$$

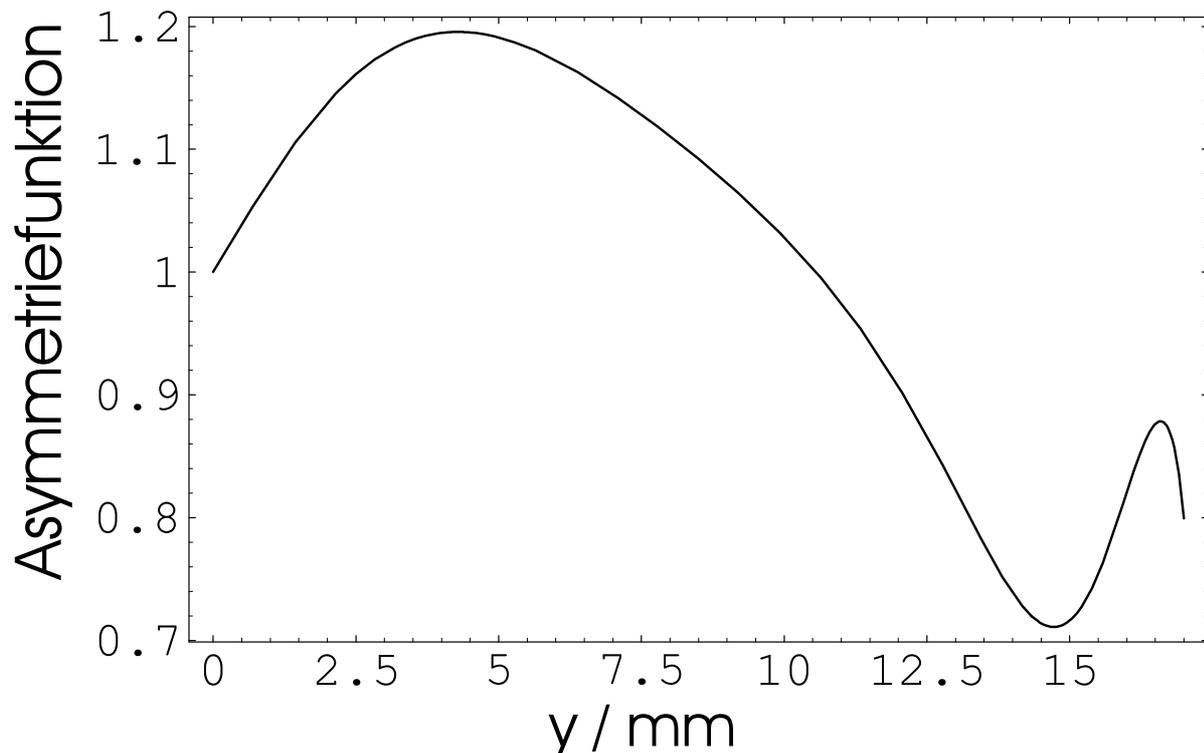


Abbildung 3.9: Asymmetriefunktion für die Messung aus Abb. 3.7. Beim Wert von $a(y)=1$ liegt Symmetrie vor.

Den symmetrischen Anteil ε_s des Emissionskoeffizienten erhält man durch numerische Ausführung der Abel-Inversion:

$$\varepsilon_s(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{\frac{dI_s(y)}{dy}}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy. \quad (3.17)$$

Ein asymmetrisches radiales Profil $\varepsilon(r, y)$ wird durch Multiplikation mit der Asymmetriefunktion erhalten [20]:

$$\varepsilon(r, y) = \varepsilon_s(r) \cdot a(y). \quad (3.18)$$

Das resultierende Profil ist in Abb. 3.10 zusammen mit dem Profil ohne Berücksichtigung der Asymmetrie dargestellt.

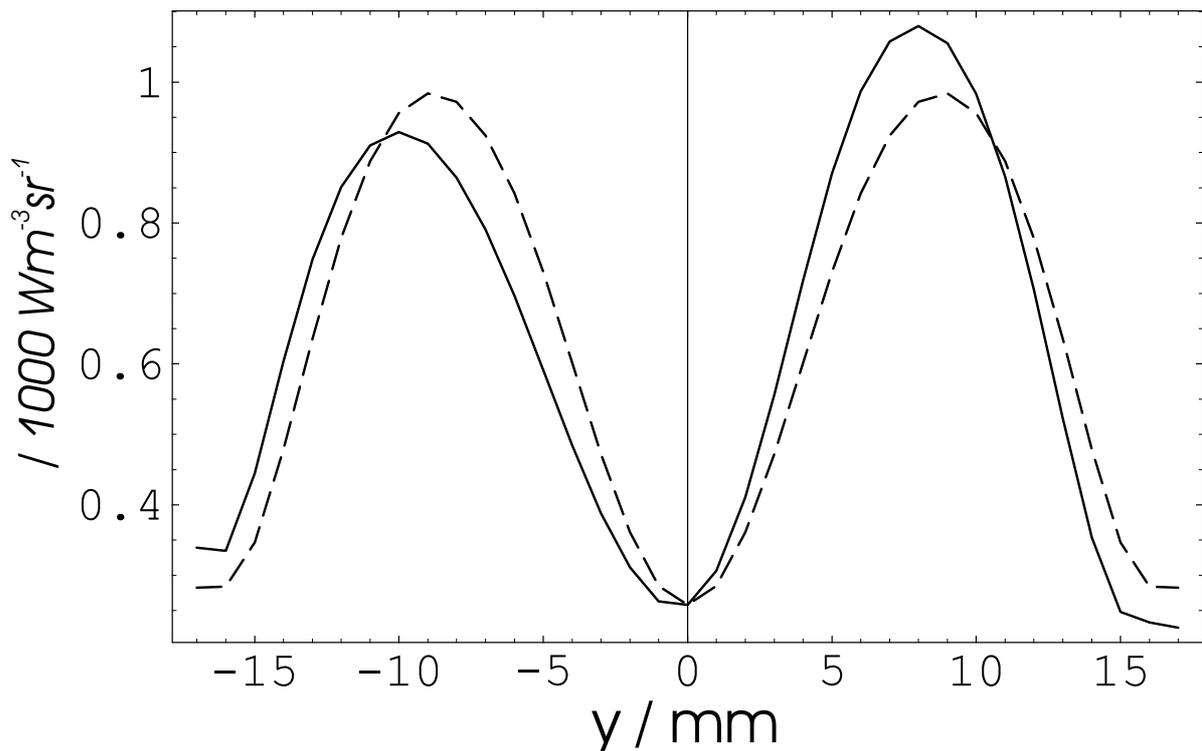


Abbildung 3.10: Emissionskoeffizient mit und ohne Berücksichtigung der Asymmetrie, berechnet aus den Messdaten in Abb. 3.7.

Zum Beweis der Gültigkeit von Gl. 3.18 muss die gemessene Intensität aus dem Emissionskoeffizienten mittels des Abel-Integrals (Integration des Emissionskoeffizienten über die Sichtlinie) rekonstruiert werden können [21]:

$$I(y) = 2 \int_0^{\sqrt{R^2 - y^2}} \varepsilon_s(r) \cdot a(y) dr \quad (3.19)$$

Der Asymmetriefaktor ist von r unabhängig, so dass in Gl. 3.19 die bekannte Integration ausgeführt werden kann:

$$I(y) = a(y)I_s(y), \quad (3.20)$$

was wegen Gl. 3.16 gültig ist. Dies ist eine exakte Lösung für die asymmetrische Emissionsverteilung, wenn die Asymmetrie nur in einer Raumrichtung auftritt. Beim vorliegenden Experiment wurde das Plasma aber aus zwei Raumrichtungen beobachtet, so dass man zwei Intensitätsprofile $I_x(x)$

und $I_y(y)$ erhält. Aus diesen werden zwei symmetrische Emissionsverteilungen berechnet, aus denen durch geometrische Mittelung die zweidimensionale symmetrische Emissionsverteilung gebildet wird (siehe Abb. 3.11). Es werden weiterhin zwei Asymmetriefunktionen $a(y)$ und $b(x)$ berechnet, deren Produkt in Abb. 3.12 dargestellt ist. Die zweidimensionale Emissionsverteilung ist nun (siehe Abb. 3.13):

$$\varepsilon(x, y) = \varepsilon_s(r) \cdot a(y) \cdot b(x). \quad (3.21)$$

Diese Methode gilt angenähert im Fall nahezu radialsymmetrischer Funktionen, d.h. wenn die Asymmetrie nicht zu groß ist. Um die Messunsicherheit des Emissionskoeffizienten zu erhalten, wird eine Messung zehn Mal bei den selben Bedingungen durchgeführt und jede Einzelmessung der obigen Prozedur unterzogen. Zusätzlich erhält man jedoch einen systematischen Fehler in der Mitte, was ein Problem darstellt, das alle Abelverfahren aufweisen und schon in [13] diskutiert wurde.

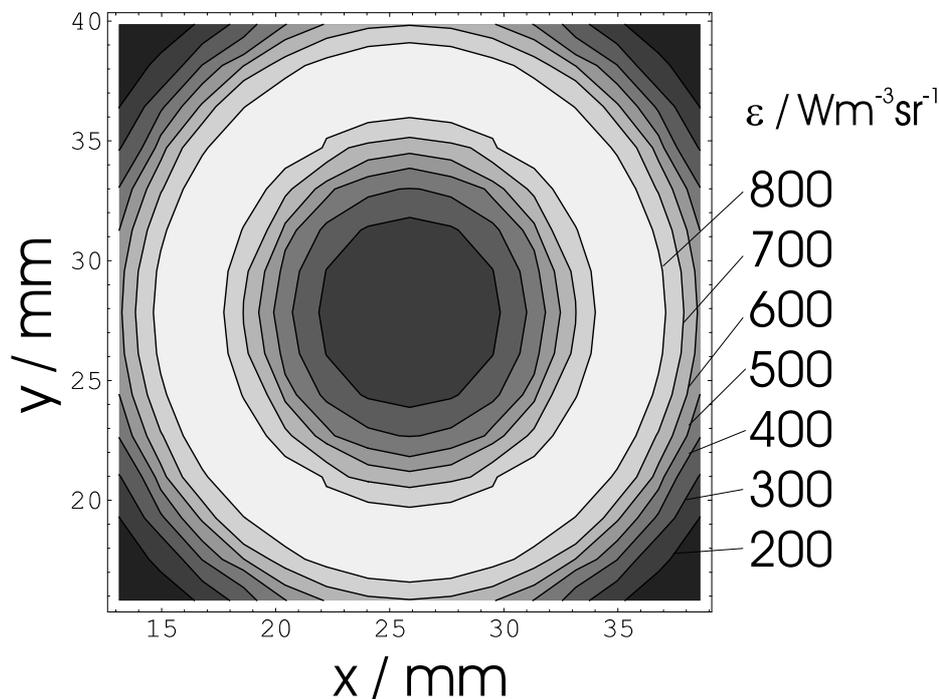


Abbildung 3.11: Zweidimensionaler radialsymmetrischer Emissionskoeffizient der Ar-Linie bei 706,7 nm ohne Berücksichtigung der Asymmetrie (10-fach gemittelt).

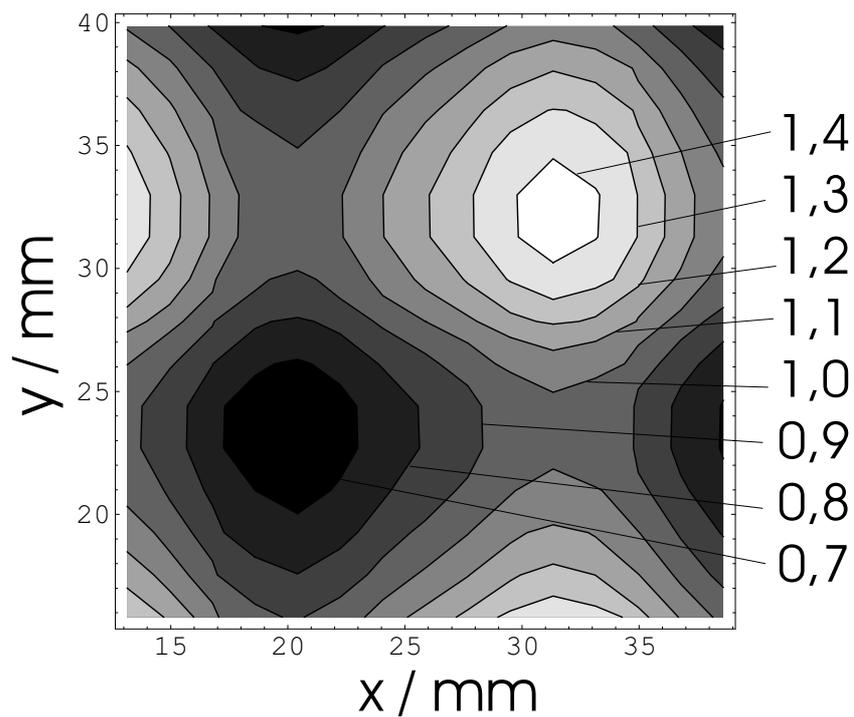


Abbildung 3.12: Zweidimensionale Asymmetriefunktion $a(y)b(x)$, gehörend zu Abb. 3.11.

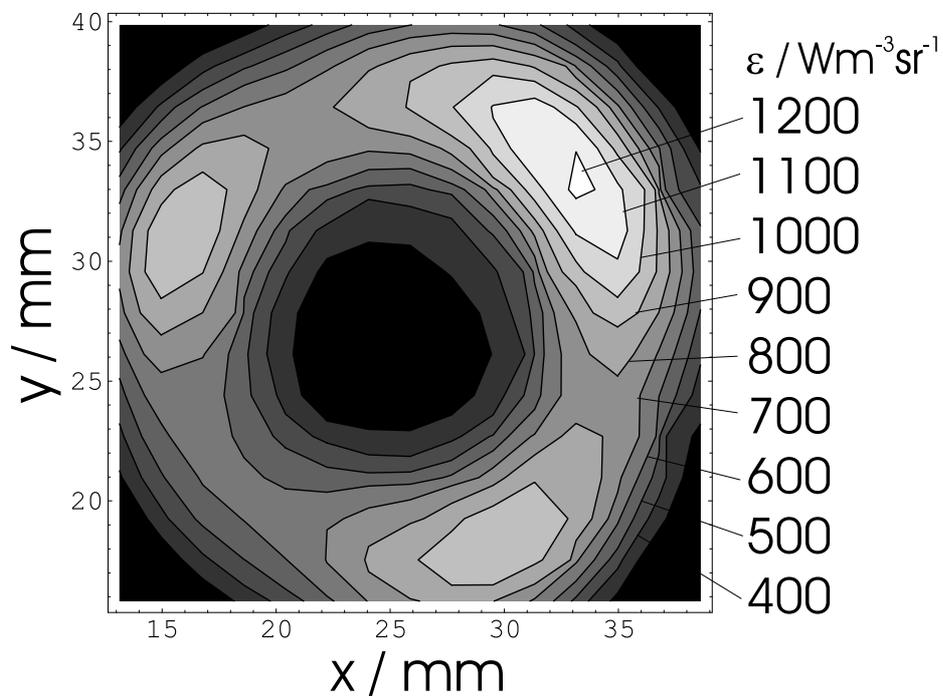


Abbildung 3.13: Zweidimensionaler Emissionskoeffizient unter Berücksichtigung der Asymmetrie, Produkt der Verteilungen aus Abb. 3.11 und Abb. 3.12.

Aus den Verhältnissen der Emissionskoeffizienten von Argonlinien können Elektronentemperaturen berechnet werden, falls zumindest partielles lokales thermodynamisches Gleichgewicht (PLTG) vorliegt (siehe hierzu Abschnitt 3.3.1). Für zwei Linien 1 und 2 mit den Emissionskoeffizienten $\varepsilon_1(x, y), \varepsilon_2(x, y)$, den Wellenlängen λ_1, λ_2 , den statistischen Gewichten der oberen Energieniveaus g_1, g_2 , deren Energiedifferenz ΔE und den Übergangswahrscheinlichkeiten A_1, A_2 ist die Temperatur

$$T_e(x, y) = \frac{\Delta E}{k_B} \left(\ln \frac{\varepsilon_2(x, y) g_1 \lambda_2 A_1}{\varepsilon_1(x, y) g_2 \lambda_1 A_2} \right)^{-1}. \quad (3.22)$$

In Abb. 3.15 ist eine zweidimensionale Temperaturverteilung gezeigt, die aus dem Verhältnis der Emissionskoeffizienten der Argonlinien bei 703,0 nm und 706,7 nm erhalten wurde.

Die Unsicherheit der Temperaturbestimmung ist

$$u_T = \frac{k_B T_e^2}{\Delta E} \left(\left(\frac{u_{\varepsilon_1}}{\varepsilon_1} \right)^2 + \left(\frac{u_{\varepsilon_2}}{\varepsilon_2} \right)^2 + \left(\frac{u_{A_1}}{A_1} \right)^2 + \left(\frac{u_{A_2}}{A_2} \right)^2 + \left(\frac{u_{Kal}}{I_{Kal}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (3.23)$$

Dabei bezeichnen $u_{\varepsilon_1}, u_{\varepsilon_2}, u_{A_1}$ und u_{A_2} die Unsicherheiten der im Index genannten Größen. Die Unsicherheiten der Übergangswahrscheinlichkeiten betragen 10 %, die der Emissionskoeffizienten 5 - 10%. u_{Kal} ist die Unsicherheit der Kalibrierlampe, die vom Hersteller (Osram) angegeben wird. Diese beträgt in den betrachteten Wellenlängenbereichen 2 %. Das ergibt für die Temperatur eine Unsicherheit von 700 bis 1500 K, in den kalten Bereichen auch deutlich mehr.

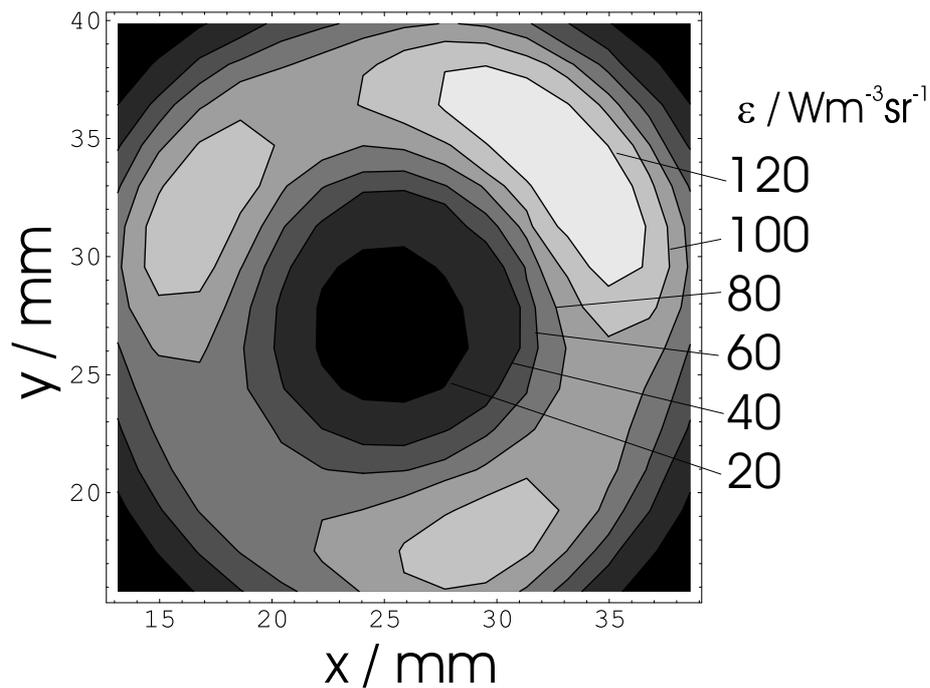


Abbildung 3.14: Zweidimensionale Emissionsverteilung der Ar-Linie bei 703 nm.

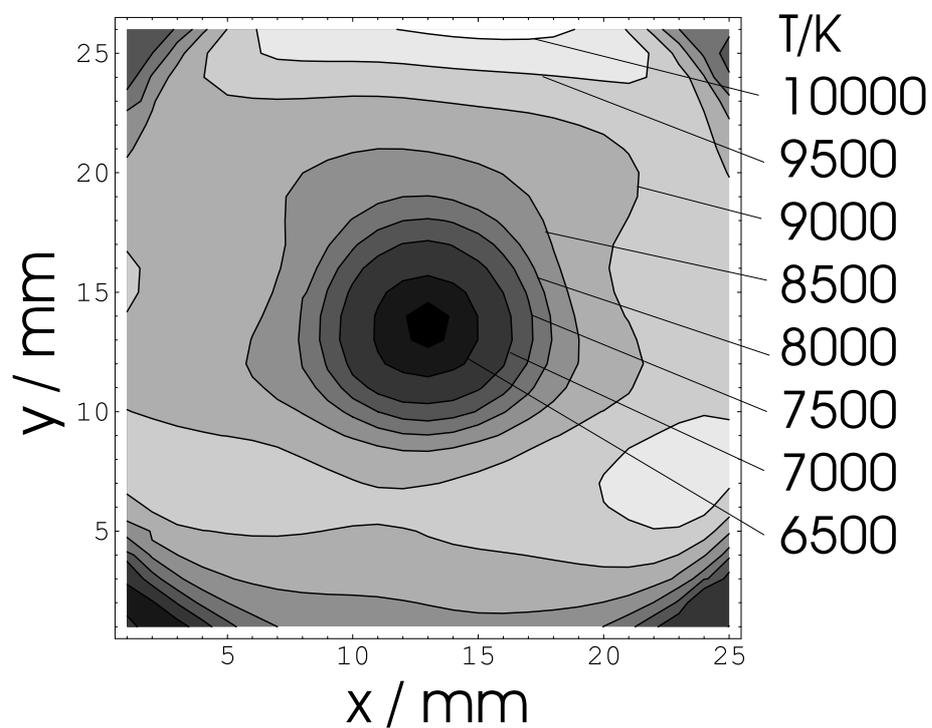


Abbildung 3.15: Zweidimensionale Temperaturverteilung, berechnet aus den Emissionsverteilungen aus Abb. 3.13 und Abb. 3.14 nach Gl. 3.22.

Die absolut gemessenen Emissionskoeffizienten der Zirkoniumlinien dienen zur Berechnung von Zr-Atomdichten. Dafür wird vorausgesetzt, dass die Besetzungsdichten im Zr-Atom nach Boltzmann verteilt sind. Die Niveaus der betrachteten Zr-Linien liegen so nahe am Grundzustand, dass die Annahme gerechtfertigt ist. Das Kriterium dafür ist nach [22]:

$$n_e \geq 10^{23} \left(\frac{kT_e}{E_H} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E_2 - E_1}{E_H} \right)^3 m^{-3}, \quad (3.24)$$

mit der Differenz der Energieniveaus $E_2 - E_1$ und der Rydberg-Energie E_H von 13,6 eV. Die Elektronendichte muss bei einem Energieabstand von 2 eV, wie es bei Zirkonium der Fall ist, mindestens $8,3 \cdot 10^{19} m^{-3}$ betragen. Dies ist am untersuchten Plasma erfüllt. Bei Messung des Emissionskoeffizienten einer Zr-Linie mit oberem Energieniveau E ist die Dichte

$$n_{Zr} = \frac{\varepsilon 4\pi \lambda Z}{hcgA} e^{\frac{E}{k_B T_e}}. \quad (3.25)$$

Die Zustandssumme Z ist ebenfalls temperaturabhängig und findet sich in [25]. Die Unsicherheit von n_{Zr} beträgt

$$\frac{u_n}{n} = \left(\left(\frac{u_\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 + \left(\frac{u_A}{A} \right)^2 + \left(\frac{u_{Kal}}{I_{Kal}} \right)^2 + \left(\frac{Eu_T}{k_B T^2} \right)^2 \right)^{1/2}. \quad (3.26)$$

Die Unsicherheit der Emissionskoeffizienten liegen im Bereich von 10%, was für die Dichte Unsicherheiten von bis zu 20% zur Folge hat.

3.2.3 Elektronendichtebestimmung

Eine oft angewandte Methode zur Bestimmung der Elektronendichte im Plasma ist die Messung und Anpassung von Linienprofilen der Balmer-Serie von Wasserstoff. Da im Rahmen dieser Arbeit auch wässrige Lösungen ins Plasma injiziert wurden, war die Anzahl der durch Dissoziation im Plasma gebildeten Wasserstoffatome ausreichend, um deren Linien im Sichtbaren zu vermessen. Das gemessene Intensitätsprofil wird an jeder

spektralen Position einzeln der Abel-Inversion unterzogen, um spektral und lokal aufgelöste Emissionsprofile zu erhalten. Abb. 3.16 zeigt ein gemessenes und entabeltes Linienprofil der Balmer-Beta-Linie aus dem heißen Bereich. Die Linie wird unter Berücksichtigung der in der Flanke liegenden Ar-Linien gefittet, um daraus die Linienbreite zu erhalten. Aus dem Fit resultiert als zusätzliche Information die gesamte Intensität der Linie, die mit Werten aus der Modellierung verglichen werden kann (Kap. 4).

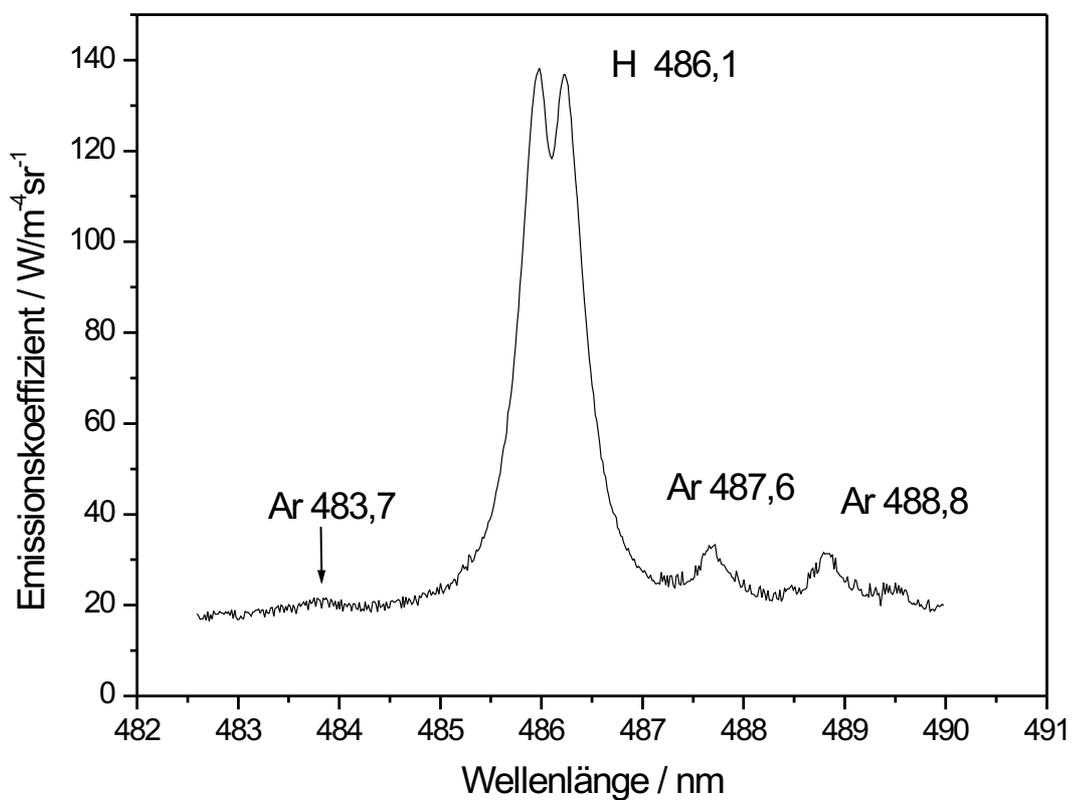


Abbildung 3.16: Linienprofil der Wasserstoff Balmer-Beta-Linie H_{β} . Die Linie zeigt zwei durch den Stark-Effekt verursachte Maxima.

3.2.4 Selbstabsorption von Spektrallinien

Wird das Licht eines Strahlungsübergangs auf seinem Weg durch das Plasma wieder absorbiert, spricht man von Selbstabsorption. Dieser Vorgang reduziert einerseits die messbare Intensität einer Spektrallinie außerhalb des Plasmas und verändert andererseits auch die Verteilung der atomaren Besetzungsdichte im Plasma. Für diese Arbeit ist die Selbstabsorption also sowohl im Hinblick auf die Spektroskopie als auch im Hinblick auf das Stoß-Strahlungs-Modell (Kap. 3.3.1) von Bedeutung. Insbesondere Resonanzübergänge sind aufgrund ihrer großen Übergangswahrscheinlichkeit (ca. 10^8 s^{-1}) nicht zu vernachlässigen. Um festzustellen, ob eine Spektrallinie optisch dick ist, wird berechnet, welcher Anteil der Intensität einer Linie aus einer homogenen Plasmaschicht von $d=40 \text{ mm}$ Dicke und einer Temperatur von $T=10000 \text{ K}$ entkommen kann. Die zugehörige Differentialgleichung für die Änderung der Strahldichte L in x -Richtung ist die Strahlungstransportgleichung [23]:

$$\frac{dL(\nu, x)}{dx} = \varepsilon(\nu) - \alpha(\nu)L(\nu, x) \quad (3.27)$$

Dabei ist der Emissionskoeffizient

$$\varepsilon(\nu) = \frac{h\nu A_{ik}}{4\pi} n_i P(\nu). \quad (3.28)$$

und der Absorptionskoeffizient

$$\alpha(\nu) = \frac{c^2 g_i A_{ik}}{8\pi\nu^2 g_k} n_k P(\nu). \quad (3.29)$$

Der Index i bezeichnet das obere Niveau der Linie, der Index k das untere Niveau. P ist das auf 1 normierte Linienprofil.

Dieses ist für Argon-Resonanzlinien ein Doppler-Profil. Die Halbwertsbreite für die Resonanzlinie bei $104,8 \text{ nm}$ beträgt $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$. Die Verbreiterung durch den Stark-Effekt ist dagegen nur $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$, die Stoßverbreiterung sogar nur $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$. Im Gegensatz dazu weisen gemessene

Linien im Sichtbaren eine dominierende Stark-Verbreiterung auf, die für die Linie bei 696,5 nm 0,1 nm beträgt [24].

In einer homogenen Plasmaschicht sind sowohl Emissions- als auch Absorptionskoeffizient ortsunabhängig. Dann hat die Strahlungstransportgleichung die Lösung

$$L(\nu, x = d) = L(\nu, 0)e^{-\alpha d} + \frac{\varepsilon}{\alpha}(1 - e^{-\alpha d}). \quad (3.30)$$

Die Startbedingung für die Intensität am Beginn des Plasmas ist $L(\nu, x = 0) = 0$. Um die Gesamtintensität der Spektrallinie am Ende der Plasmaschicht ($x=d$) zu erhalten, muss über die Frequenz ν integriert werden:

$$L_{gesamt}(d) = \frac{\varepsilon}{\alpha} \int_0^{\infty} (1 - e^{-\alpha d}) d\nu \quad (3.31)$$

Die Dichte n_k ist die Besetzungsdichte des unteren Zustandes des betrachteten Übergangs. Für Ar-Resonanzlinien kann die Gesamtdichte von Argon eingesetzt werden. Für höher liegende Linien kann unter Annahme von LTG die Besetzungsdichte über den Boltzmannfaktor berechnet werden. Im Fall einer Abweichung vom LTG muss die Dichte mit einem Stoß-Strahlungs-Modell ermittelt werden (siehe Abschnitt 3.3.1). Ohne Absorption (im optisch dünnen Fall) wäre die Intensität am Plasmaende

$$L_{duenn,gesamt}(d) = \varepsilon d \quad (3.32)$$

Das Verhältnis $\eta = L_{gesamt}(d)/L_{duenn,gesamt}(d)$ gibt damit den Intensitätsanteil an, der aus dem Plasma entkommt. In [13] wurde für die Ar-Linie bei 696,5 nm eine Absorption von bis zu 10 Prozent angegeben, wobei jedoch LTG vorausgesetzt wurde. Die eigenen Rechnungen mit Hilfe der Dichte aus dem Stoß-Strahlungs-Modell zeigen, dass die Selbstabsorption nur für die Resonanzlinien maßgeblich ist. Das Verhältnis η reicht von $2,8 \cdot 10^{-5}$ für die Linie bei 104,8 nm bis $3,0 \cdot 10^{-4}$ für die Linie bei 87,0 nm. Für die Linien, an denen die spektroskopischen Messungen durchgeführt wurden, entkommt dagegen mehr als 99 % der Strahlung aus dem Plasma.

