



# Räumlich und zeitlich aufgelöste spektroskopische Untersuchungen an filamentierten und diffusen Barrierenentladungen

I n a u g u r a l d i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

vorgelegt von

Ronny Brandenburg

geboren am 20.07.1975

in Greifswald

Greifswald, 11. November 2004

Dekan: .....

1. Gutachter: .....

2. Gutachter: .....

Tag der Promotion: .....

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung der Arbeit</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Die Barrierentladung - Stand des Wissens</b>	<b>7</b>
2.1	Funktionsprinzip und Entladungsmoden . . . . .	7
2.2	Elektrische Charakterisierung . . . . .	11
2.3	Filamentierte Barrierentladungen . . . . .	14
2.3.1	Eigenschaften und Entwicklung der Mikroentladungen . . . . .	14
2.3.2	Chemische Stoffwandlung in N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> -Gasgemischen . . . . .	24
2.4	Diffuse Barrierentladungen . . . . .	26
2.4.1	Einordnung . . . . .	26
2.4.2	Diffuse Barrierentladungen in Helium . . . . .	26
2.4.3	Diffuse Barrierentladungen in Stickstoff . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>34</b>
3.1	Entladungszellen . . . . .	34
3.2	Gas- und Spannungsversorgung . . . . .	35
3.3	Messung der elektrischen Größen . . . . .	37
3.4	Optische Emissionsspektroskopie (Monochromator) . . . . .	38
3.5	Cross-Correlation-Spectroscopy . . . . .	40
3.5.1	Das Prinzip . . . . .	40
3.5.2	Aufbau der Messapparatur . . . . .	42
3.5.3	Diagnostik im Mikrosekunden-Zeitbereich . . . . .	46
3.6	Kurzzeitfotografie mit der I-CCD-Kamera . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Diagnostik an Mikroentladungen in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gasgemischen</b>	<b>49</b>

4.1	Einleitung . . . . .	49
4.2	Elektrische und spektroskopische Charakterisierung . . . . .	50
4.3	Raum-zeitliche Entwicklung der Mikroentladungen . . . . .	52
4.4	Bestimmung der lokalen reduzierten elektrischen Feldstärke und der Elektronendichte . . . . .	57
4.4.1	Das kinetische Modell . . . . .	57
4.4.2	Datenbearbeitung . . . . .	64
4.4.3	Ergebnisse . . . . .	66
4.4.4	Zur Ozonbildung in der Mikroentladung . . . . .	72
4.5	Systematische Variation der $N_2/O_2$ -Gaszusammensetzung . . . . .	74
4.6	Räumlich zweidimensional aufgelöste Entwicklung der Mikroentladungen . . . . .	83
4.7	Statistisches Verhalten der Mikroentladungen . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Untersuchung diffuser Barrierentladungen</b>	<b>91</b>
5.1	Die diffuse Barrierentladung in Stickstoff . . . . .	91
5.1.1	Einleitung . . . . .	91
5.1.2	Elektrische und spektroskopische Charakterisierung . . . . .	92
5.1.3	Raum-zeitliche Entwicklung der Entladung . . . . .	95
5.1.4	Übergang von diffuser zur filamentierter Barrierentladung in $N_2/O_2$ -Gasgemischen . . . . .	99
5.2	Die diffusen Barrierentladungen in Helium und Neon . . . . .	106
5.2.1	Einleitung . . . . .	106
5.2.2	Elektrische und spektroskopische Charakterisierung . . . . .	106
5.2.3	Raum-zeitliche Entwicklung der Entladungen . . . . .	110
5.2.4	$N_2$ -Edelgas-Gemische . . . . .	117
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
	<b>Anhang</b>	<b>124</b>
<b>A</b>	<b>Zum Versuchsaufbau</b>	<b>124</b>
<b>B</b>	<b>Weitere experimentelle Ergebnisse</b>	<b>129</b>



<i>Inhaltsverzeichnis</i>	3
<b>C Spektroskopische Daten</b>	<b>137</b>
<b>D Verwendete Abkürzungen und Symbole</b>	<b>142</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>



# Kapitel 1

## Einleitung und Zielstellung der Arbeit

Barrirentladungen zählen neben der Koronaentladung und der Mikrohohlkathodenentladung zu den nicht-thermischen Plasmen (NTP), die bei Atmosphärendruck erzeugt werden [1]-[3]. Ein NTP ist gekennzeichnet durch eine relativ geringe Gas-temperatur (d.h. nahe Raumtemperatur,  $T_{gas} \approx 300$  K) aber eine hohe kinetische Temperatur der Elektronen ( $T_e \approx 10^5$  K  $\approx 10$  eV). In Anwendungen, in denen energiereiche Elektronen die relevanten chemischen oder strahlungsphysikalischen Prozesse initiieren, stellen die NTP daher eine sehr effektive Form der Energieeinkopplung dar. Da Barrirentladungen bei Atmosphärendruck betrieben werden können, ergeben sich technologische Vorteile gegenüber den Niederdruckplasmen. So kann auf aufwendige Vakuumtechnik und damit eine komplizierte Stapelprozessführung verzichtet werden. Die Skalierung eines Prozesses auf große Maßstäbe und die Implementierung in einen bereits bestehenden Produktionsablauf sind vergleichsweise einfach [2, 4]. Barrirentladungen werden bereits seit vielen Jahren in der Ozonsynthese, zum optischen Pumpen von Gaslasern sowie zur Strahlungserzeugung in Plasmadisplays und UV/VUV-Excimerlampen eingesetzt [3]. Weitere Anwendungspotentiale werden in der plasmachemischen Stoffwandlung und der Oberflächenbearbeitung (Aktivierung, Funktionalisierung, Deposition) gesehen [3, 5, 6, 7].

Die in einer Barrirentladung erzeugten Plasmen sind stark instationär und inhomogen. Der Regelfall ist der filamentierte Entladungsmodus, der durch das Auftreten einer Vielzahl statistisch über den Elektrodenquerschnitt verteilter Mikroentladungen (oder Filamente) gekennzeichnet ist [8]-[10]. Die Mikroentladungen stellen aufgrund ihrer kleinen Ausdehnung (mm-Bereich), kurzen Lebensdauer (einige ns) sowie ihrem statistischen Auftreten bei sinusförmiger Betriebsspannung besondere Anforderungen an die Plasmadiagnostik. Aus diesem Grunde gibt es bislang nur wenige Arbeiten, in denen einzelne Mikroentladungen experimentell untersucht wurden. Der Einfluss einzelner Elementarprozesse und quantitative lokale Plasma-Parameter sind meist nur aus numerischen Simulationen bekannt. Die Optimierung der Effizienz o.g. Anwendungen erfolgt oftmals empirisch.

In den letzten Jahren bestimmten auch sog. diffuse Barrierenentladungen weltweit die wissenschaftliche Diskussion [11]. Im Gegensatz zum filamentierten Regime bedecken diese gleichmäßig die Elektrodenoberfläche. Ihre Erzeugung gelingt nur bei sehr ausgewählten Bedingungen. Sie wurden u.a. in Stickstoff, Helium und Neon bei entsprechender Reinheit der Arbeitsgase und Betriebsspannungen im kHz-Bereich generiert [7, 11, 12]. Die Mechanismen, die zur Homogenisierung führen, sind nicht durchgehend verstanden und werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Insbesondere die Rolle der Volumenprozesse (Einfluss langlebiger Spezies) und die Vorgänge an den Oberflächen (Sekundärprozesse) sind Gegenstand dieser Diskussion.

Die Ziele dieser Dissertation, die im Rahmen des DFG-Sonderforschungsbereiches SFB-198 „Kinetik partiell ionisierter Plasmen“ an der Universität Greifswald im Teilprojekt A10 „Kinetik reaktiver Plasmen unter instationären und inhomogenen Bedingungen im Druckbereich bis 1 bar“ entstand, sind:

- Der Einsatz und die Etablierung einer diagnostischen Methode zur räumlich- und zeitlich aufgelösten Untersuchung von Mikroentladungen im sub-mm- und sub-ns-Bereich: Die Cross-Correlation Spectroscopy ermöglicht die örtlich, zeitlich und spektral aufgelöste Messung der Intensitätsentwicklung von statistisch auftretenden Mikroentladungen. Sie ist eine äußerst empfindliche Methode, da sie auf einer zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung basiert. Die Technik der Cross-Correlation-Spectroscopy wird im Rahmen dieser Arbeit in Greifswald eingesetzt und etabliert. Sie wird durch elektrische Messungen sowie optische Emissionsspektroskopie und eine I-CCD-Kamera ergänzt.
- Beiträge zum Verständnis der Entladungshomogenisierung diffuser Barrierenentladungen: Untersuchungen zur räumlich, zeitlich und spektral aufgelösten Entwicklung diffuser Barrierenentladungen in Stickstoff, Helium und Neon sowie zum Übergangverhalten zwischen diffusem und filamentiertem Modus sollen zu einem Verständnis der relevanten Prozesse und Spezies, die zur Homogenisierung der Entladung beitragen, führen.
- Beiträge zum Verständnis der bei der Entwicklung von Mikroentladungen in Stickstoff-Sauerstoff-Gasgemischen beteiligten Elementarprozesse: Durch die örtlich und zeitlich aufgelöste Messung der Intensitätsentwicklung ausgewählter Spektrallinien wird ein vollständiges Bild der Entladungsentwicklung sowohl im Volumen als auch auf den Oberflächen gewonnen. Durch die Variation des Sauerstoffanteils im Arbeitsgas sollen Aussagen zur Rolle einzelner Elementarprozesse, wie z.B. der Elektronenanlagerung und der Stoßlöschung angeregter Spezies gewonnen werden.
- Die experimentelle Bestimmung lokaler Plasmaparameter: Unter Zuhilfenahme eines kinetischen Modells ist es ein Ziel, aus den Messergebnissen grundlegende lokale Plasmaparameter, nämlich die reduzierte elektrische Feldstärke und die Elektronendichte, zeitaufgelöst experimentell zu bestimmen.

# Kapitel 2

## Die Barrierenentladung - Stand des Wissens

### 2.1 Funktionsprinzip und Entladungsmoden

Die Besonderheit der Barrierenentladung (kurz BE), die auch als dielektrisch behinderte Entladung oder stille Entladung bezeichnet wird, ist die Anwesenheit mindestens eines elektrischen Isolators (der „Barriere“) im Entladungsspalt. Dabei sind vielfältige Entladungsanordnungen möglich. Generell kann zwischen planaren und zylindrischen Reaktoren, sowie zwischen „einseitig“ und „beidseitig behinderten“ Typen unterschieden werden (Abb. 2.1) [13]. Sonderformen sind die Oberflächenentladung und die coplanare Entladung [10].

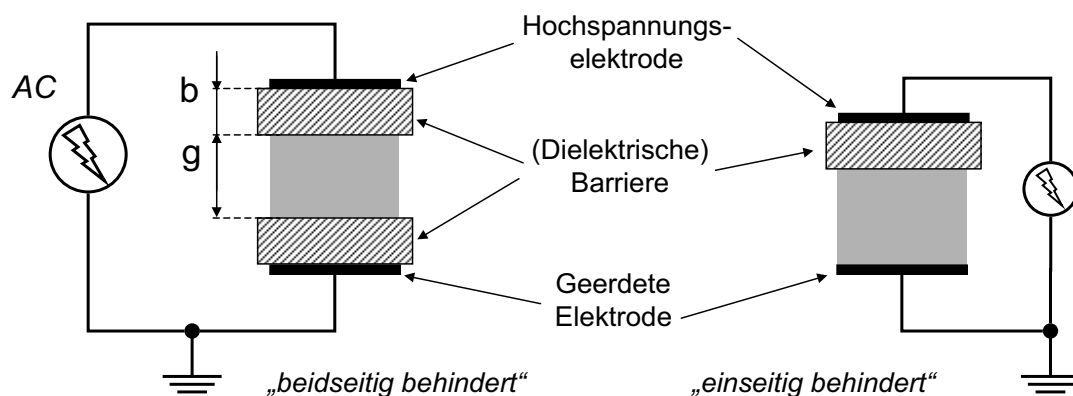
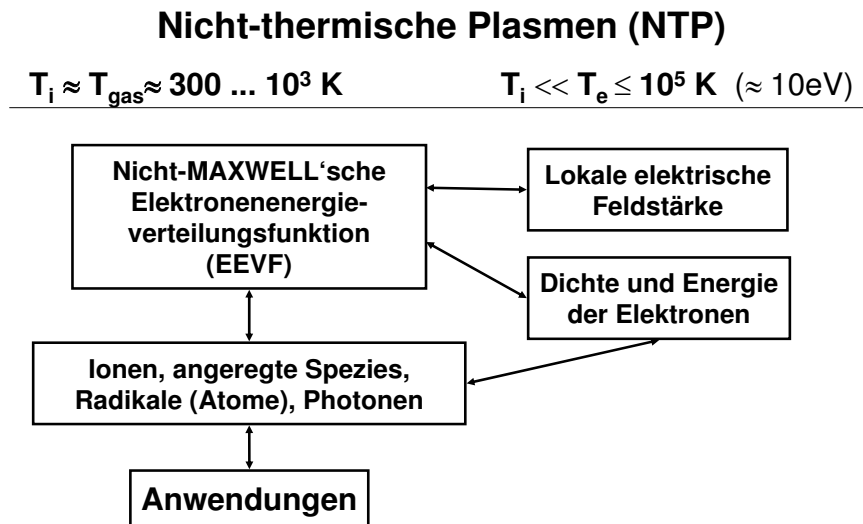


Abbildung 2.1: Prinzip der Barrierenentladung

Im externen Stromkreis kann nur ein Verschiebungsstrom fließen. Deshalb muss der Entladungsbetrieb mit Wechselspannung erfolgen. Die in die Entladung dissipierte Leistung wird durch die Impedanz der Barrieren limitiert und ist damit vom Dielektrikum (d.h. seiner relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  und seiner Dicke  $b$ ) sowie der Anregungsfrequenz abhängig. In der Entladung werden elektrische Ladungsträger erzeugt und transportiert, die auf den Barrieren akkumuliert werden. Dies führt zum Aufbau eines elektrischen Feldes, das dem von außen angelegten Feld entgegengerichtet ist. Wenn das resultierende Feld die erforderliche Feldstärke zum Erhalt der Entladung unterschreitet, erlischt die Entladung. Durch die Barriere werden Ladungsdurchsatz und Entladungsdauer begrenzt und der Übergang zu einem thermischen Plasma (z.B. die Funken- oder die Bogenentladung) verhindert. Das Plasma einer Barrierenentladung ist ein nicht-thermisches Plasma (NTP) [1, 2, 4].

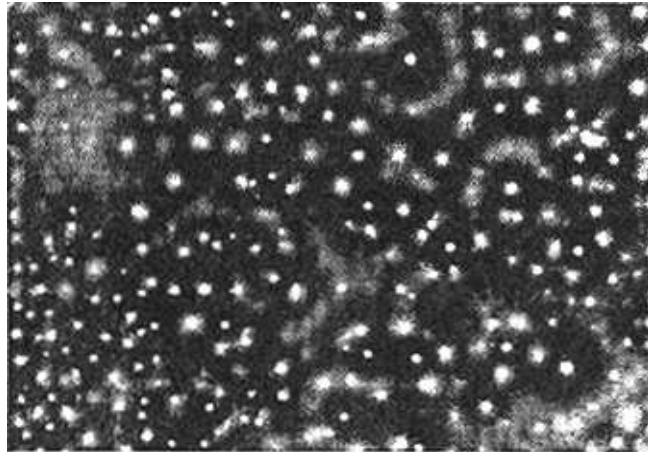


**Abbildung 2.2:** Zur Charakterisierung nicht-thermischer Plasmen

In einem NTP wird der überwiegende Teil der eingekoppelten Energie auf die Elektronen übertragen. Die kinetische Temperatur der Elektronen  $T_e$  beträgt einige eV, während die Gastemperatur  $T_{\text{gas}}$  und die kinetische Temperatur der Ionen  $T_i$  in der Regel nahe der Raumtemperatur sind (siehe Abb. 2.2). Die Elektronenenergieverteilungsfunktion EEVF hat häufig eine stark nicht-MAXWELL'sche Form. Sie wird durch die lokale elektrische Feldstärke eingestellt. Die erzeugten energiereichen Elektronen produzieren aktive Spezies (Ionen, angeregte Moleküle und Atome, Radikale) und Photonen. Durch chemische Reaktionen der aktiven Spezies oder strahlungsphysikalische Prozesse werden die gewünschten Anwendungen realisiert.

Der Betrieb bei Atmosphärendruck ( $p = 1013 \text{ mbar}$ ) erzwingt relativ kleine Entladungsspaltweiten  $g$ , da die zum Zünden erforderliche Spannung nach PASCHEN vom Produkt  $gp$  abhängig ist [14]. Typische Werte von  $g$  liegen im Bereich von einigen hundert  $\mu\text{m}$  bis cm. Damit werden je nach Gasart mehrere kV Spannungs-

amplitude benötigt. Die Betriebsfrequenzen liegen in der Regel zwischen 50 Hz und 50 kHz. BEen können aber auch mit Spannungsimpulsen von einigen Nanosekunden Dauer betrieben werden. Als Barrierenmaterialien werden Glas, Keramiken oder Kunststoffe ( $\varepsilon_r = 4 \dots 7000$ ) mit  $b$  zwischen 0,5 und 2 mm verwendet.

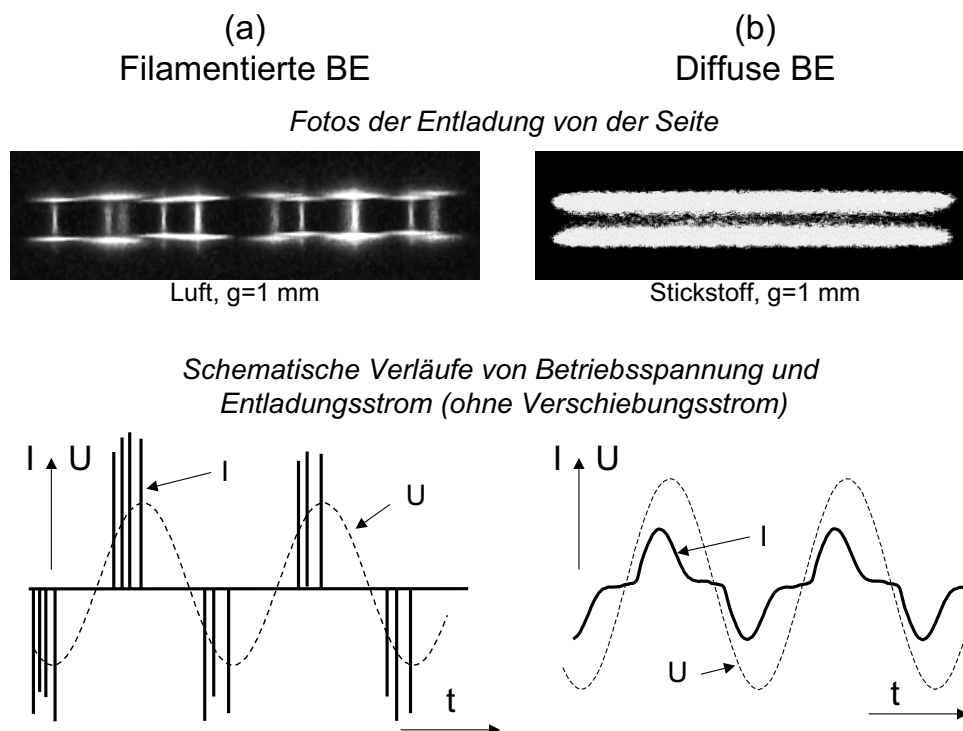


Luft,  $p = 1013$  mbar

**Abbildung 2.3:** Fußpunkte statistisch verteilter Mikroentladungen in einer filamentierten Barrierenentladung, aus [13]

Je nach Betriebsbedingungen (Arbeitsgas, Druck, Frequenz und Amplitude der sinusförmigen Wechselspannung, Art des Dielektrikums etc.) werden unterschiedliche Entladungsmoden beobachtet. In den meisten Fällen ist das Plasma einer BE filamentiert, d.h. es bilden sich viele Mikroentladungen aus (auch als Filamente bezeichnet). Die Mikroentladungen (kurz MEen) haben eine kleine Ausdehnung (Radius von etwa 0,1 mm) und eine kurze Lebensdauer (einige 10 bis 100 ns) [9, 13]. In der Regel sind sie statistisch, aber gleichmäßig über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt, wie in der Abb. 2.3 zu sehen. Unter speziellen Betriebsbedingungen können sich die MEen auch ortsfest über mehrere Periodendauern der angelegten Spannung ausbilden [13] und sogar reguläre Muster (engl. Pattern) formen [11, 15, 16, 17].

Die diffusen BEen hingegen sind durch eine vollständige Bedeckung der Elektrodenoberflächen mit dem Plasma gekennzeichnet [7]. Daher wird dieses Regime auch häufig als homogene BE bezeichnet. Allerdings kann auch eine filamentierte BE bei entsprechend hoher Dichte der MEen den visuellen Eindruck eines uniformen Plasmas erwecken. Daher ist als zweites Merkmal die Periodizität der Entladung heranzuziehen. In der Abb. 2.4 sind diese beiden Charakteristika für eine filamentierte BE in Luft und eine diffuse BE in Stickstoff exemplarisch gegenübergestellt.



**Abbildung 2.4:** Zum Vergleich von filamentierter (a) und diffuser (b) Barrierenentladung anhand von Fotos der Entladung (oberer Teil) und schematischen zeitlichen Verläufen von Spannung und Entladungsstrom (unterer Teil)

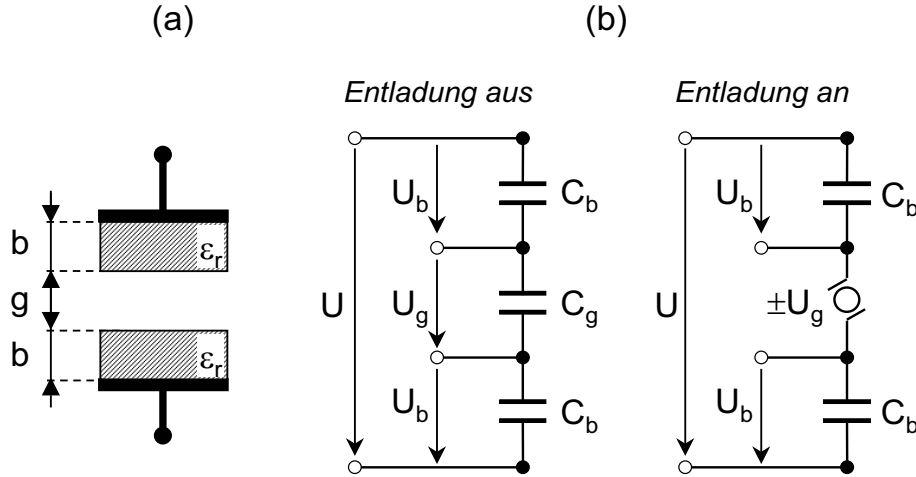
In den schematischen Stromoszillogrammen ist der plasmainduzierte Entladungsstrom aufgetragen. Die MEen haben gegenüber der Periodendauer eine um Größenordnungen kleinere Lebensdauer und treten statistisch auf. Daher sind sie als Spitzen im Strom dargestellt. Im Gegensatz dazu zeigt die diffuse Entladung ein periodisches Verhalten. Es wird nur ein Strompuls beobachtet, dessen Lebensdauer auf der Zeitskala der Periodendauer der angelegten Spannung liegt. Strom und Spannung sind in Phase.

Die Ozonsynthese war die erste und ist auch bis heute eine der am weitesten verbreitete Anwendung der Barrierenentladung. Daher stammen die wichtigsten Erkenntnisse zum Entladungsbetrieb und zur elektrischen Charakterisierung aus der Ozonisator-technologie [9, 10, 18, 19, 20]. Ihre für diese Dissertation relevanten Ergebnisse sind im Abschn. 2.2 zusammengestellt. Der Stand experimenteller und theoretischer Grundlagenuntersuchungen an filamentierten BEen und einzelnen MEen ist im Abschn. 2.3 zusammengestellt. Im Abschn. 2.4 wird eine entsprechende Übersicht zu den diffusen BEen gegeben.



## 2.2 Elektrische Charakterisierung

Das Ersatzschaltbild einer BE-Anordnung ist eine Reihenschaltung von Kapazitäten. Die einzelnen Kondensatoren  $C_g$  und  $C_b$  stehen für die Kapazitäten des Entladungspaltes und der Barriere, wie die Abb. 2.5 zeigt [9, 20].



**Abbildung 2.5:** Eine beidseitig behinderte, symmetrische Barrierenentladung (a) und das zugehörige Ersatzschaltbild (b)

Wird an diese Konfiguration eine Spannung  $U = U_{max} \sin(\omega t)$  kleiner Amplitude angelegt, fließt ein um  $(\frac{\pi}{2})$  phasenverschobener kapazitiver Verschiebungs- oder Blindstrom  $I_{aus}$ . Seine Amplitude ist durch die gesamte Kapazität der Entladungsanordnung  $C_{ges}$  begrenzt.

$$I_{aus} = C_{ges} \omega U_{max} \sin(\omega t + \pi/2) \quad (2.1)$$

Für eine symmetrische, beidseitig behinderte Entladung wie in Abb. 2.5 gilt:

$$C_{ges} = \frac{C_g C_b}{2C_g + C_b} = \frac{C_g}{1 + 2C_g/C_b} = \frac{C_g}{1 + 2b/(\epsilon_r g)} \quad (2.2)$$

wobei  $\omega = \frac{2\pi}{T}$  mit  $T$  als Periodendauer ( $T = f^{-1}$ ,  $f$  = Frequenz der Betriebsspannung  $U$ ).

Wird die Amplitude der Betriebsspannung  $U_{max}$  soweit erhöht, dass der Wert der über dem Gasspalt abfallenden Spannung  $U_g$  die erforderliche Zündspannung des Gases überschreitet, kommt es zum elektrischen Durchbruch im Gasraum. Die zum ersten Zünden erforderliche Spannung  $U_Z$  ergibt sich aus der von PASCHEN empirisch ermittelten Formel, nach der dieser Wert für das jeweilige Gas eine Funktion des Produktes aus der Entladungsspaltweite und dem Druck  $gp$  ist [14]. Durch die Anwesenheit der Barriere wird dieser Wert nicht verändert [19].

Durch die Entladung werden freie Ladungsträger (Elektronen und Ionen) erzeugt

und transportiert. Auf dem anodenseitigen Dielektrikum akkumulieren sich Elektronen, auf dem kathodenseitigen sammeln sich positiv geladene Ionen. Diese Oberflächenladungen erzeugen lokal ein elektrisches Feld, welches dem externen elektrischen Feld entgegengerichtet ist. In der Folge unterschreitet das resultierende Feld die zum Entladungsbetrieb erforderliche Feldstärke und die Entladung erlischt selbständig.

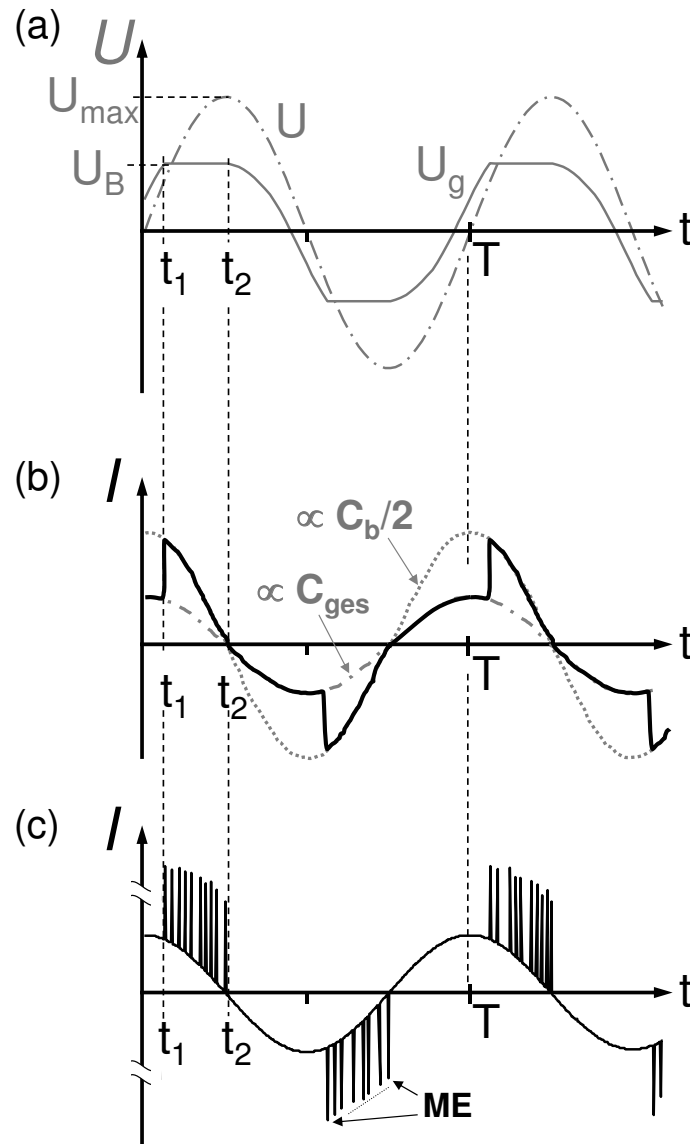
Trotz Migrations- und Rekombinationsprozessen der Ladungsträger auf den Dielektrika nach dem Erlöschen der Entladung verbleibt dort eine Restladung. Nach einigen Entladungszyklen hat sich ein Gleichgewicht an Restladungen auf den Barrieren eingestellt [13]. Ihre Menge ist durch die Frequenz sowie  $b$ ,  $g$  und  $\varepsilon_r$  bestimmt. Nach dem Wechsel der Polarität wird das resultierende Feld durch das Feld der Oberflächenladungen verstärkt und eine geringere externe Spannung ist zum weiteren Erhalt der Entladung notwendig. Diese Spannung wird in strenger Unterscheidung zur Zündspannung als Brennspannung ( $U_B < U_Z$ ) bezeichnet. Der Wert von  $U_B$  ist in gleicher Weise durch das Produkt  $gp$  festgelegt [9].

Setzt die Entladungsaktivität ein, wird im Ersatzschaltbild (Abb. 2.5) die Kapazität des Entladungsspalt  $C_g$  überbrückt. Die Entladungen sind verbunden mit einem Stromfluss, über dem Entladungsspalt fällt die konstante Spannung  $\pm U_g$  ab. An Stelle von  $C_g$  kann daher in guter Näherung eine Spannungsquelle eingesetzt werden [9, 20]. Andere Autoren setzen z.B. einen OHM'schen Widerstand ein [21]. Durch das Überbrücken von  $C_g$  ist der Strom durch den kapazitiven Widerstand der Barrieren begrenzt:

$$I_{an} = \frac{1}{2} C_b \omega U_{max} \sin(\omega t + \pi/2) \quad (2.3)$$

$U_g$  bleibt während der Entladung nahezu konstant auf dem Wert der Brennspannung  $U_B$ , wie Abb. 2.6 (a) schematisch zeigt (für  $t_1 < t < t_2$ ). Der Strom geht beim Zünden von der Kurve ( $\propto C_{ges}$ ) auf die Kurve ( $\propto C_b/2$ ) über (Abb. 2.6 (b)). Der plasmainduzierte Entladungsstrom ergibt sich aus der Differenz von  $I_{an}$  und  $I_{aus}$  für  $t_1 < t < t_2$ . Nach Erreichen des Scheitelpunktes der Spannung ( $t > t_2$ ) entlädt sich die Kapazität  $C_b/2$ ,  $U_g$  fällt unter den Wert von  $U_B$  und die Entladungsaktivität kommt zum Erliegen.

Das beschriebene Verhalten der BE gilt sowohl für den filamentierten als auch für den diffusen Entladungsmodus. Im filamentierten Entladungsregime wird allerdings kein einzelner Strompuls wie in Abb. 2.6 (b) beobachtet. Der Ladungsdurchsatz erfolgt in Form vieler kurzer Strompulse (siehe auch Abb. 2.4), die zeitlich statistisch verteilt sind. Aufgrund ihrer kurzen Dauer haben sie eine viel höhere Amplitude als durch  $C_b/2$  vorgegeben (Abb. 2.6 (c)). Bei größeren Elektrodenoberflächen treten mehrere MEen simultan auf. Sie werden zusammen als Serie von MEen bezeichnet. Für den filamentierten Entladungsmodus ist außerdem zu betonen, dass nur in den Fußpunkten der MEen Oberflächenladungen deponiert werden. So wird eine ME lokal gelöscht, während an anderen Positionen neue MEen gezündet werden können. An der selben Position wird erst dann wieder eine ME auftreten, wenn der Wert der externen Spannung das durch die Oberflächenladungen gebildete Feld zusätzlich



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der Strom- und Spannungsverläufe einer Barrierenentladung; (a) Spannung, (b) Stromverlauf entsprechend der Theorie des Ersatzschaltbildes; (c) realer Stromverlauf in einer filamentierten Entladung

kompensiert oder in der nächsten Halbwelle der Betriebsspannung. Dann wird an den Stellen bevorzugt eine neue ME gebildet, an denen sich die meisten Restladungen befinden und das elektrische Feld lokal verstärken. Somit kann durch die Wahl von  $f$  und  $U_{max}$  die Verteilung der MEen beeinflusst werden. Eine hohe Frequenz und eine niedrige Spannungsamplitude führen zu wenigen MEen pro Halbperiode, die an den selben Positionen brennen. Umgekehrt wird eine größere Anzahl gleichmäßig verteilter MEen erhalten.

Eine weitere Möglichkeit zur elektrischen Charakterisierung ist die Spannungs-Ladungs-LISSAJOUS-Figur. Sie soll hier nur kurz erwähnt werden, da sie in dieser Arbeit kaum zum Einsatz kommt. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens

ist z.B. in [19] und im Anhang auf S. 125 zu finden. Eine LISSAJOUS-Figur wird erhalten, wenn die übertragene Ladung  $Q(t)$  über einen in Reihe zur Entladung geschalteten Kondensator oszillographiert und in Abhängigkeit von  $U(t)$  aufgetragen wird. Sie hat in der Regel die Form eines Parallelogramms, dessen Fläche die pro Periode in die BE dissipierte Energie  $E_{el} = \int_0^T U(t)I(t)dt = \int_0^T U(t)dQ$  ist. Multipliziert mit der Frequenz der Betriebsspannung  $f$  ergibt sich die umgesetzte elektrische Leistung  $P_{el}$ . Weiterhin kann aus der LISSAJOUS-Figur der Wert der extern gemessenen Brennspannung  $U_{min}$  bestimmt werden. Aus  $U_{min}$  lässt sich die über dem Entladungsspalt abfallende Brennspannung  $U_B$  berechnen. Für eine beidseitig behinderte, symmetrische BE gilt:  $U_{min} = (1 + 2C_g/C_b)U_B$ . Eine sich daraus ergebende räumlich und zeitlich gemittelte, reduzierte elektrische Feldstärke  $\langle E/p \rangle$  ist ein nützlicher Ähnlichkeitsparameter.

$$\langle E/p \rangle = \frac{U_B}{gp} \quad (2.4)$$

Unter der Voraussetzung, dass in alle MEen die gleiche Ladung  $q$  transferiert wird, kann mit Kenntnis von  $U_{min}$  auch die Anzahl der ME-Serien pro Halbperiode  $N_{T/2}$  bestimmt werden (siehe Anhang A).

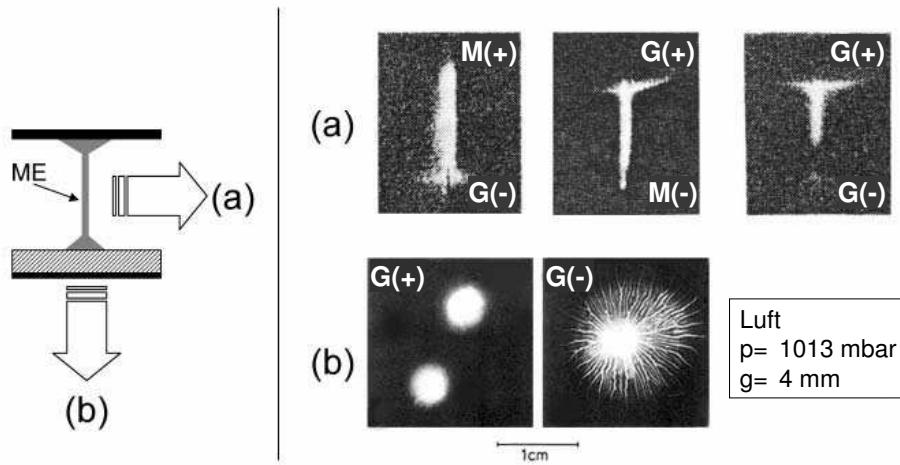
## 2.3 Filamentierte Barrierenentladungen

### 2.3.1 Eigenschaften und Entwicklung der Mikroentladungen

Obwohl schon 1857 durch SIEMENS eine erste BE-Anordnung zur Erzeugung von Ozon vorgestellt wurde [22], wurde ihr filamentierter Charakter erst in den 30-er Jahren des folgenden Jahrhunderts durch BUSS herausgestellt [23]. Unabhängig davon wiesen NAITO et al. in den 1950-er Jahren auf den instationären Charakter des Stromes hin, ehe ab den 1970-er Jahren auch Untersuchungen an einzelnen MEen durchgeführt wurden. KURBANOV et al. verwendeten erstmals halbrunde Elektroden zur Erzeugung ortsfester MEen, die mit elektrischen und optischen Methoden diagnostiziert wurden [9].

Die BE besteht aus zahlreichen MEen, die in der Regel unabhängig voneinander betrachtet werden können. Da die MEen in dieser Dissertation in Gemischen aus Stickstoff und Sauerstoff untersucht werden, konzentriert sich die folgende Diskussion vor allem auf diesen Fall.

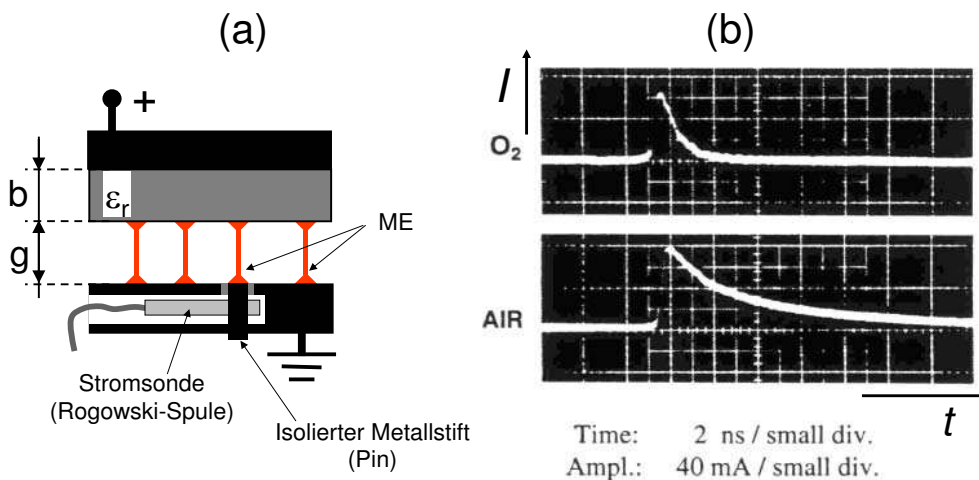
Die Bildung der Mikroentladungen erfolgt in der sog. Gasentladungsphase. Der elektrische Durchbruch führt zu dünnen Entladungskanälen im Gasraum, wie die fotografischen Aufnahmen in der Abb. 2.7 zeigen. Der Radius der ME  $r_0$  liegt im Millimeter- bis sub-Millimeterbereich. An den Dielektrika findet eine Aufweitung des Kanals um ein Vielfaches von  $r_0$  statt. Diese hängt vom Material und der Polarität der Barriere ab. Der Fußpunkt einer ME auf einem kathodischen Dielektrikum



**Abbildung 2.7:** Fotografische Standbildaufnahmen einzelner Mikroentladungen: (a) von der Seite, (b) von Mikroentladungsfußpunkten, aus [25] (M: Metall, G: Glas)

(Abb. 2.7 (b) rechts) hat eine stark verästelte Struktur (LICHTENBERG-Figur), im Falle des anodischen Dielektrikums (Abb. 2.7 (b) links) hingegen werden fast homogene, kreisförmige Fußpunkte erhalten [25].

In den meisten Arbeitsgasen, so auch in Sauerstoff-Stickstoff Gasgemischen, läuft der Durchbruch innerhalb einiger Nanosekunden ab. Dies bestätigen die Aufnahmen des zeitlichen Verlaufes der Strompulse einzelner MEen in einseitig behinderter Entladungskonfiguration in Luft und Sauerstoff in Abb. 2.8 [26, 27]. Messungen dieser Art erfolgen mit schnellen Stromsonden, deren wesentlicher Bestandteil eine ROGOWSKI-Spule ist. Um nur den Strom einer einzelnen ME zu erfassen, wird ein

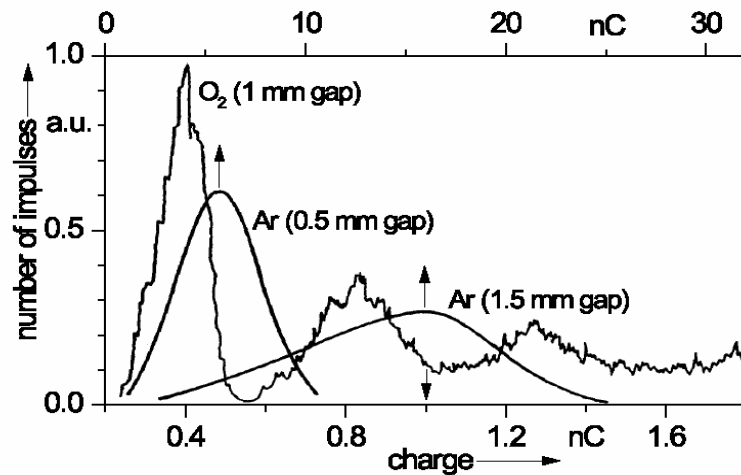


**Abbildung 2.8:** Zur Messung von Strompulsen einzelner Mikroentladungen durch HIRTH et al., (a) Schema der Messanordnung, (b) Ergebnisse in Sauerstoff und Luft[1, 26]

Metallstift von  $1 \text{ mm}^2$  Querschnitt isoliert in die Metallelektrode eingelassen [25]-[29].

Die Dauer und Amplitude des Strompulses hängt u.a. von der Polarität und der Gasart ab. Für  $g=1,5 \text{ mm}$  in Luft bei anodischem Dielektrikum wird beispielsweise ein Strompuls mit einer Halbwertsdauer von ca.  $5 \text{ ns}$ , einer Gesamtdauer von ca.  $30 \text{ ns}$  und einer Amplitude von ca.  $160 \text{ mA}$  gemessen. Typische Stromdichten von MEen liegen im Bereich von  $10^2$  bis  $10^3 \text{ A cm}^{-2}$  [11].

Die in eine ME transferierten Ladungen  $q$  liegen zwischen  $0,1$  und  $10 \text{ nC}$ . In der Abb. 2.9 ist eine Häufigkeitsverteilung der transferierten Ladungen dargestellt, gemessen an einer BE-Zelle mit kleinem Querschnitt [30]. Für Sauerstoff ergibt sich eine Kurve mit mehreren Maxima, dem ersten bei ca.  $0,4 \text{ nC}$ . Die weiteren Maxima treten bei Vielfachen dieses Wertes auf, werden also durch zwei bzw. drei usw. simultan auftretende MEen verursacht. Im Falle elektronegativer Gase kann damit von einer hohen Reproduzierbarkeit der MEen ausgegangen werden. In elektropositiven Gasen (z.B. Argon) hingegen werden höhere Werte für  $q$  und breitere Häufigkeitsverteilungen beobachtet.



**Abbildung 2.9:** Verteilung der Werte der von Mikroentladungen transferierten Ladungen nach DRIMAL et al. [10, 30]

Der Wert von  $q$  ist von der Gasart und der Elektrodenkonfiguration abhängig. Er ist proportional zur spezifischen Kapazität der Barriere  $c_b = \varepsilon_0 \varepsilon_r / b = C_b / A$  und der Entladungsspaltweite  $g$  (Gleichung 2.5), aber unabhängig vom Druck  $p$  [10, 21].

$$q \sim \varepsilon_r \frac{g}{b} \sim c_b g \quad (2.5)$$

Bei kleinen Werten von  $\varepsilon_r$  und  $g$  werden daher „schwächere“ MEen erhalten. Ihre Anzahl pro Halbperiode der Betriebsspannung wird damit erhöht und führt zu einer gleichmäßigeren Verteilung der MEen über die Elektrodenoberfläche. Umgekehrt kann bei großem  $\varepsilon_r$  (z.B. der Verwendung von Ferroelektrika mit  $\varepsilon_r \gg 100$ ) ein „Einbrennen“ der MEen beobachtet werden.

Beim elektrischen Durchbruch werden die elektrisch neutralen Gasatome bzw. -moleküle durch inelastische Stöße mit freien Elektronen ionisiert. Ein Elektron erzeugt entlang einer Driftstrecke der Länge  $\Delta x$  eine Anzahl von  $N_e = e^{\alpha(E/n)\cdot\Delta x}$  weiteren Elektronen. Dabei ist  $\alpha$  der erste TOWNSEND'sche Ionisationskoeffizient. Er hängt von der reduzierten Feldstärke  $E/n$  ab. Durch die Elektronenstoßionisation bilden sich Elektronenlawinen aus. Dieser Vorgang wird auch als Gasverstärkung bezeichnet. Auf ihrem Weg zur Anode bleibt durch die um ein Vielfaches niedrigere Mobilität der Ionen  $\mu_i$  ( $\mu_e \approx 200 \cdot \mu_i$ ) eine positive Raumladung hinter der Lawine zurück.

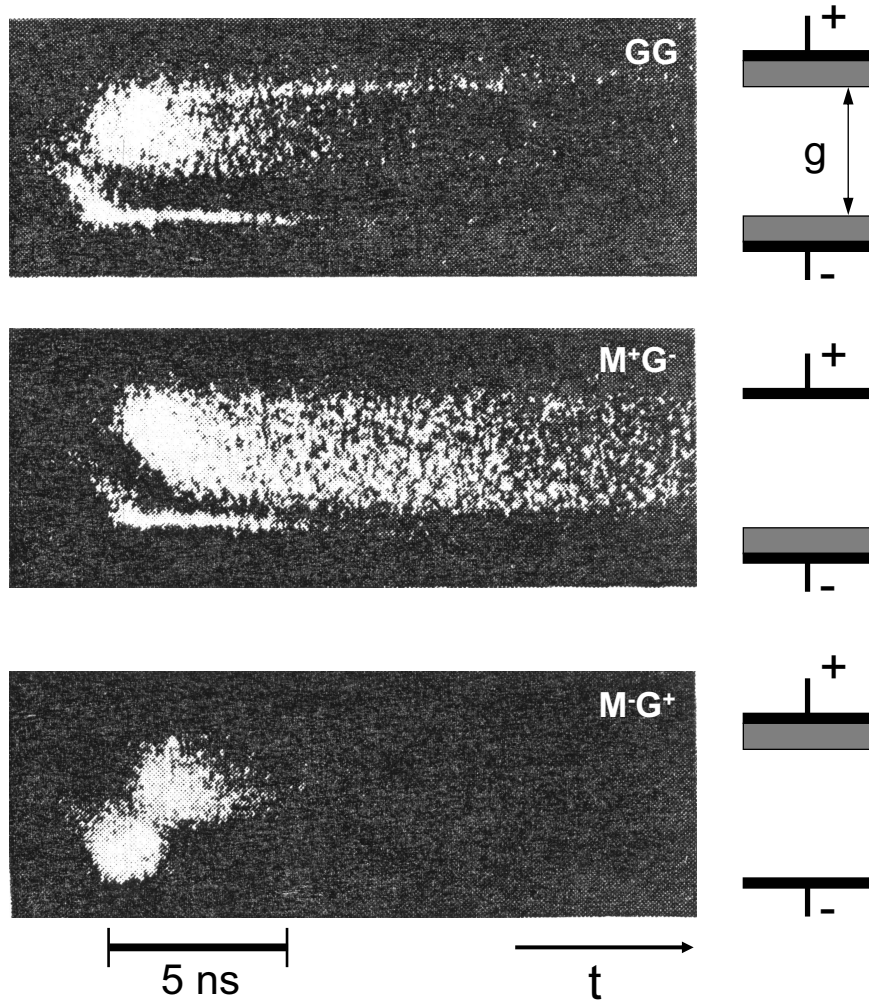
Es gibt zwei etablierte Theorien zur Beschreibung des elektrischen Durchbruches eines Gases. Der TOWNSEND-Durchbruch („Generations-Entladungsaufbau“), beschreibt vor allem den Durchbruch bei niedrigen Drücken sehr genau [14]. Der Kanaldurchbruch (engl. Streamer-Breakdown, von RAETHER, LOEB und MEEK entwickelt) hingegen wird oftmals bei höheren Drücken herangezogen [14], [31]-[34].

Beim TOWNSEND'schen Durchbruch ist die Gasverstärkung so gering, dass sich die Lawinen in ihrer raum-zeitlichen Entwicklung untereinander nicht beeinflussen. Das aufgebaute Raumladungsfeld bleibt klein gegenüber dem angelegten Feld. Es kommt zu einem allmählichen Aufschaukeln der Lawinen durch Sekundärelektronen, die vorrangig an der Kathode durch den Einschlag positiver Ionen ausgelöst werden. Der TOWNSEND'sche Durchbruch vollzieht sich daher auf relativ langen Zeitskalen, die durch die Ionendriftgeschwindigkeit bestimmt sind (bei  $p=1013$  mbar typischerweise einige Millimeter pro Mikrosekunde) und ein räumlich homogenes Plasma wird in der Regel generiert [14].

Bei Entladungskonfigurationen mit  $ng > 10^{19} \text{cm}^{-2}$  ( $n$  ist die Dichte des Neutralgases) findet eine höhere Gasverstärkung statt. Erreicht die Zahl der Elektronen in der Lawine (die sog. Trägerzahl) den Wert  $10^8$  kann ihr elektrisches Eigenfeld Werte, die gleich dem der Zündfeldstärke sind annehmen. Nachfolgend (z.B. durch Photoeffekt im Volumen oder an der Oberfläche) erzeugte Sekundärlawinen driften in das Gebiet der positiven Raumladung hinein und verstärken diese. Es entsteht ein dünner, elektrisch leitender Entladungskanal. Der Kanaldurchbruch ist bestimmt durch die Beweglichkeit der Elektronen und vollzieht sich deshalb innerhalb einiger Nanosekunden. Er stellt das Vorstadium zur Funkenentladung dar [31]-[34].

Die vergleichsweise geringe Sekundärelektronenemission der üblichen Barrierenmaterialien, die Inhomogenität des Plasmas und die kurzen Lebensdauern im Nanosekundenbereich legen den Kanaldurchbruch als Mechanismus der ME-Bildung nahe. Allerdings wird in einer BE-Konfigurationen der o.g. kritische Wert des Produktes  $ng$  oftmals unterschritten, und auch optisch zeitaufgelöste Untersuchungen sowie numerische Simulationen von ME beim klassischen Wechselspannungsbetrieb zeigen ein weitaus komplexeres Bild.

Die Schmierbildaufnahmen von HEUSER et al. in Abb. 2.10 sind die bisher einzigen experimentellen Aufnahmen der raum-zeitlichen Entwicklung einer einzelnen Mikroentladung im ns-Zeitbereich bei Wechselspannungsbetrieb in Luft [25, 35]. Zur Aufnahme eines Schmierbildes wird die ME über einen schnell drehbaren Spiegel auf den Film in einer Bildwandlerkamera abgebildet.



**Abbildung 2.10:** Schmierbildaufnahmen einzelner Mikroentladungen in Luft,  $g = 4 \text{ mm}$ ,  $f = 50 \text{ Hz}$  [25]

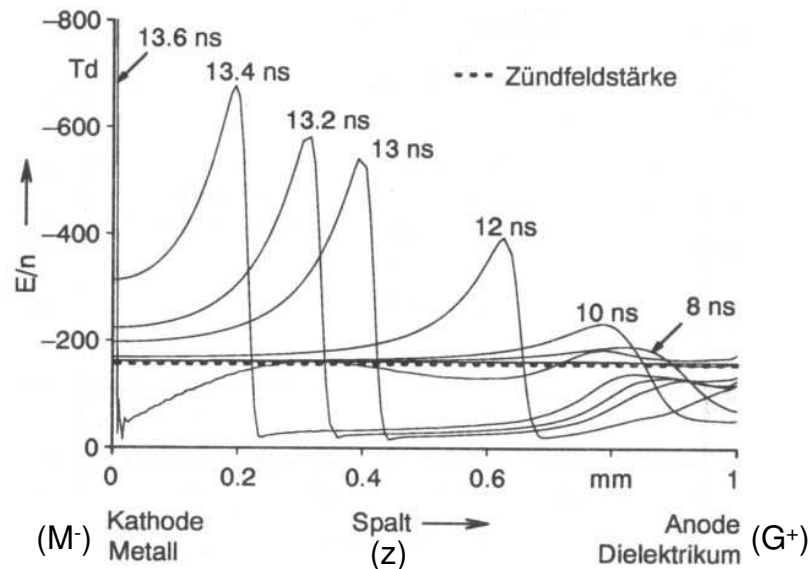
Die Elektronenlawinen driften zur Anode und lassen eine positive Raumladung hinter sich zurück, die ein elektrisches Feld erzeugt. Da  $\alpha$  mit der elektrischen Feldstärke zunimmt, kommt es lokal zu einer höheren Gasverstärkung und einem Ansteigen der Dichte der positiven Ionen. Durch die größere Raumladung wird die Amplitude des elektrischen Feldes und damit die Effizienz der Gasverstärkung weiter erhöht. Durch diesen selbstverstärkenden Vorgang dehnt sich die Raumladung mit wachsender Geschwindigkeit und Feldstärke zur Kathode hin aus. Sie durchläuft als Ionisationswelle den Entladungsspalt. Dieser Vorgang wird auch als positiver Streamer bezeichnet und ist in den Schmierbildaufnahmen (Konfigurationen GG und  $M^+G^-$ ) als kathodengerichtete Leuchterscheinung zu beobachten. Das hohe elektrische Feld beschleunigt die Elektronen lokal auf hohe Energien und sorgt somit für die Anregung der Atome oder Moleküle.



Nach einer kurzen Dunkelphase hinter dem positiven Streamer wird an der Anode ein stark ausgeprägtes Leuchten registriert. In der Theorie des Kanaldurchbruches wird angenommen, dass bei ausreichend hohen Feldstärken und langen Driftstrecken weitere Lawinen erzeugt werden, die vor der Primärlawine herlaufen. Holt diese ihre Sekundärlawinen ein, bildet sich ein (häufig stark verästelter) anodengerichteter („negativer“) Streamer aus [31]-[34]. Das in den Schmierbildern beobachtete anodenseitige Leuchten ist allerdings zu langsam für einen negativen Streamer und hat eine andere Ursache. Elektronen, die die Raumladung durchlaufen haben, werden in Richtung Anode wieder beschleunigt. Auf ihrem Weg dorthin ionisieren sie weiter neutrale Teilchen. Der Elektronenstrom nimmt zur Anode hin zu und durch die Anregung der Moleküle und Atome wird die Leuchterscheinung hervorgerufen. Neben den Vorgängen im Volumen werden an beiden Dielektrika Oberflächenentladungen beobachtet.

SEWRAJ et al. erhalten ähnliche Ergebnisse wie HEUSER an einzelnen MEen in Argon, die mittels einer zeitaufgelösten I-CCD-Kameratechnik untersucht wurden. Die ME-Entwicklung in Argon findet allerdings auf einer Zeitskala von einigen Mikrosekunden statt [36].

Aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer, ihrer geringen räumlichen Ausdehnung und ihrem statistischen Auftreten stellt die experimentelle Untersuchung einzelner MEen sehr hohe Anforderungen an die Diagnostik. Die meisten Erkenntnisse zum Mechanismus und zur Entwicklung der MEen sind daher aus Modellierungen gewonnen worden. Aufgrund der komplexen dreidimensionalen Struktur der Oberflächenentladungen auf dem kathodischen Dielektrikum (siehe Abb. 2.7 (b) rechts) gibt es umfangreiche ein- und zweidimensionale hydrodynamische Modellierungen bislang nur für den Fall der einseitig behinderten Konfiguration mit anodischem Dielektrikum (Konfiguration  $M^-G^+$ ) [1, 3, 20], [38]-[43]. In einer hydrodynamischen Simulation werden die Kontinuitätsgleichungen für alle betrachteten Spezies in Kopplung mit der POISSON-Gleichung gelöst. Die erforderlichen Parameter wie z.B. Ratenkoeffizienten, Diffusions- oder Zeitkonstanten werden aus der Lösung der BOLTZMANN-Gleichung gewonnen oder den experimentellen Befunden angepasst. Die Modellierungen liefern die raum-zeitliche Entwicklung der wesentlichen Plasmaparameter reduzierte elektrische Feldstärke  $E/n$  und Elektronendichte  $n_e$ . Die Emission der ME (wie z.B. im Schmierbildfoto in Abb. 2.10 zu sehen) kann mit einer guten qualitativen Übereinstimmung simuliert werden [40, 41]. In den meisten Modellierungen startet der elektrische Durchbruch mit einem einzelnen Elektron an der Kathode oder im Entladungsspalt. Die numerische Betrachtung zeigt, dass die erste Elektronenlawine zu keiner wesentlichen Verzerrung des elektrischen Feldes führt und folglich nicht die kathodengerichtete Ionisationswelle auslöst [42, 43]. Der Ionisationswelle geht eine Vorphase voraus, in der durch Sekundärelektronenemission von der (metallischen) Kathode weitere Lawinen nachgeführt werden. Die Sekundärlawinen verstärken die positive Raumladung der ersten Lawine weiter, bis es zur Initiierung des positiven Streamers kommt. Ausgehend von einem einzelnen Anfangselektron an der Kathode dauert diese Phase nur einige Nanosekunden an. Die Entwicklung der Ionisationswelle vollzieht sich dann entsprechend der Theorie des Kanaldurchbruches.



**Abbildung 2.11:** Simulierte Entwicklung der kathodengerichteten Ionisationswelle (Streamer);  $g = 1$  mm, Konfiguration  $M^-G^+$ ; aus [39]

In der Abb. 2.11 ist die berechnete Entwicklung der kathodengerichteten Ionisationswelle gezeigt<sup>(a)</sup>. Infolge der zur Kathode hin anwachsenden positiven Raumladung wird das elektrische Feld entlang der ME-Achse immer stärker verzerrt. Sein lokales Maximum verschiebt sich innerhalb von 4 ns von der Anode zur Kathode. Nach der Ankunft des Streamers an der Kathode ( $t = 13,6$  ns) wird in den numerischen Simulationen ein Kathodenfallgebiet erhalten. Es hat eine Breite von nur wenigen Mikrometern und weist eine sehr hohe reduzierte elektrische Feldstärke von über 1000 Td auf. (Zum Vergleich: die in [39] angenommene Zündfeldstärke liegt bei etwa 180 Td). Hinter der Ionisationswelle ist das Feld fast homogen. In diesem Gebiet werden die Elektronen in Richtung Anode wieder beschleunigt. Der Mechanismus der ME hat gemäß diesen Vorstellungen den Charakter einer transienten Glimmentladung. Skaliert man die beobachteten Stromdichten ( $j = 10^2 \dots 10^3$  A cm<sup>-2</sup>) nach dem Ähnlichkeitsgesetz  $jp^{-2} = \text{const}$  in den Niederdruckbereich, wird tatsächlich eine gute Übereinstimmung mit den Werten von DC-Glimmentladungen festgestellt [11].

Das empfindlichste Verfahren zur Erfassung der raum-zeitlichen Entladungsentwicklung der MEen stellt die Cross-Correlation Spectroscopy (kurz CCS) dar. Sie wurde erstmals von KOZLOV et al. auf die BE angewandt [44]-[46]. Sie liefert neben der erforderlichen Zeitauflösung im sub-Nanosekundenbereich und der räumlichen Auflösung im sub-Millimeterbereich auch eine spektrale Auflösung. Die Zeitauflösung wird durch Einsatz einer zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung mit

<sup>a</sup>Die reduzierte Feldstärke  $E/n = U/gn$  wird häufig in der nicht-SI-Einheit Townsend (Td) angegeben. Es gilt:  $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ Vcm}^2$  bzw.  $3,7 \text{ Td} = 1 \text{ kV/cm}$ .

optischer Triggerung erreicht. Im Unterschied zu Fotografie und Schmierbildtechnik wird nicht mehr eine einzelne (individuelle) ME erfasst. Die Messung wird über eine große Anzahl von MEen gemittelt, wobei deren Reproduzierbarkeit vorausgesetzt werden kann (siehe z.B. Abb. 2.9).

Die Ergebnisse von KOZLOV et al. zeigen neben der kathodengerichteten Ionisationwelle und dem Leuchten vor der Anode eine einige hundert Nanosekunden andauernde Vorphase [44]-[46]. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den oben diskutierten Vorstellungen zur Entwicklung der MEen. KOZLOV et al. vermuten einen starken Einfluss negativer Ionen in Verbindung mit Oberflächenladungen, die von der vorangegangenen ME auf dem Dielektrikum verblieben sind. Die negativen Ionen werden durch Elektronenanlagerung an Sauerstoff gebildet. Durch die Restladungen erhöht sich an den Elektroden lokal das elektrische Feld. Neben einer Zunahme der Ionisation führt dies zu einer höheren Rate der Ablösung der Elektronen von den negativen Ionen (engl. Detachment)<sup>(b)</sup> [47, 48, 49]. Eine experimentelle Verifizierung dieses Ansatzes steht aus.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Vorgänge in der Vorphase und damit das Zündverhalten der MEen noch nicht durchgehend verstanden sind. Die Rolle einzelner Elementarprozesse (z.B. Elektronenanlagerung, Oberflächenwechselwirkung) und aktiver Spezies (z.B. Ionen, metastabil angeregte Moleküle) ist nicht vollständig geklärt und Plasmaparameter wie die reduzierte elektrische Feldstärke und die Elektronendichte sind in  $N_2/O_2$ -Gasgemischen nur aus numerischen Simulationen bekannt, die nur für eine der drei möglichen Entladungskonfigurationen vorliegen.

Wegen ihrer hohen zeitlichen und räumlichen Auflösung und Empfindlichkeit wird in dieser Dissertation die Cross-Correlation Spectroscopy eingesetzt und etabliert. Die zusätzliche spektrale Auflösung des Verfahrens eröffnet die Möglichkeit, aus den gemessenen Daten die reduzierte elektrische Feldstärke  $E/n$  und die Elektronendichte  $n_e$  zu bestimmen. Im Abschnitt 3.5 wird das Prinzip der Cross-Correlation-Spectroscopy ausführlich beschrieben.

Anregung, Ionisation und Dissoziation der Moleküle erfolgen in der Gasentladungsphase durch inelastische Stöße mit den freien Elektronen (2.6)-(2.11). Durch dissoziative und assoziative Elektronenanlagerung ((2.12) und (2.13)) werden negative Ionen gebildet. Die erzeugten Atome können ebenfalls angeregt und ionisiert werden. Die gebildeten positiven und negativen Ladungsträger können zum Teil wieder rekombinieren.




