

# Räumliche Konzentrationsverteilungen von N<sub>2</sub>-Triplet-Zuständen im elektrodennahen Plasma einer RF-Niederdruckentladung

von der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Chemnitz  
genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium  
Dr. rer. nat.

vorgelegt von  
Diplom-Physiker Bert Krames

eingereicht am 29.10.1999

Gutachter:

Prof. Dr. Jürgen Meichsner    Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald  
Prof. Dr. Frank Richter      Technische Universität Chemnitz  
Prof. Dr. Sigismund Pfau     Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

Tag der Verteidigung: 24.03.2000

<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2000/0026>

## Bibliographische Beschreibung

Räumliche Konzentrationsverteilungen von  $N_2$ -Triplet-Zuständen im elektrodennahen Plasma einer RF-Niederdruckentladung

Dissertation an der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Chemnitz, Institut für Physik  
von Dipl.-Phys. Bert Krames  
Chemnitz, 1999

- 129 Seiten
- 49 Abbildungen
- 17 Tabellen
- 149 Literaturzitate

## Referat

Im Niedertemperaturplasma einer Stickstoff-Hochfrequenzgasentladung werden mit Hilfe der plasmadiagnostischen Methoden LIF und OES räumliche Konzentrationsprofile der  $N_2$ -Triplet-Zustände  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  in verschiedenen Schwingungsniveaus studiert. Dabei wird die Druckabhängigkeit im Bereich 30 bis 100 Pa und die Abhängigkeit von der Brennspannung bis 250 V untersucht.

Die deutlich unterschiedlichen räumlichen Verteilungen der verschiedenen Spezies werden mit Hilfe einer Modellierung beschrieben, die sowohl Elektronenstoßanregung in der Plasmarandschicht als auch Diffusion, Stoßabregung, Kaskadenprozesse sowie Deaktivierung durch Wandstöße berücksichtigt. Dabei zeigt sich, daß vor allem Wandstöße für die räumliche Verteilung der langlebigen Spezies  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0,1$ ) von zentraler Bedeutung sind. Die kurzlebigen  $C^3\Pi_u$  und  $B^3\Pi_g$  finden sich hingegen hauptsächlich in der Plasmarandschicht.

Durch die Kombination der LIF mit Rayleighstreulichtexperimenten werden absolute Teilchendichten der drei Triplet-Zustände bestimmt.

## Schlagworte

Niedertemperatur, Plasma,  
Stickstoff, Triplet,  
absolute Teilchendichten,  
räumliche Konzentrationsverteilung,  
Randschicht, Modellierung,  
Kalibration, LIF

# Symbollegende

## Mathematische Symbole

$A_{ij}$	Einsteinkoeffizient
$A_e$	effektive Oberfläche der Entladungselektrode
$c$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$C_S \ C_1 \dots$	Kapazitäten
$D$	Diffusionskonstante
$e$	Elementarladung
$F \ F_{\text{ray}} \ F_{\text{lif}}$	Transmissionsfaktoren optischer Filter
$F(W_0, T_e)$	spezielle Wahrscheinlichkeitsfunktion
$f_{ij}$	Oszillatorenstärke
$f(W)$	Energieverteilungsfunktion
$g \ g_i$	Übergangsverhältnisfaktor, Entartungsfaktor
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$I$	elektrische Stromstärke
$j \ j_{\text{hin}}$	elektrische Stromdichten
$k \ k_B$	Boltzmannkonstante
$k_q$	Quenchingratenkoeffizient
$k_1 \dots k_6$	Ratenkoeffizienten
$L_S$	Induktivität im RF-Sperrkreis der Sonde
$m \ m_e \ m_{N_2}$	Massen
$n$	Teilchendichte
$n_{C, v'}$	Teilchendichte des $N_2$ -Moleküls im Zustand $C^3\Pi_u(v')$
$p$	Gasdruck
$Q_{\text{ray}} \ Q_{\text{lif}}$	Nachweisempfindlichkeit, Quanteneffizienz
$P_{\text{ray}} \ P_{\text{lif}}$	Faktoren, die Polarisations-eigenschaften repräsentieren
$P_{B, v'}(z)$	axiale Gesamt-Produktionsdichterate des $B^3\Pi_g(v')$ -Zustandes
$R_I \ R_1 \dots$	ohmsche Widerstände
$R_s$	Rate für Zerfall durch Strahlungsemission
$R_{B, v'}(z)$	axiale Elektronenstoß-Produktionsdichterate des $B^3\Pi_g(v')$ -Zustandes
$S$	Sättigungsparameter bei der LIF
$T \ T_e \ T_k$	Temperaturen
$U_0$	Spannungsamplitude, Sondenspannung,
$U_{\text{eff}}$	Effektivwert der Plasmabrennspeisung
$U_I$	Spannungsabfall über $R_I$ zur Strommessung
$U_p$	Plasmapotential
$U_s$	Randschichtspannung
$U_{\text{sb}}$	Elektrodenpotential (self bias Spannung)
$u$	relativer Signalanteil einer Linie am Übergangsspektrum
$v$	Schwingungsquantenzahl
$v \ v_e \ v_i$	Geschwindigkeiten
$\bar{v}_e$	mittlere Geschwindigkeit der Elektronen
$W_{\text{Las}}$	Pulsenergie des Lasers