3.3 Nichtgleichgewichtseffekte

Im Plasma können Abweichungen vom kinetischen, Anregungs- und/oder chemischen Gleichgewicht auftreten, auf die in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird. Eine mögliche Abweichung von der Boltzmannverteilung bei den Besetzungsdichten atomarer Zustände macht die Betrachtung mittels eines Stoß-Strahlungs-Modells notwendig. Auch ist davon auszugehen, dass Elektronen- und Schwerteilchentemperatur voneinander abweichen. Mit einer Nichtgleichgewichtsbetrachtung der Dissoziation von Zirkoniumdioxid wird schließlich die Abweichung vom chemischen Gleichgewicht diskutiert.

3.3.1 Berechnung von atomaren Besetzungsdichten mit dem Stoß-Strahlungs-Modell

Nach Abel-Inversion kann aus den gemessenen Verhältnissen der Linienintensitäten zweier Argon-Emissionslinien die Plasmatemperatur berechnet werden. Dieses Verfahren gilt jedoch nur im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTG) bzw. im partiellen lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (PLTG). Im LTG sind die Besetzungsdichten n_i der oberen Niveaus nach Boltzmann verteilt und lassen sich wie folgt berechnen:

$$n_i = n_{Ar} \frac{g_i}{Z} e^{\frac{-E_i}{k_B T_e}} \quad (3.33)$$

Dazu müssen nur die Elektronentemperatur und die Gesamtdichte der Argonatome n_{Ar} bekannt sein. Außerdem muss die Sahagleichung für das Ionisierungsgleichgewicht zur Berechnung von n_{Ar} gelten. Trifft dies nicht zu, kann immer noch PLTG vorliegen. Hierbei stehen die Besetzungen der oberen Energieniveaus der untersuchten Spektrallinien durch stoßbedingte Hin- und Rückprozesse mit den freien Elektronen im Gleichgewicht. Dann lässt sich die Besetzungsdichte n_i^{PLTG} eines Zustandes i wie folgt

ausdrücken:

$$n_i^{PLTG} = n_{Ar,ion} n_e \frac{g_i}{2g_{ion}} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T_e} \right)^{3/2} e^{\frac{E_{ion}-E_i}{k_B T_e}} \quad (3.34)$$

Verhältnisse von Besetzungsdichten lassen sich im PLTG durch einen Boltzmannfaktor beschreiben. Auch diese Situation muss nicht zutreffen, nämlich wenn die Besetzungsverteilung durch Stoß- Strahlungs- und Diffusionsprozesse beeinflusst wird. Dann müssen die Besetzungsdichten mit Hilfe eines Stoß-Strahlungs-Modells für Argon, das an der TU Eindhoven entwickelt wurde [26], berechnet werden.

In diesem Modell werden die Besetzungsdichten berechnet, indem für jedes der atomaren Niveaus die Bilanzgleichungen für alle An- und Abregungsprozesse unter Vernachlässigung der Diffusion gelöst werden:

$$\begin{aligned} n_e \sum_{j \neq i} n_j K_{ji} - n_e n_i \sum_{j \neq i} K_{ij} + \sum_{j > i} n_j A_{ji} - n_i \sum_{i > j} A_{ij} \\ + K_{i+} n_i n_e - K_{+i} n_+ n_e^2 = \frac{dn_i}{dt} = 0 \end{aligned} \quad (3.35)$$

Dabei beschreibt der erste Term die Bevölkerung eines Niveaus i durch Elektronenstoß vom Niveau j , der zweite die Entvölkerung durch Elektronenstoß [27], der dritte die Bevölkerung durch Strahlungsübergänge aus höheren Zuständen, der vierte Strahlungsübergänge in niedrigere Niveaus, der fünfte die Ionisation und der sechste die Rekombination durch Dreierstoß. Das Modell ist nulldimensional, eine räumliche Änderung der Plasmamaparameter und Besetzungsdichten wird nicht berücksichtigt. Es umfasst die Energieniveaus des Argon-Atoms vom Grundzustand (3p) bis zum 10s-Zustand. Dabei sind die Multipllettzustände zusammengefasst, da sie zumeist energetische Abstände im Bereich der thermischen Energie aufweisen. Ausnahmen sind die 4s- und 4p- Zustände.

Niveau	g	Energie / eV	Niveau	g	Energie / eV
3p	1	0	6p	36	15,027
4s5	5	11,548	5d	60	15,146
4s4	3	11,623	7s	12	15,182
4s3	1	11,723	5f	84	15,2130
4s2	3	11,828	5g	108	15,2131
4p10	3	12,907	7p	36	15,278
4p9	7	13,075	6d	60	15,343
4p8	5	13,095	8s	12	15,363
4p7	3	13,153	6f	84	15,380
4p6	5	13,172	6g	108	15,3801
4p5	1	13,273	6h	132	15,3802
4p4	3	13,282	8p	36	15,4180
4p3	5	13,302	7d	60	15,454
4p2	3	13,328	9s	12	15,469
4p1	1	13,480	7f	84	15,4810
3d	60	14,007	7g	108	15,4811
5s	12	14,077	7h	132	15,4812
5p	36	14,508	7i	156	15,4813
4d	60	14,780	9p	36	15,505
6s	12	14,842	8d	60	15,530
4f	84	14,905	10s	12	15,538

Tabelle 3.2: Daten der Argon-Energieniveaus [18] .

Die statistischen Gewichte und Energien der Zustände sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Das Stoß-Strahlungs-Modell hat als Eingangsgrößen Neutralatom- und Elektronendichte sowie Elektronentemperatur und liefert für diese Bedingungen die Besetzungsdichte für alle Energieniveaus bis zum 10 s-Zustand. Für die Spektroskopie an Wasserstofflinien wurden in das Modell die bekannten Daten der Energiezustände des Was-

serstoffatoms eingegeben [18]. In Abb. 3.17 sind die Besetzungsdichten der Argon-Zustände über die Energiedifferenz zum Grundzustand bei 12000 K, einer Ionen- und Elektronendichte von 10^{21} m^{-3} und einer Atomdichte von $3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ aufgetragen, berechnet unter Voraussetzung von LTG (Gl. 3.33), PLTG (Gl. 3.34) und mit dem Stoß-Strahlungs-Modell (CR-Modell).

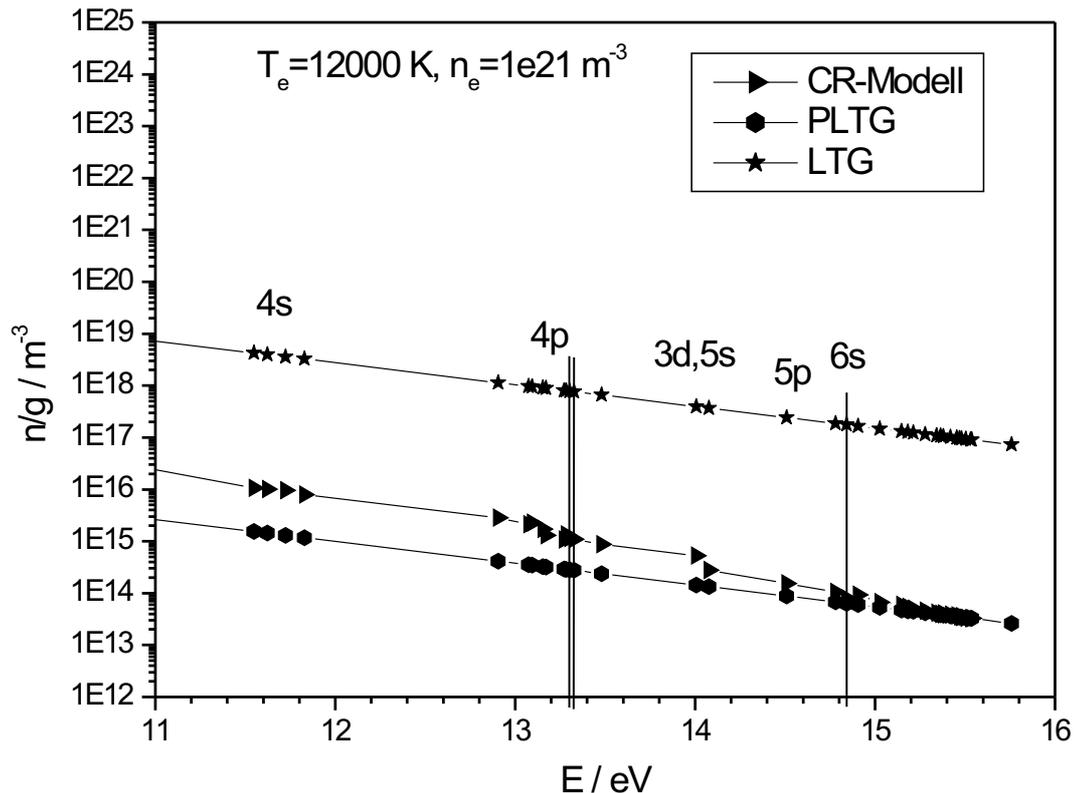


Abbildung 3.17: Besetzungsdichte der Argon-Niveaus, berechnet mit drei verschiedenen Methoden.

Der Ansatz einer Boltzmann-Verteilung führt offensichtlich zu einer Überschätzung der Besetzungsdichten um mehrere Größenordnungen, während die Saha-Methode vor allem bei den 4s- und 4p-Niveaus zu niedrige Werte liefert. Es ist also notwendig, für verschiedene Plasmabedingungen das Stoß-Strahlungs-Modell zu evaluieren. In Abb. 3.18 sind für verschiedene Elektronentemperaturen und -dichten die Besetzungsdichten des oberen Niveaus der Ar-Linie bei 706,7 nm aufgetragen.

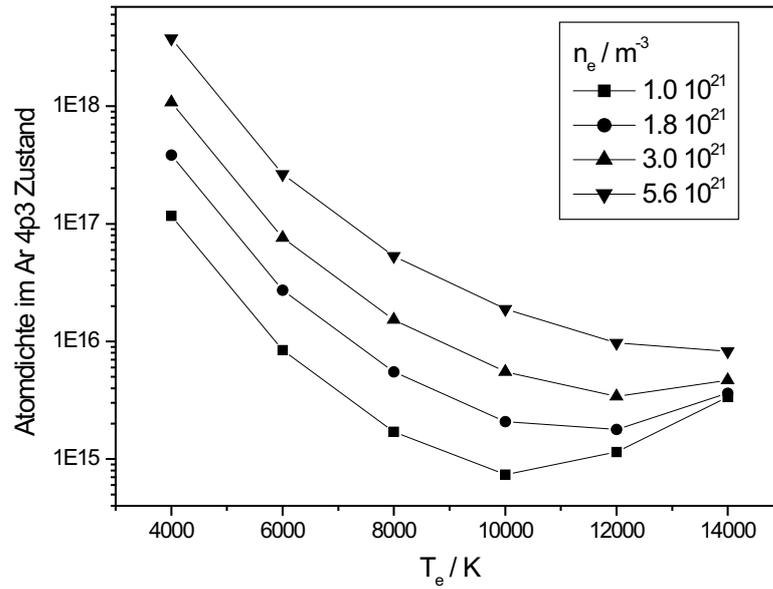


Abbildung 3.18: Besetzungsdichte des 4p3-Niveaus von Argon als Funktion von Elektronentemperatur und -dichte.

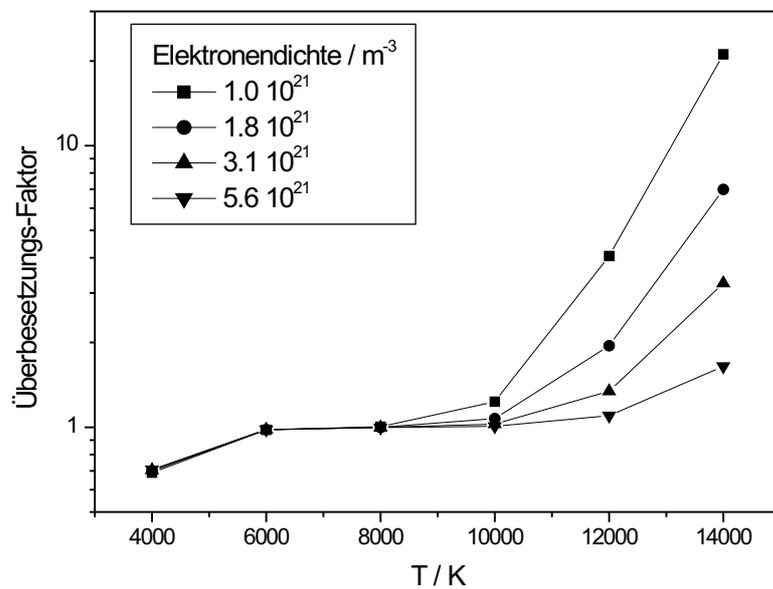


Abbildung 3.19: Überbesetzung des 4p3-Niveaus von Argon als Funktion von Elektronentemperatur und -dichte.

Der Quotient aus der aus dem Stoß-Strahlungs-Modell berechneten Dichte und der PLTG-Dichte wird Überbesetzung genannt und ist ein Maß für die Abweichung vom PLTG. Die Werte sind in Abb. 3.19 dargestellt. Im Stoß-Strahlung-Modell ist bei den Strahlungsübergängen die Selbstabsorption der Resonanzlinien nach Abschnitt 3.2.4 berücksichtigt.

3.3.2 Abweichung zwischen Elektronen- und Schwer- teilchentemperatur

Im induktiv gekoppelten Plasma werden durch das induzierte elektrische Feld innerhalb des Entladungsrohres vornehmlich die Elektronen beschleunigt und die dabei aufgenommene kinetische Energie auf das Elektronengas verteilt. Da Energie übertragende Stöße mit den schweren Teilchen selten sind, entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen schweren Teilchen und Elektronen, deren Höhe sich aus der mittleren freien Weglänge der Elektronen l und der vorherrschenden elektrischen Feldstärke E abschätzen lässt [23]:

$$\frac{T_e - T_h}{T_e} = \frac{m_h}{m_e} \left(\frac{leE}{3k_B T_e} \right)^2 \quad (3.36)$$

m_e und m_h sind die Massen von Elektronen und schweren Teilchen (in diesem Fall Argonatome). Die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch das Plasma setzt sich aus einem Anteil für Stöße zwischen Elektronen und Argon-Neutralatomen und zwischen Elektronen und Ionen zusammen:

$$l = \frac{1}{\sigma_0 n_0 + \sigma_+ n_+} \quad (3.37)$$

Die Wirkungsquerschnitte σ_0 und σ_+ erhält man aus [29]

$$\sigma_0 = (3.610^{-4} T_e - 0.1) \cdot 10^{-20} m^2, \quad (3.38)$$

mit T_e in Kelvin, und

$$\sigma_+ = \pi \left(\frac{e^2}{12\pi\epsilon_0 k_B T_e} \right)^2 \ln \left(\frac{1}{4\pi n_e} \left(\frac{4\pi\epsilon_0 k_B T_e}{e^2} \right)^3 \right) \quad (3.39)$$

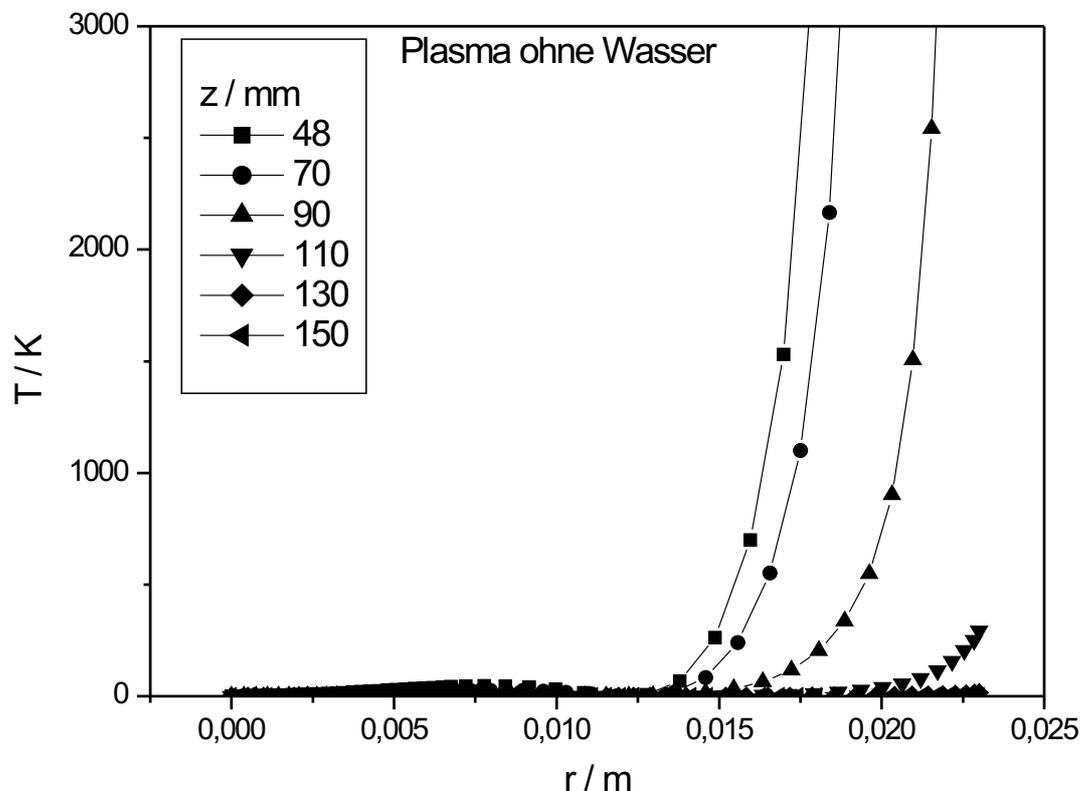


Abbildung 3.20: Radiale Verteilung der Differenz zwischen Elektronen- und Schwerteilchentemperatur an verschiedenen Axialpositionen im Plasma, berechnet nach Gl. 3.36. Die Abweichung ist im Plasmamitteln ($r < 0.015$ m) unerheblich.

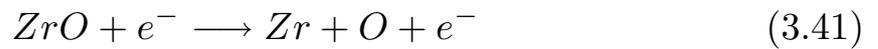
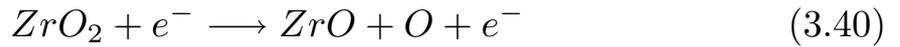
Die Abweichung ist besonders im Spulenbereich nahe der Rohrwand besonders groß, da dort das elektrische Feld hoch ist. Der heiße Plasmabereich, in dem die Emission für spektroskopische Untersuchungen ausreicht, erstreckt sich über die Plasmamitte. Die Eindringtiefe des Feldes ist zu gering, um hier noch große Abweichungen zuzulassen.

3.3.3 Dissoziation von Zirkoniumdioxid

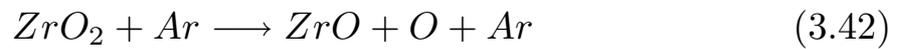
Die spektroskopischen Messungen dienen neben der Auswertung von Elektronentemperatur und -dichte auch zur Bestimmung der verdampften Menge von Zirkoniumdioxid im Plasma durch die Absolutvermessung von

Zirkonium-Atomlinien. Dadurch erhält man Information über die Dichte von atomarem Zirkonium, jedoch nicht über den Zirkoniumanteil, der in Molekülen gebunden ist oder in ionisierter Form vorliegt. Um die Dissoziation der Zirkoniumdioxidmoleküle zu modellieren, wurden folgende Reaktionen betrachtet:

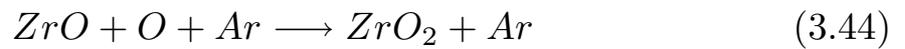
Elektronenstoßdissoziation (Raten k_1 und k_2):



Dissoziation durch Argonatome (Raten k_3 und k_4):



Rückreaktionen mit Beteiligung von Argon (Raten k_5 und k_6):



Ionisation (Rate k_i):



Dreierstoßrekombination (Rate k_r):



Strahlungsrekombination (Rate k_s):



Hierfür wurde das Ratengleichungssystem für die zeitabhängigen Dichten von ZrO_2 , ZrO , Zr und einfach geladenen Zr -Ionen gelöst:

$$\frac{dn_{\text{ZrO}_2}}{dt} = -k_1 n_{\text{ZrO}_2} n_e - k_3 n_{\text{ZrO}_2} n_{\text{Ar}} + k_5 n_{\text{ZrO}} n_{\text{O}} n_{\text{Ar}} + q \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{ZrO}}{dt} = & k_1 n_{ZrO_2} n_e + k_3 n_{ZrO_2} n_{Ar} - k_5 n_{ZrO} n_O n_{Ar} \\ & - k_2 n_{ZrO} n_e - k_4 n_{ZrO} n_{Ar} + k_6 n_{Zr} n_O n_{Ar} \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{Zr}}{dt} = & k_2 n_{ZrO} n_e + k_4 n_{ZrO} n_{Ar} - k_6 n_{Zr} n_O n_{Ar} \\ & - k_i n_{Zr} n_e + k_r n_{Zr^+} n_e^2 + k_s n_{Zr^+} n_e \end{aligned} \quad (3.51)$$

$$\frac{dn_{Zr^+}}{dt} = k_i n_{Zr} n_e - k_r n_{Zr^+} n_e^2 - k_s n_{Zr^+} n_e \quad (3.52)$$

Dabei sind n die Dichten der vorkommenden Spezies. Im Folgenden wird das Zustandekommen der einzelnen Raten beschrieben.

k_1 und k_2 sind die Raten für die Dissoziation von ZrO_2 bzw. ZrO durch Elektronenstoß [30]. Bei diesem Vorgang wird das Molekül vom Elektron in einen Zustand angeregt, der über der Dissoziationsenergie E_{diss} liegt. Der differentielle Wirkungsquerschnitt dI wird bis zur Energie E_{el} des einfallenden Elektrons integriert.

$$\sigma_1 = \int_{E_{Diss}}^{E_{el}} dI = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{E_{el}^2} \frac{E_{el} - E_{Diss}}{E_{Diss}} \quad (3.53)$$

mit

$$dI = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{E_{el}} \frac{dW}{W^2} \quad (3.54)$$

Für Elektronenenergien, die größer als die Ionisierungsenergie des Moleküls sind, läuft das Integral nur bis zur Ionisierungsenergie:

$$\sigma_2 = \int_{E_{Diss}}^{E_{ion}} dI = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{E_{el}} \frac{E_{ion} - E_{Diss}}{E_{ion} E_{Diss}} \quad (3.55)$$

Der Querschnitt ist Null für $E_{el} < E_{Diss}$, steigt bis zur Ionisierungsenergie wie $E_{el}^{3/2}$ und fällt darüber wie $E_{el}^{-1/2}$. Zur Berechnung des Ratenkoeffizienten wird der Wirkungsquerschnitt für elektronische Dissoziation mit der Maxwellverteilung für die Elektronenenergie gefaltet.

k_3 und k_4 sind die Raten für die Dissoziation durch Stöße mit Argonatomen. In [31] wird dafür folgende Näherung angegeben:

$$k = v\sigma e^{-\frac{E_{Diss}}{k_B T}} \quad (3.56)$$

mit der mittleren Geschwindigkeit v und dem gaskinetischen Querschnitt σ . Die Ratenkoeffizienten sind in Abb. 3.21 im relevanten Temperaturbereich aufgetragen. Der Koeffizient für elektronische Dissoziation ist etwa zwei Größenordnungen höher als der für atomare Dissoziation, jedoch ist umgekehrt die Argon-Atomdichte höher als die Elektronendichte, so dass die Raten etwa vergleichbar sind und keiner der beiden Mechanismen vernachlässigt werden kann. Die Werte der Ratenkoeffizienten für die Rückreaktion, k_5 und k_6 , betragen $3,5 \cdot 10^{-43} m^3/s$ und $1,4 \cdot 10^{-43} m^3/s$ bei 9000 K.

k_i , k_r und k_s sind die Raten für Ionisation [32] von Zr (Ionisationsenergie $E_{ion,Zr}=6.84$ eV):

$$k_i = 10^{-11} \frac{\sqrt{E_e/E_{ion,Zr}}}{E_{ion,Zr}^{3/2} (6 + E_e/E_{ion,Zr})} e^{-\frac{E_{ion,Zr}}{E_e}} m^3/s \quad (3.57)$$

(Energie in eV) und für Rekombination durch Dreierstoß

$$k_r = 8.7510^{-39} E_e^{-4.5} m^3/s \quad (3.58)$$

sowie durch Strahlung

$$k_s = 2.710^{-19} E_e^{-0.5} m^3/s \quad (3.59)$$

[33].

Die Ionisierung der Moleküle wird dagegen nicht berücksichtigt, da deren Ionisierungsraten klein gegenüber den Dissoziationsraten sind: Für die Ionisationsrate von ZrO durch Elektronenstoß (Ionisationsenergie 7.89 eV) erhält man mit Gl. 3.57 einen Wert für den Ratenkoeffizient von $8,87 \cdot 10^{-19} m^3/s$, der Ratenkoeffizient für die Dissoziation durch Elektronenstoß liegt bei $1,7 \cdot 10^{-17} m^3/s$. Auch zur Dissoziation durch Stoß

mit Argonatomen ist die Molekülionisation vernachlässigbar: Die Ratenkoeffizienten sind zwar etwa gleich groß, die Dichte des Stoßpartners Argon ist aber um zwei Zehnerpotenzen höher als die Elektronendichte.

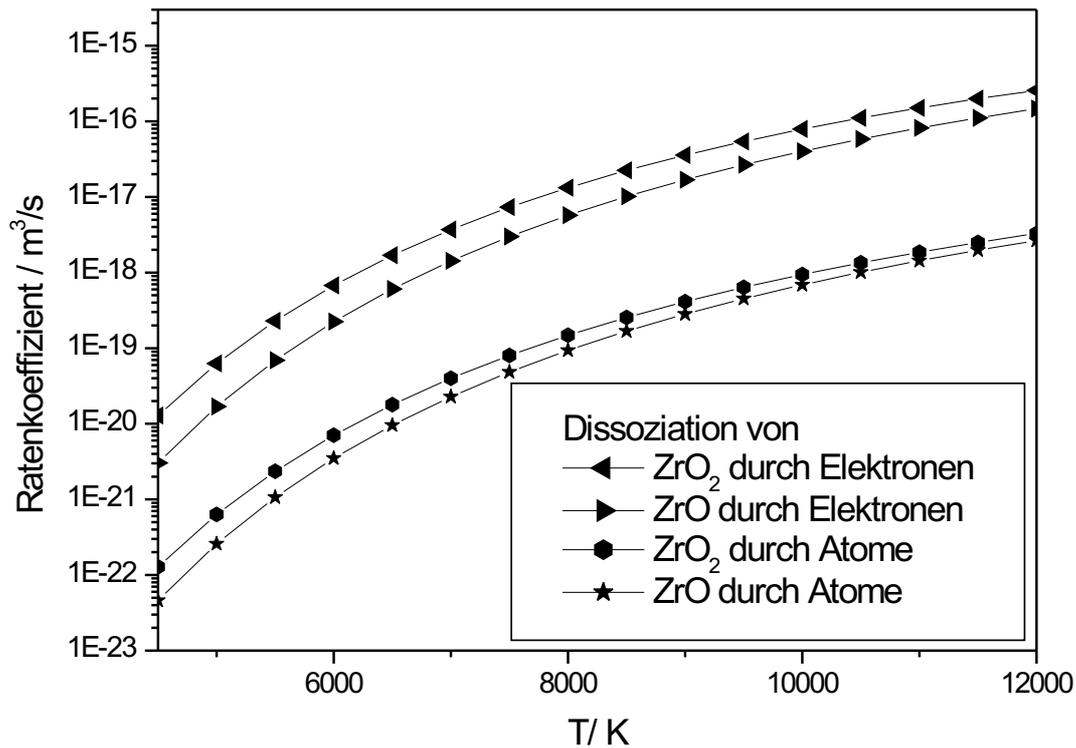


Abbildung 3.21: Ratenkoeffizienten für die Dissoziation von Zirkoniumdioxid.

3.3.4 Modell der Partikelverdampfung

In den Ratengleichungen ist die Verdampfung von Zirkoniumdioxid als Quellterm q enthalten. Dieser wird aus den Daten berechnet, die das Partikelmodell liefert, das in [13] beschrieben ist. Nach abgeschlossener Berechnung des Argon-Plasmas wird dessen Wirkung auf axial injizierte Partikel simuliert. Die Trajektorien der eingebrachten Partikel resultieren aus deren Bewegungsgleichungen. Die Kraft, die die Bewegung beeinflusst, ist

die durch das strömende Plasmagas verursachte Reibung. Dabei gehen die Geschwindigkeiten ein, die durch hydrodynamische Rechnungen (Kap. 4) bereitgestellt wurden. Die Bewegungsgleichungen haben in axialsymmetrischen Zylinderkoordinaten folgende Form [37]:

$$\frac{du_{p,z}}{dt} = \frac{3}{4} C_D \frac{\rho}{\rho_p d_p} (u_z - u_{p,z}) U_R, \quad (3.60)$$

$$\frac{du_{p,r}}{dt} = \frac{3}{4} C_D \frac{\rho}{\rho_p d_p} (u_r - u_{p,r}) U_R. \quad (3.61)$$

Dabei sind $u_{p,z}$ und $u_{p,r}$ die Partikelgeschwindigkeiten, u_z und u_r die Plasmageschwindigkeiten (die azimutale Geschwindigkeit u_φ wird vernachlässigt), ρ_p ist die Massendichte der Partikel, und d_p der Durchmesser der Partikel, U_R ist die Relativgeschwindigkeit zwischen Plasma und Partikel

$$U_R = \sqrt{(u_r - u_{p,r})^2 + (u_z - u_{p,z})^2}. \quad (3.62)$$

C_D ist der Reibungskoeffizient, der von der Reynoldszahl des Partikels abhängt:

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re_p} & Re_p < 0.2 \\ \frac{24}{Re_p} \left(1 + \frac{3}{16} Re_p\right) & 0.2 \leq Re_p \leq 2 \\ \frac{24}{Re_p} \left(1 + 0.11 Re_p^{0.81}\right) & 2 \leq Re_p \leq 20 \\ \frac{24}{Re_p} \left(1 + 0.19 Re_p^{0.13}\right) & 20 < Re_p \end{cases}, \text{ mit } Re_p = \frac{\rho U_R d_p}{\mu}. \quad (3.63)$$

μ ist die Viskosität des Plasmas. Die Wärmemenge Q , die zum Aufheizen, Aufschmelzen und Verdampfen der Partikel verwendet werden kann, setzt sich zusammen aus der aus dem Plasma aufgenommenen Wärme Q_K , die um die abgestrahlte Leistung Q_S (Schwarzkörper-Strahlung) vermindert ist:

$$Q = Q_K - Q_S, \quad (3.64)$$

Die Wärmeübertragung vom Plasma auf die Partikel wird im Vergleich zu [13] nicht mehr mit dem Fouriersche Gesetz der Wärmeleitung, sondern

mit einem anderen Mechanismus betrachtet. Es wird durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt, dass die mittlere freie Weglänge der Gasatome im Plasma vergrößert ist. Dadurch verkleinert sich die auf die Partikel übertragene Wärmemenge:

$$Q_K = K_K \cdot 2\pi d_p \cdot k(T_{av}) \Delta T. \quad (3.65)$$

T_{av} ist der Mittelwert der Temperaturen von Plasma und Partikeloberfläche und K_K der Korrekturfaktor für den Knudsen effekt an sphärischen Teilchen:

$$K_K = \frac{1}{1 + \frac{2-a}{a} \frac{\gamma}{1+\gamma} \frac{4}{Pr_s} Kn}. \quad (3.66)$$

Hier ist a der Akkomodationskoeffizient, γ der Adiabatenexponent, Pr_s die Prandtlzahl:

$$Pr = \frac{\mu(T)c_p(T)}{k(T)}, \quad (3.67)$$

(c_p : Wärmekapazität des Partikels). Kn ist die Knudsenzahl, die in diesem Fall das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge der Gasatome im Plasma λ_{mfW} und dem Partikeldurchmesser d_p darstellt:

$$Kn = \frac{\lambda_{mfW}}{d_p}. \quad (3.68)$$

An der Knudsenzahl lässt sich ablesen, ob das Plasma in der Umgebung der Partikel als Kontinuum angesehen werden kann ($Kn < 10^{-3}$) oder als Molekularströmung betrachtet werden muss ($Kn > 10$). Im vorliegenden Fall liegen die Knudsenzahlen mit Werten von 0,01 bis 10 im Übergangsbereich.