---

<sup>b</sup>z.B.  $O_2^- \rightarrow 2O + e^-$



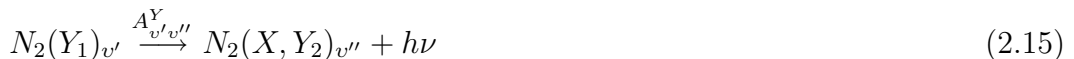
$N_2(X^1\Sigma_g^+)$  und  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  sind die Grundzustände von molekularem Stickstoff und Sauerstoff (verkürzte Schreibweise:  $N_2(X)$  bzw.  $O_2(X)$ ). Die angeregten Zustände  $N_2(Y)$  und  $O_2(Y)$  fassen die unterschiedlichen elektronischen Energieniveaus ( $Y = C^3\Pi_u, \dots$ ) zusammen (siehe Potentialkurven im Anhang C). Die Bezeichnung  $N_2^*$  ist zu  $N_2(Y)$  äquivalent. Die Moleküle können im Grundzustand auch schwingungsangeregt werden ( $N_2(X)_{v>0}$ ).  $N_2^+(X) = N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  und  $O_2^+(X) = O_2^+(X^2\Pi_g)$  sind die Grundzustände der Molekulationen ( $N_2^+(X)$ ,  $O_2^+(X)$ ).  $N(^4S)$  und  $O(^3P)$  sind die Grundzustände der Atome. Die angeregten Niveaus (z.B.  $O(^1D)$ ) werden analog auch mit  $O^*$  bezeichnet. M steht für einen beliebigen dritten Stoßpartner, also:  $M = N_2, O_2, \text{etc.}$

Die Ratenkonstanten für die Reaktionen (2.6)-(2.13) ergeben sich aus der Faltung der Elektronenenergieverteilungsfunktion EEVF  $f(\varepsilon)$  mit dem jeweiligen Stoß- bzw. Anlagerungsquerschnitt  $\sigma_i(\varepsilon)$ . Die EEVF hängt von der reduzierten elektrischen Feldstärke  $E/n$  ab.  $\varepsilon$  steht für die Energie der Elektronen.

$$k_i(E/n) = \int_0^\infty \sigma_i(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon, E/n) d\varepsilon \quad (2.14)$$

Betrachtet man die Reaktion des Elektronengases eines Plasmas auf eine Änderung von  $E/n$ , stellt sich durch elastische und inelastische Stöße zwischen den Elektronen und den Neutralteilchen nach einer Relaxationszeit  $\tau_{rlx}$  eine neue EEVF  $f(E/n)$  ein. Monte-Carlo-Simulationen ergeben Werte von  $\tau_{rlx} \approx 10$  ps für Luft bei Atmosphärendruck [24, 39]. Diese Zeiten liegen mehr als eine Größenordnung unter der charakteristischen Zeitskala der ME-Entwicklung. Daher kann bei diesen Bedingungen die **lokale Näherung** angenommen werden, d.h. die EEVF folgt instantan der reduzierten Feldstärke  $E/n$ . Die Rate der Erzeugung für die Prozesse (2.6)-(2.13) ist damit proportional zum Produkt aus den jeweiligen Ratenkonstanten  $k_i$  mit der Elektronendichte  $n_e$ , wobei beide als Funktionen der Position ( $\vec{r}$ ) und der Zeit  $t$  betrachtet werden müssen. Unter den betrachteten Bedingungen haben die Elektronen eine mittlere Energie von einigen eV [13], d.h. nur ein geringer Teil der Elektronen erreicht die zur Anregung erforderlichen Energien ( $> 6$  eV). Die Stärke der Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten vom elektrischen Feld nimmt daher mit der Anregungsenergie des jeweiligen Zustandes zu.

Infolge der Anregung der Moleküle kommt es zur Emission von Photonen. Bei filamentierten Barrierenentladungen in Stickstoff-Sauerstoff-Gasgemischen wird in der Regel fast ausschließlich die Molekülbandenstrahlung von  $N_2$  beobachtet [50]-[52].



$A_{v',v''}^Y$  sind die EINSTEIN-Koeffizienten, die die Wahrscheinlichkeit für den jeweiligen Übergang angeben. Der einzelne elektronische Übergang spaltet sich in verschiedene mögliche Schwingungsübergänge  $v' - v''$  und damit in mehrere Spektrallinien auf ( $v$  ist die Schwingungsquantenzahl). Da die Moleküle auch noch über einen Rotationsfreiheitsgrad verfügen, hat jede einzelne dieser Linien eine Unterstruktur, die durch die Besetzung der Rotationsquantenzahlen  $J$  bestimmt ist. Die Spektrallinien bezeichnet man auch als Rotationsbanden .

Aufgrund der hohen Teilchendichten ( $n \approx 2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) bei Atmosphärendruck wird der Großteil der angeregten Zustände über Stöße mit anderen Molekülen strahlungsfrei gelöscht. Die Stoßlöschung (engl. Quenching) ist der dominante Verlustprozess.



$K_i$  ist die Ratenkonstante für die jeweilige Reaktion. Insbesondere der molekulare Sauerstoff  $O_2$  löscht sehr effektiv. Die effektiven Lebensdauern der angeregten Zustände  $\tau_{eff}$  liegen bei Atmosphärendruck oftmals weit unter seiner natürlichen Strahlungslebensdauer  $\tau_{nat}$ .

Plasmaparameter einzelner Mikroentladungen (z.B. die reduzierte elektrische Feldstärke, die Elektronendichte und -temperatur) sind neben den bereits angesprochenen numerischen Simulationen auch aus einer Reihe experimenteller Arbeiten bekannt (allerdings nicht in  $N_2/O_2$ -Gasgemischen). Räumlich-, zeitlich- und spektral aufgelöste Messungen an einzelnen MEen wurden von VOLK an einer einseitig behinderten Entladung in Stickstoff vorgenommen [53]. In Verbindung mit numerischen Simulationen konnten in dieser Arbeit zeitaufgelöste Elektronendichte- und Feldprofile gewonnen werden. Als weitere Verfahren kamen die optische Emissionsspektroskopie und die Absorptionsspektroskopie zum Einsatz. Mit diesen Verfahren kann die Dichte von stabilen und transienten Spezies bestimmt werden. Weiterhin lassen sich Informationen über wichtige Anregungsprozesse und die Gastemperatur gewinnen [9], [53]-[58].

DÖBELE et al. konnten an einer ME in Stickstoff mittels laserinduzierter Fluoreszenz räumlich und zeitlich aufgelöste Dichteprofile von N und NO absolut bestimmen [59, 60]. Die Autoren stabilisierten die MEen durch Verwendung einer Nadelelektrode und den Betrieb mit kurzen Spannungspulsen. Mittels STARK-Verbreiterung atomarer Emissionslinien wurde die relative Elektronendichte in einer BE in Helium bestimmt [61]. Die Verteilung der elektrischen Feldstärke in einer BE in Wasserstoff bei  $p = 20 \dots 40$  mbar konnte durch Untersuchung der STARK-Aufspaltung [62] der  $H_\alpha$ -Linie ermittelt werden.

Die Eigenschaften der Mikroentladungen hängen von einer Vielzahl von Betriebsbedingungen ab. Die Entladungsspaltweite sowie das Material und die Dicke des Dielektrikums bestimmen die Dauer der ME, den Wert der transferierten Ladung und damit die maximale Stromstärke. Diese Größen sind aber auch stark vom Arbeitsgas und der Entladungskonfiguration ( $M^+G^-$ ,  $M^-G^+$ ,  $GG$ ) abhängig. Druck und Arbeitsgas beeinflussen ebenfalls den Radius der MEen und somit die Stromdichte. Wird die Entladung mit kurzen Spannungspulsen statt einer harmonischen Wechselspannung betrieben, werden in der Regel höhere Entladungsströme und breitere

Mikroentladungen erhalten [25]. Mit den Betriebsbedingungen ändern sich die Eigenschaften und lokalen Plasmaparameter der MEem. Daher sind die Ergebnisse aus den erwähnten Arbeiten in erster Linie aussagefähig für die jeweiligen Bedingungen. Die Übertragung auf andere Gase und Versuchsbedingungen ist schwierig.

In der Tabelle 2.1 sind typische Parameter von MEen bei  $p = 1013$  mbar in Luft zusammengefasst [13].

Dauer $t_{ME}$	1 - 100 ns
Radius $r_0$	0,1 - 0.5 mm
max. Stromstärke $I_{max}$ :	0,1 A
Stromdichte $j$ :	$10^2 - 10^3$ A/cm <sup>2</sup>
transf. Ladung $q$ :	0,1 - 1 nC
Elektronendichte $n_e$ :	$10^{14} - 10^{13}$ cm <sup>-3</sup>
Mittl. Elektronenenergie $\langle E \rangle$ :	1 - 10 eV
Gastemperatur $T_{gas}$ :	$\approx 300$ K

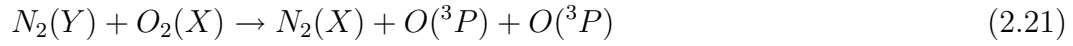
**Tabelle 2.1:** Typische Parameter einer Mikroentladung

### 2.3.2 Chemische Stoffwandlung in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gasgemischen

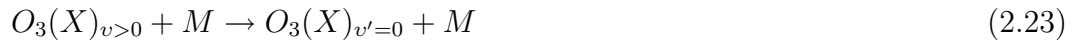
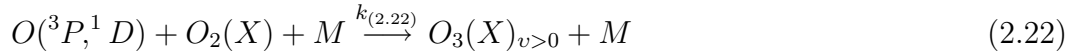
Die Bildung von Reaktionsprodukten wie Ozon oder Stickoxide findet im Mikrosekunden-Zeitbereich in der sog. Reaktionsphase statt. Es kommt zur Reaktion der in der Mikroentladung (Gasentladungsphase) produzierten reaktiven Spezies. In der sog. Durchströmungsphase finden u.a. Diffusionsvorgänge und Wärmetransport statt. Da die charakteristischen Zeiten bei einigen Millisekunden liegen, wird die repetierende Wirkung der Teilentladungen als Summation über die einzelnen MEen betrachtet. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen der Prozesse lassen sich die einzelnen Phasen getrennt voneinander behandeln. Da in einem reaktiven Plasma eine Vielzahl von Reaktionen möglich ist, können plasmachemische Modellierungen beliebig kompliziert ausfallen. Hier wird nur auf einige wichtige Aspekte der Stoffwandlung in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gasgemischen eingegangen, nämlich die Bildung von Ozon und Stickoxiden.

Dem Stand der Literatur entsprechend kann die Ozonsynthese durch folgende vereinfachte Betrachtung beschrieben werden [9, 13, 39, 51]. Zunächst wird atomarer Sauerstoff gebildet. Dies erfolgt in Luft auf zwei unterschiedlichen Wegen. Zum einen kann er direkt durch Elektronenstoß ((2.17)-(2.19)), zum anderen indirekt über die

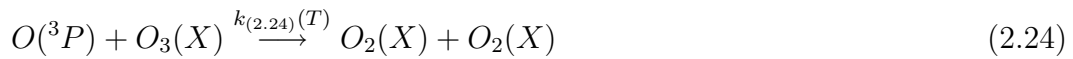
Anregung von Stickstoff entstehen ((2.20), (2.21)).



Dem Stand der Untersuchungen nach werden in einer ME in Luft mehr als 50% des atomaren Sauerstoffs durch die Reaktionen ((2.20), (2.21)) erzeugt [39, 40]. Im nächsten Schritt erfolgt durch einen Dreierstoß die Bildung von  $O_3$ . Das Ozonmolekül liegt in einem schwingungsangeregten Zustand vor und wird durch Stöße mit weiteren Molekülen sofort in den Grundzustand überführt.



Ein Teil des gebildeten Ozons wird wieder thermisch zersetzt:



Durch das Verhältnis der Ratenkonstanten  $k(2.22)/k(2.24)$  und die Ozonkonzentration ist der Grad der Umwandlung von  $O$  zu  $O_3$  bestimmt. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit von  $k(2.24)$  nimmt der Umwandlungsgrad bei einer lokalen Aufheizung des Arbeitsgases im ME-Kanal ab. Daher werden technische Ozonerzeuger häufig mit Wasser gekühlt.

In Luft kommt es weiterhin zur Bildung von Stickoxiden ( $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$ , ...) [39, 50, 51, 63]. Ozon wird auch über katalytische Reaktionszyklen durch Stickoxide abgebaut. Bei zu hoher Konzentration der Stickoxide und zu hoher Temperatur kann es sogar zu einer vollständigen Vernichtung des gebildeten Ozons kommen.

## 2.4 Diffuse Barrierentladungen

### 2.4.1 Einordnung

Umfangreiche Anstrengungen zur Erzeugung und Untersuchung diffuser BEen wurden auf den Gebieten der Oberflächen-Plasmatechnik, der ac-Plasmasdisplays und der Gasentladungslaser unternommen. Diffuse BEen sind von einer ganzen Reihe von Autoren bei sehr speziellen Betriebsbedingungen erhalten worden [4, 11, 12], [64]-[79]. Der Einfluß der einzelnen Betriebsparameter ist nicht durchgehend verstanden. In Helium sind die diffusen BEen erstmals reproduzierbar erzeugt und detaillierter untersucht worden. Einzelnen Autoren gelingt eine Homogenisierung auch in Stickstoff, Neon, Luft und anderen Gasgemischen. Zu erwähnen sind die Arbeiten von OKAZAKI et al., die auch den Begriff der Atmospheric Pressure Glow Discharge (kurz: APGD) einführen [64]. Unabhängig von diesen Aktivitäten führen ROTH et al. die Bezeichnung One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP) ein [4].

Eine sehr ausführliche Untersuchung der in dieser Dissertation behandelten diffusen BEen in Helium und Stickstoff bei Wechselspannungsbetrieb im Mittelfrequenz-Bereich (d.h. ca. 1-20 kHz) erfolgte vor allem durch MASSINES et al. [5, 7, 75, 76], [78]-[80]. Die Autoren benutzen für die untersuchten Entladungen den Begriff der Glow Dielectric Barrier Discharge (kurz GDBD). Neben der elektrischen Charakterisierung gibt es I-CCD-Kamera Aufnahmen und spektroskopische Resultate [70]-[72], [75]-[81], sowie umfangreiche ein- und zweidimensionale hydrodynamische Modellierungen verschiedener Teams [72, 75], [82]-[86].

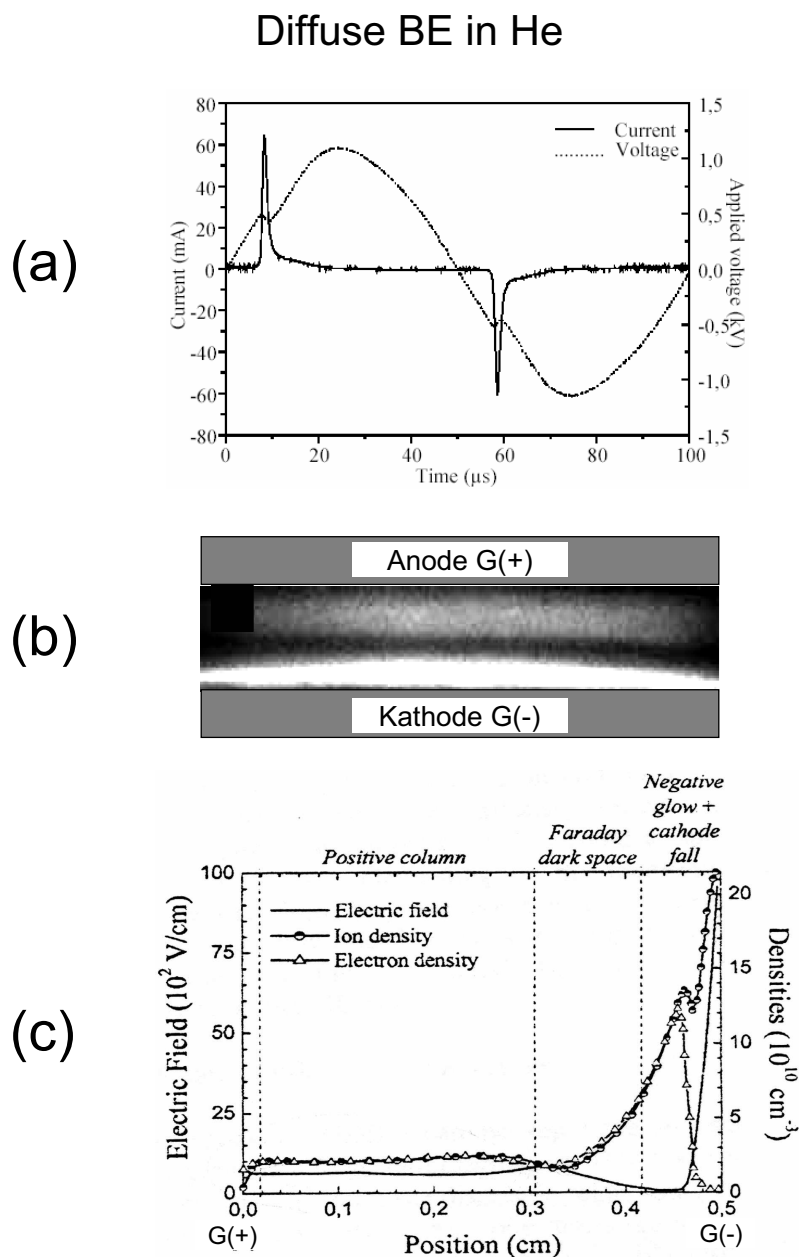
### 2.4.2 Diffuse Barrierentladungen in Helium

In Helium wird in der Regel ein Strompuls pro Halbwelle beobachtet (Abb. 2.12, (a)). Er besteht aus einem steilen Anstieg, gefolgt von einem langsameren, exponentiellen Abfall. Der Strompuls hat eine Gesamtdauer von ca. 20  $\mu$ s und ist mit der Spannung in Phase.

Die erreichte Stromdichte von  $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  ist aufgrund des größeren Querschnittes der Entladung kleiner als in einer ME. Das Foto der Entladung bei Strommaximum (Abb. 2.12, (b)) gibt, auch in Übereinstimmung mit der hydrodynamischen Modellierung, die Struktur einer Glimmentladung wieder: Ein negatives Glimmlicht, ein FARADAY'scher Dunkelraum, eine positive Säule und ein Anodenglimmlicht werden erhalten (siehe auch Teil (c) der Abb. 2.12).

Mit der Entwicklung der transversal angeregten Atmosphärendruck-Gaslasers (TEA-Laser von engl. „Transversally Excited“, z.B. der Stickstoff- oder CO<sub>2</sub>-Laser), die eine diffuse Entladung zum optischen Pumpen erfordern, sind erste Vorstellungen zum Mechanismus der Homogenisierung entwickelt worden. In den Gaslasern wird durch Ionisation des Entladungsgases vor dem Einsetzen des elektrischen Durchbruches eine Homogenisierung erreicht. Die Vorionisation erfolgt durch Röntgen-,





**Abbildung 2.12:** Diffuse Barrierentladung in Helium (a) Verlauf des Entladungsstromes; (b) Foto, beim Maximum des Stromes aufgenommen (Belichtungszeit: 10 ns); (c) Ergebnisse numerischer Modellierungen (siehe Text); aus [7, 75].

UV-Strahlung bzw. Elektronenstrahlen oder mittels einer zusätzlichen, gekoppelten Entladung [87]-[90]. Die Köpfe der primären Elektronenlawinen überlappen sich. Ihre transversalen elektrischen Felder mitteln sich aus und die Sekundärlawinen werden nicht mehr in den ersten Kanal hinein beschleunigt [91]-[95].

Gemäß theoretischen Betrachtungen von BRENNING et al. ist neben einer minimalen Vorionisationsdichte auch eine minimale Ionisationsrate vor und während des

Durchbruches nötig [95]. Beide Größen sind neben der Anstiegszeit der Spannung und der Dichte des Gases bestimmt durch die gaselektrischen Eigenschaften, vor allem den effektiven reduzierten ersten TOWNSEND'schen Ionisationskoeffizienten  $\alpha_{eff}/n$ . Der effektive TOWNSEND'sche Ionisationskoeffizient fasst die Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse der Elektronen zusammen.

$$\alpha_{eff} = \alpha - \eta + \zeta \quad (2.25)$$

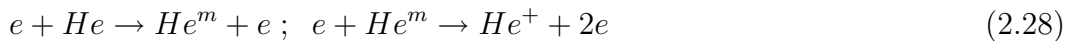
Der erste TOWNSEND-Koeffizient  $\alpha$  ist bekanntlich ein Maß für die Gasverstärkung. Die Koeffizienten  $\eta$  und  $\zeta$  stehen für die Elektronenanlagerung bzw. die Ablösung von Elektronen von negativen Ionen und sind daher nur in elektronegativen Arbeitsgasen (z.B. Luft) von Bedeutung.

Weiterhin sind die Vorionisationsdichte und die Ionisationsrate von der Driftgeschwindigkeit der Elektronen beim Durchbruch  $v_{deZ}$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  abhängig. Der Wert der partiellen Ableitung  $\partial(\alpha_{eff}/n)/\partial(E/n)$  bei der reduzierten Zündfeldstärke  $(E/n)_Z = U_Z/(gn)$  beeinflusst signifikant den Radius der propagierenden Entladungskanäle [1, 24, 21]. Je kleiner dieser Wert, desto breiter die Entladungskanäle, die sich in der Folge überlagern können und somit ein räumlich homogenes Plasma aufbauen. In Helium ist  $\partial(\alpha_{eff}/n)/\partial(E/n)$  im Bereich von  $(E/n)_Z \approx 10$  Td (bei  $g=5$  mm und  $p=1013$  mbar) mit ca.  $5 \cdot 10^{-4} \text{ V}^{-1}$  relativ klein<sup>(c)</sup> [96], weshalb vor allem in diesem Gas diffuse BEen erzeugt werden können. Demnach entsteht diese Entladung durch die Überlagerung vieler breiter Entladungskanäle. WERTHEIMER et al. beobachten eine heterogene Entladungsstruktur („columnar“), bestehend aus mehreren breiten und musterartig angeordneten Entladungskanälen, die durch Überlagerung ein diffuses Plasma bilden können [68]. BIBINOV et al. haben eine ähnliche Interpretation und vermuten zudem, dass ein Nachleuchten langlebiger Spezies den Eindruck einer homogenen Entladung hervorruft [70].

ZAHN et al. [74] und MASSINES et al. [75] weisen auf den Einfluss langlebiger Spezies hin. Im Falle von Helium ist die Bildung metastabiler Heliumatome  $\text{He}^m = \{\text{He}(2^3\text{S}), \text{He}(2^1\text{S})\}$  durch Elektronenstoßanregung bekannt (Gleichung (2.26)).



Die natürlichen Strahlungslebensdauern von  $\text{He}(2^3\text{S})$  und  $\text{He}(2^1\text{S})$  betragen  $\tau_{nat} = 7900$  s bzw. 0,02 s. Die metastabilen Spezies haben eine ausreichend hohe Energie, um Stickstoffmoleküle, die als Verunreinigung stets im ppm-Bereich vorhanden sind, zu ionisieren ( $E_{ion} = 15,5$  eV; sog. PENNING-Ionisation, Gleichung (2.27)). Weiterhin sind Kaskadenprozesse (schrittweise Ionisation) möglich (2.28).




---

<sup>c</sup>Zum Vergleich Luft bei  $g=1$  mm:  $(E/n)_Z \approx 100$  Td und  $\partial(\alpha_{eff}/n)/\partial(E/n) \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ V}^{-1}$

Die kinetische Analyse ergibt, dass die metastabilen Heliumatome eine effektive Lebensdauer von nur ca.  $8 \mu\text{s}$  haben, da sie schnell über Stöße in  $\text{He}_2$ -Excimere umgewandelt werden (2.29). Sie sind beim Erreichen der nächsten Halbwelle der Betriebsspannung vollständig rekombiniert und sorgen somit nicht für die erforderliche Vorionisation.



MASSINES et al. schlagen daher einen weiteren Mechanismus vor [75]. Durch die geringe effektive Zündfeldstärke  $(E/n)_Z$  ist auch die Driftgeschwindigkeit der Elektronen  $v_{de}$  klein und die Vorgänge laufen im Mikrosekunden-Zeitbereich ab. So bleibt den Ionen genügend Zeit, zur Kathode zu gelangen und dort Sekundärelektronen aus dem geladenen Dielektrikum herauszulösen. In der Folge bildet sich die angesprochene Struktur einer Glimmentladung heraus. Die Autoren vermuten, dass in der positiven Säule Elektronen gespeichert werden. Nach dem Wechsel der Polarität driften sie hinüber zur neuen Anode. Die kurzzeitig lokal hohe Dichte an gespeicherten Elektronen führt nun zu einer verstärkten Produktion von  $\text{He}^m$  und  $\text{He}_2$  die lokal via PENNING-Ionisation (2.27, 2.30) und Chemo-Ionisation (2.31, 2.32) weitere Elektron-Ionenpaare erzeugen.



Die Modellierungen ergeben, dass  $\text{He}_2^+$  das Ion mit der höchsten Dichte ist. Es kann durch dissoziative Rekombination wieder Metastabile erzeugen (2.34) oder durch Umladung Stickstoff ionisieren (2.35). Die gebildeten Ionen verstärken außerdem die Sekundärelektronenemission von der Kathode. Die Ionisation läuft also über mindestens drei Schritte und damit langsamer als bei der Gasverstärkung durch direkten Elektronenstoß ab. Da zudem die reduzierte Zündfeldstärke klein ist, bleibt die Trägerzahl in den Elektronenlawinen unter dem kritischen Wert für den Kanaldurchbruch [7, 75, 82].

Der Mechanismus für die Ausbildung der diffusen BE in Helium nach [75] impliziert (i) die Bildung einer positiven Säule und (ii) eine Stickstoffverunreinigung von mindestens 20 ppm, da die PENNING-Ionisation der wichtigste Ionisationsprozess ist

[82]. Allerdings berichten einige Autoren, dass bei kleineren Entladungsspaltweiten als 5 mm keine positive Säule sondern nur das negative Glimmlicht beobachtet werden [68, 70, 71, 72].

Einige Autoren beobachten auch mehrere Entladungspulse pro Halbwelle [12, 67, 70, 71]. Numerische Modellierungen von MAIOROV et al. zeigen, dass es in Helium neben dem „Glow-Mode“ auch einen „TOWNSEND-Mode“ geben kann. Wird durch die Erhöhung der Impedanz der Barriere (d.h. Minimierung von  $C_b$ ) der Entladungsstrom begrenzt, wird die Produktion von Ionen an der Anode verringert und die Rate der Sekundärelektronenemission von der Kathode nimmt ab. Die zeitliche Verzögerung zwischen Ionisation und Nachführung neuer Lawinen verursacht eine Oszillationen des Entladungsstromes im  $\mu\text{s}$ -Zeitbereich [82].

Solche Oszillationen sind zwar in Helium beobachtet worden, werden aber von einigen Autoren auf andere Ursachen zurückgeführt. AKISHEV et al. vermuten sie im negativen differentiellen Widerstand des Kathodenfalls [73], MANGOLINI et al. in einem mehrmaligen Zünden der Entladung während einer Halbperiode in unterschiedlichen Regionen des Entladungsvolumens [71]. Doch auch die letztgenannten Autoren stellen den Zusammenhang zwischen der Impedanz der Barriere und der Entladungsstruktur wie in [82] fest. Wird der Strom durch die Dicke des Dielektrikums limitiert, wird keine positive Säule aufgebaut. Die Struktur einer Glimmentladung ist nicht mehr gegeben, aber die produzierte Raumladungen sind noch so groß, dass ein hohes Feldstärke an der Kathode aufgebaut wird [72]. Die positive Säule scheint also nicht essentiell für das Auftreten der diffusen BE in Helium zu sein.

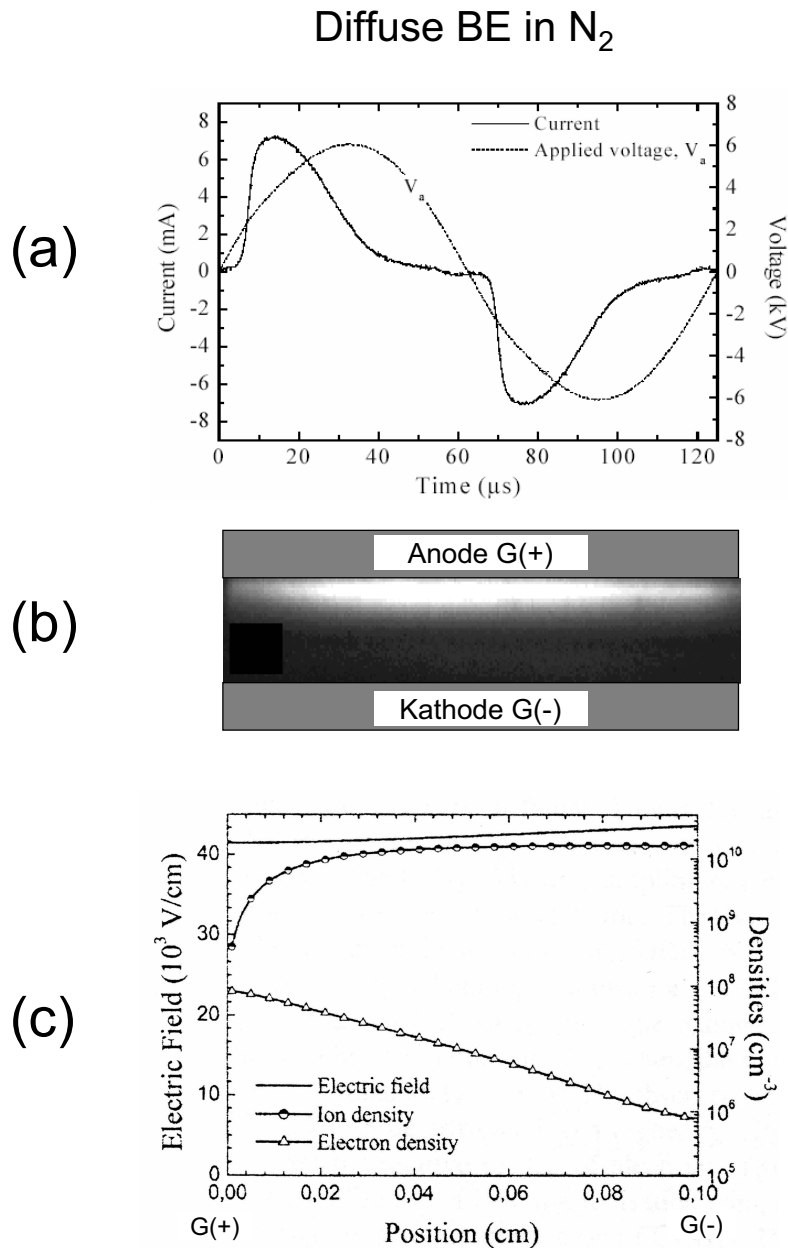
Die aufgeführten Vorstellungen zeigen, dass der Mechanismus der diffusen BE in der Literatur äußerst kontrovers diskutiert wird. Die Frage, ob die Entladung durch die gaselektrischen Eigenschaften des Arbeitsgases, eine Überlagerung mehrerer Entladungskanäle, durch aktive Spezies aus der vorangegangenen Entladung (Vorionisation) oder durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche [81] verursacht wird, ist offen. Damit bleibt auch zu klären, ob die indirekten Ionisationsprozesse ((2.27), (2.28), (2.30) -(2.35)) durch eine Verlangsamung der Entladungsdynamik zur Homogenisierung beitragen oder zusätzlich an einer Vorionisation des Arbeitsgases beteiligt sind.

### 2.4.3 Diffuse Barrierenentladungen in Stickstoff

In der Abb. 2.13 sind der Stromverlauf, ein Foto und Ergebnisse numerischer Modellierungen der diffusen BE in Stickstoff gezeigt.

Der Strompuls der diffusen BE in Stickstoff hat eine Amplitude von 7 mA und eine Dauer von 40  $\mu\text{s}$  (Abb. 2.13, (a)). Die Stromdichte liegt bei  $j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Der Anstieg verläuft langsamer als in Helium. Das zugehörige Foto (Abb. 2.13, (b)) zeigt nur ein Maximum der Strahlungsemission, nämlich an der Anode. Offensichtlich werden in dieser Entladung keine signifikanten Raumladungen erzeugt.

Der Ionisationsgrad dieser Entladung ist kleiner gegenüber Helium ( $n_i = 10^{-10} \text{ cm}^{-3}$  in  $\text{N}_2$ ,  $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-3}$  in He). Die Struktur der Feldes (siehe Abb. 2.13 (c)) zeigt einen



**Abbildung 2.13:** Diffuse Barrierentladung in Stickstoff (a) Verlauf des Entladungsstromes; (b) Foto, beim Maximum des Stromes aufgenommen (Belichtungszeit: 10 ns); (c) Ergebnisse numerischer Modellierungen (siehe Text). Aus [7, ?].

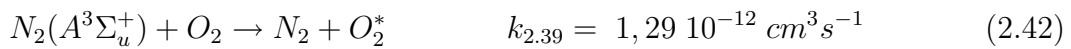
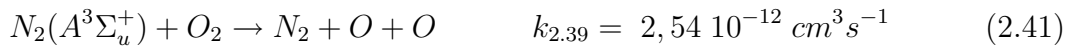
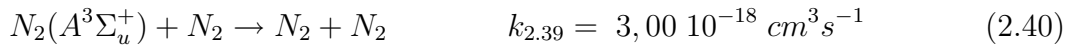
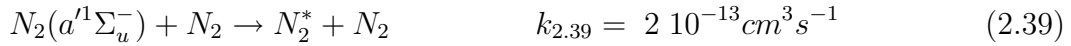
nur geringen Anstieg zur Kathode hin (Unterschied etwa 8 Td). Die Konfiguration ist ähnlich der einer TOWNSEND- oder Dunkelentladung. In einer solchen Entladung steigt die Dichte der Elektronen exponentiell zur Anode hin an, während ihre kinetische Temperatur nahezu gleich bleibt. Daher wird das Maximum der Strahlung an der Anode beobachtet. Folglich werden auch keine Elektronen oder Ionen zwischen den Halbperioden gespeichert.

Die PENNING-Ionisation durch metastabile Stickstoffmoleküle  $N_2^m = \{N_2(a^1\Sigma_u^-), N_2(A^3\Sigma_u^+)\}$  (2.37, 2.38), die durch direkten Elektronenstoß gebildet werden können (2.36), ist ein naheliegender Ansatz [83].



Die Bedeutung metastabiler Stickstoffmoleküle für die Entladungsdynamik ist bekannt [97], ihre Existenz in der diffusen BE in  $N_2$  ist durch spektroskopische Messungen nachgewiesen [78]. Die metastabilen  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle können sehr effektiv Stickstoffmonoxid NO anregen, das durch Reaktion mit Sauerstoff-Verunreinigungen entsteht. Es wird ein charakteristisches Molekülbandenspektrum von NO unterhalb von 300 nm ausgesendet. Ebenfalls durch die  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  entsteht ein  $O(^1S)N_2$ -Excimer, der eine charakteristische Molekülbande ( $v' - v'' = 0-0$ ) mit einem Bandenkopf bei  $\lambda = 558$  nm aussendet [50].

Die  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ - und  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle diffundieren nach ihrer Erzeugung frei im Entladungsspalt. Allerdings werden die  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ -Moleküle durch Stöße mit  $N_2$  sehr effektiv gelöscht (2.39) [84].



Die Vorionisationsrate nach (2.37) und (2.38) ist folglich nicht ausreichend hoch und ein weiterer Prozess scheint nötig. MAIOROV et al. schlagen die spontane Desorption von Elektronen vom negativ aufgeladenen kathodischen Dielektrikum vor [84]. SEGUR et al. hingegen beziehen die Sekundärelektronenemission durch  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  in ihre Modellrechnungen ein [86]. In allen Fällen wird eine gute qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erhalten. Allerdings ist die Wechselwirkung des Plasmas mit einer geladenen dielektrischen Oberfläche bisher kaum untersucht worden, so dass die erforderlichen Parameter (z.B. Sekundärelektronenemissionskoeffizient  $\gamma_M$ , Elektronendesorptionskoeffizient  $\sigma_e$ ) nicht bekannt sind. Ihre Werte müssen in [83]-[86] an die experimentellen Ergebnisse angepasst werden. Somit können die Modellierungen die Frage nach den entscheidenden relevanten Prozessen nicht endgültig klären.

Für einen Mechanismus, der die metastabilen  $N_2(A)$ -Moleküle einbezieht spricht

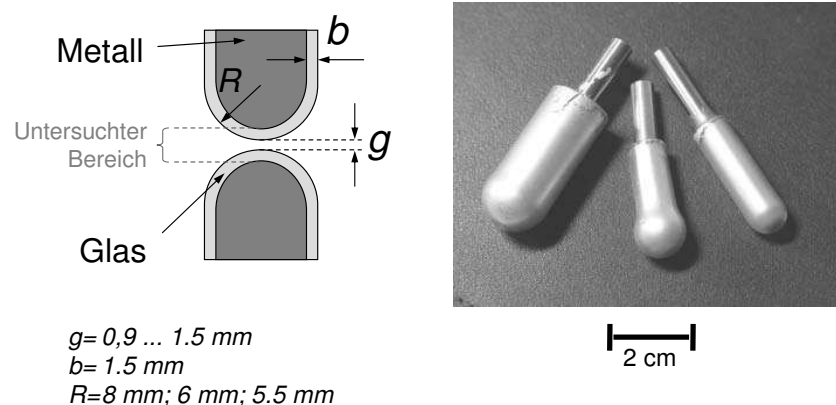
allerdings die Tatsache, dass bei einer Zugabe geringer Mengen molekularer Gase wie  $\text{H}_2$ , Silan, HMDSO oder  $\text{O}_2$  der Übergang in das filamentierte Regime erhalten wird [5, 6, 7]. Der erstmals von MASSINES et al. vorgeschlagenen Interpretation [5] folgend, wird der Zustand  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  sehr effektiv von den Molekülen der Verunreinigungen gelöscht. Wie aus einem Vergleich der Ratenkoeffizienten ersichtlich, erfolgt das Quenching durch den molekularen Sauerstoff (2.41, 2.42) viel effektiver als durch den molekularen Stickstoff (2.40), so dass bereits geringe Verunreinigungen von Sauerstoff zu einer filamentierten Entladung führen. Dieser Ansatz bedarf einer detaillierten experimentellen Verifizierung.

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

### 3.1 Entladungszellen

Da die MEen in der Regel statistisch über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt auftreten können, ist eine spezielle Elektrodengeometrie notwendig, um sie periodisch an einer festen Position zu erzeugen. In der Abb. 3.1 (links) ist die dazu verwendete Anordnung aus zwei halbrunden Elektroden gezeigt.



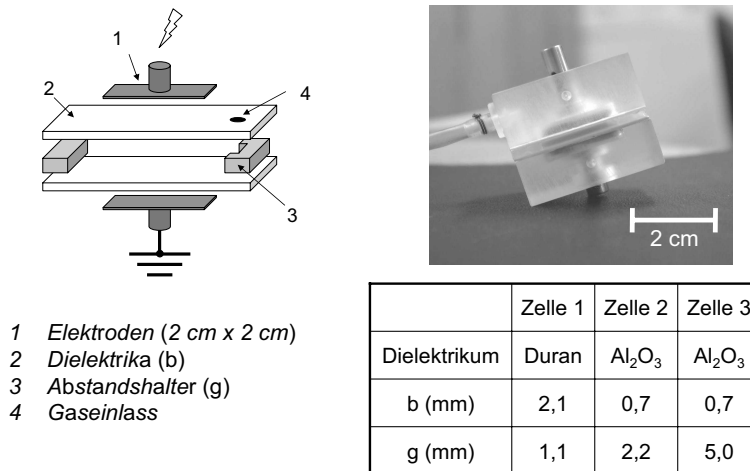
**Abbildung 3.1:** Schema und Foto der halbrunden Elektroden zur Untersuchung einzelner Mikroentladungen

Die Elektroden bestehen aus einem Glaskörper und einem dazu passenden Elektrodenkörper aus Edelstahl (V2A), der mittels Silberleitlack hineingeklebt wird. Bei den Glaskörpern handelt es sich um abgeschnittene Reagenzgläser oder rundgeblasene Röhrchen aus Duran (Borosilikatglas,  $\epsilon_r = 4,7$ ;  $b = 1,5 \text{ mm}$ ). Im Laufe der Untersuchungen wurden unterschiedliche Elektroden mit verschiedenen Radien  $R$  verwendet (siehe Foto in der Abb. 3.1, rechts). In das Vakuumgefäß eingebaut, kann der Abstand zwischen den Elektroden  $g$  variiert werden ( $g = 0,9 \dots 1,5 \text{ mm}$ ). Diese Anordnung hat neben der räumlichen Stabilisierung den Vorteil, dass sich auch die



Oberflächenregionen der MEen erfassen lassen (siehe markierter Bereich in der Abb. 3.1).

Um die eigenen Ergebnisse mit experimentellen Daten und Resultaten numerischer Modelle anderer Autoren vergleichen zu können, wurden zur Untersuchung der diffusen BEen vorrangig planparallele Entladungszellen eingesetzt.



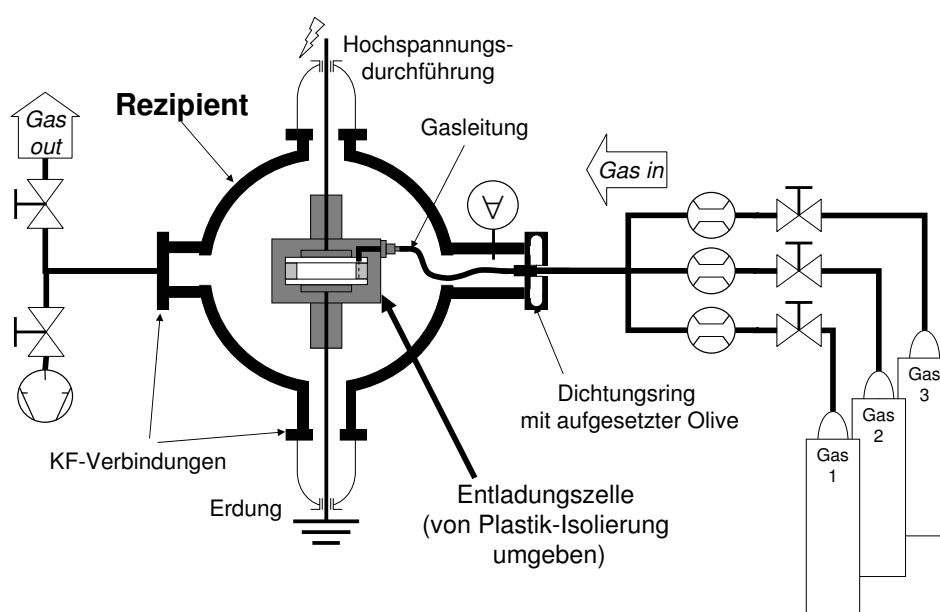
**Abbildung 3.2:** Schema und Foto der planparallelen Elektrodenanordnungen zur Untersuchung der diffusen Barrierenentladungen; in der Tabelle sind die Parametern der drei Zellen angegeben

Auf die Metallelektroden aus Edelstahl (V2A) werden dazu Platten aus dem dielektrischen Material geklebt (Abb. 3.2). Neben Duran wird eine Keramik (Aluminiumoxid, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon_r = 10$ ) verwendet. Zwei Abstandshalter legen die Entladungsspaltweite  $g$  fest. Das Arbeitsgas wird bei dieser Anordnung über eine Bohrung in einem der Dielektrika und eine Aussparung in einem der Abstandshalter (in der Skizze rechts) direkt in das Entladungsvolumen injiziert. Insgesamt kommen drei unterschiedliche planparallele Zellen zum Einsatz. Ihre Parameter sind in der Tabelle in der Abb. 3.2 angegeben. Wie das Foto zeigt, sind die Zellen von einer Isolierung aus Plexiglas umgeben, um einen elektrischen Überschlag zur Wand des Vakuumgefäßes zu verhindern.

## 3.2 Gas- und Spannungsversorgung

Die Entladungszellen werden von einem Vakuumgefäß aufgenommen, wie die Abb. 3.3 für den Fall einer planparallelen Zelle zeigt. Als Rezipient dient ein Messkreuzstück (Nennweite und Durchmesser 100 mm) aus Edelstahl. Seine beiden Enden sind zur Beobachtung der Strahlung der BE mit Quarzglasscheiben versehen. Das Vakuumgefäß ist eingebaut in ein Gestell aus Gewindestangen auf dem optischen

Tisch, auf dem auch die optischen Komponenten montiert sind. Hochspannungszufuhr und Erdung erfolgen durch Glasdurchführungen mit Molybdändraht, die die Entladungszelle bzw. die Elektroden halten. Beim Einsatz der halbrunden Elektroden ist zur Justage zwischen der oberen Durchführung und dem Rezipienten ein beweglicher Thomback-Schlauch eingebaut (nicht in der Abb. eingezeichnet). Beim Betrieb mit einer der planparallelen Zellen erfolgt die Arbeitsgasinjektion direkt in das Entladungsvolumen. Dazu ist der Gaseinlass der Zelle über einen dünnen PVC-Schlauch mit einem Dichtungsring am Eingang des Rezipienten verbunden. Dem Dichtungsring ist eine Olive aus Edelstahl aufgesetzt.



**Abbildung 3.3:** Skizze des Vakuumsgefäßes (mit eingebauter planparalleler Zelle) und der Gasversorgung.

Ebenfalls in der Abb. 3.3 dargestellt ist die Gasversorgung. Bis zu drei Gase können mittels Massendurchflussregler (MKS, 1259 CC; 1 x 10 sccm, 2 x 1000 sccm; mit Multi Gas Controller 647C) gemischt und definierter Durchflussrate  $Q$  in den Rezipienten geleitet werden. In der Regel wird die Entladung im durchflossenen System betrieben.

Mittels einer Drehschieberpumpe (ILMVAC, PK 4 D) kann das gesamte System vor dem Einschalten des Gasflusses bis auf 0.1 mbar evakuiert werden. Zur Überwachung des Druckes beim Abpumpen und beim Entladungsbetrieb dient ein PIEZO-Festkörper-Sensorelement (ILMVAC, PIZA 2000). Nach der Evakuierung wird der Gasfluss angeschaltet. Ist in der Kammer ein Überdruck gegenüber dem äußeren Luftdruck erreicht, wird ein Ventil geöffnet und die Strömung erfolgt weiter gegen den Umgebungsdruck ( $p_0 = 1013$  mbar).

Die Entladung wird mit einer sinusförmigen Hochspannung gespeist. Der Aufbau der Hochspannungsversorgung ist in der Abb. 3.4 (Bildteil links von der

Elektrodenanordnung) dargestellt. Das sinusförmige Spannungssignal eines Funktionsgenerators (Voltcraft, MXG-9802) wird zunächst mit einem Audio-Verstärker (Conrad, Skyline Storm 400 W) leistungsverstärkt und von einer Kfz-Zündspule (12 V) auf eine maximale Spannung transformiert. Der Primärkreis der Zündspule wird in der Regel in Resonanz betrieben, wobei Spannungsamplituden von bis zu  $7,5 \text{ kV}_{eff}$  erreicht werden. Die Eigenfrequenz der verwendeten Zündspule liegt bei ca.  $f = 6,5 \text{ kHz}$ . Bei den Edelgasen ist die Brennspannung so gering (ca. 1 kV), dass die Entladung auch außerhalb der Eigenfrequenz der Spule betrieben werden kann.

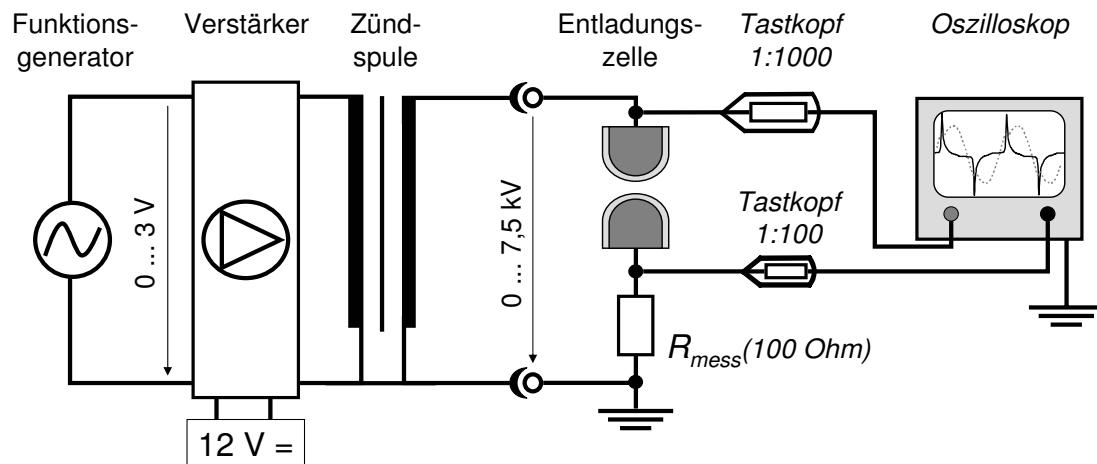
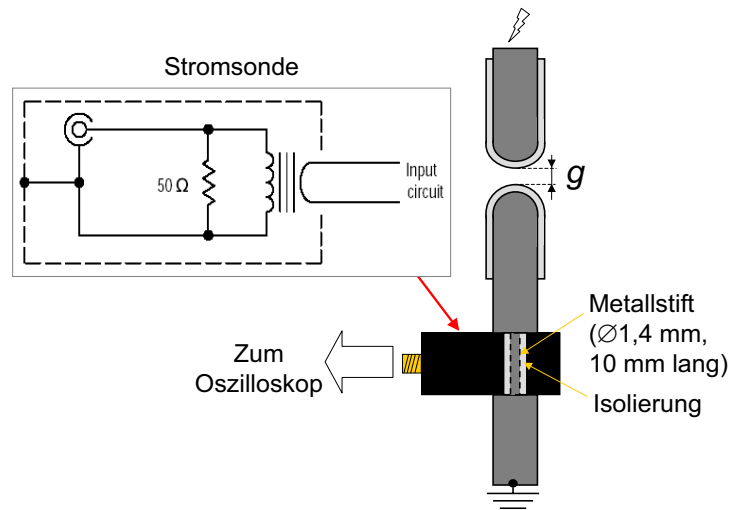


Abbildung 3.4: Skizze der Hochspannungsversorgung und der Anordnung zur Messung von Spannung und Entladungsstrom

### 3.3 Messung der elektrischen Größen

Zur elektrischen Charakterisierung der Entladung werden die angelegte Hochspannung und der Entladungsstrom oszillographiert (Oszilloskop Tektronix, TDS 380; 400 MHz Bandbreite, 2 GSamples/sec.). Die Hochspannung wird über einen Tastkopf mit einem Tastverhältnis 1:1000 (Tektronix, P6015A) abgegriffen (Abb. 3.4, rechts). Zur Messung des Stromes wird die Spannung über einen in Reihe zur Entladungszelle geschalteten Widerstand  $R_{mess}$  gegen Masse über einen weiteren Tastkopf (Tektronix, P6114B, Tastverhältnis 1:100) zum Oszilloskop geführt. Der Entladungsstrom wird auf diese Weise nur im Falle der diffusen Entladung richtig wiedergegeben. Bei einer filamentierten BE mit nur einigen Nanosekunden langen Strompulsen werden zwar Stromspitzen gemäß der Abb. 2.4 und 2.6 registriert, doch aufgrund parasitärer Kapazitäten und Induktivitäten im Messkreis werden die Pulse nicht korrekt erfasst. Den Strompulsen sind Oberschwingungen überlagert, Anstieg und Abfall sind langsamer. Dennoch läßt sich mit dieser einfachen Methode auch der filamentierte Entladungsbetrieb und insbesondere die Anzahl der MEen pro Halbperiode der Spannung gut überwachen.



**Abbildung 3.5:** Vereinfachtes Ersatzschaltbild der Stromsonde zum Messen einzelner Strompulse (links oben, aus [99]) und Skizze der Elektrodenanordnung mit eingebauter Stromsonde

Zur Messung einzelner Strompulse von MEen wird eine Stromsonde, ähnlich wie in Abschnitt 2.3.1 (S. 15) erwähnt, verwendet. Herzstück der Stromsonde (Tektronix, CT-1) ist eine ROGOWSKI-Spule, durch die der stromführende Leiter isoliert geführt wird (siehe Ersatzschaltbild in der Abb. 3.5) [99]. Dazu verfügt die Sonde über ein Loch mit einem Durchmesser von 1,78 mm. Der Strom im Leiter erzeugt durch elektromagnetische Induktion eine Spannung proportional zum Strom (5 mV/mA). Um elektrische Oszillationen im Messkreis zu unterdrücken, ist die Sonde mit einem Widerstand von 50 Ohm abgeschlossen. Das Oszilloskop muss dann natürlich über die gleiche Eingangsimpedanz verfügen. Die Stromsonde hat eine Bandbreite von 25 kHz bis 1 GHz und eine Anstiegszeit von 0,35 ns. Um die parasitären Kapazitäten und Induktivitäten im Messkreis zu minimieren, muss die Sonde so nah wie möglich an die Entladung herangebracht werden. Daher ist sie, wie in Abb. 3.5 zu sehen, direkt in die Erdelektrode eingebaut.

### 3.4 Optische Emissionsspektroskopie (Monochromator)

Die Optische Emissionsspektroskopie (OES) ist ein bewährtes Diagnostikverfahren in der Plasmaphysik und kam bereits mehrfach zur Untersuchung von BEen zum Einsatz (siehe z.B. [9, 50]). Ihr Prinzip ist die spektrale Zerlegung des von der Entladung emittierten Lichtes mit einem dispersiven Element (Prisma oder Gitter) und der anschließenden Detektion (Sekundärelektronenvervielfacher oder CCD-Sensor). Der Vorteil dieser Diagnostik liegt vor allem darin, dass keine Wechselwirkung mit

dem Plasma stattfindet. Die Interpretation der Ergebnisse ist aber oftmals nicht trivial und erfordert einigen Aufwand bzgl. einer Modellierung.

In dieser Arbeit kommt ein Monochromator zum Einsatz. Er dient in erster Linie als spektraler Filter im Aufbau für die Cross-Correlation Spectroscopy (nächster Abschnitt). Ergänzend werden mit diesem Gerät Emissionsspektren im Bereich  $\lambda = 250 \dots 800$  nm aufgenommen.

Beim Monochromator (ISA Jobin Yvon, TRIAX 320) handelt es sich um einen Reflexionsgitter-Monochromator in CZERNY-TURNER Anordnung (Brennweite  $f_{MON} = 320$  mm). Er verfügt über ein schrittmotor-gesteuertes Karussell (Turret), das bis zu drei Reflexionsgitter aufnehmen kann. Bei den eingesetzten Gittern handelt es sich um holographische, geblazte Phasengitter. Die Tabelle 3.1 gibt die Parameter der einzelnen verwendeten Gitter an. In der Regel wird das Gitter 2 eingesetzt.

	Gitterkonstante G	Blaze
Gitter 1	$1200 \text{ mm}^{-1}$	750 nm
Gitter 2	$1200 \text{ mm}^{-1}$	250 nm
Gitter 3	$2400 \text{ mm}^{-1}$	400 nm

**Tabelle 3.1:** *Verwendete Reflexionsgitter*

Ein- und Ausgangsspalt des Monochromators sind motorisiert. Durch die Breite der Spalte  $s_{MON}$  (die stets gleich groß gesetzt werden) werden die spektrale Bandbreite (Bandpass)  $\Delta\lambda$  und die Strahlungsdichte am Ausgang des Monochromators eingestellt.

$$\Delta\lambda = s_{MON} \frac{1}{m G f_{MON}} \quad (3.1)$$

mit  $G$  als Gitterkonstanten und  $m$  als Nummer der betrachteten Ordnung.

Zur Aufnahme von Übersichtsspektren wird das gesamte Entladungsvolumen über eine Linse, ein Lichtleiterkabel aus Quarzglas und einen Faseradapter mit elliptischem Spiegel auf den Eingangsspalt des Monochromators abgebildet. An den Ausgang des Monochromators wird ein Sekundärelektronenvervielfacher (Hamamatsu, R928) angebracht (Einkanalbetrieb). Der Detektor ist über eine Datenerfassungseinheit (ISA Jobin Yvon, SpectrAcq 2) mit dem PC, der auch zur Steuerung und Bedienung des TRIAX 320 dient, verbunden (Software ISA Jobin Yvon, SpectraMax Vers. LITE). Zur Aufnahme des Spektrums wird die Position des Gitters automatisch schrittweise verändert und somit der gewünschte Spektralbereich durchfahren.

## 3.5 Cross-Correlation-Spectroscopy

### 3.5.1 Das Prinzip

Die Cross-Correlation Spectroscopy (kurz CCS) ist ein emissionsspektroskopisches Verfahren. Ziel ist es, den zeitlichen Verlauf der Emission der ME im sub-Nanosekunden-Bereich spektral aufgelöst aufzunehmen. Außer der erforderlichen hohen Zeitaufösung stellen die geringe Strahlungsintensität und das statistische Auftreten der MEen die Herausforderungen an das Verfahren dar. Neben den bereits erwähnten Untersuchungen an BEen von KOZLOV et al. [44]-[48] wurde ihr Prinzip auch schon von IKUTA und KONDO sowie TEICH et al. an der negativen Koronaentladung erfolgreich angewandt [52, 100, 101].

Hauptidee der CCS ist die Messung der statistisch gemittelten Kreuzkorrelationsfunktion  $I(t)$  zweier Intensitätsverteilungsfunktionen  $f(t)$  und  $g(t)$  gleichen Ursprungs.

$$I(t) \equiv f(t) \odot g(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t')g(t' - t)dt' \quad (3.2)$$

Gelingt es, eine der beiden Funktionen, z.B.  $g(t)$ , als Deltafunktion  $\delta(t)$  zu präparieren, entspricht der Verlauf der gemessenen Kreuzkorrelationsfunktion  $I(t)$  dem des Signals  $f(t)$ .

$$I(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t')\delta(t' - t)dt' = f(t) \quad (3.3)$$

Den Funktionen  $f(t)$  und  $g(t)$  entsprechen hier Intensitätsverteilungen von Lichtpulsen, die von der ME emittiert werden. Das Signal  $f(t)$  ist das eigentliche Messsignal (sog. Haupt- oder „MAIN“-Signal). Es wird räumlich und spektral aufgelöst betrachtet. Das Signal  $g(t)$  dient zur Definition einer relativen Zeitskala zur statistisch auftretenden ME. Es wird daher als Trigger- oder Synchronisationssignal („SYNC“) bezeichnet.

Die Aufnahme der Intensitätsverteilung  $I(t)$  erfolgt aufgrund der geringen Intensität des Signals in zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (TC-SPC, von engl. Time-Correlated Single Photon Counting). Dieses Verfahren beruht auf der Registrierung einzelner Photonen eines reproduzierbaren Lichtsignals. Die Intensität der Emission ist so gering, dass etwa 100 (oder mehr) Beobachtungszyklen notwendig sind, um ein Photon zu registrieren. Die Funktion  $I(t)$  entspricht damit einer Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion, die über einen längeren Zeitraum  $t_{akk}$  akkumuliert werden muss. Die registrierten Photonen werden in einen Digital Speicher mit  $Z$  Kanälen eingetragen. Der Speicherplatz, auf dem ein Photon addiert wird, ist proportional zum Zeitpunkt der Registrierung des Photons [102]-[105]. Das Resultat einer Messung stammt damit nicht von einer einzelnen individuellen ME, sondern ist als Mittelung über eine große Anzahl von MEen zu werten. Die Photonen werden über mehrere

Minuten gesammelt, das entspricht in der verwendeten Konfiguration einer Anzahl von etwa  $10^5$  bis  $10^6$  beteiligten MEen. Die Grenzempfindlichkeit oder Sensitivität  $S$  ist durch die Eigenschaften des verwendeten Detektors gegeben. Es gilt:

$$S = \frac{1}{QE} \sqrt{\frac{D Z}{t_{akk}}} \quad (3.4)$$

$QE$  steht für die Quantenausbeute (engl. Quantum Efficiency) der Photokathode und  $D$  für die Dunkelzählrate des Detektors. An der Gleichung (3.4) ist ersichtlich, dass sich mit einer längeren Akkumulationszeit eine geringere Sensitivität ergibt. Mit  $t_{akk}$  steigt auch die Zahl der registrierten Photonen  $N$ . Die Genauigkeit der Messung ist durch die Streuung des für jeden Speicherplatz  $Z_i$  erhaltenen Zählergebnisses bestimmt. Bei  $N_i$  gezählten Photonen ergibt sich ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis  $SNR$  (Signal-Noise-Ratio) wie folgt [103]:

$$SNR = \sqrt{N_i} \quad (3.5)$$

Bei einer kleinen Intensität tragen bei einer TC-SPC fast alle registrierten Photonen zum Ergebnis bei. Das SNR steigt deshalb mit  $t_{akk}$  an.

Bei der CCS wird in jedem Akkumulationsschritt der Laufzeitunterschied zwischen dem statistisch eintreffenden MAIN-Photon und dem Referenzsignal (SYNC) mittels einer Koinzidenztechnik gemessen. Das SYNC-Signal muss direkt mit der ME korreliert sein, da sie statistisch verteilt auftreten. Wenn es sich beim SYNC-Signal um einen Lichtpuls handelt, bezeichnet man dies als optische Triggerung. Im Prinzip kann auch elektrisch durch die Strompulse synchronisiert werden [52, 100, 101]. Die Detektion des SYNC-Signals erfolgt ohne räumliche und spektrale Auflösung. Die oben geforderte Bedingung ( $g(t) = \delta(t)$ ) wird erreicht durch eine Weiterverarbeitung des Signals durch die TC-SPC Technik (siehe weiter unten) und durch ein Verhältnis von 1:10 (oder besser) in der MAIN-zu-SYNC-Zählrate. Der am Ende akkumulierte Verlauf der Verteilung  $N(t)$  entspricht unter der Voraussetzung einer guten Reproduzierbarkeit der Einzelereignisse der Intensitätsverteilung  $f(t)$  des untersuchten Objektes.

Die Anzahl der über die Akkumulationszeit  $t_{akk}$  gezählten Photonen  $N$  ist eine Größe, die direkt proportional zur gemessenen Intensität der Strahlungsquelle ist. Die Intensität oder Bestrahlungsstärke  $I$  bezeichnet die durchschnittliche, durch die Strahlung transportierte Energie pro Flächen- und Zeiteinheit (Einheit:  $\text{W cm}^{-2}$ ) [106, 107]. Da jedes Photon die Energieportion  $h\nu$  hat, gilt für monochromatische Strahlung die Beziehung:

$$I = \frac{N}{t_{akk}} \frac{hc}{\lambda} \frac{1}{A} \quad (3.6)$$

$h$  ist das PLANCK'sche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.  $A$  ist eine Fläche, durch die die Photonen zur Detektion gelangen (z.B. die Querschnittsfläche

einer Blende). In den gemessenen Intensitätsentwicklungen werden in der Regel die relativen Verläufe betrachtet, d.h. das Maximum  $N_{max} = \max\{N(\vec{r}, t)\}$  wird auf 100 % gesetzt.

### 3.5.2 Aufbau der Messapparatur

Die Abb. 3.6 zeigt den experimentellen Aufbau zur CCS an Mikroentladungen. Die Ortsauflösung wird durch den optischen Aufbau und eine Schrittmotorsteuerung realisiert. Der bereits beschriebene Monochromator sorgt für die spektrale Selektion der Strahlung, die mit Sekundärelektronenvervielfachern detektiert wird. Die Zeitauflösung wird schließlich durch die Verarbeitung der Detektorsignale mit einer TC-SPC Messkarte gewonnen. Um eine Auflösung entlang der Phase der sinusförmigen Betriebsspannung zu gewinnen, wird die SPC-Messkarte zusätzlich durch einen Stufengenerator gesteuert.

Die von den MEen ausgesandte Strahlung wird zu beiden Seiten des Reaktors beobachtet. Das Signal zur linken Seite in der Abb. 3.6 ist das ortsaufgelöste MAIN-Signal. Sowohl die MEen, als auch der optische Spalt (OWIS, Spalt 40) befinden sich im Abstand der doppelten Brennweite der Linse<sup>(a)</sup> 1 ( $f_{L1} = 50\text{mm}$ ). Auf diese Weise werden die MEen im Abbildungsmaßstab 1:(-1) auf den Spalt der Breite  $\Delta r$  und der Höhe  $\Delta z$  abgebildet. Das Lichtsignal wird mit der Linse 2a ( $f_{L2} = 75\text{ mm}$ ) auf das Lichtleiterkabel (ISA Jobin-Yvon) fokussiert. Spalt, Linse 2a und Lichtleitereingang sind entlang ihrer gemeinsamen optischen Achse auf einem Linearverschiebetisch (Newport, M-423) montiert. Dieser wird zur Abrasterung der MEen entlang ihrer Achse (z-Richtung) mit einem Gleichstrom Schrittmotor (Newport, 850G-LS, Steuer- und Regelelektronik ESP-6000) in vertikaler Richtung bewegt. Zur Abtastung der ME in horizontaler Richtung (r) wird der optische Spalt, der auf einem kleinen separaten Linearverschiebetisch (Newport, M-460A-XY) aufgesetzt ist, mit einer Mikrometerschraube (Newport, BM17.51) verfahren.