$W$	kinetische Energie eines Elektrons
$W_0$	Energiedifferenz eines angeregten Niveaus zum Grundzustand
$z$	axialer Abstand zur RF-Elektrode
$z_k(t)$	axialer Abstand der Randschichtkante zur Elektrode
$z_0$	Maximalwert für $z_k(t)$ (maximale Randschichtdicke)
$z_s$	Randschichtdicke (nach Bohm)
$z_{\max}$	Abstand des Maximalwertes des Konzentrationsprofils
$\dot{z}_k(t)$ $v_k$	zeitliche Änderung von $z_k(t)$ (Geschwindigkeit der Randschichtkante)
$\alpha$ $\alpha_0$	molekulare Polarisierbarkeit
$\alpha$	Reflexionskoeffizient
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\kappa$	Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit
$\lambda$ $\lambda_{\text{Las}}$	optische Wellenlängen
$\lambda_D$	Debyelänge
$\lambda_e$ $\lambda_i$	mittlere freie Weglängen
$\mu_i$ $\mu_e$	Ionen- und Elektronenbeweglichkeit
$\nu$	Frequenz
$\phi_{\text{ray}}$ $\phi_{\text{lif}}$	mit dem Photomultiplier gemessene Signalhöhe
$\sigma_{\text{ray}}$ $\sigma_{\text{lif}}$	optischer Wechselwirkungsquerschnitt
$\tau$	mittlere Strahlungslebensdauer
$\theta$	Winkel zwischen Feldstärkevektoren
$\omega$	Winkelfrequenz
$\omega_i$ $\omega_e$	Ionen- und Elektronenfrequenz

## Abkürzungen

A/D	Analog / Digital
AC	Wechselstrom (alternating current)
CARS	Kohärente Anti-Stokes Raman Streuung
DC	Gleichstrom (direct current)
ECR	Elektron-Zyklotron-Resonanz
RF	Hochfrequenz, Radiofrequenz (meint hier 27,12 MHz)
HWB	Halbwertsbreite
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie
MS	Massenspektrometrie
OES	Optische Emissionsspektroskopie
RC-Glied	Schaltung bestehend aus ohmschem und kapazitivem Widerstand
REMPI	Resonanz verstärkte Multi-Photon-Ionisation
TALIF	2-Photonen Absorptions-LIF
TP-CFWM	entartete 2-Photonen 4-Wellenmischung

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung in die Thematik</b>	<b>7</b>
1.1	Einordnung und Zielstellung . . . . .	7
1.2	Eigenschaften der Niederdruckentladung . . . . .	9
1.2.1	Plasmarandschicht . . . . .	10
1.2.2	Potentialverlauf . . . . .	13
1.3	Methoden der Diagnostik . . . . .	14
1.4	Aktuelle Forschungsarbeiten zum $N_2$ -Plasma . . . . .	18
1.5	Inhaltlicher Aufbau . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Experimentelle Anordnungen</b>	<b>22</b>
2.1	Aufbau und Funktion des Plasmareaktors . . . . .	23
2.2	Das Lasersystem und der optische Aufbau . . . . .	25
2.3	Die optischen Detektionssysteme . . . . .	27
2.3.1	Photomultiplier und optische Filter . . . . .	27
2.3.2	CCD-Kamera und Gitterspektrograph . . . . .	28
2.4	Anordnung der elektrostatischen Sonde . . . . .	29
2.5	Signalverarbeitung und -aufnahme . . . . .	31
2.6	Theoretische Berechnung der Übergangsspektren (Simulation) . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen zu räumlichen Dichteprofilen</b>	<b>34</b>
3.1	Axiale Teilchendichteverteilungen . . . . .	34
3.1.1	Verteilungen des $A^3\Sigma_u^+$ mittels LIF . . . . .	35
3.1.2	Verteilungen des $B^3\Pi_g$ mittels LIF und OES . . . . .	40
3.1.3	Verteilungen des $C^3\Pi_u$ mittels OES . . . . .	44
3.1.4	Plasmadichteverteilung mittels Sondenmessungen . . . . .	48