Da nun die aufgenommene Wärmemenge berechnet werden kann, gilt für die Aufheizung des Partikels:

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{Q_K}{m_p c_p} \quad (3.69)$$

Dabei ist m_p die Partikelmasse und c_p seine Wärmekapazität. Ist die Partikeltemperatur gleich der Schmelztemperatur, dann wird Q_K zum Aufschmelzen des Partikels verbraucht. Dabei ändert sich der Anteil X_p des

geschmolzenen Materials:

$$\frac{dX_p}{dt} = \frac{Q_K}{m_p H_m}, \quad (3.70)$$

H_m ist die Schmelzenthalpie. Am Verdampfungspunkt geschieht ein ähnlicher Vorgang, nur dass das verdampfte Volumen V_p in die Gasphase übergeht und dem Partikel nicht mehr angehört. Dadurch verkleinert sich der Partikeldurchmesser:

$$Q_K = -\rho_p H_v \frac{dV_p}{dt} = -\frac{1}{2} \rho_p \pi d_p^2 H_v \frac{d(d_p)}{dt}, \quad (3.71)$$

Für die numerischen Berechnungen müssen zuerst die Startwerte von Partikelort, -geschwindigkeit -temperatur und -durchmesser festgelegt und die Materialeigenschaften des Partikels bestimmt werden. Dann wird in diskreten Zeitschritten vorangegangen und anhand der Gleichungen 3.60 bis 3.71 die Änderungen dieser Größen ausgewertet. Falls der Partikeldurchmesser bis zum Erreichen des Plasmaausgangs nicht auf Null gesunken ist (komplette Verdampfung), lässt sich daraus noch der verdampfte Massenanteil errechnen. Die Ergebnisse dieser Modellrechnung sind in Abb. 3.22 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass Zirkoniumdioxid-Partikel kleiner als 30 nm sein müssen, um vollständig zu verdampfen. Von Partikeln mit 1 μm Größe wird nur noch 2 Prozent abgedampft, von Partikeln mit 2 μm Größe gar nichts. Dies ist auf die Materialeigenschaften von Zirkoniumdioxid zurückzuführen. Andere Materialien (Kupfer, Wasser) verdampfen deutlich besser.

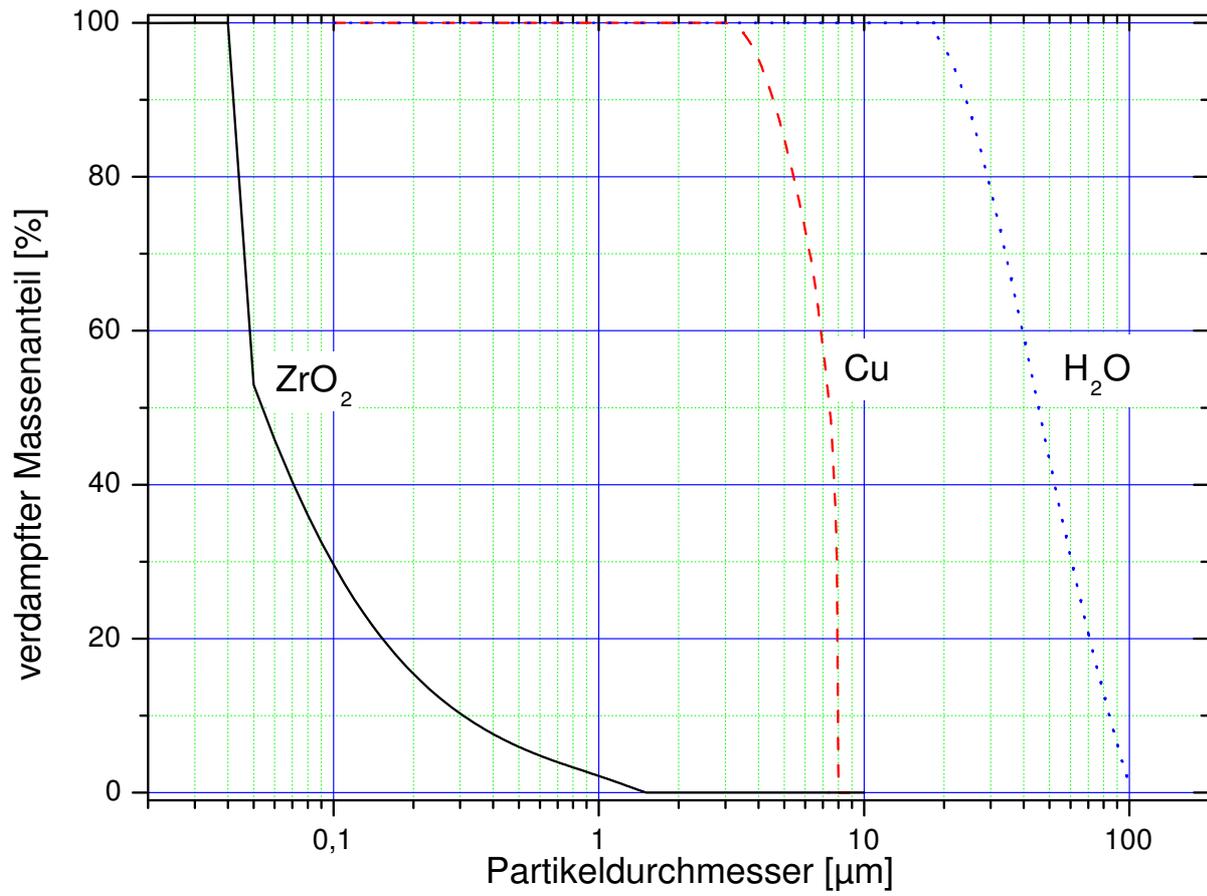


Abbildung 3.22: Verdampfter Massenanteil eines Partikels, abhängig von ursprünglicher Größe und Material (aus [17]).

Kapitel 4

Numerische Modellierung des Plasmas mit dem Strömungscode CFD-ACE

Die Modellierung von Temperatur- und Strömungsfeld des Plasmas wird mit CFD-ACE+ [34], einem kommerziell erhältlichen Fluidodynamik-Code durchgeführt. Derartige Modellierungen sind mit selbstentwickelter Software sowohl an diesem Institut [37] als auch von anderen Gruppen durchgeführt worden [35], [36]. Die Vorteile des Codes gegenüber dem alten liegen in der verbesserten Einkopplung der elektromagnetischen Leistung, der Einbeziehung von chemischen Reaktionen und Turbulenz sowie der Möglichkeit, Modelle mit komplexen Geometrien zu erstellen. In diesem Kapitel werden im ersten Abschnitt die im Code vorhandenen Gleichungen vorgestellt. Um Argon/Wasser-Plasmen zu modellieren, wurden im Rah-

men dieser Arbeit die entsprechenden Daten in den Code eingebunden, was im zweiten Abschnitt beschrieben ist. Danach werden die Ergebnisse dargestellt.

4.1 Verwendete Grundgleichungen der Strömungsmechanik

Die modellierten Probleme werden ausschließlich in axialsymmetrischer Zylindergeometrie behandelt. Die Größen haben nur eine Abhängigkeit von der radialen Koordinate r und der axialen Koordinate z . Alle drei Geschwindigkeitskomponenten u_r , u_z und u_φ werden berechnet. Wegen der Symmetrie sind jedoch alle Ableitungen nach der Koordinate φ Null. Damit basiert die Modellierung auf der simultanen Lösung von folgenden magnetohydrodynamischen Gleichungen:

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{r\partial r}(r\rho u_r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z) = 0 \quad (4.1)$$

ρ : Dichte des Fluids

Impulsgleichungen (Navier-Stokes-Gleichungen)

$$\rho \left(u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_\varphi^2}{r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial(r\tau_{rr})}{r\partial r} + \frac{\partial\tau_{rz}}{\partial z} - \frac{\tau_{\varphi\varphi}}{r} + f_r \quad (4.2)$$

$$\rho \left(u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial(r\tau_{rz})}{r\partial r} + \frac{\partial\tau_{zz}}{\partial z} + f_z \quad (4.3)$$

$$\rho \left(u_r \frac{\partial u_\varphi}{\partial r} - \frac{u_r u_\varphi}{r} + u_z \frac{\partial u_\varphi}{\partial z} \right) = \frac{\partial(r^2\tau_{r\varphi})}{r^2\partial r} + \frac{\partial\tau_{\varphi z}}{\partial z} + f_\varphi \quad (4.4)$$

f_z, f_r, f_φ : Komponenten der Lorentzkraft

Für Newtonsche Flüssigkeiten sind die Scherspannungen τ linear abhängig von den Ableitungen der Geschwindigkeit.

$$\tau_{rr} = \mu \left(2\frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial(ru_r)}{r\partial r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{\partial u_\varphi}{r\partial r} \right) \right) \quad (4.5)$$

$$\tau_{\varphi\varphi} = \mu \left(2 \frac{u_r}{r} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial(ru_r)}{r\partial r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{\partial u_\varphi}{r\partial r} \right) \right) \quad (4.6)$$

$$\tau_{zz} = \mu \left(2 \frac{\partial u_z}{\partial z} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial(ru_r)}{r\partial r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{\partial u_\varphi}{r\partial r} \right) \right) \quad (4.7)$$

$$\tau_{r\varphi} = \mu \left(r \frac{\partial}{\partial r} \frac{u_\varphi}{r} \right) \quad (4.8)$$

$$\tau_{rz} = \mu \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) \quad (4.9)$$

$$\tau_{\varphi z} = \mu \frac{\partial u_\varphi}{\partial z} \quad (4.10)$$

μ : Viskosität des Fluids

Energieerhaltung mit der Enthalpie H als Berechnungsvariable

$$\begin{aligned} \rho \left(u_r \frac{\partial H}{\partial r} + u_z \frac{\partial H}{\partial z} \right) &= \frac{\partial}{r\partial r} \left(\kappa r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ &- \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) T \left(u_r \frac{\partial p}{\partial r} + u_z \frac{\partial p}{\partial z} \right) + \phi + \sigma E^2 - U_{rad} \end{aligned} \quad (4.11)$$

κ : Wärmeleitfähigkeit des Fluids. Enthalpie und Temperatur T sind über die Wärmekapazität c_p verknüpft. ϕ ist die Dissipationsfunktion:

$$\begin{aligned} \frac{\phi}{\mu} &= 2 \left(\left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{u_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} \right)^2 \right) + \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u_\varphi}{r} \right) \right)^2 \\ &+ \left(\frac{\partial u_\varphi}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right)^2 - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial(ru_r)}{r\partial r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{\partial u_\varphi}{r\partial r} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Maxwellgleichungen für das Vektorpotential zur Berechnung der elektromagnetischen Felder unter Vernachlässigung des Verschiebungsstromes und bei sinusförmiger Anregung mit der Frequenz ω :

$$\nabla \times \frac{1}{\mu_r} \nabla \times A - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_r + i\omega\mu_0\sigma \right) A = \mu_0 I_s \quad (4.13)$$

Der Spulenstrom I_s ist dabei als Randbedingung vorzugeben. Für die Turbulenz wird das Standard-k- ε -Modell verwendet. Hierfür wird die turbulente kinetische Energie k und deren Dissipationsrate ε eingeführt.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{r\partial r}(\rho r u_r k) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z k) = \rho P - \rho \varepsilon + \frac{\partial}{r\partial r} \left(r \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial r} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{r\partial r}(\rho r u_r \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z \varepsilon) = C_{\varepsilon 1} \rho P \frac{\varepsilon}{k} - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \\ + \frac{\partial}{r\partial r} \left(r \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

mit den Konstanten $\sigma_k = 1,0$, $\sigma_\varepsilon = 1,3$, $C_{\varepsilon 1} = 1,44$ und $C_{\varepsilon 2} = 1,92$. μ_t ist der turbulente Anteil der Viskosität.

In den Gleichungen 4.1 bis 4.13 treten die Transportkoeffizienten Viskosität μ , Wärmeleitfähigkeit κ , Wärmekapazität c_p und elektrische Leitfähigkeit σ auf, die temperaturabhängig sind. Die Werte für Argon finden sich in [38] und [39].

Der Energieverlust durch Strahlung des Plasmas wird berücksichtigt, indem ein temperaturabhängiger Quellterm in die Energiegleichung eingeführt wird, der nach [40] berechnet wird.

4.2 Einbindung der thermochemischen Eigenschaften von Wasser

Wird in ein reines Argon-Plasma Wasser injiziert, können sich die Plasmaeigenschaften gravierend verändern. Dies ist auf die veränderten Transportkoeffizienten zurückzuführen, die nun nicht mehr nur von der Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung des Plasmas abhängen. Die Transportkoeffizienten wurden von A. B. Murphy analog der in [44] und [45] beschriebenen Methode berechnet.

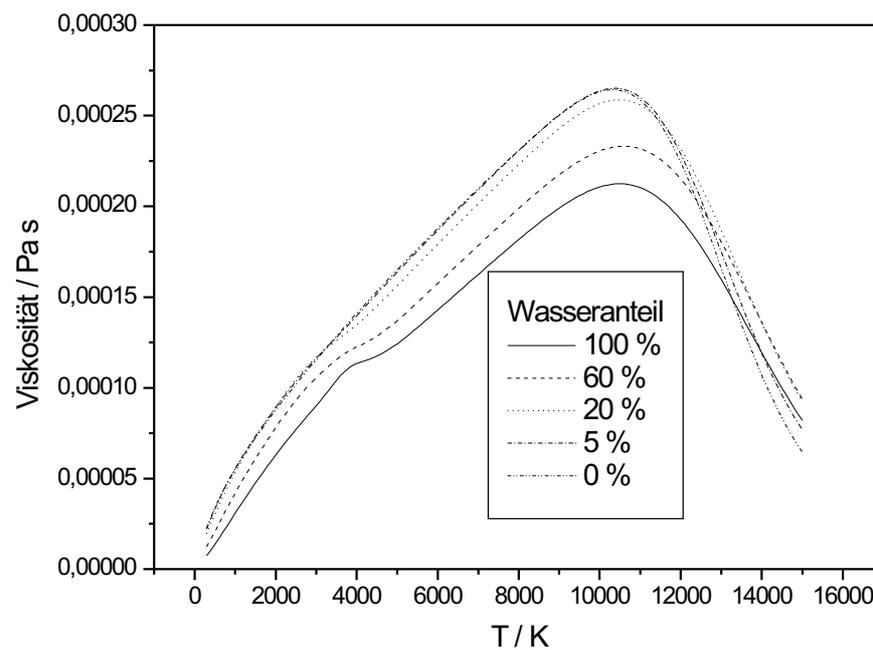


Abbildung 4.1: Viskosität des Argonplasmas bei unterschiedlichem Wasseranteil (0 %: Reines Argon, 100 %: Reines Wasser), Daten von A. B. Murphy.

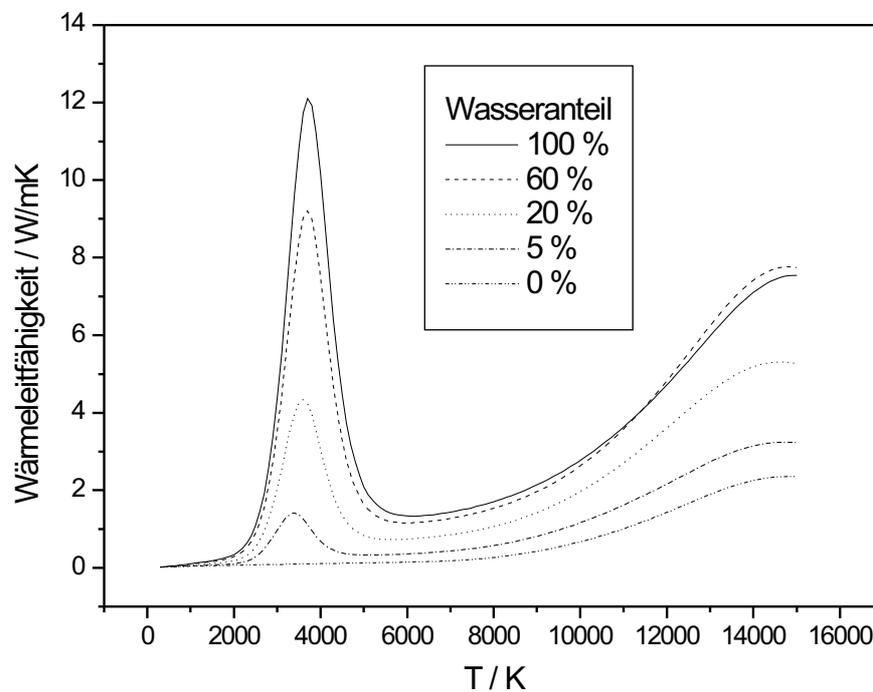


Abbildung 4.2: Wärmeleitfähigkeit des Argonplasmas bei unterschiedlichem Wasseranteil (0 %: Reines Argon, 100 %: Reines Wasser), Daten von A. B. Murphy.

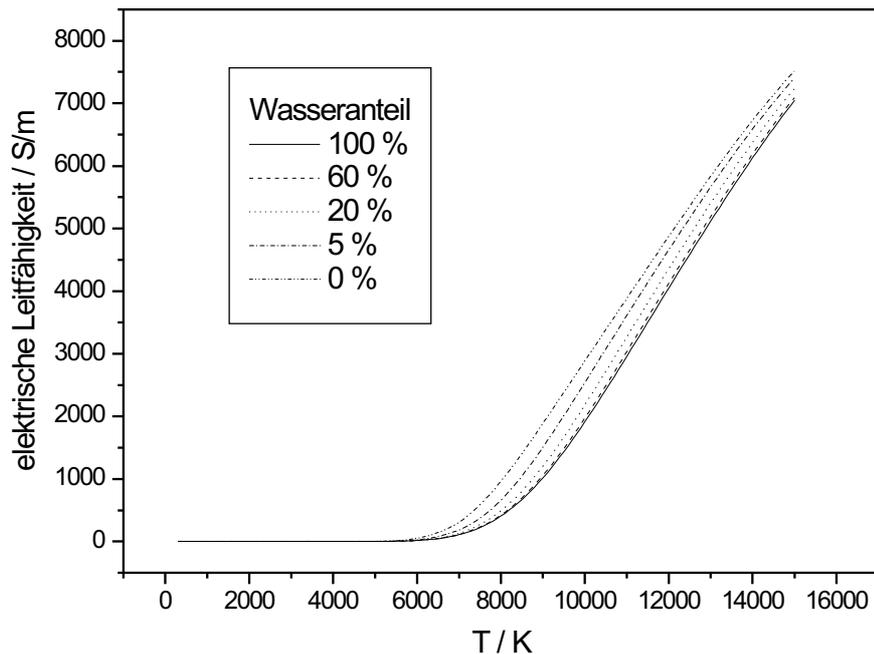


Abbildung 4.3: Elektrische Leitfähigkeit des Argonplasmas bei unterschiedlichem Wasseranteil (0 %: Reines Argon, 100 %: Reines Wasser), Daten von A. B. Murphy.

Die Wärmekapazität des Plasmas errechnet sich aus den Wärmekapazitäten der Komponenten entsprechend ihrem Mischungsanteil. Die chemische Reaktion der Dissoziation von Wasser im Plasma muss ebenfalls modelliert werden, um Konzentrationen der Spezies zu erhalten. Dazu werden die Ratengleichungen dieser Reaktion gelöst. Dabei kann sowohl explizit eine Rate für Hin- und Rückreaktion angegeben werden, als auch chemisches Gleichgewicht angenommen werden. Im zweiten Fall wird nur die Rate der Hinreaktion angegeben und die Rate der Rückreaktion dann aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Das Programm rechnet in molaren Einheiten, wodurch die Ratengleichungen eine andere Form erhalten als bei der Dissoziation von Zirkoniumdioxid (Gl. 3.49 bis Gl. 3.52). Die molare Produktionsrate ω_i von Spezies i ist

$$\omega_{H_2O} = -k_1 c_{H_2O} + k_2 c_{OH} c_H \quad (4.16)$$

$$\omega_{OH} = -k_3 c_{OH} + k_4 c_{O} c_H + k_1 c_{H_2O} - k_2 c_{OH} c_H \quad (4.17)$$

$$\omega_H = k_3 c_{OH} - k_4 c_{O} c_H \quad (4.18)$$

$$\omega_O = k_3 c_{OH} - k_4 c_{OCH} \quad (4.19)$$

Die Ratenkoeffizienten k_i haben die Form

$$k_i = AT^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.20)$$

Für die betrachteten Reaktionen wurden die in Tab. 4.1 zusammengestellten Parameter verwendet.

Reaktion	$A/m^3/s$	n	E_a/R /K	Literaturstelle
$H_2O \rightarrow H + OH$	$3,49 \cdot 10^{12}$	0	52920	[41]
$H + OH \rightarrow H_2O$	$4,46 \cdot 10^{14}$	-1,18	310	[42]
$OH \rightarrow H + O$	$2,41 \cdot 10^{12}$	0	50000	[43]
$H + O \rightarrow OH$	$4,71 \cdot 10^{12}$	-1	0	[43]

Tabelle 4.1: Parameter für Zersetzung und Rekombination von Wasser.

Für jede einzelne Spezies im Plasma muss eine Transportgleichung gelöst werden:

$$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} + \frac{\partial}{r \partial r} (r \rho u_r Y_i) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u_z Y_i) = \frac{\partial}{r \partial r} \left(r \Gamma \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma \frac{\partial Y_i}{\partial z} \right) + M_i \omega_i \quad (4.21)$$

Der Diffusionskoeffizient Γ hängt mit der Viskosität μ über die Schmidtzahl Sc zusammen, die in diesem Fall 0,9 beträgt.

$$\Gamma = \frac{\mu}{Sc} \quad (4.22)$$

Diese Gleichungen ersetzen die Kontinuitätsgleichung 4.1.

4.3 Ergebnisse der Modellierung

4.3.1 Modellierung des Argon-Plasmas mit Vorwärtsströmung

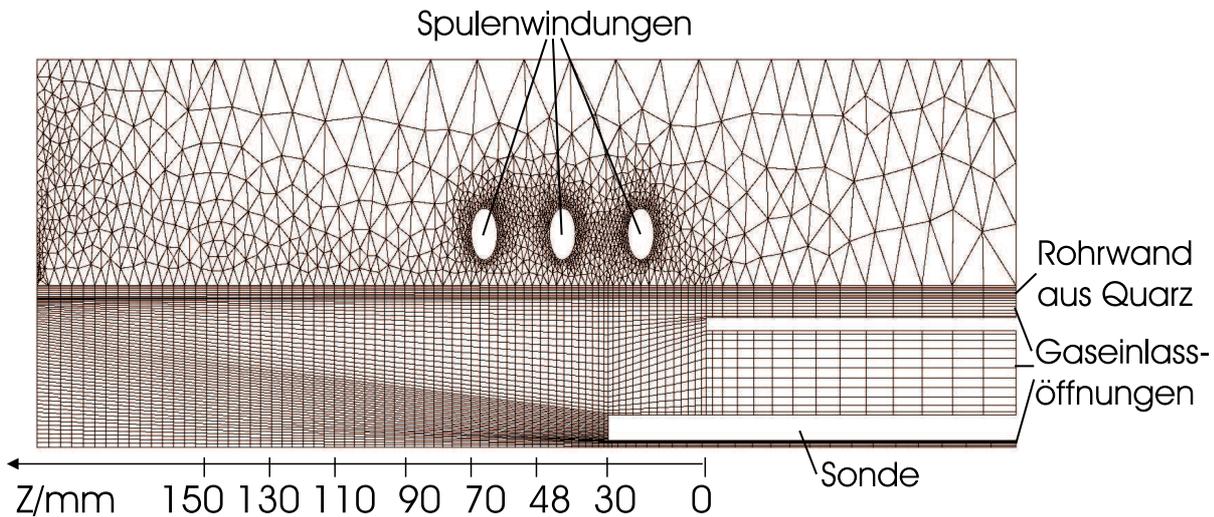


Abbildung 4.4: Geometrie des Gitters für die Modellrechnungen.

In Abb. 4.4 wird die für die Modellierung verwendete Geometrie gezeigt: Das für die Diskretisierung benötigte Gitter besteht aus einem so genannten strukturierten Teil (z. T. verzerrte rechteckige Zellen) in der Plasmazone und einem unstrukturierten Teil (dreieckige Zellen) im Außenbereich, in den die Induktionsspule und ein Luftstrom zur Wandkühlung mit einbezogen sind. Das Entladungsröhre aus Quarz, das beide Bereiche trennt, wird ebenfalls berücksichtigt. Die Randbedingungen beziehen sich auf die Ränder des Berechnungsgebietes, die nicht den Wänden des Entladungsröhres entsprechen. Das Entladungsröhre ist Teil des Berechnungsgebietes, weswegen die Bedingungen an den Grenzflächen Plasma/Quarzröhre und Quarzröhre/Außenraum automatisch eingestellt werden. Die Randbedingungen lauten wie folgt:

- Geschwindigkeit:

$$u_z = \frac{Q}{A_{ein}} \quad (Q: \text{Volumenfluss des Gases, } A_{ein}: \text{Fläche der Eintrittsöffnung})$$

$$u_r=0$$

$$u_\varphi=2\cdot u_z \text{ (entspricht ca. 60 Grad Einströmwinkel)}$$

Alle Komponenten sind Null an den sonstigen Rändern.

- Temperatur:
300 K an Gaseinlass und Rändern
- Vektorpotential:
Null an Gaseinlass und Rändern

Die Startbedingungen unterscheiden sich von den obigen Bedingungen etwas: Um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit herzustellen und eine Einkopplung des elektromagnetischen Feldes zu ermöglichen, wird für die erste Rechnung eine unrealistisch hohe Mantelgastemperatur von 12000 K eingestellt. Die damit erhaltenen Felder werden als Startwerte für Rechnungen mit realistischen Gastemperaturen eingesetzt. Bei einer sofortigen Einstellung von 300 K wäre das Ergebnis eine kalte Gasströmung und nicht die gewünschte Plasmalösung.

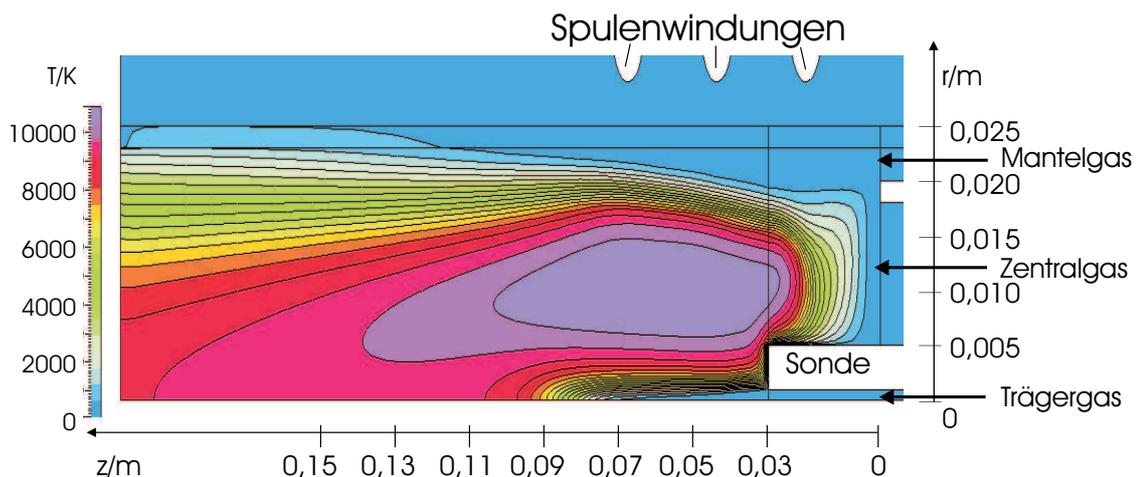


Abbildung 4.5: Temperaturfeld eines Plasmas mit 70 slm Mantelgas, 5 slm Zentralgas, 3 slm Trärgas, 500 hPa Druck und 8 kW eingekoppelter HF-Leistung.

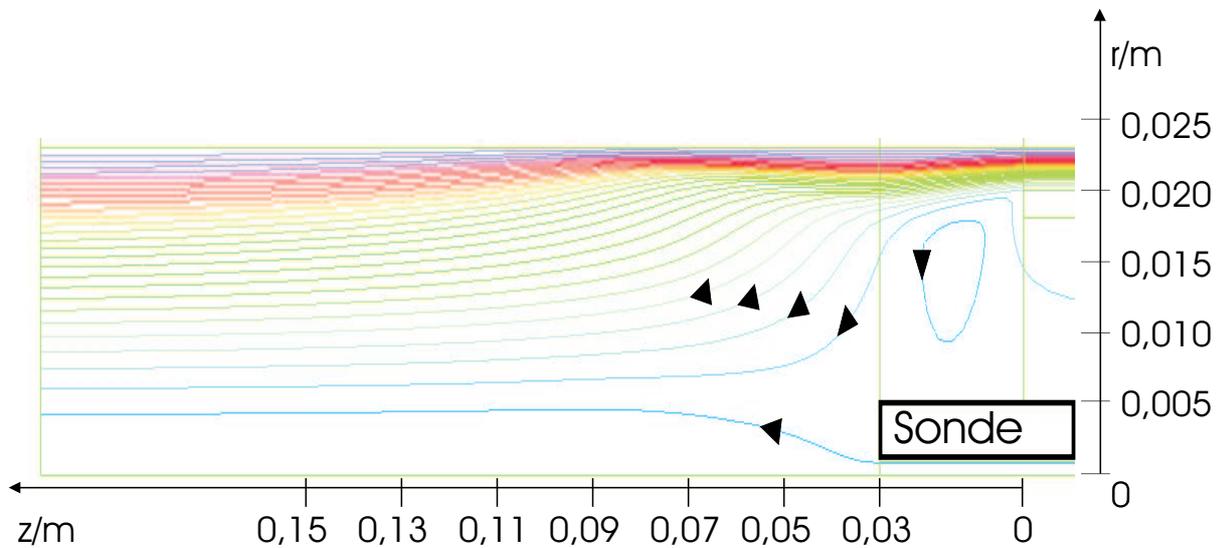


Abbildung 4.6: Stromlinienfeld eines Plasmas mit Bedingungen wie in Abb. 4.5.

In Abb. 4.5 ist das Temperaturfeld, in Abb. 4.6 das Stromlinienfeld zu sehen, wobei die Plasmaachse jeweils am unteren Bildrand liegt und die radiale Koordinate zur besseren Übersichtlichkeit um den Faktor 3 gestreckt wurde. Der Gasstrom verläuft von rechts nach links. Das Temperaturfeld weist Maximaltemperaturen bis 11000 K auf, die zum Gasauslass hin abfallen. Von der Sonde ausgehend, erstreckt sich ein kalter Kanal ins Plasma hinein, in dem die Temperaturen erst nach 40 mm auf über 5000 K steigen. Im Strömungsfeld ist der für induktiv gekoppelte Plasmen dieser Geometrie typische Rückwirbel zu erkennen, der bei der gewählten Sondenposition die Injektion der Partikel nicht behindert.

In Abb. 4.7 werden laminare und turbulente Viskosität miteinander verglichen. Die laminare Viskosität ist eine Stoffeigenschaft, deren Größe von der Temperatur abhängt, während die turbulente Viskosität eine Strömungseigenschaft ist. Daher ist in Bereichen, wo kaltes Gas mit hoher Geschwindigkeit einströmt (Mitte und Rand) die turbulente Viskosität erhöht, im heißen Bereich dagegen die laminare. Das Verhältnis der beiden Größen ist ein Maß dafür, ob die Strömung laminar oder turbulent ist. Man erkennt in Abb. 4.8, dass das Plasma vor allem im heißen Bereich laminar ist, am Rand hingegen ist eine Zone vorhanden, in der die turbulente Viskosität

die laminare um den Faktor 2,5 übersteigt. In [46] wird ein Faktor von 2 angegeben.

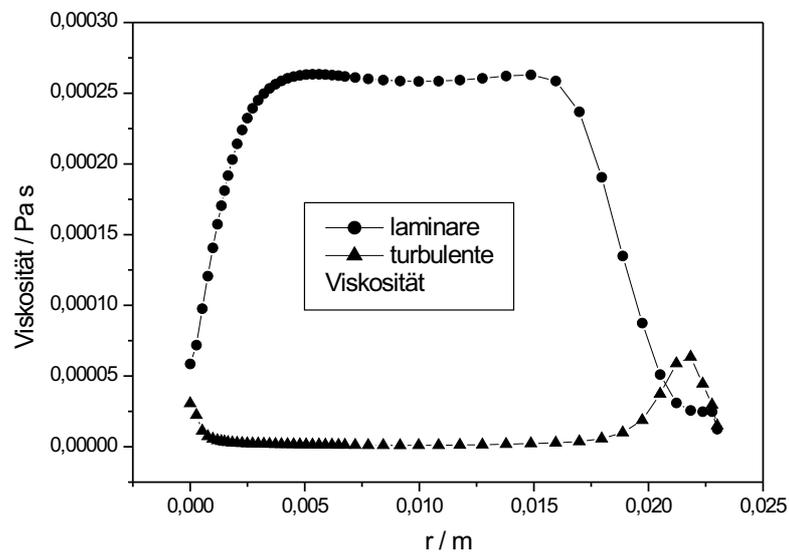


Abbildung 4.7: Radialer Verlauf von laminarer und turbulenter Viskosität im Argonplasma bei $z=48$ mm.