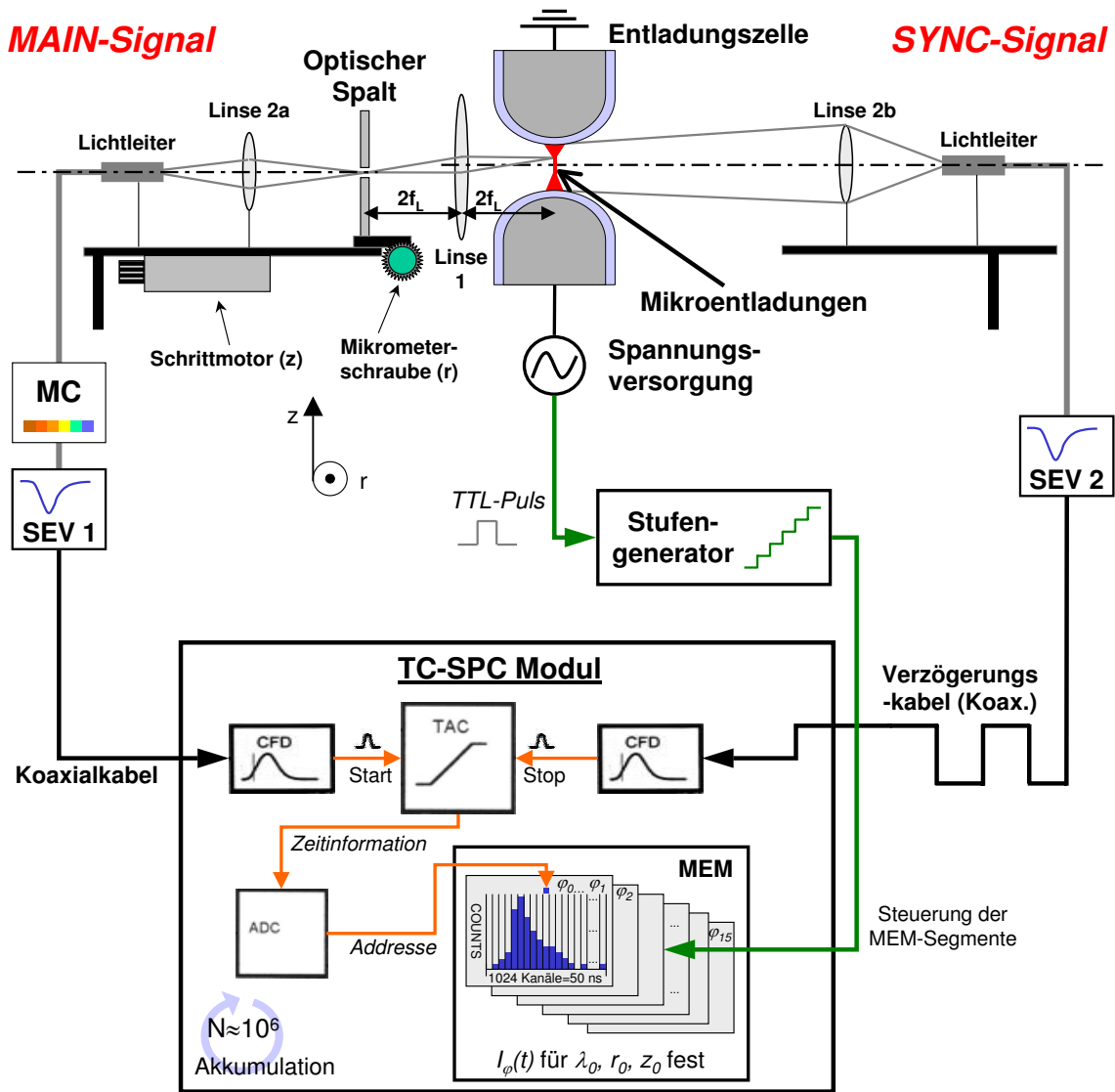
Die zur rechten Seite detektierten SYNC-Lichtpulse werden aus einem festen Raumbereich entnommen und mit der Linse 2b ebenfalls auf ein Lichtleiterkabel fokussiert. Das MAIN-Signal wird durch das Lichtleiterkabel in den Monochromator (MC) geleitet und spektral selektiert.

Die Detektoren SEV 1 und SEV 2 wandeln das optische Signal in einen elektrischen Impuls um. Als Detektoren (SEV 1 und SEV 2) dienen Photosensor-Module (Becker & Hickl, PMH-100-04 bzw. -06), die neben dem Sekundärelektronenvervielfacher mit einer Multialkalikathode und einer schnellen COCKCROFT-WALTON Hochspannungsversorgung (Hamamatsu H5773-04 bzw. -06) noch einen Signalverstärker sowie einen Strommesskreis beinhalten. Sie zeichnen sich durch eine hohe Empfindlichkeit und eine schnelle Zeitantwort aus.

---

<sup>a</sup>Die verwendeten Linsen bestehen aus Quarzglas.





**Abbildung 3.6:** Schema des experimentellen Aufbaus zur CCS  
 (Abkürzungen: MC-Monochromator; SEV-Sekundärelektronenvervielfacher;  
 CFD-Constant Fraction Discriminator; TAC-Time-to-Amplitude Converter;  
 ADC- Analog-to-Digital Converter; MEM-Memory;  $\varphi$ : Phase der sinusförmigen Be-  
 triebsspannung)

Ein einzelnes Photon erzeugt einen Spannungspuls mit einer mittleren Amplitude von -100 mV bei einer Anstiegszeit von 7 ps und einer Halbwertsbreite von 150 ps. Die Verstärkung (Gain) des Detektors SEV 1 ist auf ihren maximalen Wert eingestellt (ca.  $10^6$ ), der SEV 1 arbeitet im Einzelphotonenmodus. Um dies sicherzustellen verfügt das Modul PMH-100 über eine Overload-Kontrolle, d.h. ein zu hoher Fotostrom wird angezeigt und schaltet den SEV ab. Die Verstärkung des SEV 2 ist auf einen kleineren Wert gesetzt, da das eintreffende Licht eine höhere Intensität hat (keine räumliche und spektrale Auflösung) und der gesamte Lichtpuls zur Triggierung erfasst werden soll.

Die SEV haben eine Dunkelzählrate, die durch thermische Emission von Elektronen aus der Photokathode, Szintillationen im Eintrittsfenster der SEV-Röhre sowie kosmische Strahlung verursacht wird. Zur Minimierung des thermischen Rauschens wird der Detektor SEV 1 zusätzlich mittels einer Manschette aus Kupfer und einem Kryostaten (Lauda, RC 6) auf etwa 12 °C (Gehäusetemperatur) gekühlt. In einigen Detektormodulen sind vom Hersteller selektierte SEV-Röhren eingesetzt, die eine besonders niedrige Dunkelstromrate haben. Die mit dem CCS-Aufbau erreichte Sensitivität liegt typischerweise bei ca. 30 Photonen/s (mit  $QE \approx 0,1$  bei  $\lambda = 350$  nm;  $t_{akk} = 10$  min;  $D = 5$  s<sup>-1</sup>;  $Z = 1024$ ). Zur Unterdrückung von elektrischen Störungen befinden sich beide Detektoren in massiven, geerdeten Metallkästen.

Die Verarbeitung der detektierten Pulse erfolgt mit einer TC-SPC Messkarte (Becker & Hickl, SPC-530). Sie besteht im wesentlichen aus zwei Constant-Fraction-Diskriminatoren (CFD<sup>(b)</sup>), einem Zeit-zu-Amplituden Converter (TAC), einem Analog-Digital-Wandler (ADC) und dem Speicher (MEM) (siehe Abb. 3.6 unten) [103]. Sie wird über die mitgelieferte Software bedient.

Die von den Detektoren ausgesandten Strompulse weisen eine Fluktuation ihrer Amplituden auf. Die Diskriminatoren (CFD) an den Eingängen wandeln die SEV-Eingangspulse in Spannungssignale konstanter Amplitude und Halbwertsdauer um. Im CFD wird der Eingangspuls verzögert, invertiert und anschließend mit sich selbst zur Überlagerung gebracht. Die zeitliche Position des Nullpunktes der resultierenden Spannung ist nun unabhängig von der Amplitude des ursprünglichen SEV-Signals. Zu diesem Zeitpunkt sendet ein D-Flip-Flop am Ausgang der Diskriminatorschaltung den definierten Puls aus, der exakt mit dem Zeitpunkt der Photonenregistrierung korreliert ist. Zur Reduzierung des Rauschens stellen Comparatoren sicher, dass die SEV-Pulse eine bestimmte Mindestgröße besitzen. Dieser Schwellwert kann vom Nutzer mit der SPC-Software verändert werden. Diese Verarbeitung bewirkt außerdem, dass das Signal vom Detektor SEV 2 mit dem Anstieg des SYNC-Lichtpulses zusammenfällt und damit eine wohldefinierte relative Zeitmarke gesetzt wird.

Zur Bestimmung der zeitlichen Lage des detektierten MAIN-Photons dient der TAC. Er beinhaltet einen Spannungsgenerator, der bei Eingang eines MAIN-Pulses aus dem CFD-Schaltkreis mit dem linearen Anstieg einer Gleichspannung startet („Start“, siehe Abb. 3.6). Ein SYNC-Puls aus dem CFD-Schaltkreis stoppt diesen Vorgang wieder („Stop“). Der Wert der Spannung ist proportional zu der Zeit, die zwischen dem Eintreffen von MAIN-Photon und SYNC-Signal vergeht. Diese Zeitin-

---

<sup>b</sup>Es werden die engl. Abkürzungen aus Abb. 3.6 benutzt

formation wird durch den ADC in die entsprechende Adresse der SPC-Speicherzeile umgewandelt, der Wert der adressierten Speicherzelle wird um eine Einheit („1“) erhöht. Die Zeitspanne  $t_{TAC}$  die der TAC auf einen Stop-Puls wartet, ist begrenzt. Sie kann von 50 ns bis 2  $\mu$ s eingestellt werden. Für die Untersuchung der MEen wird in der Regel mit einem Zeitfenster von  $t_{TAC} = 50$  ns gearbeitet. Trifft innerhalb dieser 50 ns kein SYNC-Signal ein, wird das MAIN-Photon nicht registriert. So ist also auch sichergestellt, dass beide Signale aus ein und der selben ME stammen. Die Akkumulation ergibt schließlich ein Histogramm mit der Form der Intensitätsverteilung  $I(t)$ . Der Speicher der TC-SPC Messkarte verfügt über mehrere Segmente mit jeweils bis zu 1024 Zellen. Die maximale Zeitauflösung wird bestimmt durch die minimale Länge des TAC-Zeitfensters  $t_{TAC}$  und die maximale Anzahl der genutzten Speicherzellen  $Z$ :

$$\Delta t = \frac{t_{TAC}}{Z} = \frac{50 \text{ ns}}{1024} \approx 0,05 \text{ ns} \quad (3.7)$$

Die Zeitauflösung wird aber auch durch die Güte des Triggersignals und seine Verarbeitung bestimmt. Die Güte der experimentellen Ergebnisse lässt auf eine Zeitauflösung von mindestens  $\Delta t = 0,1$  ns schließen. Außerdem wurde die Funktion der TC-SPC Messkarte durch die Aufnahme eines Dioden-Laserpulses (Becker & Hickl, BHL-150) mit einer Halbwertsbreite von  $T_{1/2} \approx 0,2$  ns erfolgreich überprüft (siehe Anhang A).

Um auch Photonen aus dem Zeitbereich nach dem Maximum des Intensitätsverlaufes erfassen zu können, muss das SYNC-Signal um eine konstante Zeit verzögert werden. Dies erfolgt durch den Einsatz eines Verzögerungskabels (Abb. 3.6) entsprechender Länge (in der Regel 5 m, das entspricht etwa  $\Delta t_{Delay} \approx 25$  ns). Das SYNC-Signal wird verzögert, da es den TAC stoppt (sog. „umgekehrte Start-Stop“ Prozedur). Prinzipiell ist auch der umgekehrte Fall möglich: Das SYNC-Signal startet den TAC und das (verzögerte) MAIN-Signal stoppt ihn. Diese als „direkte Start-Stop“ Prozedur bezeichnete Methode wurde in den bereits zitierten Untersuchungen (KOZLOV et al., Koronaentladungen) eingesetzt [44]-[48], [100]-[52]. Das „umgekehrte Start-Stop“ Verfahren bietet den Vorteil, die Vorphase der ME-Entwicklung über einen sehr langen Zeitraum von bis zu 2  $\mu$ s (maximales Zeitfenster des TAC) erfassen zu können.

Der Stufengenerator (Becker & Hickl, PPG-100; PPG= Abk. für engl. PC Pattern Generator) ermöglicht die Beobachtung der Entladungsaktivität zu unterschiedlichen Phasen der Betriebsspannung, entspricht also einer weiteren (gröberen) Zeitauflösung im  $\mu$ s-Bereich. Damit kann zwischen den Polaritäten der Elektroden unterschieden werden. Die ME-Entwicklung wird in diskreten Intervallen der Phase  $\varphi$  der Betriebsspannung erfasst, in denen die Betriebsspannung als nahezu konstant angesehen werden kann. Gestartet durch einen TTL-Puls aus der Hochspannungsversorgung (genauer: vom Funktionsgenerator in der Abb. 3.4) beginnt der Stufengenerator eine Abfolge von definierten Zeitfenstern der Dauer  $\Delta t_{PPG}$  zu erzeugen. Diese Zeitfenster steuern die Belegung der einzelnen Speichersegmente der TC-SPC Messkarte (Abb. 3.6).

Als Ergebnis erhält man die zeitlichen Intensitätsverläufe aufgeschlüsselt in einzelne Kanäle. Jeder Kanal entspricht einem bestimmten Bereich der Betriebsspannung  $\varphi_i \dots \varphi_{i+1}$  (siehe auch Abb. 3.7, (a)). Bei der Untersuchung der MEen wird mit einer Anzahl von 16 Kanälen à  $9,5 \mu\text{s}$  Dauer gearbeitet ( $f = 6,9 \text{ kHz}$ , d.h.  $T \approx 150 \mu\text{s} \iff 16 \cdot 9,5 \mu\text{s} \approx 150 \mu\text{s}$ ). Generell sind bis zu 64.000 PPG-Kanäle mit einer jeweiligen Mindestdauer von 100 ns möglich.

Abschließend sind in der Tabelle 3.2 die erreichten Auflösungen des experimentellen Aufbaus zur CCS an MEen zusammengefasst.

phys. Größe	Auflösung	Gerät/Methode
Ort axial (z)	$\Delta z = 0,1 \text{ mm}$	Optik, Spalt, Schrittmotor
Ort radial (r)	$\Delta r = 0,1 \text{ mm}$	Optik, Spalt, Mikrometerschraube
Zeit (ns-Zeitskala)	$\Delta t = 0,1 \text{ ns}$	CCS (TC-SPC)
Zeit ( $\mu\text{s}$ -Zeitskala)	$\Delta t = 9,5 \mu\text{s}$	Stufengenerator
Wellenlänge	$\Delta \lambda = 0,1 \text{ nm}$	Monochromator

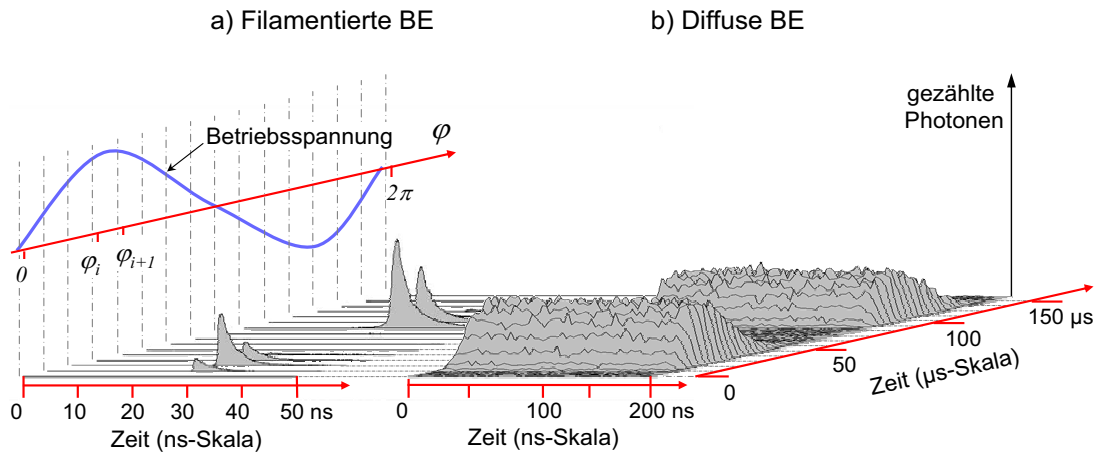
**Tabelle 3.2:** Mit der Messappartur erreichte Auflösungen

### 3.5.3 Diagnostik im Mikrosekunden-Zeitbereich

Der CCS-Aufbau kann in seiner ursprünglichen Form nicht für die Untersuchung der diffusen BE genutzt werden. Dieser Entladungsmodus ist bekanntlich charakterisiert durch eine Dauer von mehreren  $\mu\text{s}$ . Die CCS ist aber für die Detektion von Signalen im ns-Zeitbereich ausgelegt. Da keine Lichtpulse in der ns-Zeitskala vorliegen, gibt auch der SEV 2 keine SYNC-Pulse aus. Durch eine Modifikationen kann der experimentelle Aufbau dennoch für die Untersuchung der diffusen BEen eingesetzt werden.

Da die diffuse BE mit der Betriebsspannung in Phase ist, kann mit dem Stufengenerator eine Zeitauflösung im sub-Mikrosekunden Zeitbereich realisiert werden. Dazu wird die Zahl der PPG-Kanäle erhöht und ihre Dauer  $\Delta t_{PPG}$  entsprechend verringert (Abb. 3.7). Das TC-SPC Modul arbeitet nun als ein einfacher, zeitgesteuerter Photonen-zähler. Da der SEV 2 keine Pulse liefert, tritt an seine Stelle eine externe elektrische Triggerung, die von einem weiteren Funktionsgenerator (Voltcraft, FG-506) bereitgestellt wird. Zwischen diesem elektrischen Signal und den eintreffenden Photonen besteht eine rein statistische Korrelation. Deshalb wird in jedem PPG-Kanal entlang der ns-Zeitskala eine gleichförmige Verteilung der Photonen gemessen (Abb. 3.7, (b)). Die Amplituden dieser gleichförmigen Verteilungen sind proportional zur ausgesandten Strahlungsintensität der diffusen BE für das ent-

sprechende Intervall. Zur Reduzierung des statistischen Rauschens werden in der Auswertung die Integrale der Verteilungen ermittelt und dem jeweiligen Kanal zugeschrieben. Außerdem wird das Untergrundrauschen des Detektors SEV 1 abgezogen. Die Zeitauflösung ist hier durch  $\Delta t_{PPG}$  festgelegt. Die maximal verwendete Zeitauflösung beträgt  $\Delta t = 0,4 \mu s$ .



**Abbildung 3.7:** Vergleich der Messung an filamentierten (a) und diffusen (b) Barrierenentladungen; die Bilder zeigen typische gemessene Intensitätsverteilungen (für eine gewählte Wellenlänge und einen festen Ort)

### 3.6 Kurzzeitfotografie mit der I-CCD-Kamera

Neben der CCS kommt zur Untersuchung der MEen eine I-CCD Kamera zum Einsatz. Die Kamera (Princeton Instruments, PI-MAX) bietet die Möglichkeit, Fotos einzelner individueller MEen aufzunehmen. Aufgrund des statistischen Auftretens und der geringen Strahlungsintensität sind keine zeitlich oder spektral aufgelösten Messungen möglich.

Zur Bildverstärkung wird das Bild zunächst auf die Photokathode einer Nahfokus-Mikrokanalplatte abgebildet. Eine Mikrokanalplatte kann als ein Array aus vielen kleinen SEV's (ca.  $10^6$  Röhren mit einem Durchmesser von etwa  $10 \mu m$ ) aufgefasst werden. Die vervielfachten Elektronen (Gain etwa  $10^4$ ) werden anschließend auf einen Phosphorschirm beschleunigt und regen diesen zum Leuchten an. Dieses lichtverstärkte Bild wird über ein Glasfaserbündel auf den CCD-Sensor ( $512 \times 512$  Pixel der Größe  $24 \times 24 \mu m$ ) abgebildet. Der CCD-Chip erfasst das Bild und lässt es vom PC auslesen. Die Bedienung der Kamera und die Aufnahme der Fotos erfolgt über einen PC mit der mitgelieferten Software (WinView).

Neben der Aufnahme der MEen von der Seite, wird auch ihr Oberflächenbereich betrachtet. Dazu wird der gesamte Reaktor um  $30^\circ$  zur Kamera hin gedreht. Die MEen werden über eine Linse und ein Objektiv auf die Photokathode der Mikro-

kanalplatte abgebildet. Die minimale Öffnungsdauer der Kamera beträgt 2 ns, hier wird aber mit einer weitaus längeren Belichtungszeit von 15  $\mu$ s gearbeitet. Mit dieser Öffnungsdauer ist eine maximale Wahrscheinlichkeit der Detektion einer ME bei Ausschluss einer Überlappung mehrerer aufeinanderfolgender MEen gewährleistet. Um den Zeitpunkt der Öffnung festzulegen, wird die I-CCD Kamera mit einem Puls-Generator (Stanford Research Systems, DG535) gesteuert. Dieser wird durch den TTL-Puls aus der Spannungsversorgung getriggert.

# Kapitel 4

## Diagnostik an Mikroentladungen in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gasgemischen

### 4.1 Einleitung

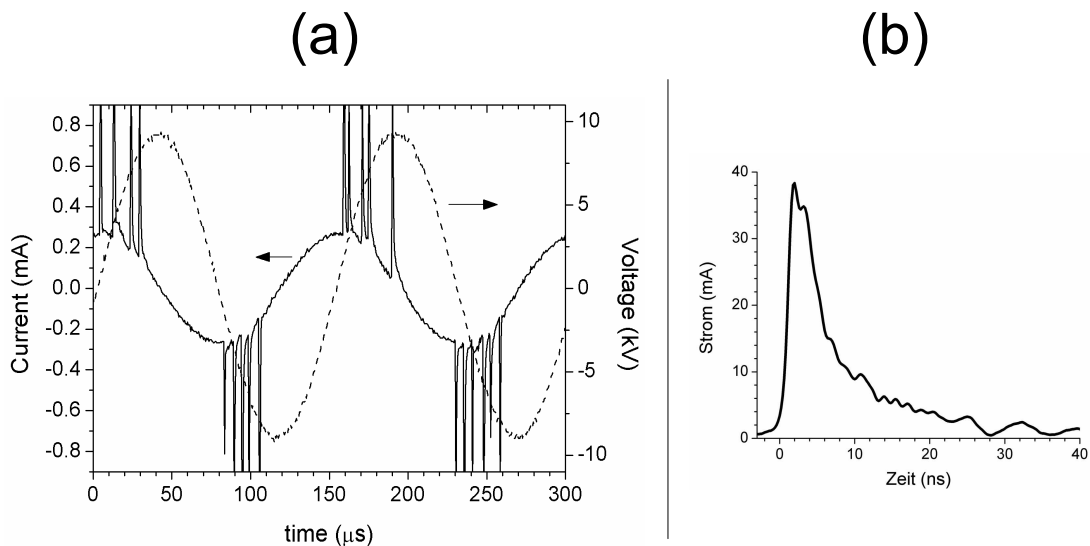
Die Untersuchung der Mikroentladungen erfolgt in erster Linie in synthetischer Luft (21 vol.% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) (Abschn. 4.3-4.4). Nach einer elektrischen und spektroskopischen Charakterisierung (Abschn. 4.1) wird die Entwicklung der Mikroentladungen anhand der CCS-Resultate diskutiert (Abschn. 4.2). Mit diesen Ergebnissen erfolgt im Abschn. 4.3 die Bestimmung der lokalen reduzierten elektrischen Feldstärke und der Elektronendichte. Im Abschn. 4.5 werden die Experimente auf unterschiedliche Mischungsverhältnisse ausgeweitet, der Sauerstoffanteil wird von 0,5 bis 97 vol.% variiert. Die räumlich zweidimensional aufgelöste CCS erfolgt am Gasgemisch 6 vol.% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (Abschn. 4.6). Unter 0,1 vol.% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> werden keine Mikroentladungen mehr beobachtet, sondern eine diffuse Entladung, deren Untersuchung Inhalt des Abschnittes 5.1 ist.

Die Entladung wird mit einer Rate von  $Q=700$  sccm gegen den Umgebungsluftdruck durchströmt. Damit wird sichergestellt, dass keine Ansammlung von Reaktionsprodukten in der Entladungszelle (Ozon, Stickoxide) stattfindet (siehe auch Anhang A). Dies könnte eine Rückwirkung auf die Entladung zur Folge haben. So kann z.B. eine Erhöhung des Ozonanteils zu einer größeren Brennspannung und zum schnelleren Erlöschen der Mikroentladungen führen.

Die filamentierte Entladung wird stets bei der Resonanzfrequenz der Spannungsversorgung betrieben ( $f=6,5 \dots 6,95$  kHz), da hohe Amplituden  $U_{max}=16 \dots 19$  kV<sub>ss</sub> erforderlich sind. Die Untersuchungen erfolgen ausschließlich in Entladungszellen mit halbrunden Elektroden, Konfiguration *GG*. Die Entladungsspaltweite  $g$  variiert nur leicht im Bereich von 0,9 bis 1,4 mm und wird jeweils angegeben. Es werden Elektroden mit verschiedenem Krümmungsradius  $R$  verwendet. Dieser hat aber keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse und wird daher nicht im Einzelnen erwähnt.

## 4.2 Elektrische und spektroskopische Charakterisierung

Auch in der verwendeten Entladungskonfiguration mit den halbrunden Elektroden wird das für eine BE typische elektrische Verhalten (siehe Abschn. 2.2) beobachtet. Der Stromverlauf zeigt einen sinusförmigen Verschiebungsstrom mit aufgesetzten kurzen Stromspitzen, die durch die MEen hervorgerufen werden (Abb. 4.1). Man erkennt deutlich, dass die MEen nur in bestimmten Zeitfenstern, die etwa einem Viertel der Periodendauer  $T$  entsprechen, auftreten. Sie zünden kurz nach dem Nulldurchgang der Spannung. Mit Erreichen des Maximums der Spannung kommt die Entladungsaktivität zum Erliegen.



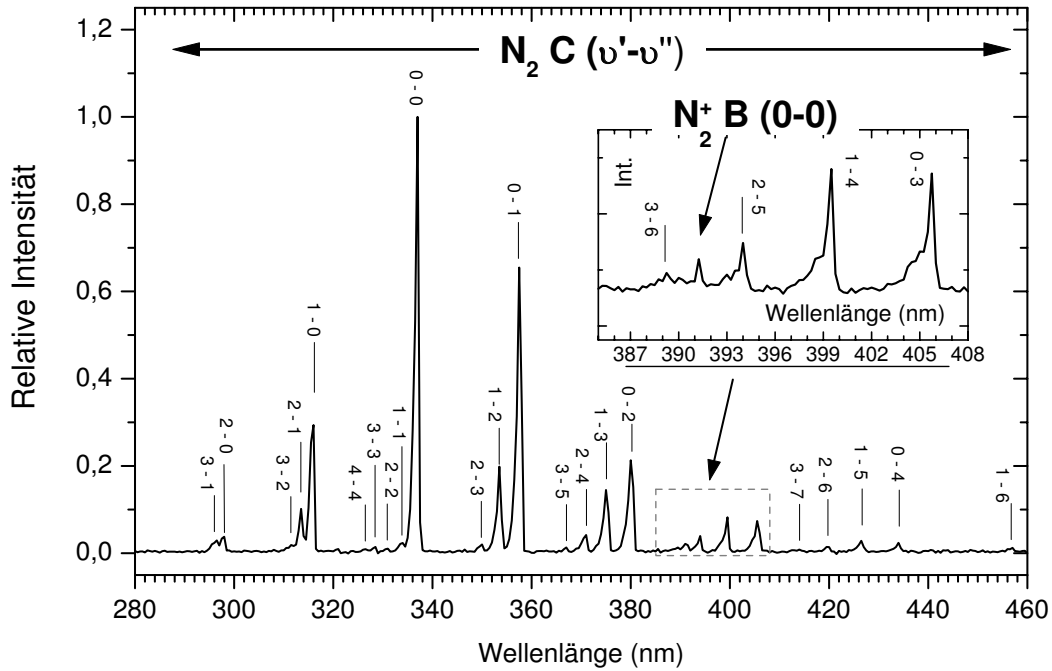
**Abbildung 4.1:** (a) Strom- und Spannungsverlauf einer filamentierten Entladung in synthetischer Luft; (b) Strompuls einer einzelnen Mikroentladung in synthetischer Luft ( $g = 1,4 \text{ mm}$ )

Ein einzelner Strompuls in synthetischer Luft ist im Teil (b) der Abb. 4.1 gezeigt. Der Anstieg erfolgt innerhalb von ca. 3 ns, gefolgt von einem langsameren exponentiellen Abfall mit einer Zeitkonstanten von etwa 7 ns. Der Strompuls hat eine Halbwertsbreite von etwa 5 ns und erreicht eine Amplitude von etwa 40 mA. Die transferierte Ladung  $q$  beträgt ca. 0,3 nC. Es ist eine gute Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren zu verzeichnen.

Der Wert der Amplitude der angelegten Spannung  $U_{max}$  verändert die Anzahl der MEen pro  $T/4$ , aber nicht ihre individuellen Eigenschaften. Bei einer Minimierung der Spannungsamplitude auf den Wert der Brennspannung (ca. 12 kV<sub>pp</sub>) werden nur ein bis zwei MEen pro  $T/2$  beobachtet. In diesem Regime (dem sog. „Ein-ME-Betrieb“) werden die meisten der CCS-Messungen durchgeführt, da hier gewährleistet ist, dass sich die Signale mehrerer MEen nicht überlagern.

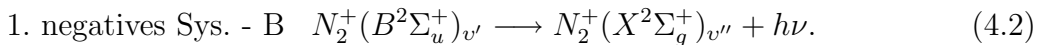
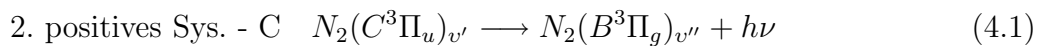


Ein typisches Übersichtsspektrum in Luft ist in der Abb. 4.2 gezeigt. Emission tritt nur im Bereich  $\lambda = 290 \dots 460$  nm auf. Wie auch von anderen Autoren in Barrieren- oder Koronaentladungen in Stickstoff-Sauerstoff-Gasgemischen ermittelt (z.B. [50, 52]) besteht das Spektrum im Wesentlichen aus der Molekülbandenstrahlung des molekularen Stickstoffs.



**Abbildung 4.2:** Optisches Emissionsspektrum einer filamentierten BE in synthetischer Luft; C - zweites positives System von  $N_2$ , die beteiligten Schwingungsquantenzahlen der einzelnen Rotationsbanden  $v'$  und  $v''$  sind angegeben. B - erstes negatives System von  $N_2^+$  (0-0 Übergang, siehe Teilbild)

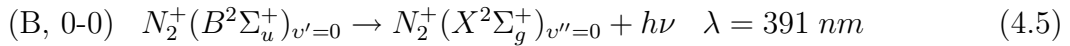
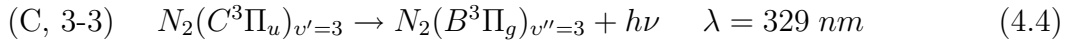
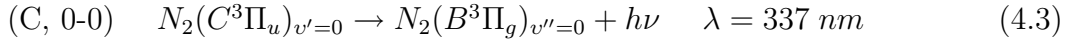
Der dominierende Anteil des Spektrums ist das zweite positive System von Stickstoff (durch den Index C symbolisiert, Gleichung (4.1)). Bis hin zur Schwingungsquantenzahl  $v' = 4$  werden Übergänge beobachtet, deren Rotationsbanden-Unterstrukturen aufgrund der zu groben Abrasterung des Spektrums ( $\Delta\lambda = 0,5$  nm) nicht aufgelöst werden. Weiterhin wird das erste negative System des molekularen, einfach ionisierten Stickstoffs  $N_2^+$  (Index B, Gleichung (4.2)) erhalten. Es ist sehr schwach, nur der  $(v'-v'') = (0-0)$  Übergang wird registriert<sup>(a)</sup>.



<sup>a</sup>Zu Potentialkurven des Stickstoffs und spektralen Daten siehe auch Anhang C.

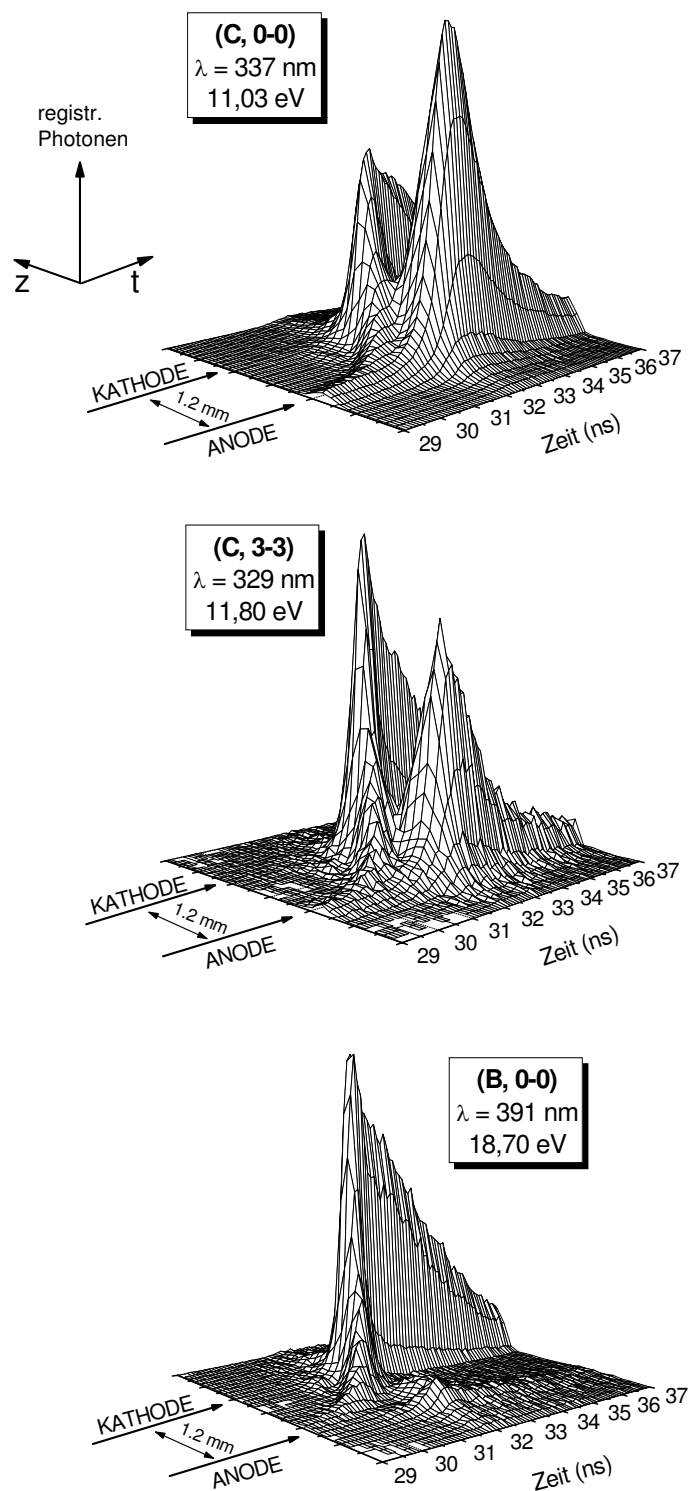
### 4.3 Raum-zeitliche Entwicklung der Mikroentladungen

Die Entwicklung der Mikroentladung wird zunächst für den Fall synthetischer Luft als Arbeitsgas betrachtet. Die CCS-Messungen sind räumlich nur entlang der ME-Achse (Koordinate  $z$ ) aufgelöst. Dazu wird die Abbildung der ME mit dem optischen Spalt der Breite  $\Delta r \approx 1$  mm in Schritten von  $\Delta z = 0,1$  mm abgerastert. An jeder Position werden bis 15 min lang Photonen akkumuliert. Räumlich und zeitlich aufgelöste Verteilungen der Strahlung der Mikroentladungen sind in der Abb. 4.3 für drei unterschiedliche Spektrallinien gezeigt, nämlich den 0-0 Übergang und den 3-3 Übergang des zweiten positiven Systems sowie den 0-0 Übergang des ersten negativen Systems.



Aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen untersuchten Linien muss die Breite des Monochromatorspaltes  $s_{MON}$  variiert werden, um jeweils ein Zählverhältnis MAIN:SYNC von mindestens 1:10 oder höher zu gewährleisten (vgl. Abschn. 3.5, S. 40). Für (C, 0-0) beträgt die spektrale Bandbreite  $\Delta\lambda = 0,13$  nm, für die anderen beiden Linien 0,39 nm. Wie im Abschn. 3.5, S. 46 beschrieben, erfolgen die Messungen simultan in 16 einzelne Speicherkanäle des TC-SPC Moduls. Die Verteilung der Zählraten entlang dieser Kanäle gibt die Verteilung der MEen über die Periodendauer der Betriebsspannung  $T$  wieder. In guter Übereinstimmung zu den Befunden der elektrischen Diagnostik werden nur in etwa zwei bis vier von acht möglichen Kanälen pro  $T/2$  Photonen registriert (siehe auch Abb. 3.7, (a)). Von der Anzahl registrierter Photonen pro Speicherkanal  $N_i$  abgesehen, gibt es keinen Unterschied in den gemessenen Intensitätsverläufen. Die Ergebnisse in der Abb. 4.3 entsprechen den Kanälen mit der höchsten Anzahl an gezählten Photonen. Wie bei einer symmetrischen Entladungsanordnung zu erwarten, wird kein Unterschied in den beiden Polaritäten festgestellt. Die in der Abb. 4.3 gezeigten Verteilungen sind auf die jeweiligen Signalamplituden normiert aufgetragen. Aus dem untersuchten Zeitfenster von insgesamt 50 ns ( $t_{TAC}$ ) ist zunächst nur ein Bereich von  $\Delta t = 8$  ns gezeigt.

Alle drei Verteilungen haben an jeder der beiden Elektroden ein lokales Maximum, die für die drei Einzelbilder zeitlich in etwa zusammenfallen. Innerhalb der Sequenz der drei Banden ändert sich signifikant das Verhältnis zwischen den beiden lokalen Maxima. Bei (C, 0-0) befindet sich das größere der beiden Maxima an der Kathode, bei (C, 3-3) sind beide etwa gleich hoch und bei (B, 0-0) wird nur noch ein schwaches lokales Maximum an der Anode beobachtet.



**Abbildung 4.3:** Räumlich und zeitlich aufgelöste Verteilungen der Strahlung der Mikroentladung für drei unterschiedliche Rotationsbanden (vgl. Abb. 4.2); neben der Wellenlänge ist auch die Anregungsenergie des strahlenden Zustandes angegeben

Wie in Abschn. 4.4.1 ausführlich dargelegt, wird die Besetzung der angeregten Niveaus  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'}$  und  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'}$  durch die direkte Elektronenstoßionisation dominiert. Die Anzahl der gezählten Photonen ist proportional zur Dichte der angeregten Zustände. Durch die Verlustprozesse (spontane Emission und Stoßlöschung) haben die angeregten Spezies eine effektive Lebensdauer  $\tau_{eff}$  von unterhalb einer Nanosekunde. Diese Werte liegen im Bereich der erzielten Zeitauflösung und es kann angenommen werden, dass die Intensitätsentwicklung der Rate der Anregung folgt. Letztere ist das Produkt aus der Elektronendichte  $n_e(z, t)$  und dem Ratenkoeffizienten für die Anregung durch direkten Elektronenstoß  $k_{Y,v'}(z, t)$  ( $Y = C, B$ ;  $v' = 0, 3$ ). Der Ratenkoeffizient hängt nach Gleichung (2.14) von der EEVF ab. Die EEVF wird durch die lokale reduzierte elektrische Feldstärke  $E/n(z, t)$  eingestellt. Für die drei betrachteten Zustände  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=3}$  und  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$  sind Anregungsenergien von  $\Delta E_{C0} = 11,0$  eV,  $\Delta E_{C3} = 11,8$  eV sowie  $\Delta E_{B0} = 18,7$  eV erforderlich. Unter den betrachteten Bedingungen haben die Elektronen eine nicht-MAXWELL'sche EEVF und eine kinetische Temperatur  $T_e$  von einigen eV [13], [39], d.h. nur ein geringer Teil der Elektronen (aus den „Schwanz“ der EEVF) erreicht die zur Anregung erforderlichen Energien. Die Stärke der Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten vom elektrischen Feld nimmt mit der Anregungsenergie zu.

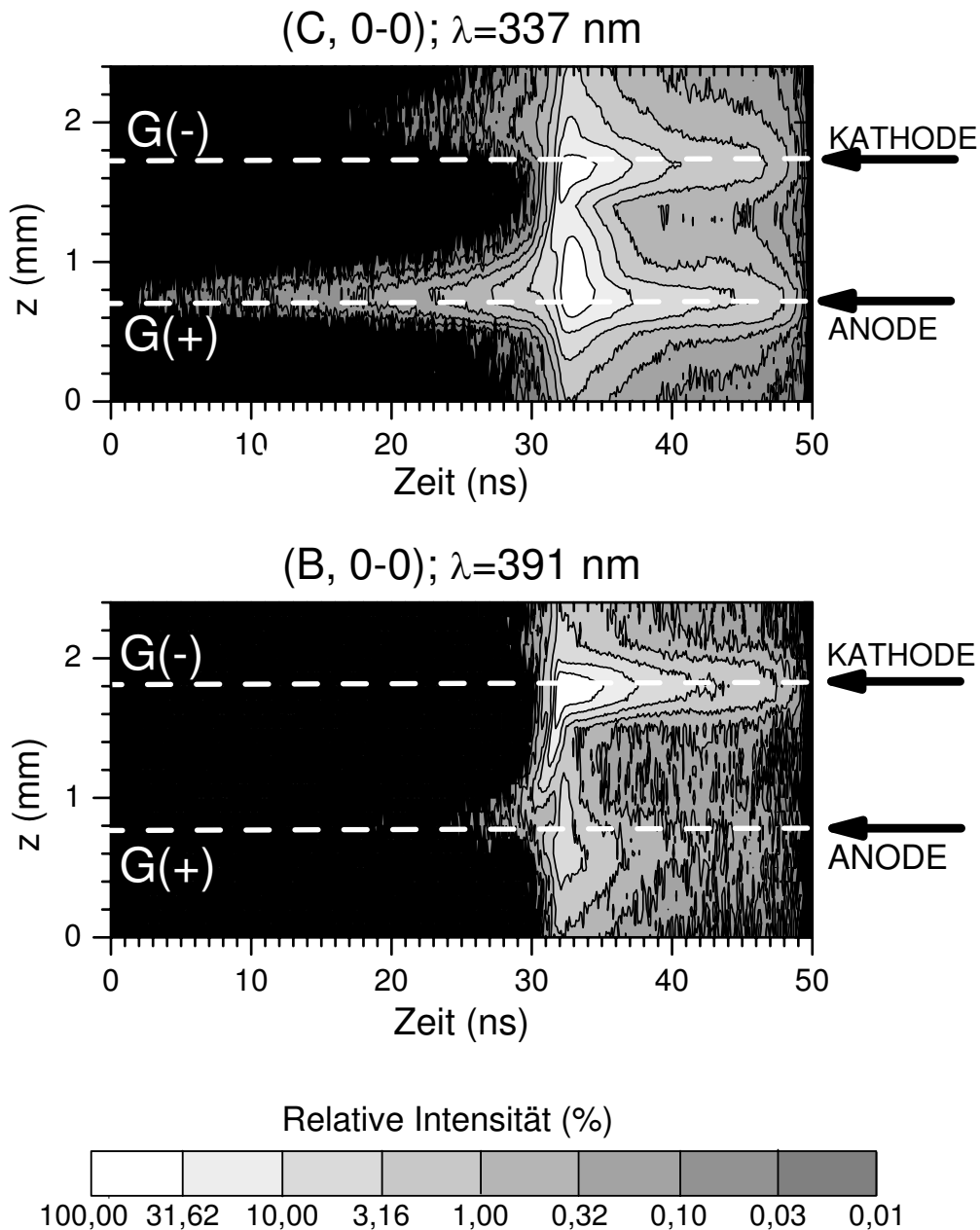
Bei der Molekülbande mit der höchsten Anregungsenergie (B, 0-0) ist das kathodenseitige Maximum am deutlichsten ausgeprägt. An der Kathode wird eine höhere lokale elektrische Feldstärke aufgebaut, als an der Anode. Dem entgegen wird das stark ausgeprägte Maximum an der Anode bei der Molekülbande (C, 0-0) (niedrigste Anregungsenergie) durch eine hohe lokale Elektronendichte hervorgerufen.

Einer der Vorteile der CCS gegenüber anderen bildgebenden Verfahren ist ihre hohe Empfindlichkeit. In den Messungen werden in einzelnen Speicherkanälen mehr als  $10^3$  Photonen akkumuliert, während das Hintergrundsignal (Dunkelzählrate des Detektors) höchstens ein Photon pro Zeitkanal und Messung beiträgt. Somit kann die Intensität über einen Bereich von vier Größenordnungen aufgelöst werden. Dazu ist die Darstellung der Ergebnisse wie in der Abb. 4.4 zweckmäßiger. Auf der Abzisse ist die Zeit und auf der Ordinate die Position entlang der ME-Achse aufgetragen. Die Zahl der registrierten Photonen ist in einer logarithmischen Grauskalencodierung angegeben. Das jeweilige Maximum der Anzahl detektierter Photonen wird auf 100 % gesetzt. Gezeigt sind die Übergänge C(0-0) und B(0-0), die Zeitachse entspricht mit 50 ns dem gesamten Zeitfenster der Korrelationsmessung ( $t_{TAC} = 50$  ns).

Diese Darstellung ermöglicht einen detaillierteren Einblick in die raum-zeitliche Entwicklung der Mikroentladung. Sie läuft in drei Phasen ab: Der Vorphase, der Durchbruchphase und der Abklingphase.

Die **Vorphase** ist am Übergang (C, 0-0) an der Anode ( $t < 28$  ns) besonders deutlich zu erkennen. Aus der Vorphase heraus entwickelt sich die kathodengerichtete Leuchterscheinung, die den Beginn der **Durchbruchphase** darstellt.

Hervorgerufen wird dieses Phänomen durch eine **kathodengerichtete Ionisationswelle**. Durch die Ansammlung einer positiven Raumladung kommt es zu einer lokalen Erhöhung des elektrischen Feldes. Aufgrund der größeren Feldstärke nimmt die Gasverstärkung zu. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung des elektrischen Feldes



**Abbildung 4.4:** Intensitätsentwicklung für das zweite positive und das erste negative System von  $N_2$  (0-0 Übergänge) in Luft; die Pfeile rechts neben den Diagrammen und die weißen gestrichelten Linien geben die Positionen der Elektroden an; G= Glas

durch die positive Raumladung. Sie wächst in Richtung Kathode an und verzerrt dabei immer ausgeprägter das elektrische Feld (siehe auch Abschn. 2.3.1, insbes. Abb. 2.11). Da die Besetzung des Zustandes  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$  bei einer hohen lokalen elektrischen Feldstärke erfolgt, kann durch die spektrale Auflösung der CCS die Entwicklung der Ionisationswelle am Übergang (B, 0-0) erstmalig detailliert räumlich und zeitlich aufgelöst verfolgt werden. Sie durchquert innerhalb von ca. 3 ns den

Entladungspalt. Ihre Geschwindigkeit nimmt dabei exponentiell zu, ihre Intensität steigt an.

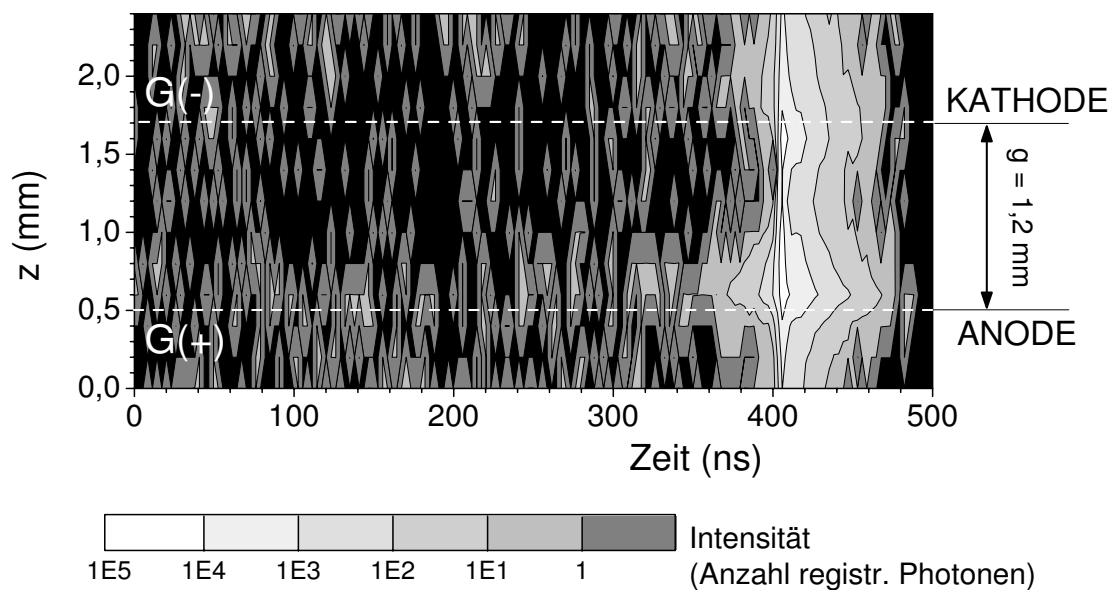
Im Feld der Raumladung werden Elektronen beschleunigt. Sie driften durch diese Raumladung hindurch zur Anode und erzeugen im rückwärtigen Gebiet der Ionisationswelle weitere Elektron-Ionenpaare. Es bildet sich eine hohe lokale Elektronendichte aus, die das zweite Leuchten, das sog. **Anodenglimmen**, verursacht. Das lokale elektrische Feld ist in diesem Gebiet kleiner als an der Kathode, wie die Entwicklung des Überganges (B, 0-0) zeigt.

Nach der kathodengerichteten Ionisationswelle und dem Anodenglimmen folgt das **Abklingen** der Mikroentladung. Durch die Ansammlung von Ladungsträgern (Elektronen auf der Anode, positive Ionen auf der Kathode) wird lokal das resultierende elektrische Feld bis zum Unterschreiten der erforderlichen Brennfeldstärke geschwächt. Die Mikroentladung erlischt im Entladungsvolumen innerhalb von ca. 20 ns, während auf beiden Elektroden **Oberflächenentladungen** beobachtet werden. Sie sind deutlich an den langgezogenen Maxima zu erkennen. Die Intensität des Überganges (B, 0-0) zeigt, dass auch in der kathodenseitigen Oberflächenentladung ein hohe elektrische Feldstärke aufgebaut wird.

Bereits aus den Schmierbildern, den I-CCD-Kameraaufnahmen und den numerischen Simulationen sind die Stadien der kathodengerichteten Ionisationswelle, des Anodenglimmens, des Abklingens und der Oberflächenentladungen bekannt [25, 36, 39]. Die CCS-Resultate bestätigen und untermauern die etablierten Vorstellungen zur Entwicklung der Mikroentladungen. Durch die spektrale Auflösung der CCS sind darüber hinausgehend qualitative Aussagen zur detaillierten Entwicklung der lokalen elektrischen Feldstärke und der lokalen Elektronendichte möglich. Im Abschn. 4.4 wird auf Grundlage der spektral aufgelösten Messungen und eines kinetischen Modells eine quantitative Bestimmung dieser lokalen Plasmaparameter durchgeführt. Die Vorphase ist ein weiteres neues Detail der Entladungsentwicklung, das nur die Technik der CCS aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit liefern kann. Wie in der Abb. 4.4 zu sehen, dauert sie mindestens 30 ns. Sie findet direkt an der Anode statt. Von dort aus startet die kathodengerichtete Ionisationswelle. Diese Befunde stehen im Widerspruch zu den etablierten Vorstellungen zur Mikroentladungsentwicklung und werden auch in den numerischen Simulationen nicht erhalten. Dort dauert die Vorphase nur einige Nanosekunden und die kathodengerichtete Ionisationswelle beginnt im Entladungsspalt.

Zur genaueren Untersuchung der Vorphase wurde eine Messung mit  $t_{TAC} = 500$  ns und  $t_{akk} = 30$  ns durchgeführt (Abb. 4.5). Bei den gegebenen Bedingungen wird die Vorphase bereits ca. 120 ns vor dem Start der Ionisationswelle beobachtet. Beim Übergang (B, 0-0) (siehe Abb. 4.4) ist die Vorphase nur sehr schwach ausgeprägt. Eine signifikante lokale Verzerrung des elektrischen Feldes im Entladungsvolumen liegt in der Vorphase nicht vor. Es findet ein TOWNSEND-Durchbruch statt, d.h. mehrere aufeinanderfolgende Elektronenlawinen durchqueren den Entladungsspalt. Dieses Stadium wird daher auch als TOWNSEND-Phase bezeichnet. Langsam baut sich eine positive Raumladung vor der Anode auf. Sie breitet sich um etwa 0,2 mm zur Entladungsspaltmitte hin aus und erreicht dort eine kritischen Größe, bei der es

zur Auslösung der kathodengerichteten Ionisationswelle kommt. Im Zeitbereich  $0 < t < 300$  ns werden statistisch, aber gleichmäßig verteilte Photonen beobachtet. Dieses Signal setzt sich kaum vom Untergrund ab. Dennoch fällt auf, dass auf den Elektrodenoberflächen eine höhere Dichte an Photonen registriert wird als im Entladungsvolumen. In unmittelbarer Nähe zur Elektrode kann das elektrische Feld leicht erhöht sein, da dort Restladungen von der vorhergehenden ME vorhanden sind. Diese Verstärkung des elektrischen Feldes kann zu einer lokal höheren Rate der Ionisation und zur Ablösung von Elektronen von den negativen Ionen führen.



**Abbildung 4.5:** Zur Untersuchung der Vorphase der Mikroentladung: Intensitätsentwicklung für das zweite positive System von  $N_2$  (C, 0-0) in Luft; die Positionen der Elektroden sind durch die weißen Linien angedeutet

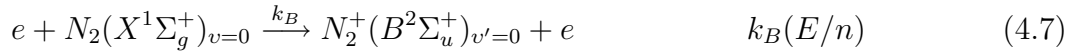
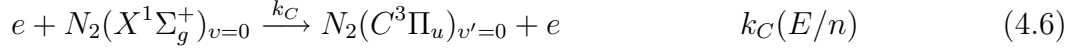
## 4.4 Bestimmung der lokalen reduzierten elektrischen Feldstärke und der Elektronendichte

### 4.4.1 Das kinetische Modell

Das verwendete kinetische Modell wurde von CREYGTHON sowie MATVEEV et al. für die experimentelle Bestimmung von  $E/n$  aus gemessenen Intensitätsverläufen des ersten negativen und des zweiten positiven Systems in einer Koronaentladung in Luft vorgeschlagen und verwendet [108]-[110]. Seine Anwendung auf die Mikroentladungen in einer Barrierenentladung in Luft bei Atmosphärendruck bis zur Bestimmung quantitativer Werte der reduzierten elektrischen Feldstärke  $E/n$  und der Elektronendichte  $n_e$  erfolgt erstmalig in dieser Arbeit.

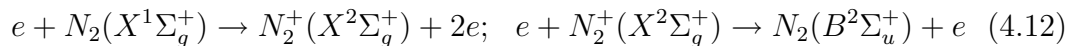
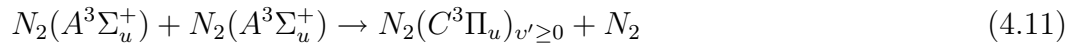
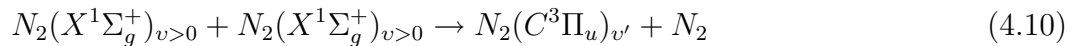
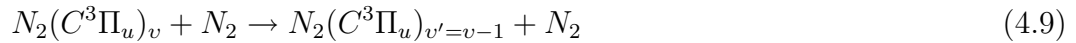
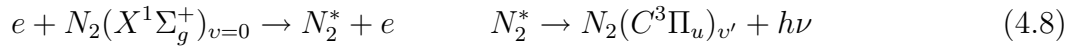
Das dem Verfahren zugrunde liegende kinetische Schema, geht von folgenden Voraussetzungen aus:

- Die direkte Elektronenstoßanregung dominiert die Besetzung der angeregten Niveaus. Indirekte Ionisations- und Anregungsprozesse leisten in Luft bei Atmosphärendruck keinen signifikanten Beitrag dazu.



- Betrachtet werden die Zustände  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$  und  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$ . Die Anregungsenergien beider Niveaus liegen mit 11,03 eV bzw. 18,70 eV weit auseinander, so dass auch die Ratenkoeffizienten der Prozesse (4.6) und (4.7)  $k_C$  und  $k_B$  signifikant unterschiedliche Funktionen der reduzierten Feldstärke  $E/n$  sind.
- Es gilt die lokale Näherung, d.h. die Ratenkoeffizienten  $k_C$  und  $k_B$  folgen  $E/n$  instantan.
- Die Verlustprozesse sind die spontane Emission und die Stoßlöschung (Quenching). Bei den betrachteten Betriebsbedingungen dominiert letztere.

Die Dominanz der Elektronenstoßanregung ist eine wichtige Vereinfachung, da damit die Rate der Anregung linear vom Produkt aus dem Ratenkoeffizienten und der Elektronendichte abhängt und keine weiteren Besetzungsterme zu berücksichtigen sind. Sie ist nur bei den gegebenen Betriebsbedingungen (Luft,  $p=1013$  mbar) erfüllt. Bei niedrigen Drücken leisten indirekte Prozesse einen signifikanten Beitrag zur Besetzung. So kann der Zustand  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'}$  durch Kaskadenprozesse (4.8), Stöße zwischen schwingungsangeregten Molekülen (4.9, 4.10) bzw. metastabilen  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Molekülen (sog. „Pooling“, (4.11)) besetzt werden. Die Anregung von  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'}$  kann auch in zwei Schritten erfolgen (4.12).





Das in Luft bei Atmosphärendruck die indirekten Prozesse vernachlässigt werden können, haben detaillierte kinetische Analysen ergeben [108, 109]. Aufgrund der hohen Teilchendichten ( $n \approx 2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) werden die angeregten Zustände über Stöße mit anderen Molekülen gelöscht, ehe sie mit einem Elektron oder einem anderen angeregten Teilchen wechselwirken können.

Die effektiven Lebensdauern der angeregten Spezies betragen oftmals nur Bruchteile einer Nanosekunde. Auch die metastabilen  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle haben, trotz einer natürlichen Strahlungslebensdauer von 2 s, nur noch eine effektive Lebensdauer von ca. 50 ns. Die Dichten, der in der Entladung produzierten aktiven Spezies sind Größenordnungen unterhalb der Neutralgasdichte und die Entladung dauert etwa 25 ns. Unter diesen Voraussetzungen ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül mehr als einen inelastischen Stoß ausführt sehr klein. Deshalb dominiert der Prozess (4.6) gegenüber (4.8)-(4.11). Bei der Bildung von  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ -Molekülen ist der Prozess (4.12) gegenüber der direkten Anregung (4.7) zu vernachlässigen, da auch hier die Wahrscheinlichkeit eines zweiten inelastischen Stoßes sehr gering ist. Zusätzlich werden die  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ -Ionen durch Umladungsstöße (z.B:  $N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$ ) vernichtet.

Die spontane Emission führt zur Aussendung der beobachteten Strahlung.

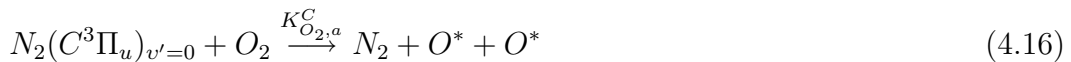
$$N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0} \xrightarrow{A_{00}^C} N_2(B^3\Pi_g)_{v''=0} + h\nu \quad A_{00}^C = 13,9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (4.13)$$

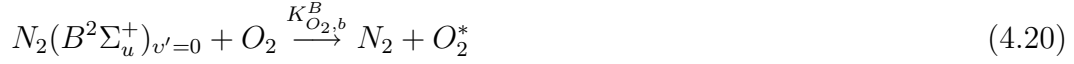
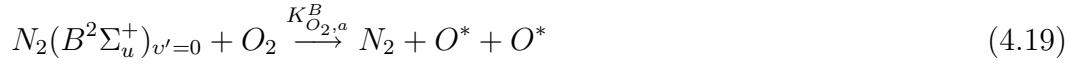
$$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0} \xrightarrow{A_{00}^B} N_2^+(X^2\Sigma_g^+)_{v''=0} + h\nu \quad A_{00}^B = 9,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (4.14)$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Schwingungsübergang  $v' \rightarrow v''$  ist durch den EINSTEIN-Koeffizienten  $A_{v',v''}^C$  bzw.  $A_{v',v''}^B$  gegeben. Von einem Niveau  $N_2(C, B)_{v'}$  aus können mehrere Strahlungsübergänge in die unterschiedlichen  $v''$ -Niveaus erfolgen. Deshalb ergeben sich die natürlichen Strahlungslebensdauern der Zustände  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$  und  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$ ,  $\tau_{nat}^C$  bzw.  $\tau_{nat}^B$ , wie folgt aus den einzelnen EINSTEIN-Koeffizienten.

$$\frac{1}{\tau_{nat}^C} = \sum_{v''=0}^{\infty} A_{0v''}^C \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\tau_{nat}^B} = \sum_{v''=0}^{\infty} A_{0v''}^B \quad (4.15)$$

Die angeregten Zustände werden über Stöße mit  $N_2$  und  $O_2$  strahlungsfrei gequencht. Insbesondere  $O_2$  löscht sehr effektiv aufgrund der resonanten Lage der Anregungsniveaus der Moleküle zueinander (siehe Potentialkurven im Anhang C).





In der Tabelle 4.1 sind für die Zustände  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$  und  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$  einige Werte für die Stoßquerschnitte  $K_{O_2}^Y = (K_{O_2,a}^Y + K_{O_2,b}^Y)$  und  $K_{N_2}^Y$  sowie natürliche Strahlungslebensdauern  $\tau_{nat}^Y$  ( $Y = C, B$ ) aus der Literatur aufgelistet.

$N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$			
$\tau_{nat}^C$ (ns)	$K_{N_2}^C$ ( $10^{-11} cm^3/s$ )	$K_{O_2}^C$ ( $10^{-10} cm^3/s$ )	Zitat
$42 \pm 2$	$1, 3 \pm 0, 2$	$3, 0 \pm 0, 3$	[112]
$37 \pm 3$	$1, 5 \pm 0, 2$	$1, 35 \pm 0, 13$	[114]
$30 \pm 2$	$1, 12 \pm 0, 6$	$2, 85 \pm 0, 18$	[115]
45, 4	1, 2	–	[116]
$40, 5 \pm 1, 3$	$1, 31 \pm 0, 01$	–	[117]
44, 5	1, 1	3, 12	[118]
$42 \pm 2$	$1, 01 \pm 0, 1$	–	[119]
–	1, 13	2, 7	[120]
$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$			
$\tau_{nat}^B$ (ns)	$K_{N_2}^B$ ( $10^{-10} cm^3/s$ )	$K_{O_2}^B$ ( $10^{-10} cm^3/s$ )	Zitat
$58 \pm 8$	$1, 1 \pm 0, 2$	$5, 1 \pm 0, 5$	[113]
65, 8	4, 53	7, 36	[118]
66	2, 2 ... 8, 2	–	[121]
$64 \pm 6$	$8, 2 \pm 1, 6$	–	[122]
–	7, 5	–	[123]
61	–	–	[124]
$60 \pm 1$	–	–	[125]

**Tabelle 4.1:** Natürliche Strahlungslebensdauern und Stoßquerschnitte für die betrachteten angeregten Zustände

Aus den beiden Verlustprozessen resultieren effektive Lebensdauern der Zustände  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$  und  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$ ,  $\tau_{eff}^C$  bzw.  $\tau_{eff}^B$ . Sie berechnen sich aus den natürli-

chen Strahlungslebensdauern, den Stoßquerschnitten sowie der Dichte von molekularem Stickstoff  $n_{N_2}$  bzw. molekularem Sauerstoff  $n_{O_2}$  im Grundzustand.

$$\frac{1}{\tau_{eff}^C} = \frac{1}{\tau_{nat}^C} + K_{N_2}^C n_{N_2} + K_{O_2}^C n_{O_2} \quad (4.22)$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}^B} = \frac{1}{\tau_{nat}^B} + K_{N_2}^B n_{N_2} + K_{O_2}^B n_{O_2} \quad (4.23)$$

Die effektiven Lebensdauern hängen von der Gaszusammensetzung ab. Aufgrund der hohen Dichte sind ihre Werte in Luft bei  $p = 1013$  mbar um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die natürlichen Strahlungslebensdauern:  $\tau_{eff}^C = (0,51 \pm 0,06)$  ns und  $\tau_{eff}^B = 0,14 \pm 0,01$  ns (berechnet mit den Daten aus [112, 113]).

Aus dem diskutierten Reaktionsschema ergeben sich für die Dichten  $n_C = [N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}]$  respektive  $n_B = [N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}]$  folgende kinetische Gleichungen:

$$\frac{dn_C(\vec{r}, t)}{dt} = k_C(E/n) n_{N_2} n_e(\vec{r}, t) - n_C(\vec{r}, t) \cdot (K_{N_2}^C n_{N_2} + K_{O_2}^C n_{O_2}) - \frac{n_C(\vec{r}, t)}{\tau_{nat}^C} \quad (4.24)$$

$$\frac{dn_B(\vec{r}, t)}{dt} = k_B(E/n) n_{N_2} n_e(\vec{r}, t) - n_B(\vec{r}, t) \cdot (K_{N_2}^B n_{N_2} + K_{O_2}^B n_{O_2}) - \frac{n_B(\vec{r}, t)}{\tau_{nat}^B}. \quad (4.25)$$

Die Verlustterme in den Gleichungen (4.24) und (4.25) können mit Gleichung (4.22) bzw. (4.23) zu einem Term zusammengefasst werden.

$$\frac{dn_C(\vec{r}, t)}{dt} = k_C(E/n) n_{N_2} n_e(\vec{r}, t) - \frac{n_C(\vec{r}, t)}{\tau_{eff}^C} \quad (4.26)$$

$$\frac{dn_B(\vec{r}, t)}{dt} = k_B(E/n) n_{N_2} n_e(\vec{r}, t) - \frac{n_B(\vec{r}, t)}{\tau_{eff}^B} \quad (4.27)$$

Die Intensitäten der Banden (C, 0-0) und (B, 0-0);  $I_C$  bzw.  $I_B$  sind nach (4.13) bzw. (4.14) direkt proportional zu  $n_C$  bzw.  $n_B$ . Die Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Photonen ist das Produkt aus der Dichte  $n_Y$  und dem EINSTEIN-Koeffizienten  $A_{00}^Y$  ( $Y = C, B$ ), integriert über das gesamte betrachtete Volumenelement. Außerdem ist die Gleichung (3.6) zu berücksichtigen. Sie stellt den Zusammenhang zwischen der Anzahl der Photonen und der Intensität her ( $I_Y \propto N_Y$ ).