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	6
3.1.5 Vergleich und Diskussion . . . . .	51
3.2 Abhängigkeit der Profile vom Entladungsdruck . . . . .	54
3.3 Abhängigkeit der Profile von der Brennspannung . . . . .	57
<b>4 Kalibration absoluter Teilchendichten</b>	<b>65</b>
4.1 Die Methode . . . . .	65
4.2 Rayleighstreulichtmessungen . . . . .	67
4.3 Dichtekalibration für $A^3\Sigma_u^+$ . . . . .	68
4.4 Dichtekalibration für $B^3\Pi_g$ . . . . .	71
4.5 Dichtekalibration für $C^3\Pi_u$ . . . . .	77
<b>5 Modellierung der räumlichen Teilchendichteprofile</b>	<b>80</b>
5.1 Modellierung der Anregung in der Randschicht . . . . .	81
5.1.1 Anregungswahrscheinlichkeit durch Elektronenstoß . . . . .	86
5.1.2 Mittlere freie Weglänge der beschleunigten Elektronen . . . . .	88
5.2 Modellierung der axialen Verteilungen . . . . .	93
5.2.1 Prozesse im Plasma . . . . .	93
5.2.2 Prozesse an der Wand . . . . .	95
5.2.3 Bestimmungsgleichung . . . . .	96
5.3 Diskussion und Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen . . . . .	97
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>102</b>
<b>Anhang</b>	<b>105</b>
A.1 Spektroskopische Daten des $N_2$ . . . . .	105
A.2 Wirkungsquerschnitte und Reaktionskonstanten zum $N_2$ . . . . .	109
A.3 Technische Daten zu den verwandten Bauteilen und Geräten . . . . .	111
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>114</b>
Selbständigkeitserklärung . . . . .	122
Liste der Thesen . . . . .	123
Lebenslauf . . . . .	125
Veröffentlichungen . . . . .	126
Danksagung . . . . .	129

# Kapitel 1

## Einführung in die Thematik

### 1.1 Einordnung und Zielstellung

Niedertemperaturplasmen sind durch ihren ausgeprägten Nichtgleichgewichtscharakter gekennzeichnet. Sie sind aufgrund der unterschiedlichen Energieverteilungen von Ionen und Elektronen nicht isotherm. So liegt die Temperatur der Elektronen um ein bis zwei Größenordnungen über der der Ionen, die häufig im Bereich der Umgebungstemperatur zu suchen ist. Die Wechselwirkung des Plasmas mit Festkörperoberflächen zeichnet sich durch eine hohe Zahl von miteinander verflochtenen Elementarprozessen aus, was ein weites Spektrum an unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften eröffnet. So ist es nicht verwunderlich, daß Niedertemperaturplasmen bereits seit vielen Jahren eine große Zahl von technischen Anwendungen gefunden haben.

Die Möglichkeiten reichen von Oberflächenbearbeitungen und -veränderungen zur Kratzfestigkeit oder zum Korrosionsschutz, über die Herstellung und Strukturierung optischer Schichten, bis hin zu chemischen Stoffwandlungen im Gasvolumen, z. B. bei der Abgasreinigung. Es können Biokompatibilitäten von Oberflächen gesteuert oder das Adhäsions- und Permeationsverhalten von Kunststoffen beeinflusst werden. Zu den etablierten Nutzern zählen sowohl die Halbleiter- als auch die Leuchtmittelindustrie. Auch die Oberflächenmodifizierung und Beschichtung von Textilmaterialien könnten zukünftig zu den Anwendungsgebieten von molekularen Niedertemperaturplasmen gehören.

Trotz der vielfachen zum Teil etablierten Anwendung von Plasmen, zu deren Erzeugung häufig elektrische Niederdruckgasentladungen benutzt werden, sind viele mikro- und makroskopische Prozesse, die die technische Nutzung erst ermöglichen, noch nicht im Detail verstanden. So ist eine geschlossene Beschreibung von Niedertemperaturplasmen durch die Komplexität und enge Verflechtung physikalischer und chemischer Prozesse im Plasma und an den Oberflächen sehr erschwert.

Eine Vielzahl von aktuellen Forschungsarbeiten beschäftigt sich deshalb mit der grundlegenden und systematischen Untersuchung von Molekülplasmen, um durch

detaillierte Beschreibungen und Modellierungen das vorhandene, jedoch keinesfalls umfassende Verständnis zu erweitern. Auch die vorliegende Arbeit will hierzu im Bereich des Stickstoffplasmas einen Beitrag leisten.

Das Stickstoffmolekül zeichnet sich durch eine Vielfalt an elektronischen Anregungszuständen aus, die durch Stoßprozesse im Plasma unterschiedlich stark bevölkert werden. Viele der Singulett-, Triplett- und Quintett-Zustände gehen durch Emission im Wellenlängenbereich des nahen infraroten über das sichtbare bis hin zum ultravioletten Licht ineinander über. Gerade diese Eigenschaft veranlaßt Wissenschaftler sich seit Jahrzehnten mit Hilfe von Spektroskopie an Gasentladungen oder Molekülstrahlexperimenten mit den vielseitigen  $N_2$ -Übergängen zu befassen. Aus diesem Grunde zählen die Anregungszustände im  $N_2$ -Molekül zu den spektroskopisch am besten bekannten. Dieses Wissen wird genutzt, um detaillierte Untersuchungen am Stickstoffplasma durchzuführen. So bemühen sich viele wissenschaftliche Arbeitsgruppen um die Bestimmung und Analyse der Teilchendichten der Triplett-Zustände im  $N_2$ -Niedertemperaturplasma. Eine Auswahl veröffentlichter Arbeiten ist in Abschnitt 1.4 aufgeführt.