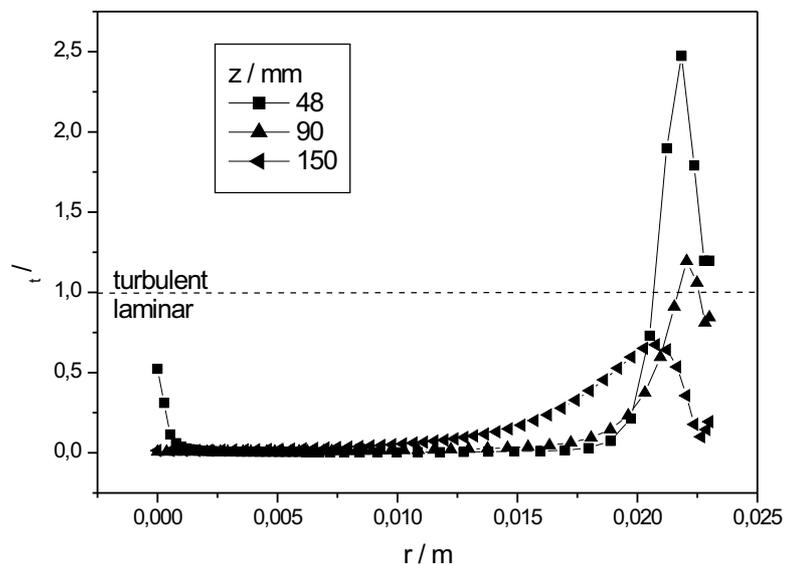


Abbildung 4.8: Verhältnis von turbulenter zu laminarer Viskosität an verschiedenen Plasmalpositionen.

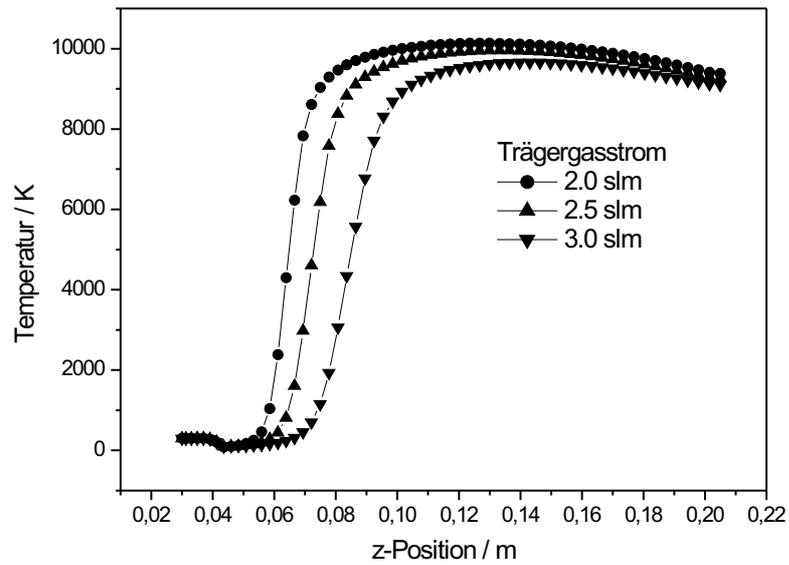


Abbildung 4.9: Axialer Temperaturverlauf für $r=0$ als Funktion des Trägergasflusses, sonstige Bedingungen wie in Abb. 4.5.

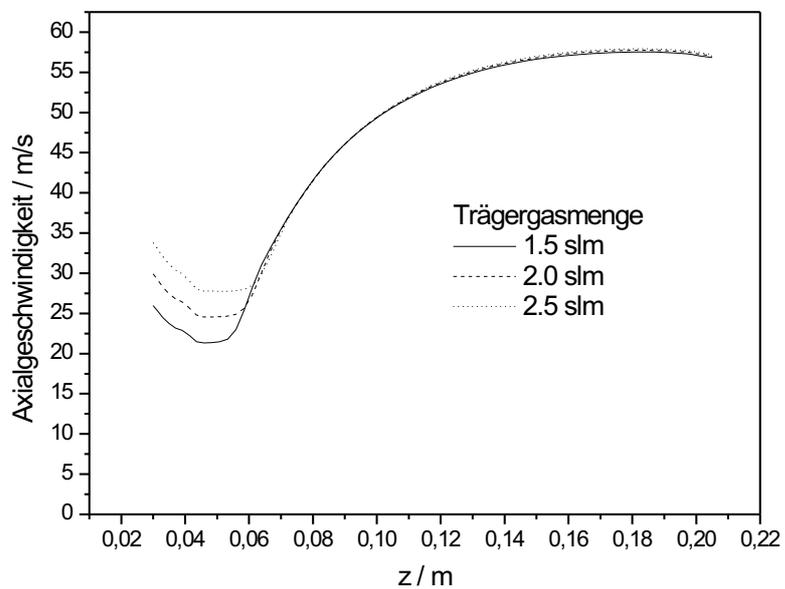


Abbildung 4.10: Axialer Geschwindigkeitsverlauf für $r=0$ als Funktion des Trägergasflusses, sonstige Bedingungen wie in Abb. 4.5.

4.3.2 Variation von Plasmaparametern

Da sich der Trägergasfluss für die Verdampfung von Partikeln als entscheidend erwiesen hat, wurden Modellrechnungen mit verschiedenen Trägergasflüssen durchgeführt (siehe Abb. 4.9). Bei erhöhtem Trägergasstrom dringt das kalte Gas tiefer ins Plasma ein und verlängert den Injektionskanal, so dass injizierte Partikel erst später in die heiße Zone gelangen. Der Wegunterschied beträgt etwa 20 mm. Geringe Trägergasflüsse sind demnach vorteilhaft. In Abb. 4.10 sind die Axialgeschwindigkeiten auf der Plasmaachse für dieselben Bedingungen dargestellt. Der höhere Gasfluss wirkt sich im Einströmbereich noch auf die Geschwindigkeit aus, hat aber im heißen Bereich keinen Einfluss mehr. Dies ist ein Unterschied zu den LDA-Messungen [17], bei denen noch eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Trägergasmenge auftritt. Im Modell löst sich der Kanal auf, sobald er die heiße Zone erreicht, wohingegen der Kanal im Experiment weiter ins Plasma hineinreicht, als vom Modell vorausgesagt wird: Man findet auch noch in den gemessenen Temperaturprofilen eine Einsenkung in der Mitte, in den Modellrechnungen ist der Kanal nach 90 mm verschwunden (siehe auch Abb. 4.5).

Bei der Modellierung von Plasmen mit unterschiedlichem Zentralgasfluss zeigte sich, dass mit der Erhöhung dieses Gasstromes auch gleichzeitig die Leistung erhöht werden musste, um die Rechnungen zur Konvergenz zu bringen. Die Leistung wird im Modell durch den Spulenstrom vorgegeben. Im Experiment steigt bei Erhöhung des Zentralgasstromes auch die Leistung leicht an. In Abb. 4.11 ist sichtbar, dass die Temperaturen auf der Plasmaachse leicht ansteigen, besonders bei höheren z-Positionen. Will man klären, welche der beiden Größen Zentralgasfluss und Leistung den größeren Einfluss auf die Temperatur hat, ist dies nur bei Einstellung unrealistisch großer Leistungen möglich.

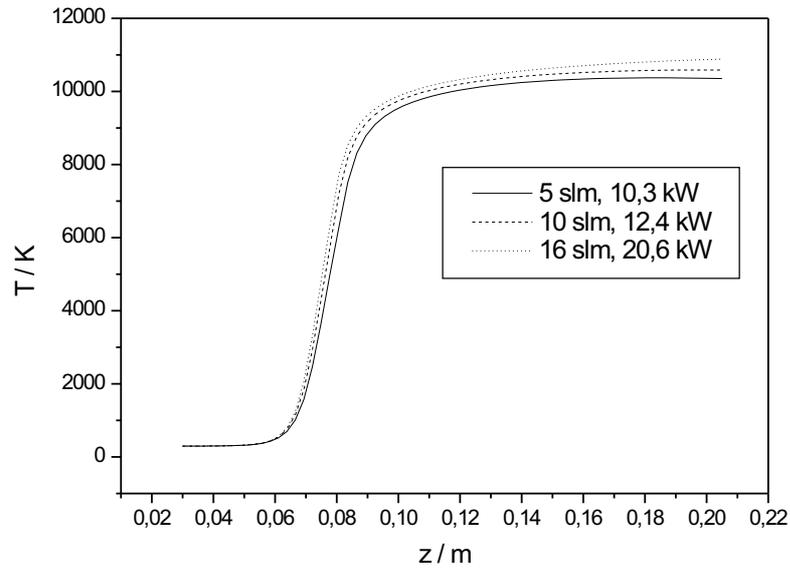


Abbildung 4.11: Axiale Temperatur für $r=0$ als Funktion des Zentralgasflusses und der Leistung, sonstige Bedingungen wie in Abb. 4.5.

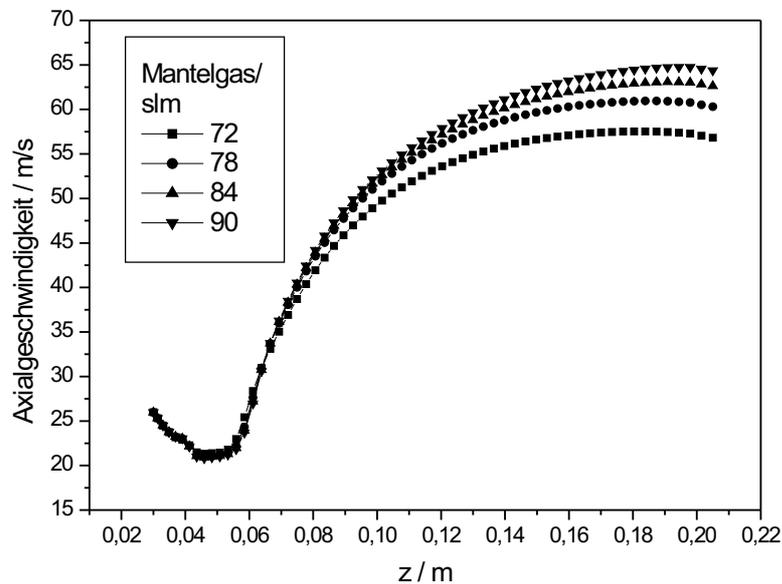


Abbildung 4.12: Axiale Geschwindigkeit für $r=0$ als Funktion des Mantelgasflusses, sonstige Bedingungen wie in Abb. 4.5.

Der Einfluss des Mantelgasstromes, der die größte Gasmenge ins Plasma einbringt, wurde ebenfalls untersucht (Abb. 4.12). Die Erhöhung dieses Gasstromes führt zunächst nicht zu einer Veränderung der Geschwindigkeit auf der Plasmaachse, stromabwärts einer z -Position von ca. 100 mm erhält das Gas jedoch wegen der stärkeren Durchmischung der Gasströme eine um 10 m/s höhere Geschwindigkeit.

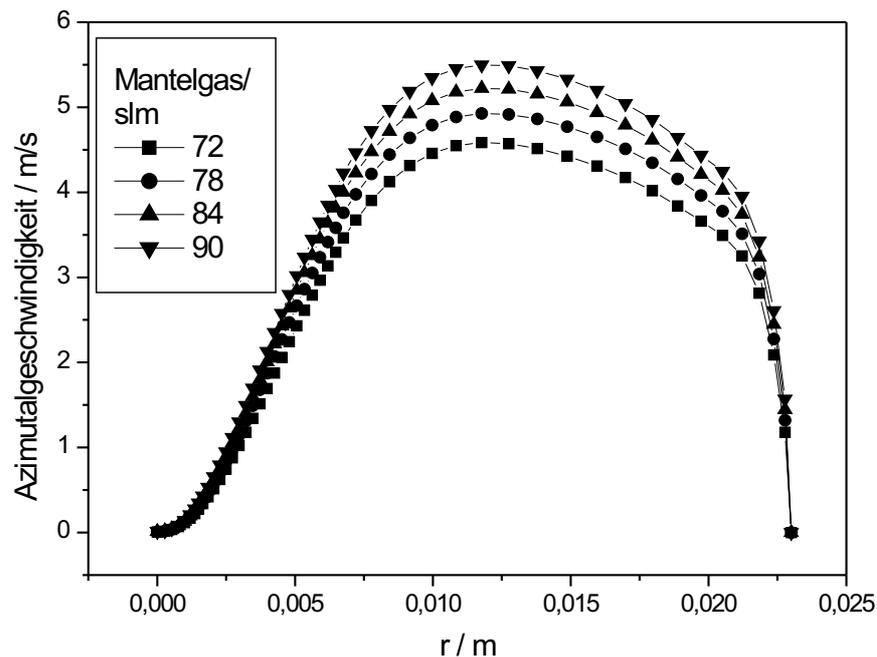


Abbildung 4.13: Radialprofil der azimuthalen Geschwindigkeit bei $z=48$ mm als Funktion des Mantelgasflusses, sonstige Bedingungen wie in Abb. 4.5.

Einen etwas stärkeren Einfluss hat der Mantelgasstrom auf die Azimutalkomponente der Geschwindigkeit, wie in Abb.4.13 zu sehen ist. Hier wird bei einer Erhöhung des Gasflusses um ein Viertel auch die Geschwindigkeit um etwa ein Viertel erhöht. Die höhere Zentrifugalkraft kann bei zu hohem Gasfluss zu einem Aufreißen des zentralen Jets führen und eingeblasene Partikel an die Wand schleudern, da insbesondere größere Partikel aufgrund ihrer Trägheit der Strömung nicht mehr folgen können. Die Radialgeschwindigkeit alleine reicht dafür mit Werten von 0-5 m/s nicht aus.

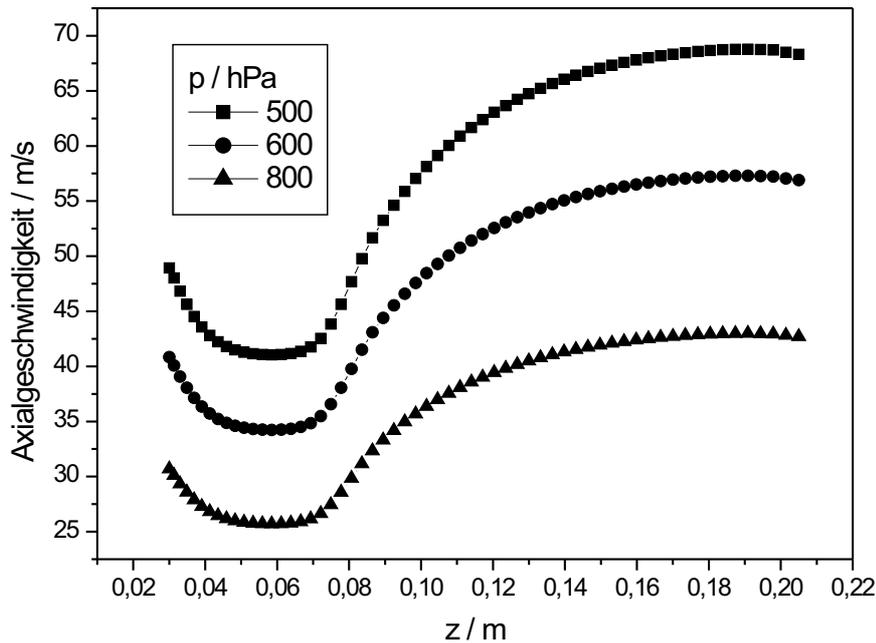


Abbildung 4.14: Axiale Geschwindigkeit für $r=0$ als Funktion des Druckes, sonstige Bedingungen wie in Abb. 4.5.

In Abb.4.14 sind die Axialgeschwindigkeiten für verschieden Drücke dargestellt. Die Darstellung beginnt an der Sondenspitze, wo die Geschwindigkeit zunächst abnimmt, weil sich das Gas auf einen größeren Querschnitt verteilt. Beim Eintritt in den heißen Bereich steigt die Geschwindigkeit bedingt durch die thermische Ausdehnung des Gases wieder an. Da der Volumenstrom konstant gehalten wird, nehmen die Geschwindigkeiten mit steigendem Druck ab, und zwar umgekehrt proportional zum Druck und an jeder z -Position. Die dargestellten Kurven beginnen an der Sondenspitze, wo sich die Strömung schon ausgebildet hat. Im Gegensatz zur Geschwindigkeit reagieren die Temperaturen kaum auf die Druckänderung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Änderung von Gasflüssen und Druck sich vor allem auf die Geschwindigkeiten auswirken. Hierbei sind niedrige Gasflüsse und hoher Druck anzustreben, um die Gasgeschwindigkeiten und damit auch die Partikelgeschwindigkeiten zu reduzieren. Dadurch wird die Einwirkungszeit des Plasmas auf die Partikel verlängert

und somit die Verdampfung verbessert. Der stärkste Einfluss auf das Temperaturfeld wird durch den Trägergasfluss ausgeübt. Durch die Reduktion dieses Flusses lässt sich die Verdampfung wegen des früheren Temperaturanstiegs verbessern.

4.3.3 Modellierung des Argon-Plasmas mit Umkehrströmung

Mit dem Strömungsmodell wurde auch die in Abschnitt 2.2.2 beschriebene Umkehrströmung modelliert. In Abb. 4.15 ist das Stromlinienfeld zu sehen, wobei die Plasmaachse am unteren Bildrand liegt und die radiale Koordinate zur besseren Übersichtlichkeit um den Faktor 3 gestreckt wurde. Die Gasströmung verläuft am Rand des Entladungsrohres entlang von links nach rechts in Richtung Induktionsspule, fließt dort in die Mitte und verlässt die Entladung durch den linken Ausfluss. Es ist erkennbar, dass bei Injektion von Partikeln von rechts diese von der Strömung mitgenommen werden können und kein Wirbel die Injektion behindert.

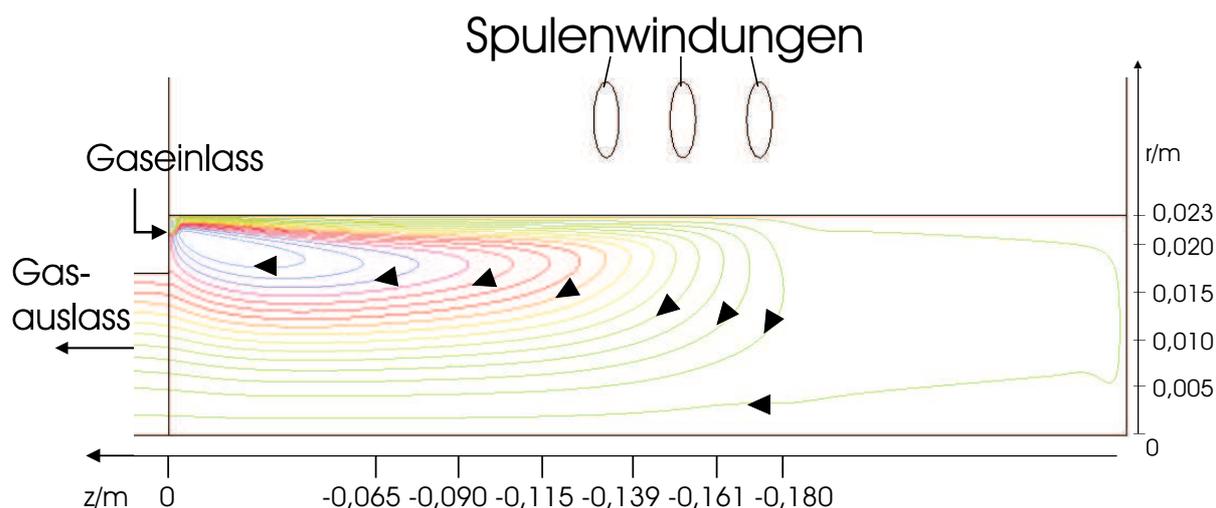


Abbildung 4.15: Stromlinienfeld der Umkehrströmung mit 100 slm Plasmagasfluss, 6,6 kW Leistung, 1000 hPa, ohne Trägergas. Die z-Positionen entsprechen den spektroskopischen Messpositionen (Gaseinlass: $z=0$).

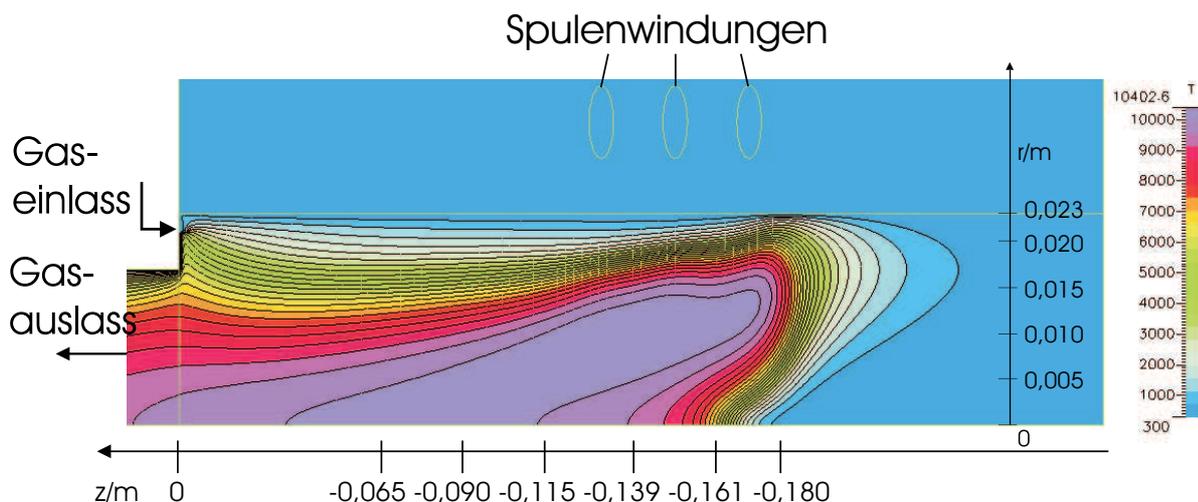


Abbildung 4.16: Temperaturfeld der Umkehrströmung, Bedingungen wie in Abb. 4.15.

Andererseits ist nahe der Einströmöffnung ein Wirbel vorhanden, der Partikel aus dem zentralen Bereich nach außen in den kalten Gasstrom treibt, der sie wieder zurück in die heiße Zone transportiert. Das führt im Experiment zu einer Verteilung von verdampftem Material im gesamten Plasma-bereich und zur Ablagerung von Pulver an der Wand des Entladungsrohres. Dieses Verhalten ist unerwünscht, da es die Plasmabeobachtung beeinflusst. Im Temperaturfeld (Abb. 4.16) ist zu erkennen, dass das einströmende Gas den Plasmarand auf unter 1000 K abkühlt. Allerdings kommt das Plasma im Bereich der rechten Spulenwindung in die Nähe der Wand, da der größte Teil der Gasmenge dort schon in die Mitte geströmt ist. An dieser Stelle können im Experiment auch Beschädigungen auftreten. Die Ausströmöffnung ist ebenfalls eine Stelle mit hoher thermischer Belastung, weswegen dort im Vergleich zur Vorwärtsströmung die Kühlung verstärkt wurde.

Das Verhalten des Plasmas hängt empfindlich von der Richtung ab, in der das Mantelgas ins Entladungsrohr eingeblasen wird. In Abb.4.17 ist zu erkennen, dass die heiße Zone bei einem Winkel von 30 Grad am weitesten von der Wand des Entladungsrohres entfernt ist und dieses somit die geringste thermische Belastung auszuhalten hat.

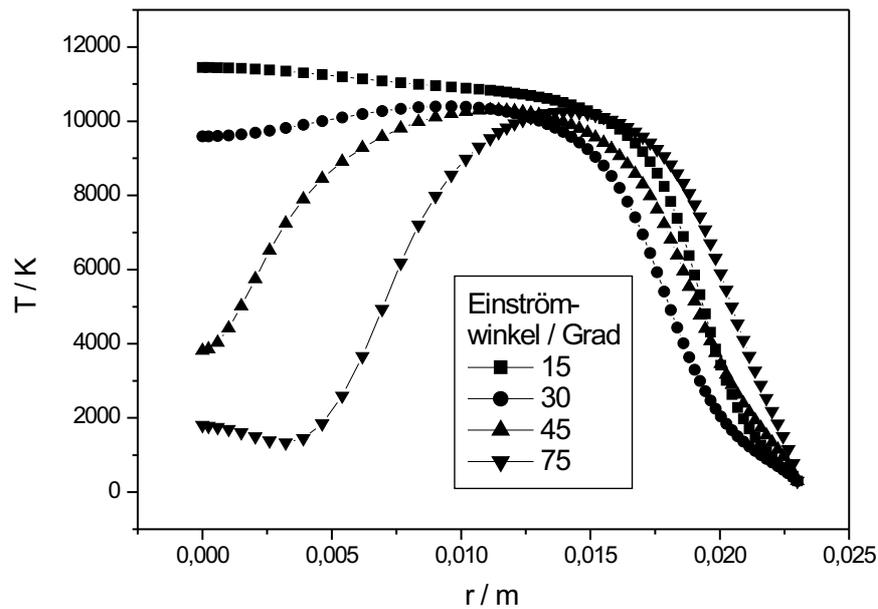


Abbildung 4.17: Radialprofile der Temperaturen ($z=-139$ mm) bei Änderung des Einströmwinkels für das Mantelgas (gemessen zur z -Achse, je größer der Winkel ist, desto stärker ist die Azimutalkomponente der Geschwindigkeit), Plasmabedingungen wie in Abb. 4.16.

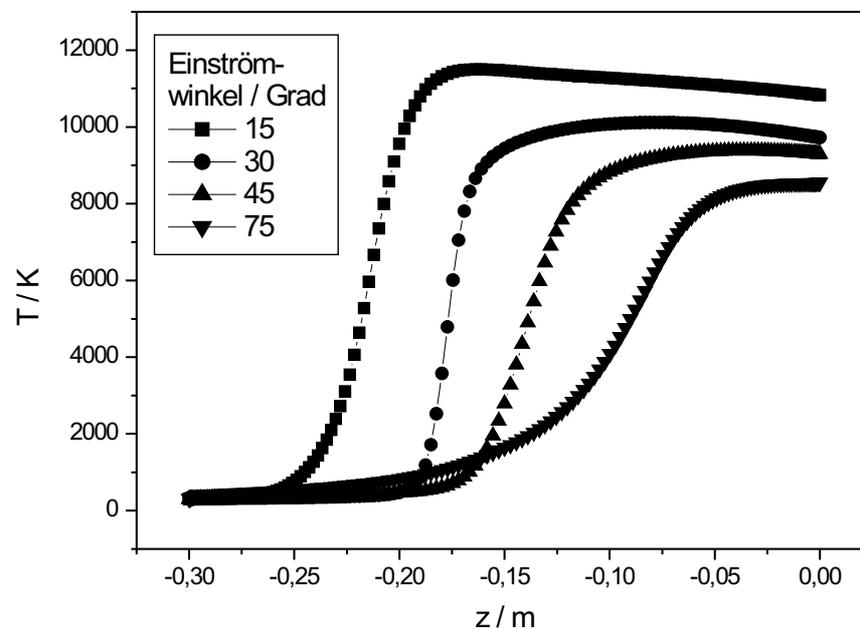


Abbildung 4.18: Axialprofile der Temperaturen bei Änderung des Einströmwinkels für das Mantelgas, Plasmabedingungen wie in Abb. 4.16.

Bei kleineren Winkeln entfällt die stabilisierende Wirkung des Wirbels, bei größeren Winkeln wird die Azimutalgeschwindigkeit und damit die Zentrifugalkraft zu hoch, so dass das Plasma nach außen gedrängt wird. Dadurch sinken außerdem die Temperaturen auf der Plasmaachse. Hier sind hohe Temperaturen wünschenswert, um axial injiziertes Material aufheizen zu können. Wie in Abb.4.18 gezeigt ist, sind dafür kleine Einströmwinkel vorteilhaft. Ein Winkel von 30 Grad stellt also einen guten Kompromiss dar.

Fügt man das Trägergas hinzu, erhält man dasselbe Ergebnis wie bei der Vorwärtsströmung: Es entsteht ein Injektionskanal, der umso länger wird, je stärker der Trägergasfluss ist. Abb. 4.19 zeigt ein Ergebnis der Modellrechnungen für die Umkehrströmung mit Trägergas.

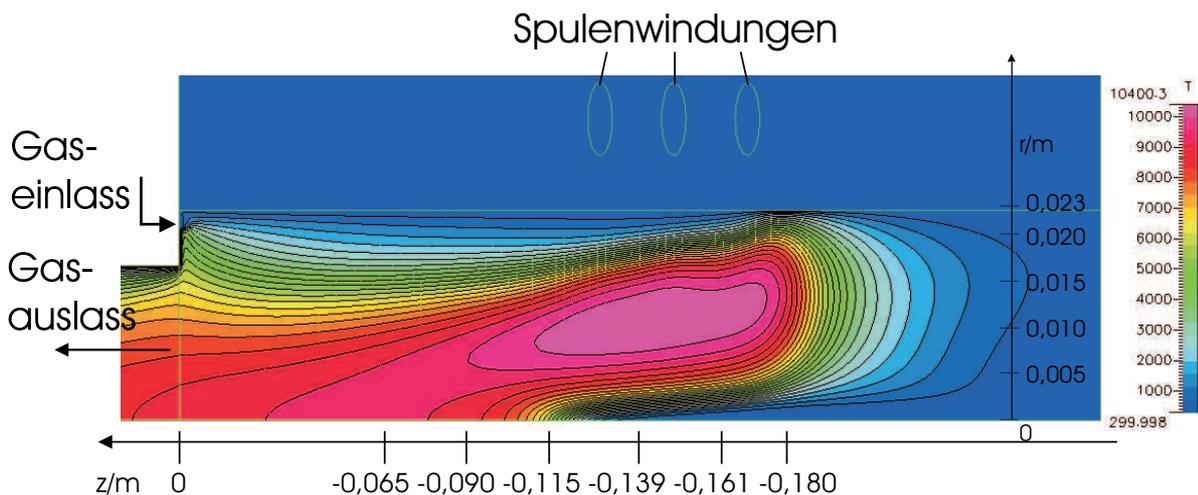


Abbildung 4.19: Temperaturfeld der Umkehrströmung mit einem Trägergasstrom von 4 slm, sonstige Bedingungen wie in Abb. 4.15.

Aus den Modellrechnungen zur Umkehrströmung lässt sich entnehmen, dass die Sonde für die Partikelinjektion nicht mehr ins Plasma hineingeschoben werden muss wie bei der Vorwärtsströmung, da kein Rückwirbel zu überwinden ist. Es existiert ein optimaler Einströmwinkel von 30 Grad, der im Experiment auch verwendet wurde. Das Ziel besserer Wandkühlung wurde nicht erreicht, da der heißeste Punkt nur verschoben wurde. Zudem ist eine stärkere Kühlung des Gasauslasses erforderlich.

4.3.4 Modellierung des wasserhaltigen Argon-Plasmas

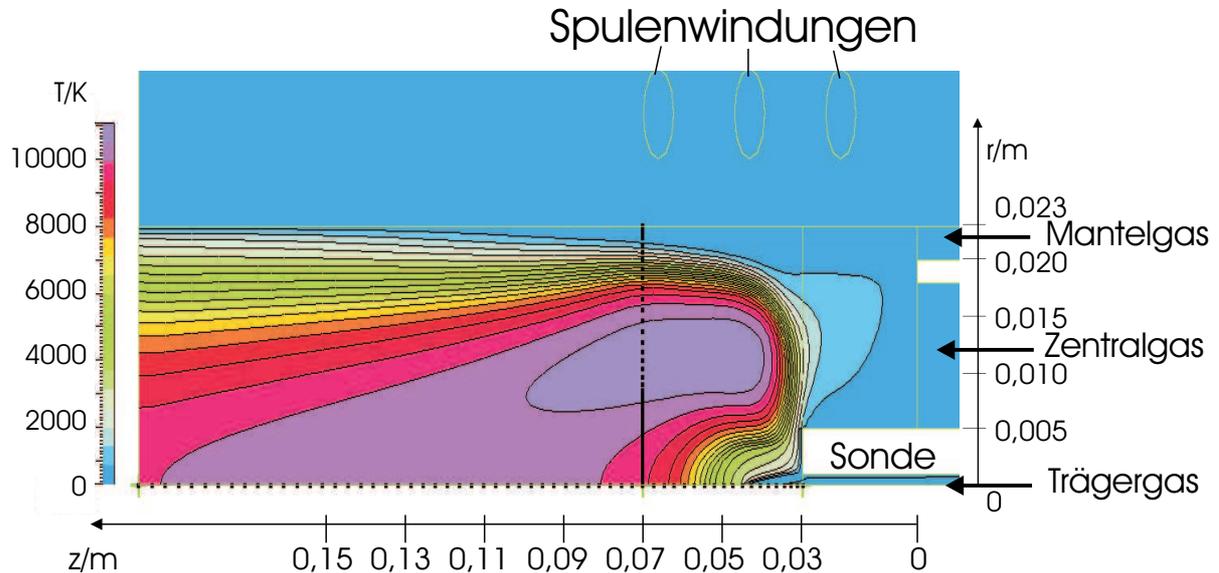


Abbildung 4.20: Temperaturfeld bei Einbringung von atomarem Wasserstoff ins Plasma durch wasserhaltiges Trägergas (Druck 500 hPa, Mantelgasfluss 130 slm, Zentralgasfluss 10 slm, Trägergasfluss 8 slm, Leistung 13 kW).