Nur ein Teil der emittierten Photonen gelangt in den Detektor (SEV 1) und verursacht dort einen elektrischen Impuls. Der von der Messanordnung registrierte Photonenfluss hängt von einer ganzen Reihe weiterer Faktoren ab. So geht neben der spektralen Empfindlichkeit des Detektors, den Transmissionseigenschaften der optischen Komponenten (Linsen, Fenster, Lichtleitfaser), der Effizienz des Reflexionsgitters auch der betrachtete Raumwinkel  $d\Omega$  ein. Fasst man diese Faktoren in einer Apparatfunktion  $O(\lambda)$  zusammen, folgt für die Intensitäten die Beziehung:

$$I_C(\vec{r}, t) = n_C(\vec{r}, t) A_{00}^C O(\lambda_C) \quad (4.28)$$

$$I_B(\vec{r}, t) = n_B(\vec{r}, t) A_{00}^B O(\lambda_B) \quad (4.29)$$

Die Apparatfunktion  $O(\lambda_C)$  ist eine Funktion der Wellenlänge, aber unabhängig von  $\vec{r}$  und  $t$  (siehe Anhang A). Durch Einsetzen der Gleichungen (4.28), (4.29) in die Beziehungen (4.26) bzw. (4.27) erhält man folgende Gleichungen.

$$\frac{dI_C(\vec{r}, t)}{dt} = k_C(E/n) n_{N_2} n_e(\vec{r}, t) A_{00}^C O(\lambda_C) - \frac{I_C(\vec{r}, t)}{\tau_{eff}^C} \quad (4.30)$$

$$\frac{dI_B(\vec{r}, t)}{dt} = k_B(E/n) n_{N_2} n_e(\vec{r}, t) A_{00}^B O(\lambda_B) - \frac{I_B(\vec{r}, t)}{\tau_{eff}^B} \quad (4.31)$$

Die Gleichungen (4.30) und (4.31) beschreiben die raum-zeitliche Entwicklung der Intensität vollständig. Die Ratenkonstanten werden im Rahmen der lokalen Näherung als stetige Funktionen der reduzierten Feldstärke  $E/n$  behandelt, d.h.  $k_C(E/n)$  und  $k_B(E/n)$ .  $E/n$  und die Elektronendichte  $n_e$  sind Funktionen von Ort und Zeit  $(\vec{r}, t)$ . Durch Umstellen der Gleichungen (4.30) und (4.31) erhält man eine Beziehung, die die Bestimmung der räumlich und zeitlich aufgelösten Entwicklung der Rate der Elektronenstoßanregung  $k_Y(E/n) \cdot n_e$  ermöglicht.

$$k_C(E/n)n_e = \frac{1}{A_{00}^C O(\lambda_C) \cdot n_{N_2}} \left( \frac{dI_C(\vec{r}, t)}{dt} + \frac{I_C(\vec{r}, t)}{\tau_{eff}^C} \right) \quad (4.32)$$

$$k_B(E/n)n_e = \frac{1}{A_{00}^B O(\lambda_B) \cdot n_{N_2}} \left( \frac{dI_B(\vec{r}, t)}{dt} + \frac{I_B(\vec{r}, t)}{\tau_{eff}^B} \right) \quad (4.33)$$

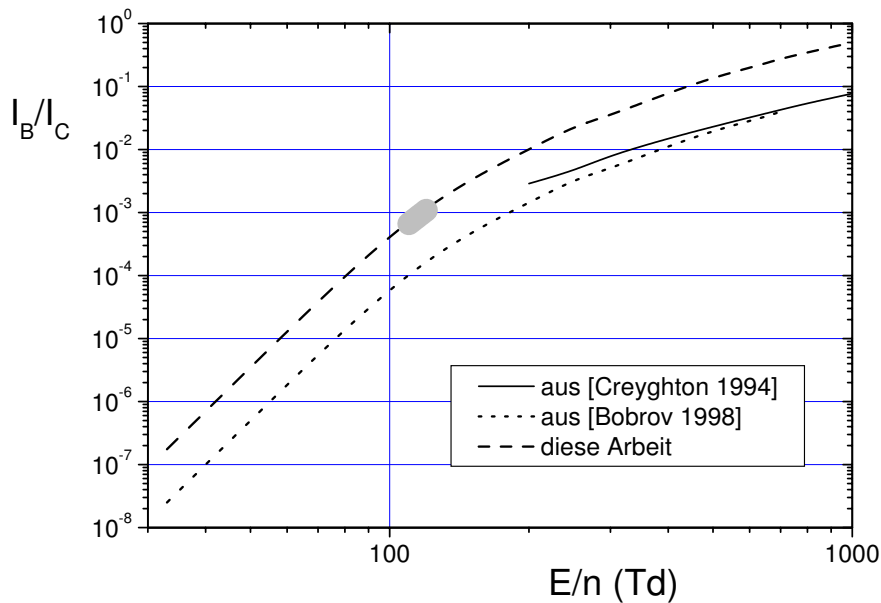
Durch Division der Gleichung (4.33) durch die Gleichung (4.32) kann die Elektronendichte eliminiert werden.

$$\frac{k_B}{k_C}(E/n) = \frac{A_{00}^C O(\lambda_C)}{A_{00}^B O(\lambda_B)} \left( \frac{dI_B(\vec{r}, t)/dt + I_B(\vec{r}, t)/\tau_{eff}^B}{dI_C(\vec{r}, t)/dt + I_C(\vec{r}, t)/\tau_{eff}^C} \right) \quad (4.34)$$

Der Term auf der linken Seite ist eine Funktion der reduzierten Feldstärke. Der rechte Teil der Gleichung enthält neben den Konstanten  $A_{00}^Y$ ,  $O(\lambda_Y)$  und den effektiven Lebensdauern die gemessenen Intensitäten sowie ihre zeitlichen Ableitungen.

Das Verhältnis der Ratenkoeffizienten  $k_B/k_C$  ist eine Funktion von  $E/n$ . Für Luft sind die Ratenkoeffizienten (als Funktion von  $E/n$ ) durch mehrere Autoren berechnet worden [108, 109, 110]. Dazu ist die BOLTZMANN-Gleichung für die jeweiligen Bedingungen zu lösen. Die erhaltenen EEVF wird anschließend mit dem jeweiligen Stoßquerschnitt  $\sigma_i$  gefaltet (Gleichung (2.14)). In die BOLTZMANN-Gleichung gehen die Gaszusammensetzung und die Querschnitte für die elastischen und inelastische Stoßprozesse ein. Im Rahmen einer stationären Näherung (d.h.  $dI_Y/dt \approx 0$ ) wird aus Gleichung (4.34) der Ausdruck (4.35) für das Verhältnis der Intensitäten gewonnen. Es ist proportional zum Quotienten aus den Ratenkoeffizienten. Die nach diesem Schema berechneten Intensitätsverhältnisse sind in der Abb. 4.6 dargestellt.

$$\frac{I_B(E/n)}{I_C(E/n)} = \frac{k_B(E/n)}{k_C(E/n)} \cdot \frac{A_{00}^B O(\lambda_B) \tau_{eff}^B}{A_{00}^C O(\lambda_C) \tau_{eff}^C} \quad (4.35)$$



**Abbildung 4.6:** Berechnetes Verhältnis der Intensitäten  $I_B$  zu  $I_C$  als Funktion der reduzierten elektrischen Feldstärke, aus: [Creyghton 1994]=[108], [Bobrov 1998]=[109, 110]; zur dritten Kurve und dem grau markierten Gebiet siehe Abschnitt 4.4.3

Da sich die Anregungsenergien beider Zustände um etwa 8 eV unterscheiden, steigt der Wert von  $k_B/k_C$  steil mit der reduzierten elektrischen Feldstärke an. Die beiden berechneten Kurven von  $I_B/I_C$  sind stetig monotone Funktionen von  $E/n$ . Bei Werten von  $E/n < 200$  Td fallen sie aber nicht mehr unmittelbar zusammen. Das kann z.B. durch geringfügig unterschiedliche Werte der verwendeten Stoßquerschnitte verursacht sein.

Ist die reduzierte elektrische Feldstärke  $E/n(\vec{r}, t)$  bestimmt, kann durch Rückrechnung mit einer der beiden Intensitätsverteilungen auch die relative Verteilung der Elektronendichte  $n_e(\vec{r}, t)/n_e^{max}$  raum- und zeitaufgelöst bestimmt werden.

#### 4.4.2 Datenbearbeitung

Zur Bestimmung der reduzierten Feldstärke nach Gleichung (4.34) aus den gemessenen Intensitätsentwicklungen  $I_C(\vec{r}, t)$  und  $I_B(\vec{r}, t)$  ist eine aufwändige Bearbeitung der Daten notwendig. Diese erfolgt mit einem eigens dafür geschriebenen Programm, entwickelt von Dr. K.V. KOZLOV von der Staatlichen Universität Moskau/Russische Föderation [126].

Zunächst ist die Bestimmung der zeitlichen Ableitung von  $dI_Y/dt$  notwendig. Da die Intensitätsverläufe ein statistisches Rauschen aufweisen, müssen die Kurven  $I_Y(t, \vec{r} = const)$  im ersten Schritt geglättet werden. Dies erfolgt durch ein numerisches Verfahren, bei dem der Verlauf von  $I_Y(t, \vec{r} = const) = y(t)$  solange an eine Funktion  $y_0(t)$  angepasst wird, bis das Differential  $F(y, s)$  seinen minimalen Wert erreicht hat.

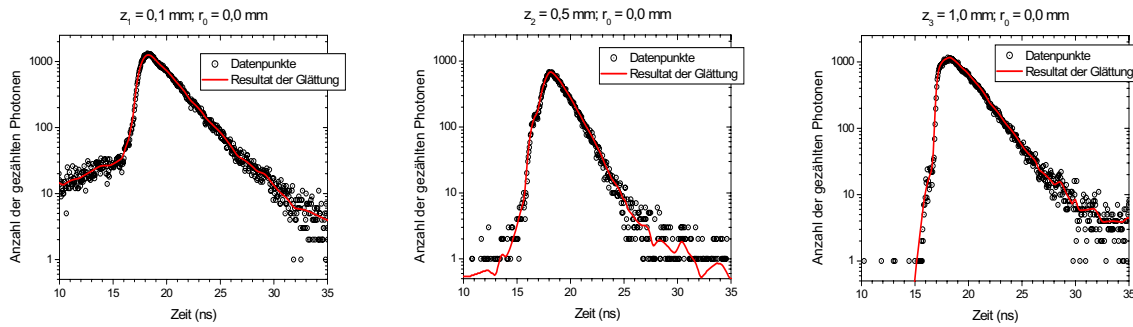
$$F(y, s) = (1 - s) \int_0^{t_{TAC}} (y(t) - y_0(t))^2 + s \int_0^{t_{TAC}} \frac{d^2 y(t)}{dt^2} dt \longrightarrow MIN \quad (4.36)$$

Mit der Minimierung des ersten Terms des Differentials soll eine möglichst genaue Anpassung der beiden Kurven  $y(t)$  und  $y_0(t)$ , ähnlich wie bei einem Least-Square-Fit, erreicht werden. Die Minimierung der zweiten Ableitungen im zweiten Term erfolgt mit dem Ziel, möglichst gerade Kurvenabschnitte zu erzeugen. Dies ist für die Bildung der zeitlichen Ableitungen der Kurven notwendig. Dabei ist  $s$  ein frei wählbarer Parameter, der eine Wichtung zwischen den beiden Verfahren vornimmt. Der Parameter  $s$  wird solange variiert, bis der Vergleich von gemessener und angepasster Kurve als optimal einzuschätzen ist. Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des Verfahrens und der benutzten Programmroutine ist in der Abb. 4.7 ein Vergleich von gemessenen Datenpunkten (Daten aus Abb. 4.3 und 4.23) und angepassten Datenkurven exemplarisch für drei Positionen gezeigt.

Im nächsten Schritt erfolgt die Entfaltung der Daten, d.h. aus den geglätteten Datenkurven wird die Funktion

$$\frac{dI_Y(t)}{dt} + \frac{I_Y(t)}{\tau_{eff}^Y} \propto k_Y(E/n)n_e \quad (Y = C, B) \quad (4.37)$$

gebildet. Sie ist gemäß den Gleichungen (4.32) bzw. (4.33) proportional zur Rate der Anregung  $k_C(E/n) \cdot n_e$  bzw.  $k_B(E/n) \cdot n_e$ . Die Bildung der zeitlichen Ableitung erfolgt nach der Drei-Punkte Regel.



**Abbildung 4.7:** Zur Prozedur des Glättens: Gemessene Datenpunkte und angepasste Datenkurven für drei ausgewählte Positionen

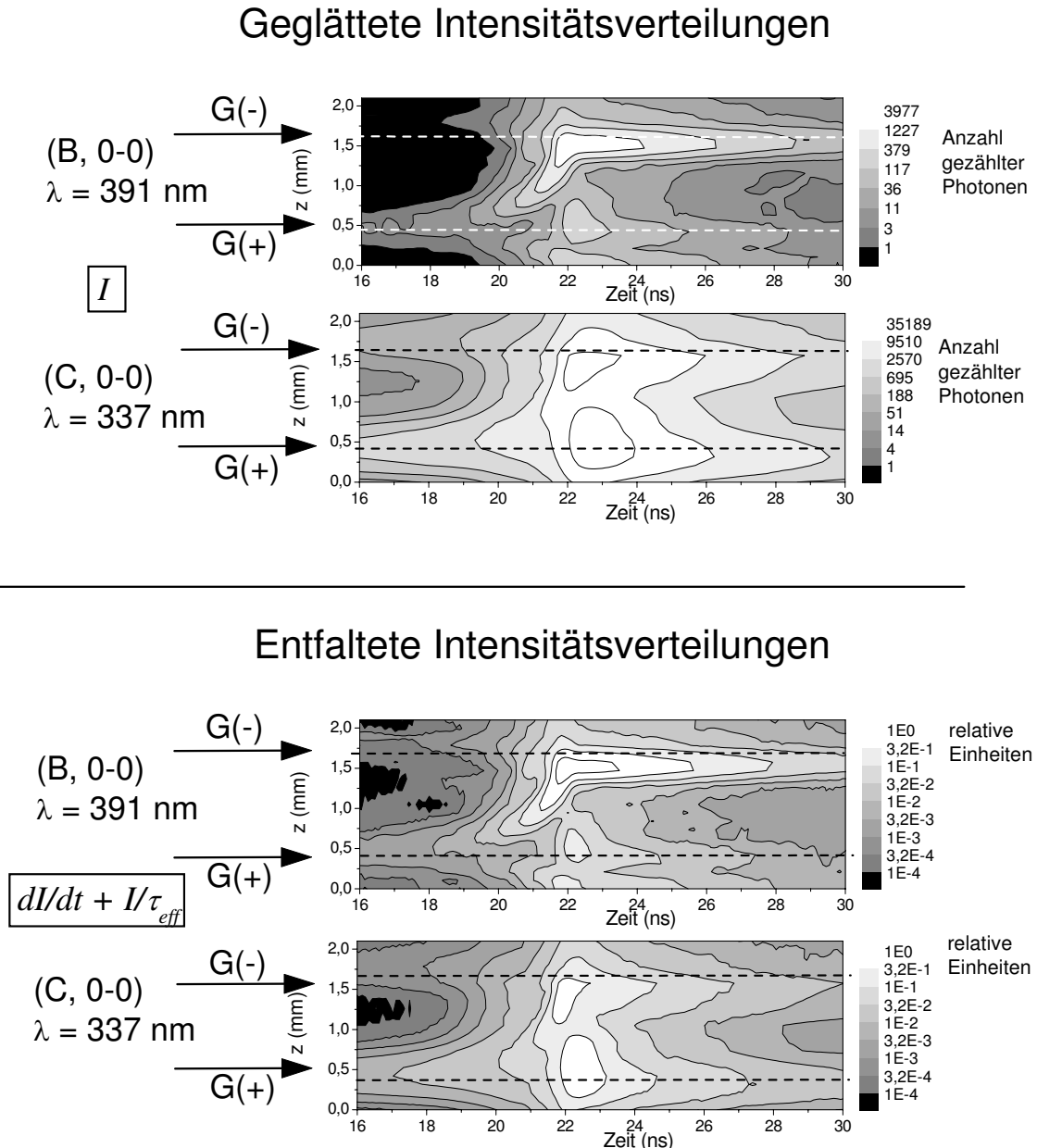
Durch Division der beiden entfalteten Intensitätsentwicklungen wird eine Funktion, proportional zum Verhältnis der Ratenkoeffizienten  $k_B/k_C$  erhalten (vgl. Gleichung (4.34)).

Um absolute Werte von  $E/n$  und  $n_e$  zu erhalten, müssen die Werte der Konstanten  $A_{00}^B$ ,  $O(\lambda_B)$ ,  $A_{00}^C$  und  $O(\lambda_C)$  bzw. ihr Verhältnis jeweils zueinander bekannt sein. Eine direkte Berechnung der komplexen Apparatfunktionen  $O(\lambda_Y)$  stellt sich als unmöglich heraus, denn die erforderlichen Daten der einzelnen optischen Bauteile (z.B. Transmittivität, spektrale Empfindlichkeit) liegen nur begrenzt vor. Zur direkten Kalibrierung der Apparatur erfolgt derzeit in Kooperation mit dem Labor für Entladungsphysik an der Universität in Tartu/Estland der Aufbau einer Kalibrier-Entladungszelle. Durch Anlegen einer Gleichspannung im kV-Bereich soll eine DC-TOWNSEND-Entladung bei Atmosphärendruck gezündet werden. In einer TOWNSEND-Entladung verzerren Raumladungen nur geringfügig das elektrische Feld. Die reduzierte elektrische Feldstärke ist dann durch  $E/n = U/(gp)$  gegeben. Durch die Detektion der Strahlung der Übergänge (C, 0-0) und (B, 0-0) bei unterschiedlichen Betriebsspannungen wird das Verhältnis  $I_B/I_C$  für unterschiedliche  $E/n$  bestimmt. Die größte technische Schwierigkeit besteht darin, die Elektroden so zu präparieren, dass trotz der hohen Spannung und des hohen Druckes keine Funken- oder Koronaentladungen im Entladungsspalt zünden. Erste Ergebnisse zeigen, dass der Aufbau einer Kalibrierentladung und das Verfahren zur Bestimmung von  $\frac{I_B}{I_C}(E/n)$  prinzipiell durchführbar ist [127]. Die endgültige Durchführung bleibt aber zukünftigen Untersuchungen vorbehalten.

Im folgenden Abschnitt werden durch die Interpretation der Ergebnisse dennoch quantitative Werte von  $E/n$  erhalten.

### 4.4.3 Ergebnisse

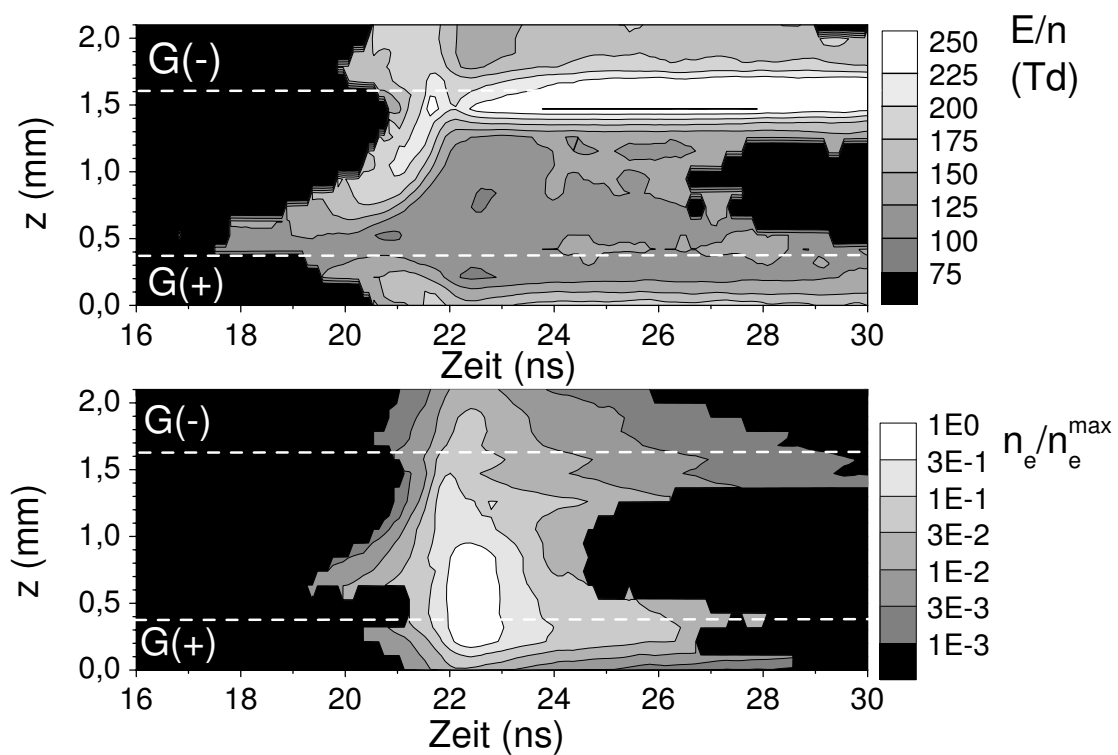
In der Abb. 4.8 sind die zur Bestimmung von  $E/n$  und  $n_e^{max}$  verwendeten geglätteten bzw. entfalteten Datensätze gezeigt. Die nach Gleichung (4.37) entfalteten Intensitätsverläufe geben qualitativ die Entwicklung des Produktes  $k_Y(E/n) \cdot n_e(z, t)$ , der sog. Anregungsrate, wieder (vgl. Gleichungen (4.32) und (4.33)).



**Abbildung 4.8:** Oben: Geglättete Intensitätsentwicklungen für das erste negative und das zweite positive System von Stickstoff (0-0 Übergänge) in Luft; Unten: Nach Gleichung (4.37) entfaltete Datensätze; die Pfeile neben den Diagrammen und die gestrichelten Linien geben die Positionen der Elektroden an



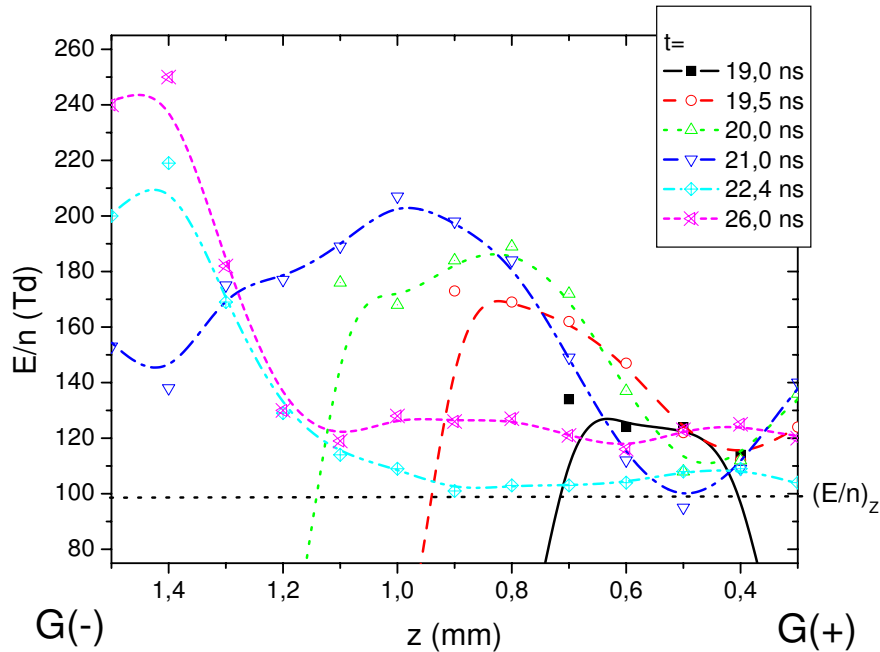
Durch die Division der entfalteten Datensätze wird  $n_e$  eliminiert und der qualitative Verlauf von  $E/n(z,t)$  erhalten. In der Abb. 4.9 (oben) ist das Ergebnis dieser Prozedur dargestellt. Da trotz des Glättens im Bereich kleiner Photonenzahlen, die im Bereich des Untergrundes liegen, Artefakte in der Feldverteilung auftreten können, werden nur Signale mit  $(I_B, I_C) > 5$  Photonen/Zeitkanal in die Auswertung (Entfaltung und Division) einbezogen. Unter Einbeziehung der Intensitätsentwicklung  $I_C(z,t)$  wird mit der Verteilung des elektrischen Feldes der relative Verlauf der Elektronendichte  $n_e(z,t)/n_e^{max}$  berechnet.



**Abbildung 4.9:** Räumlich und zeitlich aufgelöste Entwicklung der reduzierten elektrischen Feldstärke  $E/n$  (oben) und der relativen Elektronendichte  $n_e/n_e^{max}$  (unten) einer Mikroentladung in Luft; die gestrichelten Linien geben die Positionen der Elektroden an; die Kathode ist oben (ein farbiger Ausdruck der Abb. befindet sich im Anhang)

Der ermittelte Verlauf der elektrischen Feldstärke erweitert das aus der Diskussion der Intensitätsentwicklungen auf S. 54 ff. gewonnene qualitative Bild der kathodengerichteten Ionisationswelle. Ihre Propagation ist deutlich in den Abb. 4.9 und 4.10 zu erkennen. Durch die positive Raumladung vor der Anode wird ein lokales Maximum des elektrischen Feldes aufgebaut. Aufgrund der höheren elektrischen Feldstärke steigt lokal die kinetische Temperatur der Elektronen an und es wer-

den mehr Elektron-Ionenpaare erzeugt. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung des lokalen elektrischen Feldes. Mit größer werdender Amplitude und Geschwindigkeit bewegt sich das Maximum von  $E/n$  von der Anode zur Kathode. Seine Verzerrung wird dabei immer ausgeprägter. Die maximale elektrische Feldstärke wird vor der Kathode beobachtet und auch in den kathodenseitigen Oberflächenentladungen bauen sich hohe lokale elektrische Felder auf.



**Abbildung 4.10:** Experimentell ermittelte Entwicklung der kathodengerichteten Ionisationswelle einer Mikroentladung in synthetischer Luft

Hinter der Ionisationswelle wird bis zur Anode keine ausgeprägte räumliche Verzerrung des elektrischen Feldes beobachtet. Seine Amplitude ist in diesem Bereich klein gegenüber dem Gebiet vor der Kathode. In diesem näherungsweise axial homogenen Feld erzeugen die Elektronen weitere Elektron-Ion-Paare. Die Elektronenkonzentration nimmt exponentiell zur Anode hin zu bildet dort ihr lokales Maximum aus.

In der Feldverteilung ist für  $t = (21,9 \dots 23,9 \text{ ns})$  und  $z = (0,4 \dots 1,1 \text{ mm})$  ein Gebiet zu erkennen, in dem das elektrische Feld nahezu konstant ist (es variiert in seiner Amplitude um höchstens 20%). In einem homogenen und zeitlich konstanten elektrischen Feld ist die Intensität proportional zur Elektronendichte. Im bezeichneten Gebiet wird ein exponentieller Anstieg der Intensität  $I_C$  zur Anode hin beobachtet (Abb. 4.8). Er wird wie oben bereits angedeutet durch die Drift der bereits gebildeten Elektronen und die weitere Ionisation durch Elektronenstoß verursacht. Für die Elektronendichte gilt:

$$n_e(z + w_e t) = n_e(z) e^{\alpha t} \quad (4.38)$$

mit  $w_e$  als Elektronendriftgeschwindigkeit und dem ersten TOWNSEND'schen Io-

nisationskoeffizienten  $\alpha$ . Da  $I_C(z, t) \propto n_e(z, t)$  gilt weiter:

$$\frac{n_e(z + w_e t)}{n_e(z)} = e^{\alpha t} = \frac{I_C(z + w_e t)}{I_C(z)}. \quad (4.39)$$

Mit  $w_e \approx 2 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$  kann aus dieser Beziehung der Wert von  $\alpha$  im betrachteten Gebiet bestimmt werden. Da er eine bekannte Funktionen der reduzierten Feldstärke [128] ist, kann ihr Wert ermittelt werden. Sie liegt bei  $(E/n)_{\text{Gebiet}} \approx 120 \text{ Td}$ . Der grau markierte Bereich im Verlauf von  $\frac{I_C}{I_B}(E/n)$  in der Abb. 4.6 entspricht diesem Wert von  $E/n$ . Aus der Division des berechneten und des experimentell bestimmten Wertes von  $I_B/I_C$  bei 120 Td erhält man einen Faktor. Durch seine Multiplikation mit der berechneten Datenkurve aus [109, 110] wird die dritte Kurve in der Abb. 4.6 erhalten. Durch diese kann jedem anderen experimentell bestimmten Wert des Intensitätsverhältnisses eine reduzierte elektrische Feldstärke zugeordnet werden. Die Daten aus [109, 110] werden verwendet, weil sie über einen größeren Bereich von  $E/n$  vorliegen. Die Verarbeitung der Daten hat gezeigt, dass die Werte der zeitlichen Ableitungen  $dI_Y/dt$  klein gegenüber den Werten von  $I_Y/\tau_{eff}^Y$  sind, und damit vernachlässigt werden können (siehe Gleichung (4.34)).

Die maximale Feldstärke im Kopf der Ionisationswelle liegt bei ca. 250 Td (zum Vergleich: der Wert der Zündfeldstärke nach PASCHEN liegt bei den betrachteten Bedingungen bei etwa 100 Td). Das verwendete Vorgehen ist eine sehr grobe Abschätzung der Feldstärkewerte. Das Feld ist nur in grober Näherung in dem bezeichneten Gebiet als konstant anzusehen. Die verwendeten Verläufe  $w_e(E/n)$ ,  $\alpha(E/n)$  und  $I_B/I_C$  sind ebenfalls mit Ungenauigkeiten behaftet. Außerdem sind weitere Ionisationsprozesse zu berücksichtigen, z.B.  $e + O^- \rightarrow 2e + O$ . Die Absicht einer direkten Kalibrierung der CCS-Apparatur wird daher in Zukunft weiter verfolgt werden.

Um die Größenordnung des Maximalwertes der Elektronendichte  $n_e^{max}$  abzuschätzen, werden die Strompulsmessungen herangezogen. Die Amplitude des Entladungsstromes, die zeitlich mit dem Maximum des Verlaufes der räumlich integrierten Elektronendichte zusammenfällt, beträgt etwa 35 mA (siehe Abb. 4.1). Für diese Phase in der Entwicklung der ME wird der Strom durch die Elektronenstromdichte dominiert, d.h.  $j_e \approx j$  [13, 39]. Die ME wird vereinfacht als zylinderförmig angesehen. Ein mittlerer Radius von  $r_0 = 0,2 \text{ mm}$  kann aus zweidimensionalen CCS-Resultaten und I-CCD-Kamera Aufnahmen einzelner MEen (siehe Abschn 4.6) abgeschätzt werden. Daraus folgt eine Stromdichte von  $j \approx 30 \text{ A cm}^{-2}$ . Für  $j$  gilt:

$$j \approx j_e = e_0 n_e w_e = e_0 n_e \mu_e E. \quad (4.40)$$

Daraus folgt:

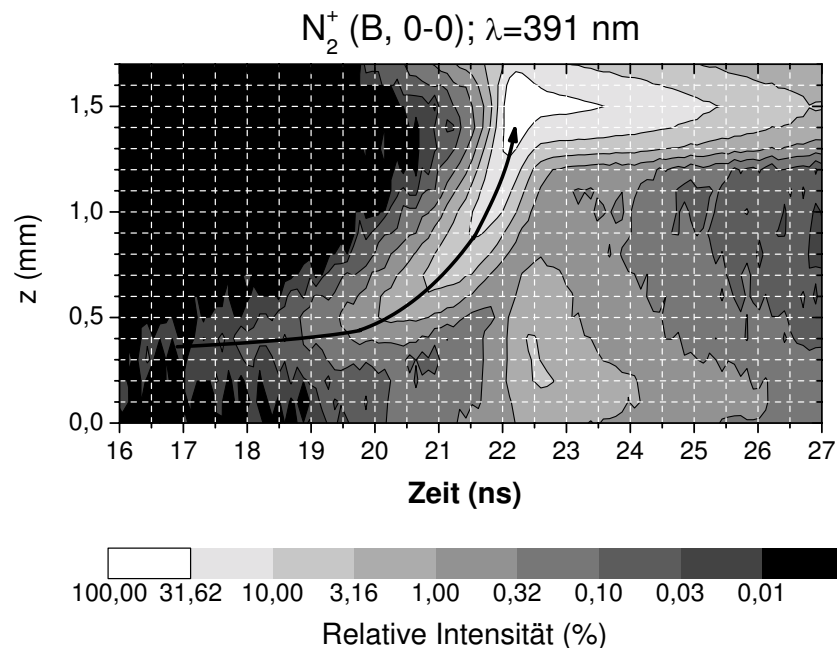
$$n_e = \frac{j}{e_0 \mu_e E} = \frac{j}{e_0 \mu_e n \frac{E}{n}}, \quad (4.41)$$

$\mu_e$  ist die Beweglichkeit der Elektronen,  $e_0$  die Elementarladung.

Mit  $\mu_e n = 1,38 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [14] und einer angenommenen mittleren Feldstärke

von  $E/n=130$  Td ergibt sich  $n_e$  zu  $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$ . Dies ist eine etwas niedrigere Elektronenkonzentration als die in den numerischen Simulationen erhaltene ( $n_e=10^{14} \dots 10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ ) [39, 43]. Dies liegt vor allem an den unterschiedlichen Entladungskonfigurationen (GG hier,  $M^-G^+$  im Modell). Der ermittelte Wert von  $n_e^{max}$  ist das Integral der Elektronendichte über den gesamten Entladungsspalt. Die lokale maximale Elektronenkonzentration verringert sich daher auf  $n_e^{max} \approx 10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$ .

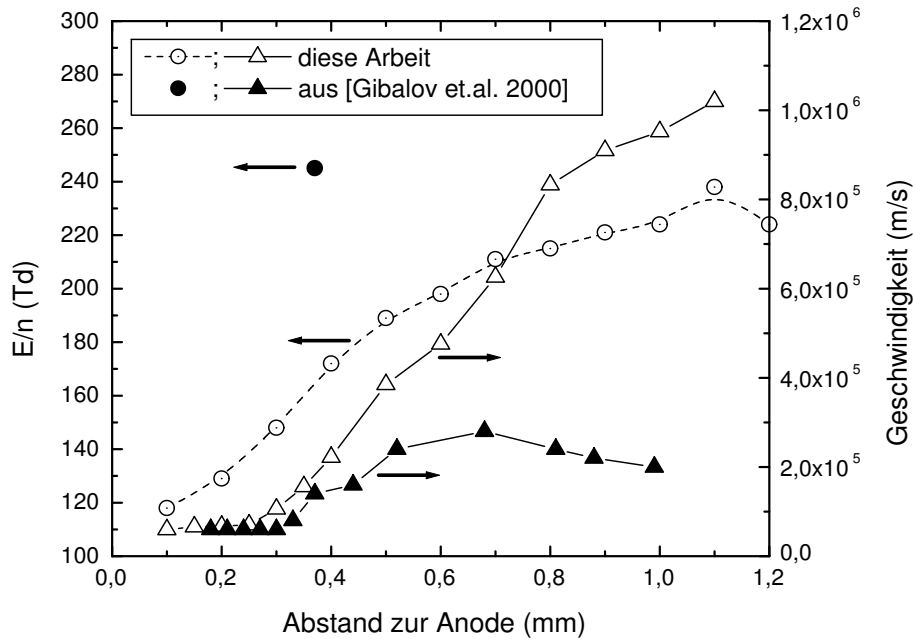
Die Geschwindigkeit der Ionisationswelle kann geometrisch direkt aus dem Intensitätsverlauf des Überganges (B, 0-0) gewonnen werden, wie in der Abb. 4.11 illustriert. Die Geschwindigkeit der Ionisationswelle nimmt zur Kathode hin exponentiell zu und erreicht dort einen Wert von ca.  $v=10^6$   $\text{m s}^{-1}$ .



**Abbildung 4.11:** Gemessene raum-zeitliche Entwicklung der Mikroentladung für den Übergang (B, 0-0) bei 391 nm in Luft mit einer eingezeichneten Trajektorie der Ionisationswelle

Die experimentell bestimmten Parameter der Ionisationswelle (Feldstärke und Geschwindigkeit) sind in der Abb.4.12 Ergebnissen numerischer Simulationen aus [42] gegenübergestellt (Bedingungen:  $p=1$  atm,  $g=1$  mm, Konfiguration  $M^-G^+$ ).

In der Simulation werden kleinere Geschwindigkeiten erhalten als im Experiment, die berechneten elektrischen Feldstärken sind aber größer. In den Modellierungen wird ein Kathodenfallgebiet erhalten, das nur wenige Mikrometer breit ist und Feldstärken von einigen  $10^3$  Td aufweist (vgl. Abb. 2.11). Diese hohen Werte können aufgrund der räumlichen Auflösung von  $\Delta z=0,1$  mm im Experiment nicht bestätigt werden. In der Entladungskonfiguration GG wird eine geringere Ladung in die MEen transferiert als im Falle von  $M^-G^+$ . Daher sind die Feldstärke und die Elektronendichte hier insgesamt kleiner. Neben der unterschiedlichen Elektrodenkonfiguration müssen aber auch die verschiedenen Anfangsbedingungen berücksichtigt werden. Die



**Abbildung 4.12:** Vergleich der bestimmten Charakteristika der kathodengerichteten Ionisationswelle (nichtausgefüllte Symbole, Konfiguration (GG)) mit Ergebnissen hydrodynamischer Modellierungen aus [Gibalov et al. 2000]=[42] (ausgefüllte Symbole, Konfiguration  $M^-G^+$ )

Modellierungen gehen von ungeladenen Dielektrika aus. Dies entspricht der Situation beim Zünden der ersten ME nach Einschalten der Spannung oder dem Betrieb bei kleinen Anregungsfrequenzen (50 Hz), bei der den Restladungen zwischen den Halbperioden der Spannung genügend Zeit zur Migration bleibt.

Im kontinuierlichen Entladungsbetrieb bei höheren Frequenzen (6,9 kHz) wird, wie bereits an anderer Stelle diskutiert, mit der CCS an der Anode eine etwa 120 ns lange Vorphase beobachtet. Aus einem TOWNSEND'schen Durchbruch heraus entwickelt sich die kathodengerichtete Ionisationswelle. Die Restladungen nehmen Einfluss auf die Entladungsentwicklung, da sie das elektrische Feld an den Elektroden leicht erhöhen und die Bildung positiver und negativer Ionen durch Ionisation und Elektronenanlagerung lokal verstärken. Im kontinuierlichen Betrieb sind daher zur Initiierung der Ionisationswelle kleinere Feldstärken notwendig. Weiterhin werden durch das höhere elektrische Feld effizienter Elektronen von den negativen Ionen abgelöst [48, 47]. Durch diesen zusätzlichen Prozess der Elektronenproduktion reduziert sich die zur Propagation der Ionisationswelle nötige lokale Feldstärke.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Vorstellungen zur Entwicklung einer Mikroentladung durch die CCS-Resultate erweitert werden. Neben der experimentellen Bestimmung der Plasmaparameter  $E/n$  und  $n_e$  zeigt die Diskussion, dass auf die Entwicklung der Mikroentladung weitere, bisher in der Literatur weniger berücksichtigte, Volumen- und Oberflächenprozesse Einfluss nehmen. Neben der Elektronenstoßionisation sind die Elektronenanlagerung und -ablösung wesentlich. Im repetierenden Entladungsbetrieb wird die Entladungsentwicklung zusätzlich durch den

Verbleib von Restladungen auf den Dielektrika beeinflusst. Um das Bild der beteiligten Prozesse weiter zu vervollständigen, sind weiterführende experimentelle Untersuchungen, zum Beispiel zum direkten Nachweis negativer Ionen oder dem Verhalten von Ladungsträgern auf einer dielektrischen Oberfläche nötig.

#### 4.4.4 Zur Ozonbildung in der Mikroentladung

Auf Grundlage des in Abschnitt 2.3.2, S. 24 beschriebenen chemischen Modells wird der Einfluss der Plasmaparameter  $E/n$  und  $n_e/n_e^{max}$  auf die Ozonsynthese diskutiert. Die Bildung von Ozon erfolgt schrittweise durch (i) die Dissoziation von  $O_2$  zu O und (ii) die Bildung von  $O_3$  durch einen Dreierstoß mit mindestens einem Sauerstoffmolekül als Stoßpartner (2.22). Der erste Schritt ist auf zwei Wegen möglich: direkt durch Elektronenstoß ((2.17)-(2.19)) oder über den Zwischenschritt mit einem angeregten Stickstoffmolekül ((2.20)-(2.21)). Die maximal mögliche energetische Ausbeute an Sauerstoffatomen  $Y_{O,max}$  ist die Rate der O-Bildung nach den Reaktionen (2.17)-(2.21), dividiert durch die dissipierte elektrische Leistung der freien Elektronen.

$$Y_{O,max}(E/n) = \frac{k_{O_2}(E/n) \cdot n_{O_2} + k_{N_2}(E/n) \cdot n_{N_2}}{e \cdot E \cdot w_e(E/n)} \quad (4.42)$$

Dabei ist  $e_0$  die Elementarladung. Die Ratenkoeffizienten ergeben sich wie folgt:  $k_{O_2} = k_{(2.17)} + k_{(2.18)} + k_{(2.19)}$  und  $k_{N_2} = k_{(2.20)} \cdot k_{(2.21)}$ .

Die energetische Ozonausbeute  $Y_{Ozon}$  ist proportional zu  $Y_{O,max}$ , wobei in der Reaktionsphase auch die Energieverluste durch die Ionendrift zu berücksichtigen sind. Die Formel für die Ozonausbeute in einer einzelnen ME lautet daher:

$$Y_{Ozon}(E/n) = C \cdot \frac{\{p_e(\vec{r}, t)\}}{\{p_e(\vec{r}, t) + p_i(\vec{r}, t)\}} \cdot \frac{\{Y_{O,max}(E/n) \cdot p_e(\vec{r}, t)\}}{\{p_e(\vec{r}, t)\}} \quad (4.43)$$

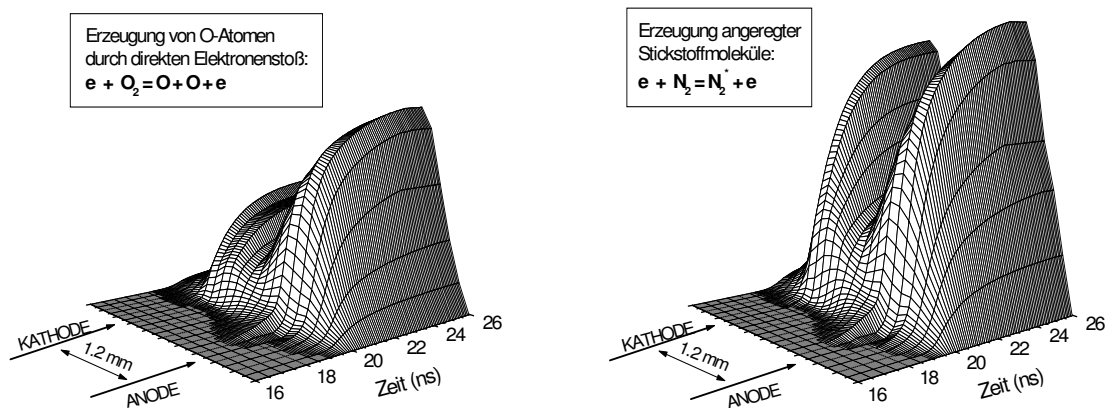
$C$  ist der Umwandlungsgrad der Nettoreaktion  $O + O_2 \longrightarrow O_3$  ( $0 < C < 1$ ). Die lokalen Leistungsdichten der Elektronen  $p_e$  und Ionen  $p_i$  sind wie folgt definiert.

$$p_e(\vec{r}, t) = e \cdot n_e(\vec{r}, t) \cdot E(\vec{r}, t) \cdot w_e(\vec{r}, t) \quad (4.44)$$

$$p_i(\vec{r}, t) = e \cdot n_i(\vec{r}, t) \cdot E(\vec{r}, t) \cdot w_i(\vec{r}, t) \quad (4.45)$$

Die geschweiften Klammern bedeuten, dass die Leistungsdichte über das gesamte Volumen der ME zu integrieren ist. Die Physik der ME wird damit auf drei Wegen die Effizienz der Ozonsynthese beeinflussen: (i) durch die Effizienz der Umwandlung von O zu  $O_3$  ( $C$ ), (ii) durch die Effizienz der Bildung von O (diese ist abhängig von  $n_e$  und  $E/n$ ) und (iii) den Anteil der Energie der Elektronen, bezogen die gesamte, in die Entladung dissipierte Energie. Deshalb wäre selbst für das betrachtete einfache Schema ein hoher rechentechnischer Aufwand zu betreiben, um zu einer quantitativen Analyse der Ozonerzeugung zu gelangen.

Zur qualitativen Betrachtung des Einflusses der raum-zeitlichen Struktur der ME auf die Ozonbildung wird aus den Datensätzen von  $E/n(z, t)$  und  $n_e(z, t)/n_e^{max}$  die Bildung der O-Atome und der angeregten Stickstoffmoleküle räumlich und zeitlich aufgelöst, gemäß den Gleichungen (2.17)-(2.21) berechnet. Die Werte der Ratenkonstanten  $k_{O_2}(E/n)$  und  $k_{N_2}(E/n)$  sind der Arbeit [39] entnommen. In der Abb. 4.13, sind die berechneten relativen Verteilungen von O und  $N_2^*$  im ME-Kanal aufgetragen.

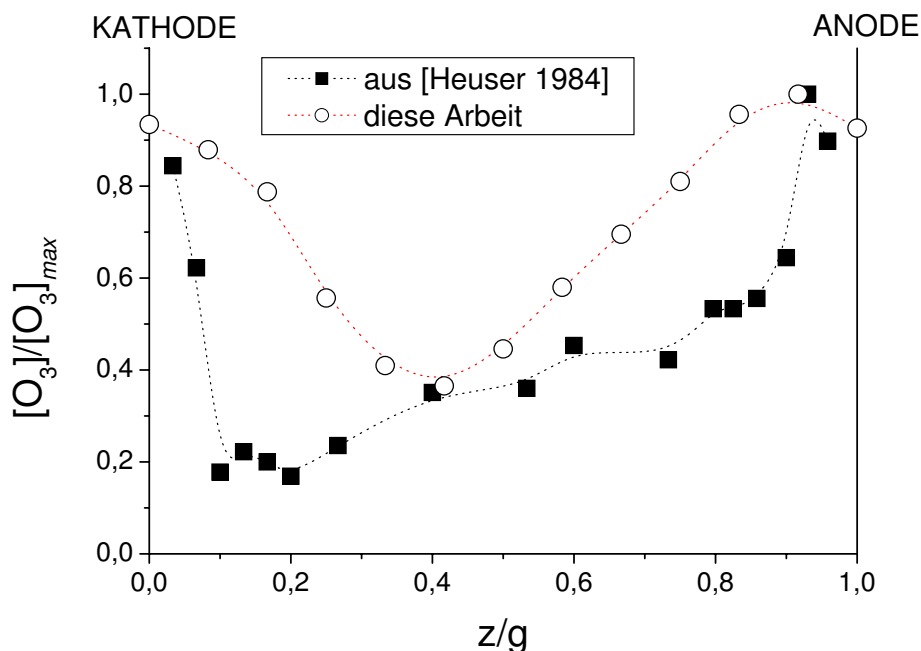


**Abbildung 4.13:** Berechnete Raten der Bildung von O-Atomen im Mikroentladungskanal

Die Verteilungen zeigen, dass es zwei Regionen chemischer Aktivität im ME-Kanal gibt. Sie befinden sich in der Nähe der beiden Elektroden. Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass dort jeweils unterschiedliche Bedingungen vorliegen. In der Nähe der Anode existiert eine hohe Elektronendichte und ein vergleichsweise niedriges elektrisches Feld. Somit wird dort Sauerstoff effektiver durch direkten Elektronenstoß dissoziiert. Der Beitrag zur Produktion der Sauerstoffatome über den Zwischenschritt der Anregung eines Stickstoffmoleküles hingegen ist in beiden Regionen etwa gleich.

Unter der Annahme, dass jedes gebildete Sauerstoffatom zur Bildung eines Ozonmoleküls beiträgt (d.h. ( $C = 1$ )), kann aus den Daten in Abb. 4.13 die axiale Verteilung der  $O_3$  Konzentration berechnet werden. Das Resultat ist in der Abb. 4.14 dargestellt und mit Absorptionmessungen aus [25] verglichen.

Entsprechend den zwei aktiven chemischen Zonen zeigen die axialen Ozonprofile eine Verteilung mit zwei lokalen Maxima an den Elektroden und einem Minimum im Gasraum. Die Übereinstimmung zwischen dem Experiment [25] und dem in dieser Arbeit ermittelten Profil ist gut. Die hier bestimmte Verteilung ist etwas gleichmäßiger, sein lokales Minimum ist weiter zur Mitte des Entladungsspalt verschoben. Der Grund für diese Diskrepanz ist in den unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu sehen. In dieser Arbeit ist die Entladung mit einer sinusförmigen Wechselspannung betrieben worden, in [25] hingegen mit einzelnen Hochspannungspulsen und einer kleineren Frequenz.



**Abbildung 4.14:** Axiales Profil der Ozonkonzentration in einer Mikroentladung; zum Vergleich experimentelle Daten aus [Heuser 1984]=[25], Bedingungen: Konfiguration GG,  $g = 1,5$  mm,  $p = 1013$  mbar, gepulster Entladungsbetrieb

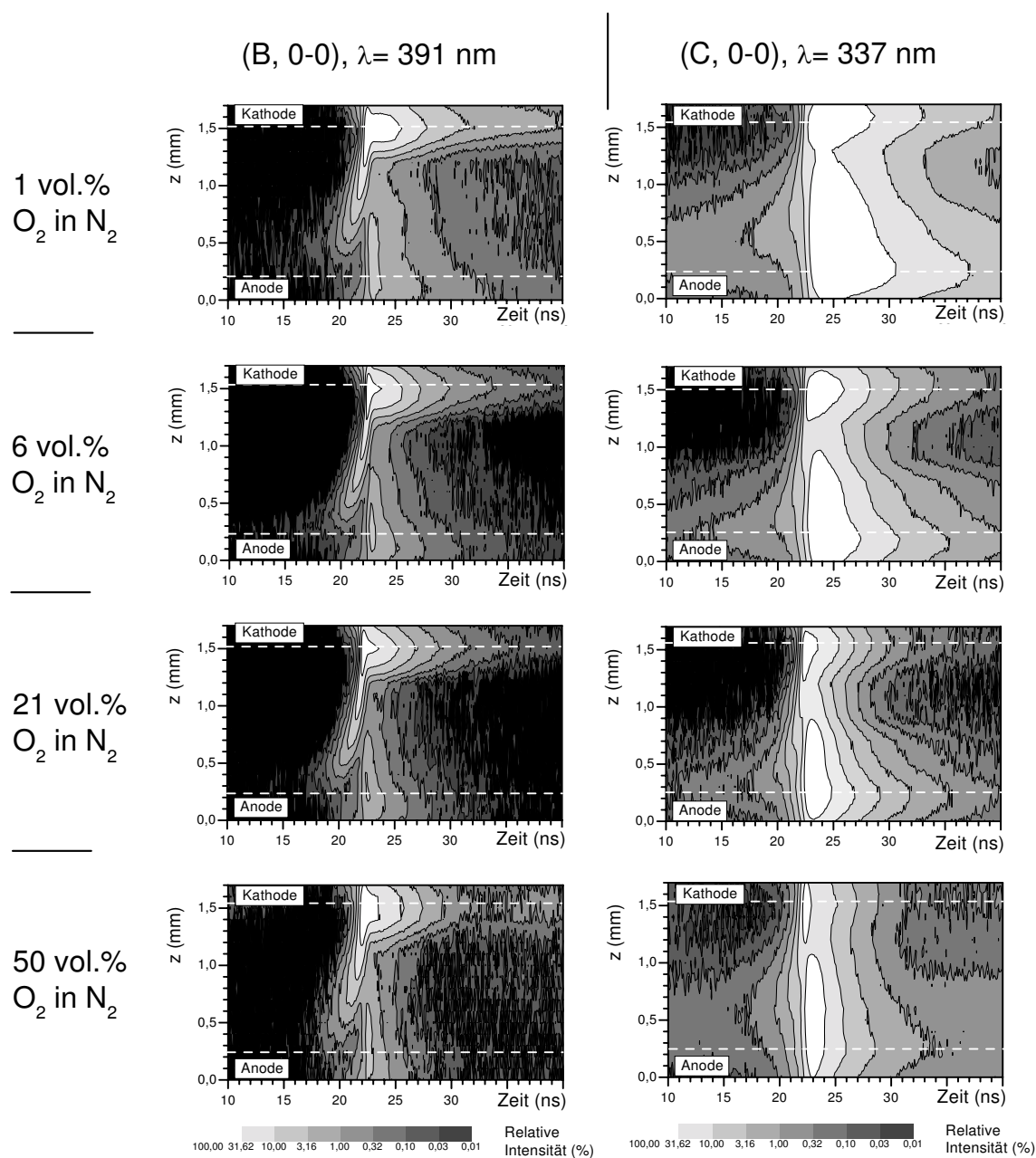
Die in den Abschnitten 4.3 und 4.4 vorgestellten Ergebnisse sind bereits in Fachzeitschriften und einem Buchbeitrag veröffentlicht worden [129]-[131].

## 4.5 Systematische Variation der $N_2/O_2$ -Gaszusammensetzung

Um zu einem besseren Verständnis der Rolle einzelner dominanter Elementarprozesse zu gelangen, wird der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Entwicklung der Mikroentladungen untersucht. Mit zunehmendem Sauerstoffanteil wird die Elektro negativität des Arbeitsgases erhöht. Der Prozess der Elektronenanlagerung gewinnt damit an Einfluss, was zu einer verstärkten Bildung von negativen Ionen führt. Die angeregten Stickstoffmoleküle werden besonders effektiv durch inelastische Stöße mit molekularem Sauerstoff strahlungsfrei gequencht. Durch Variation des Sauerstoffanteils kann daher der Beitrag der Stoßlöschung auf die ME-Entwicklung untersucht werden.

Die Untersuchungen erfolgen bei folgenden Sauerstoffanteilen (in vol.%): 0,5; 1; 3; 6; 10; 21; 30; 50; 70; 90; 97 (Rest jeweils  $N_2$ ). Die räumlich- und zeitlich aufgelösten Intensitätsverteilungen der ME-Kanäle der Übergänge (C, 0-0) und (B, 0-0) wurden für alle Gemische mit der CCS aufgenommen. In der Abb. 4.15 sind exemplarisch vier Fälle gegenübergestellt. (Im Anhang B befinden sich weitere Ergebnisse.)

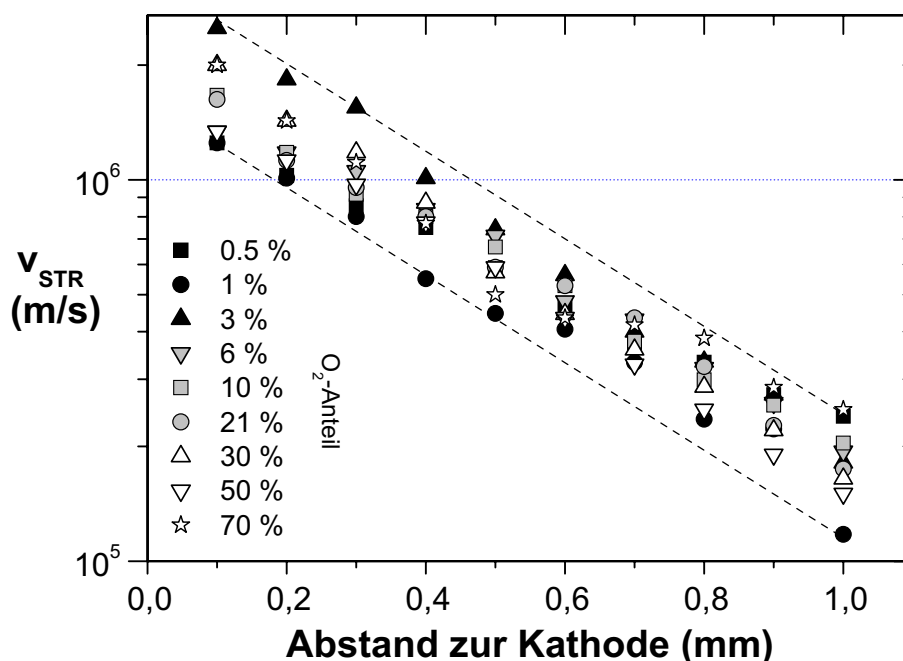




**Abbildung 4.15:** Räumlich und zeitlich aufgelöste Intensitätsverteilungen der Mikroentladungen für vier unterschiedliche Zusammensetzungen des Arbeitsgases

Bei den betrachteten Gaszusammensetzungen ändert sich der Mechanismus der Mikroentladungsentwicklung nicht. Sie läuft in allen Fällen in den drei Phasen ab, die im vorangegangenen Abschnitt für den Fall Luft eingehend diskutiert wurden: (i) TOWNSEND- oder Vorphase, (ii) Durchbruchphase mit kathodengerichteter Ionisationswelle und Anodenglimmen, (iii) Abklingen. Simultan dazu treten die Oberflächenentladungen auf.

Die Geschwindigkeit der kathodengerichteten Ionisationswelle wird, wie bereits im Abschn. 4.4.3, Abb. 4.11 illustriert, aus der Intensitätsentwicklung des Überganges (B, 0-0) bestimmt. Für  $[O_2]=90$  vol.% und 97 vol.% ist die Strahlung dieses Überganges allerdings zu schwach, um einen dafür ausreichend aufgelösten Verlauf der Intensität zu erhalten. In der Abb. 4.16 sind die Ergebnisse dargestellt.



**Abbildung 4.16:** Graphisch ermittelte Geschwindigkeiten der Ionisationswelle von Mikroentladungen in  $N_2/O_2$ -Gasgemischen

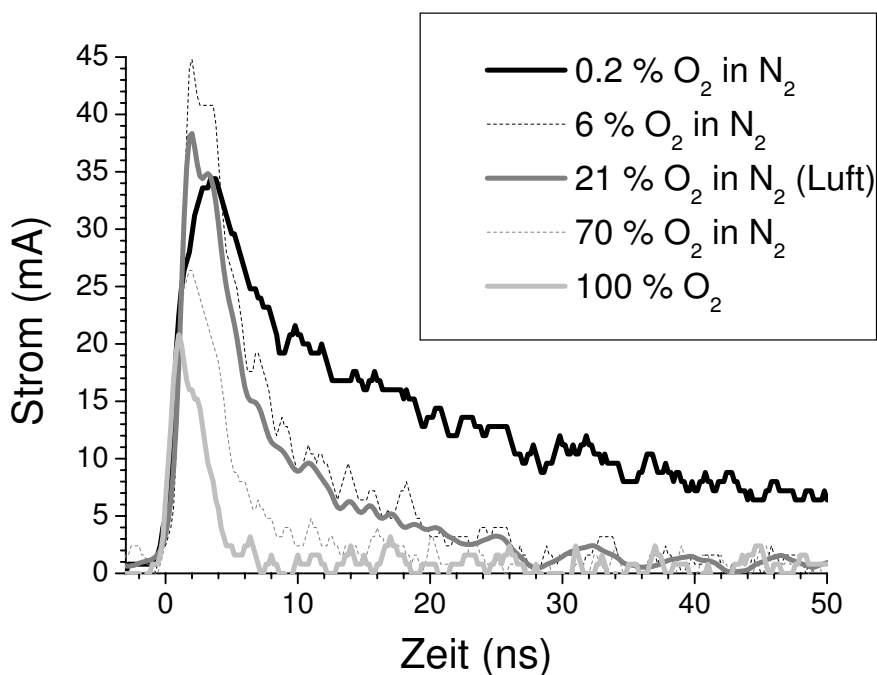
In allen Gaszusammensetzungen wird eine exponentielle Zunahme der Geschwindigkeit der Ionisationswelle zur Kathode hin beobachtet. Sie erreicht Werte bis zu  $2 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ . Die Daten weisen eine Streuung auf, die einerseits in den Messwerten selbst, andererseits in der geometrischen Abschätzung begründet liegt. Die Streuung wird durch die beiden parallelen Linien in der Abb. 4.16 eingefasst. Überraschenderweise ist die Geschwindigkeit der Ionisationswelle nicht vom Sauerstoffgehalt abhängig.

Es wird vermutet, dass folgende Prozesse, mit zum Teil entgegengesetzter Wirkung, einen Einfluss auf die Propagation der Ionisationswelle haben. Die direkte Elektronenstoßionisation wird mit Erhöhung des Sauerstoffanteils effektiver und die Ionisationswelle damit schneller. Durch Elektronenanlagerung werden der ME freie Elektronen entzogen und negative Ionen gebildet, die die positive Raumladung schwächen und die Ionisationswelle verlangsamen. Angelagerte Elektronen können durch das hohe lokale Feld der Ionisationswelle wieder von den negativen Ionen abgelöst werden. Dieser zusätzliche Prozess würde wiederum zu einer schnelleren Ionisationswelle führen.

Eine endgültige Klärung dieses Sachverhaltes bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten. Experimente zum direkten Nachweis negativer Ionen sind nötig, um

ihren Einfluss auf die Entwicklung der Entladung detailliert zu untersuchen. Eine Möglichkeit dazu wäre, die Elektronen kontrolliert mittels Laserstrahlung von den negativen Ionen abzulösen (Photodetachment) und dabei die Auswirkung auf die Entladung zu erfassen.

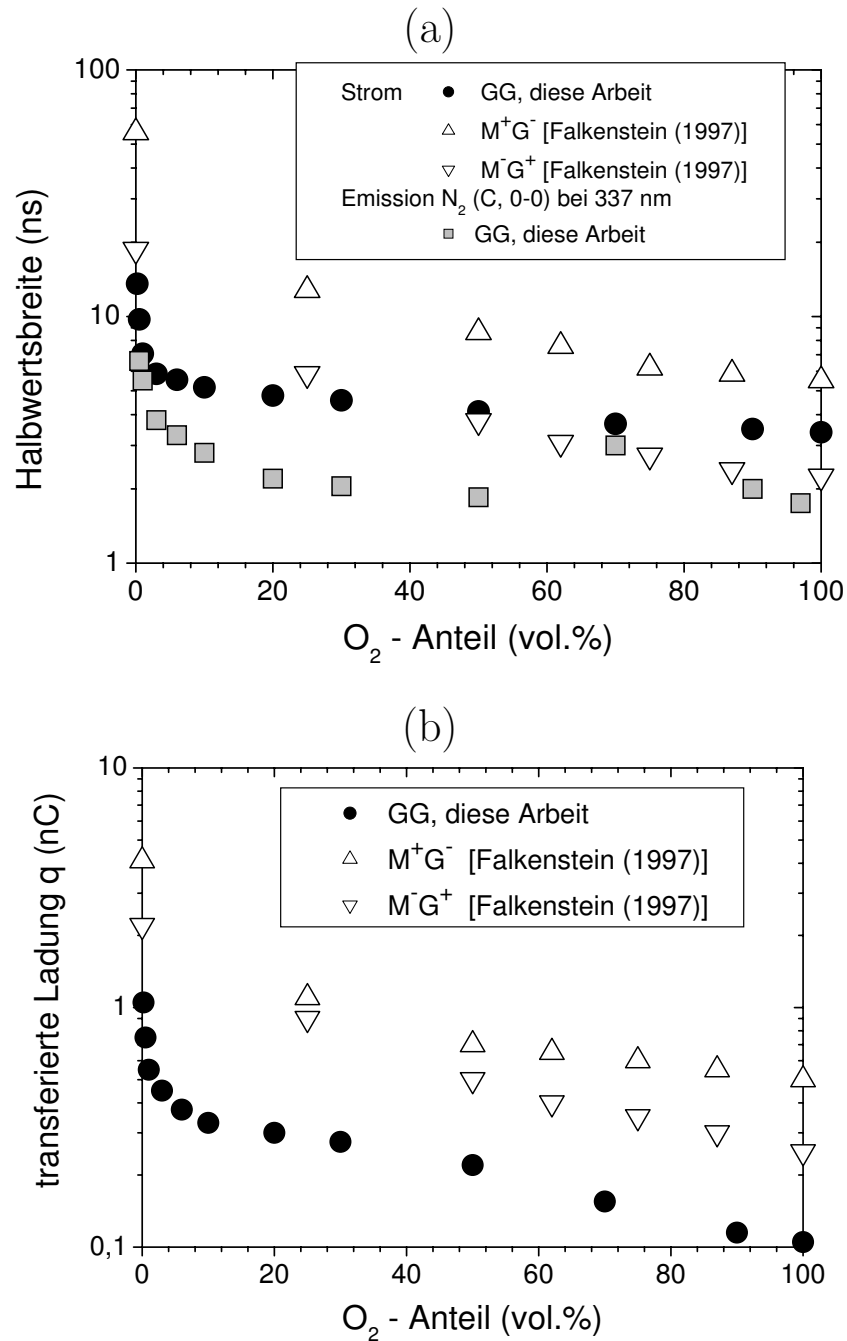
Die mit der Stromsonde CT-1 aufgenommene ME-Strompulse in der Abb. 4.17 (es sind exemplarisch fünf Fälle dargestellt) zeigen, dass die Dauer der MEen mit dem Sauerstoffanteil abnimmt. Auch eine Abnahme ihrer Amplituden mit der Sauerstoffkonzentration wird festgestellt. Der Anstieg erfolgt in allen Fällen gleich schnell.