In diesen Themenbereich ordnet sich auch die vorliegende Arbeit ein. Während andere Veröffentlichungen sich hauptsächlich mit der Analyse relativer Teilchendichten bezüglich ihrer Verteilung auf die unterschiedlichen Schwingungsniveaus und deren reaktionskinetischer Beschreibung befassen, soll in der vorliegenden Arbeit erstmalig die Untersuchung der räumlichen Verteilung der Triplett-Zustände  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  für ausgewählte Schwingungsniveaus im Vordergrund stehen. Außerdem sollen die Experimente nicht im zeitlichen Afterglow einer gepulsten Entladung, sondern 'in situ' im RF-Plasma erfolgen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Plasmarandschicht fallen. Vor allem hier lassen die Konzentrationsverteilungen Rückschlüsse auf mögliche Anregungsmechanismen und Verlustprozesse zu. So sollen die experimentell ermittelten axialen Profile mit Hilfe eines einfachen Modells beschrieben werden. Von Nutzen ist dabei die Kenntnis der absoluten Teilchendichten. Ihre experimentelle Bestimmung, auch für den kurzlebigen Zustand  $C^3\Pi_u$ , ist ebenfalls Ziel der Arbeit.

Die Aufgaben können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Experimentelle Untersuchung der axialen Konzentrationsverteilungen der  $N_2$ -Zustände  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  in der RF-Niederdruckentladung
- Bestimmung ihrer absoluten Teilchendichten im Plasma
- Untersuchung der Abhängigkeit der Profile von den Entladungsparametern Druck und Brennspannung
- Modellhafte Beschreibung der beobachteten Profile unter Berücksichtigung der wesentlichen Elementarprozesse



## 1.2 Eigenschaften der Niederdruckentladung

Der Begriff des Plasmas ist in der Physik über verschiedene Eigenschaften definiert. Im allgemeinen wird darunter ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas verstanden, in dem Quasineutralität herrscht. Das bedeutet, die Teilchendichte der positiven und negativen Ladungsträger soll im räumlichen und zeitlichen Mittel gleich groß sein. Verglichen mit der Ausdehnung des Plasmas ist die charakteristische Länge für Abweichungen von der Quasineutralität klein. Als Plasmaspezies wird zwischen Elektronen, positiv oder negativ geladenen Ionen und neutralen Teilchen unterschieden. Ionen und Neutralteilchen können dabei in Form von Molekülen oder Radikalen bzw. Atomen vorliegen. Bei der Beschreibung von Plasmen spielen die Teilchendichten und Energieverteilungen der jeweiligen Spezies eine große Rolle und werden als innere Plasmagrößen bzw. -parameter bezeichnet.

Die Energieeinkopplung in ein Gas zur Erzeugung eines Plasmas kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. So können elektrische Felder unterschiedlichster Frequenzen, von der Gleichstromentladung über Radiofrequenzen bis hin zu optischen Frequenzen (Laserfokus) benutzt werden, aber auch thermische und chemische Energieeinkopplungen (z. B. Flammen) finden Anwendung. Eine häufige Form ist die elektrische Erzeugung von Gasentladungplasmen. Auch hier existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Arten, zu deren Systematisierung eine große Zahl verschiedener Kriterien herangezogen werden kann. Eine Möglichkeit der Einordnung [Rai91] gliedert die Gasentladungplasmen nach ihrer Art des erzeugenden elektrischen Feldes sowie nach ihren thermodynamischen Gleichgewichtszuständen.

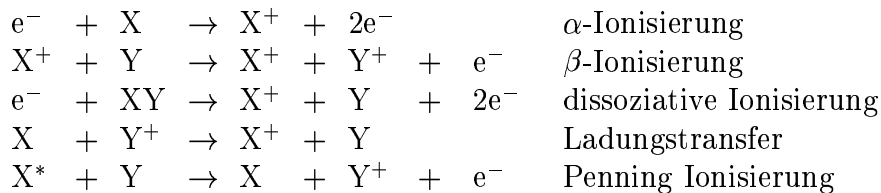
### Hochfrequenz-Niederdruckgasentladung

Die weiteren Ausführungen konzentrieren sich in Anlehnung an den Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit auf Niederdruckgasentladungen mit Hochfrequenzanregung. Die Hochfrequenz (RF) beträgt hier  $\nu = 27,12$  MHz. Allgemein ist jedoch der Frequenzbereich zwischen der Plasmafrequenz der Ionen  $\omega_i$  und der Elektronenplasmafrequenz  $\omega_e$  (Größenordnung 100 kHz bis 1 GHz) gemeint.

Der typische Gasdruck  $p$ , bei dem Niederdruckentladungen betrieben werden, beträgt 1 bis ca. 1000 Pa. Zur Erzeugung eines Plasmas sind Brennspannungen  $U_{\text{eff}}$  von 30 bis zu einigen hundert Volt möglich. Die resultierenden Ströme auf die Elektroden betragen  $10^{-5}$  bis 0,1 A. Die Abhängigkeit der zur Zündung notwendigen Spannung vom Gasdruck  $p$  und vom Abstand  $d$  zwischen den Entladungselektroden wird von der Paschenkurve beschrieben. Aufgetragen über  $p \cdot d$  zeigt die Zündspannung im Bereich  $1 \cdot 10^3$  bis  $2 \cdot 10^4$  Pa·mm ein ausgeprägtes Minimum (Paschenminimum) [Rai91]. Nach der Zündung ist nur noch eine deutlich geringere Spannung nötig, um die Entladung aufrecht zu erhalten, wenn nach einer Brennzeit von einigen zehn  $\mu\text{s}$  das Plasma einen stationären Zustand erreicht hat. Letzterer meint, daß die Teilchendichten und Energieverteilungen der einzelnen Plasmaspezies sich zeitgemittelt über eine RF-Periode mit Ausnahme von statistischen Fluktuationen

nicht weiter ändern.