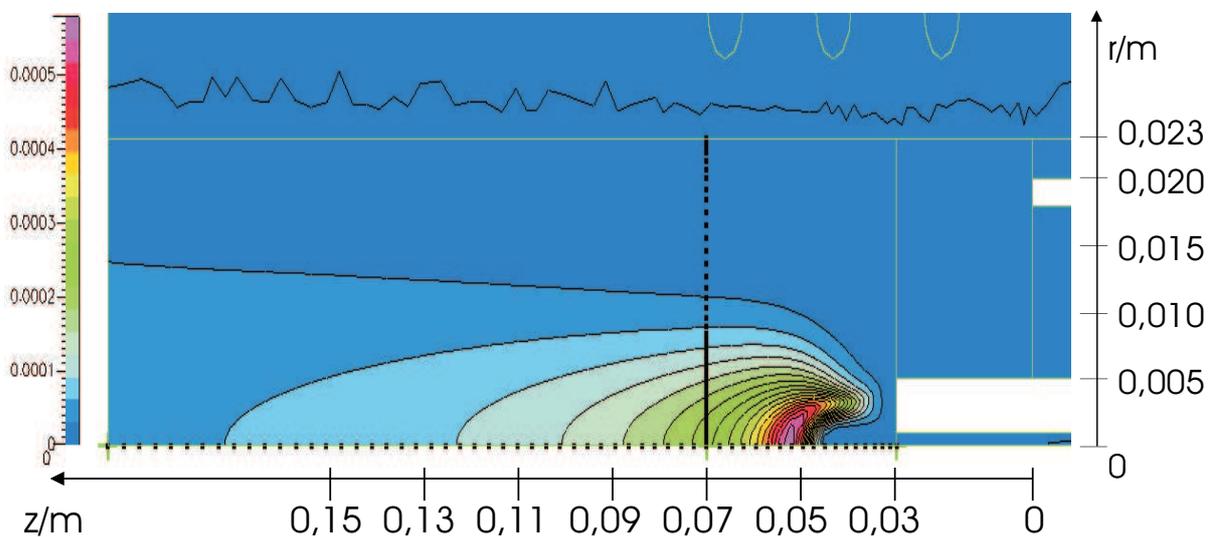


Abbildung 4.21: Verteilung des atomaren Wasserstoffs im Plasma (in mol/m^3) nach Einbringung wasserhaltigen Trägergases, Plasmabedingungen wie in Abb. 4.20.

Das Programm wurde im Hinblick auf die Modellierung von wasserhaltigen Plasmen, wie sie bei der Injektion von Suspensionen und Lösungen

entstehen, erweitert. Dazu wurden Unterrountinen mit den entsprechenden temperaturabhängigen Transportkoeffizienten (insbesondere der Wärmeleitfähigkeit) für verschiedene Argon-Wasser-Gemische in den Code eingebunden. Im Vergleich zu wasserlosen Plasmen wird hierbei die Mantelgasströmung von 70 auf 130 slm nahezu verdoppelt, um die höhere thermische Belastung der Wand auszugleichen. Dies entspricht dem Vorgehen im Experiment. Die wasserhaltigen Plasmen weisen gegenüber den reinen Argonplasmen vor allem im axialen Bereich veränderte Temperaturwerte auf (siehe Abb. 4.20).

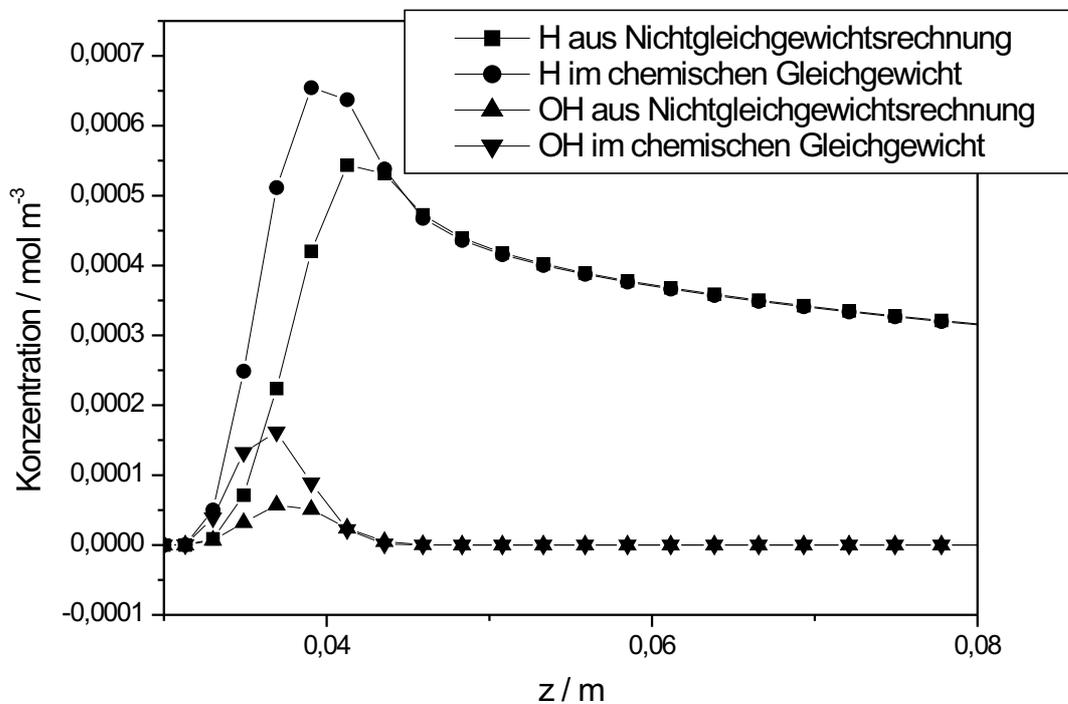


Abbildung 4.22: Konzentration von atomarem Wasserstoff im Plasma, berechnet mit und ohne Voraussetzung von chemischem Gleichgewicht, Plasmabedingungen wie in Abb. 4.20.

Unter Berücksichtigung der chemischen Reaktionen, die bei der Zerlegung der Wassermoleküle im Plasma stattfinden (Beteiligung von OH), kann auch die Konzentration von atomarem Wasserstoff im Plasma berechnet werden, was in Abb. 4.21 dargestellt ist. Die Zersetzungsreaktion von Was-

ser kann sowohl im chemischen Gleichgewicht betrachtet werden, als auch durch die explizite Eingabe der Raten von Hin- und Rückreaktion (chemisches Nichtgleichgewicht, wie in Abschnitt 4.2 behandelt). In Abb.4.22 ist zu sehen, dass die Konzentrationen für das Gleichgewicht kurz nach der Injektion leicht (um ca. 20 Prozent für H und 150 Prozent für OH) überschätzt werden. Nach dem Ende der Reaktion ist jedoch das Zwischenprodukt OH wieder verschwunden und die Endwerte für Wasserstoff sind in beiden Fällen gleich. Die Reaktionen finden also auf den ersten 15 bis 20 mm statt, so dass insbesondere für die Konzentration an Positionen im Plasmaschweif nicht mehr maßgeblich ist, mit welcher der beiden Methoden die Konzentrationen bestimmt wurden.

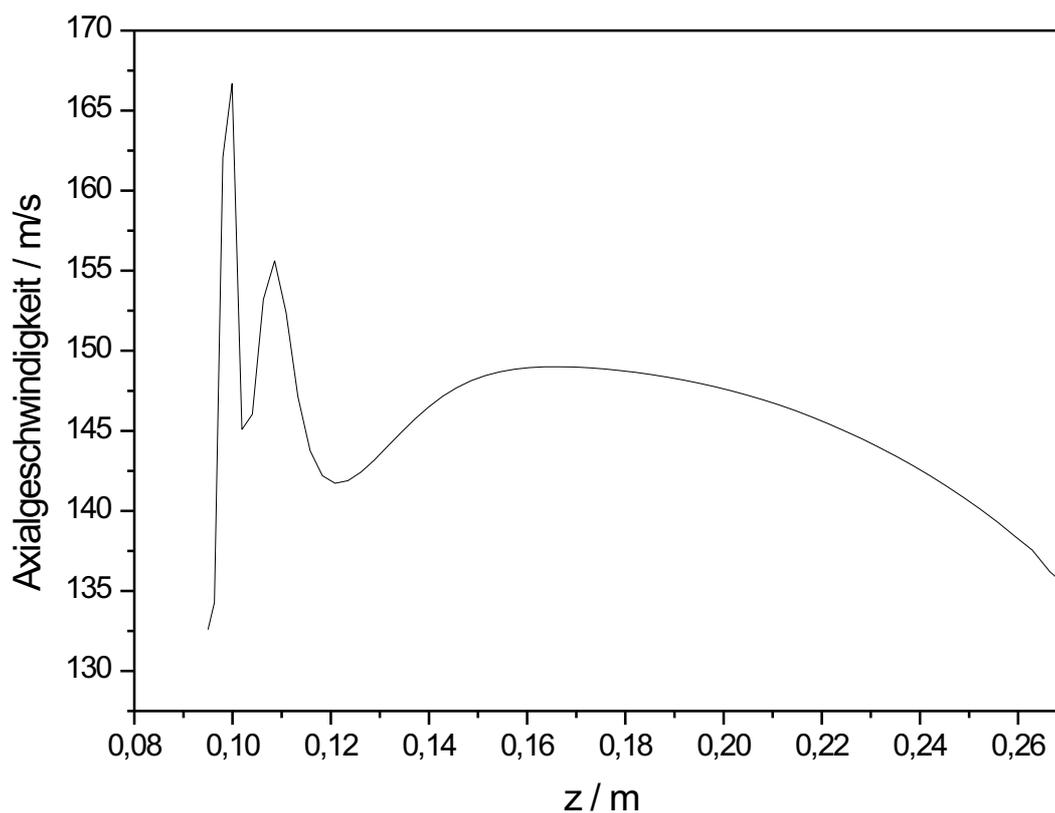


Abbildung 4.23: Axialgeschwindigkeiten auf der Plasmaachse, Plasmabedingungen wie in Abb. 4.20. Bei den Spitzen um $z=0,10$ m handelt es sich um Artefakte, die auf den ersten Gitterpunkten nach dem Ausströmen aus der Sonde entstehen.

Abb. 4.23 zeigt ein Profil der berechneten Axialgeschwindigkeit. Die Werte liegen etwa doppelt so hoch wie die gemessenen Werte. Das liegt daran, dass im Modell die Einbringung des Wassers als Gas erfolgt, was eine gewisse Gasgeschwindigkeit erfordert, während im Experiment flüssige Tröpfchen injiziert werden. Die Tröpfchen und ihre Verdampfung können in das vorhandene Modell nicht einbezogen werden. Die Gasmenge wurde im Modell so gewählt, dass die injizierte Wassermenge in Modell und Experiment übereinstimmen. Das führt auf einen Trägergasfluss von 8 slm, während in Abb. 4.10 nur bis zu 2,5 slm injiziert wurden.

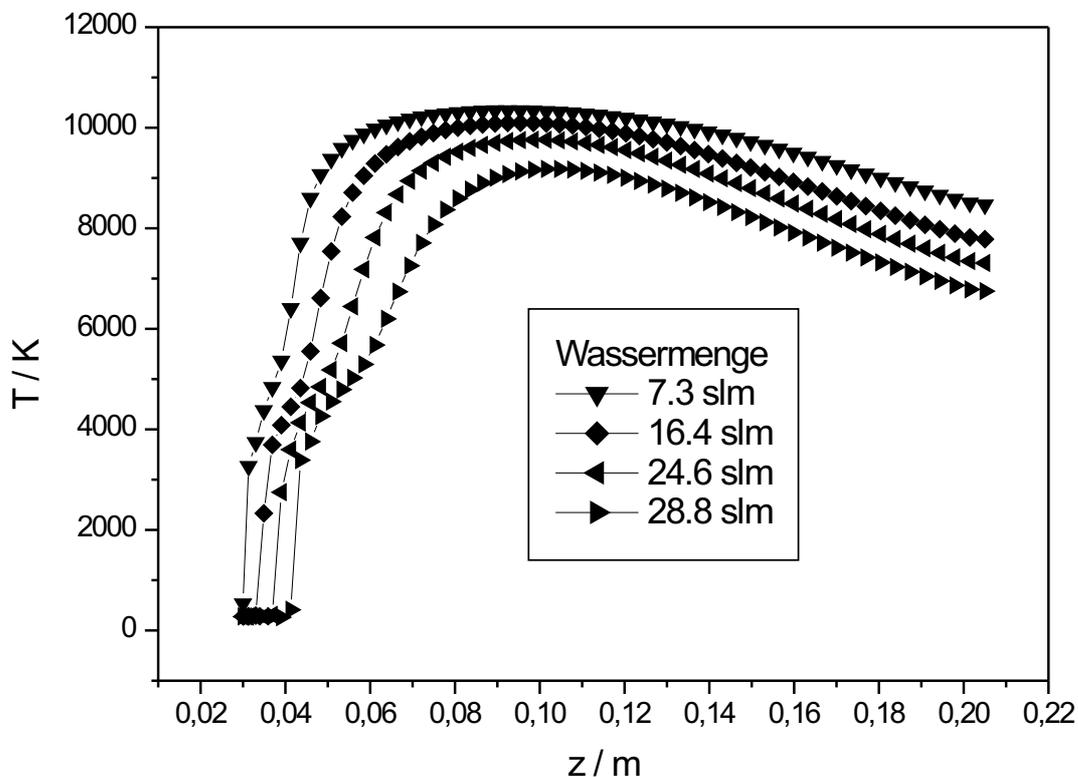


Abbildung 4.24: Axiale Plasmatemperaturen bei Änderung der injizierten Wasserdampfmenge, Plasmabedingungen wie in Abb. 4.20.

Der Einfluss der Wassermenge auf das Plasma ist in Abb. 4.24 illustriert. Je größer die injizierte Wassermenge ist, desto mehr sinkt die Temperatur in der Plasmamitte ab. Das Wasser entzieht aufgrund seiner im Ver-

gleich zu Argon größeren Wärmekapazität und -leitfähigkeit dem Plasma mehr Wärme. Zusätzlich wird auch Energie zur Dissoziation der Wassermoleküle benötigt. Die Auswirkungen auf das Temperaturfeld (Abb. 4.20) bestehen in einer Verkürzung und Verbreiterung des Injektionskanals im Vergleich zum Plasma ohne Wasser. Die Ursache dafür liegt an der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei Anwesenheit von Wasser- und Wasserstoffmolekülen im Vergleich zum reinen Argonplasma. Der Plasma-parameter mit dem größten Einfluss auf die Temperatur ist die eingekoppelte HF-Leistung. In Abb. 4.25 sind die Mittentemperaturen des Plasmas bei verschiedenen Leistungen verglichen. Die heiße Zone des Plasmas verlängert sich bei Leistungserhöhung.

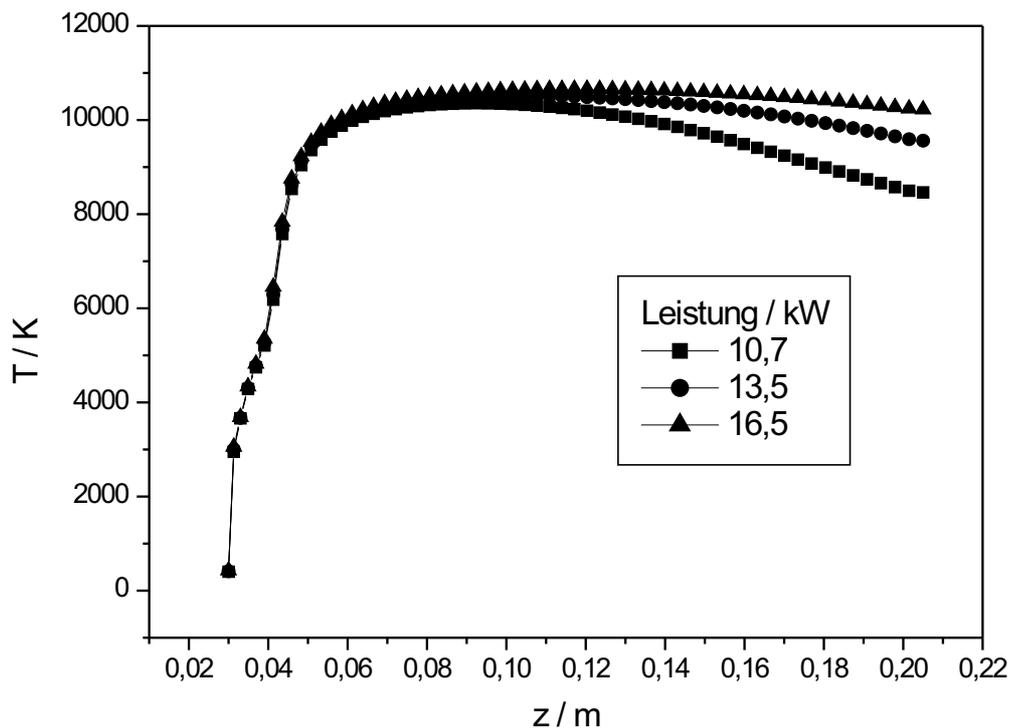


Abbildung 4.25: Plasmatemperaturen bei Änderung der Leistung, Plasmabedingungen wie in Abb. 4.20.

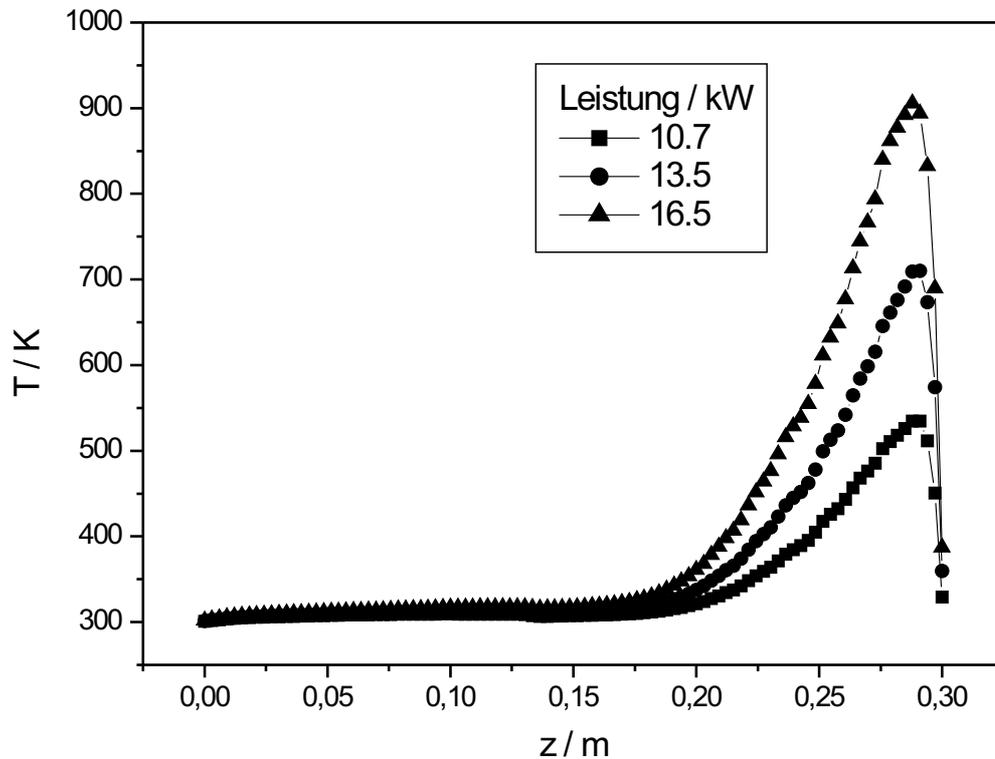


Abbildung 4.26: Wandtemperaturen bei Änderung der Leistung, Plasmabedingungen wie in Abb. 4.20.

Insbesondere an der Wand des Entladungsrohres ist dieser Effekt kritisch: die Temperatur steigt um mehrere 100 K (siehe Abbildung 4.26) und erreicht bei 16.5 kW HF-Leistung schon Werte von knapp 1000 K. Oberhalb davon kann es schon zu Beschädigungen des Entladungsrohres kommen. Für die Verdampfung von Partikeln im Plasma bieten wasserhaltige Plasmen vor allem den Vorteil, dass die Temperaturen höher sind als in wasserlosen Plasmen. Außerdem ist die Wärmeleitfähigkeit höher, was einen besseren Wärmeübergang auf die Partikel ermöglicht.

Kapitel 5

Spektroskopische Messergebnisse

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Temperaturmessungen vorgestellt, anschließend die der Dichtemessungen bei Pulverinjektion. Danach folgen Messungen bei veränderter Strömungsführung bzw. Injektionsmethode. Die zur Herleitung der Temperatur- und Dichtewerte verwendeten experimentellen Ausgangsgrößen sind dabei immer die aus der Abel-Inversion erhaltenen spektral aufgelösten bzw. über die Frequenz integrierten Emissionsprofile.

5.1 Einflüsse von Plasmaparametern auf die Temperaturverteilung

Die erreichten Temperaturwerte und ihre räumliche Verteilung, insbesondere Veränderung des Temperaturfeldes bei Variation der Plasmaparameter, lassen Rückschlüsse auf das Verdampfungsverhalten zu. In den folgenden Abbildungen 5.1 bis 5.3 ist an drei verschiedenen z -Positionen die

Temperaturverteilung für 70 slm Mantelgas, 15 slm Zentralgas, 1.5 slm Trägergas, einen Druck von 500 hPa und eine Leistung von 13 kW gezeigt. Die Maximalwerte schwanken zwischen 9500 K in der Spulenregion und 7000 K in der Nähe des Gasauslasses. Zu erkennen ist im Spulenbereich ($z = 70$ mm) ein ringförmiger Bereich hoher Temperatur, bei dem die kalte Mitte von der Injektion des Trägergases verursacht wird. Im Plasmaschweif ($z = 150$ mm) hat sich dieses „Loch“ weitgehend geschlossen. Im Spulenbereich besitzt die Temperaturverteilung nahezu Radialsymmetrie, die im Plasmaschweif immer mehr verloren geht. Das liegt daran, dass sich Ungenauigkeiten in der Justage der Sonde mit zunehmender z -Position immer stärker auswirken und der Injektionskanal aus der Mitte herauswandert.

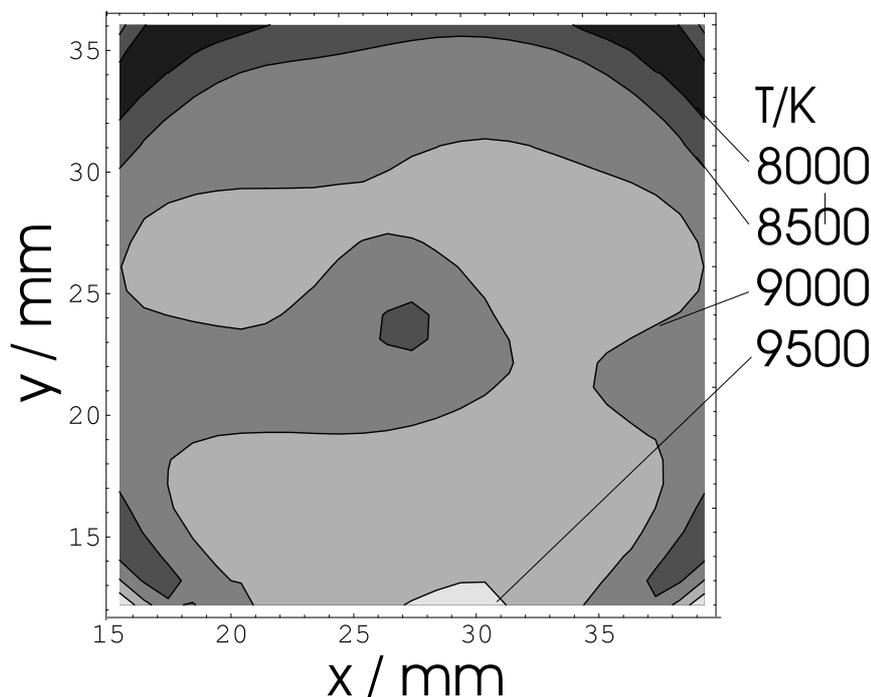


Abbildung 5.1: Gemessene Temperaturverteilung im Spulenbereich ($z=70$ mm), Plasmabedingungen: 70 slm Mantelgas, 15 slm Zentralgas, 1.5 slm Trägergas, 500 hPa Druck, 13 kW Generatorleistung.

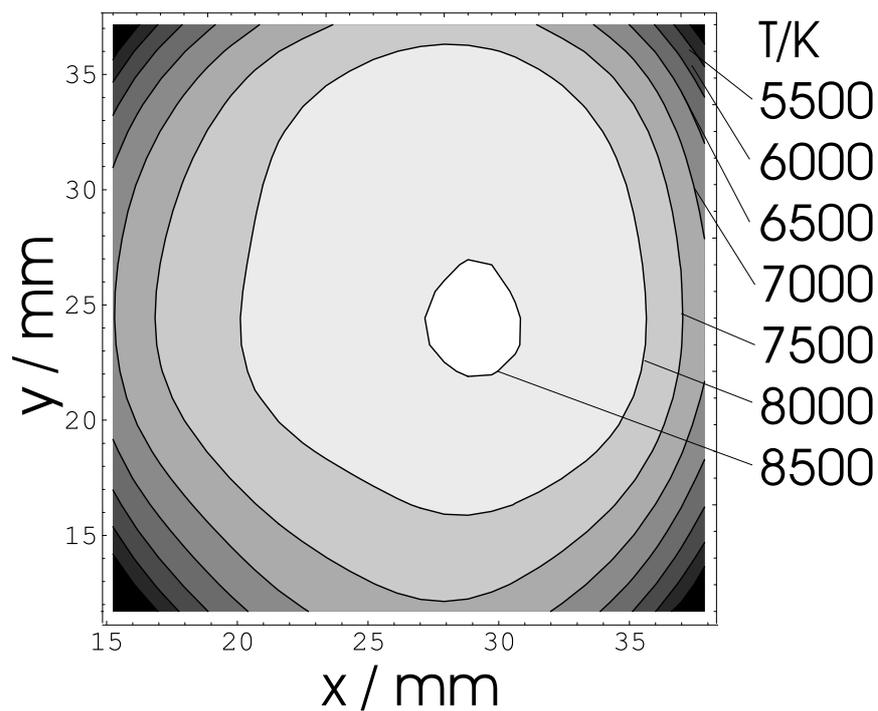


Abbildung 5.2: Gemessene Temperaturverteilung bei $z = 110$ mm, Plasmabedingungen wie in Abb. 5.1.

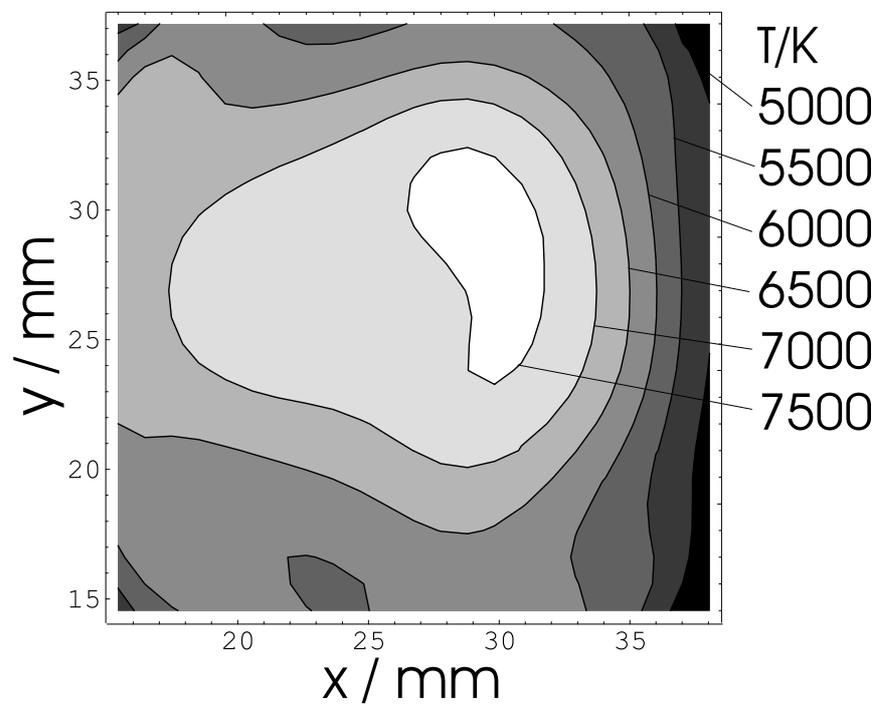


Abbildung 5.3: Gemessene Temperaturverteilung bei $z = 150$ mm, Plasmabedingungen wie in Abb. 5.1.

Im ersten Bild liefert die Auswertung am Rand einen Temperaturanstieg, der aber auf höhere Messunsicherheit aufgrund sinkender Intensitäten zurückzuführen ist. Ein Schnitt durch das Bild mit eingezeichneten Fehlerbalken ist in Abb. 5.4 dargestellt.

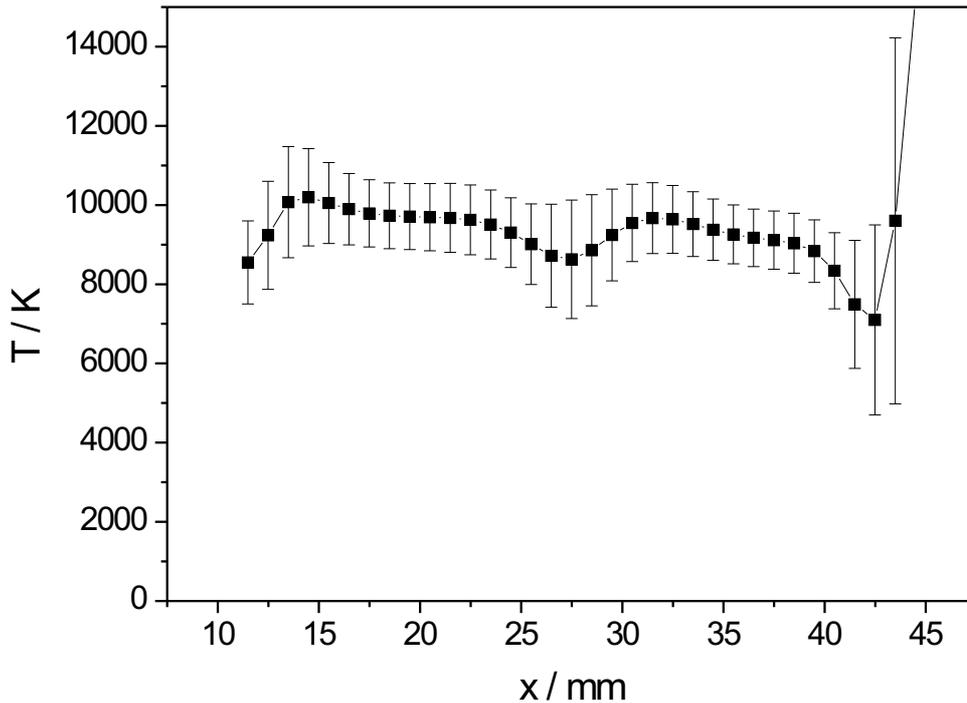


Abbildung 5.4: Schnitt durch die Temperaturverteilung bei $z = 70$ mm.

Ein Vergleich der gemessenen Temperaturen mit denen aus der Modellierung wird in Abb. 5.5 und 5.6 für zwei axiale Positionen vorgenommen. Bei 70 mm liegen die gemessenen Temperaturen etwa 1500 K niedriger als die modellierten, während der Unterschied bei 150 mm auf über 3000 K anwächst. Eine Ursache für diese Diskrepanz könnte darin liegen, dass die Leistung im Modell höher eingestellt ist als im Experiment. Bei mit niedrigerer Leistung durchgeführten Rechnungen konvergierten diese jedoch gegen eine Lösung mit $T = 300$ K, d. h. eine kalte Gasströmung, bei der die elektrischen Felder nicht zur Entstehung eines Plasmas führten.