**Abbildung 4.17:** Strompulse einzelner Mikroentladungen für unterschiedliche Gaszusammensetzungen ( $g = 1,4 \text{ mm}$ )

Die Struktur des Emissionsspektrums ist für alle untersuchten Gaszusammensetzungen gleich dem in Luft (vgl. Abb. 4.2). Mit Zunahme des Sauerstoffgehaltes ist lediglich eine Abnahme der Strahlungsintensität zu verzeichnen. Dies liegt neben der Abnahme des relativen Stickstoffanteils auch in der kürzer werdenden Dauer der MEen begründet (siehe weiter unten). In reinem Sauerstoff wird keine Emission des Plasmas beobachtet.

Aus den gemessenen Strompulsen kann direkt ihre Halbwertsbreite abgelesen werden. Durch Integration wird die transferierte Ladung  $q$  der einzelnen MEen bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 4.18 (a) und (b) gezeigt.



**Abbildung 4.18:** Abhängigkeit der Halbwertsbreite (a) und der transferierten Ladung  $q$  (b) der Mikroentladungen vom Sauerstoffanteil; zum Vergleich sind Ergebnisse von Falkenstein et al. (1997) [28] (Asymmetrische Entladungszelle „Metall-Glas“,  $g=1.5$  mm,  $p=573$  Torr) aufgetragen; außerdem ist die Halbwertsbreite der gemessenen Emission des Überganges (C, 0-0) (vgl. Abb. 4.15) im Teil (a) gezeigt

Halbwertsbreite und transferierte Ladung nehmen mit dem Sauerstoffanteil ab. Die größte Variation wird im Bereich kleiner Sauerstoffanteile (unter 21 vol.%) erhalten. Diese Resultate werden auch von einer Reihe anderer Autoren erhalten [19, 26, 28, 30]. Zum Vergleich sind in der Abb. 4.18 Werte aus [28] aufgetragen. Die transferierte Ladung im Falle der Konfiguration GG ist etwa halb so groß wie bei M<sup>+</sup>G<sup>-</sup> [28]. Mit der Beziehung (2.5) ergibt sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Betriebsbedingungen ( $g, b$ ) auch eine gute quantitative Übereinstimmung der Werte.

In der Abb. 4.15 ist auch an den Intensitätsentwicklungen des Überganges (C, 0-0) eine Abnahme der Dauer der Emission mit Erhöhung des Sauerstoffgehaltes festzustellen. Um die Emission mit dem Entladungsstrom vergleichen zu können, werden die örtlichen Intensitätsverteilungen  $I_C(z_i, t)$  aufsummiert.

$$I_C(t) = \sum_{z_i=0,0 \text{ mm}}^{1,7 \text{ mm}} I_C(z_i, t) \quad (4.46)$$

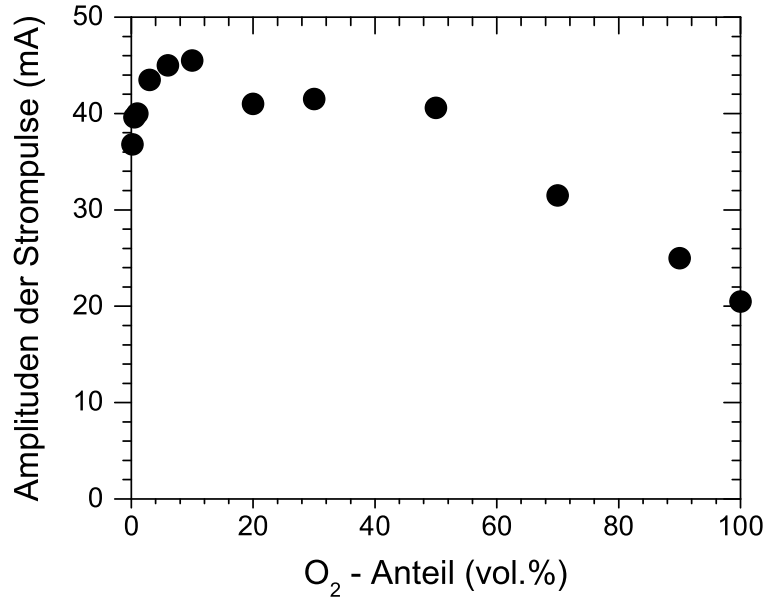
Vom örtlich integrierten Intensitätsverlauf  $I_C(t)$  wird anschließend die Halbwertsbreite bestimmt, siehe Abb. 4.18 (a). Der Verlauf dieser Kurve ist ähnlich der des Entladungsstromes. Eine steile Abnahme wird wie beim Entladungsstrom bis 21 vol.% O<sub>2</sub> beobachtet. Der Wert der Halbwertsbreite von  $I_C(t)$  ist nur etwa halb so groß wie beim Entladungsstrom, weil zur Anregung des Zustandes N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>)<sub>v'=0</sub> eine Anregungsenergie von  $E_0 = 11$  eV nötig ist. Der Entladungsstrom wird hingegen durch alle freien Elektronen und Ionen im Entladungsspalt verursacht.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Relaxation des Entladungsstromes und der Emission durch die gleichen Prozesse beeinflusst werden. Die experimentell ermittelten Korrelationen zwischen den Eigenschaften der Mikroentladungen und dem Sauerstoffanteil bestätigen die Annahme mehrerer Autoren [27, 28], wonach die Entwicklung der Mikroentladungen und insbesondere ihre Abklingphase durch den Prozess der Elektronenanlagerung kontrolliert wird.

O<sub>2</sub> ist stark elektronegativer. Durch die Elektronenanlagerung (Gleichungen (4.47) und (4.48)) gehen schnell bewegliche Elektronen auf Kosten von vergleichsweise langsamen negativen Ionen für die Entladung verloren. Sie erlischt daher umso schneller, je höher der O<sub>2</sub>-Anteil und die damit verbundene Elektronegativität des Arbeitsgases ist.



Aufgrund der Elektronenanlagerung nimmt auch die Strompulsamplitude mit steigendem Sauerstoffgehalt ab (Abb. 4.19). Die Ursache für leichten Anstieg der Amplitude von 38 mA auf 45 mA im Bereich von 0,2 - 10 vol.% O<sub>2</sub> ist nicht geklärt. Es wird vermutet, dass er mit den Eigenschaften der Ionisationswelle im Zusammenhang steht. Ein höheres Maximum der elektrischen Feldstärke hat einen höheren Elektronenstrom zur Folge.



**Abbildung 4.19:** Abhängigkeit der Strompulsamplitude der Mikroentladungen vom Sauerstoffanteil

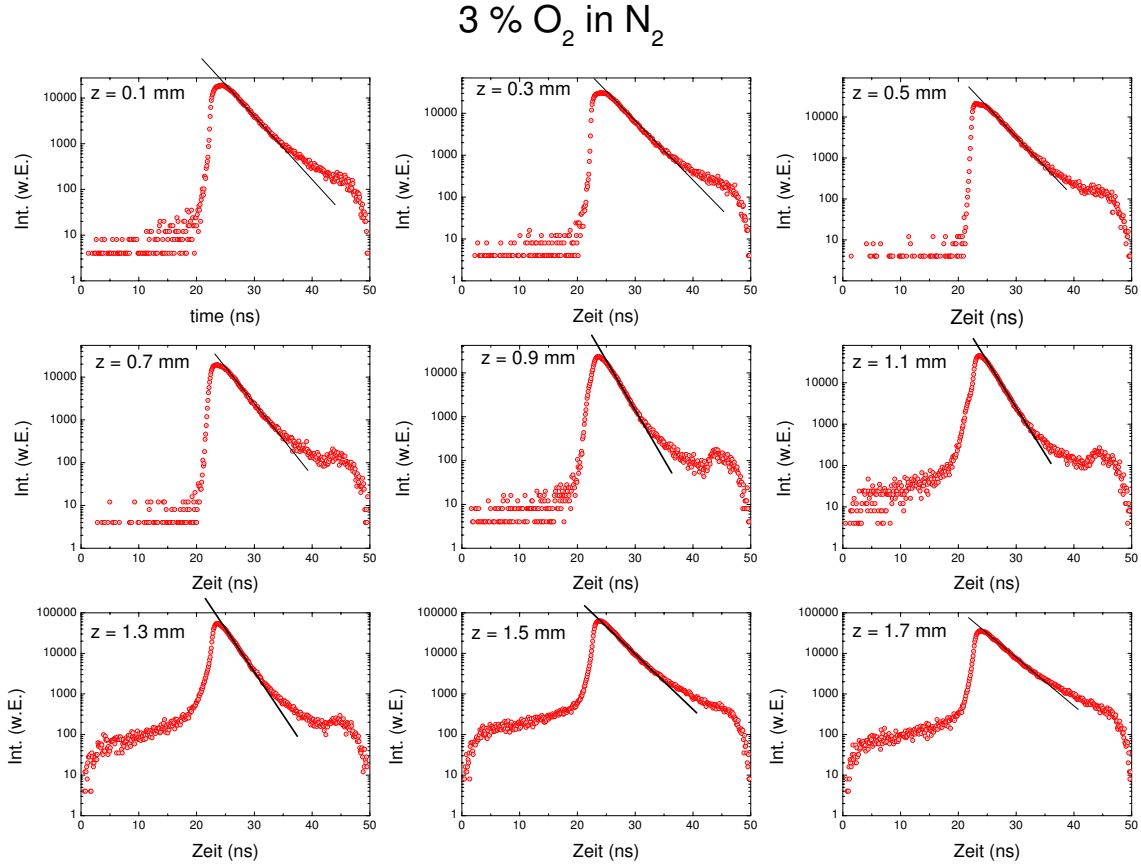
In der Abklingphase der Mikroentladung wird für den Übergang (C, 0-0) ein schnellerer Abfall des Signals mit Zunahme des Sauerstoffgehaltes beobachtet. In der Abb. 4.20 sind exemplarisch für den Fall 3 vol.%  $O_2$  in  $N_2$  einzelne Intensitätsverläufe  $I_C(z = const, t)$  dargestellt.

Das Signal klingt an den einzelnen Positionen und in einzelnen Zeitabschnitten unterschiedlich schnell ab. Der Abfall der Intensität wird durch die effektive Lebensdauer  $\tau_{eff}^Y$  und das Produkt aus dem Ratenkoeffizienten  $k_Y(E/n)$  und der Elektronendichte  $n_e$  bestimmt (siehe Gleichungen (4.26) und (4.27)). Die kinetischen Gleichungen der Intensitätsentwicklungen ((4.30) bzw. (4.31)) haben einen Produktterm  $I_Y(z, t) \propto k_Y(E/n) \cdot n_e$ , der eine raum- und zeitabhängige Funktion ist (siehe Abschn. 4.4) und einen Verlustterm  $I_Y(z, t)/\tau_{eff}^Y$  ( $\tau_{eff}^Y$  ist abhängig von der Gaszusammensetzung, siehe Gleichungen (4.22) bzw. (4.23)). Ein Rückgang der Intensität ( $dI_Y/dt < 0$ ) kann nur beobachtet werden, wenn der Verlustterm größer ist als der Produktterm. Kann letzterer gegenüber dem Verlustterm sogar vernachlässigt werden ( $k_Y(E/n) \cdot n_e \approx 0$ ), ergeben sich aus Gleichungen (4.30) und (4.31) folgende Beziehungen:

$$I_C(z, t) \approx I_C(z, t = t_0) \exp(-t/\tau_{eff}^C) \quad (4.49)$$

$$I_B(z, t) \approx I_B(z, t = t_0) \exp(-t/\tau_{eff}^B) \quad (4.50)$$

Diese Abschätzung kann benutzt werden, um den Wert der effektiven Lebensdauer der Zustände  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$  und  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$  ( $\tau_{eff}^C$  bzw.  $\tau_{eff}^B$ ) zu bestimmen. Dazu werden aus den Datensätzen  $I_C(r, t)$  und  $I_B(r, t)$  an allen Positionen der z-Achse die

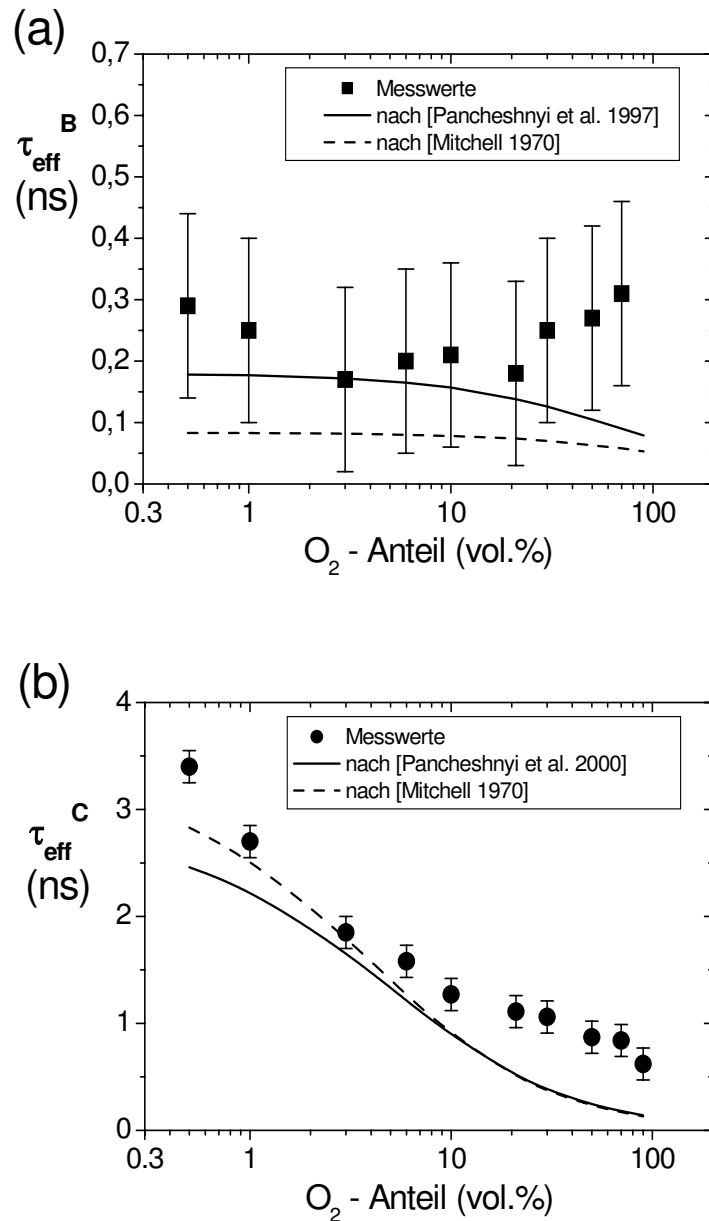


**Abbildung 4.20:** Einzelne Intensitätsverläufe  $I_C(z = \text{const}, t)$  zur Illustration des Abklingverhaltens der Mikroentladungen

Zeitintervalle ausgewählt, in denen das Signal am schnellsten abklingt. Die Intervalle haben eine Mindestdauer von 0,5 ns, d.h. wenigstens zehn Datenpunkte sind enthalten. Aus den gewählten Abschnitten können die charakteristischen Abklingzeiten durch lineare Regression in der halblogarithmischen Darstellung berechnet werden. In der Abb. 4.21 ist das Ergebnis dieser Analyse für alle untersuchten Mischungsverhältnisse aufgetragen. Die gezeigten Datenpunkte sind die kleinsten Werte der Zeitkonstanten, die erhalten wurden:  $\min\{\tau_{eff}^Y(z_i), \forall 0 < z_i < 1,7 \text{ mm}\}$ . Für diese Daten ist die Vernachlässigung des Produkterms am gerechtfertigsten.

Die Ergebnisse sind mit den nach Gleichungen (4.22) bzw. (4.23) berechneten Kurven der effektiven Lebensdauer verglichen. Jeweils zwei Datensätze ( $\tau_{nat}^Y, K_{N_2}^Y, K_{O_2}^Y$ ) aus der Literatur wurden ausgewählt [112, 113, 118] (siehe Tabelle 4.1). Ein reines Relaxieren des Plasmas findet nicht statt, denn während der gesamten Mikroentladung werden angeregte Spezies produziert. Die experimentell bestimmten Werte sind deshalb als eine obere Abschätzung der effektiven Lebensdauern zu werten. Die Verläufe stimmen qualitativ gut mit den berechneten Kurven überein.

Der Wert von  $\tau_{eff}^B$  ist nahezu unabhängig vom Sauerstoffanteil (Abb. 4.21(a)), da die Ratenkoeffizienten  $K_{N_2}^B$  und  $K_{O_2}^B$  ähnlich sind.  $\tau_{eff}^C$  nimmt mit dem Sauerstoffgehalt von ca. 3,5 ns auf 0,6 ns ab (Abb. 4.21(b)), denn  $K_{O_2}^C$  ist etwa 30-mal größer



**Abbildung 4.21:** Abhängigkeit der effektiven Lebensdauer  $\tau_{eff}^B$  (a) bzw.  $\tau_{eff}^C$  (b) vom Sauerstoffanteil; die durchgezogenen Kurven sind mit Ratenkoeffizienten aus der Literatur berechnet worden (verwendete Daten: [Pancheshnyi et al. 1997]=[113], [Mitchell 1970]=[118], [Pancheshnyi et al. 2000]=[112])

als  $K_{N_2}^C$  (siehe Tabelle 4.1). Durch diese Ergebnisse wird nochmals deutlich, dass die Stoßlöschung den dominanten Verlustprozess angeregter Spezies in einer Mikroentladung in  $N_2/O_2$ -Gasgemischen bei Atmosphärendruck darstellt.

Die sich aus den Werten von  $\tau_{eff}^C$  in Abb. 4.21 ergebenden Halbwertsbreiten sind kleiner als die der räumlich integrierten Emission aus Abb. 4.18. Es ist zu beachten, dass die Daten in Abb. 4.21 dem schnellsten lokalen Intensitätsabfall entsprechen, während die Werte in Abb. 4.18 den gesamten Verlauf der Intensität erfassen.



Die Abklingphase der Mikroentladung wird also durch zwei Prozesse kontrolliert, die Elektronenanlagerung und die Stoßlöschung, wobei letztere nur auf die lokale Strahlungskinetik Einfluß nimmt.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse sind auch in einer Fachzeitschrift und einem Buchbeitrag publiziert worden [132, 133].

## 4.6 Räumlich zweidimensional aufgelöste Entwicklung der Mikroentladungen

In den vorangegangenen Abschnitten ist die Entwicklung der Mikroentladungen räumlich aufgelöst entlang ihrer Achse betrachtet worden. Es ist bekannt, dass die Mikroentladungen eine komplexe, dreidimensionale Struktur aufweisen. Zur Messung der zweidimensionalen Intensitätsentwicklung der Mikroentladungen (d.h. entlang ihrer Achse ( $z$ ) und ihres Radius ( $r$ )) mit der CCS-Technik ist eine besonders hohe räumliche Reproduzierbarkeit notwendig. Da entlang der gesamten  $z$ -Achse nacheinander an mehreren radialen Positionen  $r_i$  Photonen akkumuliert werden, müssen die Mikroentladungen über einige Stunden stabil an einer Position brennen. In synthetischer Luft wurde stets ein Springen (engl. Jittern) der MEen um etwa einen eigenen Durchmesser beobachtet. Während der Untersuchungen an  $N_2/O_2$ -Gasgemischen wurde festgestellt, dass eine Verringerung des Sauerstoffanteils eine stabilisierende Wirkung auf die MEen hat, wobei der Mechanismus der Entladungsentwicklung sich nicht ändert. Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, führt die Verminderung der Sauerstoffkonzentration zu einer Erhöhung der transferierten Ladung. Im Fußpunkt der Entladung werden daher mehr Ladungsträger auf den Barrieren deponiert. Das Zünden der neuen ME an der Position ihrer Vorgängerin wird damit wahrscheinlicher, denn in der nächsten Halbperiode liegt dort ein höheres elektrisches Feld durch die Restladungen vor.

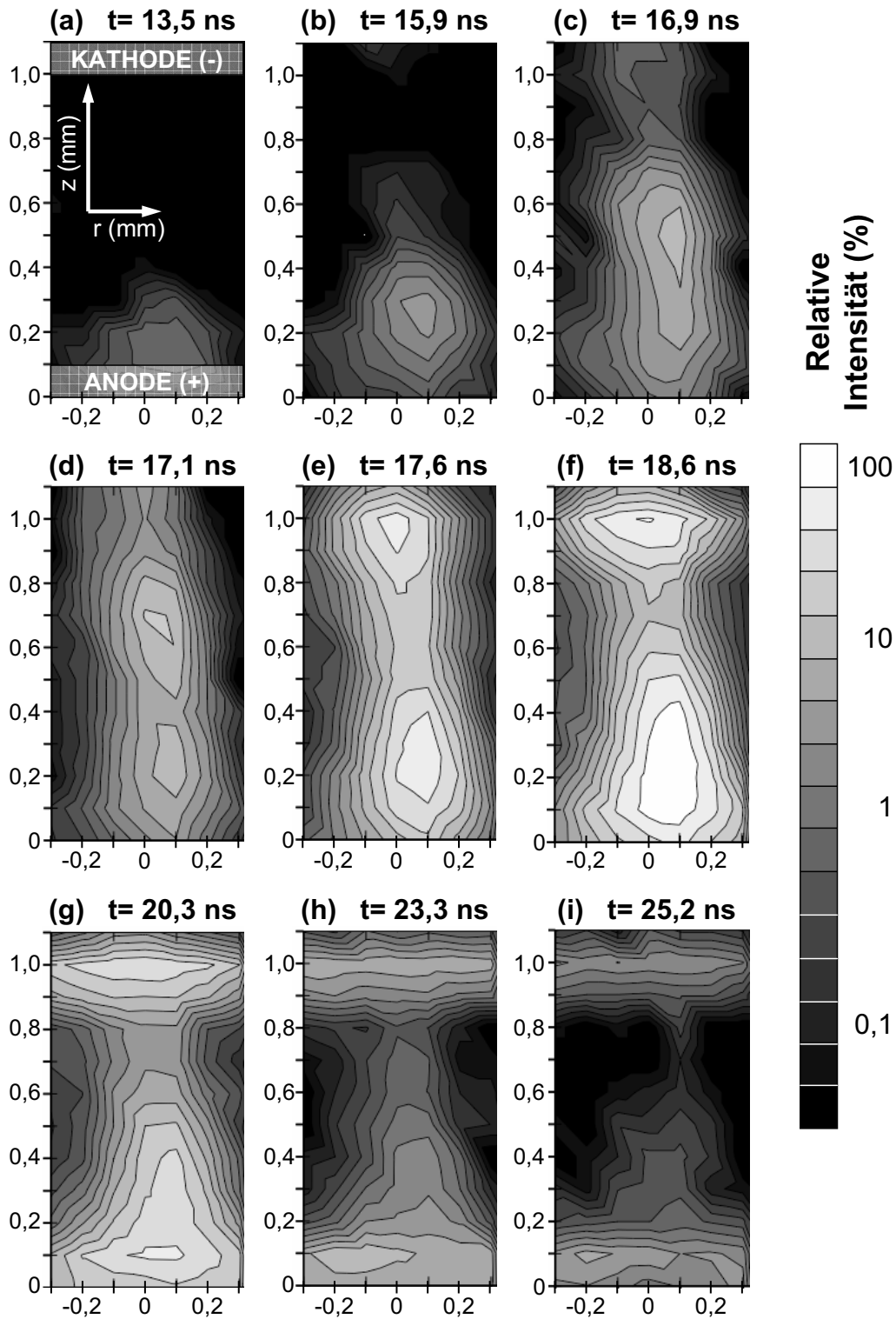
Im Gasgemisch 6 vol.%  $O_2$  in  $N_2$  ist es erstmals gelungen, die Intensitätsentwicklung entlang der Achse ( $z$ -Richtung) und des Radius  $r$  der ME am System (C, 0-0) störungsfrei aufzunehmen. Das Ergebnis der Messung ist in der Abb. 4.22 gezeigt. Stabilität und Reproduzierbarkeit der MEen wurden mittels Strompulsmessungen, I-CCD-Kameraaufnahmen und der räumlichen Verteilung der Photonenzählraten sorgfältig überprüft. Die Intensitätsverteilungen  $I_C(r, z)$  sind für sechs relevante, d.h. die Entladungsentwicklung charakterisierende, Zeitpunkte  $t_i$  dargestellt<sup>(b)</sup>.

Die zweidimensional aufgelösten CCS-Messungen liefern erstmals ein zusammenhängendes Bild der komplexen, axialen und radialen Propagation der Mikroentladung. Vor und während ihrer Entwicklung findet eine Rückwirkung durch die Aufladung der Dielektrika statt, wie im folgenden näher erläutert.

Die Vorphase (Abb. 4.22 (a)), gekennzeichnet durch ein schwaches Maximum der

---

<sup>b</sup>Dieser Dissertation ist eine CD-ROM beigelegt. Auf dieser befinden sich zwei .avi-Dateien, in der die Intensitätsentwicklungen als Video angesehen werden können (für beide Polaritäten).



**Abbildung 4.22:** Zweidimensionale Entwicklung der Intensitätsverteilung der Mikroentladung; für  $N_2:O_2=94:6$ ,  $U_{max}=12$  kV<sub>pp</sub>, (C, 0-0) bei  $\lambda=337$  nm (ein farbiger Ausdruck der Abb. befindet sich im Anhang)

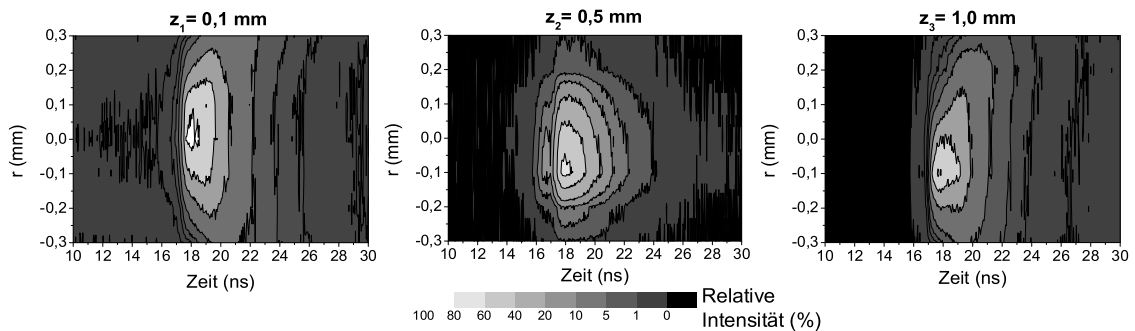
Emission an der Anode, findet nur in einem kleinen Bereich des Dielektrikums von etwa 0,5 mm Durchmesser statt. Die Restladungen der vorangegangenen Mikroentladung leiten lokal die Entwicklung der neuen Mikroentladung ein. Auch (im Rahmen einer gemeinsamen Kooperation vorgenommene) numerische Simulationen von Yu.V. YURGELENAS zeigen, dass eine geringfügige Inhomogenität des elektrischen Feldes auf der Barriere eine Mikroentladung auslöst [134].

Die durch die Ionisationswelle hervorgerufene kathodengerichtete Leuchterscheinung durchquert innerhalb von ca. 3 ns den Entladungsspalt (Abb. 4.22 (b-d)). Sie besitzt einen konstanten Durchmesser von etwa 0,2 mm, eine Verbreiterung oder Verengung während ihrer Propagation wird nicht beobachtet.

Im rückwärtigen Gebiet der Ionisationswelle entwickelt sich das Anodenglimmen (Abb. 4.22 (d, e)). Durch die Aufladung der Dielektrika wird in Elektrodennähe die radiale Komponente des elektrischen Feldes erhöht. Der Entladungskanal weitet sich an beiden Elektroden auf etwa 0,5 mm auf (Abb. 4.22 (f-g)). Simultan entwickeln sich die Oberflächenentladungen, die den gesamten beobachteten Bereich der Barriere bedecken.

Infolge des elektrischen Feldes, das durch die Ladungsträger auf den Oberflächen aufgebaut wird, nimmt die Entladungsaktivität innerhalb von ca. 10 ns ab (Abb. 4.22 (g-i)). Das Abklingen der ME geschieht im Entladungsvolumen viel schneller als auf den Oberflächen.

In der Abb. 4.23 sind die Querschnitte  $I_C(r, t)_{z=const}$  der dreidimensionalen Datensätze  $I_C(z, r, t)$  aus der Abb. 4.22 dargestellt. Die Intensitätsverteilungen sind dazu als Funktion der radialen Position ( $r$ ) und der Zeit ( $t$ ) für drei unterschiedliche axiale Positionen ( $z_i$ ) im Entladungsspalt aufgetragen.



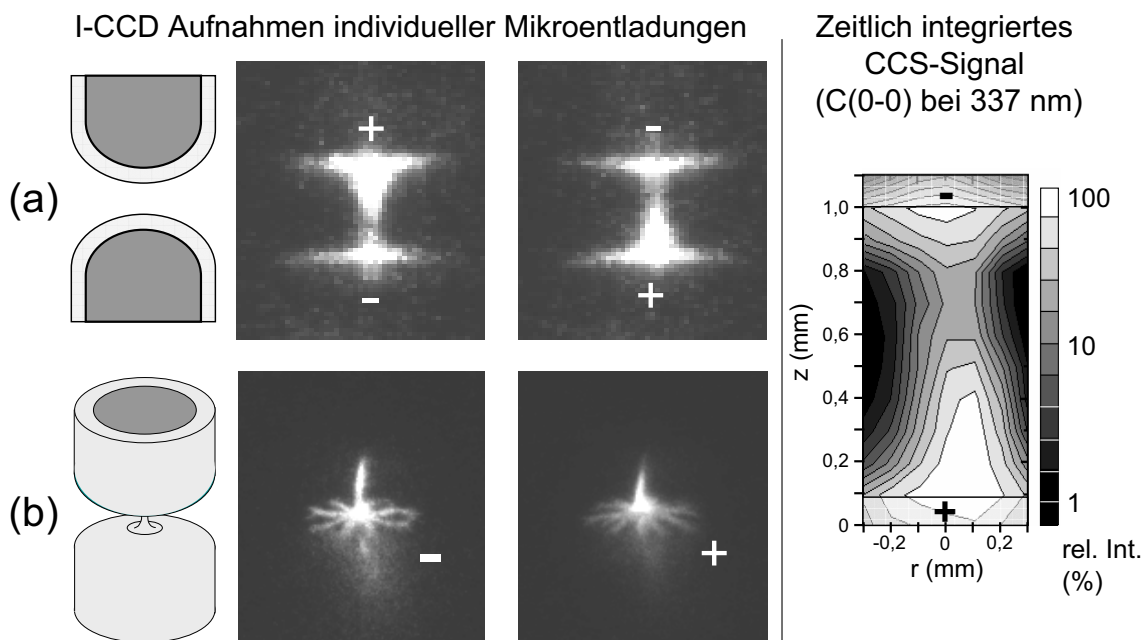
**Abbildung 4.23:** Radiale Intensitätsverteilungen für drei unterschiedliche Positionen entlang der  $z$ -Achse der ME.  $z_1 = 0,1$  mm in der Nähe der Anode,  $z_3 = 1,0$  mm in der Nähe der Kathode,  $z_2 = 0,5$  mm etwa in der Mitte von  $g$  (Gleiche Daten wie in der Abb. 4.22).

Die Fußpunkte der Mikroentladungen ( $z_1$  und  $z_3$ ) sind breiter als ihr Durchmesser ( $z_2$ ). Durch die radiale Ausdehnung der Ladungsverteilungen auf den Dielektrika in der Abklingphase ( $t \geq 16$  ns) propagieren die Oberflächenentladungen vom ME-Kanal weg. Mit kleiner werdender Amplitude bewegen sich ihre lokalen Intensitätsmaxima (d.h. die Datenpunkte  $(r, t_{max})$ , wobei  $t_{max}$  dem Zeitpunkt mit

$I_{max}(r) = \max\{I(r, t)\} = I(r, t_{max})$ , entspricht  $\forall 0 < t < 50$  ns) mit einer Geschwindigkeit von etwa  $10^5$  m s $^{-1}$  nach außen.

In der Abb. 4.24 sind I-CCD-Kameraaufnahmen individueller Mikroentladungen im Gasgemisch 6 vol.%  $O_2$  in  $N_2$  gezeigt. Die I-CCD-Kamera ermöglicht es, einzelne Mikroentladungen räumlich aufgelöst zu erfassen. Aufgrund der geringen Intensität und des statistischen Auftretens der MEen sind bei den Versuchsbedingungen keine spektral- und zeitaufgelösten Messungen mit ihr möglich.

Die Aufnahmen von der Seite (Teil (a) der Abb. 4.24) zeigen eine ähnliche Struktur wie das zeitlich integrierte CCS-Signal der Daten aus Abb. 4.22 (in der Abb. 4.24 rechts), da das untersuchte zweite positive System von  $N_2$  der dominierende Anteil des optischen Emissionsspektrums ist.



**Abbildung 4.24:** I-CCD Aufnahmen individueller Mikroentladungen (a) von der Seite aufgenommen, (b) mit Blick auf die Elektrode (links); rechts zum Vergleich das Ergebnis der CCS (Gleiche Bedingungen wie in der Abb. 4.22)

Die Fotos der Entladungsfußpunkte (Teil (b) der Abb. 4.24) zeigen die komplexe, dreidimensionale Struktur der Oberflächenentladungen. Auf der Kathode werden, wie auch in den Arbeiten anderer Autoren (z.B. [25]), mehrere verzweigte Entladungskanäle, sog. LICHTENBERG-Figuren beobachtet. Diese auch als Gleitentladungen bekannten Kanäle werden, ähnlich wie die kathodengerichtete Ionisationswelle, durch eine propagierende lokale Verzerrung des elektrischen Feldes hervorgerufen [42]. Sie sind räumlich statistisch verteilt. Der ME-Fußpunkt auf der Anode ist diffuser, lässt aber noch eine leicht verzweigte Struktur erkennen. TRUSHKIN et al. erhalten ähnliche Fußpunkte in einer Korona-Entladung, deren Plattenelektrode mit einem Dielektrikum bedeckt ist [135]. In [25, 42] werden hingegen kreisförmige Anodenfußpunkte beobachtet (siehe auch Abb. 2.7). Dort wurden die Aufnahmen

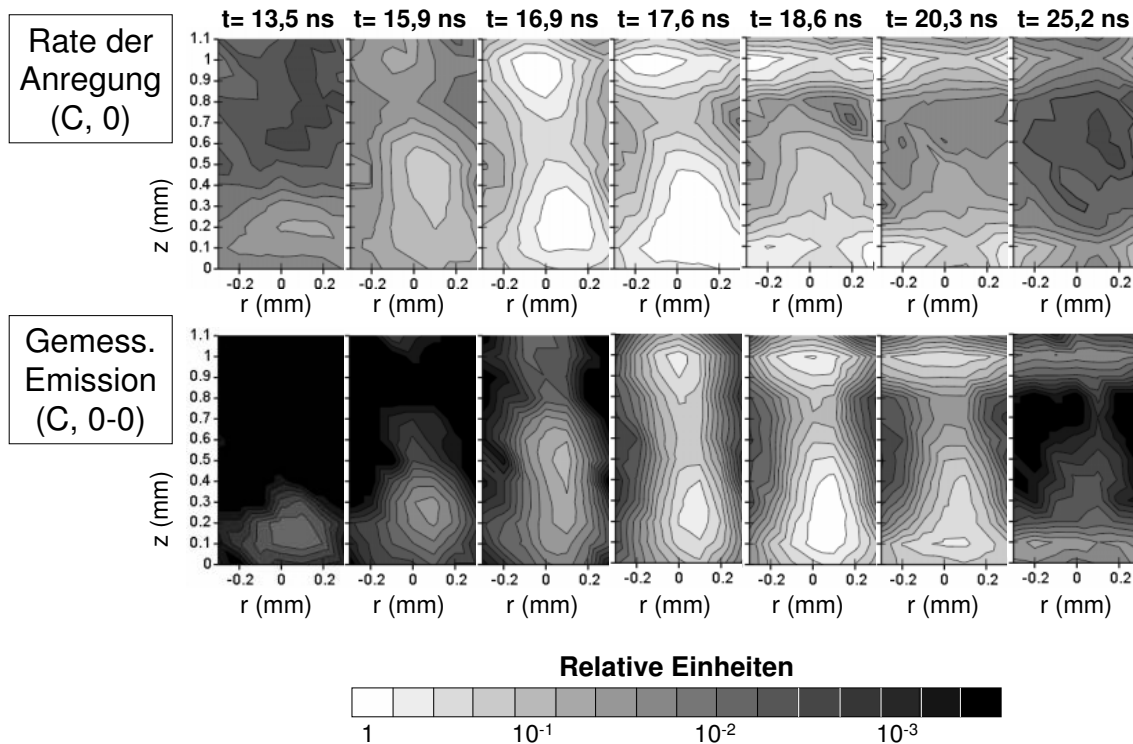
an BEen mit mehreren MEen pro Halbperiode der Spannung durchgeführt. In diesem Falle können sich die Restladungen der Fußpunkte überlagern und die positiven Ionen sind gleichmäßig über die Elektrodenoberfläche verteilt. Beim Betrieb mit einzelnen, zeitlich weit auseinanderliegenden Entladungsimpulsen wie hier und in [135] bleibt die inhomogene Ladungsverteilung des Fußpunktes bis zur nächsten ME bei umgekehrter Polarität erhalten. Entlang der Oberfläche des anodenseitigen Dielektrikums liegt durch die verbliebenen positiven Ionen eine inhomogene Verteilung des elektrischen Feldes vor. Die Elektronen werden zu den lokalen Maxima des Feldes hingezogen und erzeugen damit die verzweigte Struktur der Fußpunkte.

Auch die Zumischung kleiner Mengen Wasserdampf verringert den Jitter der MEen, denn er erhöht die Oberflächenleitfähigkeit dielektrischer Materialien und damit die transferierte Ladung [28]. Waren die Elektroden längere Zeit der Umgebungsluft ausgesetzt, erhält man daher zunächst selbst in synthetischer Luft stabilere MEen. Nach einigen Stunden Entladungsbetrieb setzt jedoch der Jitter wieder ein. Offensichtlich wird der in die Barrieren eingelagerte Wasserdampf durch die Entladung abgebaut. Wie die Erfahrung zeigt, spielen neben der transferierten Ladung auch die Elektrodengeometrie und die Oberflächenstruktur eine Rolle.

CCS-Messungen an MEen mit Wasserdampf sind nicht möglich, da die stärkeren Strompulse trotz sorgfältigster Abschirmung erhebliche Störungen in den Detektoren und dem TC-SPC Modul hervorrufen. Das Wechselspiel zwischen dem Wasserdampfgehalt und der Elektrodenbeschaffenheit ist nicht kontrollierbar. So bleibt die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes vorerst die einzige Möglichkeit, die MEen zu stabilisieren.

Aufgrund seiner höheren Anregungsenergie charakterisiert das erste negative System von Stickstoff die Entwicklung des elektrischen Feldes besser als das zweite positive System. Daher wurde auch eine Messung des Überganges (B, 0-0) angestrebt. Die Intensität der Molekülbande des ersten negativen Systems ist ca. zwei Größenordnungen kleiner, als die von (C, 0-0). Dies verlangt längere Akkumulationszeiten. Die Stabilität der ME ist über einen Zeitraum von ca. sechs Stunden gegeben, ab dann ist auch im Gasgemisch 6 vol.% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> der Jitter der MEen zu beobachten. Es kann z.B. durch thermische Effekte in den Elektroden verursacht werden. Denkbar ist auch der Abbau von Wasserdampf, wie oben diskutiert. Nach einer Pause von einigen Stunden wird zwar in Einzelfällen nach dem Wiederanschalten der BE das stabile Regime erhalten. Es ist nicht sichergestellt, dass sich die MEen wieder an exakt der gleichen Position befinden. Selbst die zur Verfügung stehenden sechs Stunden reichen nicht aus, eine komplette zweidimensionale Messung für den Übergang (B, 0-0) durchzuführen.

Aus diesem Grunde ist eine zweidimensional aufgelöste Bestimmung der Verteilung von  $E/n$  nicht möglich. Die Entfaltung der Intensitätsentwicklung von (C, 0-0) nach Gleichung (4.37) ( $dI_C/dt + I_C/\tau_{eff}^C \propto k_C(E/n) n_e$ ) liefert aber den qualitativen Verlauf aus dem Produkt aus reduzierter Feldstärke und Elektronendichte. In der Abb. 4.25 ist der relative Verlauf der Anregungsrate für den Zustand  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$  mit der Intensitätsentwicklung  $I_C(r, z, t)$  aus der Abb. 4.3 für sieben relevante Zeitpunkte dargestellt.



**Abbildung 4.25:** Relativer Verlauf der Anregungsrate  $k_C(E/n) \cdot n_e$  (oben) und der Intensitätsentwicklung für den 0-0 Übergang des zweiten positiven Systems bei 337 nm (unten); Bedingungen wie in Abb. 4.22 (6 vol.%  $O_2$  in  $N_2$ )

Auch beim Verlauf der Anregungsrate<sup>(c)</sup> sind die einzelnen Phasen der ME-Entwicklung deutlich zu verfolgen. Es gibt zwei Gebiete hoher Entladungsaktivität und Anregung (Anode: hohe Elektronendichte; Kathode: hohes elektrisches Feld). Da die Anregungsrate mit der effektiven Lebensdauer des emittierenden Zustandes  $\tau_{eff}^C$  (ihr Wert beträgt bei dieser Gaszusammensetzung 1,2 ns) entfaltet ist, laufen die einzelnen Phasen schneller ab, als in der gemessenen Intensitätsentwicklung und ein Versatz zwischen den beiden Bilderfolgen ist festzustellen. (Beim Zeitpunkt  $t = 20,3 \text{ ns}$  findet im Entladungsvolumen fast keine Anregung mehr statt, obwohl im zugehörigen Bild der Intensitätsverteilung noch die beiden lokalen Maxima zu beobachten sind.) Im Verlauf der Anregungsrate ist die Propagation der Maxima auf den dielektrischen Oberflächen noch deutlicher zu sehen als im Intensitätsverlauf.

Ein Teil der diskutierten Ergebnisse in diesem Abschnitt ist bereits in Fachzeitschriften und Konferenzbänden veröffentlicht worden [136]-[138].

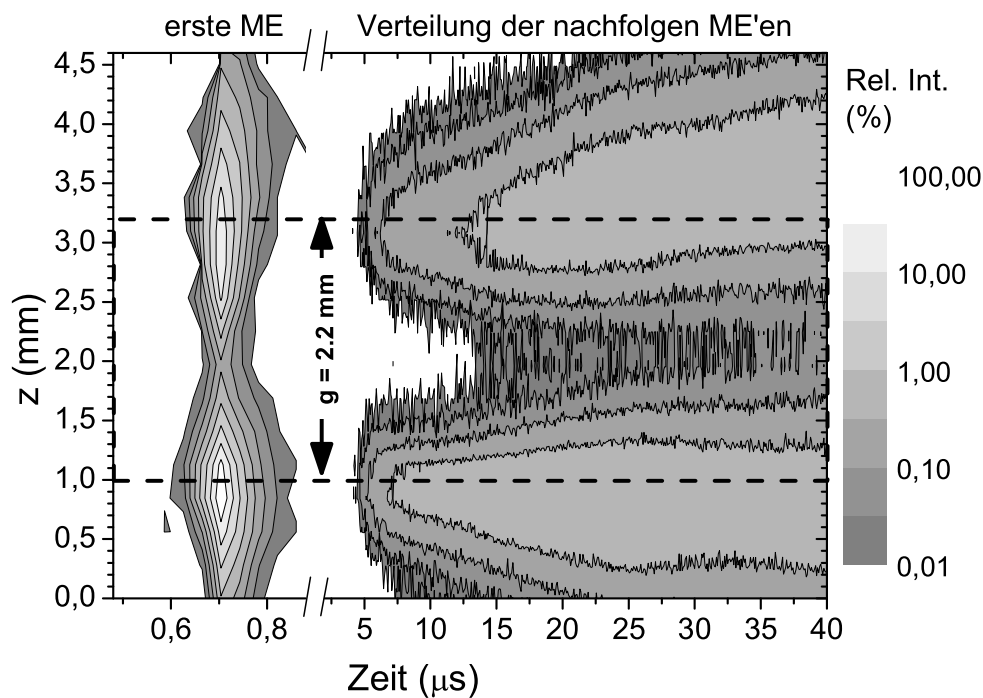
<sup>c</sup>Auch dazu befindet sich das Video auf der beigefügten CD-ROM.

## 4.7 Statistisches Verhalten der Mikroentladungen

Durch Erhöhung der Amplitude der Betriebsspannung  $U_{max}$  zünden mehrere MEen pro Halbperiode  $T/2$  (siehe auch Abb. 4.1(a)). Eine CCS-Messung mit etwa sechs MEen pro  $T/2$  in Luft ergab ähnliche Intensitätsverteilungen für die Übergänge (C, 0-0) und (B, 0-0) wie im „Ein-ME-Betrieb“ (siehe Anhang B). D.h. die MEen beeinflussen sich nicht untereinander.

Durch die spezielle Elektrodengeometrie und die Aufladung der Barriere ist zu erwarten, dass die erste ME einer Sequenz pro Halbperiode im Zentrum der Anordnung zündet, da dort der Entladungsspalt am kleinsten ist. Steigt die Spannung während der Halbperiode weiter an, kann auch außerhalb des Zentrums (Entladungsspalt etwas breiter) ein elektrischer Durchbruch erfolgen. Im Zentrum wird ein erneuter Durchbruch ausbleiben, bis die lokale Abschwächung des elektrischen Feldes (Oberflächenladungen) durch die externe Spannung kompensiert wird. Die Erhöhung von  $U_{max}$  führt damit zu einer Verbreiterung des gesamten Entladungsvolumens.

Um diese Annahme zu bestätigen, wird das Verhalten aufeinanderfolgender MEen einer Sequenz mittels CCS untersucht. Diese Messungen erfolgen allerdings nicht mit der im Abschn. 3.5.2 vorgestellten Apparatur, sondern mit einer Anlage im Labor für Chemische Katalyse und Entladungsschemie an der Staatlichen Universität



**Abbildung 4.26:** Raum-zeitliche Entwicklung einer Sequenz mehrerer Mikroentladungen, aufgenommen mit der CCS-Apparatur im „direkten Start-Stop“-Modus für (C, 0-0) in Luft (keine Phasenaufösung, Zeitaufösung 40 ns)

Moskau. Sie wurden während eines einmonatigen Forschungsaufenthaltes in Moskau durchgeführt. Diese CCS-Apparatur ist prinzipiell genauso aufgebaut wie in dieser Arbeit beschrieben, mit der Besonderheit, dass es sich um eine "direkte Start-Stop" Prozedur handelt (siehe S. 45). Mit diesem Verfahren kann der Zeitbereich nach der ME über ein längeres Zeitfenster als an der Greifswalder Anlage erfasst werden. Mit der Anlage in Moskau ist ein TAC-Zeitfenster  $t_{akk}$  von bis zu  $40 \mu s$  möglich. Das Resultat der Messung ist in der Abb. 4.26 gezeigt.

Das erste Signal bei etwa  $t = 0,7 \mu s$  korrespondiert mit der ersten ME der Sequenz, entspricht also der Verzögerungsstecke zwischen SYNC- und MAIN-Signal. Diese ME dient als Triggersignal und startet den TAC des TC-SPC-Instrumentes („Fluor-99“, NPO Spektroskopiya). Die folgenden MEen treten bezüglich der ersten ME zeitlich statistisch verteilt auf. Daher ist die zweite Intensitätsverteilung stark verbreitert. Mindestens  $4 \mu s$  vergehen zwischen der ersten und der zweiten ME. Die Maxima der zweiten Intensitätsverteilung sind breiter als in der ersten und bewegen sich mit der Zeit nach oben bzw. unten. Dieses Phänomen wird durch die radiale Ausdehnung des Entladungsvolumens zwischen den halbrunden Elektroden verursacht. Das Resultat bestätigt, dass die Aufladung der Barrieren zu einer radialen Verteilung der MEen innerhalb einer Sequenz pro Halbperiode führt.



# Kapitel 5

## Untersuchung diffuser Barrierentladungen

### 5.1 Die diffuse Barrierentladung in Stickstoff

#### 5.1.1 Einleitung

Stickstoff als Arbeitsgas stellt einen Grenzfall der in Kapitel 4 besprochenen Gasgemische dar. Bei ersten Experimenten mit Barrierentladungen in Stickstoff findet sich aber überraschend keine filamentierte, sondern eine diffuse Barrierentladung. Bereits bei visueller Beobachtung der Entladung fällt auf, dass es sich hier um ein anderes Regime als den filamentierten Modus handelt. Beide Elektroden sind gleichmäßig vom Plasma bedeckt, während der Entladungsspalt fast dunkel erscheint (vgl. Abb. 2.4, S. 10).

Dieses Ergebnis motiviert weitere Untersuchungen. Die diffuse BE ist seit einigen Jahren Gegenstand einer intensiven wissenschaftlichen Diskussion und darüber hinaus aufgrund ihrer Homogenität für die Oberflächenbearbeitung besonders interessant. Die relevanten Prozesse, welche zur Homogenisierung der Entladung beitragen, sind bisher nicht vollständig bekannt. Der Beitrag einzelner aktiver Spezies, wie z.B. angeregter metastabiler Moleküle, wird in der Literatur ebenso kontrovers diskutiert, wie die Wechselwirkung zwischen dem Plasma und der (geladenen) dielektrischen Oberfläche [78]-[86] (Abschn. 2.4.3).

Durch eine Modifikation der CCS-Apparatur (siehe Abschn. 3.5.3) ergibt sich in dieser Arbeit die Möglichkeit, die Entwicklung der diffusen BE in Stickstoff erstmals räumlich, zeitlich und spektral aufgelöst zusammenhängend zu erfassen. Mit einer besseren Kenntnis der raum-zeitlichen Entwicklung können Rückschlüsse auf den Entladungsmechanismus gezogen und Ergebnisse numerischer Simulationen verifiziert werden.

Schon bei geringen Sauerstoff-Verunreinigungen des Stickstoff werden filamentierte BEen beobachtet. Das Spülen des Reaktors mit strömenden Stickstoff genügt nicht,

die erforderliche Reinheit zu erhalten. Im Versuchsaufbau kann durch Evakuieren des Rezipienten der Grad der Verunreinigung des Arbeitsgases hinreichend klein gehalten werden. Durch Zumischen von synthetischer Luft zu Stickstoff (Reinheitsgrad N5.0) wird der Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas systematisch im ppm-Bereich variiert und damit der Übergang zum filamentierten Modus detailliert untersucht. Insbesondere der Beitrag metastabiler Stickstoffmoleküle auf die Entladungsentwicklung und die Rolle der Stoßlöschung dieser Spezies durch den molekularen Sauerstoff soll geklärt werden. Letztendlich ist ihr Einfluss in der diffusen BE auch für das Verständnis der Mikroentladungen wesentlich, da Rückschlüsse auf den Beitrag der Stoßlöschung der Metastabilen in der filamentierten BE gezogen werden können.

Die diffuse BE in Stickstoff wurde sowohl zwischen den halbrunden Elektroden als auch in der planaren Entladungsgeometrie untersucht. Da sie besser mit Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden können, werden hier die Resultate der planaren Entladungszelle (Zelle 1: Dielektrikum: Duran ( $\varepsilon_r = 4,6$ );  $b = 2,1$  mm;  $g = 1,1$  mm) präsentiert. (Im Anhang B und in [139] befinden sich einige Ergebnisse, die mit den halbrunden Elektroden erzielt wurden.) Zum Entladungsbetrieb ist eine Spannungsamplitude von mindestens 17 kV<sub>ss</sub> erforderlich. Die meisten Messungen erfolgen bei  $U_{max} = 19,4 \dots 21,0$  kV<sub>ss</sub>, die Frequenz beträgt  $f = 6,95$  kHz. Der Gesamtdurchfluss  $Q$  liegt in der Regel bei 1000 sccm. Das entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 cm s<sup>-1</sup> im Entladungsspalt (laminare Strömung).

### 5.1.2 Elektrische und spektroskopische Charakterisierung

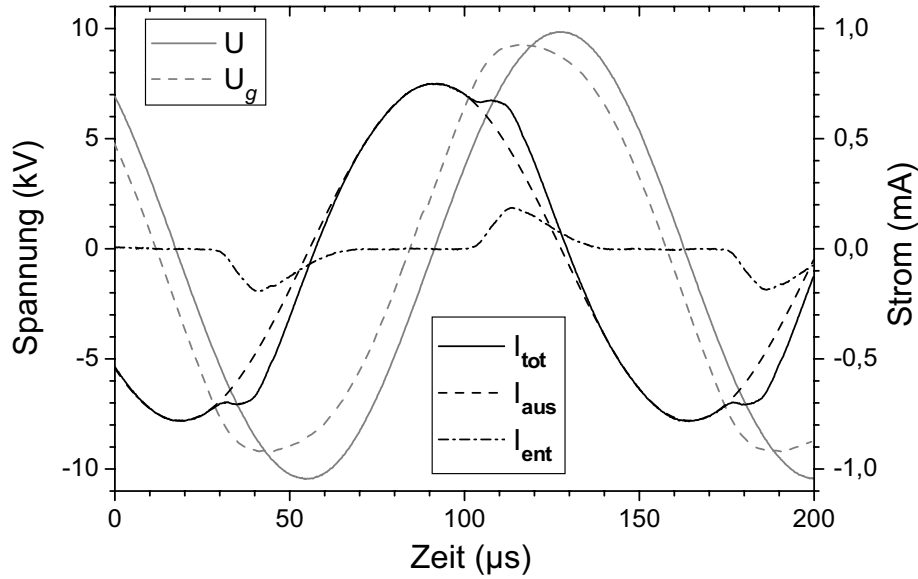
In der Abb. 5.1 ist ein typisches Oszillogramm der angelegten Spannung und des Entladungsstromes gezeigt. Der gemessene Gesamtstrom  $I_{tot}$  besteht aus zwei Anteilen, dem Verschiebungsstrom  $I_{aus}$  und dem plasmainduzierten Entladungsstrom  $I_{ent}$ .  $I_{ent}$  wird durch Subtraktion von  $I_{aus}$  von  $I_{tot}$  gewonnen. Die Entladung zeigt ein Verhalten, das signifikante Unterschiede zum filamentierten Entladungsmodus aufweist. Der Strompuls hat eine Dauer von ca. 40  $\mu$ s und ist damit um ca. 3 Größenordnungen länger als eine einzelne ME. Er tritt periodisch auf und hat eine konstante Phasenbeziehung zur angelegten Spannung. Die maximale Stromdichte der Entladung  $j$  liegt bei etwa 0,1 mA cm<sup>-2</sup>. Dieser Wert ist auch aufgrund des höheren Querschnittes der Entladung um einen Faktor von etwa 10<sup>4</sup> kleiner als in einer einzelnen Mikroentladung.

Die über dem Gasspalt abfallende Spannung  $U_g$  kann mit Hilfe des Entladungsstromes berechnet werden [75].

$$U_g(t) = U(t) - U_b(t) \quad (5.1)$$

$$U_b(t) = (2/C_b) \int_{t_0}^{t_0+T} I_{ent}(t) dt + U_b(t_0) \quad (5.2)$$

$U_b$  ist die Spannung die über den Dielektrika abfällt.  $U_b(t_0)$  ist so zu wählen, dass die Bedingung  $\int_0^T U_g dt = 0$  erfüllt ist. Wie in der Abb. 5.1 zu sehen und aus der



**Abbildung 5.1:** Strom- und Spannungsverläufe einer diffusen Entladung in Stickstoff (Entladungszelle 1)

Betrachtung des Ersatzschaltbildes in Abschn. 2.2 zu erwarten, bleibt  $U_g$  während der aktiven Entladungsphase fast konstant. Wie ebenfalls bereits in Abschn. 2.2 angegeben, ist der Verschiebungsstrom  $I_{aus}$  gegeben durch:

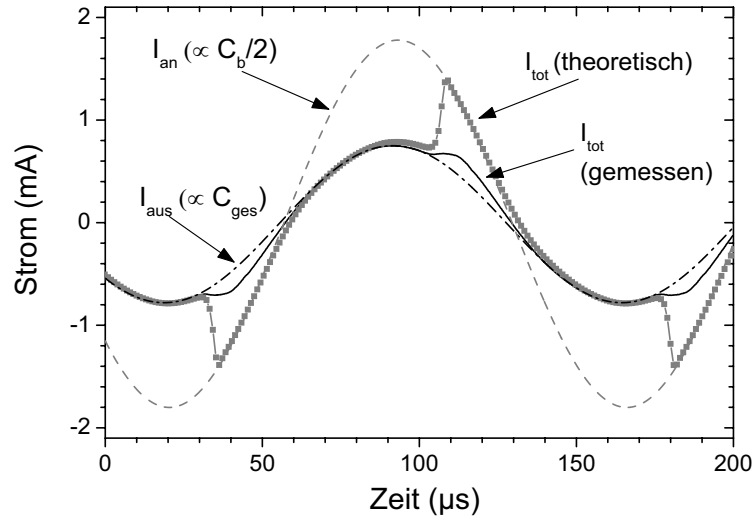
$$I_{aus} = C_{ges} \omega U_{max} \sin(\omega t + \pi/2) \quad (5.3)$$

Zündet die Entladung, wird die Kapazität des Entladungsspalt überbrückt und der Strom ist lediglich durch den kapazitiven Widerstand der Barrieren begrenzt. Idealisiert gilt für den Strom:

$$I_{an} = \frac{1}{2} C_b \omega U_{max} \sin(\omega t + \pi/2) \quad (5.4)$$

Der gemessene Strom  $I_{tot}$  wird durch die sinusförmigen Kurven  $I_{aus}$  und  $I_{an}$  eingehüllt, wie in Abb. 5.2 gezeigt. Für die Entladungszelle 1 betragen die einzelnen Kapazitäten:  $C_b/2 = 3,9$  pF;  $C_g = 3,2$  pF und  $C_{ges} = 1,8$  pF.

Der sich nach dem Ersatzschaltbild (Abb. 2.5, S. 11) ergebende Entladungsstrom in der Abb. 5.2 ist größer als der gemessene Entladungsstrom. Ein Grund für diese Diskrepanz ist in der nicht vollständig homogenen Bedeckung der Elektroden mit dem Plasma zu sehen. Numerische Modellierungen von Z. MAIOROV [140] ergeben einen kleineren Entladungsstrom bei radialer Abnahme des resultierenden elektrischen Feldes nach außen. Hinzu kommt, dass das verwendete Ersatzschaltbild mit einer überbrückten Kapazität  $C_g$  eine sehr einfache Näherung ist. Dies äußert sich auch im Phasenunterschied zwischen der Spannung und der Stromstärke. Entsprechend der Gleichung (5.3) liegt dieser bei  $\varphi_0 = \pi/2 = 90$  Grad, gemessenen werden 84 Grad. Zur Beschreibung der gezündeten Entladung sind für  $C_g$  weitere Bauteile



**Abbildung 5.2:** Stromverläufe der diffusen Entladung in Stickstoff, Vergleich zwischen theoretischem und gemessenem Entladungsstrom

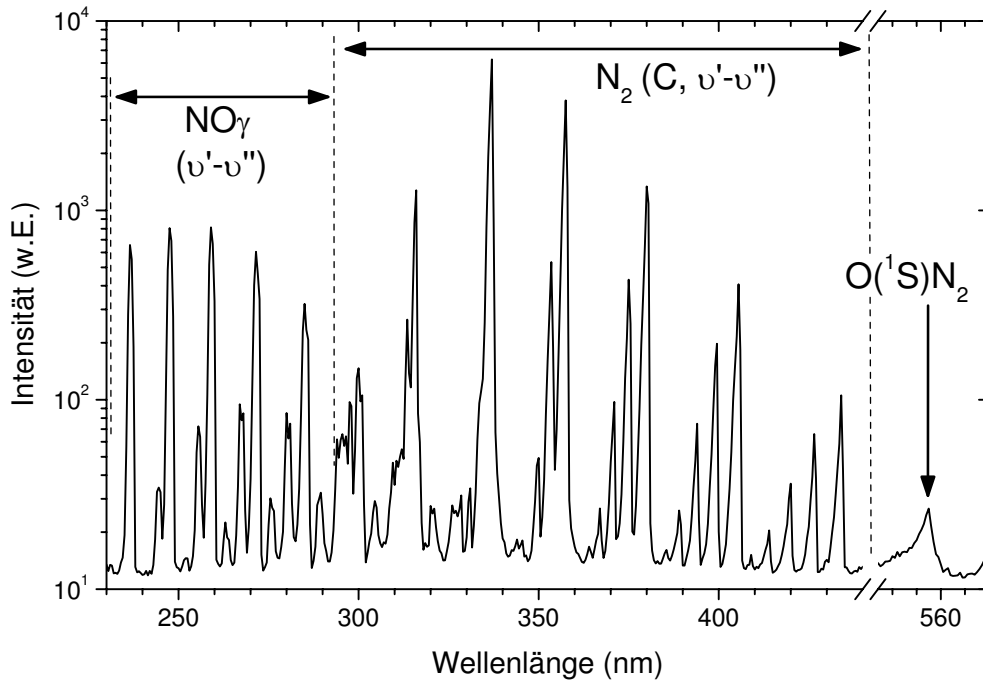
im Ersatzschaltbild einzusetzen. NAUDE et al. z.B. verwenden ein Ersatzschaltbild bestehend aus einer Parallelschaltung aus einem OHM'schen Widerstand und einer Kapazität sowie zwei ZENER-Dioden und erhalten eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten [80].

Neben der elektrischen Charakteristik und dem visuellen Erscheinungsbild ändert sich im Vergleich zur filamentierten BE auch das optische Emissionsspektrum signifikant. In der Abb. 5.3 ist ein typisches Emissionsspektrum dargestellt.

Neben dem zweiten positiven System von Stickstoff ( $N_2(C)$ ) (4.1) wird das  $\gamma$ -System von NO ( $\lambda < 300$  nm) und die Strahlung eines  $ON_2^*$ -Excimers ( $\lambda = 557$  nm) beobachtet.



NO und  $ON_2^*$  werden durch chemische Reaktion von Stickstoff mit Sauerstoff gebildet.  $O_2$  liegt als Verunreinigung vor. Er ist bereits im Arbeitsgas enthalten (2 ppm) und kann zusätzlich durch die Entladung aus dem Dielektrikum herausgelöst werden. Der Übergang  $O(^1S) \rightarrow O(^1D)$  ist optisch verboten. Aber das angeregte Sauerstoffatom koppelt an molekularen Sauerstoff an und bildet einen Excimer-Komplex [50]. Da es sich bei einem Excimer um ein angeregtes Molekül handelt, wird im Spektrum statt einer Atomlinie eine Schwingungsbande mit einem Bandenkopf bei  $\lambda = 557$  nm beobachtet. Das erste negative System von Stickstoff wird nicht erhalten. Die kinetische Temperatur der Elektronen in der diffusen BE in Stickstoff ist also kleiner als in den Mikroentladungen in Luft. MASSINES et al. beobachten ein ähnliches Emissionsspektrum [78].