Im Plasma sind die Teilchendichten der einzelnen Plasmaspezies keinesfalls räumlich konstant. Vielmehr wird ihre räumliche Dichteverteilung von den zahlreichen Erzeugung-, Vernichtungs- und Transportprozessen bestimmt, die für unterschiedliche Spezies verschieden sind. Wesentlich für die Aufrechterhaltung der Entladung ist dabei die Produktion von Ladungsträgern und die Energieübertragung an sie. Elektronen können über Sekundäremission durch Ionenstoß an der Elektrode gebildet werden. Der überwiegende Teil der Elektronen wird jedoch im Plasmavolumen durch Stoßionisation produziert. Dies ist gleichzeitig ein Zweig für die Bildung der Ionen. Diese findet in den hier betrachteten Gasentladungen fast ausschließlich im Gasvolumen statt. Die unterschiedlichen Prozesse, die zur Produktion von Ladungsträgern im Plasma führen können, sind im folgenden aufgeführt.



Die Rekombination der Ladungsträger kann im Volumen über Dreierstöße stattfinden. Dieser Prozeß spielt bei den hier betrachteten Gasdrücken jedoch keine wesentliche Rolle. Der größere Teil der Ladungsträger geht durch ambipolare Diffusion verloren und rekombiniert infolge von Stößen mit der Wand.

Der Energieeintrag in das Plasma findet hauptsächlich über Elektronenheizmechanismen statt. Der wichtigste Beitrag wird dabei durch das oszillierende elektrische Feld in der Plasmarandschicht geleistet. Aber auch ionenstoßinduzierte Sekundärelektronen an der Elektrode können sehr hohe Energien aus dem Feld entnehmen, wenn sie z. B. zum Zeitpunkt des negativsten Elektrodenpotentials gebildet werden.

Die Energieverteilung der Elektronen und Ionen im Plasma wird häufig als Maxwell-Boltzmann-Verteilung angenommen. Dabei ist ein RF-Plasma nicht isotherm. Es treten Elektronentemperaturen  $T_e$  von einigen eV/ $k_B$  ( $\approx 11 \cdot 10^3$  K) auf. Die Temperatur der Ionen  $T_i$  liegt mit  $\approx 30$  meV/ $k_B$  dem gegenüber nur geringfügig oberhalb der Gastemperatur, die meist der Raumtemperatur entspricht.

### 1.2.1 Plasmarandschicht

Als Plasmarandschicht wird die Übergangszone zwischen einem Plasma und einem festen Körper bezeichnet. Letzterer kann eine in der Entladung befindliche Elektrode oder auch die Kammerwand sein. Für die Wechselwirkung zwischen dem Plasma und der jeweiligen Oberfläche sind die Eigenschaften der Randschicht von großer Bedeutung. Im Gegensatz zum Plasmavolumen herrscht in der Randschicht keine Quasineutralität. Aufgrund der größeren Masse  $m_i$  der positiv geladenen Ionen ist

ihre Beweglichkeit deutlich kleiner als die der Elektronen. Da ebenfalls die Temperatur der Ionen  $T_i$  wesentlich kleiner als die Elektronentemperatur  $T_e$  ist, ergeben sich für beide Spezies an einer Wand unterschiedliche thermische Teilchenstromdichten  $j_i, j_e$ , die sich nach Gleichung 1.1 berechnen lassen.

$$j_{i,e} = \frac{1}{4} e n_{i,e} \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T_{i,e}}{m_{i,e}}} \quad (1.1)$$

Dabei sind  $n_i, n_e$  die Teilchendichten der Ionen und Elektronen,  $e$  ist die Elementarladung und  $k_B$  die Boltzmannkonstante. Da die Elektronenstromdichte  $j_e$  wesentlich größer ist als die der Ionen, wird eine Oberfläche, die sich isoliert im Plasma befindet, elektrostatisch negativ aufgeladen werden. Gleichzeitig bildet sich vor der Oberfläche ein positives Raumladungsgebiet. Es entsteht eine Potentialdifferenz (Floatingpotential), die den Elektronenstrom verringert und den Ionenstrom erhöht. Im quasistationären Fall werden Ionen- und Elektronenstromdichte unmittelbar an der Oberfläche gleich groß.

Unterschiedliche Ladungsträger können sich gegenseitig abschirmen. Die charakteristische Länge hierfür in einem Plasma ist die Debyelänge  $\lambda_D$  (Gleichung 1.2).