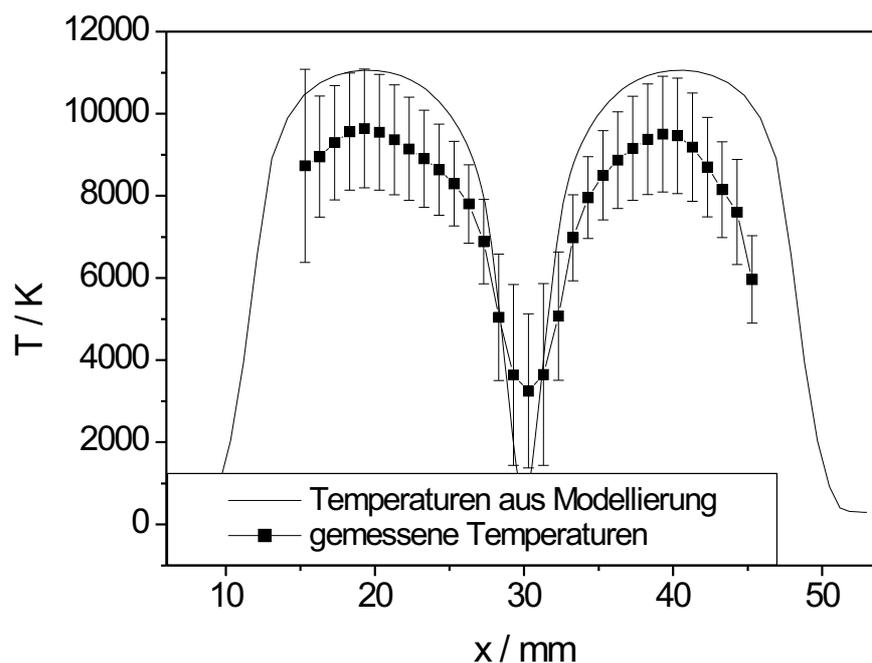


Abbildung 5.5: Vergleich von Temperaturen aus der Modellierung mit gemessenen Temperaturen bei $z = 70$ mm (70 slm Mantelgas, 5 slm Zentralgas, 3 slm Trägergas, 500 hPa, 11 kW).

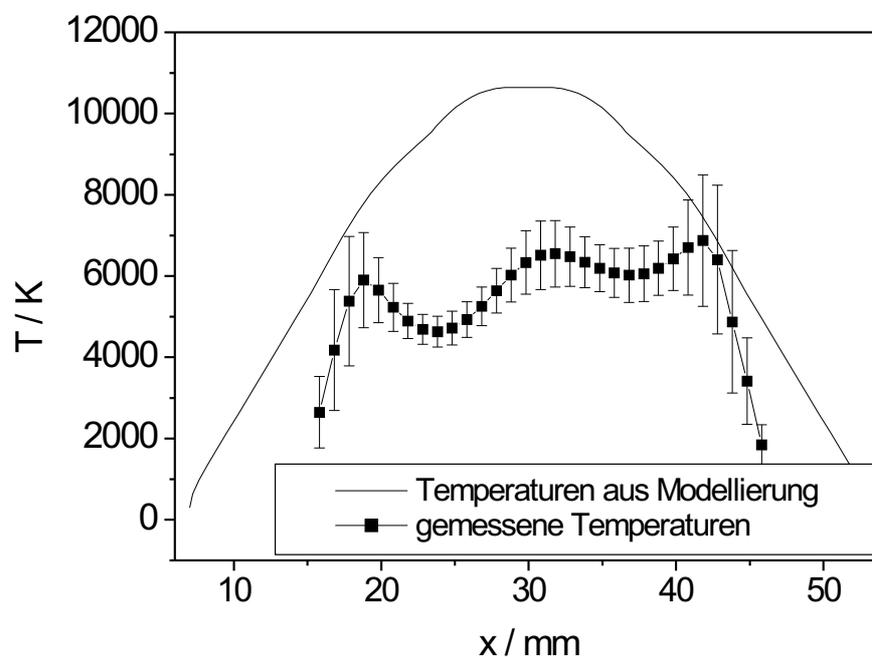


Abbildung 5.6: Vergleich von Temperaturen aus der Modellierung mit gemessenen Temperaturen bei $z = 150$ mm, Plasmapbedingungen wie in Abb. 5.5.

Zu beachten ist außerdem, dass im Experiment die vom Hochfrequenzgenerator abgegebene Leistung gemessen wird, während die Leistung im Modell die ins Plasma eingekoppelte Leistung ist. Diese beiden Werte unterscheiden sich ungefähr um den Faktor 2.

Zur Verdampfung der eingebrachten Partikel ist eine möglichst hohe Temperatur notwendig. Um hierfür die optimalen Bedingungen zu bestimmen, wurden Messungen bei unterschiedlichen Einstellungen der Plasmaparameter vorgenommen.

5.1.1 Temperatur bei Variation der Gasflüsse

Eine Änderung des Trägergasstromes wirkt sich kaum auf die Temperaturen aus. Eine Verlängerung des Injektionskanals bei steigendem Gasfluss, die von den Modellrechnungen vorausgesagt wurden (siehe Abb. 4.9) konnte nicht beobachtet werden. Allerdings ist die Messunsicherheit im kalten Kanal besonders hoch.

Bei der Modellierung von Plasmen mit verändertem Zentralgasstrom zeigte sich, dass die Erhöhung des Zentralgasstromes und der Leistung die Temperaturen ansteigen ließ. Im Experiment wurden zwei verschiedene Zentralgasflüsse eingestellt (4 und 14 slm), wobei die Leistung von 11 kW auf 13,6 kW stieg. In Abb. 5.7 und 5.8 sind Temperaturen bei den zwei verschiedenen Zentralgasflüssen dargestellt. Im Bereich der Induktionsspule sind die Änderungen gering, der höhere Fluss von 14 slm führt aber zu einem Anstieg der Temperatur von 2000 K an der Position $z = 150$ mm und ist daher besser zur Verdampfung geeignet. Der Einfluss des Mantelgasstromes wurde aufgrund der durch die Modellierung vorhergesagten geringen Veränderungen nicht experimentell untersucht.

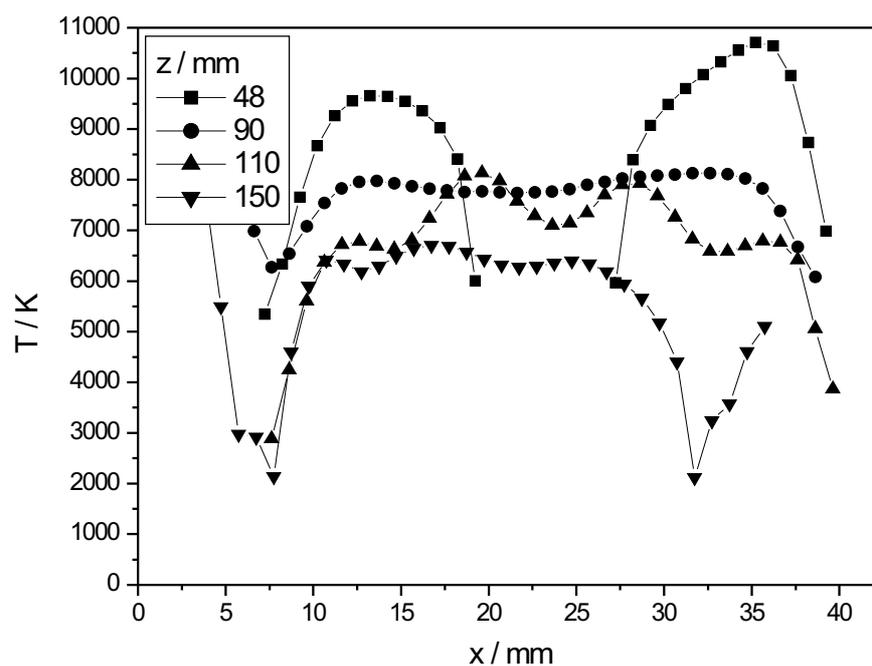


Abbildung 5.7: Gemessene Temperaturen bei einem Zentralgasfluss von 4 slm, Trägergasfluss 4 slm, Mantelgasfluss 60 slm, Druck 500 hPa, Leistung 11 kW.

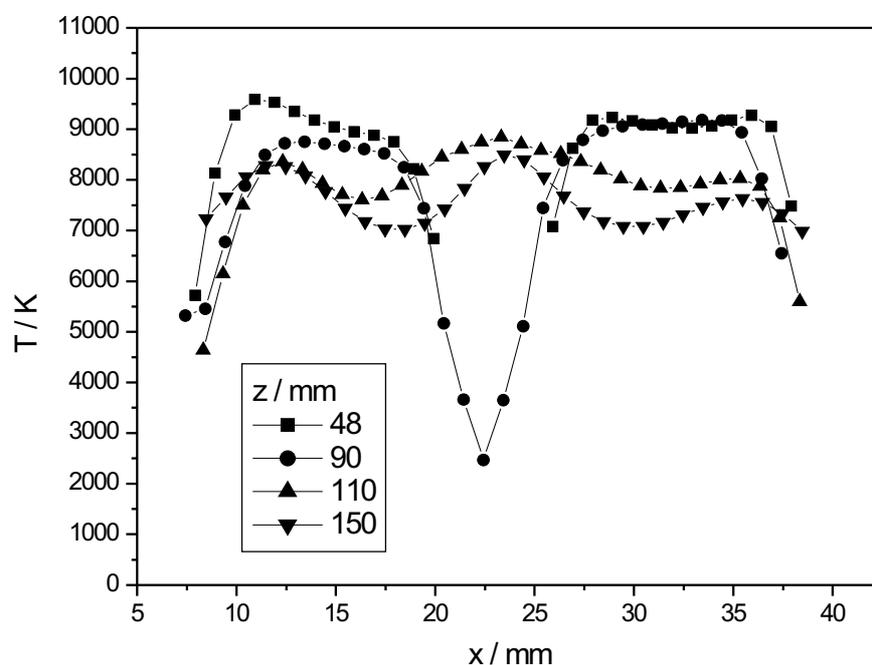


Abbildung 5.8: Gemessene Temperaturen bei einem Zentralgasfluss von 14 slm, Leistung 13,6 kW, übrige Plasmabedingungen siehe Abb. 5.7.

5.1.2 Temperatur bei Druckänderung

Aus Abb. 5.9 und 5.10 sind die Auswirkungen der Druckänderung auf Emissions- und Temperaturprofile ersichtlich. Die Emission der Argonlinie bei 706,7 nm steigt um den Faktor 6 bei Druckerhöhung von 400 auf 1000 hPa. Die Temperatur ist dagegen nur schwach druckabhängig, bei 400 hPa ist sie um etwa 1000 K geringer als bei 1000 hPa, und der durch den Temperaturabfall in der Entladungsmitte charakterisierte Injektionskanal wird breiter. Demnach ist höherer Druck vorteilhaft für die Verdampfung, weil die injizierten Partikel früher in die heiße Zone des Plasmas gelangen.

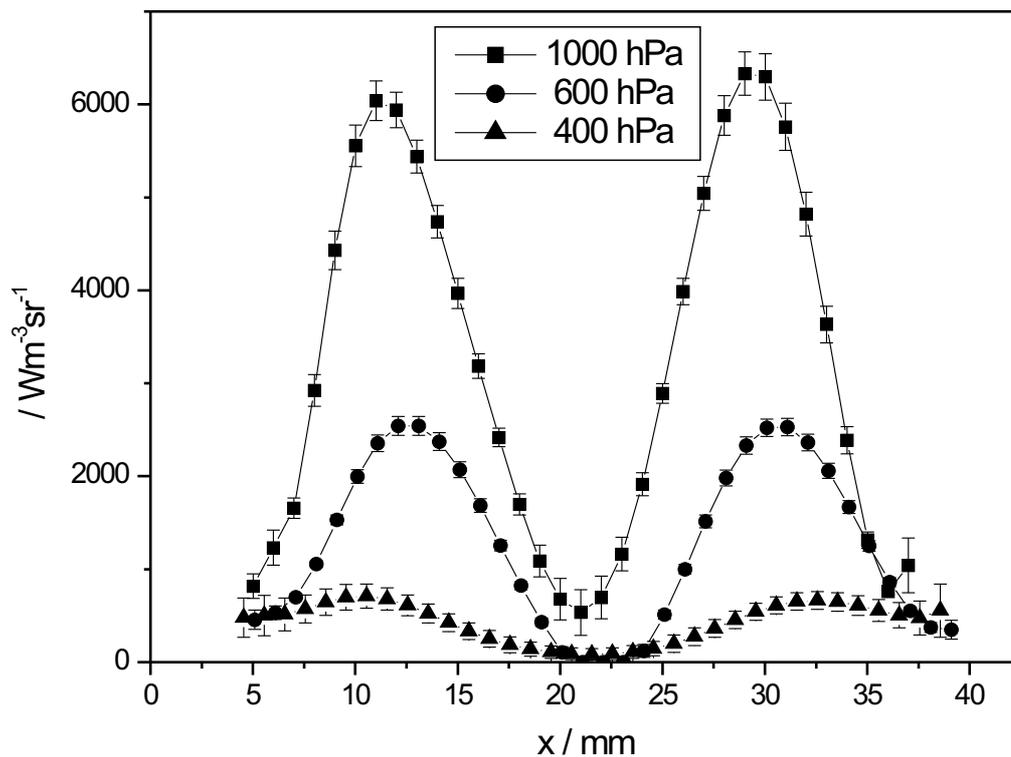


Abbildung 5.9: Absolut vermessene Emissionsverteilung der Argonlinie bei 706,7 nm bei Druckänderung an der Position von $z = 48$ mm.

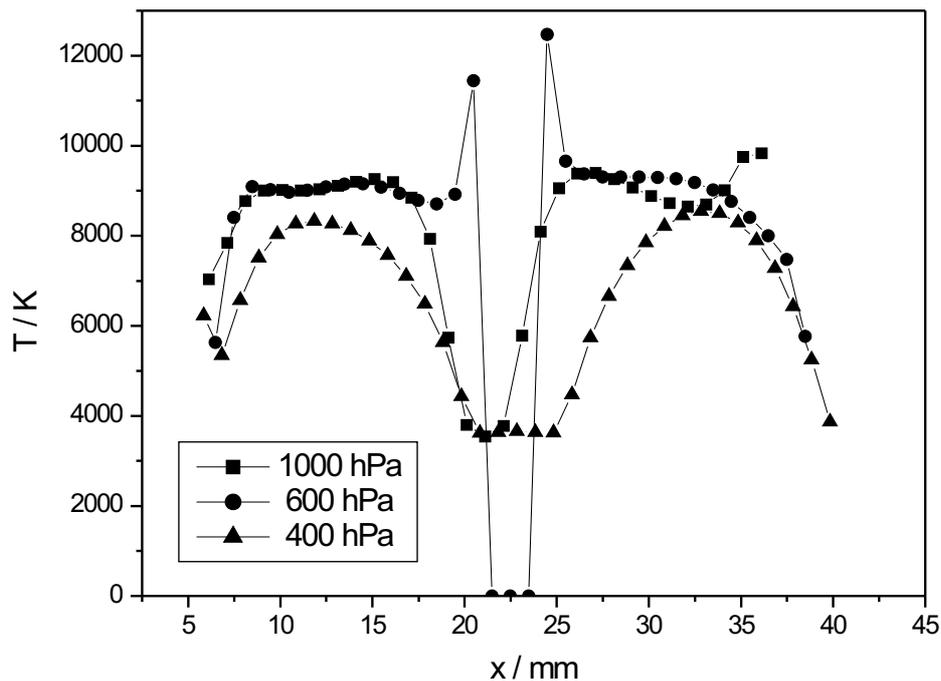


Abbildung 5.10: Gemessene Temperaturverteilung bei Druckänderung, Trägergasfluss 4 slm, Zentralgasfluss 4 slm, Mantelgasfluss 60 slm, Leistung 10 kW, z-Position 48 mm.

5.1.3 Temperatur bei Änderung der Generatorleistung

Der Einfluss der Generatorleistung auf die Temperaturprofile ist in Abb. 5.11 und 5.12 gezeigt. Im Spulenbereich erreichen die Temperaturen in beiden Fällen Werte um 10000 K. Bei einer Leistung von 11 kW fallen die Temperaturen jedoch zum Plasmaende hin schneller ab, der Unterschied zur Messung bei 20 kW beträgt an der letzten Messposition schon 2000 K. Generell sind höhere Leistungen für die Pulververdampfung vorzuziehen, solange das Entladungsrohr unbeschädigt bleibt. Für Variation der Leistung wurden nur für Plasmen mit Wasserinjektion Modellrechnungen durchgeführt (siehe Abb. 4.25 und Abb. 4.26). Hier wird das gleiche Verhalten vorausgesagt: Die Temperaturen im Plasmaschweif steigen mit Erhöhung der Leistung in der Plasmamitte um etwa 2000 K, am Rand von 500 K auf fast 1000 K.

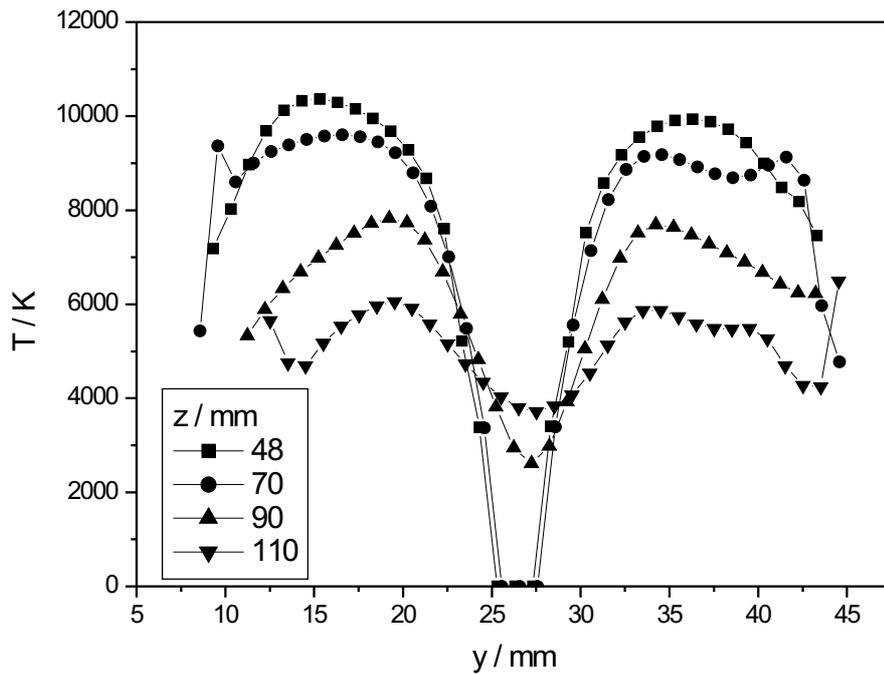


Abbildung 5.11: Gemessene Temperaturprofile bei 11,2 kW, Trägergasfluss 1.5 slm, Zentralgasfluss 5 slm, Mantelgasfluss 60 slm, Druck 500 hPa.

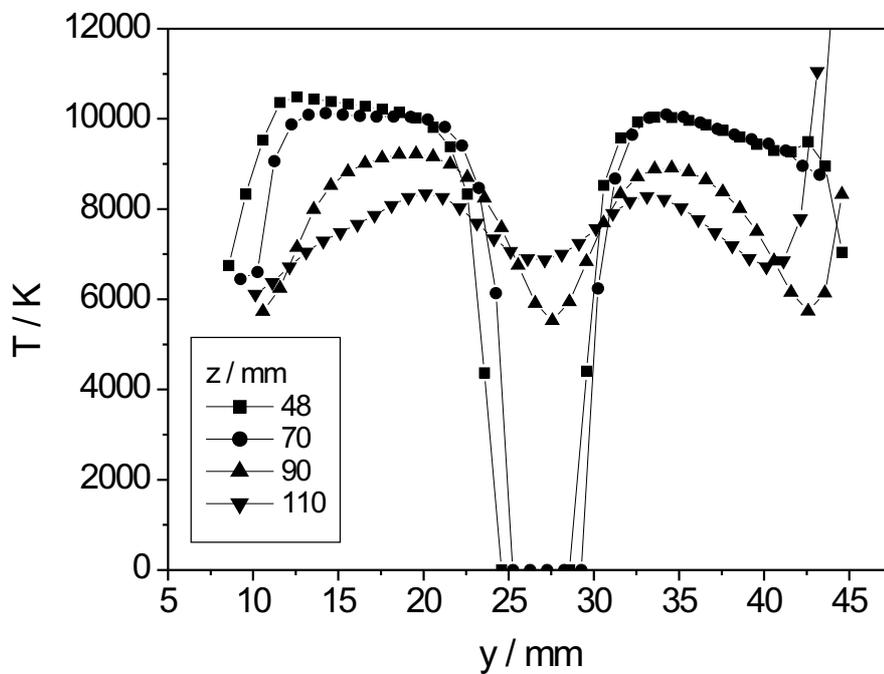


Abbildung 5.12: Gemessene Temperaturprofile bei 20 kW, übrige Plasmabedingungen siehe Abb. 5.11.

5.2 Einflüsse von Plasmaparametern auf die Partikelverdampfung

Das eigentliche Interesse gilt der Menge der verdampften Zirkoniumatome. Mit Hilfe der Imaging-Spektroskopie wurde das Plasma systematisch unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht, um festzustellen, wann das Zirkoniumdioxid am besten verdampft. Geändert wurden dabei die Plasmaparameter Trägergas, Zentralgas, Leistung und Druck.

5.2.1 Zirkoniumdichte bei verschiedenen Gasflüssen

In Abb. 5.13 und 5.14 sind absolut vermessene Emissionsprofile der Zr I-Linie bei 613,46 nm dargestellt, die bei verschiedenen Trägergasströmen, 6 bzw. 3 slm, gemessen wurden. Bei hohem Trägergasstrom ist die Emission um etwa eine Größenordnung geringer als bei niedrigem Gasstrom. Auch steigt hier die Emission erst am Plasmaausgang an, während bei 3 slm der Anstieg weiter stromaufwärts erfolgt, bei einer Axialposition von 130 mm ein Maximum erreicht und dahinter wieder absinkt. Der Grund dafür ist, dass die Zr-Atomdichte durch Verdampfung nicht weiter zunimmt und die geringere Temperatur an der z-Position von 150 mm zu weniger Lichtemission führt. Außerdem ist der Absolutwert der Emission bei 3 slm um eine Größenordnung höher als bei 6 slm. Daher sind das Hinweise darauf, dass die Verdampfung bei 3 slm schon weiter fortgeschritten ist als bei 6 slm. Ursache ist die verlängerte Verweilzeit der Partikel im Plasma durch den kürzeren Injektionskanal (siehe auch Abb. 4.9) sowie die höhere Axialtemperatur. Diese Beobachtungen sind vergleichbar mit den aus den Messungen mit einer intensivierten CCD-Kamera gewonnenen Ergebnissen, bei denen die Intensität einer Zr-Linie bei unterschiedlichen Betriebsparametern des Plasmas miteinander verglichen wurden [47].

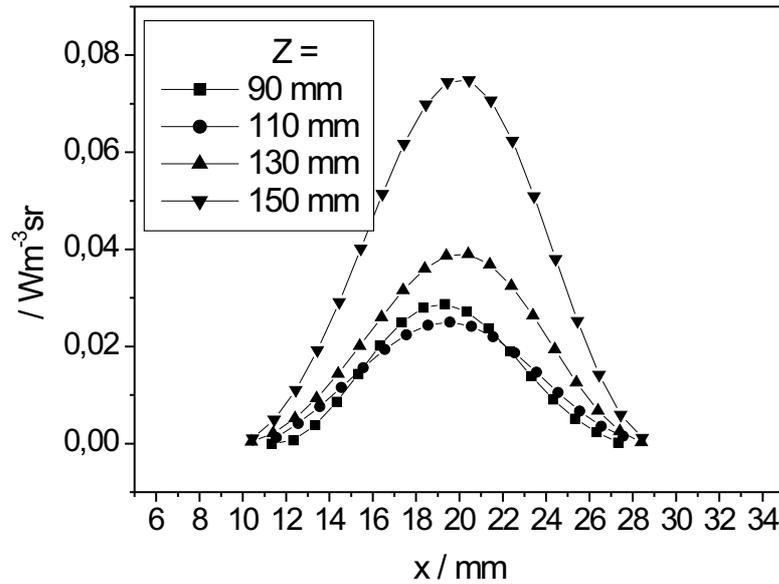


Abbildung 5.13: Zr- Emissionsprofil bei einem Trägergasstrom von 6 slm, Zentralgasfluss 10 slm, Mantelgasfluss 60 slm, Druck 500 hPa, Leistung 10 kW.

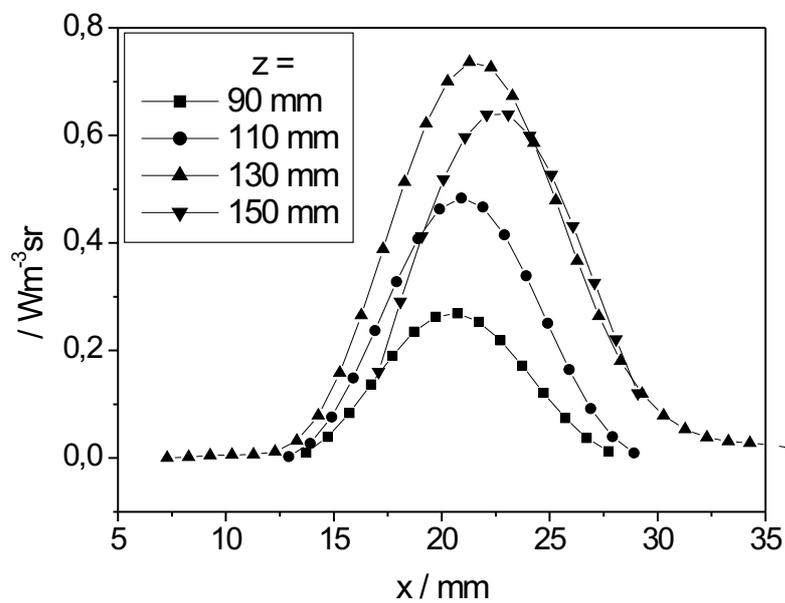


Abbildung 5.14: Zr- Emissionsprofil bei einem Trägergasstrom von 3 slm, übrige Plasmabedingungen siehe Abb. 5.13.

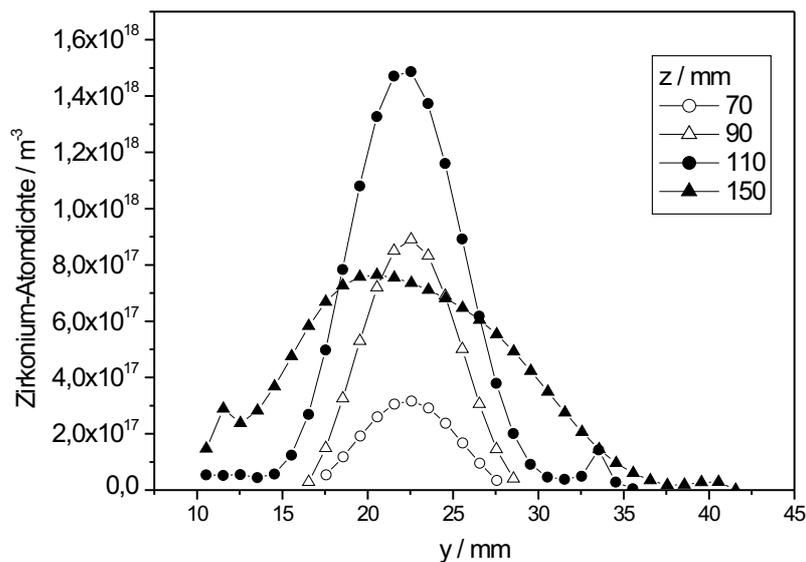


Abbildung 5.15: Gemessene Zr- Dichten bei einem Zentralgasfluss von 15 slm, Trägergasfluss 1.5 slm, Mantelgasfluss 70 slm, Druck 500 hPa, Leistung 13 kW.

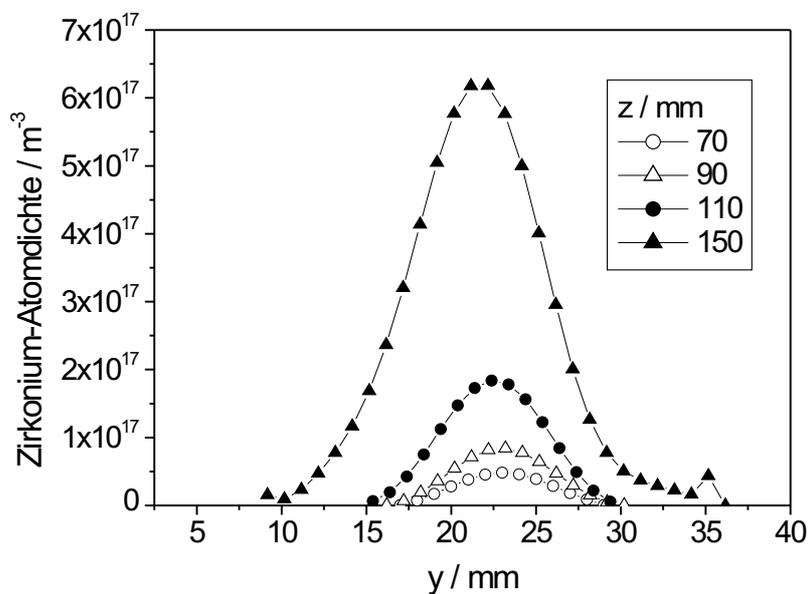


Abbildung 5.16: Gemessene Zr- Dichten bei einem Zentralgasfluss von 30 slm, übrige Plasmabedingungen siehe Abb. 5.15.

In Abb. 5.15 und 5.16 sind Dichteprofile von Zr-Atomen im Plasma dargestellt. Der Maximalwert beträgt $1,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$. Wenn das gesamte eingebrachte Pulver verdampfen und der Dampf sich homogen über einen Querschnitt von 20 mm Durchmesser verteilen würde, müsste die Dichte $8,3 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ erreichen. Der verdampfte Anteil liegt also im Promillebereich. Es ist auch zu erkennen, dass bei dem kleineren Zentralgasfluss von 15 slm die Werte der Dichte um den Faktor 1,5 bis 8 über denen bei 30 slm liegen, wobei der Unterschied bei den z-Positionen 70 und 90 mm besonders groß ist. Der Dichteanstieg erfolgt weiter stromaufwärts. Das bedeutet, dass die Verdampfung bei 30 slm verschlechtert wird. Der höhere Zentralgasfluss führt zu höheren Gas- und damit zu höheren Partikelgeschwindigkeiten, was die Verweilzeit der injizierten Partikel im Plasma zu sehr verkürzt (vgl. hierzu Geschwindigkeitsmessungen in Abb. 5.17). Dieser Effekt kann auch durch die im vorhergehenden Abschnitt erwähnte Temperaturerhöhung nicht kompensiert werden.

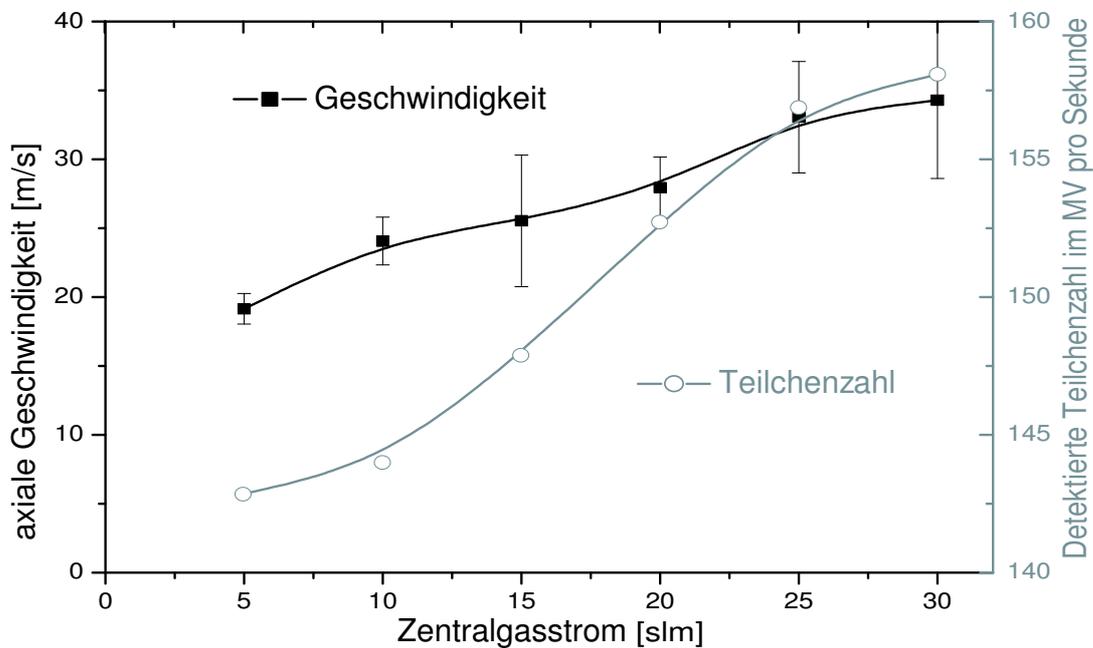


Abbildung 5.17: Messung der axialen Partikelgeschwindigkeiten und Fördermenge bei Variation des Zentralgasstroms (Fließbettförderer, Leistung 10 kW, Druck 500 hPa, Trägergas 1,5 slm, Mantelgas 60 slm, aus [17]).