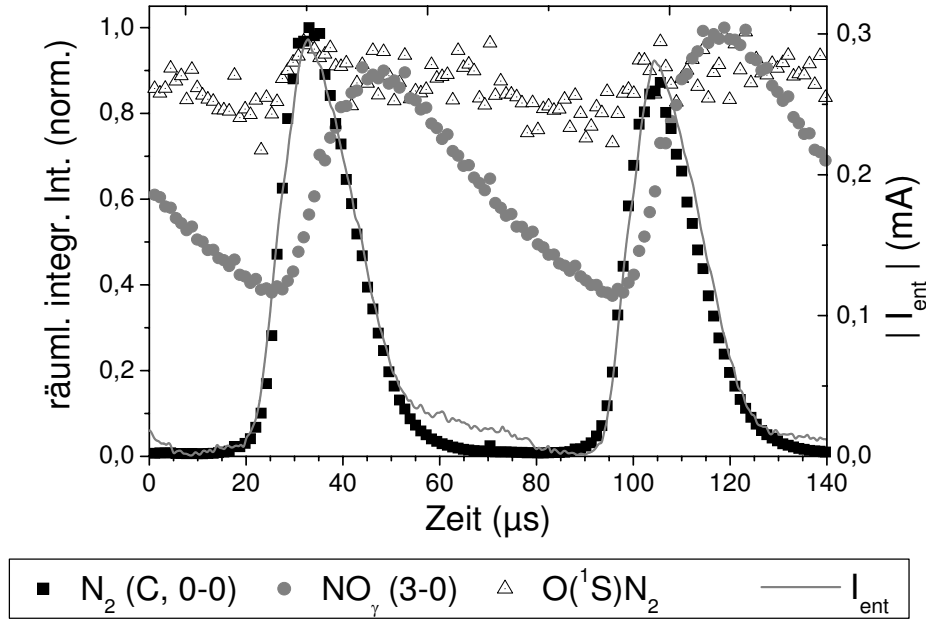
**Abbildung 5.3:** *Optisches Emissionsspektrum einer diffusen Barrierenentladung in Stickstoff*

### 5.1.3 Raum-zeitliche Entwicklung der Entladung

Die Untersuchung der Entladungsentwicklung erfolgt nach dem in Abschn. 3.5.3 beschriebenen Verfahren, das eine Modifikation der CCS beinhaltet. Es ermöglicht die Diagnostik im  $\mu\text{s}$ - statt im ns-Zeitbereich. Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse sind mit einer Zeitauflösung von  $1,1 \mu\text{s}$  gemessen. Zur räumlichen Auflösung wird das Entladungsgebiet und der Bereich der dielektrischen Oberflächen mit dem optischen Spalt (Breite  $\Delta r \approx 4 \text{ mm}$ ) entlang der Entladungsmittelachse mit einer Auflösung von  $\Delta z = 0,1 \text{ mm}$  abgerastert. Die Diagnostik konzentriert sich auf folgende drei spektralen Übergänge: (a) (C, 0-0) (0-0 Übergang des zweiten positiven Systems von Stickstoff (4.3)) bei  $337 \text{ nm}$ , (b) (0-3) Übergang des  $\text{NO}_\gamma$ -Systems bei  $259 \text{ nm}$ , (c)  $\text{O}({}^1\text{S})\text{N}_2 \rightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{N}_2$  bei  $557 \text{ nm}$  (0-0 Übergang). Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.4 und 5.5 zu sehen.

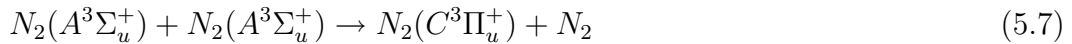
In der Abb. 5.4 sind die räumlich integrierten Verläufe aufgetragen. Sie werden durch Summation der einzelnen zeitlichen Verläufe über den gesamten Entladungsspalt erhalten. Die Zeitachse deckt mit  $140 \mu\text{s}$  fast eine Periodendauer der angelegten Spannung ab ( $T = 144 \mu\text{s}$  bei  $f = 6,95 \text{ kHz}$ ). Zum Vergleich ist der Entladungsstrom aufgetragen (in der negativen Halbperiode invertiert). Wie auch bei MASSINES et al. [78] ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem Intensitätsverlauf von (C, 0-0) und der Entwicklung des Entladungsstromes festzustellen. Das NO- und das  $\text{ON}_2$ -Signal hingegen sind dem Strom gegenüber verzögert und klingen viel langsamer ab. Das  $\text{ON}_2$ -Signal ist über die Periodendauer nur wenig moduliert.

Gemäß dem in [78] vorgestellten kinetischen Schema wird der Zustand  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)_{v'=0}$

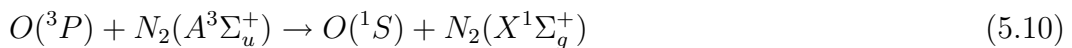
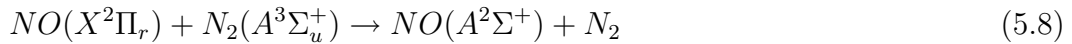


**Abbildung 5.4:** Zeitlich aufgelöste Intensitätsentwicklungen ausgewählter Spektrallinien der diffusen Barrierenentladung in Stickstoff ( $C, 0-0$ ),  $NO_\gamma(0-3)$ ,  $O(^1S)N_2$ ) zusammen mit dem Entladungsstrom (Absolutwert);  $U_{max}=19,5 \text{ kV}_{ss}$

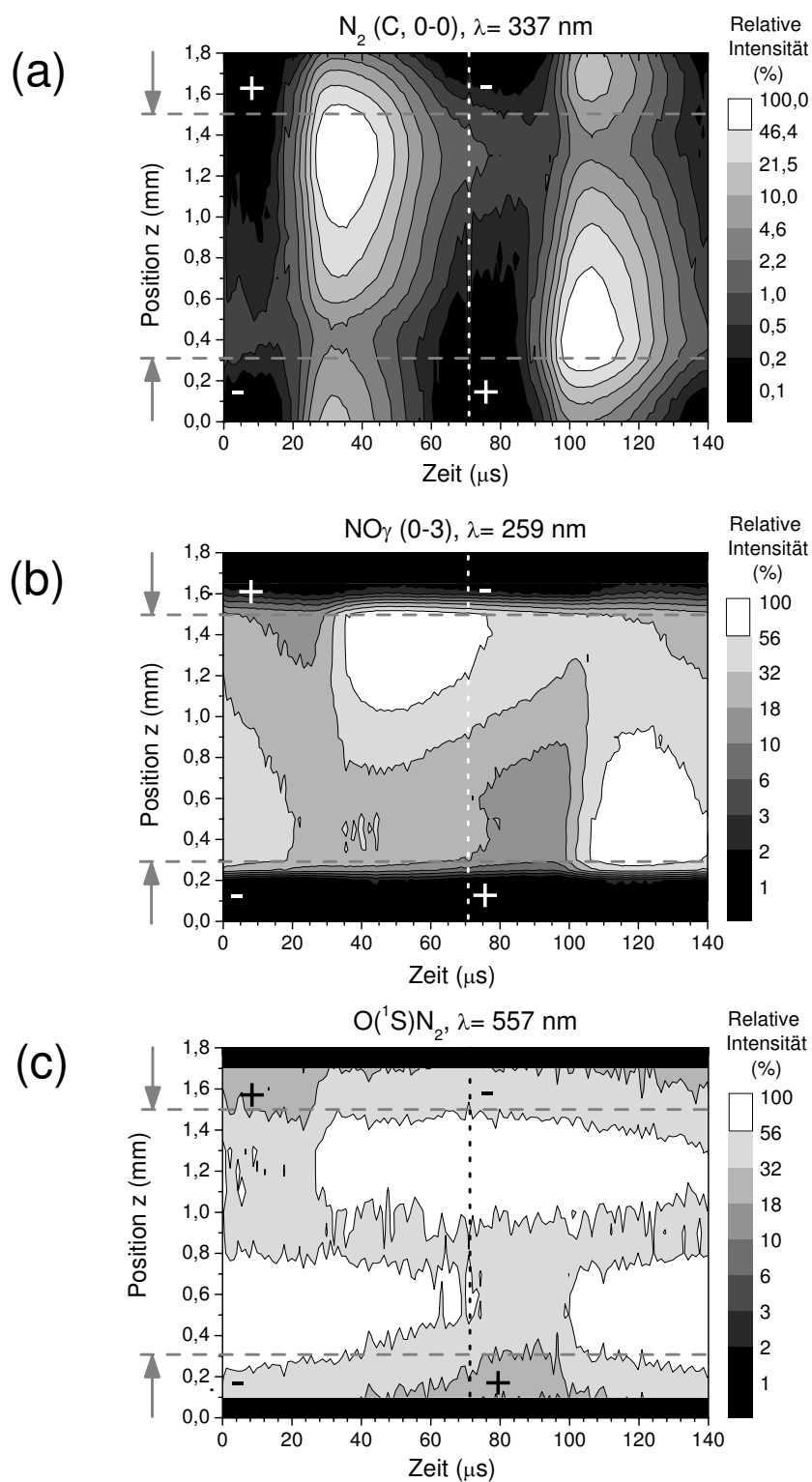
in der diffusen BE in Stickstoff durch direkten Elektronenstoß angeregt. Im Prinzip ist auch eine Anregung des  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'}$ -Zustandes durch binäre Stöße zwischen langlebigen metastabilen  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle (natürliche Strahlungslebensdauer  $\tau_{nat}^A = 2 \text{ s}$ ) möglich.



Die gute Übereinstimmung der Verläufe des Stromes und des  $(C, 0-0)$ -Signals zeigt jedoch, dass die Anregung durch direkten Elektronenstoß dominiert. Zur Besetzung der Zustände  $NO(A^2\Sigma^+)_{v'}$  und  $O(^1S)N_2$  kommt es hingegen durch Stöße mit den  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Molekülen.



In der Abb. 5.5 sind die einzelnen räumlich und zeitlich aufgelösten Intensitätsentwicklungen der drei Spektrallinien dargestellt.



**Abbildung 5.5:** Räumlich- und zeitlich aufgelöste Intensitätsentwicklungen der diffusen Barrierenentladung in Stickstoff; Übergänge (a) (C, 0-0), (b)  $NO_\gamma$ (0-3), (c)  $O(^1S)N_2$

In den Teilbildern ist auf der Abzisse die Zeit und auf der Ordinate die Position im Entladungsspalt ( $z$ ) aufgetragen. Die Intensität ist in einer logarithmischen Grauskalencodierung angegeben. Das abgerasterte Gebiet ist größer als der eigentliche Entladungsspalt. Die horizontalen gestrichelten Linien geben die Position der Elektroden an ( $z_0 = 0,3$  mm; 1,5 mm). Bei den Übergängen (C, 0-0) und  $O(^1S)N_2$  wird das Signal an den Oberflächen durch Reflexion verursacht. Beim  $NO_\gamma(0-3)$  wird aufgrund der kleinen Transmittivität des Glases für  $\lambda < 300$  nm kein Signal an den Oberflächen beobachtet. Die gestrichelte vertikale Linie gibt den Zeitpunkt des Nulldurchganges der angelegten Spannung an.

Die räumlich und zeitlich aufgelöste Intensitätsentwicklung des Überganges (C, 0-0)-Signal (Abb. 5.5, (a)) bestätigt, dass die diffuse BE in Stickstoff die Struktur einer TOWNSEND-Entladung hat, wie bereits von MASSINES et al. anhand von I-CCD-Fotos gezeigt wurde [78]. Da die effektive Lebensdauer des Zustandes  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$  mit ca. 3 ns weit unterhalb einer Mikrosekunde liegt, charakterisiert die Intensität des (C, 0-0)-Signals die Entwicklung der Elektronen. Eine exponentielle Zunahme des Elektronenstromes zur Anode wird beobachtet, eine Verzerrung des elektrischen Feldes durch Raumladungen im Entladungsspalt findet nicht statt.

Darüber hinausgehend wird die Entwicklung der metastabile  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle durch die Intensitätsentwicklungen des  $NO_\gamma(0-3)$ -Signals und des  $O(^1S)N_2$ -Excimers (Abb. 5.5 (b) und (c)) erfasst. (Auch bei diesen Übergängen liegen die effektiven Lebensdauern unterhalb einer Mikrosekunde.) Es ist festzustellen, dass (i) in der Entladung effizient metastabile  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle an der Anode durch Elektronenstoßanregung gebildet werden und (ii) ihre Dichte zwischen zwei aufeinanderfolgenden Entladungspulsen nicht vollständig relaxiert. Ihre effektive Lebensdauer  $\tau_{eff}^A$  ist zwar durch die Stoßlöschung um Größenordnungen kleiner als ihre natürliche Strahlungslebensdauer ( $\tau_{eff}^A$  kann aus dem Abfall des  $NO_\gamma(0-3)$ -Signals auf ca. 60  $\mu s$  abgeschätzt werden), doch ausreichend hoch dafür, dass vor dem Zünden der nächsten Entladung eine hohe Dichte an metastabilen Molekülen an der Kathode vorliegt. Die Ergebnisse mehrerer numerischer Simulationen [83]-[86], [139] werden damit verifiziert.

Die metastabilen  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle stellen einen Energiespeicher dar, der durch Vorionisationsprozesse für ein Zünden der Entladung unterhalb der Zündspannung sorgt und damit für die Homogenisierung der Entladung verantwortlich ist. Ohne eine Vorionisation müssen die für den elektrischen Durchbruch benötigten freien Elektronen durch die Gasverstärkung bereitgestellt werden. In Stickstoff und Sauerstoff bei Atmosphärendruck führt diese bereits innerhalb weniger Nanosekunden zu hohen Trägerzahlen in den Lawinen. Durch die aufgebaute Raumladung driften die Sekundärlawinen in das Gebiet der Primaärlawinen hinein und es kommt zur Bildung der Mikroentladungen. Bei einer Vorionisation wird zum Durchbruch eine geringere Gasverstärkung benötigt und die Filamentierung daher vermieden. Hinzu kommt, dass die Bewegung der Metastabilen nicht dem elektrischen Feld unterliegt. Sie diffundieren frei im Entladungsvolumen und tragen damit zusätzlich zur Homogenisierung bei.

Die Vorionisation durch PENNING-Prozesse (Gleichungen (5.12) und (5.13)) ist



nicht effizient genug, da die  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ -Moleküle durch molekularen Stickstoff gelöscht werden (5.14). Das haben numerische Simulationen gezeigt [84].



Die Sekundärelektronenemission durch den Stoß eines  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküls mit dem elektrisch geladenen kathodischen Dielektrikum (5.15) ist als weiterer möglicher Prozess in numerischen Modellierungen behandelt worden [86].



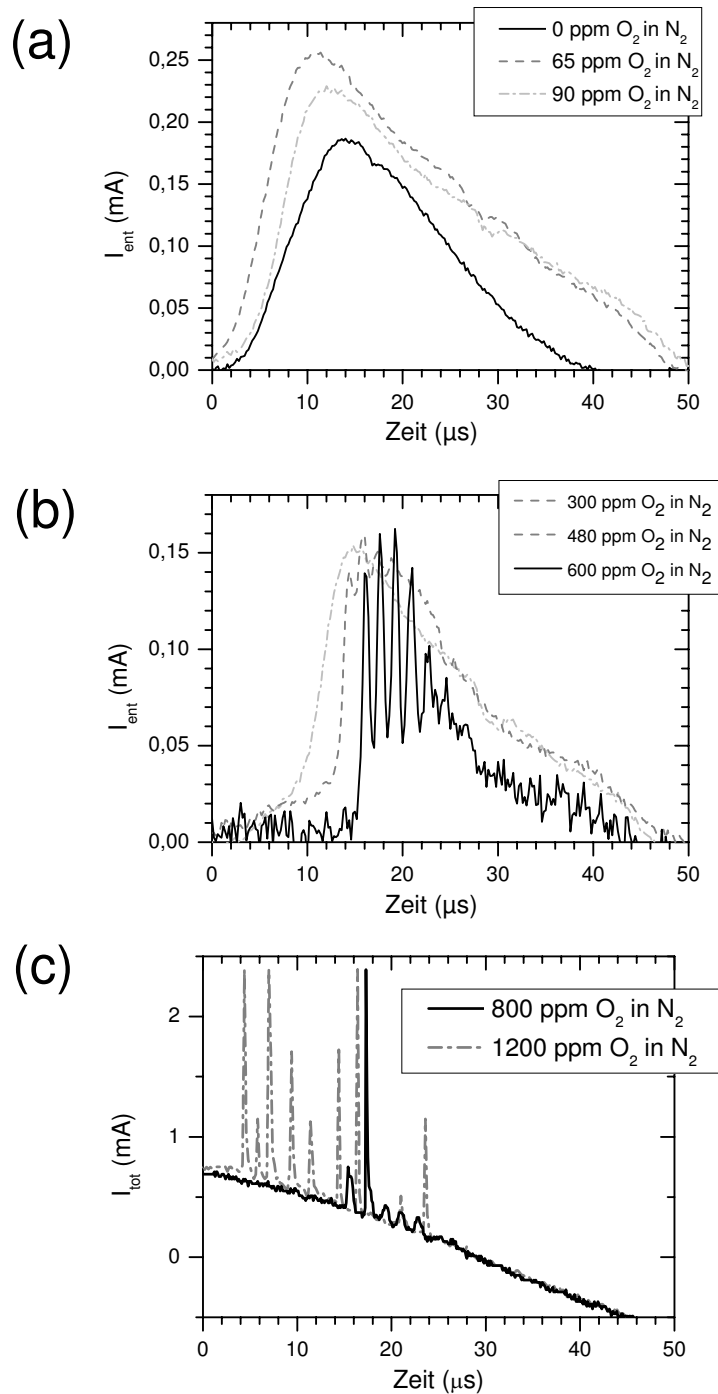
$G^-$  steht für das kathodische Dielektrikum, auf dem sich aus dem vorangegangenen Entladungszyklus Elektronen befinden. Der Sekundärelektronenemissionskoeffizient  $\gamma_M$  wird in der Simulation [86] empirisch den experimentellen Ergebnissen angepasst. Das Konzept der Vorionisation durch den Prozess (5.15) wird durch die oben diskutierten Resultate gestützt, denn es hat sich gezeigt, dass nach dem Polaritätswechsel das Maximum der Dichte der Metastabilen vor der negativ aufgeladenen Kathode liegt. Um die Korrelation zwischen der Existenz der  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Metastabilen und dem Auftreten der diffusen BE zu prüfen, wird im folgenden Abschnitt der Übergang von der diffusen BE in  $N_2$  zur filamentierten Form in  $N_2/O_2$ -Gasgemischen detailliert untersucht.

#### 5.1.4 Übergang von diffuser zur filamentierter Barrierenentladung in $N_2/O_2$ -Gasgemischen

Ein Übergang von diffuser zu filamentierter BE kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen: Durch Erhöhung der Amplitude der Betriebsspannung, Veränderung der Frequenz (die diffuse BE ist nur in einem bestimmten Frequenzbereich stabil [79]) oder Verunreinigung des Arbeitsgases [5, 6, 7]. Letzteres wird in dieser Arbeit aus o.g. Motivation heraus mit Sauerstoff durchgeführt.

In der Abb. 5.6 sind Oszillogramme des Entladungs- (a, b) bzw. des Gesamtstromes (c) für unterschiedliche externe Zumischungen von  $O_2$  gezeigt.

Für  $O_2$ -Zumischungen bis 90 ppm wird eine Zunahme der Amplitude des Entladungsstromes von 0,18 mA auf 0,25 mA ( $U_{max}=19,4 \text{ kV}_{ss}$ ) beobachtet. Bei Zumischungen über 90 ppm nimmt die Amplitude mit der Sauerstoffkonzentration ab und die Anstiegsflanke des Pulses wird steiler. Ab einem externen Sauerstoffanteil von 450 ppm erhält man eine regelmäßige Oszillation im Entladungsstromes (sog. transienter Bereich, Teil (b) der Abb. 5.6). Die diffuse BE wird instabil. Bei weiter steigendem Grade der Verunreinigung auf über 700 ppm treten der diffuse und



**Abbildung 5.6:** Verlauf des Entladungstromes (a, b) bzw. des Gesamtstromes (c) für unterschiedliche externe Zumischungen von  $\text{O}_2$ ;  $U_{\text{max}}=19,4 \text{ kV}_{\text{ss}}$

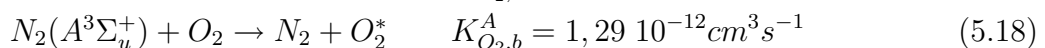
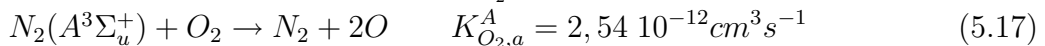
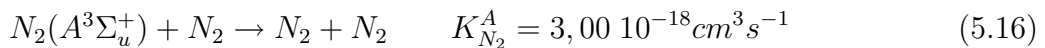
der filamentierte Modus gleichzeitig auf. Aus den Maxima der Oszillation zünden vereinzelt Stromspitzen mit Amplituden bis zu einigen zehn Milliampere (Mikroentladungen). Mit weiterer Erhöhung des Sauerstoffanteils geht die Entladung in das filamentierte Regime über. Im Teil (c) der Abb. 5.6 ist im Gesamtstrom ( $I_{\text{tot}}$ ) für 800 ppm  $\text{O}_2$  nur noch ein Rudiment von der diffusen Entladung zu erkennen.

Aus dem zweiten Schwingungsmaximum ist eine ME hervorgegangen (die Amplitude wird aufgrund der groben Zeitauflösung des Oszilloskopes in der Abb. nicht korrekt wiedergegeben). Bereits bei ca. 1000 ppm (= 0,1 vol.%) externer O<sub>2</sub>-Zumischung ist die Entladung filamentiert.

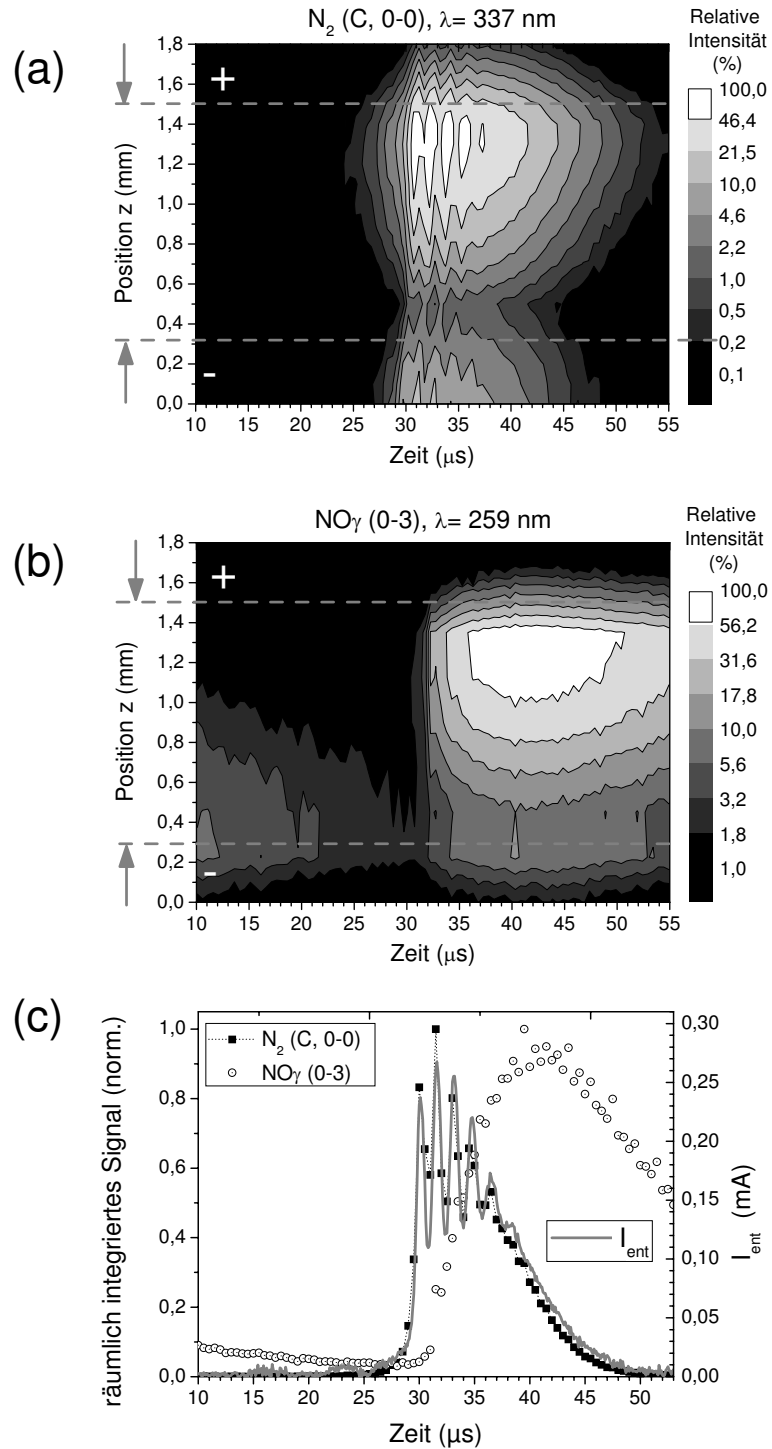
Die für den Übergang zur filamentierten Entladung charakteristische Oszillation ist reproduzierbar und kann daher mit der orts- und zeitaufgelösten Emissionsspektroskopie untersucht werden. Für den Fall einer Sauerstoffzumischung von 540 ppm sind die Intensitätsentwicklungen der Übergänge (C, 0-0) und NO<sub>γ</sub>(0-3) in der Abb. 5.7 dargestellt. Der Zeitbereich von 45 μs entspricht etwas mehr als einem Viertel der Periodendauer. Die Polarität und die Elektrodenpositionen sind in den Teilbildern (a) und (b) eingezeichnet. Um die Entwicklung der Oszillation aufzulösen, betrug die Zeitauflösung 0,5 μs. In der Abb. 5.7 ist außerdem ein Vergleich des örtlich integrierten Intensitätsverlaufes mit dem Entladungsstrom (ähnlich wie in der Abb. 5.4) gezeigt. Eine Messung am ON<sub>2</sub>-Excimer bei 557 nm wurde bei den gegebenen Bedingungen aufgrund der geringen Intensität dieser Bande nicht vorgenommen.

Die Intensitätsmaxima werden, genau wie im Falle ohne Sauerstoffzumischung, an der Anode beobachtet. Die Entladung hat, abgesehen von der Oszillation, die gleiche Struktur wie in reinem Stickstoff, d.h. die einer TOWNSEND-Entladung. Die metastabilen Moleküle werden hauptsächlich an der Anode erzeugt und nach dem Polaritätwechsel liegen Metastabilen an der Kathode vor. Die Oszillation wird auch im (C, 0-0)-Signal erhalten.

Es ist bekannt, dass die Stoßlöschung der metastabilen N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)-Moleküle durch molekularen Sauerstoff viel effektiver als durch den molekularen Stickstoff ist. Dies kommt in den unterschiedlichen Ratenkoeffizienten der einzelnen Quenchprozesse ( $K_{N_2}^A$  bzw.  $K_{O_2,a}^A$  und  $K_{O_2,b}^A$ ) zum Ausdruck [78, 97, 111].



Bei einer Sauerstoffverunreinigung von 540 ppm wird die effektive Lebensdauer der metastabilen Stickstoffmoleküle  $\tau_{eff}^A$  weiter reduziert. Die Dichte der Metastabilen ist geringer als in reinem Stickstoff und ihr Beitrag zur Ladungsträgerproduktion vor und während der Entladung (z.B. durch Sekundärelektronenemission oder PENNING-Ionisation) nimmt mit wachsendem Sauerstoffanteil ab. Ein weiterer wichtiger Prozess während der Entladung ist die Sekundärelektronenemission durch positive Ionen [83, 85]. Zwischen ihrer Produktion im Entladungsspalt und der Erzeugung neuer Elektronen an der Kathode vergeht aufgrund der kleineren Beweglichkeit der Ionen etwa eine Mikrosekunde. In diesem Zeitintervall nimmt der Elektronenstrom ab. Auf diese Weise wird die Oszillation des Entladungsstromes und des (C, 0-0)-Signals hervorgerufen (Teil (c) der Abb. 5.7). Auch in numerischen Simulationen von MAIOROV et al. [82, 140] wurde ein solches Verhalten diffuser BEen in Helium und in Stickstoff bei verringerter Rate der indirekten Ionisation



**Abbildung 5.7:** Räumlich- und zeitlich aufgelöste Intensitätsentwicklungen ausgewählter Spektrallinien der diffusen BE in Stickstoff mit 540 ppm Sauerstoffmischung für (a) (C, 0-0) und (b)  $NO_\gamma(0-3)$ ; (c) örtlich integrierter Verlauf der Intensität und Entladungsstrom;  $U_{max} = 20$  kV<sub>ss</sub>

erhalten. Im Verlauf des  $\text{NO}_\gamma(0-3)$ -Signals hingegen tritt keine Schwingung auf, da die Anregung über die Metastabilen erfolgt.

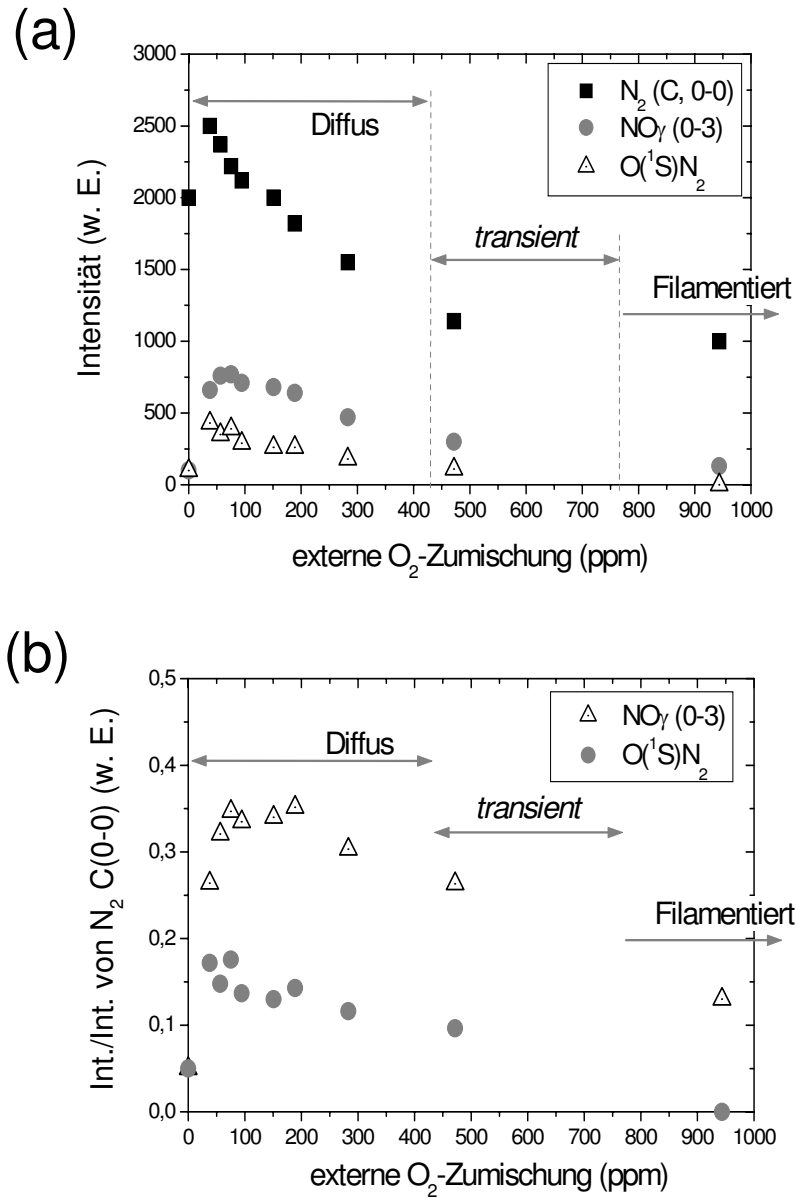
Zahlreiche eigene Untersuchungen an verschiedenen Entladungszellen (halbrunde Elektroden, Zelle 1, Entladungsanordnung mit einem Durchmesser von 8 cm in [141]) zeigen, dass die Zahl der Schwingungen mit der Elektrodenquerschnittsfläche zunimmt. Dies zeigt, dass die Oszillation auch mit einer radialen Instabilität der Entladung im Zusammenhang steht. GHERARDI et al. hingegen vermuten ihre Ursache in einer Instabilität der Spannungsversorgung [80, 86]. Ihrer Argumentation zufolge bricht die Leistung der Spannungsquelle durch den steileren Stromanstieg kurzzeitig ein, und der Strom nimmt solange ab, bis die Spannungsquelle sich wieder stabilisiert hat. In keinem der erwähnten eigenen Experimente wurde ein Rückgang der angelegten Spannung beim Einsetzen der Oszillationen beobachtet.

Bei Zumischungen über 700 ppm  $\text{O}_2$  ist die Dichte der metastabilen Stickstoffmoleküle zu gering, um einen Beitrag zur Ladungsträgererzeugung zu leisten. Der elektrische Durchbruch wird nun hauptsächlich durch die Gasverstärkung getragen. Die daraus resultierende hohe Trägerzahl in den Elektronenlawinen erzeugt lokal Mikroentladungen. Da sich die Ratenkoeffizienten  $K_{\text{N}_2}^A$  und  $K_{\text{O}_2}^A$  um etwa sechs Größenordnungen unterscheiden, wird die Filamentierung bereits bei diesen geringen Werten der externen Sauerstoffzugabe erhalten.

In der Abb. 5.8 (a) sind die Intensitäten der drei Spektrallinien aus den Abb. 5.4 und 5.5 als Funktion der externen Sauerstoffzumischung dargestellt. In allen drei Kurven ist eine Zunahme der Intensität bis etwa 80 ppm  $\text{O}_2$  festzustellen, gefolgt von einer Abnahme. Der Verlauf des  $\text{N}_2(\text{C}, 0-0)$ -Signals wird durch die Veränderung des Entladungsstromes (vgl. Abb. 5.6) verursacht. Um diesen Einfluss auf die Intensität der beiden anderen Banden vernachlässigen zu können, werden sie durch die Intensität der Linie  $\text{N}_2(\text{C}, 0-0)$  dividiert. Das Ergebnis zeigt die Abb. 5.8 (b). Der Verlauf dieser beiden Kurven hat ein lokales Maximum bei ca. 150 ppm Sauerstoffanteil. Extrapoliert man den Anstieg für  $\text{NO}_\gamma(0-3)$  und  $\text{ON}_2^*$  auf die Abzisse, kann grob der Grad der Sauerstoffverunreinigung ohne eine externe Zumischung von synthetischer Luft abgeschätzt werden. Mit  $15 \pm 5$  ppm, liegt er in einem Bereich, der auch aus der Reinheit des Stickstoffs und dem Wert des erreichten Endvakuums zu erwarten ist.

Die Intensität der beiden Banden ist durch die Rate der plasmachemischen Stoffwandlung und die Anregungsrate (und damit die Konzentration der Metastabilen, siehe Reaktionen (5.8), (5.9) und (5.10)) determiniert. Beide sind vom Sauerstoffgehalt abhängig. Eine quantitative Analyse wäre sehr aufwendig und ist im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen worden. Qualitativ kann der Verlauf der Intensitäten in der Abb. 5.8 (b) wie folgt interpretiert werden. Durch ein größeres Sauerstoffangebot werden verstärkt  $\text{NO}$  und  $\text{O}$  gebildet. Daher steigt das Signal zunächst an. Bei weiterer Sauerstoffzumischung kommt es zu einer Abnahme der Konzentration der Metastabilen. Die Anregungsrate wird kleiner und die Intensität fällt mit steigendem Sauerstoffgehalt ab.

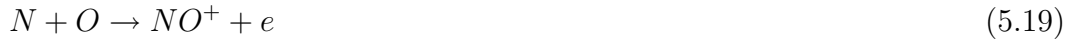
Die Erhöhung des Entladungsstromes bei Sauerstoffzumischungen bis zu 80 ppm ist durch die Vernichtung der Metastabilen nicht zu erklären. Mögliche Ursachen



**Abbildung 5.8:** (a) Intensitäten der ausgewählten Spektrallinien als Funktion der externen Sauerstoffzumischung; (b) entsprechender Verlauf nach Division der Intensitäten von NO<sub>γ</sub>(0-3) und ON<sub>2</sub><sup>\*</sup> durch die jeweilige Intensität von N<sub>2</sub> (C, 0-0)

können eine Änderung der EEVF und eine effektivere direkte Stoßionisation der gebildeten plasmachemischen Produkte (z.B. NO) sein. Die in der Literatur vorhandenen Modelle der diffusen BE in N<sub>2</sub> können das beobachtete Verhalten nicht wiedergeben. Dazu müsste die Lösung der BOLTZMANN-Gleichung für die spezielle Gaszusammensetzung erfolgen. Auch das kinetische Schema dieser Modelle ist meist stark vereinfacht. MANKELEVICH et al. benutzen zur Modellierung einer nichtselbstständigen Entladung in Stickstoff bei Atmosphärendruck ein umfangreicheres Reaktionsschema als die anderen Autoren. Es enthält ca. 400 Reaktionen [142]. Die Autoren stellen heraus, dass Sauerstoffatome einen erheblichen Einfluss

auf die Entladung nehmen, denn sie können u.a. durch Reaktion mit atomarem Stickstoff zur Bildung freier Elektronen beitragen (assoziative Ionisation).



Die Implementierung dieses Reaktionskanals in den Simulationen wäre notwendig, um zu prüfen, ob dieser Prozess einen Einfluss auf die Entladungsentwicklung hat und zur Stromzunahme für  $[O_2]=0 \dots 90$  ppm führt.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen zum Übergangsverhalten von diffuser zu filamentierter BE in  $N_2/O_2$ -Gasgemischen:

- Es besteht eine Korrelation zwischen der Existenz der  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle und dem Auftreten des diffusen Entladungsregimes.
- Die Stoßlöschung der  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  durch den molekularen Sauerstoff führt zu einer Abnahme ihrer Dichte. Ihr Beitrag zur Ladungsträgerproduktion nimmt ab. Dies verursacht zunächst eine Instabilität (Oszillation). Die Vorionisation kommt zum Erliegen, was zur Filamentierung der Entladung führt. Aufgrund der hohen Effizienz des Quenchings läßt sich bei Sauerstoffanteilen über 0,1 vol.% keine diffuse BE mehr erzeugen.
- In der filamentierten BE leisten metastabile  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle keinen signifikanten Beitrag zur Entwicklung der Mikroentladungen.

Das Konzept der Vorionisation durch den Prozess (5.15) wird durch diese Resultate gestützt, aber nicht bewiesen. Die Frage, wie die  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Metastabilen zur einer Vorionisation beitragen können, bedarf zunächst einer direkten Messung ihrer Dichte (z.B. mit laserinduzierter Fluoreszenz) in diesen Entladungen. Desweiteren muss die Wechselwirkung zwischen dem Plasma und einem geladenen Dielektrikum sowie das Verhalten der Ladungsträger (Ionen, Elektronen) auf den Barrieren (z.B. Migrationsprozesse) detailliert untersucht werden. Insbesondere die Oberflächenwechselwirkungsparameter einzelner Spezies (z.B.  $\gamma_M$ ) bedürfen einer direkten quantitativen Bestimmung.

## 5.2 Die diffusen Barrierentladungen in Helium und Neon

### 5.2.1 Einleitung

Mit der modifizierten Versuchsapparatur zur CCS können auch andere periodische Gasentladungen untersucht werden. Angeregt durch die Kollegen der Masaryk-Universität in Brno/Tschechische Republik, wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit diffuse BEen in den Edelgasen Helium und Neon untersucht. Die Kollegen um D. TRUNEC aus Brno konnten erstmals auch in Neon eine diffuse BE zünden [12]. Ziel der Bemühungen ist, mit den zur Verfügung stehenden diagnostischen Möglichkeiten die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen den diffusen BEen in den verschiedenen Arbeitsgasen (Stickstoff, Helium, Neon) herauszuarbeiten. Daraus sollen Beiträge zum Verständnis der beteiligten Mechanismen zur Entladungshomogenisierung in den unterschiedlichen diffusen Moden abgeleitet werden. In diesem Zusammenhang soll weiterhin geklärt werden, wie sich die diffuse BE in Neon ausbildet.

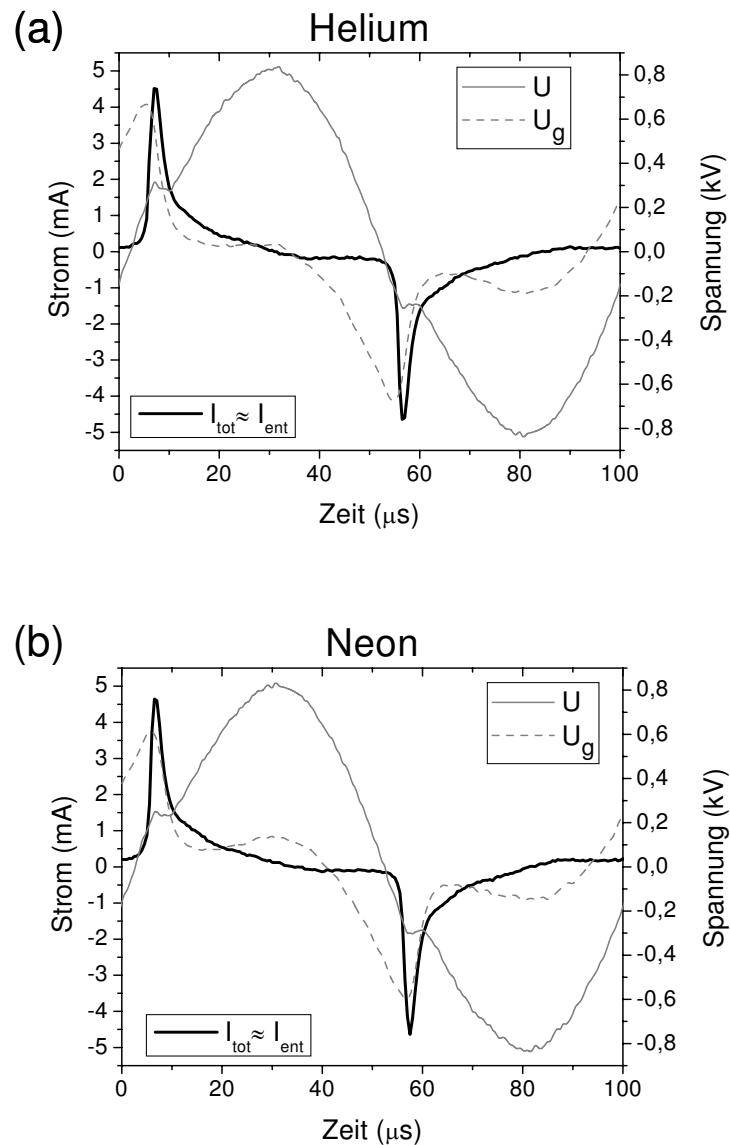
Auch in den Edelgasen Helium und Neon sind diffuse BEen sowohl in planparalleler Entladungsgeometrie als auch zwischen den halbrunden Elektroden beobachtet worden. In allen Geometrien bedeckt das Plasma die Elektroden vollständig. Dies erschwert im Falle der halbrunden Elektroden die Interpretation und den Vergleich mit Resultaten aus der Literatur erheblich. Daher werden hier nur die Ergebnisse, die mit den Entladungszellen 2 bzw. 3 gemessen wurden vorgestellt (Dielektrikum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $b=0,7$  mm;  $\varepsilon_r=9$ ; Entladungsspaltweiten  $g=2,2$  mm (Zelle 2) bzw. 5 mm (Zelle 3)). Wie in den meisten Arbeiten anderer Autoren beträgt die Anregungsfrequenz  $f=10$  kHz. Die zum Entladungsbetrieb erforderlichen Spannungsamplituden sind mit  $U_{max}=0,5 \dots 2$  kV<sub>ss</sub> etwa zehnmal kleiner als für Stickstoff. Da es sich bei Helium und Neon um chemisch inerte Gase handelt, wird der Gasdurchsatz gegenüber  $\text{N}_2$  von  $Q=1000$  sccm auf  $Q=400$  sccm verringert.

### 5.2.2 Elektrische und spektroskopische Charakterisierung

In der Abb. 5.9 sind typische Strom- und Spannungsverläufe der diffusen BEen in Helium und Neon dargestellt. Das beobachtete elektrische Verhalten (Teil (a) der Abb. 5.9) bestätigt die von einer Reihe anderer Autoren gemessene bzw. modellierte elektrische Charakteristik der diffusen BE in Helium [67, 70, 72, 75, 82].

- In der Regel (sowohl mit  $g=5$  mm als auch  $g=2,2$  mm) wird ein Strompuls pro Halbperiode  $T/2$  mit einer Dauer bis ca.  $25 \mu\text{s}$  beobachtet. Der Strom steigt steil innerhalb von ca.  $4 \mu\text{s}$  an und fällt dann in einem Zeitraum von ca.  $20 \mu\text{s}$  ab.
- Für  $U_{max}=1,6$  kV<sub>ss</sub> und  $g=5$  mm haben die Strompulse eine Amplitude von  $I_{max}=4,5$  mA. Der Verschiebungsstrom kann hier vernachlässigt werden,





**Abbildung 5.9:** Verläufe der Spannung und des Stromes ( $I_{tot}$ ) in Helium (a) und Neon (b) (Entladungszelle 3)

da für die Entladungszellen 2 und 3 gilt:  $C_{ges} \approx C_g \ll C_b/2$  und damit  $I_{an} \gg I_{aus}$  <sup>(a)</sup>.  $I_{max}$  erhöht sich mit  $U_{max}$  und  $g$ .

- Die Stromdichte erreicht in diesen Entladungen Werte von  $j_{max} \approx 1 \text{ mA cm}^{-2}$  und ist damit einen Faktor 10 höher als in Stickstoff.
- Die in die Entladung dissipierte elektrische Leistung ist so groß, dass es zum Einbrechen der angelegten Spannung kommt. Dadurch geht auch die über dem Gasspalt abfallende Spannung  $U_g$ , deren Verlauf in der Abb. 5.9 nach

<sup>a</sup>Zelle 2 ( $g = 2,2 \text{ mm}$ ):  $C_b/2 = 25,3 \text{ pF}$ ,  $C_g = 1,6 \text{ pF}$ ;  
 Zelle 3 ( $g = 5,0 \text{ mm}$ ):  $C_b/2 = 25,3 \text{ pF}$ ,  $C_g = 0,7 \text{ pF}$

den Gleichungen (5.1) und (5.2) berechnet wurde, bis auf den Wert Null zurück. Der Spannungseinbruch ruft, neben der Aufladung des Dielektrikums, das Erlöschen der Entladung hervor.

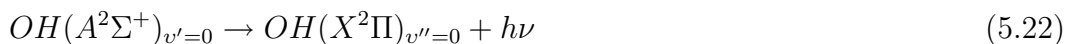
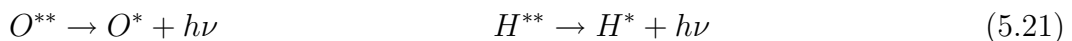
- Der Abfall der Strompulse erfolgt exponentiell in zwei Schritten mit verschiedenen Zeitkonstanten. Der erste Abschnitt dauert bis ca.  $3 \mu\text{s}$  nach dem Erreichen des Maximum des Strompulses (Zeitkonstante  $\tau_1 = 2,9 \mu\text{s}$ ) und wird durch den Rückgang von  $U_g$  verursacht. Während des zweiten Abschnittes ( $\tau_2 = 9,5 \mu\text{s}$ ) ist  $U_g \approx 0$ , das Plasma relaxiert.
- Wie auch in den filamentierten BEEen ist die Amplitude der Strompulse größer als durch die Impedanz der Barrieren (d.h.  $(C_b/2 \cdot \omega)$ ) vorgegeben (vgl. Gleichung (2.3)). In beiden Fällen werden die höhere Strompulsamplituden erreicht, weil der Ladungsumsatz in einem kürzeren Zeitbereich als dem theoretisch zur Verfügung stehenden Viertel der Periodendauer erfolgt (vgl. Abschn. 2.6).

Der Vergleich der Ergebnisse in Helium und Neon (Teile (a) und (b) der Abb. 5.9) zeigt, dass die Mechanismen beider diffuser BEEen gleich sind.

In den Emissionsspektren der Abb. 5.10 und 5.11 werden im Bereich des sichtbaren Lichtes Linien der Übergänge von angeregten Helium- bzw. Neonatomen beobachtet (bezeichnet als He I bzw. Ne I). Aufgrund der höheren Anzahl an Elektronen in der Atomhülle und der Lage der Energieniveaus werden in Neon weitaus mehr Spektrallinien beobachtet als in Helium.



Neben der Edelgasemission lassen sich Signale beobachten, die von Verunreinigungen des Arbeitsgases mit Wasserdampf stammen. Neben Linien des angeregten atomaren Sauerstoffes (z. B. O I-Linie bei 777 nm) und Wasserstoffes (die Linien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  der BALMER-Serie) ist die Molekülbande des (0-0)-Übergang des OH(A)-Radikals in seinen Grundzustand bei  $\lambda = 280 \dots 320 \text{ nm}$  zu sehen.



Ist der Rezipient bis auf  $p = 0,1 \text{ mbar}$  evakuiert worden, wird ein Kontinuum beobachtet, in Helium für  $\lambda = 250 \dots 800 \text{ nm}$ , in Neon für  $\lambda = 220 \dots 420 \text{ nm}$ . Es liegt nahe, dass es sich dabei um Elektronenbremsstrahlung handelt, die auch von RUTSCHER und PFAU bei einem ähnlichen Druck (Mitteldruck) an der positiven Säule der anomalen DC-Glimmentladung in Edelgasen untersucht wurde [143, 144].

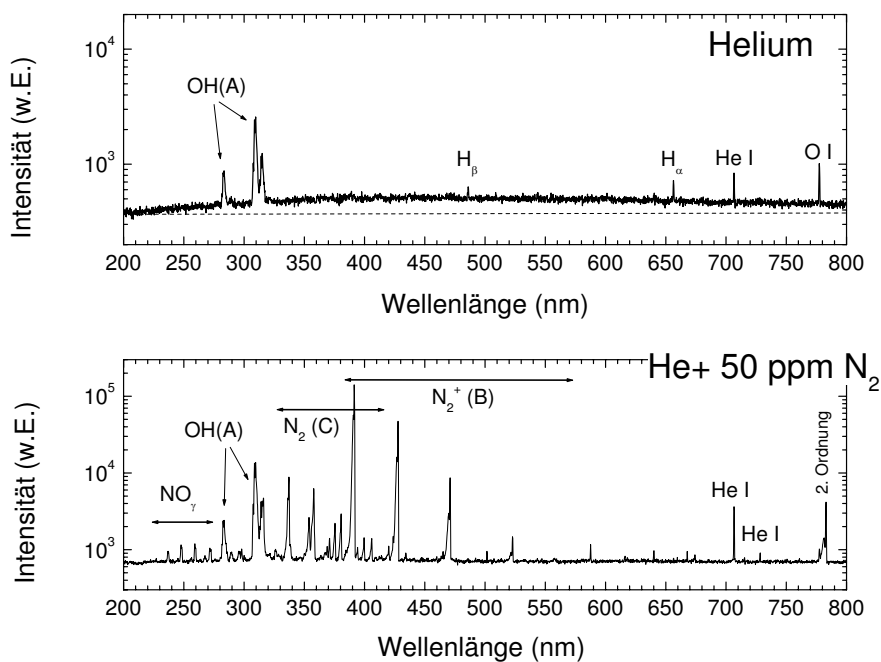


Abbildung 5.10: Typische Emissionsspektren diffuser Barrierentladungen in Helium; oben ohne Stickstoff-Verunreinigung, unten mit einer externen  $N_2$ -Zumischung von 50 ppm

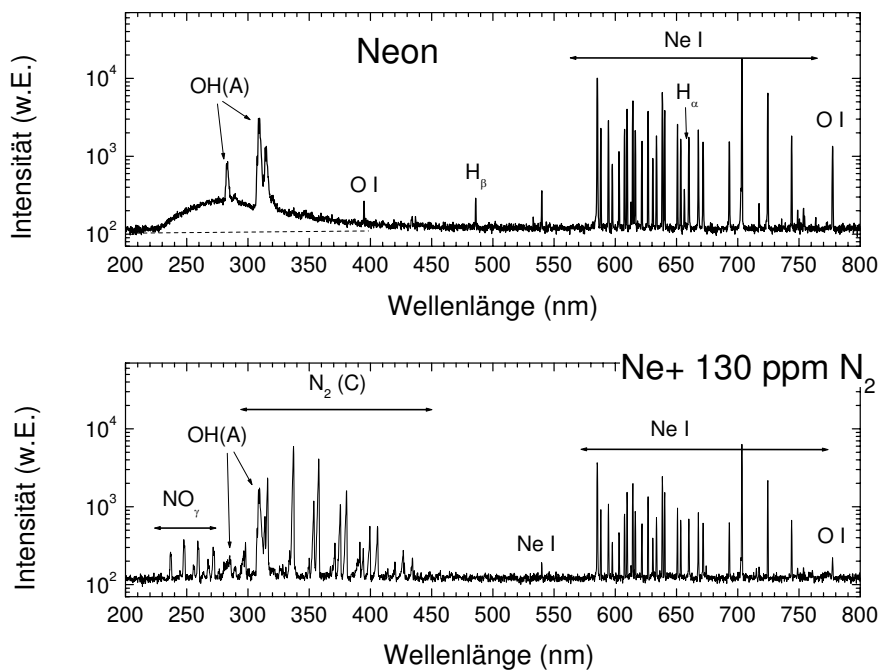


Abbildung 5.11: Typische Emissionsspektren diffuser Barrierentladungen in Neon; oben ohne Stickstoff-Verunreinigung, unten mit einer externen  $N_2$ -Zumischung von 130 ppm

Diese Kontinua konnten im Verlauf der Untersuchungen nicht reproduziert werden, da es bereits bei Stickstoffverunreinigungen von etwa 10 ppm nicht mehr emittiert wird. Statt der Kontinua wird bei einer Zugabe von  $N_2$  (als Verunreinigung oder als externe Zumischung wie in den Abb. 5.10 und 5.11) die bereits aus den anderen Abschnitten bekannte Strahlung der Molekülbanden des Stickstoffes erhalten. In Neon wird das zweite positive System (4.1) beobachtet, in Helium zusätzlich das erste negative System (4.2). Die angeregten Spezies des Heliums wie z.B. die metastabilen Zustände  $He^m = \{He(2^3S), He(2^1S)\}$  verfügen über genügend Energie für die Anregung des  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ -Zustandes, die des Neons hingegen nicht (siehe Anhang C). Zugleich wird das  $NO_\gamma$ -Spektrum registriert (5.5), parallel dazu nimmt die Intensität der O I-Linien ab. D.h. es findet eine chemische Stoffwandlung von O und  $N_2$  zu NO statt.

### 5.2.3 Raum-zeitliche Entwicklung der Entladungen

Räumlich, zeitlich und spektral aufgelöste Intensitätsentwicklungen der diffusen BE in Helium wurden nach dem gleichen Verfahren wie im Abschn. 5.1.3 mit einer Zeitauflösung von  $0,4 \mu s$  gemessen. Die Strahlung des ersten negativen Systems von  $N_2$  wird wie oben diskutiert durch Anregung des Stickstoffes mit  $He^m = \{He(2^3S), He(2^1S)\}$  oder  $He_2$  verursacht. Um die Entwicklung dieser Spezies verfolgen zu können, wurden dem Arbeitsgas 20 ppm Stickstoff zugemischt. Eine ganze Reihe von Spektrallinien aus den Abb. 5.10 wurde untersucht. An dieser Stelle sollen nur die folgenden drei Linien (Tabelle 5.1) betrachtet werden.

	spektraler Übergang	$\lambda$	$E_0$	$\tau_{nat}$
(a)	$He(3s^3S) \rightarrow He(2p^3P) + h\nu$	707 nm	22,7 eV	0,04 $\mu s$
(b)	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0} \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)_{v''=0} + h\nu$	391 nm	18,7 eV	0,06 $\mu s$
(c)	$OH(A^2\Sigma^+)_{v'=0} \rightarrow OH(X^2\Pi)_{v''=0} + h\nu$	309 nm	4,0 eV	0,70 $\mu s$

**Tabelle 5.1:** In der Abb. 5.12 gezeigte spektrale Übergänge; ihre Wellenlänge  $\lambda$ , sowie die erforderliche Anregungsenergie  $E_0$  und die natürliche Strahlungslebensdauer des energetisch höheren Zustandes  $\tau_{nat}$  sind ebenfalls angegeben [146, 147]

In der Abb. 5.12 sind die räumlich und zeitlich aufgelösten Intensitätsentwicklungen der drei Linien aus der Tabelle 5.1, gemessen an der Zelle 3 ( $g = 5$  mm), gezeigt. Die in der Abb. 5.12 nicht aufgeführten Intensitätsentwicklungen der anderen Spektrallinien und Ergebnisse mit  $g = 2,2$  mm (Entladungszelle 2) sind im Anhang C zu finden. Das auf den Abzissa der Teilbilder aufgetragene Zeitfenster ist  $70 \mu s$  lang. (Die Periodendauer beträgt  $T = 100 \mu s$ .) Die Positionen und Polaritäten der Elektroden sind eingezeichnet, ebenso der Zeitpunkt des Nulldurchganges der angelegten Spannung.

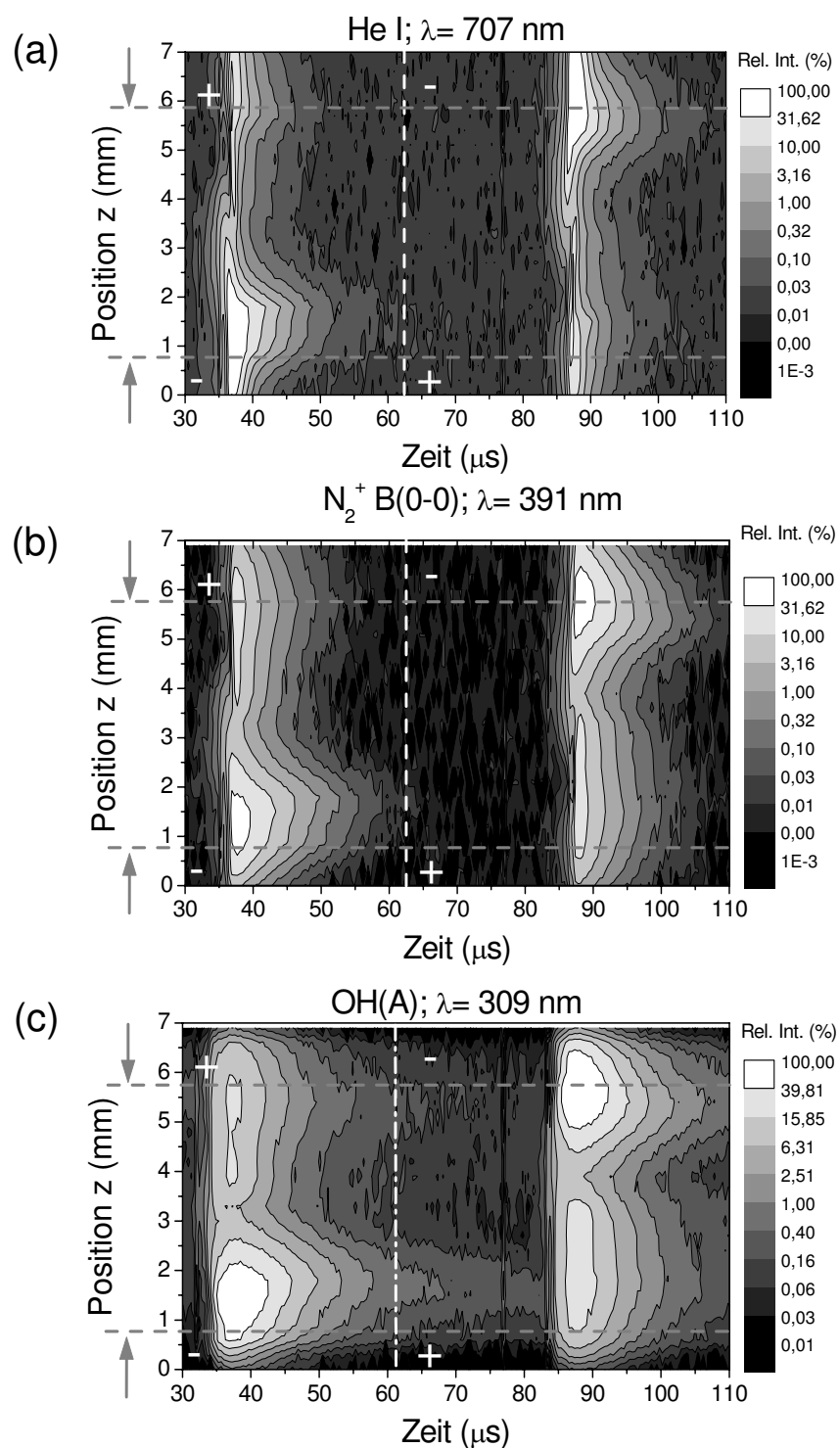


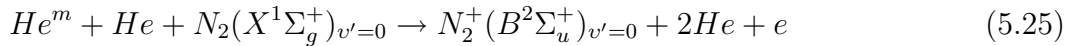
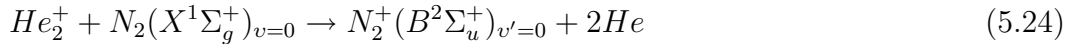
Abbildung 5.12: Räumlich- und zeitlich aufgelöste Intensitätsentwicklungen der diffusen Barrierentladung in Helium mit einer Stickstoffverunreinigung von ca. 20 ppm; Spektrallinien (a) He I-Linie, (b)  $\text{N}_2^+$  (B, 0-0) (c) OH(A, 0-0)

Die Entwicklung der Intensität gibt die Dynamik der jeweiligen angeregten Spezies wieder, da ihre effektiven Lebensdauern kleiner als eine Mikrosekunde sind ( $\tau_{eff} < \tau_{nat}$ ). Gemäss dem in [76] vorgeschlagenen kinetischen Schema wird atomares Helium durch direkten Elektronenstoß angeregt (5.23). Teilbild (a) in der Abb. 5.12 zeigt damit die Entwicklung der hochenergetischen Elektronen in der Entladung.

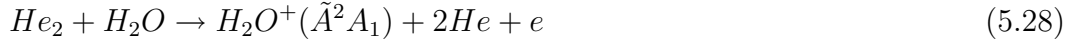
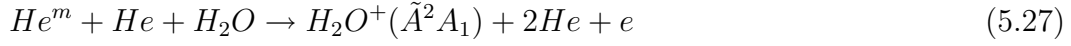
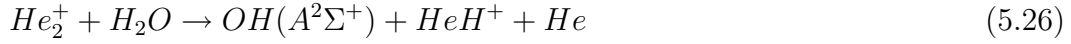


Es wird eine kathodengerichtete Leuchterscheinung beobachtet. Sie startet bei einem Abstand von ca. 2 mm zur Anode und durchquert innerhalb von ca. 2  $\mu$ s den Entladungsspalt. Auch in den Kurzzeitfotos der Entladung von MASSINES et al. wird dieses Verhalten beobachtet [75]. Die Autoren [75] interpretieren diese Leuchterscheinung als den Aufbau eines Kathodenfallgebietes und belegen ihre Annahme mit Ergebnissen numerischer Simulationen. Aufgrund der hohen Anregungsenergie des Zustandes  $He(3^3S)$  ist die Intensität der He I-Linie ein Indikator für die Entwicklung der lokalen elektrischen Feldstärke. Mit der zusätzlichen spektralen Auflösung wird somit erstmalig experimentell verifiziert, dass in der diffusen BE in Helium eine signifikante positive Raumladung aufgebaut wird, die sich zur Kathode hin ausdehnt und dabei das elektrische Feld lokal verzerrt. Bei allen untersuchten Spektrallinien wird neben der kathodengerichteten Leuchterscheinung ein lokales Maximum der Intensität im Gebiet vor der Anode beobachtet. Übereinstimmend mit den Ergebnissen anderer Autoren [75, 72] wird beim Maximum des Entladungsstromes die Struktur einer Glimmentladung festgestellt. Sie besteht (von der Kathode zur Anode gehend) aus einem Kathodenfall mit einem negativen Glimmlicht, einem FARADAY'schen Dunkelraum und einer positiven Säule (vgl. Abb. 2.12).

Nach [76] regen  $He_2^+$  und  $He^m$  neben den Elektronen den  $N_2^+(B)$ -Zustand an (5.24, 5.25). Die  $He_2^+$ -Ionen werden dabei durch Stöße der metastabilen  $He^m$  oder der Helium-Excimer  $He_2$  untereinander sowie durch Dreierstoß zwischen dem  $He^+$ -Ion und zwei Heliumatomen gebildet ((2.31) - (2.33)). Gemäß der Simulationen sind es die wichtigsten Ionen in einem Helium-Plasma bei Atmosphärendruck [75].



Anhand der Intensitätsentwicklung des ersten negativen Systems (Abb. 5.12 (b)) ist festzustellen, dass die Spezies  $He_2^+$ ,  $He_2$  und  $He^m$  innerhalb einiger Mikrosekunden rekombinieren. Zu diesem Ergebnis führen auch numerische Simulationen [75, 85]. An der Intensitätsentwicklung des OH(A)-Radikals (Abb. 5.12 (c)) ist hingegen zu erkennen, dass angeregte Spezies die nächste Halbperiode erreichen. Nach [76] lässt sich der Zustand OH(A) in der diffusen BE in Helium auf zwei unterschiedlichen Wegen besetzen. In der aktiven Phase wird er dominant durch Stöße mit den  $He_2^+$ -Ionen erzeugt (5.26). Im abklingenden Plasma (d.h. wenn die Spannung  $U_g$  auf Null zurückgegangen ist) erfolgt die Anregung durch eine Kette von Reaktionen über die Rekombination des angeregten Wasserions  $H_2O^+(\tilde{A})$ , Gleichungen (5.27)-(5.29).