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}} \quad (1.2)$$

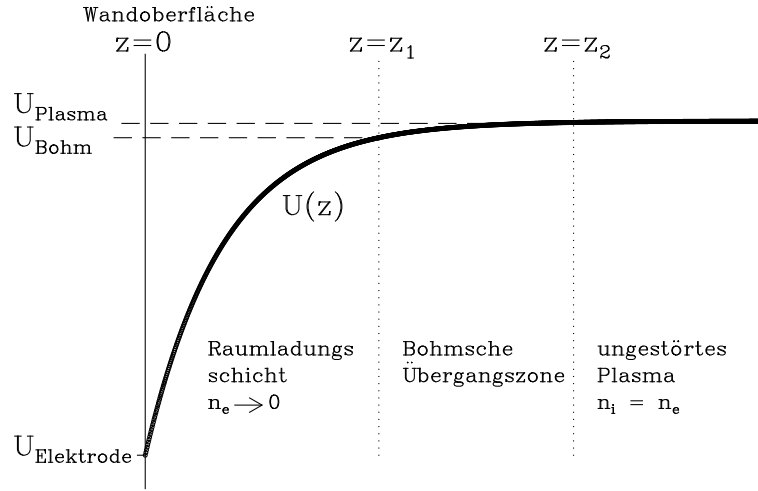
So wird die negative Ladung auf der Oberfläche innerhalb einiger Debyelängen durch die Raumladungsschicht abgeschirmt.

Die Berechnung der Verhältnisse in der Raumladungsschicht geht nach Bohm davon aus, daß im Gebiet  $0 < z < z_1$  das negative Oberflächenpotential nicht vollständig abgeschirmt wird [Boh49].  $z$  sei dabei der Abstand zur Oberfläche einer ebenen Wand. So wird für  $z_1 < z < z_2$  eine Übergangsschicht eingeführt, die sich zwischen der eigentlichen Randschicht und dem ungestörten Plasma befindet. In dieser Bohmschen Übergangsschicht herrscht wie im Plasma weiterhin Quasineutralität. Abbildung 1.1 stellt schematisch die Potentialverhältnisse in der Plasmarandschicht dar. Die Ladungsträgerdichten werden nach der Boltzmannverteilung 1.3 angenommen.

$$n_e(z) = n_0 \exp\left(\frac{eU(z)}{k_B T_e}\right) \quad (1.3)$$

$U(z)$  sei dabei das Potential im Abstand  $z$  von der Oberfläche, (mit  $U(z \rightarrow \infty) = 0$  im ungestörten Plasma und  $U < 0$  sonst). Das Potential fällt bis  $z_1$  um den Betrag  $\frac{1}{2} k_B T_e / e$ . Hier erreichen die Ionen, die in der Betrachtung monoenergetisch angenommen werden, die kinetische Energie von  $\frac{1}{2} k_B T_e$  und die Raumladungsschicht beginnt. Beim Eintritt in diese Zone gilt für die Geschwindigkeit  $v_i$  der Ionen das Bohmkriterium 1.4.

$$v_i(z) \geq \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad \text{für } z = z_1 \quad (1.4)$$



**Abb. 1.1:** Schematische Darstellung des typischen Potentialverlaufes einer Plasmarandschicht nach [Boh49].

Mit diesen Voraussetzungen kann eine Beziehung für die Ionenstromdichte, die sich durch die Raumladungsverhältnisse ergibt, durch Lösen der Poissongleichung hergeleitet werden. Da Stöße der Ionen mit anderen Teilchen berücksichtigt werden sollen, ist das Ergebnis abhängig vom Verhältnis der Gesamtdicke  $z_s$  und der mittleren freien Weglänge  $\lambda_i$  der Ionen. Für den Fall  $\lambda_i \gg z_s$  ergibt sich die Child-Langmuir-Gleichung [Cha80]. Sie gilt für die Randschicht einer Gleichstromentladung.

$$j_i = \frac{4}{9} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m_i}} \frac{U_s^{\frac{3}{2}}}{z_s^2} \quad \text{für } \lambda_i \gg z_s \quad (1.5)$$