5.2.2 Zirkoniumdichte bei Druckänderung

Die Dichteprofile in Abb. 5.18 bei verschiedenen Drücken verhalten sich ähnlich für verschiedene z-Positionen und sind nur in der Höhe unterschiedlich. Die Dichte nimmt mit steigendem Druck ab. Das ist dadurch erklärbar, dass sich bei niedrigerem Druck im Plasma ein größeres Druckgefälle zwischen Förderer und Plasma ausbildet, da der Druck in der Gaszuführung immer gleich ist. Deswegen wird mehr Pulver vom Gasstrom mitgerissen. Dieser Effekt überlagert eine eventuelle Verbesserung der Verdampfung durch die erhöhte Temperatur bei höherem Druck.

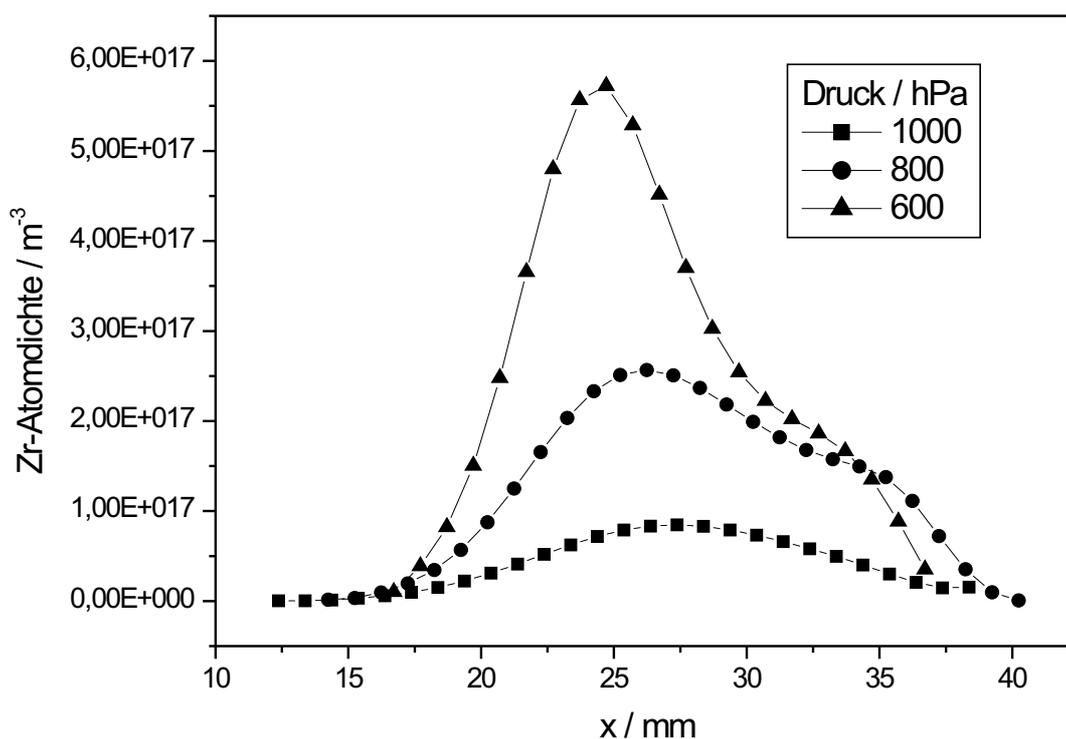


Abbildung 5.18: Gemessene Zr-Atomdichteverteilung bei verschiedenen Drücken, Leistung 11 kW, Trägergasfluss 1.5 slm, Zentralgasfluss 5 slm, Mantelgasfluss 60 slm, z-Position 130 mm.

5.2.3 Zirkoniumdichte bei Änderung der Generatorleistung

Die Veränderung der eingekoppelten HF-Leistung hat nach Abschnitt 5.1.3 einen Temperaturunterschied von bis zu 2000 K zur Folge. Daher wäre auch ein großer Einfluss auf die Verdampfung zu erwarten. Das ist jedoch nicht der Fall (Abb. 5.19 und 5.20). Die Verdoppelung der Generatorleistung von 11 kW auf 20 kW führt nur zu einem Dichteanstieg von ca. 40%. Durch die höhere Leistung steigt die Temperatur an, wie in Abb. 5.11 und 5.12 gezeigt ist. Für die Verbesserung der Verdampfung hat die Änderung des Trägergasstromes jedoch größere Auswirkung.

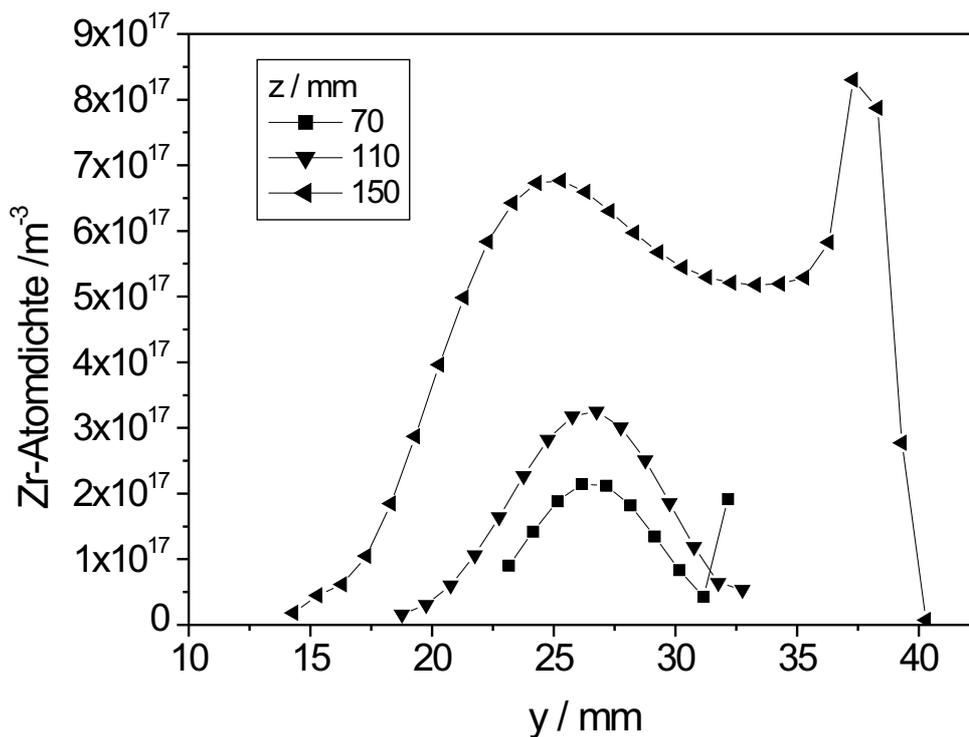


Abbildung 5.19: Gemessene Zr-Atomdichteverteilung bei einer Generatorleistung von 11 kW, Trägergasfluss 1.5 slm, Zentralgasfluss 5 slm, Mantelgasfluss 60 slm, Druck 500 hPa.

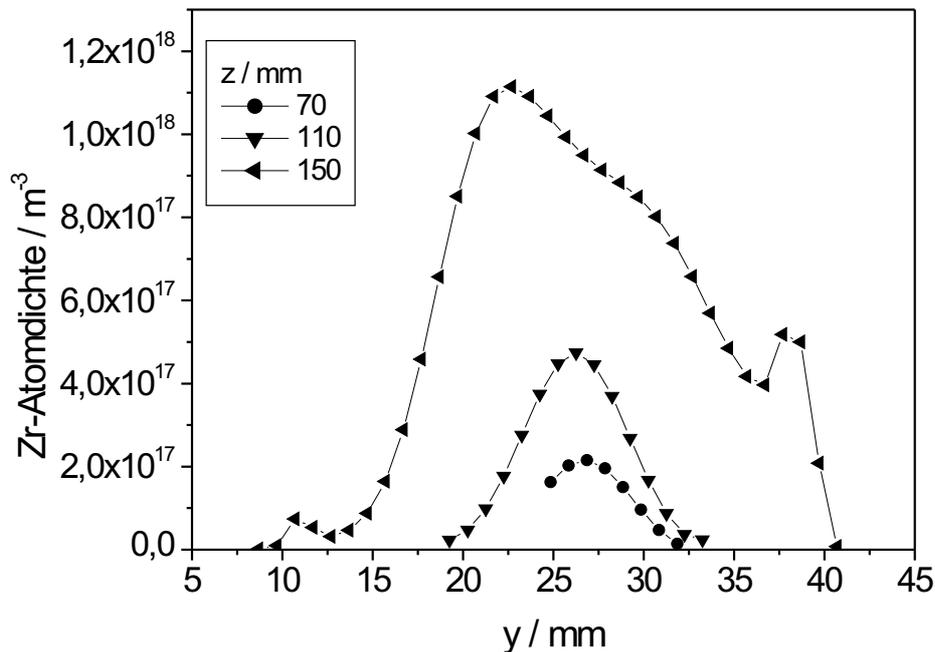


Abbildung 5.20: Gemessene Zr-Atomdichteverteilung bei einer Generatorleistung von 20 kW, übrige Plasmabedingungen siehe Abb. 5.19.

5.2.4 Auswirkung der Pulverkorngröße

Wie die Modellrechnungen zur Partikelverdampfung zeigen, hat die Pulverkorngröße einen entscheidenden Einfluss auf die Verdampfung. Da nur unterhalb einer Partikelgröße vollständige Verdampfung vorausgesagt wird, ist es wünschenswert, möglichst kleine Partikel einzusetzen. Doch nicht jeder Pulverförderer ist für jede Partikelgröße geeignet. Der Scheibenförderer besitzt ein Förderverhalten, das starken zeitlichen Schwankungen unterliegt, so dass bei Mittelung über mehrere Messreihen gemessener Emissionskoeffizienten vergleichsweise große Fehlerbalken auftreten können. Ein besonders extremes Beispiel zeigt Abb. 5.21. Die Berechnung von Dichten aus diesen Daten ist daher nicht sinnvoll. Beim Fließbettförderer dagegen (Abb. 5.22) ist das Förderverhalten stabil genug, so dass derartige Probleme nicht auftreten.

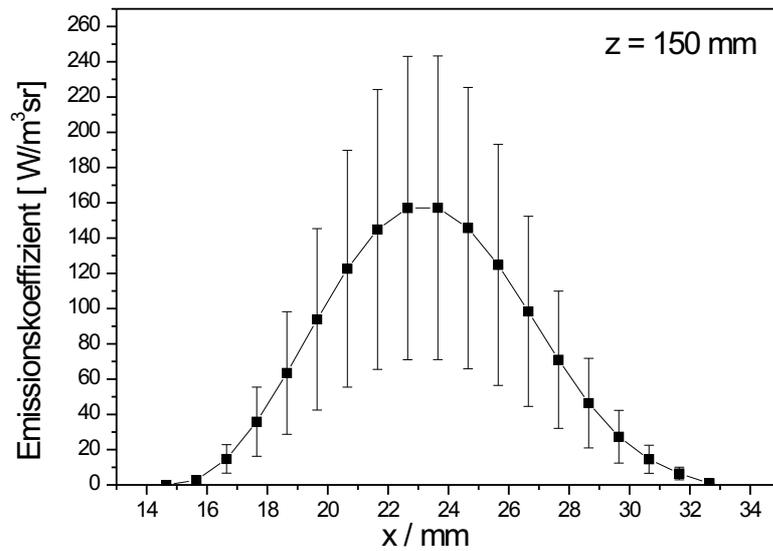


Abbildung 5.21: Gemessene Zirkoniumemission bei Einsatz des Scheibenförderers, 70 slm Mantelgas, 10 slm Zentralgas, 3 slm Trägergas, 500 hPa, 11 kW, z-Position 150 mm.

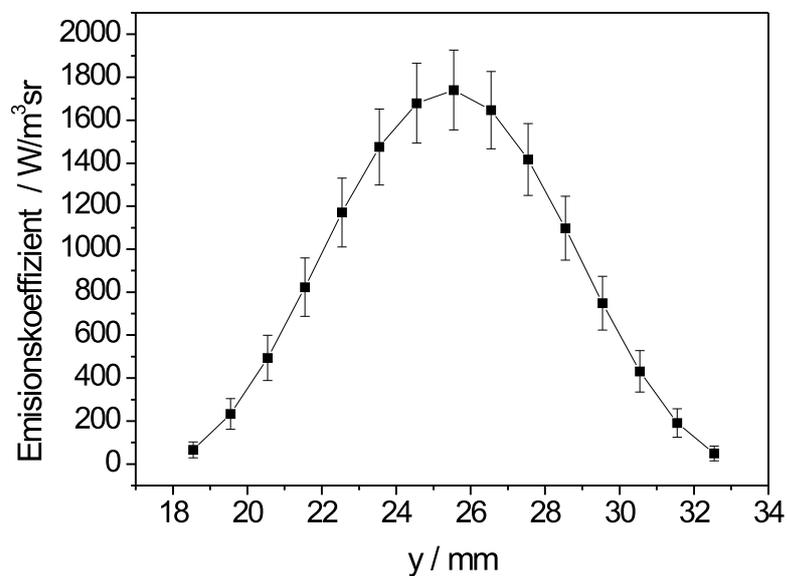


Abbildung 5.22: Gemessene Zirkoniumemission bei Einsatz des Fließbettförderers, z-Position 150 mm, Plasmabedingungen wie in Abb. 5.21.

Die Messungen, die in den vorherigen Abschnitten gezeigt wurden, sind alle unter Verwendung von Pulver mit einer Partikelgröße von $10\ \mu\text{m}$ durchgeführt worden. Bei Verwendung von Ausgangspulver mit $3\ \mu\text{m}$ mittlerer Partikelgröße ist die gemessene Zr-Dichte zwar noch geringer als bei $10\ \mu\text{m}$, wie in Abb. 5.23 zu sehen ist. Der Grund ist, dass das hierbei verwendete feinere Sieb im Förderer mehr Pulver zurückhält. Die Förderung ist jedoch auch über den Zeitraum von einer Stunde hinaus zeitlich stabil.

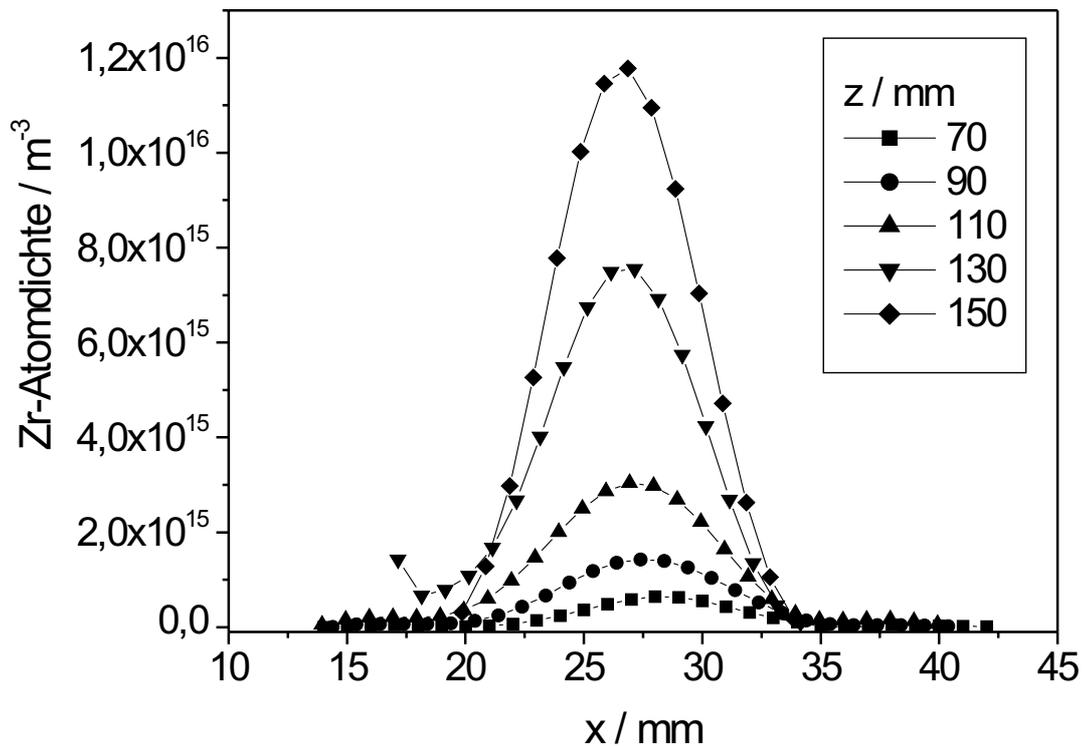


Abbildung 5.23: Gemessene Zirkoniumemission bei Einsatz des Fließbettförderers, Plasmabedingungen wie in Abb. 5.21.

Aus dem in Kap. 3.3.3 beschriebenen chemischen Nichtgleichgewichtsmodell wurden für den Fall einer Partikelgröße von $3\ \mu\text{m}$ die Dichten der einzelnen Spezies berechnet. Ihren zeitlichen Verlauf zeigt Abb. 5.24. Die Zeitskala bezeichnet die Zeit nach Austritt aus der Injektionssonde. Man erkennt teilweise Sprünge in den Dichten, die durch die diskreten Zeitschritte des Verdampfungsmodells für die Partikel (Kap. 3.3.4) verursacht

werden. Die Zeit, in der die Partikel das Plasma bei einer Geschwindigkeit von 30 m/s durchqueren, beträgt 2,7 ms. Nach dieser Zeit ist gerade die Enddichte im Modell erreicht, d.h. die Dissoziation ist abgeschlossen.

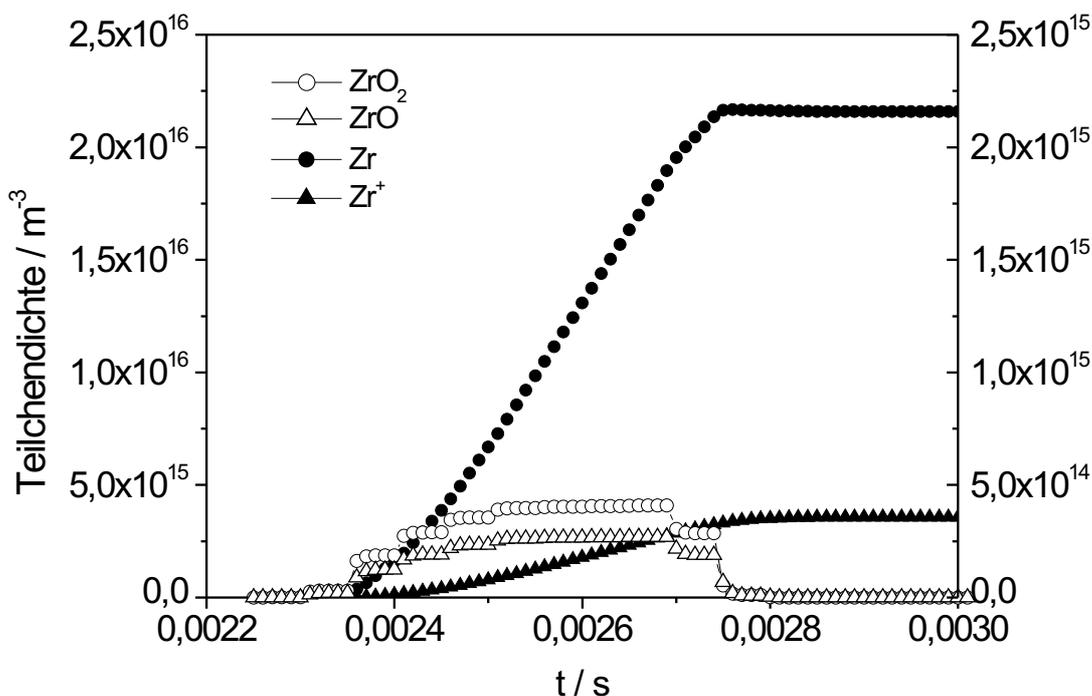


Abbildung 5.24: Berechnete Teilchendichten der einzelnen Spezies bei der Dissoziation von Zirkoniumdioxid (linke Skala: Zr und Zr⁺, rechte Skala: ZrO₂ und ZrO), Plasmabedingungen wie in Abb. 5.21.

Trotzdem ist die Verdampfung der Partikel unvollständig: Wie das Verdampfungsmodell für die Partikel zeigt, ist die Plasmatemperatur am Plasmaende bereits soweit gesunken, dass der Wärmeverlust der Partikel durch Abstrahlung größer ist als die vom Plasma in der selben Zeit nachgelieferte Wärmemenge. In der Zeit, in der sich die Partikel im heißen Plasmabereich aufhalten, können demnach nur 0,017 % der eingebrachten Menge verdampft werden.

Die Dichte aus der Messung (Abb. 5.23) ist um den Faktor 2 niedriger als die des Modells. Ursache können ungenau bekannte Ratenkoeffizienten sein

und die Tatsache, dass die aus dem Modell resultierenden Temperaturen etwas zu hoch liegen. Die Verluste von Zr-Atomen durch Ionisierung sind dagegen nur in der Größenordnung von 20 %.

5.3 Änderung der Plasmaeigenschaften bei Umkehrströmung

Neben den bisher besprochenen Experimenten mit Vorwärtsströmung wurden Experimente mit Umkehrströmung durchgeführt, siehe Abschnitt 2.2.2. Im folgenden sollen die Messergebnisse an dieser Entladung vorgestellt werden. Bei der Umkehrströmung wird das Arbeitsgas in einem Ring um den Plasmaausgang entgegen der normalen Strömungsrichtung eingeblasen. Die Strömung kehrt im Spulenbereich um und fließt durch die Mitte zurück. Damit soll erreicht werden, dass das Trägergas, das weiterhin vom Fackelkopf her eingeblasen wird, den bei Vorwärtsströmung vorhandenen Wirbel nicht mehr überwinden muss. Bei der Vorwärtsströmung wird das Problem dadurch gelöst, dass die Sonde 30 mm weit ins Plasma hineingeschoben wird, was aber eine starke Kühlung der Sonde erfordert. Außerdem soll die Wandkühlung dadurch verbessert werden, dass das kalte Gas dort eingeblasen wird, wo das Entladungsrohr bei Vorwärtsströmung am heißesten wird. Abb. 5.25 zeigt links eine Emissionsverteilung und rechts eine Temperaturverteilung bei typischen Betriebsbedingungen der Umkehrströmung. Ebenso wie bei der Vorwärtsströmung weisen die Verteilungen in der Mitte ein Loch auf, das vom kalten Trägergas verursacht wird. Die Temperaturen erreichen etwa 9500 K, was ebenfalls mit Messungen an Vorwärtsströmung übereinstimmt.

Im Gegensatz zur Vorwärtsströmung, bei der eine Druckänderung relativ geringe Auswirkungen hat, sind Druckeffekte bei der Umkehrströmung stärker. Bei halbem Atmosphärendruck ist das Plasma keilförmig und erreicht im Spulenbereich fast die Wand des Entladungsrohres, wie in

Abb. 5.26 erkennbar ist. Das Plasma brennt instationär, und ein längerer Betrieb kann das Entladungsrohr beschädigen.

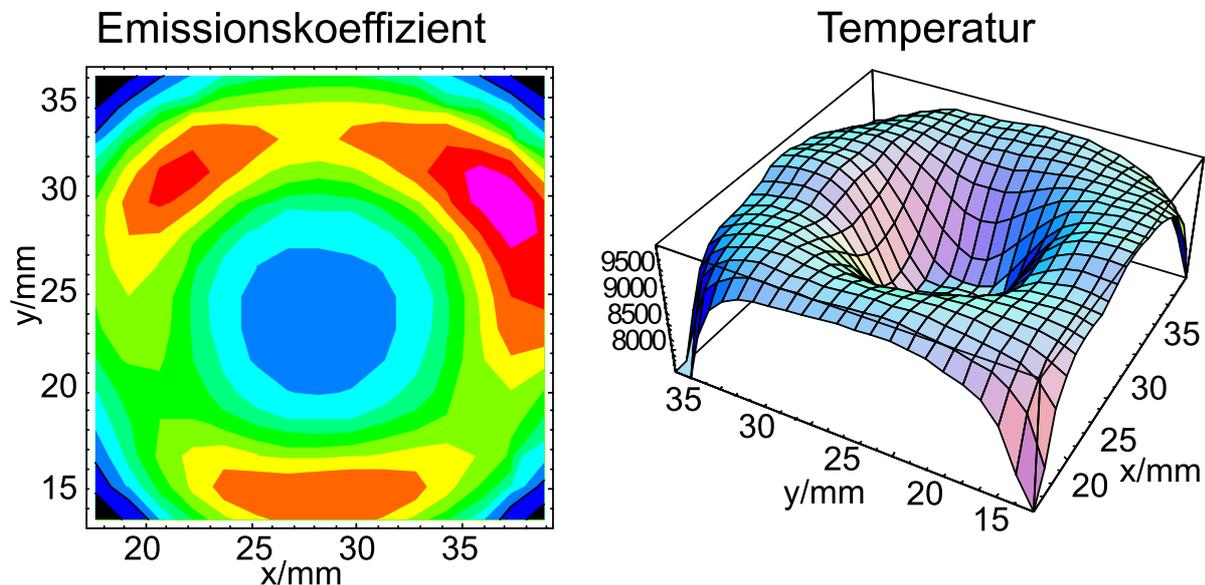


Abbildung 5.25: Emissions- und Temperaturverteilung der Umkehrströmung in der Spulenregion (Plasmagas 70 slm, Trägergas 4 slm, Leistung 11 kW, 1000 hPa).

Die Form bei 1000 hPa ist dagegen ähnlich der bei Vorwärtsströmung (siehe Abb. 5.27). Der Gasstrom am Rand hält das Plasma stabil in der Mitte. Die durch die Umkehrströmung angestrebte verbesserte Wandkühlung funktioniert also nur bedingt, da der Bereich zwischen Induktionsspule und Plasmaausgang zwar stärker gekühlt wird, aber die Zone der größten thermischen Belastung sich stromaufwärts verschiebt. Zudem setzt sich im Spulenbereich ein Teil des injizierten Pulvers auf dem Entladungsrohr ab. Der Wert des Emissionskoeffizienten nimmt auf das 5 - 6-fache zu, wenn der Druck von 500 auf 1000 hPa erhöht wird. Diese Zunahme entspricht der bei Vorwärtsströmung.

In Abschnitt 4.3.3 wurden Modellrechnungen zum Einströmwinkel durchgeführt. Das Ergebnis war, dass ein Winkel von 30 Grad optimal war. Im Experiment zeigte sich, dass bei diesem Winkel das stationärste Plasma erzeugt werden konnte, so dass alle Messungen hiermit durchgeführt wurden.

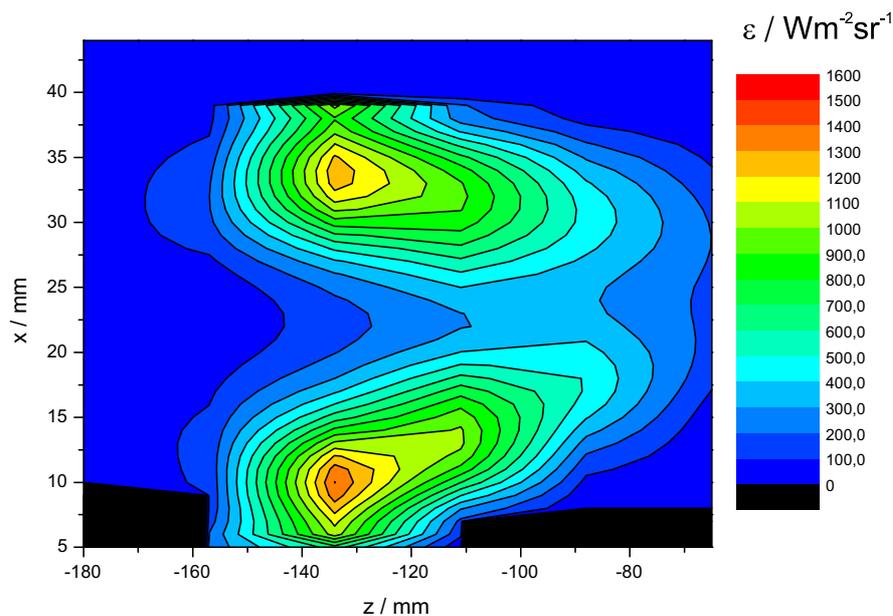


Abbildung 5.26: Längsschnitt durch die gemessene Emissionsverteilung (Ar-Linie 706,7 nm), Umkehrströmung bei 500 hPa, 70 slm Plasmagas und 4 slm Trägergas, Leistung 10 kW. Die Innenwand des Entladungsrohres befindet sich bei $x=2$ mm und $x=48$ mm. Die z -Achse ist im Vergleich zur Modellierung umgekehrt.

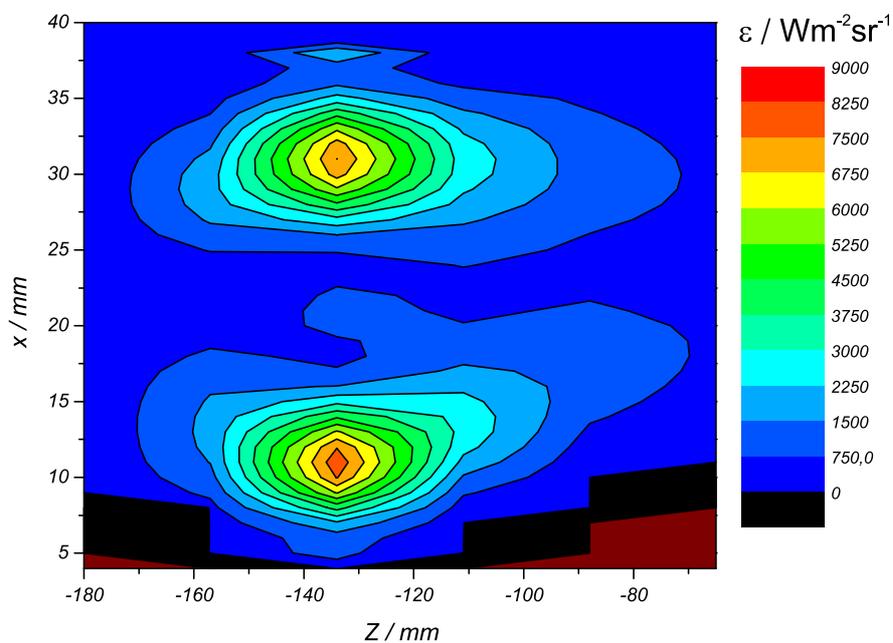


Abbildung 5.27: Längsschnitt durch die gemessene Ar-Emissionsverteilung der Umkehrströmung bei 1000 hPa, 70 slm Plasmagas und 4 slm Trägergas, Leistung 11 kW.

Bei der Injektion von Pulver in das Plasma mit Umkehrströmung zeigt sich, dass diese Strömungsform für Pulververarbeitung nicht sehr gut geeignet ist. In Abb. 5.28 ist ein Emissionsprofil von Zirkonium dargestellt. Die hohen Werte am Rand rühren von einer dort hohen Zirkoniumkonzentration her. Es entsteht auch ein Belag aus Pulver auf dem Entladungsrohr, der sich unter Umständen durch das Plasma erhitzen und das Rohr beschädigen kann. Ursache ist, dass ein Teil der ins Plasma injizierten Partikel vom Wirbel nahe der Einströmöffnung erfasst werden. Wie aus den Modellrechnungen (Abb. 4.15) ersichtlich ist, werden sie dann in den äußeren Gasstrom transportiert. Die Zentrifugalkraft, die durch die Azimutalkomponente der Geschwindigkeit erzeugt wird, drückt die Partikel zusätzlich nach außen, so dass sie sich auf der Rohrwand ablagern. Die Experimente mit der Umkehrströmung wurden daher nicht weiter verfolgt.