Da  $He^m$ ,  $He_2$  und  $He_2^+$  wie oben gezeigt schnell rekombinieren, ist der langsame Abfall nur durch die lange Strahlungslebensdauer des Zustandes  $H_2O^+(\tilde{A}^2A_1)$  (10  $\mu$ s [148]) und die Rekombination mit den Elektronen zu verstehen. Folglich liegen nach dem Polaritätswechsel an der Anode Elektronen, OH(A)-Radikale und  $H_2O^+$ -Ionen vor.

Diese Spezies tragen jedoch nicht zum Zünden der nachfolgenden Entladung bei. Die kathodengerichtete Leuchterscheinung startet nicht aus dem Anodenbereich, sondern etwa in der Mitte des Entladungspaltes und zwischen zwei aufeinanderfolgenden Entladungen vergehen ca. 25  $\mu$ s, in denen (abgesehen vom Nachleuchten der OH(A)-Moleküle) keine Entladungsaktivität festzustellen ist. In den Intensitätsentwicklungen ist weiterhin nicht zu erkennen, dass in der positive Säule Elektronen zwischen den einzelnen Entladungspulsen gespeichert werden, wie in [75] vorgeschlagen. Dafür sprechen neben eigenen Resultaten (für Zelle 2 ( $g=2,2$  mm) siehe Anhang B und [145]) die Ergebnisse anderer Autoren [72], denn bei kleineren Entladungspaltweiten wird zwar eine diffuse BE aber keine positive Säule beobachtet.

Die hier vorgestellten experimentellen Befunde zeigen bezugnehmend auf die im Abschn. 2.4.2 diskutierten Vorstellungen, dass der Mechanismus der Entladungshomogenisierung wesentlich durch die gaselektrischen Eigenschaften des Heliums ( $\partial(\alpha_{eff}/n)/\partial(E/n)|_Z$  klein, kleine Zündspannung, breite Entladungskanäle) bestimmt ist. Die Rolle der indirekten Ionisationsprozesse, wie die z.B. der PENNING- oder der Chemoionisation (Gleichungen ((2.27), (2.28), (2.30) -(2.35))) ist vor allem in der Verlangsamung des Durchbruches und den relativ geringen Beitrag der Gasverstärkung (verglichen mit Luft oder  $N_2$ ) zu sehen. Eine Vorionisation durch aktive Spezies aus der vorangegangenen Entladung (wie in Stickstoff) findet in Helium nicht statt. Die Entwicklung der diffusen BE in Helium läuft in ähnlicher Weise ab, wie in den Mikroentladungen, mit dem Unterschied, dass die Zeitskala in Helium aufgrund der Dominanz der indirekten Ionisationsprozesse und der geringeren elektrischen Feldstärke um 3 Größenordnungen höher ist. Bei einem langsamen elektrischen Durchbruch innerhalb einiger Mikroskunden haben die Elektronen genügend Zeit zur radialen Drift, ein räumlich homogenes Plasma wird erzeugt.

In gleicher Weise wie in Helium wurde die diffuse BE in Neon untersucht. Aus den analysierten Spektrallinien sollen hier exemplarisch die drei Linien aus der Tabelle 5.2 betrachtet werden.

Die räumlich und zeitlich aufgelösten Intensitätsentwicklungen der Linien in Tabelle 5.2 sind in der Abb. 5.13 zu sehen. Ergebnisse an weiteren Spektrallinien sowie der Entladungszelle 2 ( $g=2$  mm) befinden sich im Anhang B.

spektraler Übergang	$\lambda$	$E_0$	$\tau_{nat}$
(a) $Ne(3p'(^2P_{1/2})) \rightarrow Ne(3s'(^2P_{1/2})) + h\nu$	585 nm	18,7 eV	0,01 $\mu s$
(b) $H(4d^2D) \rightarrow H(2p^2P)$	486 nm	12,8 eV	0,03 $\mu s$
(c) $OH(A^2\Sigma^+)_{v''=0} \rightarrow OH(X^2\Pi)_{v''=0} + h\nu$	309 nm	4,0 eV	0,70 $\mu s$

**Tabelle 5.2:** In der Abb. 5.13 gezeigte spektrale Übergänge; ihre Wellenlänge  $\lambda$ , sowie die erforderliche Anregungsenergie  $E_0$  und die natürliche Strahlungslebensdauer des energetisch höheren Zustandes  $\tau_{nat}$  sind ebenfalls angegeben [146, 147]

Der Vergleich zwischen den Abb. 5.12 und 5.13 belegt, dass die Mechanismen der diffusen BEen in Helium und Neon gleich sind. Dieses Ergebnis war bereits aus der Betrachtung der elektrischen Charakteristik zu erwarten. In Argon hingegen werden über einen großen Parameterbereich keine diffusen, sondern filamentierte BEen erhalten.

Eine aus diesen Resultaten motivierte, vergleichende Betrachtung zwischen den Edelgasen Helium, Neon und Argon verifiziert experimentell die in obiger Diskussion vorausgesetzte wichtige Rolle der PENNING-Ionisation, die bisher nur aus den numerischen Modellierungen [75, 82] hervorging. Sowohl in Helium als auch in Neon findet sie statt, denn in beiden Gasen verfügen die metastabilen Atome und Excimere über die erforderliche Energie zur Ionisation des Stickstoffes. Argon-Metastabile hingegen können Stickstoff nicht ionisieren (siehe auch Tabelle 5.3). Zum Zünden einer Entladung in Argon ist deshalb eine höhere Gasverstärkung nötig. Dies führt zur Bildung von Mikroentladungen. Zu erwarten ist, dass bei Zugabe geeigneter Gase (mit  $E_{ion} < 11$  eV) auch in Argon PENNING-Ionisationsprozesse stattfinden und sich eine diffuse BE erzeugen lässt. Diese Hypothese zu testen, bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

$E_m^{He}$	>	$E_m^{Ne}$	>	$E_{ion}^{N_2}$	>	$E_m^{Ar}$
(20 eV)		(16,6 eV)		(15,6 eV)		(11,6 eV)

**Tabelle 5.3:** Vergleich der Energie der metastabilen Niveaus von He, Ne und Ar mit der Ionisationsenergie von  $N_2$



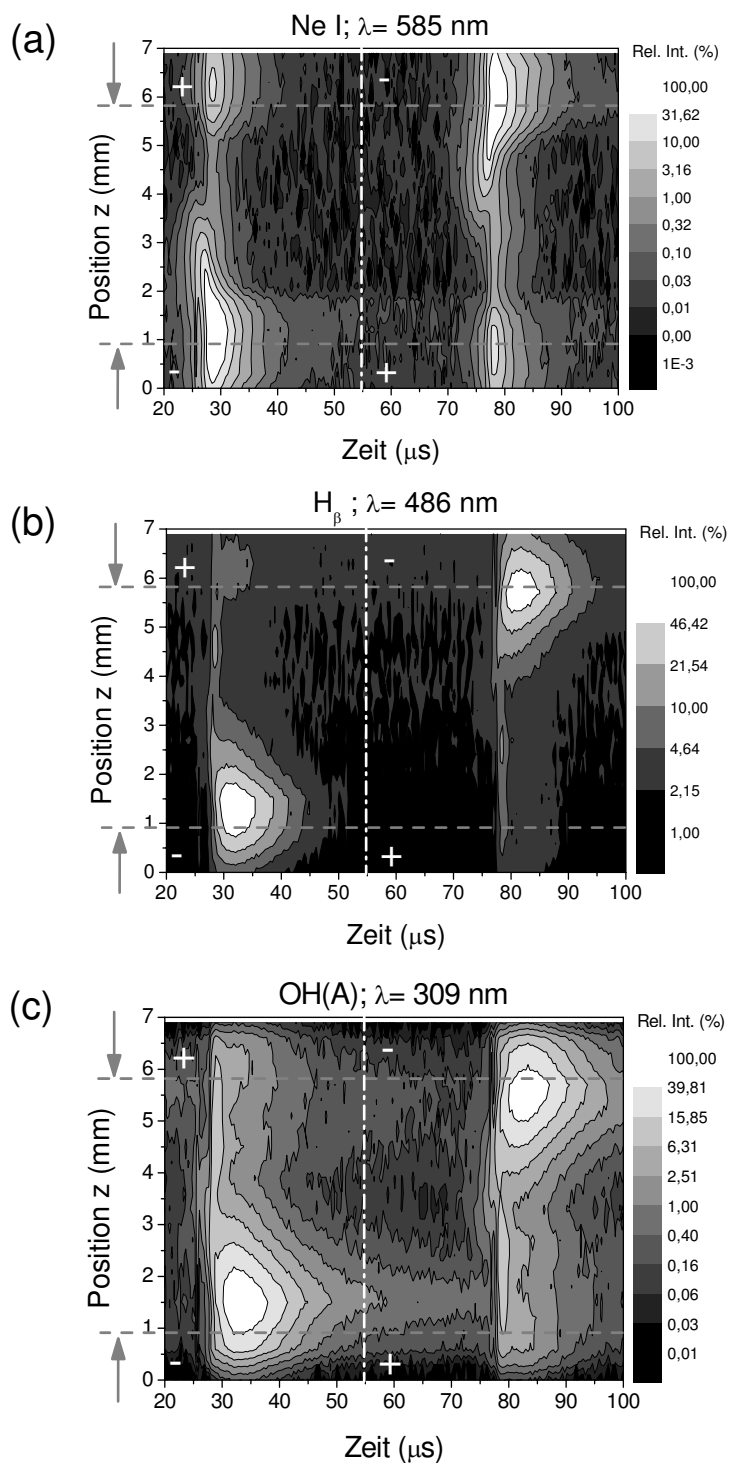
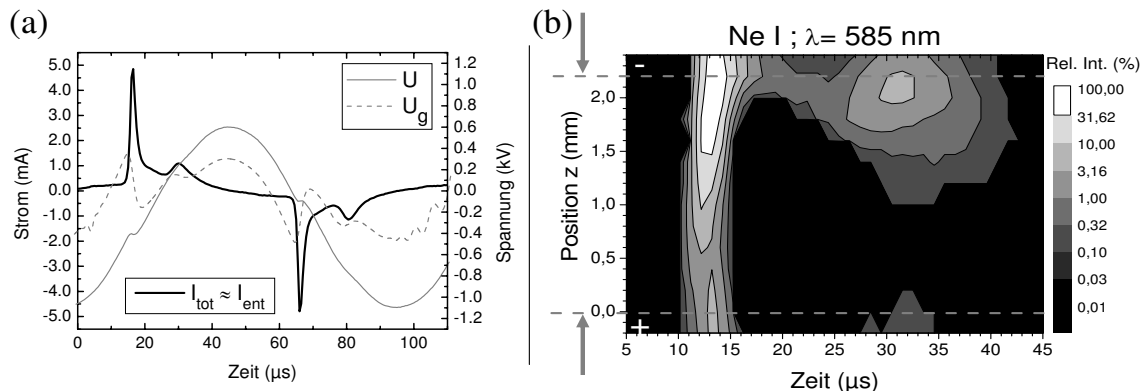


Abbildung 5.13: Räumlich- und zeitlich aufgelöste Intensitätsentwicklungen der diffusen Barrierentladung in Neon mit einer Stickstoffverunreinigung von ca. 20 ppm; Spektrallinien (a) Ne-Linie, (b)  $H_{\beta}$  (c) OH(A, 0-0)

Durch Erhöhung der Spannung und/oder Zumischung von Stickstoff (unterhalb von einem Prozent) kommt es sowohl in Helium als auch in Neon zu einem Auftreten mehrerer Strompulse pro Halbperiode. Bis zu vier Pulse pro  $T/2$  können in den Entladungszellen 2 und 3 erzeugt werden. Auch von einer Reihe anderer Autoren wurde dieses Resultat erhalten [71, 149]. Dieses Phänomen lohnt einer weiteren Analyse, da sich bei einer weiteren Erhöhung der Spannung oder des Grades der Verunreinigung aus diesem Regime ein filamentierter Modus entwickelt. Ähnlich wie beim Übergang von diffuser BE in Stickstoff zu filamentierter BE in  $N_2/O_2$ -Gasgemischen sind aus der Untersuchung des Übergangsverhaltens Beiträge zum Verständnis des Mechanismus der diffusen BEen in den Edelgasen zu erwarten.

In der Abb. 5.14 (a) ist exemplarisch der Strom- und Spannungsverlauf einer diffusen BE mit zwei Strompulsen pro Halbperiode in Neon mit 400 ppm  $N_2$  bei  $g=2,2$  mm dargestellt. Daneben (Teil (b)) ist die räumlich- und zeitlich aufgelöste Intensitätsentwicklung der Ne-Linie bei 585 nm gezeigt. Auch hier wurden mehrere Spektrallinien untersucht. Die Intensitätsverläufe der nicht gezeigten Linien sind im Anhang B und [145] zu finden.



**Abbildung 5.14:** (a) Strom- und Spannungsverlauf einer diffusen BE mit zwei Entladungspulsen pro Halbperiode in Neon mit einer Stickstoffverunreinigung von 400 ppm (Entladungszelle 2); (b) zugehörige räumlich- und zeitlich aufgelöste Intensitätsentwicklung einer ausgewählten Ne-Linie (Zeitauflösung:  $1 \mu s$ )

Übereinstimmend mit I-CCD-Kameraaufnahmen von MANGOLINI et al. [71] zeigen die Resultate in der Abb. 5.14, dass jeder Strompuls einer separaten Entladung entspricht. Die einzelnen Entladungen unterscheiden sich im Ablauf nicht von der diffusen BE mit einem Puls pro  $T/2$  (kathodengerichtete Leuchterscheinung). Im Teilbild (a) ist zu erkennen, dass nach dem ersten Puls sowohl die angelegte als auch die über dem Entladungsspalt abfallende Spannung wieder ansteigen. Die Zündspannung wird ein weiteres Mal überschritten und eine zweite Entladung wird in der selben Halbperiode generiert.

Die Autoren [71] können zusätzlich zeigen, dass die einzelnen Pulse an unterschiedlichen radialen Positionen im Entladungsvolumen zünden und interpretieren ihre Beobachtung mit der Verteilung der Oberflächenladungen. Diese ist nach dem ersten Puls in den äußeren Entladungsbereichen kleiner als im Zentrum. Außen ist

daher eine kleinere lokale Feldstärke für den zweiten Durchbruch erforderlich. Zusammenfassend ist aus den eigenen und den Resultaten aus [71] zu schliessen, dass bei Zugabe von Stickstoff oder der Erhöhung von  $U_{max}$  infolge des größeren Beitrages der Gasverstärkung eine räumliche Inhomogenität im Entladungsvolumen entsteht, die zur Filamentierung führt.

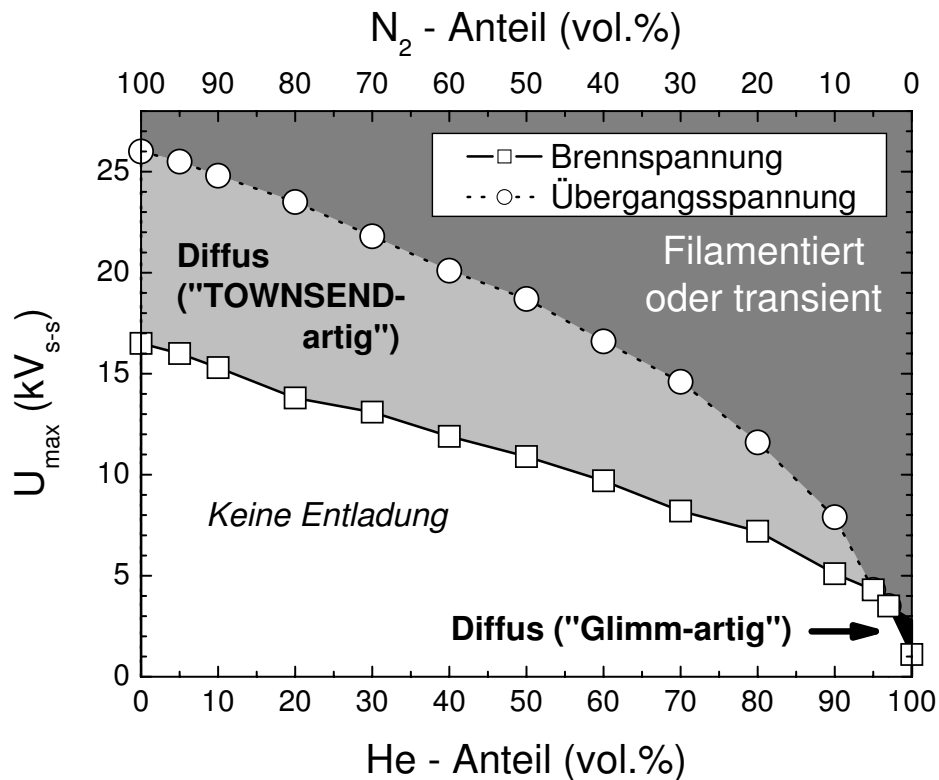
### 5.2.4 N<sub>2</sub>-Edelgas-Gemische

In den Abschnitten 5.1 und 5.2.1-5.2.3 sind die Unterschiede zwischen dem diffusen Modus in Stickstoff einerseits und in den Edelgasen Helium und Neon andererseits herausgearbeitet worden. Eine sich daraus ableitende, interessante Fragestellung ist, ob und wie man das eine diffuse Regime in das andere überführen kann. Daher wird im nächsten Experiment die Gaszusammensetzung systematisch von reinem Stickstoff zu reinem Edelgas verändert und dabei das Verhalten der Entladung beobachtet. Die Untersuchung erfolgt an der Entladungszelle mit den halbrunden Elektroden und bei einer Anregungsfrequenz von 6,95 kHz. Neben Helium und Neon wird auch Argon eingesetzt.

Qualitativ wird für jedes der drei verwendeten Edelgase das gleiche Ergebnis erhalten (siehe Anhang B, [150]), mit der Ausnahme, dass in reinem Argon eine filamentierte, in Helium und Neon eine diffuse BE brennt. Exemplarisch ist das Ergebnis für Helium in der Abb. 5.15 dargestellt. Aufgetragen ist die Brennspannung, welche notwendig ist, die Entladung aufrecht zu erhalten und die Übergangsspannung, bei der ein Wechsel zum filamentierten Entladungsmodus zu beobachten ist. Die Unterscheidung zwischen den einzelnen Moden wird anhand der elektrischen Charakteristik (Stromoszillogramm) vorgenommen.

Überraschenderweise wird bei Heliumanteilen von über 90 vol.% noch eine diffuse BE wie in Stickstoff („TOWNSEND-artig“) erhalten (vorausgesetzt eine entsprechende Reduzierung der Amplitude der Betriebsspannung erfolgt). Dieser Befund ist ein weiterer Hinweis auf die wichtigen Rolle der metastabilen  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle in der diffusen BE in Stickstoff, wie in Abschn. 5.1 ausführlich diskutiert. Die Metastabilen werden durch molekularen Sauerstoff sehr effektiv gequenchet, was die Filamentierung verursacht (Abschn. 5.1.4). Durch die Edelgasatome findet hingegen keine effektive Stoßlöschung statt, wie ein einfacher Vergleich der Energieniveauschemata von Stickstoff und Helium zeigt. Die Energieniveaus des Zustandes  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  und den angeregten Heliumatome unterscheiden sich um mindestens  $\Delta E = 13,5$  eV. Bei Neon sind es 10 eV und bei Argon noch 5 eV Differenz. Da somit durch Zugabe von Helium die Dichte der  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle nicht so stark vermindert wird, wie z.B. durch eine Sauerstoffverunreinigung, wird auch bei hohen Heliumanteilen die diffuse, „TOWNSEND-artige“ Entladung generiert. Bei 90 vol.% Helium werden nicht mehr genügend  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle durch Elektronenstoß erzeugt, die Entladung wird filamentiert.

Die Resultate zeigen weiter, dass das Auftreten der Filamentierung mit dem Prozess der Gasverstärkung verknüpft ist. Durch die Veränderung der Gaszusammensetzung



**Abbildung 5.15:** Brenn- und Übergangsspannung von Barrierenentladungen in unterschiedlichen Gasgemischen aus Stickstoff und Helium ( $g = 1,4 \text{ mm}$ ;  $f = 6,95 \text{ kHz}$ , halbrunde Elektroden, Konfiguration GG)

ändert sich die EEVF. In Edelgasen wird deshalb bei gleichem  $E/n$  stets eine höhere kinetische Temperatur der Elektronen erhalten als in Stickstoff [14]. Daher nehmen die Amplituden der Brennspannung und der Übergangsspannung mit dem Heliumgehalt ab. Ist die angelegte Spannung zu groß (d.h. größer als die Übergangsspannung), dominiert die Gasverstärkung und es kommt zur Filamentierung.

Nur in fast reinem Helium wird die diffuse "Glimm-artige" Entladung erhalten. In diesem Falle spielt die Vorionisation durch Metastabile keine Rolle. Der Übergang in das filamentierte Regime wird auch hier vollzogen, wenn die angelegte Spannung und damit die Gasverstärkung zu groß werden. Durch eine geringfügige Stickstoffzumischung wird die Zündfeldstärke erhöht und die Filamentierung begünstigt.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Dissertation wurde die raum-zeitliche Entwicklung von Barrierentladungen bei Atmosphärendruck untersucht. Die Arbeit hatte folgende Schwerpunkte:

1. Die Untersuchung einzelner Mikroentladungen im filamentierten Entladungsregime in Stickstoff-Sauerstoff-Gasgemischen.
2. Die Untersuchung der diffusen Barrierentladung in Stickstoff und des Überganges zum filamentierten Modus durch systematische Zumischung von Sauerstoff.
3. Die Untersuchung der diffusen Barrierentladungen in den Edelgasen Helium und Neon.

Die Barrierentladungen wurden in beidseitig behinderten, symmetrischen Entladungsanordnungen im Mittelfrequenz-Bereich betrieben.

In einer filamentierten Barrierentladung besteht das Plasma aus einer Vielzahl, in der Regel statistisch verteilter, kurzlebiger Mikroentladungen. Diese können, solange keine Überlagerung ihrer Fußpunkte stattfindet, als voneinander unabhängige Objekte behandelt werden. Damit ist die einzelne Mikroentladung für das gesamte Plasma repräsentativ. Die **Untersuchung einzelner Mikroentladungen** stellt aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer (ca. 20 ns), ihrer kleinen räumlichen Ausdehnung (Radius ca. 0,2 mm) und ihrem statistischen Auftreten hohe Anforderungen an die Plasmadiagnostik.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine *neuartige Plasmadiagnostik* eingesetzt und etabliert: die *Cross-Correlation-Spectroscopy* (CCS). Sie ermöglicht die Aufnahme der räumlich, zeitlich und spektral aufgelösten Intensitätsentwicklung an statistisch auftretenden Mikroentladungen mit einer Zeitauflösung im sub-ns- und einer örtlichen Auflösung im sub-mm-Bereich. Da die CCS auf einer zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung basiert, ist sie zudem die empfindlichste Methode zur emissionsspektroskopischen Diagnostik der lichtschwachen Mikroentladungen.

Mit der CCS werden die Intensitätsentwicklungen von einzelnen Schwingungsbanden des ersten negativen und zweiten positiven Systems von Stickstoff aufgenommen. Zur

Besetzung der angeregten Zustände beider Systeme ( $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$ ,  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$ ) werden unterschiedliche Anregungsenergien benötigt. Durch die spektrale Auflösung der CCS können deshalb aus den aufgenommenen Intensitätsverläufen Aussagen zur zeitlichen Entwicklung lokaler Plasmaparameter gewonnen werden. Ergänzt wird die CCS in dieser Arbeit durch Strom- und Spannungs-Oszillographie, optische Emissionsspektroskopie sowie eine I-CCD-Kamera zur Kurzzeitfotografie.

Übereinstimmend mit den etablierten Vorstellungen zum Mechanismus der Mikroentladung in synthetischer Luft werden mit der CCS folgende drei Phasen der *Entladungsentwicklung* beobachtet: (i) Vorphase, (ii) Durchbruchphase und (iii) Abklingphase. Die Durchbruchphase ist charakterisiert durch die Propagation einer kathodengerichteten Ionisationswelle. Sie wird durch das selbstverstärkte Anwachsen der positiven Raumladung im Entladungsspalt und damit eine fortschreitende lokale Verzerrung des elektrischen Feldes verursacht. Im rückwärtigen Gebiet der Ionisationswelle driften die Elektronen zur Anode. Entlang ihres Weges bilden sie weitere Ionen und regen Moleküle zum Leuchten an. Eine zweite Leuchterscheinung, das Anodenglimmen, wird beobachtet.

Die CCS-Resultate erweitern die Vorstellungen zum Mechanismus der Mikroentladung. Entgegen der Annahme, dass sie durch einen Kanaldurchbruch hervorgerufen wird, zeigen die CCS-Ergebnisse, dass bei den gegebenen Bedingungen in der Vorphase ein TOWNSEND'scher Durchbruch erfolgt. Er hat eine Mindestdauer von 100 ns und ist gekennzeichnet durch den langsamen Aufbau einer positiven Raumladung an der Anode, die bei Erreichen einer kritischen Größe die Entwicklung der kathodengerichteten Ionisationswelle auslöst. Der Verlauf der lokalen elektrischen Feldstärke kann an der Intensitätsentwicklung des ersten negativen Systems von Stickstoff erstmalig detailliert und zeitlich aufgelöst verfolgt werden. Ihr Maximum befindet sich am Kopf der kathodengerichteten Ionisationswelle. Es bewegt sich mit exponentiell anwachsender Geschwindigkeit auf die Kathode zu. Die maximale Geschwindigkeit läßt sich geometrisch aus der Intensitätsverteilung zu  $v = 10^6$  m s<sup>-1</sup> ermitteln.

Ein von mehreren Autoren vorgeschlagenes Modell, mit dem aus den gemessenen Intensitäten des ersten negativen und zweiten positiven Systems von Stickstoff die reduzierte elektrische Feldstärke bestimmt werden kann, wird in dieser Arbeit auf die Mikroentladung in Luft angewandt. Erstmals erfolgt damit eine experimentelle *zeitaufgelöste Bestimmung der lokalen Plasmaparameter* reduzierte elektrische Feldstärke  $E/n$  und Elektronendichte  $n_e$ .

Das Maximum von  $E/n$  nimmt in Korrelation mit der Propagation der Ionisationswelle von ca. 120 Td an der Anode auf etwa 250 Td an der Kathode zu. Das lokale Maximum von  $n_e$  wird hingegen an der Anode erhalten. In Kombination mit Strompulsmessungen kann der Maximalwert der lokalen Elektronenkonzentration auf  $n_e^{max} \approx 10^{12}$  cm<sup>-3</sup> abgeschätzt werden. Daher wird im Mikroentladungskanal sowohl im Gebiet vor der Anode als auch an der Kathode molekularer Sauerstoff durch freie energiereiche Elektronen dissoziiert. Die Konzentration des gebildeten Ozons weist deshalb an beiden Elektroden ein lokales Maximum auf.

Die raum-zeitliche Entwicklung der *Mikroentladungen in unterschiedlichen  $N_2/O_2$ -Gasgemischen* erfolgt in allen Gasgemischen nach dem gleichen Mechanismus (Phasen (i)-(iii), siehe oben). Die Geschwindigkeit der kathodengerichteten Ionisationswelle hängt überraschenderweise nicht vom Sauerstoffgehalt ab. Dieses Resultat lässt einen signifikanten Einfluss negativer Ionen auf die Entladungsentwicklung (Abschwächung der positiven Raumladung, Detachment) vermuten.

Übereinstimmend mit der Literatur ist festzustellen, dass das Abklingen der Mikroentladungen durch die Elektronenanlagerung an Sauerstoff und die Stoßlöschung der angeregten Spezies kontrolliert wird. Letztere beeinflusst allerdings nur die lokale Strahlungskinetik der angeregten Zustände  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$  und  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0}$ . Ihre experimentell bestimmten effektiven Lebensdauern stimmen gut mit Literaturwerten überein.

Bei ausgewählten Bedingungen (6 vol.%  $O_2$  in  $N_2$ ) erfolgten *räumlich zweidimensional aufgelöste CCS-Messungen* der Intensitätsentwicklung des zweiten positiven Systems von Stickstoff. Diese Ergebnisse liefern erstmals ein vollständiges experimentell ermitteltes Bild der axialen und radialen Propagation einer einzelnen Mikroentladung. Die Vorphase findet nur in einem kleinen Bereich des anodischen Dielektrikums von ca. 0,5 mm Durchmesser statt. Die Entwicklung der Mikroentladung im kontinuierlichen Wechselspannungsbetrieb wird, entgegen den etablierten Vorstellungen, durch die Restladungen ihrer Vorgängerin auf der Barriere initiiert.

Der durch die Ionisationswelle gebildete Plasmakanal hat, wie auch in den Arbeiten anderer Autoren gezeigt, einen Radius von  $r_0 \approx 0,1$  mm. Durch die örtliche Aufladung der Dielektrika im Fußpunkt der Mikroentladung weitet sich diese an beiden Elektroden auf einen Radius von mehr als 0,3 mm auf. Simultan mit den Vorgängen im Entladungsvolumen entwickeln sich die Oberflächenentladungen, die infolge einer sich radial ausdehnenden Ladungsträgerverteilung auf den Barrieren mit einer mittleren Geschwindigkeit von  $10^5$  m s<sup>-1</sup> radial nach außen propagieren. Ergänzende I-CCD-Kameraaufnahmen zeigen die Struktur dieser Oberflächenentladungen. Auf dem kathodischen Dielektrikum werden, wie auch von anderen Autoren, Gleitentladungen in Form von LICHTENBERG-Figuren beobachtet. Auf der Anode wird eine diffusere Struktur erhalten, die aber durch die von der vorangegangenen Mikroentladung hinterlassene inhomogene Verteilung positiver Ionen auf der Barrieren leicht verzweigt ist.

Zukünftige Aktivitäten zur Untersuchung von Mikroentladungen werden der Bestimmung von Plasmaparametern für unterschiedliche Gaszusammensetzungen gewidmet. Damit soll der Einfluss negativer Ionen auf die Eigenschaften der Mikroentladungen näher betrachtet werden. Ein weiteres Ziel ist es, die Verteilung der elektrischen Feldstärke und der Elektronendichte räumlich zweidimensional sowie zeitlich aufgelöst zu ermitteln. Voraussetzung hierfür ist eine verbesserte örtliche Stabilität der Mikroentladungen. Die absolute Kalibrierung der CCS-Anlage mit einer TOWNSEND'schen Entladung wird ebenfalls weiter verfolgt. Eine weitere interessante Fragestellung ist der direkte Nachweis von negativen Ionen (z.B. durch Photo-Detachment) und die Untersuchung der Vorgänge und Mechanismen in den Oberflächenentladungen.

Mit der in dieser Arbeit etablierten Methode der CCS können filamentierte Barrierenentladungen auch in anderen Arbeitsgasen untersucht werden. Da Barrierenentladungen ein hohes Anwendungspotenzial besitzen, gibt es eine Vielzahl von interessanten Fragestellungen, welche die Untersuchung relevanter Elementarprozesse und die Optimierung industrieller Verfahren betreffen (Strahlungserzeugung, Oberflächenbearbeitung, plasmachemische Stoffwandlung etc.). Ebenso ist auch eine Untersuchung anderer filamentierter Gasentladungen, wie z.B. der Koronaentladung oder der coplanaren Barrierenentladung möglich.

Bei Sauerstoffanteilen unterhalb von 0,05 vol.% in Stickstoff wird, wie auch von einer ganzen Reihe anderer Autoren, statt der Mikroentladungen eine diffuse Barrierenentladung erhalten. Sie unterscheidet sich signifikant von der filamentierten Form: Sie hat eine Dauer von ca. 40  $\mu$ s, bedeckt die Elektrodenoberfläche gleichmäßig und zeigt ein periodisches Verhalten. Zur **Untersuchung der diffusen Barrierenentladung in Stickstoff** erfolgte eine Modifizierung der CCS-Apparatur. Diese ermöglicht es, die Entwicklung dieser Entladung spektral, räumlich sowie zeitlich (im Mikrosekunden-Bereich) aufgelöst aufzunehmen. Die erhaltene Intensitätsentwicklung des zweiten positiven Systems von Stickstoff hat ihr lokales Maximum an der Anode und zeigt damit in Übereinstimmung mit der Literatur, dass die diffuse Barrierenentladung in Stickstoff die Struktur einer TOWNSEND-Entladung besitzt. Es wird keine Verzerrung des elektrischen Feldes durch Raumladungen im Entladungsspalt aufgebaut.

Darüber hinausgehend wird anhand der Intensitätsentwicklungen des  $NO_\gamma$ -Systems und des  $ON_2^*$ -Excimers gezeigt, dass in der Entladung effizient metastabile  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle durch Elektronenstoßanregung, hauptsächlich an der Anode, gebildet werden. Aufgrund ihrer hohen effektiven Lebensdauer von mehreren zehn Mikrosekunden liegt auch nach dem Polaritätswechsel eine hohe Dichte von  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Molekülen an der Kathode vor. Die Resultate belegen eine direkte Korrelation zwischen der Existenz der metastabilen  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle und dem Auftreten des diffusen Entladungsregimes. Die Zugabe von molekularem Sauerstoff führt infolge der effektiveren Stoßlöschung zu einer Abnahme in der Dichte der Metastabilen und damit zur Filamentierung der Entladung.

Diese Ergebnisse stützen einen in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismus zur Bildung der diffusen Barrierenentladung in Stickstoff. Danach stellen die metastabilen Moleküle einen Energiespeicher dar, der durch Vorionisationsprozesse (Sekundärelektronenemission, PENNING-Ionisation) für die Bereitstellung von freien Elektronen unterhalb der Zündspannung sorgt. Durch welche Prozesse die Metastabilen im Einzelnen zur Homogenisierung beitragen, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Dazu bedarf es weiterer experimenteller Untersuchungen, wie z.B. der Bestimmung von Oberflächenwechselwirkungsparametern und der direkten Messung der Dichte der Metastabilen.

Die **Untersuchung der diffusen Barrierenentladungen in Helium und Neon** erfolgt in gleicher Weise wie in Stickstoff. Die Ergebnisse zeigen, dass in beiden Gasen ein gleicher Mechanismus der Entladungsentwicklung vorliegt. Dieser unterscheidet sich signifikant von der diffusen Barrierenentladung in Stickstoff. Übereinstimmend



mit der Literatur wird die Struktur einer transienten Glimmentladung erhalten, in der es zur Ausbildung eines hohen elektrischen Feldes an der Kathode kommt. Aus den gemessenen Intensitätsentwicklungen geht nicht hervor, dass in diesem Regime eine Vorionisation durch aktive Spezies aus der vorangegangenen Entladung stattfindet.

Vergleichende Betrachtungen zwischen Helium, Neon, Argon und Stickstoff bestätigen die aus numerischen Modellen belegte, wichtige Rolle der PENNING-Ionisation. Durch Stöße zwischen den Stickstoff-Molekülen (Verunreinigung) und den angeregten Spezies der Edelgase (Metastabile und Excimere) wird in Helium und Neon effektiv zur indirekten Ionisation beigetragen. In Argon hingegen findet keine PENNING-Ionisation statt. Daher wird in diesem Gas stets eine Filamentierung beobachtet.

Zurückgreifend auf die in der Literatur entwickelten Vorstellungen zum Mechanismus der Entladungshomogenisierung in Helium ist festzustellen, dass durch den signifikanten Beitrag indirekter Ionisationsprozesse die Werte der Zündspannung reduziert und die Bedeutung der Gasverstärkung zurückgesetzt werden. Unter diesen Voraussetzungen läuft der elektrische Durchbruch innerhalb mehrerer Mikrosekunden ab. So bleibt der Entladung genügend Zeit, sich auch radial auszudehnen. Wird der Grad der Verunreinigung des Arbeitsgases mit Stickstoff zu groß, verliert die indirekte Ionisation auf Kosten der Gasverstärkung an Einfluss, die Zündspannung wird erhöht. Die Entladung wird radial inhomogen und geht in das filamentierte Regime über.

Um den Beitrag einzelner Prozesse auf die Entladungshomogenisierung zu klären sind auch in den diffusen Barrierenentladungen in Helium und Neon weiterführende Experimente notwendig: Anzustreben sind ein direkter experimenteller Nachweis der relevanten aktiven Spezies (Metastabile, Excimere) und die Untersuchung des Einflusses der elektrisch aufgeladenen Barrieren auf das Plasma.

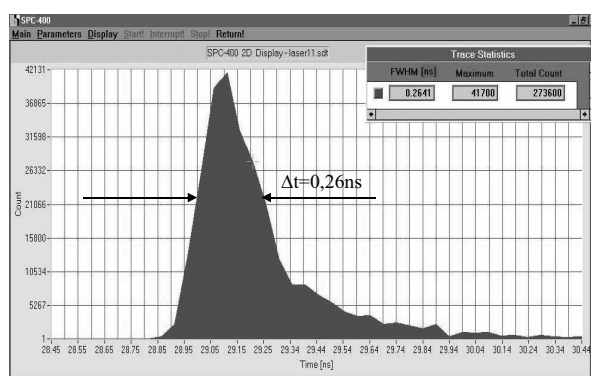
# Anhang A

## Zum Versuchsaufbau

### Zum Test der Messapparatur

Zum Test der Funktion der TC-SPC-Messkarte SPC-530 wurde ein Laserpuls bekannter Halbwertsdauer mit der Apparatur vermessen. Beim Laser handelt es sich um einen Diodenlaser (Becker & Hickl GmbH, BHL-150), der Impulse mit einer Frequenz von 50 MHz erzeugt. Abhängig von der Leistung, die über die Stromversorgung reguliert wird (0,1 ... 2,5 mW), hat der Pulse eine Halbwertsdauer von 0,09 bis 0,25 ns.

Zur Messung wird das Laserlicht auf den SEV 1 gerichtet. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Detektors wird dieser zum Schutz mit einem schwarzen Klebeband verschlossen (die Empfindlichkeit reicht aus, den Laserimpuls durch dieses hindurch zu messen). Der Laser verfügt über einen Triggersignal-Ausgang, dieses Signal dient bei dieser Testmessung als SYNC-Signal.



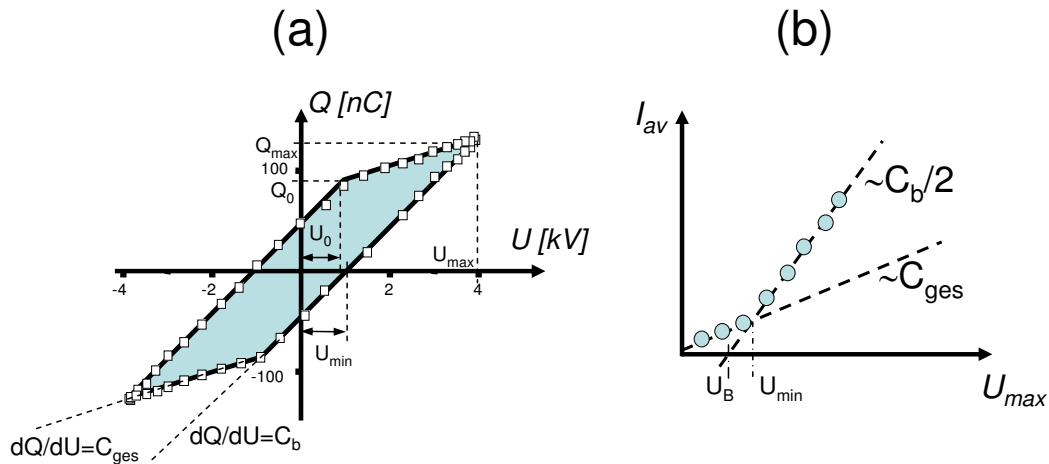
**Abbildung A.1:** Mit dem SPC-530 und dem SEV 1 (PMH-100-04) vermessener Laserpuls

In der Abb. A.1 ist das Resultat der Messung bei maximaler Leistung gezeigt. Der vermessene Laserpuls stimmt gut mit dem im Datenblatt des Lasers angegebenen Verlauf überein. Auch der Wert der Halbwertsbreite ist korrekt.

## Elektrische Charakterisierung mit der Spannungs-Ladungs-LISSAJOUS-Figur

Die Spannungs-Ladungs-LISSAJOUS-Figur kommt in dieser Dissertation nicht primär zum Einsatz. Da sie ein sehr bewährtes Verfahren zur elektrischen Charakterisierung ist, soll an dieser Stelle kurz auf sie eingegangen werden.

Die in der Abb. A.2 (a) dargestellte LISSAJOUS-Figur wird erhalten, wenn statt des Stromes die übertragene Ladung  $Q(t)$  oszillographiert und in Abhängigkeit von  $U(t)$  aufgetragen wird.



**Abbildung A.2:** (a) Spannungs-Ladungs-LISSAJOUS-Figur (b) statische elektrische Spannungs-Strom-Charakteristik

Die Fläche der entstandenen Figur ist die pro Periode in die BE dissipierte Energie  $E_{el}$ .

$$E_{el} = \int U(t)I(t)dt = \int U(t)dQ \quad (\text{A.1})$$

Die erstmals von MANLEY vorgestellte Formel für die umgesetzte elektrische Leistung  $P_{el} = fE_{el}$  für eine beidseitig behinderte BE wie in Abb. 2.5 lautet [19]:

$$P_{el} = 2f \frac{C_b}{1 + 2C_g/C_b} U_{\min}(U_{\max} - U_{\min}). \quad (\text{A.2})$$

Dabei steht  $U_{min}$  für den Wert der extern gemessenen Brennspannung  $U_B$ .  $U_{min}$  und  $U_B$  sind bei einer beidseitig behinderten, symmetrischen BE wie folgt miteinander verknüpft:

$$U_{min} = (1 + 2C_g/C_b)U_B \quad (\text{A.3})$$

Die Spannung  $U_B$  als makroskopischer Parameter kann also mittels elektrischer Messungen bestimmt werden. Mit der Kenntniss von  $U_{min}$  kann die Anzahl der ME-Serien pro Halbperiode  $N_{T/2}$  bestimmt werden, vorausgesetzt, dass alle Serien die gleiche Ladung  $\Delta Q$  umsetzen.

$$N_{T/2} \approx \frac{C_b}{\Delta Q}(U_{max} - U_{min}) \quad (\text{A.4})$$

Wenn alle ME einer Serie ähnliche Eigenschaften haben, gilt  $\Delta Q = zq$ . Dabei sind  $q$  die transferierte Ladung einer einzelnen ME und  $z$  die Anzahl der MEen in einer Serie.  $q$  nimmt bei gleichem  $g$  und gleichem Druck  $p$  sowie der gleichen Barrieren- und Gasart immer den selben Wert an, unabhängig von  $U$ . Eine sich daraus ergebende räumlich und zeitlich gemittelte reduzierte elektrische Feldstärke

$$\langle E/p \rangle = \frac{U_B}{gp} \quad (\text{A.5})$$

ist ein nützlicher Ähnlichkeitsparameter.

In der Abb. A.2 (b) ist eine statische elektrische Spannungs-Strom-Charakteristik einer BE gezeigt. Die mittlere elektrische Stromstärke  $I_{av}$  ist als Funktion der Amplitude der Betriebsspannung  $U_{max}$  aufgetragen. Diese Darstellung wird ebenfalls häufig zur elektrischen Charakterisierung benutzt. Die sich ergebene Kurve besteht aus zwei Geraden, die auch dem Anstieg der Seiten der LISSAJOUS-Figur entsprechen. Im ersten Teil der Kurve ist die Spannung zu klein, um eine Entladung zu zünden. Der Anstieg der Geraden ergibt sich aus der gesamten Kapazität der Entladungsanordnung  $C_{ges}$ . Bei  $U_{max} \geq U_{min}$  brennt die Entladung zweimal pro Periode. Die Kurve geht in die zweite Gerade über, deren Anstieg nur noch durch die Kapazität der Barrieren  $C_b/2$  bestimmt ist. Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abzisse kann die Brennspannung  $U_B$  bestimmt werden.

## Abschätzung der erforderlichen Durchflußrate

Der Gasdurchsatz  $Q$  ist so zu wählen, daß eine Anreicherung von Reaktionsprodukten (z.B. Ozon, Stickoxide) im Reaktor ausgeschlossen werden kann. Ozon kann z.B. zu einer Erhöhung der Brennspannung und zum schnelleren Erlöschen der Filamente führen.

Zur Abschätzung wird sich an der Ozonbildung orientiert, denn sie ist der wichtigste chemische Prozess in einer BE in Luft und darüber hinaus gut untersucht.

Die energetische Ozonausbeute  $A$  eines Ozonerzeugers mit einem Elektrodenabstand  $d = 1mm$  bei Luftbetrieb liegt bei [39]:

$$A = 100 g \frac{[O_3]}{kWh} \quad (A.6)$$

Die in die BE dissipierte Leistung  $P$  wurde mit der  $U$ - $Q$ -LISSAJOUS-Figur bestimmt. Sie beträgt  $P = 95mW$ . Das ergibt eine Ozonausbeute von

$$M = 9,5 mg[O_3]/h = 0.16mg[O_3]/min \quad (A.7)$$

Die Dichte von Ozon ist  $\vartheta = 2,22 kg m^{-3} = 2,22 mg ml^{-1}$ , d.h.:

$$M = 0,075 ml[O_3]/min = 0,075 sccm \quad (A.8)$$

ist die pro Zeiteinheit gebildete Menge an Ozonvolumen.

Bei einem Durchfluß von  $Q = 750 sccm$  stellt sich im Rezipienten eine Ozonkonzentration von

$$[O_3] = M/Q = \frac{0,075}{750} = 0,01\% \quad (A.9)$$

ein. Sie ist damit hinreichend klein und eine Rückwirkung auf die MEen kann ausgeschlossen werden.

## Absolute Intensitäten

Die Einzelphotonenzählung über einen Zeitraum  $t_{akk}$  liefert eine bestimmte Anzahl von Photonen. Um aus dieser Anzahl auf die Intensität (Bestrahlungstärke) der Lichtquelle zu schließen, ist zu beachten, dass nur ein Teil der emittierten Photonen vom Detektor erfasst werden kann. Außerdem muss die Beziehung (3.6) berücksichtigt werden.

Die Zahl der pro Zeiteinheit von den MEen emittierten Photonen ist das Produkt aus der Dichte  $n_Y$ , dem EINSTEIN-Koeffizienten  $A_{00}^Y$ , integriert über das betrachtete Entladungsvolumen  $dV$ .

$$\frac{dN_{em}(\lambda_Y)}{dt} = \int n_Y A_{00}^Y dV \quad (A.10)$$

Ein isotrope Verteilung vorausgesetzt gilt:

$$\frac{dN_{em}(\lambda_Y)}{dt} = n_Y A_{00}^Y \Delta V \quad (\text{A.11})$$

Nur ein Bruchteil der emittierten Photonen gelangt durch die optischen Bauteile zum Detektor. Die emittierte Strahlung wird nur für einen bestimmten Bereich der Raumwinkel  $d\Omega$  erfasst. Der Raumwinkel wird durch den Querschnitt des Fensters und der Linsen bestimmt. Der von der Messanordnung registrierte Photonenfluss ist weiter von den Transmissionseigenschaften der optischen Komponenten (Linsen, Fenster, Lichtleitfaser), der Effizienz des Reflexionsgitters und der spektralen Empfindlichkeit des Detektors abhängig. Diese Faktoren können zu einer Apparatfunktion  $O(\lambda)$  zusammengefasst werden. Die Apparatfunktion kann so definiert werden, dass für die Zahl der registrierten Photonen  $N$  gilt:

$$N = N_{em} O(\lambda). \quad (\text{A.12})$$

Damit folgt für die Intensität die Beziehung

$$I_Y(\vec{r}, t) = A_{00}^Y n_C(\vec{r}, t) \Delta V \cdot O(\lambda_Y) \cdot \frac{hc}{\lambda_Y} \cdot \frac{1}{t_{akk} \Delta r \Delta z} \quad (\text{A.13})$$

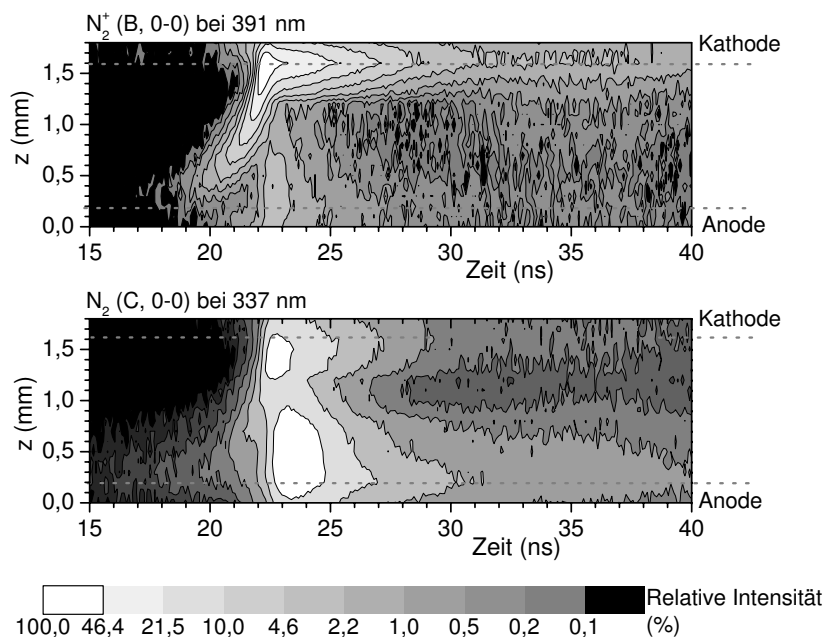
$\Delta r \Delta z$  ist die Fläche des optisches Spaltes, durch den die Photonen zum Detektor gelangen.

# Anhang B

## Weitere experimentelle Ergebnisse

### Mikroentladungen in $N_2/O_2$ -Gasmischen

In der Abb. B.1 sind Intensitätsentwicklungen beim Entladungsbetrieb mit durchschnittlich sechs (statt einer) Mikroentladungen pro Halbperiode der Betriebsspannung gezeigt (siehe Abschn. 4.7).



**Abbildung B.1:** Raum-zeitliche Intensitätsentwicklungen (Übergänge (C, 0-0) und (B, 0-0)) in synthetischer Luft bei durchschnittlich sechs Mikroentladungen pro Halbperiode

Die Mikroentladungsentwicklung wurde an insgesamt elf unterschiedlichen Gasmischen im Bereich von 0,5 bis 97 vol.% Sauerstoffanteil in Stickstoff untersucht. In der

Abb. B.2 sind alle gemessenen raum-zeitlichen Intensitätsentwicklungen dargestellt. Die Ergebnisse sind im Abschn. 4.5 besprochen worden.

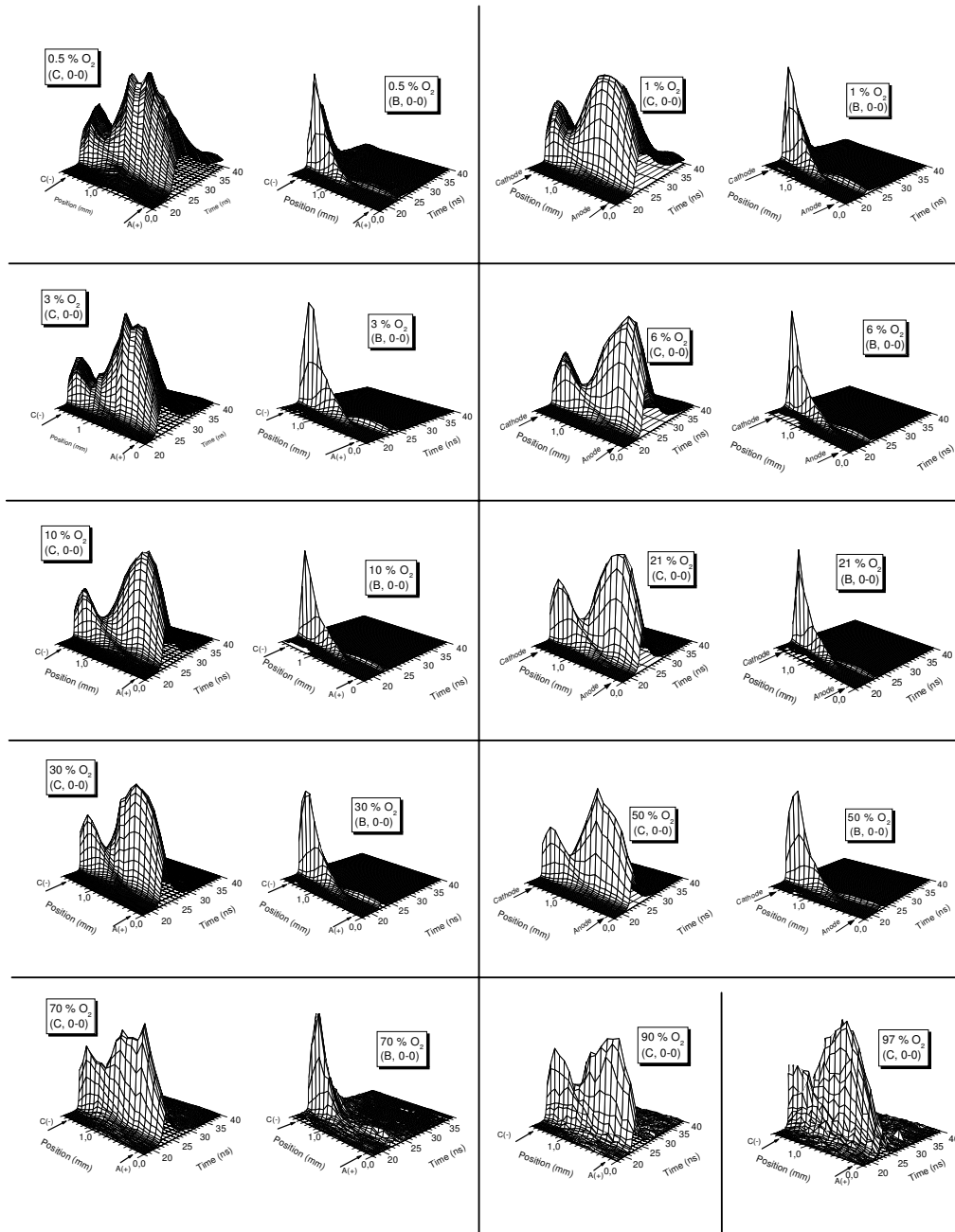
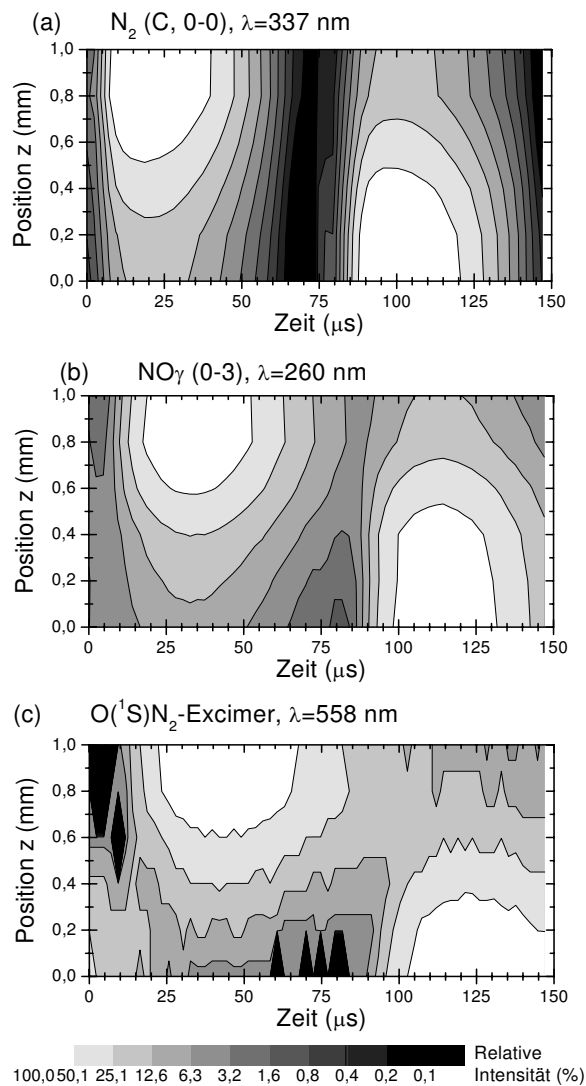


Abbildung B.2: Raum-zeitliche Intensitätsentwicklungen aller untersuchten  $N_2/O_2$ -Gasgemische, Übergänge (C, 0-0) und (B, 0-0)



## Diffuse Barrierenentladungen in Stickstoff

Einige Ergebnisse der Untersuchung an diffusen Barrierenentladungen in Stickstoff in halbrunder Elektrodengeometrie sind in der Abb. B.3 gezeigt. Das Arbeitsgas enthält 80 ppm Sauerstoff (extern zugemischt). Prinzipiell wird die gleiche Entwicklung beobachtet wie in planparalleler Entladungsgeometrie (Abschn. 5.1).



**Abbildung B.3:** Raum-zeitliche Intensitätsentwicklungen einer diffusen Barrierenentladung in halbrunder Elektrodengeometrie;  $N_2$  mit 80 ppm  $O_2$ ; Polarität erste Halbperiode: Anode oben, Kathode unten; nur der Bereich zwischen den Elektrodenoberflächen ist gezeigt

## Diffuse Barrierentladungen in Helium und Neon

In den Abb. B.4 bis B.8 sind sämtliche gemessenen Intensitätsentwicklungen diffuser Barrierentladungen in Helium und Neon (an den Entladungszellen 2 und 3) gezeigt. Sie ergänzen die Diskussion in Abschn. 5.2.