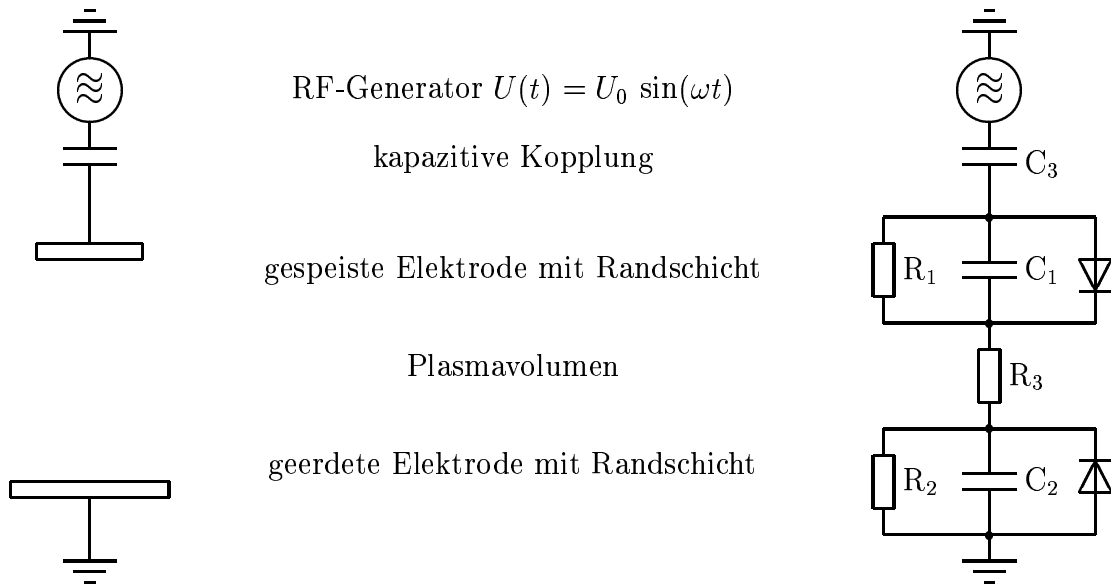
Ist die Randschicht stoßbestimmt mit  $\lambda_i \ll z_s$ , muß der Transport der Ionen durch eine Driftbewegung dargestellt werden. Für die Ionenstromdichte ergibt sich mit der Beweglichkeit  $\mu_i$  Gleichung 1.6 [Cha80].

$$j_i = \frac{9}{8} \epsilon_0 \mu_i \frac{U_s^2}{z_s^3} \quad \text{für } \lambda_i \ll z_s \quad (1.6)$$

Im Übergangsbereich zwischen stoßfreier und stoßbestimmter Randschicht mit  $\lambda_i \approx z_s$  findet sich speziell für die RF-Entladungen Gleichung 1.7 [Lie89].

$$j_i = \sqrt{\frac{500}{243\pi}} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m_i}} \frac{U_s^{\frac{3}{2}} \lambda_i^{\frac{1}{2}}}{z_s^{\frac{5}{2}}} \quad \text{für } \lambda_i \approx z_s \quad (1.7)$$

Für  $\lambda_i \gg z_s$  läßt sich mit Gleichung 1.4 und 1.5 die Dicke  $z_s$  der Randschicht bestimmen. Speziell für RF-Plasmen gilt Gleichung 1.8 [Lie88]:



**Abb. 1.2:** Schematische Darstellung und elektrisches Ersatzschaltbild einer kapazitiv gekoppelten RF-Entladung nach [Kö85].

$$z_s = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{50\sqrt{2}}{27}} \lambda_D \left( \frac{e\bar{U}_s}{k_B T_e} \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{für } \lambda_i \gg z_s \quad (1.8)$$

### 1.2.2 Potentialverlauf

In einer RF-Entladung, die mit einer geerdeten und einer mit der Hochfrequenz gespeisten Elektrode betrieben wird, bilden sich an beiden Elektrodenoberflächen Plasmarandschichten nach obigem Schema aus. Die elektrischen Eigenschaften der Entladungsstrecke lassen sich durch ein Ersatzschaltbild (Abbildung 1.2) darstellen [Kö85].  $C_1$  und  $C_2$  stellen im wesentlichen die Kapazitäten der Plasmarandschichten dar. Sie sind von der Fläche der jeweiligen Elektrode abhängig. Die stoßinduzierte ohmsche Bewegung der Ionen in der Randschicht wird durch  $R_1$  und  $R_2$  ausgedrückt.  $R_3$  ist der ohmsche Widerstand im ungestörten Plasma. Die viel höhere Beweglichkeit der Elektronen verglichen mit der der Ionen läßt sich durch Parallelschaltung jeweils einer Diode darstellen. Über  $C_3$  wird die Erregerspannung

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (1.9)$$

an die RF-Elektrode angekoppelt. Unter Vernachlässigung von  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  stellt sich die Ersatzschaltung als kapazitiver Spannungsteiler dar, in dessen Mitte das Plasmapotential mit

$$U_p(t) = \bar{U}_p + U_{p0} \sin(\omega t) \quad \text{mit } U_{p0} = \frac{C_1}{C_1 + C_2} U_0 \quad (1.10)$$

beschrieben werden kann. Aufgrund der Dioden (Elektronenbeweglichkeit) muß zu jedem Zeitpunkt gelten:

$$U_p(t) \geq U(t) \quad \text{und damit} \quad \bar{U}_p > 0 \quad (1.11)$$

Das Plasmapotential ist immer mindestens so hoch wie das an den Elektroden. Abbildung 1.3 zeigt die idealisierten zeitlichen Verläufe des Plasmapotentials (geschlossene Linie) und des Potentials an der RF-gespeisten Elektrode (gestrichene Linie) für unterschiedliche RF-Ankopplung. Auf der linken Seite ist die direkte Kopplung der RF an die Elektrode dargestellt (galvanisch gekoppelt,  $C_3 \rightarrow \infty$ ). Die Abbildungsteile zeigen die Verläufe für unterschiedliche Entladungsgeometrien: a) symmetrische Entladung mit  $C_1=C_2$ , b) asymmetrisch mit  $C_1=\frac{1}{2}C_2$  und c)  $C_1=\frac{1}{12}C_2$ . Mit zunehmender Asymmetrie verringert sich die Amplitude der oszillierenden Komponente des Plasmapotentials. Wird die RF kapazitiv an die Elektrode gekoppelt (mit endlicher Kapazität  $C_3$ ), so kann im zeitlichen Mittel kein resultierender Strom fließen. Die RF-Elektrode lädt sich entsprechend der Asymmetrie für  $C_1 < C_2$  negativ und für  $C_1 > C_2$  positiv auf. Für diese 'Self-Bias'-Spannung  $U_{sb}$  gilt:

$$U_{sb} = U_0 \frac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2} \quad (1.12)$$