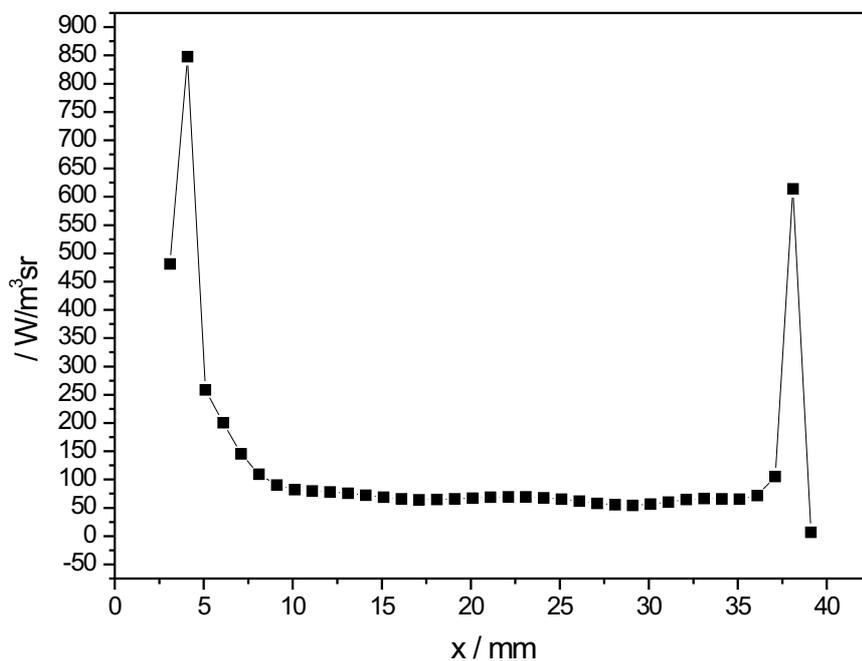


Abbildung 5.28: Emissionsverteilung von Zr bei Umkehrströmung in der Spulenregion (Plasmagas 70 slm, Trägergas 4 slm, Leistung 11 kW, 1000 hPa).

5.4 Injektion von Flüssigkeiten

Bei der Injektion wässriger Lösungen ins Plasma wird dieses deutlich verändert, wie auch schon in Kapitel 4 dargelegt wurde. Dadurch erhält man ein anderes Temperaturfeld, und Wasserstofflinien können vermessen werden.

Aus der Breite der H-Balmer-Beta-Linie kann auch die Elektronendichte bestimmt werden. Die resultierenden Werte sind in 5.29 gezeigt und liegen alle im Bereich zwischen $1 \cdot 10^{21}$ und $5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Diese Werte werden nur am Plasmarand und im Injektionskanal unterschritten.

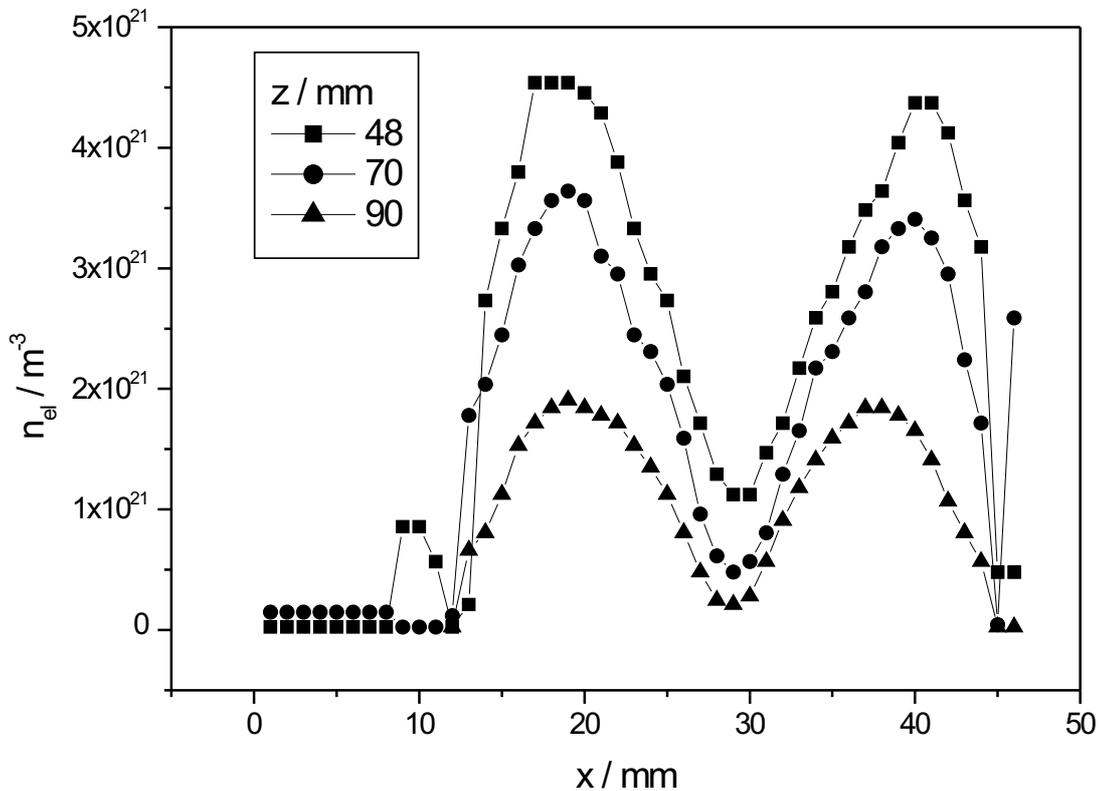


Abbildung 5.29: Elektronendichte aus der H-Balmer-Beta-Linie bei Wasserinjektion, Plasmabedingungen wie in Abb. 5.30.

Die Elektronen werden dabei hauptsächlich vom Argon geliefert, das im heißesten Bereich zu etwa einem Prozent ionisiert ist. Beiträge von anderen Spezies wie Zr spielen wegen deren geringer Dichte keine Rolle, auch wenn ihre Ionisierungsenergie deutlich niedriger ist als die von Argon.

5.4.1 Temperaturverteilung bei wasserhaltigen Plasmen

Die Temperaturen im Spulenbereich sind mit ca. 9500 K vergleichbar denen mit Trockenförderung, während im Plasmaschweif eine mit 8000 K um etwa 1000 K höhere Temperatur vorliegt. Der Injektionskanal ist auch hier sichtbar und zieht sich bis in den Plasmaschweif hinein, wobei er im Einlauf schmaler und im Auslauf breiter als bei wasserlosen Plasmen ist (vgl. Abb. 5.30 und 5.31 mit Abb. 5.1 und 5.3). Dies zeigt auch ein Vergleich mit Temperaturen aus der Modellierung in Abb. 5.32 und Abb. 5.33. Die Temperaturwerte stimmen weitgehend überein, nur im Experiment ist im Plasmaschweif noch der Injektionskanal sichtbar. Im vorderen Plasmabereich ist die heiße Zone deutlich aus der Mitte verschoben. Das ist darauf zurückzuführen, dass der Spraykegel der injizierten Flüssigkeit nicht perfekt koaxial aus der Sondenspitze austritt, so dass die Sonde leicht gekippt wurde.

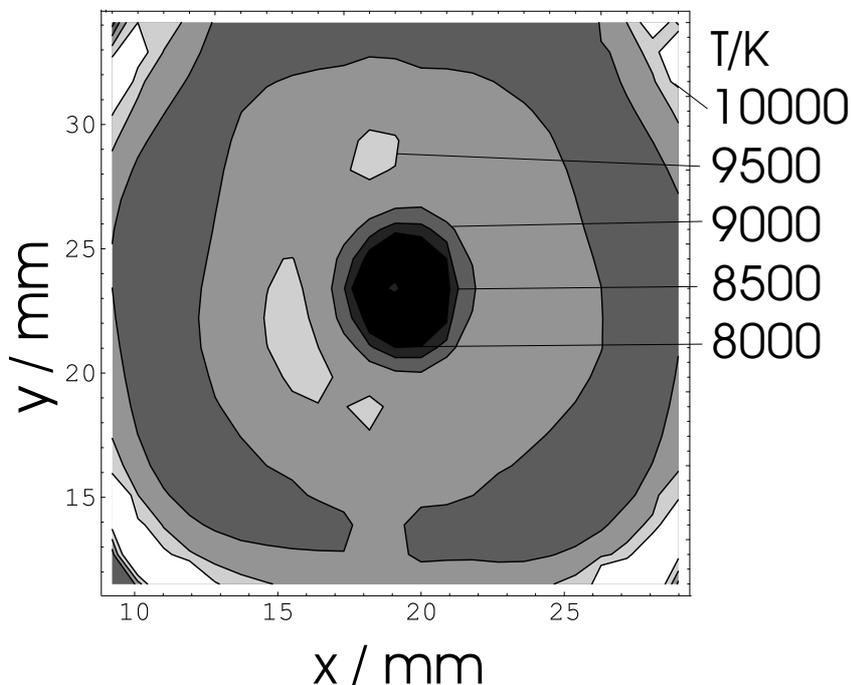


Abbildung 5.30: Gemessene Temperaturverteilung in der Spulenregion bei Hochdruckvernebelung, 130 slm Mantelgas, 10 slm Zentralgas, 500 hPa, 24 kW .

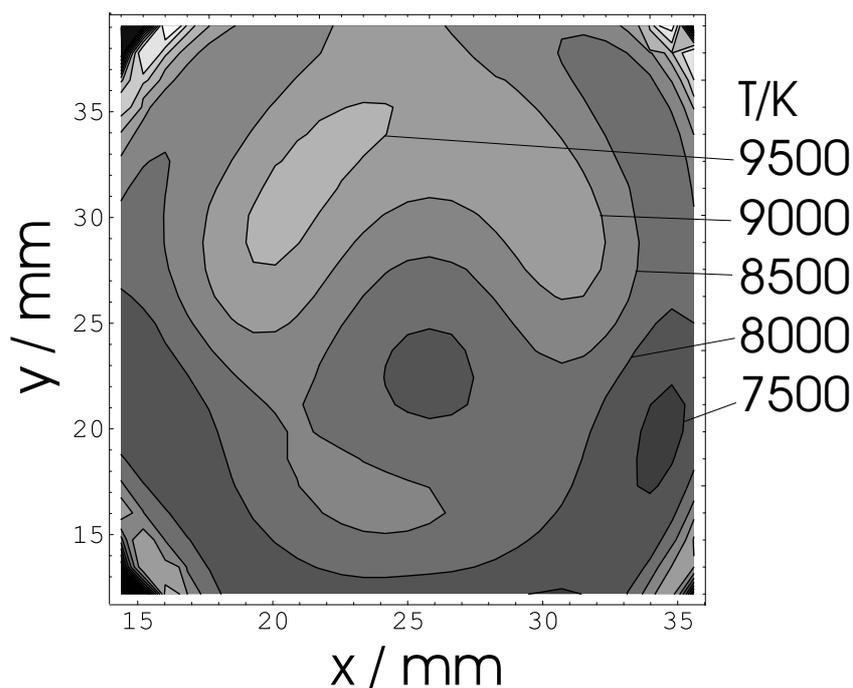


Abbildung 5.31: Gemessene Temperaturverteilung im Plasmaschweif bei Hochdruckvernebelung, Plasmabedingungen wie in Abb. 5.30.

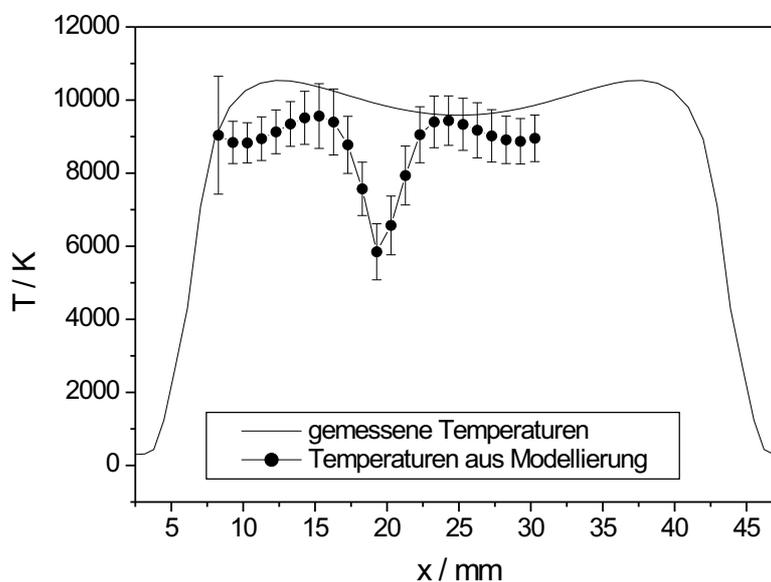


Abbildung 5.32: Vergleich von gemessener und modellierter Temperaturverteilung in der Spulenregion bei Hochdruckvernebelung, Plasmabedingungen wie in Abb. 5.30 .

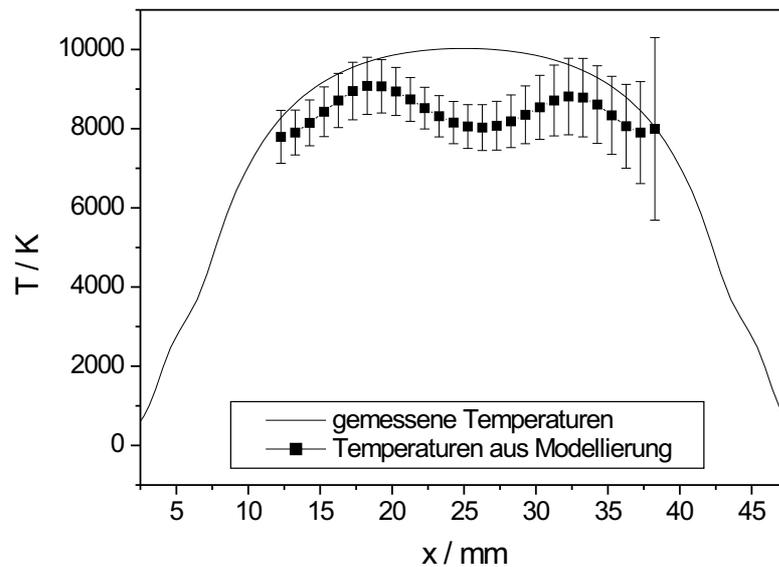


Abbildung 5.33: Vergleich von gemessener und modellierter Temperaturverteilung im Plasmaschweif bei Hochdruckvernebelung, Plasmabedingungen wie in Abb. 5.30.

5.4.2 Wasserstoffdichte bei Einsatz der Hochdruckvernebelung

Bei Vorhandensein von Wasser im Plasma können auch Wasserstofflinien spektroskopisch vermessen werden. Bild 5.34 zeigt das Emissionsprofil der Balmer-Beta-Linie (486,1 nm), das mit den Ergebnissen der Modellrechnung in Abb. 5.35 zu vergleichen ist. Hierfür wurde aus der modellierten H-Atomdichte mit Hilfe des Stoß-Strahlungs-Modells für Wasserstoff die Besetzungsdichte im oberen Energiezustand ermittelt und in den optisch dünnen Emissionskoeffizienten umgerechnet. Die Wassermenge, die im Modell eingestellt wurde, betrug 8 slm, was der im Experiment injizierten Menge von 11 ml pro Minute entspricht. Die Form der Emissionsprofile aus Messung und Modellierung stimmt gut überein, die Zahlenwerte unterscheiden sich um etwa 60 %.

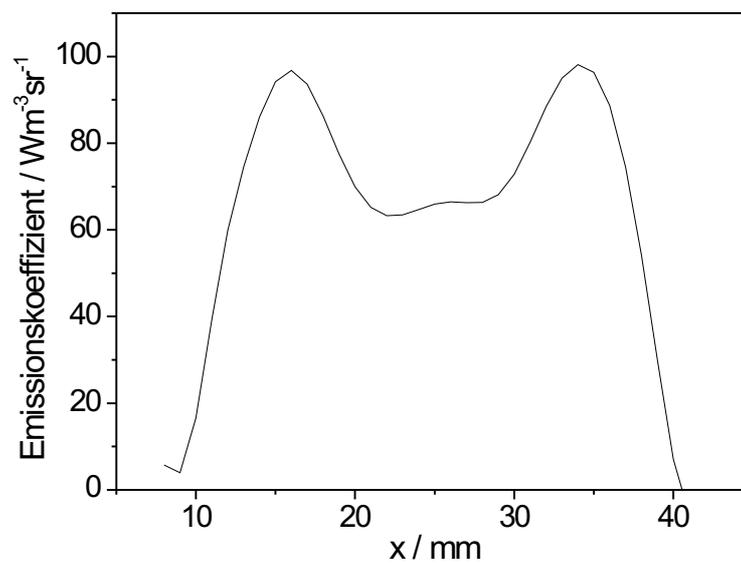


Abbildung 5.34: Gemessenes Emissionsprofil der Wasserstoff-Balmer-Beta-Linie ($z = 48$ mm), Plasmabedingungen wie in Abb. 5.30.

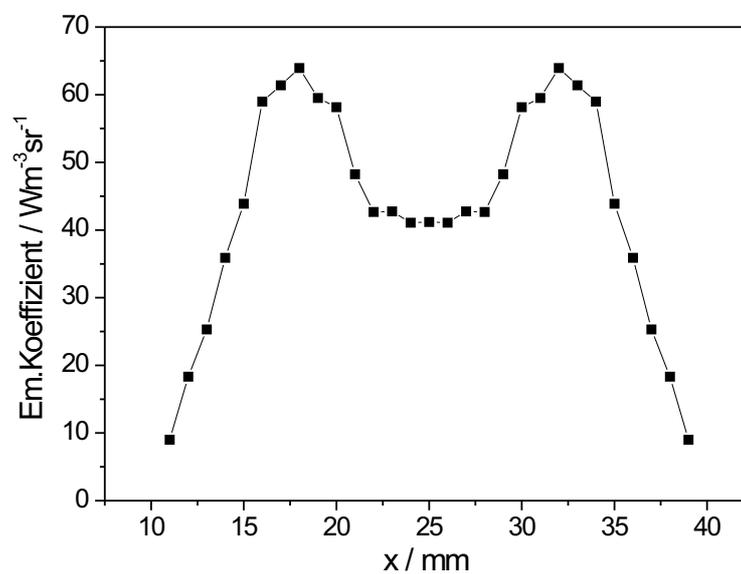


Abbildung 5.35: Emissionsprofil der Wasserstoff-Balmer-Beta-Linie aus Modellierung und dem Stoß-Strahlungs-Modell ($z = 48$ mm), Plasmabedingungen wie in Abb. 4.20.

5.4.3 Zirkoniumdichte bei Einsatz der Hochdruckvernebelung

Die Dichte der Zirkoniumatome (siehe Abb. 5.36) ist um eine bis drei Größenordnungen geringer als bei der Trockenförderung. Ursachen sind die höhere Injektionsgeschwindigkeit und die Tatsache, dass erst das Wasser verdampft werden muss, bevor die Verdampfung des gelösten Materials einsetzen kann. Dies zeigt sich auch im Modell (Abb. 5.37): Die Zr-Dichte ist hier nach 3 ms noch nicht auf ihrem Endwert angelangt. Die Anwesenheit von Wasser im Plasma führt zwar zu höheren Temperaturen, dieser Vorteil kann den Nachteil des zusätzlichen Bedarfs von Wärme für die Wasserverdampfung jedoch nicht ausgleichen.

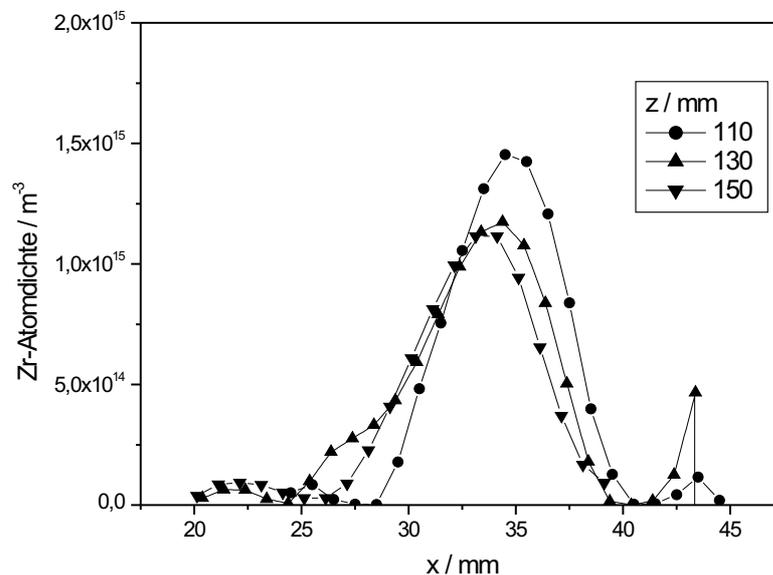


Abbildung 5.36: Gemessene Zirkonium-Atomdichte bei Hochdruckinjektion, Plasmabedingungen wie in Abb. 5.30.

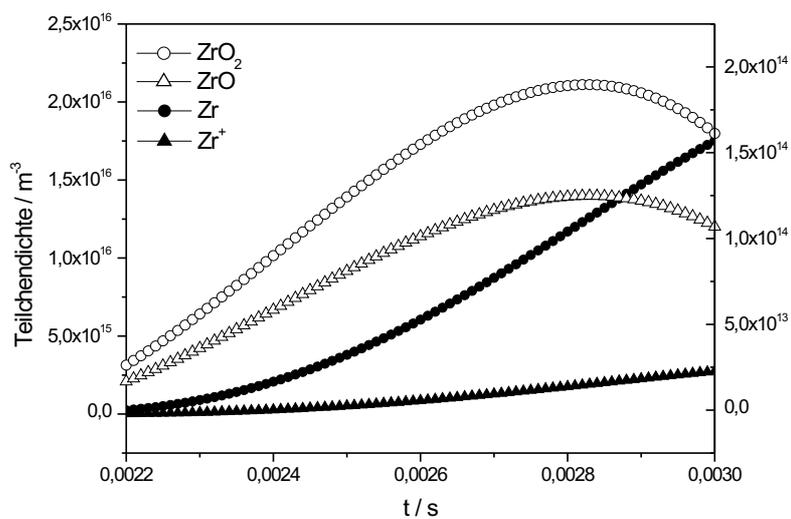


Abbildung 5.37: Berechnete Teilchendichten der einzelnen Spezies bei der Dissoziation von Zirkoniumdioxid bei Hochdruckvernebelung (linke Skala: Zr und Zr⁺, rechte Skala: ZrO₂ und ZrO), Plasmabedingungen wie in Abb. 5.30.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Diese Arbeit hat die spektroskopische Untersuchung einer Plasmaanlage zur Synthese von Nanopulvern zum Thema. Die Aufheizung des Plasmas erfolgt in einer Hochfrequenzentladung (ICP-Entladung), die in strömendem Argon betrieben wird, wobei neben der üblichen wirbelnden Einlaufströmung (Vorwärtsströmung) mit der so genannten Umkehrströmung ein neuartiges Verfahren getestet wurde. Ebenfalls kamen mit Fließbettförderer und Hochdruckvernebelung verschiedene Förderungsverfahren von festen (Pulver) und flüssigen (Tröpfchen) Materialien ins Plasma zum Einsatz. Zur Plasmadiagnostik wurde ein Spektroskopiesystem aufgebaut. Dabei ermöglichte die Verwendung einer aus 50 Fasern bestehenden Faseroptik die gleichzeitige spektral aufgelöste Aufnahme zweidimensionaler Intensitätsprofile. Hiermit werden Temperaturen, die Ladungsträgerdichte des Plasmas und die Dichte verdampfter Spezies gemessen, um die Effektivität der Verdampfung zu überprüfen. Mögliche Abweichungen vom Anregungsgleichgewicht von Argon werden mit einem Stoß-Strahlungs-Modell überprüft. Die Dissoziation von Zirkoniumoxid wird mit einem chemischen Nichtgleichgewichtsmodell nachvollzogen und das Nichtgleichgewicht abgeschätzt.

Ein kommerzieller Fluidodynamik-Code wird zur Modellierung der ICP-Entladung eingesetzt. Er ermöglicht die simultane Berechnung von Strömungs- und Temperaturfeldern unter Berücksichtigung der Turbulenz und der elektromagnetischen Felder. Der Code wurde erweitert, um auch mehrkomponentige Plasmen, die bei der Injektion von Wasser auftreten, modellieren zu können. Das Modell ermöglicht auch die Berechnung von Temperaturverteilungen in der Wand des Entladungsrohres.

Die gemessenen Temperaturen sind mit 9500 K im Bereich der Induktionsspule den Ergebnissen aus der Modellierung ähnlich, stromabwärts im Plasmaschweif treten jedoch Abweichungen zwischen Messung und Modellrechnungen auf, die teilweise geklärt werden können. Die Temperaturen sind hoch genug, um Zirkoniumdioxid (Verdampfungstemperatur 4548 K), das ins Plasma eingebracht wird, zu verdampfen. Die gemessenen Zirkonium-Atomdichten zeigen jedoch in Verbindung mit numerischer Modellierung des Verdampfungsvorgangs, dass die verwendete Partikelgröße des Ausgangspulvers von $3 \mu\text{m}$ für die im Experiment vorliegende Situation zu groß ist. Schlechter Wärmeübergang vom Plasma auf die Partikel sowie zu kurze Einwirkungszeit führen dazu, dass von der eingebrachten Menge des Materials nur 0,017 % verdampfen. Es konnten jedoch Wege zur verbesserten Verdampfung aufgezeigt werden: Reduzierung der Gasströme, Absenkung des Drucks, Steigerung der HF-Leistung. Die Halbierung des Trägergasstromes verbessert die Verdampfung um den Faktor 10, die Halbierung des Zentralgasstroms mindestens um den Faktor 1,5. Die Erhöhung der HF-Leistung von 11 auf 20 kW hebt die Temperatur um bis zu 2000 K, erhöht die Zr-Dichte aber nur um ca. 40 %. Der Einsatz der Umkehrströmung brachte keine Verbesserung der Pulverbehandlung. Diese Strömungsform ist zwar funktionsfähig, führt aber im Experiment zur Ablagerung von Teilen des injizierten Pulvers auf dem Entladungsrohr. Ein Vergleich von zwei Arten der Prekursor einbringung zeigt die Überlegenheit der Trockeninjektion von Zirkoniumoxid gegenüber der Hochdruckinjektion von in Wasser gelöstem Zirkonylnitrat. Die Dichte verdampfter Zr-Atome liegt bei Ein-

satz des Fließbettförderers immer mindestens eine Größenordnung höher als bei der Hochdruckinjektion. Durch Reduktion der Tröpfchengröße ist es möglich, die Verdampfung bei Flüssigkeitsinjektion noch zu verbessern. Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass Zirkoniumoxid mit der vorhandenen Anlage nicht vollständig verdampft werden kann. Allerdings konnte aufgezeigt werden, wie die Plasmaparameter optimiert werden müssen, um wesentliche Verbesserungen zu erzielen. Um vollständige Verdampfung zu erreichen, ist der Einsatz von Anlagen erforderlich, die größere Plasmen mit höheren Leistungen erzeugen und längeren Verweilzeiten des injizierten Materials ermöglichen. Außerdem benötigt man Ausgangsmaterialien mit kleinerer Pulverkorn- bzw. Tröpfchengröße.

Literaturverzeichnis

- [1] N. RAO, S. GIRSHICK, J. HEBERLEIN ET AL. , Plasma Chemistry Plasma Processing **15**, Nr.4, 581 (1995)
- [2] R. M. YOUNG, E. PFENDER , Plasma Chemistry Plasma Processing **9**, Nr.4, 465 (1989)
- [3] K. TERASHIMA, H. KOMAKI, T. YOSHIDA , IEEE Trans. on Plasma Science **18**, Nr.6, 980 (1990)
- [4] R. HENNE , J. Thermal Spray Technology **37**, 371 (2001)
- [5] V. SEMBER, D. V. GRAVELLE, M. I. BOULOS , J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 1350 (2002)
- [6] D. R. BISWAS, P. S. OH , J. Am. Ceram. Soc. **69**, 90 (1986)
- [7] M. S. J. GANI, R. MCPHERSON , J. Materials Science **15**, 1915 (1980)
- [8] F. GITZHOFFER , Pure and Applied Chemistry **37**, 371 (1996)
- [9] M. KAGAWA, M. SUZUKI, Y. MIZOGUCHI, T. HIRAI, Y. SYONO , J. Aerosol Sci. **24**, Nr.3 349 (1993)
- [10] J. GRABIS, I. STEINS, D. RASMANE, G. HEIDEMANE , J. Europ. Ceram. Soc. **17**, 1437 (1997)

- [11] D. W. HUGHES, E. R. WOODING , Physics Letters **24A**, Nr. 1, 70 (1967)
- [12] J. C. FISTER, J. W. OLESIK , Spectrochimica Acta **46B**, Nr. 67, 869 (1991)
- [13] P. BUCHNER: *Erzeugung und Charakterisierung von ultrafeinen Cu/SiC und ZrO₂-Pulvern im thermischen Hochfrequenzplasma*, Dissertation, Düsseldorf (1998)
- [14] H. SCHUBERT: *Emissionsspektroskopische Messungen an einem induktiv gekoppelten Ar-Plasma zur Synthese ultrafeiner Partikel*, Diplomarbeit, Düsseldorf (1997)
- [15] K. WILLÉE: *Erzeugung ultrafeiner Partikel im thermischen RF-Plasma durch Suspensions-Plasma-Kurzzeitverdampfung*, Diplomarbeit, Düsseldorf (1998)
- [16] J. A. BAKKEN, A. GUTSOL , Plasma Chemistry Plasma Processing **31**, Nr.6, 704 (1998)
- [17] *Bestimmung der Geschwindigkeit und Größe von Partikeln in einer ICP-Plasmaquelle bei Atmosphärendruck* M. WEISS , Dissertation, Düsseldorf (2003)
- [18] J.R. FUHR, W.L. WIESE: *Atomic transition probabilities, in: CRC Handbook of Chemistry and Physics*,**75**, (1995)
- [19] E. BIÉMONT, N. GREVESSE, P. HANNAFORD, R.M. LOWE , Astrophys. J **248**, 867 (1981)
- [20] M. W. BLADES , Applied Spectroscopy **37**, 371 (1983)
- [21] Y. YASUMOTO , IEEE Trans. on Plasma Science **9**, 18 (1981)
- [22] H. R. GRIEM , Phys. Rev. **131**, 1170 (1963)

- [23] W. LOCHTE-HOLTGREVEN: *Plasma Diagnostics*, North Holland, 1968
- [24] H. R. GRIEM: *Plasma Spectroscopy*, McGraw Hill, 1964
- [25] H. W. DRAWIN: *Data for Plasma in Local Thermodynamic Equilibrium*, Gauthier-Villars, 1965
- [26] J. J. A. M. VAN DER MULLEN: *Excitation Equilibria in Plasmas*, Dissertation, Eindhoven (1986)
- [27] L. VRIENS, A. H. M. SMEETS: , *Physical Review A* **22**, Nr.3, 940 (1980)
- [28] M. I. BOULOS, P. FAUCHAIS, E. PFENDER: *Thermal Plasmas*, Addison-Wesley, 1994
- [29] V. M. LELEVKIN, D. K. OTORBAEV, D. C. SCHRAM: *Physics of non-equilibrium Plasmas*, North Holland, 1992
- [30] M. A. LIEBERMAN, A. J. LICHTENBERG: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley, 1994
- [31] J. W. BOND, K. WATSON, J. WELCH: *Atomic Theory of Gas Dynamics*, Addison-Wesley, 1965
- [32] R. W. P.MCWHIRTER: *Spectral Intensities*, Academic Press, New York , 1965
- [33] Y. ZEL'DOVIC, Y. RAIZER: *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Academic Press, New York , 1966
- [34] CFD-ACE+, VERSION 6.2 CFD Research Corporation, Huntsville, Alabama, USA
- [35] M. I. BOULOS , *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 4, 1-21 (1976)

- [36] D. VANDEN ABEELE, P. BARBANTE, G. DEGREGZ, J-P. MELLADO-GONZALEZ , Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. **891**, 368-376 (1999)
- [37] H. FERFERS: *Experimente und numerische Simulationen zum Aufschmelzen und Verdampfen von Metallpartikeln im induktiv gekoppelten Argonplasma*, Diplomarbeit, Düsseldorf (1995)
- [38] T. YOSHIDA, K. AKASHI , J. Appl. Phys. **48**, 2252 (1977)
- [39] R. C. MILLER, R. J. AYEN , J. Appl. Phys. **40**, 5260 (1969)
- [40] A. T. M. WILBERS, J. J. BEULENS, D. C. SCHRAM , J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. **46** 385 (1991)
- [41] D. L. BAULCH, C. J. COBOS, R. A. COX ET AL. , J. Phys. Chem. Ref. Data **21**, 411 (1992)
- [42] J. TROE , J. Phys. Chem. **83**, 114 (1979)
- [43] W. TSANG, R. F. HAMPSON , J. Phys. Chem Ref. Data **15**, 1087 (1986)
- [44] A. B. MURPHY, C. J. ARUNDELL , Plasma Chem. Plasma Processing, Vol. **14**, No. **4** (1994)
- [45] A. B. MURPHY , Plasma Chem. Plasma Processing, Vol. **15**, No. **2** (1995)
- [46] K. CHEN, M. I. BOULOS , J. Phys. D: Appl. Phys. , Vol. **27**, 946 (1994)
- [47] P. BUCHNER, H. SCHUBERT, J. UHLENBUSCH & M. WEISS , Plasma Chem. Plasma Processing, Vol. **21**, No. **1** 1-21 (2001)