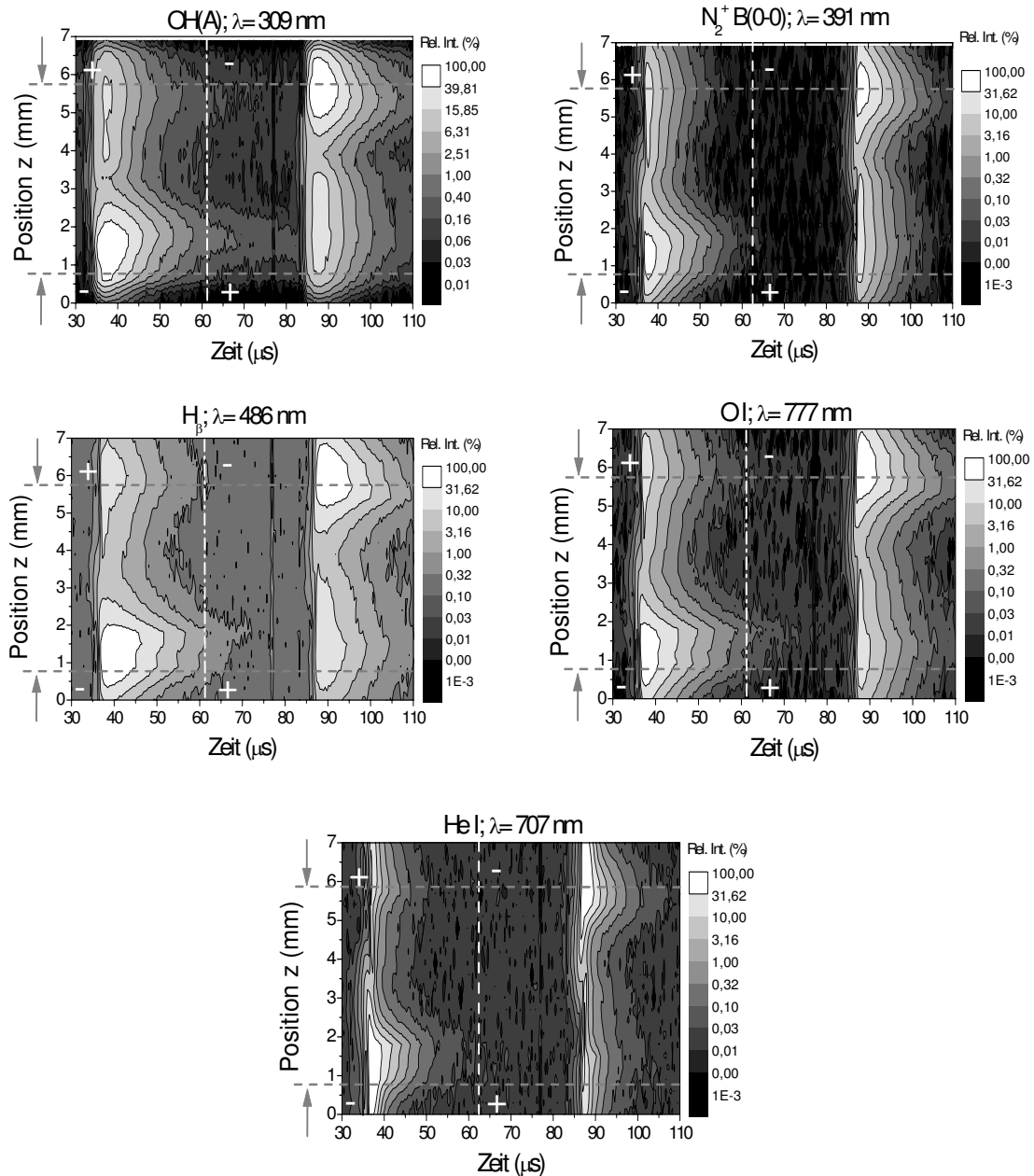


Abbildung B.4: Raum-zeitliche Intensitätsentwicklungen diffuser Barrierentladungen in Helium bei  $g = 5 \text{ mm}$

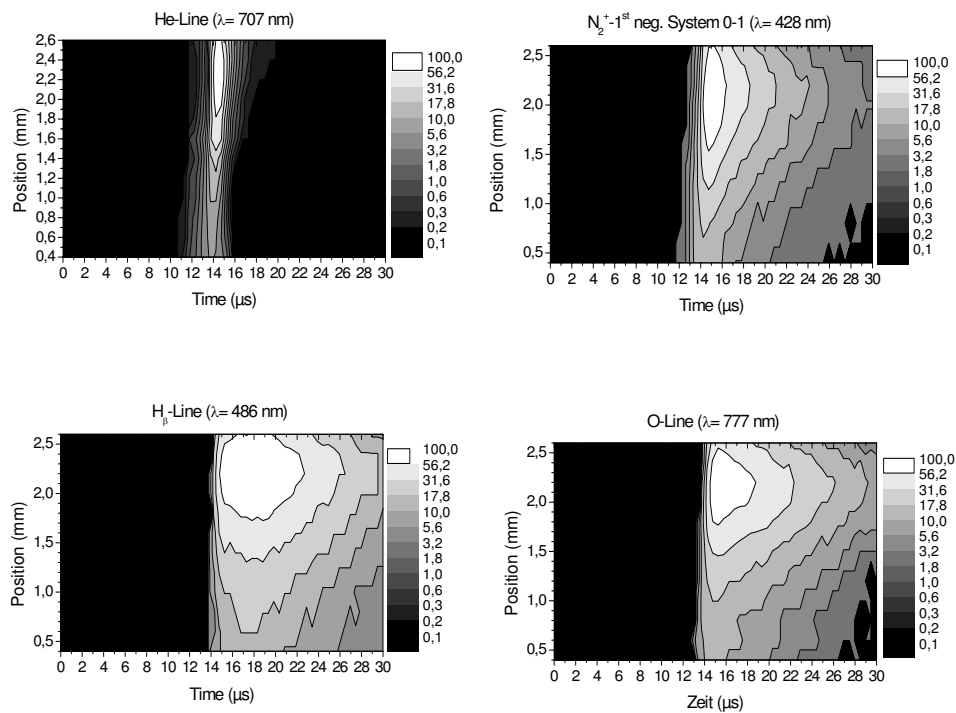


Abbildung B.5: Raum-zeitliche Intensitätsentwicklungen diffuser Barrierenentladungen in Helium bei  $g = 2,2$  mm; die Kathode befindet sich oben

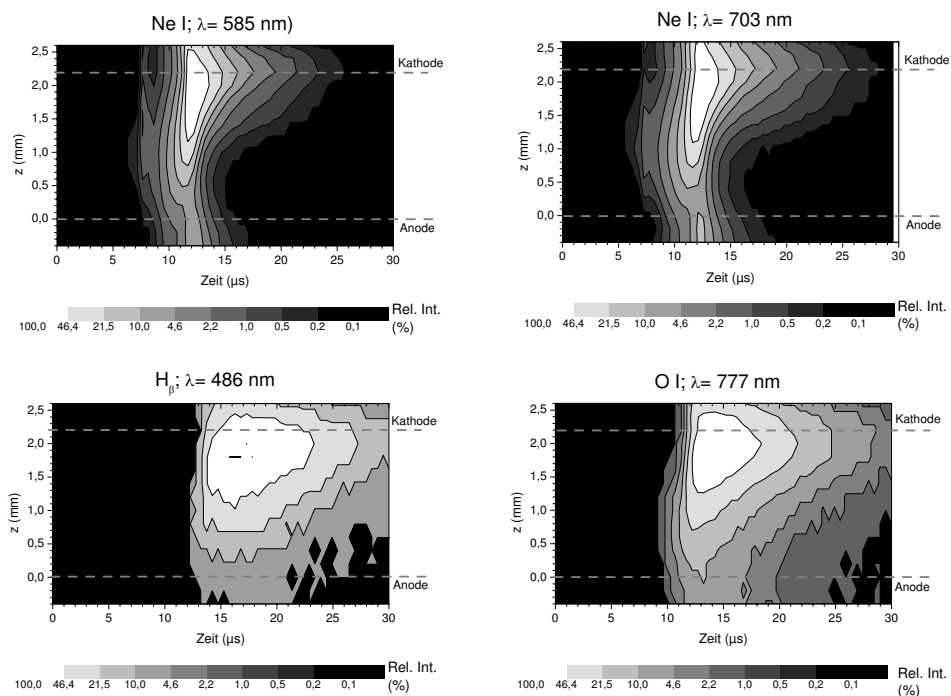


Abbildung B.6: Raum-zeitliche Intensitätsentwicklungen diffuser Barrierenentladungen in Neon bei  $g = 2,2$  mm; die Kathode befindet sich oben

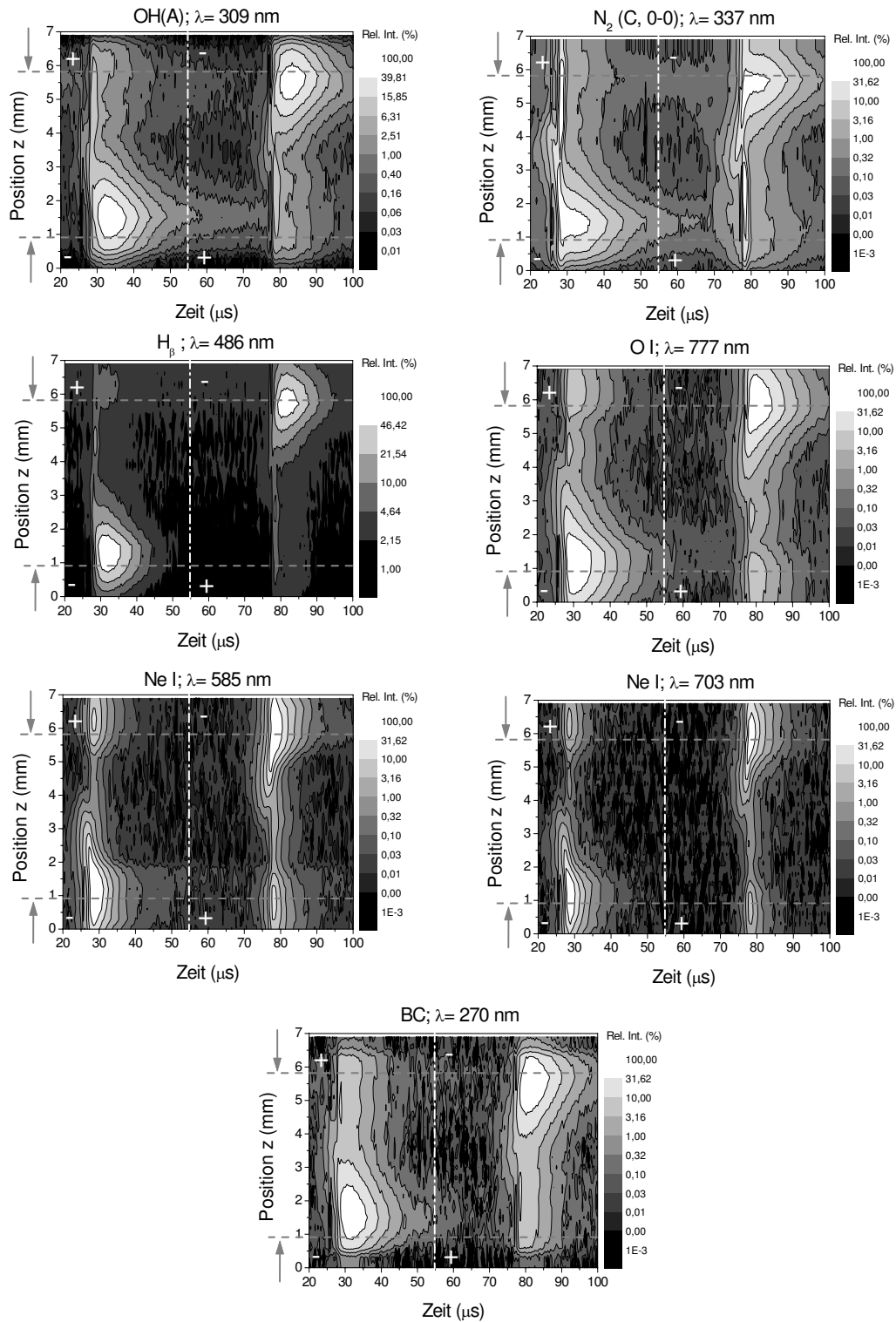
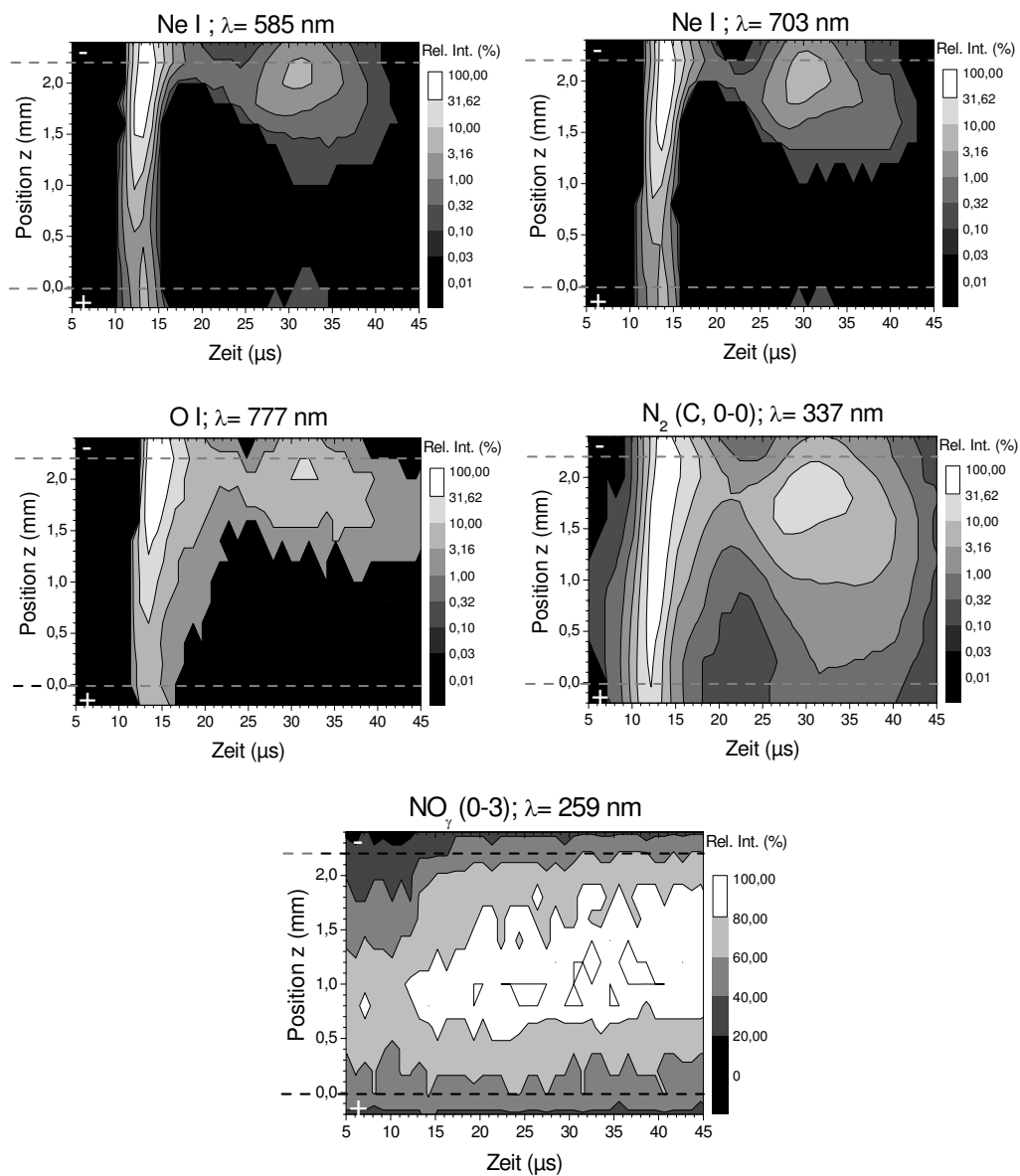


Abbildung B.7: Raum-zeitliche Intensitätsentwicklungen diffuser Barrierenentladungen in Neon bei  $g=5$  mm



**Abbildung B.8:** Raum-zeitliche Intensitätsentwicklungen diffuser Barrierenentladungen in Neon bei  $g = 2,2$  mm und zwei Strompulsen pro Halbperiode (vgl. Abb. 5.14)

## Diffuse Barrierenentladungen in $N_2$ -Edelgas-Gemischen

In den Abb. B.9 und B.10 sind die der Abb. 5.15 entsprechenden Ergebnisse in Neon- bzw. Argon-Stickstoff-Gasgemischen dargestellt.

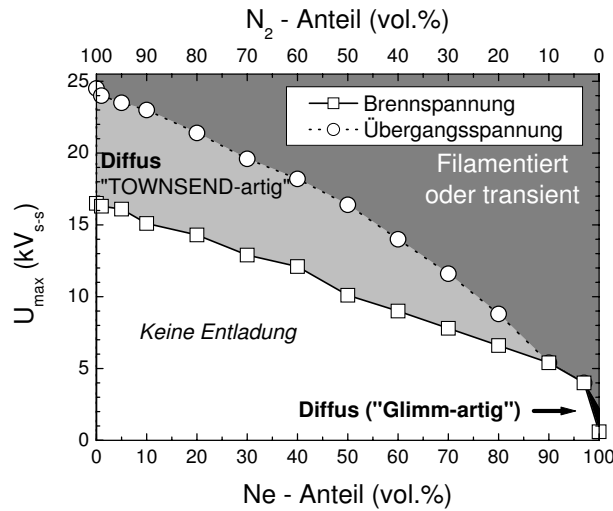


Abbildung B.9: Brenn- und Übergangsspannung der BE in unterschiedlichen Gasgemischen aus Stickstoff und Neon ( $g = 1,4$  mm;  $f = 6,95$  kHz, halbrunde Glaselektroden)

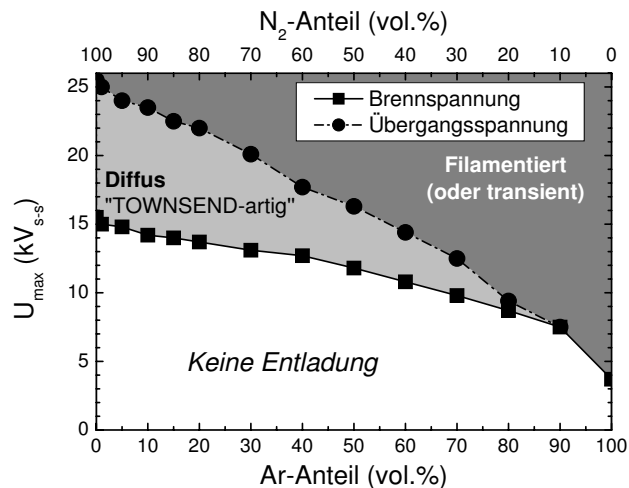


Abbildung B.10: Brenn- und Übergangsspannung der BE in unterschiedlichen Gasgemischen aus Stickstoff und Argon ( $g = 1,4$  mm;  $f = 6,95$  kHz, halbrunde Glaselektroden)

# Anhang C

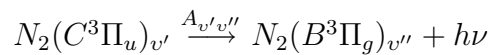
## Spektroskopische Daten

### Stickstoff $N_2$

	$N_2$				$N_2^+$	
	$X^1\Sigma_g^+$	$A^3\Sigma_u^+$	$a'^1\Sigma_u^-$	$C^3\Pi_u$	$X^2\Sigma_g^+$	$B^2\Sigma_u^+$
$E_0(v=0)/\text{eV}$	0,0	6,16	8,40	11,03	15,58	18,81
$\tau_{nat}^{v=0}/\mu\text{s}$	$\infty$	$2 \cdot 10^6$	$13 \cdot 10^3$	0,038	$\infty$	0,062

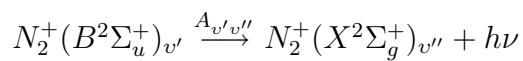
**Tabelle C.1:** Anregungs- und Ionisationsenergien verschiedener  $N_2$ -Zustände (für den niedrigsten Schwingungsgrundzustand) aus [151]

### Zweites positives System von $N_2$



$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	337,13	357,69	380,49	405,94	434,36	466,73	503,15	545,20
1	315,93	333,89	353,67	375,54	399,84	426,97	457,43	491,68
2	297,68	313,60	330,90	350,05	371,05	394,30	420,05	449,02
3	281,98	296,20	311,67	328,53	346,90	367,19	389,46	414,18
4	268,70	281,43	295,32	310,40	326,81	344,60	364,17	385,79

**Tabelle C.2:** Wellenlänge der Bandenköpfe (in nm) des zweiten positiven Systems von Stickstoff aus [151].

**Erstes negatives System von N<sub>2</sub>**

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	391,44	427,81	470,92	522,83	586,47	-	-	-
1	358,21	388,43	423,65	465,18	514,88	575,44	-	-
2	330,80	356,39	385,79	419,91	459,97	507,66	565,31	-
3	307,82	329,87	354,89	383,54	416,68	455,41	501,27	556,41
4	-	307,64	329,34	353,38	381,81	414,05	451,59	495,79

**Tabelle C.3:** Wellenlänge der Bandenköpfe (in nm) des ersten negativen Systems von Stickstoff aus [151].

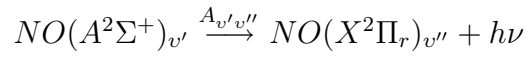


## Stickstoffmonoxid $NO$

	$X^2\Pi_r$	$A^2\Sigma^+$
$E_0(v=0)/\text{eV}$	0,0	5,47
$\tau_{nat}^{v=0}/\mu\text{s}$	$\infty$	0,2

**Tabelle C.4:** Für diese Arbeit relevante Energieniveaus von  $NO$  [98]

### $\gamma$ -System von $N_2$



$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	236,94	237,02	247,87	259,57	272,22	285,95	300,88	317,07
	226,28	236,33	247,11	258,75	271,32	284,98	299,76	-
1	215,49	224,54	-	244,70	255,90	268,00	281,04	295,20
	214,91	223,94	-	244,00	255,00	267,14	280,08	294,19
2	205,28	213,50	222,24	231,63	-	252,36	263,91	276,37
	204,75	212,96	221,63	230,95	-	251,64	263,07	275,52
3	196,11	203,57	211,50	219,96	228,98	-	-	-
	195,61	203,07	210,95	219,40	228,41	-	-	-

**Tabelle C.5:** Wellenlänge der Bandenköpfe (in nm) des  $NO_\gamma$ -Systems aus [152], die Banden weisen eine Doppelspitze auf, daher sind jeweils zwei Werte angegeben

## Edelgase *He, Ne, Ar*

He	Term		
	$1s^2\ ^1S_0$	$1s2s\ ^3S_1$	$1s2s\ ^1S_0$
$E_0/\text{eV}$	0	19,82	20,61
$\tau_{nat}/\text{s}$	$\infty$	7900	0,02
$E_{ion}/\text{eV}$	24,95 ( $^2S_{1/2}$ )		

**Tabelle C.6:** Energieniveaus von Helium (Grundzustand und metastabile Zustände) und Ionisationsenergie [146]

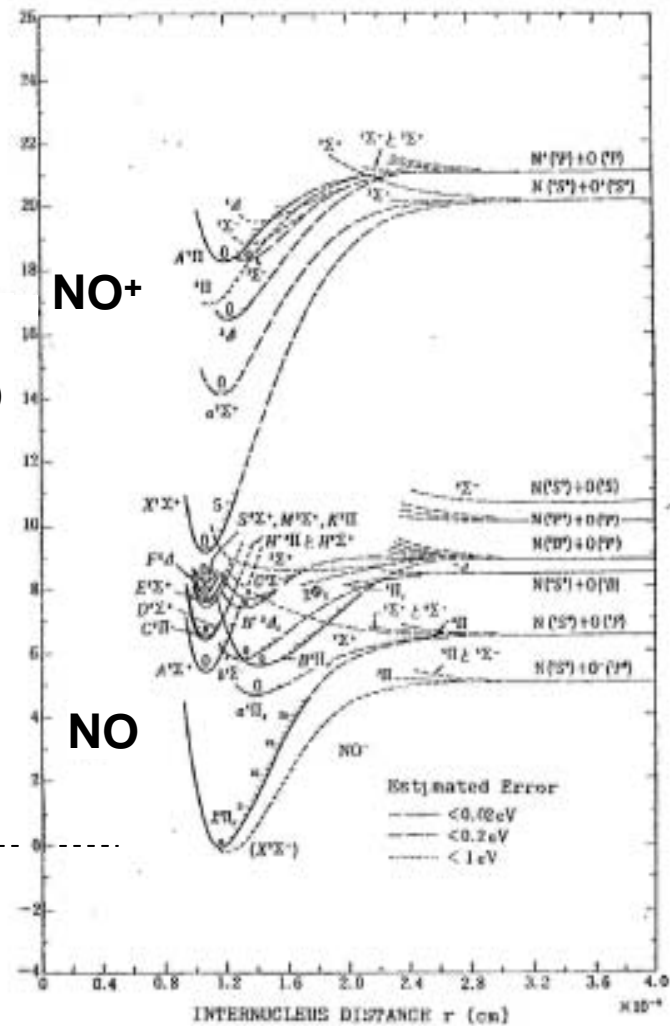
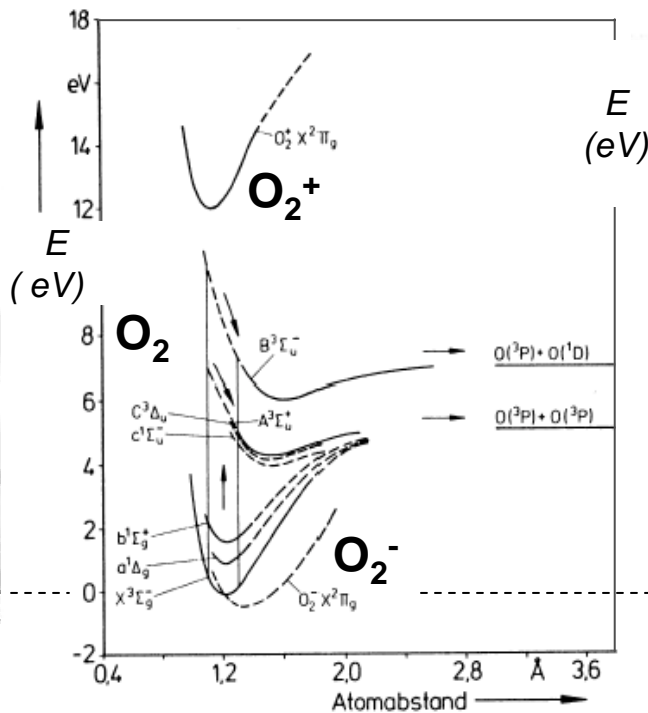
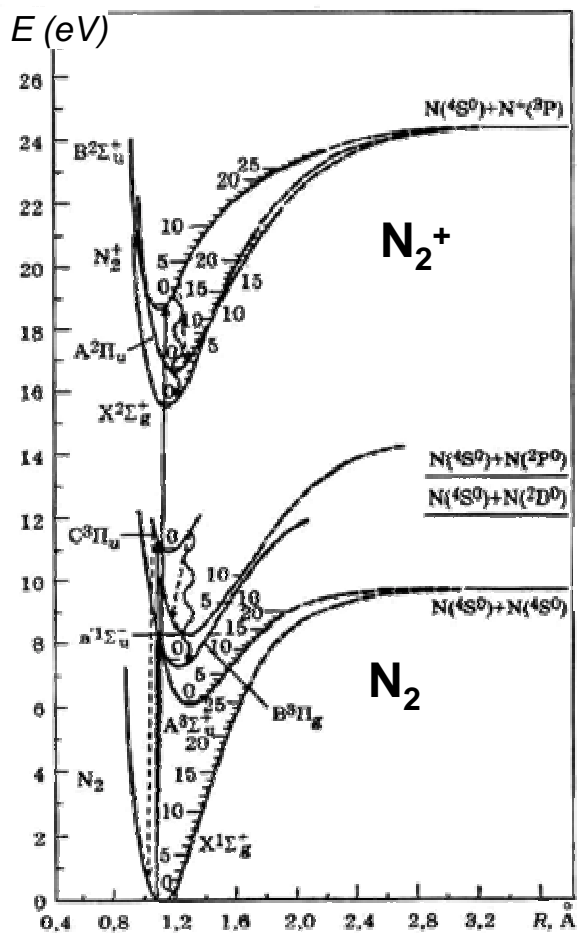
Ne	Term		
	$2s^22p^6\ ^1S_0$	$2s^22p^5(^2P_{3/2})3s$	$2s^22p^5(^2P_{1/2})3s$
$E_0/\text{eV}$	0	16,62 ( $J=2$ )	16,71 ( $J=0$ )
		16,67 ( $J=1$ )	16,84 ( $J=1$ )
$\tau_{nat}/\text{s}$	$\infty$	24,4	430
$E_{ion}/\text{eV}$	21,56 ( $2s^22p^5\ (^2P_{3/2})$ )		

**Tabelle C.7:** Energieniveaus von Neon (Grundzustand und metastabile Zustände) und Ionisationsenergie [146]

Ar	Term		
	$3s^23p^6\ ^1S_0$	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s$	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4s$
$E_0/\text{eV}$	0	11,54 ( $J=2$ )	11,73 ( $J=0$ )
		11,62 ( $J=1$ )	11,83 ( $J=1$ )
$\tau_{nat}/\text{s}$	$\infty$	60	50
$E_{ion}/\text{eV}$	15,76 ( $3s^22p^5\ (^2P_{3/2})$ )		

**Tabelle C.8:** Energieniveaus von Argon (Grundzustand und metastabile Zustände) und Ionisationsenergie [146]

# Potentialkurven von N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und NO im Vergleich



Aus: Physics and Technology of Electric Power Transmission, Hrsg. A.F. Djakov. Book 1 Moscow: MPEI Publishers (1998)

P.H. Kuppenie: „The spectrum of molecular oxygen“ *J. Phys. Chem.* (1972), 423-534

(Quelle unbekannt)



# Anhang D

## Verwendete Abkürzungen und Symbole

$A_{\nu',\nu''}^Y$	EINSTEIN-Koeffizient für einen spektralen Übergang
ADC	Analog-to-Digital Converter (Analog-Digital-Wandler)
APGD	Atmospheric Pressure Glow Discharge
$b$	Dicke des Dielektrikums
B	als Index für das erste negative System von Stickstoff
BE	Barrierenentladung
$c$	Vakuumlichtgeschwindigkeit ( $2,998 \cdot 10^8$ m/s)
C	als Index für das zweite positive System von Stickstoff
$C$	Umwandlungsgrad
$C_b, C_g, C_{ges}$	Kapazität der Dielektika, des Entladungsspalt, Gesamtkapazität
$c_b$	spezifische Kapazität der Barrieren
CCS	Cross-Correlation-Spectroscopy
CFD	Constant-Fraction-Discriminator
$D$	Diffusionskonstante
$e_0$	Elementarladung ( $1,6022 \cdot 10^{-19}$ As)
$E$	Energie
$E_0$	Anregungsenergie
$E_{ion}$	Ionisationsenergie
EEVF	Elektronenenergieverteilungsfunktion
$E/n$	reduzierte elektrische Feldstärke
$\langle E/p \rangle$	mittlere reduzierte elektrische Feldstärke
$f$	Frequenz
$f(\varepsilon, E/n)$	Elektronenenergieverteilungsfunktion
$f_{MON}$	Brennweite des Monochromators
$f_L$	Brennweite einer Linse
$g$	Entladungspaltweite
G	Glas
GDBD	Glow Dielectric Barrier Discharge
$h$	PLANCK'sches Wirkungsquantum ( $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
HMDSO	Hexamethyldisiloxan

I-CCD	Intensified Charge Coupled Device (Bildverstärktes ladungsgekoppeltes Bauelement)
$I$	Strom oder Intensität (Bestrahlungsstärke)
$I(t)$	Intensitätsverlauf
$I_{aus}$	Blind- oder Verschiebungsstrom
$I_{an}$	mittlerer Strom bei gezündeter Entladung
$I_{tot}$	insgesamt gemessener Strom
$I_{ent}$	(plasmainduzierter) Entladungsstrom
$j$	Stromdichte
$j_e$	Elektronenstromdichte
$J$	Rotationsquantenzahl
$k_i$	Ratenkoeffizient (Prozesse mit Beteiligung von Elektronen)
$K_i$	Ratenkoeffizient (Prozesse ohne Beteiligung von Elektronen)
kV <sub>ss</sub>	„Kilo-Volt Spitze-Spitze“
$m$	als Index für metastabile Spezies oder Nummer der spektralen Ordnung
M	Metall
MC	Monochromator
ME	Mikroentladung
MEM	Memory (Speicher)
$n$	Teilchendichte (auch mit Index C,B,...)
$n_e, n_i$	Elektronendichte, Ionendichte
$N, N(t)$	Anzahl registrierter Photonen
$N_{em}$	Anzahl emittierter Photonen
$N_{T/2}$	Anzahl der ME-Serien pro Halbperiode
NTP	nicht-thermisches Plasma
$O(\lambda)$	Apparatfunktion
OAUGDP	One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma
$P_{el}$	elektrische Leistung
$p, p_0$	Druck, Normaldruck (1013 mbar)
$p_e, p_i$	lokale Leistungsdichte der Elektronen bzw. Ionen
ppm	Parts Per Million
PMH	Photomultiplier Head
$q$	transferierte Ladung
$Q$	Gasdurchflussrate
$QE$	Quanteneffizienz
$r$	radiale Koordinate der Mikroentladung
R	OHM'scher Widerstand oder Krümmungsradius der halbrunden Elektroden
$r_0$	Radius der Mikroentladung
$S$	Sensitivität
sccm	Standart Cubic-Centimeters per Minute
$s_{MON}$	Breite der Monochromatorspalte
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SNR	Signal-to-Noise Ratio (Signal-zu-Rausch Verhältnis)
SPC	Single Photon Counting (Einzelphotonenzählung)
$t$	Zeit
$t_{akk}$	Akkumulationszeit
$t_{TAC}$	Zeitfenster der TAC

$T$	Temperatur oder Periodendauer
$T_e$	kinetische Temperatur der Elektronen
$T_{gas}$	Gastemperatur
$T_i$	kinetische Temperatur der Ionen
$T_{1/2}$	Halbwertsdauer oder -breite; Halbperiode der Betriebsspannung
TAC	Time-to-Amplitude Converter (Zeit-zu-Amplituden Wandler)
TEA	Transversally Excited
TC-SPC	Time-Correlated Single Photon Counting (Zeitkorrelierte Einzelphotonezählung)
Td	TOWNSEND: Nicht-SI-Einheit der reduzierten elektrischen Feldstärke (1 Td= $10^{-17}$ V cm <sup>2</sup> )
TTL	Transistor-Transistor Logik
$U$	Spannung
$U_b$	über der Barriere abfallende Spannung
$U_g$	über dem Entladungspalt abfallende Spannung
$U_{max}$	Amplitude der Betriebsspannung
$U_{min}$	extern gemessenen Brennspannung
$U_B$	Brennspannung
$U_Z$	Zündspannung
$V$	Volumen
$w_e, w_i$	Driftgeschwindigkeit der Elektronen bzw. Ionen
$W$	Detektionswahrscheinlichkeit
$X$	Grundzustand eines Moleküls
$Y$	Angeregtes Niveau eines Moleküls
$Y_{i,max}$	maximale energetische Ausbeute (Yield)
$z$	radiale Koordinate der Mikroentladung
$Z$	Anzahl der Speicherzellen
$\alpha$	erster TOWNSEND'scher Ionisationskoeffizient
$\alpha_{eff}$	reduzierter TOWNSEND'scher Ionisationskoeffizient
$\gamma$	Koeffizient der Sekundärelektronenemission
$\delta(t)$	DIRAC-Funktion
$\varphi$	Phase der sinusförmigen Betriebsspannung
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Frequenz des emittierten Photons
$\mu_e$	Beweglichkeit der Elektronen
$\varepsilon$	Elektronenenergie
$\varepsilon_r$	relative Dielektrizitätszahl
$\varepsilon_0$	natürliche Dielektrizitätskonstante ( $8,8542 \cdot 10^{-12}$ As/Vm)
$\eta$	Koeffizient der Elektronenanlagerung
$\sigma_i$	Stoßquerschnitt
$\sigma_e$	Koeffizient der Elektronendesorption
$\tau_{nat}$	natürliche Lebensdauer
$\tau_{eff}$	effektive Lebensdauer
$\tau_{rlx}$	Relaxationszeit
$\omega$	Kreisfrequenz
$\nu$	Schwingungsquantenzahl
$\zeta$	Koeffizient der Elektronenablösung (Detachment)

# Literaturverzeichnis

- [1] B. Eliasson, U. Kogelschatz: „Modelling and applications of silent discharge plasmas“ *IEEE Trans. on Plasma Science* **19**, 2, (1991) S. 309-323
- [2] E. van Veldhuizen (Ed.): „Electrical discharges for environmental purpose: fundamentals and applications“ *Nova Science Publish.: New York* (2000)
- [3] U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli: „From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric barrier discharges“, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 10, (1999) S.1819-1828
- [4] J.R. Roth: „Industrial plasma engineering“ *Institute of Physics Publishing: Philadelphia* **vol. 1 and 2** (1995)
- [5] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, E. Croquesel: „The role of dielectric barrier discharge atmosphere and physics on polypropylene surface treatment“, *Plasmas and Polymers*, **6**, 1/2 (2001) S. 35-49
- [6] A. Sonnenfeld: „Beiträge zum Einsatz filamentierter Barrierenentladungen unter Atmosphärendruck zur Abscheidung siliziumorganischer Schichten - Plasmachemische Stoffwandlung und Schichtanalyse“ *Dissertation Universität Greifswald* (2001)
- [7] F. Massines, P. Segur, N. Gherardi, C. Khamphan, A. Ricard: „Physics and Chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling“, *Surface and Coating Technol.*, **174-175** (2003) S. 8-14
- [8] U. Kogelschatz, B. Eliasson: „Die Renaissance der stillen elektrischen Entladung“, *Physikalische Blätter*, **52**, 4, (1996), S. 360-362
- [9] V.G. Samoilovich, V.I. Gibalov, K.V. Kozlov: „Physical chemistry of the barrier discharge“, 2. Ausgabe, *Verlag DVS: Düsseldorf*, (1997)
- [10] G.J. Pietsch: „Peculiarities of Dielectric Barrier Discharges“ *Contrib. Plasma Phys.*, **41**, 6 (2001), S. 620-628
- [11] U. Kogelschatz: „Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges“ *IEEE Trans. on Plasma Science*, **30**, 30 (2002) S. 1400-1408
- [12] D. Trunec, A. Brablec, J. Buchta: „Atmospheric pressure glow discharge in neon“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001), S. 1-3
- [13] U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli: „Dielectric barrier discharges - principle and applications“ *J. de Physique IV* **7**, C4 (1997), S. 47-66
- [14] Yu.P. Raizer: „Gas discharge physics“, 2. Ausgabe, *Springer-Verlag: Berlin* (1991)



- [15] I. Müller, C. Punset, E. Ammelt, H.-G. Purwins, J.P. Boeuf: „Self-organized filaments in dielectric barrier glow discharges“ *IEEE Trans. on Plasma Science* **27**, 1, (1999) S. 20-21
- [16] W. Breazeal, K.M. Flynn, E.G. Gwinn: „Static and dynamic two-dimensional pattern in self-extinguishing discharge avalanches“ *Phys. Rev. E* **52**, 2, (1995) S. 1503-1515
- [17] L. Dong, Z. Yin, X. Li, L. Wang: „Spatio-temporal dynamics of discharge domains in a dielectric barrier discharge device“ *Plasma Sources Sci. Technol* **12**, (2003) S. 380-388
- [18] H. Gobrecht, O. Meinhardt, F. Hein: „Über die stille elektrische Entladung in Ozonisatoren“ *Berichte der Bunsengesellschaft* **68**, (1964) S. 55-63
- [19] U. Kogelschatz: „Advanced ozone generation“ in: „*Process technologies for water treatment*“, hrsg. von S. Stucki, *Plenum Publishing Corporation* (1988), S. 87-120
- [20] Yu.V. Filipov, Yu.M. Emel'yanov: „The electrical theory of ozonizers“ *Zh. Fiz. Khim. (Russ. J. Phys. Chem.)* **31**, 7 (1957) 1628-1635
- [21] U. Kogelschatz: „Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications“ *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **23**, 1 (2003) 1-45
- [22] W. Siemens: „Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stromes in Flashedrähren“ *Annalen der Physik* **102**, (1857) S. 66 ff
- [23] K. Buss: „Die elektrodenlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenoszillographen“ *Archiv für Elektrotechnik* **26**, (1932) S. 261-265
- [24] B. Eliasson, W. Egli, U. Kogelschatz: „Modelling of dielectric barrier discharge chemistry“ *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 6 (1994), S. 1275-1286
- [25] C. Heuser: „Zur Ozonerzeugung in elektrischen Gasentladungen“ *Dissertation RWTH Aachen* (1984)
- [26] M. Hirth, U. Kogelschatz, B. Eliasson: „The structure of the microdischarges in ozonizers and their influence on the reaction kinetics“ in *Proc. of the 6th Intern. Symp. on Plasma Chem. (ISPC-6)*, *McGill University Press*, Montreal/Canada (1983) S. 663-668
- [27] B. Eliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz: „Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges“ *J. Phys.D: Appl. Phys.* **20** (1987) S. 1421-1437
- [28] Z. Falkenstein, J.J Coogan: „Microdischarge behaviour in the silent discharge of nitrogen-oxygen and water-air mixtures“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1997), 817-825
- [29] Z. Falkenstein: „Influence of ultraviolet illumination on microdischarge behavior in dry and humid N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, air, and Ar/O<sub>2</sub>: The Joshi effect“ *J. Appl. Phys.* **81**, 9 (1997), 5975-5979
- [30] J. Drimal, V.I. Gibalov, V.G. Samoilovich: „The magnitude of the transferred charge in the silent discharge in oxygen“ *Czech. J. Phys.*, **B 37** (1987) S. 641 ff und 1248 ff
- [31] H. Raether: „Electron avalanches and breakdown in gases“ *Butterworths: London* (1964)
- [32] L.B. Loeb, J.M. Meek: „The mechanism of the electric spark“ *Stanford University Press: Stanford; Humphrey Milford: London* (1941)
- [33] E. Nasser: „Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics“ *Wiley-Interscience: New York* (1971)
- [34] H. Hess: „Der elektrische Durchschlag in Gasen“ *Akademie-Verlag: Berlin* (1976)

- [35] C. Heuser, G.J. Pietsch: „Pre-breakdown phenomena between glass-glass and metal-glass electrodes“ *Proc. 6th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications* (Edinburgh/ UK) (1980) S. 98-101
- [36] M. Merbahi, N. Sewraj, F. Marchal, Y. Salamero, P. Millet: „Luminescence of argon in a spatially stabilized mono-filamentary dielectric barrier micro-discharge: spectroscopic and kinetic analysis“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) 1664-1678
- [37] V.I. Gibalov, V.G. Samoilovich, Yu.V. Filippov: „Physical chemistry of the electrosynthesis of ozone. The results of numerical experiments“ *Russ. J. Phys. Chem.* **55** (1981) S. 471-479
- [38] K. Yoshida, H. Tagashira: „Computer simulation of ozone electrosynthesis in an N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixture-fed ozonizer“ *Memoirs of the Kitami Inst. of Technol.* **18**, 1 (1986) S. 11-20
- [39] D. Braun: „Zum Wirkungsgrad von Ozonerzeugern“ *Dissertation RWTH Aachen* (1990)
- [40] G.J. Pietsch, D. Braun, V.I. Gibalov: „Modelling of dielectric barrier discharges“ in *Proc. of the NATO Advanced Research Workshops on Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Part A*, Cambridge/UK (1992); hrsg. von B.M. Penetrante et al. in *NATO ASI Series G*, **34**, Part A Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg (1993) 273-285
- [41] D. Braun, V.I. Gibalov, G. J. Pietsch: „Two-dimensional modelling of the dielectric barrier discharge in air“ *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 166 (1992), S. 74-89
- [42] V.I. Gibalov, G. J. Pietsch: „The development of dielectric barrier discharge in gas gaps and on surfaces“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (2000), S. 2618-2636
- [43] G. Steinle, D. Neundorff, W. Hiller, M. Petralla: „Two-dimensional simulation of filaments in barrier discharges“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** (1999), S. 1350-1356
- [44] K.V. Kozlov, O.S. Shepeliuk, V.G. Samoilovich: „Spatio-temporal evolution of the dielectric barrier discharge channels in air at atmospheric pressure“ *Proc. 11th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications* **2** (Tokyo/Japan) (1995) S. 142-145
- [45] K. Kozlov, O. Shepeliuk, A. Monyakin, V. Dobryakov, V. Samoilovich: „Experimental study of statistical behavior of separate microdischarges in air-fed ozonizer“ *Proc. Annual Congress of the Polish Chem. Soc.* (Lublin/Poland) (1995) 101-106
- [46] O.S. Shepeliuk: „Raum-zeitliche Struktur einer Mikroentladung in einem Ozonisator und ihre Bedeutung für die Ozonsynthese aus Luft“, *Dissertation Staatl. Universität Moskau, Chemische Fakultät* (1999) (in Russisch)
- [47] K.V. Kozlov, G.J. Pietsch: „Some remarks on the microdischarge development in dielectric barrier discharges“, *Proc. 5th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE V)* (Milovy/Czech Republic) (1996) S. 215-219
- [48] K.V. Kozlov: „Mechanism of barrier discharges in electronegative gases“, *Proc. 6th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE VI)* (Cork/Ireland) (1998) S. 288-292
- [49] K.V. Kozlov: „Physical models of the microdischarge in an ozonizer: classification, analysis, and comparison with the reality“ *Proc. 7th Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE VII)* (Greifswald/Germany) **2** (2000) S. 292-298
- [50] I.P. Vinogradov, K. Wiesemann: „Classical absorption and emission spectroscopy of barrier discharges in N<sub>2</sub>/NO and O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> mixtures“ *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, (1997), S. 307-316

- [51] M. Klein: „Barrierentladungen zur Entstickung motorischer Abgase“ *Dissertation Universität Karlsruhe, Fakultät für Elektrotechnik* (1995)
- [52] T.H. Teich: „Emission spectroscopy of corona discharges“ in *Proc. of the NATO Advanced Research Workshops on Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Part A*, Cambridge/UK (1992); hrsg. von B.M. Penetrante et al. in *NATO ASI Series G*, **34**, Part A Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg (1993) S. 231-248
- [53] G. Volk: „Zeitaufgelöste Bestimmung von Plasmaparametern der stillen Entladung in Stickstoff“ *Dissertation Universität Stuttgart* (1992)
- [54] N.K. Bibinov, A.A. Fateev, K. Wiesemann: „Rotational temperatures in silent discharges in He/N<sub>2</sub> mixtures“ in: „Selected Research Papers on Spectroscopy of Nonequilibrium Plasma at Elevated Pressures“, hrsg. von V.N. Ochkin, *Proceedings of SPIE*, **4460** (2002) S. 251-262
- [55] I. Stefanovic, A. Fateev, N. Bibinov, K. Wiesemann: „Improved optical set-up for classical spectroscopy of barrier discharges“ *Meas. Sci. Technol.* **12** (2001), S. 313-319
- [56] F. Adler, S. Müller: „Formation and decay mechanism of excimer molecules in dielectric barrier discharges“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (2000), S. 1750-1715
- [57] R. Wendt, H. Lange: „The density and decay of metastable Xe(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) and resonance Xe(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) atoms in a single filament of a dielectric barrier discharge“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998), S. 3368-3372
- [58] W. Viöl, J. Hackmann, J. Uhlenbusch: „Measurements of the atomic oxygen concentration in a pulsed ozonizer discharge by laser induced fluorescence“ in *Proc. of the 7th Intern. Symp. on Plasma Chem. (ISPC-7)*, Eindhoven/Netherlands (1985), paper number C-2-1
- [59] M. Spaan, J. Leistikow, V. Schulz-von der Gathen, H.F. Döbele: „Dielectric barrier discharges with steep voltage rise: laser absorption spectroscopy on NO concentrations and temperatures“ *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, (2000), S. 146-154
- [60] C. Lukas, M. Spaan, V. Schulz-von der Gathen, M. Thomson, R. Wengst, H.F. Döbele, M. Neiger: „Dielectric barrier discharges with steep voltage rise: mapping of atomic nitrogen in single filaments measured by laser-induced fluorescence spectroscopy“ *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, (2001), S. 445450
- [61] E. Gerova, S. Müller: „Measurement of electron density in dielectric barrier discharges“ in *Proc. of the 23rd Intern. Conference on Phenom. in Ionised Gases (ICPIG-23)*, Toulouse/France (1997), **IV** S. 120-121
- [62] T. Wujec, H.W. Janus, W. Jelenski: „Spectroscopic measurements of electric field distributions in dielectric barrier discharges“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003), S. 868-877
- [63] M. Wronski: „Nitrogen oxides decomposition and re-synthesis in nitrogen-oxygen mixtures in barrier discharge“ *Proc. of the 9th Intern. Symp. on High Press. Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE IX)* Padua/Italy (2004), CD-ROM file: 40-01.pdf
- [64] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara, Y. Kimura: „Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** (1993), S. 889-892
- [65] D. Trunec, A. Brablec, F. Stastny: „Experimental study of atmospheric pressure glow discharge“ *Contrib. Plasma Phys.* **38** (1998), 3, S. 435-445

- [66] S.F. Miralai, G. Czeremuzkin, M.R. Wertheimer: „High speed camera imaging of dielectric barrier discharges in He, Ar, N<sub>2</sub> and air“ *Proc. of the 7th Intern. Symp. on High Press. Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE VII)* Greifswald/Germany **1** (2000), S. 33-37
- [67] I. Radu, R. Bartnikas, G. Czeremuzkin, M.R. Wertheimer: „Diagnostics of dielectric barrier discharges at atmospheric pressure in noble gases“ *Proc. of the 8th Intern. Symp. on High Press. Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE VIII)* Pühajärve/Estonia **1** (2002), S. 124-129
- [68] I. Radu, R. Bartnikas, M.R. Wertheimer: „Diagnostics and modeling of noble gas atmospheric pressure dielectric barrier discharges in homogeneous or diverging electric fields“, *Proc. of the 9th Intern. Symp. on High Press. Low Temp. Plasma Chem. (HAKONE IX)* Padua/Italy (2004), CD-ROM file: IL-02.pdf
- [69] Yu.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J.F. Behnke, J. Tepper, M. Lindmayer: „Study of the homogeneous glow-like discharge in nitrogen at atmospheric pressure“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004), S. 1346-1356
- [70] N.K. Bibinov, K. Wiesemann: „Filamentary and homogeneous dielectric barrier discharges in He/N<sub>2</sub> mixtures at atmospheric pressure“ *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chem., (Taormina/Italy)* (2003), CD-Rom: File 'ISPC-095.pdf'
- [71] L. Mangolini, K. Orlov, U. Kortshagen, J. Heberlein, U. Kogelschatz: „Radial structure of a low-frequency atmospheric-pressure glow discharge“ *Appl. Phys. Lett.* **80**, 10 (2002) S. 1722-1724
- [72] L. Mangolini, C. Anderson, J. Heberlein, U. Kortshagen: „Effects of current limitation through the dielectric in atmospheric pressure glows in helium“ *J. Phys. D* **37** (2004) 1021-1030
- [73] Yu.S. Akishev, A.V. Dem'yanov, V.B. Karal'nik, M.V. Pan'kin, N.I. Trushkin: „Pulsed regime of the diffuse mode of a barrier discharge in helium“ *Plasma Phys. Reports* **27**, 2 (2001), 164-171
- [74] S. Müller, R.-J. Zahn: „On various kinds of dielectric barrier discharges“ *Contrib. Plasma Phys.* **36**, 6 (1996), S. 697-709
- [75] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R.B. Gadri, P. Segur, C. Mayoux: „Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier“ *J. Appl. Phys.* **83**, 6 (1998) S. 2950-2957
- [76] A. Ricard, Ph. Decomps, F. Massines: „Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure“ *Surface and Coatings Technol.* **112** (1999) 1-4
- [77] G. Dilecce, P.F. Ambrico, S. De Benedictis: „An ambient air RF low-pressure pulsed discharge as an OH source for LIF calibration“ *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** (2004) 237-244
- [78] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, F. Massines: „Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas“ *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** (2000) S. 340-346
- [79] N. Gherardi, F. Massines: „Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen“ *IEEE Transactions on Plasma Science* **29** (2001) S. 536-544
- [80] N. Naude, J-P Cambronne, N. Gherardi, F. Massines: „Electrotechnical approach of a process based on glow dielectric barrier discharge“ *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC-16)*, (Taormina/Italy) (2003) CD-Rom: File 'ISPC-356.pdf'

- [81] E. Aldea, C.P.G. Schrauwen, M.C.M van de Sanden: „Generation of a Stable Atmospheric Glow in a DBD Configuration“ *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC-16)*, (Taormina/Italy) (2003) CD-Rom: File 'ISPC-521.pdf'
- [82] Yu.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J. Behnke, J.F. Behnke: „Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure“ *J. Phys.D: Appl. Phys.* **36**, 1 (2003) S. 39-49
- [83] P. Segur, F. Massines: „The role of numerical modelling to understand the behaviour and to predict the existence of an atmospheric pressure glow discharge controlled by a dielectric barrier“ *Proc. 13th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications* (Glasgow/UK) (2000) S. 15-24
- [84] Yu.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J. Behnke, J.F. Behnke: „Influence of interaction between charged particles and dielectric surface over an homogeneous barrier discharge in nitrogen“ *J. Phys.D: Appl. Phys.* **35** (2002) S. 751-761
- [85] Yu.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J. Behnke, J.F. Behnke: „On the stability of a homogeneous barrier discharge in nitrogen relative to radial perturbations“ *J. Phys.D: Appl. Phys.* **36** (2003) S. 975-981
- [86] C. Khamphan, P. Segur, F. Massines, M.C. Bordage, N. Gherardi, Y. Cesses: „Secondary electron emission by nitrogen metastable states in atmospheric-pressure glow discharge“ *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC-16)*, (Taormina/Italy) (2003) CD-Rom: File 'ISPC-589.pdf'
- [87] R.S. Taylor: „Preionization and discharge stability study of long optical pulse duration UV-preionized XeCl lasers“ *Appl. Phys. B* **41** (1986), S. 1-24
- [88] B. Lacour, C. Vannier: „Phototriggering of a 1-J excimer laser using either UV or x rays“ *J. Appl. Phys.* **62**, 3 (1987), S. 754-758
- [89] J.I. Levatter, S.-C. Lin: „High-power generation from a parallel-plates-driven pulsed nitrogen laser“ *Appl. Phys. Lett.* **25**, 12 (1974), S. 703-705
- [90] H. Seguin, J. Tulip: „Photoinitiated and photosustained laser“ *Appl. Phys. Lett.* **21**, 9 (1972), S. 414-415
- [91] A.J. Palmer: „A physical model on the initiation of atmospheric-pressure glow discharges“ *Appl. Phys. Lett.* **25**, 3 (1974), S. 138-140
- [92] J.I. Levatter, S.-C. Lin: „Necessary conditions for a homogeneous formation of pulsed avalanche discharges at high gas pressures“ *J. Appl. Phys.* **51**, 1 (1980), S. 210-222
- [93] G. Herziger, R. Wollermann-Windgasse, K.H. Banse: „On the homogenization of transverse gas discharges by preionization“ *Appl. Phys.* **24** (1981), S. 267-272
- [94] W. Böttcher: „Filamentation of high pressure glow discharges“ *in Proc. of the 21st Intern. Conference on Phenom. in Ionised Gases (ICPIG-21)*, Bochum, Germany (1993) S. 128-131
- [95] N. Brenning, I. Axnäs, O. Nilsson, J.E. Eninger: „High-pressure pulsed avalanche discharges: Formulas for required preionization density and rate for homogeneity“ *IEEE Trans. on Plasma Science*, **25**, 1 (1997) S. 83-88
- [96] J. Dutton: „Spark breakdown in uniform fields“ *in: „Electrical breakdown of gases“* hrsg. von J.M. Meek, J.D. Craggs *John Wiley & Sons: Chichester, New York, Toronto* (1978)

- [97] V. Guerra, P.A. Sa, J. Loureiro: „Role played by the  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  metastable in stationary  $N_2$  and  $N_2$ - $O_2$  discharges“ *J. Phys.D: Appl. Phys.* **34**, (2004) 1745-1755
- [98] M. Simek: „Determination of  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  metastable density produced by nitrogen streamers at atmospheric pressure: 1. Design of diagnostic method“ *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** (2003) 421-431
- [99] „Instructions CT-1/CT-2 Current Transformer“ 070-7957-01, Tektronix, Inc., P.O. Box 500, Beaverton, OR 97077
- [100] K. Kondo, N. Ikuta: „Highly resolved observation of the primary wave emission in atmospheric positive-streamer corona“ *J. Phys.D: Appl. Phys.* **13** (1980) L33-L38
- [101] K. Kondo, N. Ikuta: „Spatio-temporal gas temperature rise in repetitive positive corona in air“ *J. Phys. Soc. Japan* **59**, 9 (1990) 3203-3216
- [102] D.V. O'Connor, D. Phillips: „Time Correlated Single Photon Counting“ *Academic Press, London* (1984)
- [103] „SPC 134 through SPC 830 operating manual and TCSPC compendium“ *Becker & Hickl GmbH* (May 2004) [www.becker-hickl.com](http://www.becker-hickl.com)
- [104] W. Becker, H. Stiel, E. Klose: „Flexible Instrument for time-correlated single photon counting“ *Rev. Sci. Instrum.* **62** (1991) 2991-2996
- [105] Patent DE 43 39 784, W. Becker: Verfahren und Vorrichtung zur zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung mit hoher Registrierrate“
- [106] G. Kortüm: „Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie“, Band 2 der „Anleitungen für die chemische Laborpraxis“, Hrsg. von H. Mayer-Kaup *Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg*, (1962)
- [107] E. Hecht: „Optik“, 3. Auflage *Oldenbourg Verlag München, Berlin*, (2001)
- [108] Y.L.M. Creighton: „Pulsed positive corona discharges: fundamental study and application to flue gas treatment“ *Dissertation TU Eindhoven* (1994) ISBN 90-9007232-2
- [109] A.A. Matveev, V.P. Silakov: „Method of calculation of specific radiant emitting of the bands of  $1^-$  and  $2^+$  systems of nitrogen in the non-equilibrium nitrogen-oxygen plasma“ *in Physics and Technology of Electric Power Transmission* (Moscow: MPEI) (1998) 201-218 (in Russian)
- [110] A.F. Djakov, Yu.K. Bobrov, L.N. Bobrova, Yu. V. Yourguelenas: „Streamer discharge plasma parameters determination in air on a base of a measurement of radiation of the molecular bands of nitrogen“ *in Physics and Technology of Electric Power Transmission* (Moscow: MPEI) (1998) - (in Russian)
- [111] I.A. Kossyi, A.Yu. Kostinsky, A.A. Matveyev, V.P. Silakov: „Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen - oxygen mixtures“ *Plasma Sources Sci. Technol.* **1** (1992) 207-220
- [112] S.V. Pancheshnyi, S.M. Starikovskaia, A.A. Starikovskii: „Collisional deactivation of  $N_2(C^3\Pi_u, v=0, 1, 2, 3)$  states by  $N_2, O_2, H_2$  and  $H_2O$  molecules“ *Chem. Phys.* **262** (2000) 349-357
- [113] S.V. Pancheshnyi, S.M. Starikovskaia, A.A. Starikovskii: „Measurement of the rate constants of collisional quenching of  $N_2(C^3\Pi_u)$  and  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  by the molecules  $N_2, O_2$  and  $CO$  in afterglow of the nanosecond discharge“ *Sov. Plasma Phys.* **23 No 7** (1997) 664-669

- [114] H. Anton: „Zur Lumineszenz einiger Molekül-gase bei Anregung durch schnelle Elektronen“ *Ann. Phys.* **Bd.** (1966) 18 H. 3-4, 178-193
- [115] P. Millet, Y. Salamero, H. Brunet, J. Galy, D. Blanc: „De-excitation of  $N_2(C^3\Pi_u; v' = 0$  and 1) levels in mixtures of oxygen and nitrogen“ *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5839-5841
- [116] L.L. Nichols, W.E. Wilson: „Optical Lifetime Measurements Using a Positive Ion Van De Graaff Accelerator“ *Appl. Optics* **7 No 1** (1968) 167-170
- [117] J.M. Carlo, R.C. Axtmann: „Vibrational Relaxation and Electronic Quenching of the  $C^3\Pi_u(v' = 1)$  State of Nitrogen“ *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 1332-1341
- [118] K.B. Mitchell: „Fluorescence Efficiencies and Collisional Deactivation Rates for  $N_2$  and  $N_2^+$  Bands Excited by Soft X-Rays“ *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1795-1802
- [119] C.H. Chen, M.G. Payne, G.S. Hurts, J.P. Judish: „Kinetic studies of  $N_2$  and  $N_2SF_6$  following proton excitation“ *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 3863-3868
- [120] F. Albugues, A. Birot, D. Blanc, H. Brunet, J. Galy, P. Millet: „Destruction of the levels  $C_u^3$  ( $v'=0, v'=1$ ) of nitrogen by  $O_2, CO_2, CH_4,$  and  $H_2O$ “ *J. Chem. Phys.* **61**, 7 (1976) 2695-2699
- [121] A.E. Belikov, O.V. Kusnetsov, R.G. Sharafutdinov: „The rate of collisional quenching of  $N_2O(B^2\Sigma), N_2^+(B^2\Sigma), O_2^+(b^4\Sigma), O^+(3d), O(3p), Ar^+(4p'), Ar(4p, 4p')$  at the temperature  $< 200K$ “ *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 2792-2801
- [122] A. Plain, J. Jolly: „Quenching rate constants for  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0, 1, 2)$  with  $N_2$  and  $Ne$ “ *Chem. Phys. Lett.* 111 (1984) 133-135
- [123] S.H. Neff: „Relative vibrational quenching of  $N_2^+(B^2\Sigma)$  by  $N_2$  and  $He$ “ *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 4897-4898
- [124] J. Jolly, A. Plain: „Determination of the quenching rates of  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0, 1)$  by  $N_2$  using laser-induced fluorescence“ *Chem. Phys. Lett.* **100** (1983) 425-428
- [125] A.J. Smith, F.H. Read, R.E. Imhof: „Measurement of the lifetimes of ionic excited states using the inelastic electron-photon delayed coincidence technique“ *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **18** (1975) 2869-2879
- [126] K.V. Kozlov: Persönliche Mitteilungen
- [127] P. Paris, M. Aints, M. Laan, F. Valk: „Measurements of intensity ratio of nitrogen bands as a function of field strength“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) 1-6
- [128] J. Dutton: „A survey of electron swarm data“ *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4** (1975) 577-856
- [129] K.V. Kozlov, H.-E. Wagner, R. Brandenburg, P. Michel: „Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) 3164-3176
- [130] K.V. Kozlov, V.V. Dobryakov, A.P. Monyakin, V.G. Samoilovich, O.S. Shepeliuk, H.-E. Wagner, R. Brandenburg, P. Michel: „Cross-Correlation spectroscopy in investigations of filamentary gas discharges at atmospheric pressure“ in *Selected Research Papers on Spectroscopy of non-equilibrium plasmas at elevated pressures*, hrsg. von V. N. Oehkin, *Proceedings of The International Society for Optical Engineering (SPIE), Washington (USA)* **4460** (2002) 165-176

- [131] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J.F. Behnke: „The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment“ *Vacuum* **71** (2003) 417-436
- [132] K.V. Kozlov, R. Brandenburg, H.-E. Wagner, A.M. Morozov, P. Michel: „Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy“ *J. Phys. D: Appl. Phys* akzeptiert für Sonderausgabe „Atmospheric Plasmas“
- [133] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A.M. Morozov: „Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixtures at atmospheric pressure“ in *Gaseous Dielectrics X* hrsg. von L.G. Christophorou *Kluwer Academic Press/Plenum Press, New York* (im Druck)
- [134] Yu.V. Yurgelenas, R. Brandenburg, H.-E. Wagner: „Townsend model of the filamentary microdischarge formation in dielectric barrier discharge in short air gap“ in *Proc. of the 9th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone IX), Padova/Italy* (2004)
- [135] Y.S. Akishev, G.I. Aponin, M.E. Grushin, V.B. Karal'nik, N.I. Trushkin: „Pin-to-plane DBD in Ar: Co-existence of diffuse and constricted plasma modes on dielectric surface“ in *Proc. of the XVth Conference on Gas Discharges and their Applications* (Toulouse, France) 05.-10.09.2004, vol. **1** 243-246
- [136] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov: „Progress in the visualization of filamentary gas discharges Part 1: Milestones and diagnostics of dielectric-barrier discharges by cross-correlation spectroscopy“ *Journal of Adv. Ox. Technol.* **7**, 1 (2004) 11-19
- [137] R. Brandenburg, A.M. Morozov, K.V. Kozlov, H.-E. Wagner: „Two-dimensional investigations on the spatio-temporal development of microdischarges in dielectric-barrier discharges“ in *Proc. of the 9th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone IX), Padova/Italy* (2004)
- [138] R. Brandenburg, A.M. Morozov, K.V. Kozlov, H.-E. Wagner: „Two-dimensional investigations of DBD-microdischarges in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures by cross-correlation spectroscopy“ in *Proc. of the XVth International Conference on Gas Discharges and their Applications, Toulouse/France* **1** (2004) 263-266
- [139] R. Brandenburg, K.V. Kozlov, N. Gherardi, P. Michel, C. Khamphan, H.-E. Wagner, F. Massines: „Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the Atmospheric Pressure Glow Discharge in nitrogen“ in *Proc. of the 8th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE VIII), Tartu/Estonia* (2002) **1** 63-67
- [140] Z. Maiorov: Persönliche Mitteilungen; R. Brandenburg, Z. Maiorov et al.: Gemeinsame Publikation in Vorbereitung
- [141] D. Trunec, P. St'ahel, P. Slavicek, A. Brablec, R. Brandenburg, P. Michel, H.-E. Wagner: „The different types of dielectric barrier discharge in gas mixtures“ *Acta Physica Slovaca* **54**, 3 (2004) 273-276
- [142] Yu.A. Mankelevich, A.F. Pal, N.A. Popov, T.V. Rakhimova, A.V. Filippov A V: „Current dynamics and mechanisms for the instability of a non-self-sustained discharge in nitrogen“ *Plasma Physics Reports* **27** (2001) 979-989
- [143] S. Pfau, A. Rutscher: „Experimentelle Ergebnisse der Untersuchung positiver Säulen in Edelgas-Mitteldruckentladungen“ *Beiträge aus der Plasmaphysik* **8**, 2 (1968) 315 ff.



- [144] A. Rutscher, S. Pfau: „On the origin of visible continuum radiation in rare gas flow discharges“ *Physica* **81C** (1976) 395-402
- [145] D. Trunec, R. Brandenburg, P. Michel, D. Pasedag, H.-E. Wagner, Z. Navratil: „Spatio-temporally resolved emission spectroscopy of the Atmospheric Pressure Glow Discharge in neon“ in *Proc. of the 8th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE VIII), Tartu/Estonia* (2002) **1** 28-32
- [146] NIST-Datenbank (National Institute of Standards and Technology, Physics Laboratory) Physical Reference Data; <http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html>
- [147] R. A. Copeland, J.B. Jeffries, D.R. Crosley: „Transition probabilities in OH  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$  band with  $v'=0$  and 1,  $v''=0$  to 4“ *Chem. Phys. Lett.* **138**, 5 (1987) 425-430
- [148] B. R. Rowe, F. Valle, J. L. Queffelec, J. C. Gomet, M. Morlais: „The yield of oxygen and hydrogen atoms through dissociative recombination of  $H_2O^+$  ions with electrons“ *J. Chem. Phys.* **88**, 5 (1988) 845-850
- [149] R. Foest, V.A. Maiorov, Yu.B. Golubovskii, J.F. Behnke, M. Schmidt: „Study of a helium atmospheric pressure dielectric barrier discharge at 100 kHz“, in *Proc. of the 26th Intern. Conference on Phenom. in Ionized Gases (ICPIG-26)* Greifswald/Germany, **4** (2000) 55-56
- [150] R. Brandenburg, Z. Navratil, D. Trunec, H.-E. Wagner, P. St'ahel: „Diffuse dielectric-barrier discharges in gas mixtures of nitrogen with helium, neon and argon“ in *Proc. of the XVth International Conference on Gas Discharges and their Applications, Toulouse/France* **1** (2004) 255-258
- [151] A. Loftus, P.H. Krupenie: „The spectrum of molecular nitrogen“ *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 1 (1977) 113-307
- [152] R.W.B. Pearse, A.C. Gaydon: „The identification of molecular spectra“ 2. Ausgabe *Chapman & Hall Ltd.: London* (1950)

Hiermit erkläre ich, daß diese Arbeit bisher von mir weder an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald noch einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung zum Zwecke der Promotion eingereicht wurde.

Ferner erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die darin angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

.....

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Ronny Brandenburg  
Anschrift: Erwin-Haack-Weg 2  
17491 Greifswald  
Telefon: 0 38 34 / 88 32 13  
E-Mail: brandenburg@physik.uni-greifswald.de  
Geburtsdatum/-ort: 20.07.1975 in Greifswald  
Familienstand: verheiratet  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Ausbildung

09/1982 - 09/1990 Polytechnische Oberschule, Greifswald  
09/1990 - 07/1994 Alexander-von-Humboldt-Gymnasium, Greifswald  
Abschluss: Abitur (1,9)  
10/1995 - 12/2000 Studium der Physik an der  
Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald  
Abschluss: Diplomphysiker; Note sehr gut (1,3)  
seit 01/2001 Doktorand am Institut für Physik der Universität Greifswald  
Mitglied der International Max Planck Research School on  
Bounded Plasmas (IMPRS)

## Berufliche Tätigkeit

01/2001 - 10/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Institut für Niedertemperatur-  
Plasmaphysik e.V. in Greifswald  
seit 11/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Institut für Physik der Universität Greifswald,  
Abteilung Experimentalphysik I

Ich möchte mich bei meinem Betreuer Dr. Hans-Erich Wagner herzlich bedanken. Dieser Dank gilt nicht nur für die Unterstützung im Rahmen dieser Dissertation, sondern für insgesamt fünf Jahre einer Zusammenarbeit, in der ich sehr viel lernen konnte und die mir große Freude bereitet hat.

Der gleiche Dank gilt Dr. Kirill V. Kozlov. Von ihm habe ich viel über die Barrierenentladung und die Cross-Correlation-Spectroscopy gelernt. Seine Ideen haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Meinem Kollegen Alexander M. Morozov danke ich für eine schöne und fruchtbare Zusammenarbeit in den Labors in Greifswald und Moskau. David Trunec, Pavel Stahel und Zdenek Navratil sei für die Anregungen und die Mitarbeit bei der Untersuchung der Entladungen in den Edelgasen gedankt.

Ich möchte an dieser Stelle nicht versäumen, all meinen Kollegen und insbesondere Prof. Jürgen Meichsner für eine angenehme Arbeitsatmosphäre sowie zahl- und hilfreiche Hinweise und Diskussionen zu danken. Mein besonderer Dank gilt Peter Druckrey, Matthias Wilsnack und Uwe Meissner, sowie den Kollegen der Werkstatt für die gewissenhafte Erledigung der mechanischen und technischen Arbeiten. Bei Dr. Bert Krames bedanke ich mich für die Hilfe bei den Messungen mit der I-CCD-Kamera.

Für lehrreiche Diskussionen, Hinweise bzw. tatkräftige Mitarbeit danke ich Dr. Jürgen Behnke I, Dr. Vsevolod Maiorov, Dr. Peter Michel, Dr. Yury V. Yurgelenas, Dr. Axel Sonnenfeld, Silke Peters, Dr. Frank Miethke, Dirk Pasedag, Jan Schäfer, Juraj Chlpik und Seguej Grabovski.

Silke, Bert und Dirk danke ich außerdem für das Gegenlesen der Arbeit.