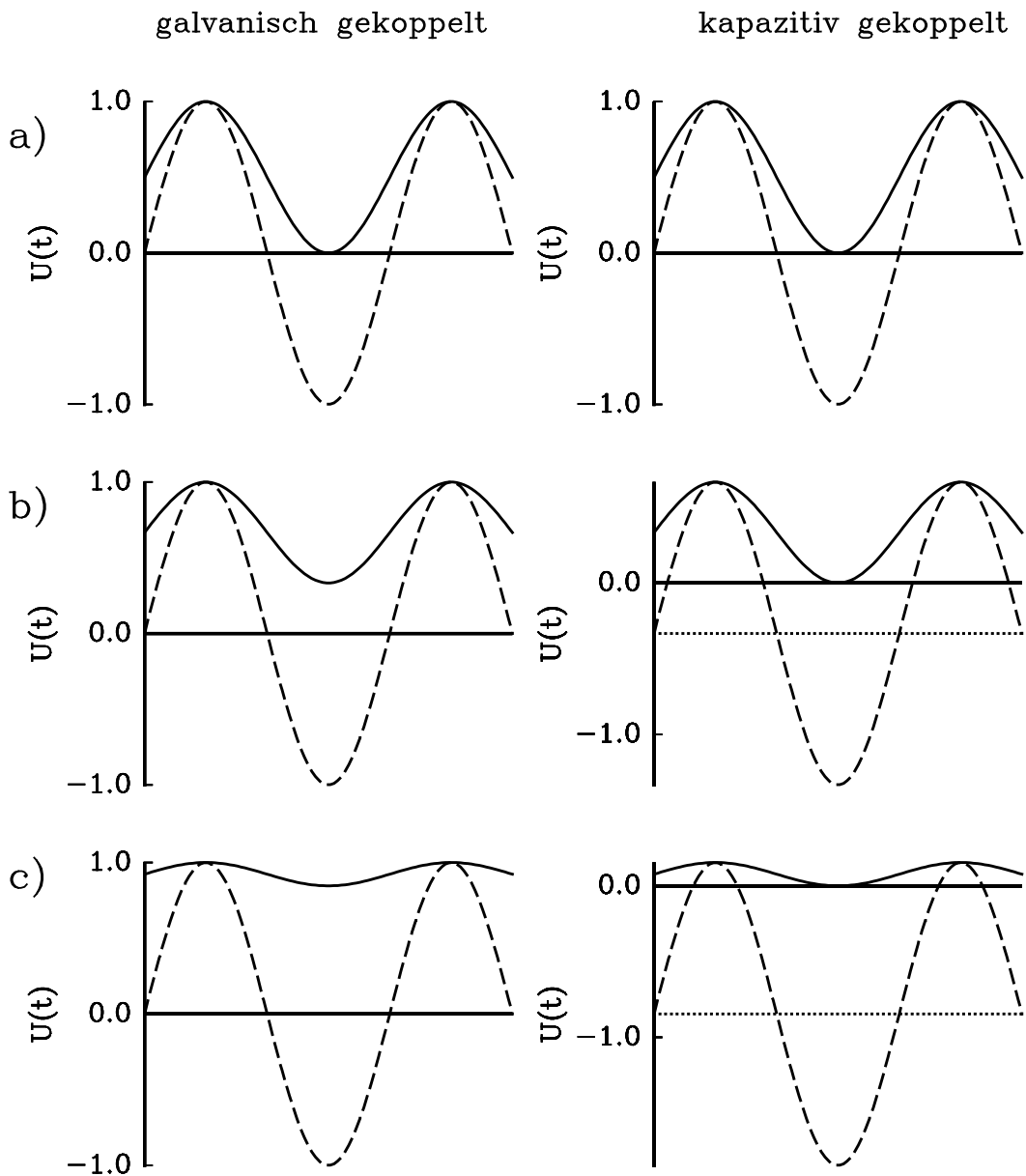
Abbildung 1.3(rechts) zeigt die Potentialverläufe mit kapazitiver Ankopplung. Die Spannung  $U_{sb}$  ist in den Fällen mit asymmetrischer Geometrie b) und c) als gepunktete Linie dargestellt.

Die Kapazitäten der Randschichten ergeben sich aus den effektiv wirksamen Flächen der Elektroden, die von den geometrischen Flächen aber auch von der Höhe der RF-Amplitude  $U_0$  und vom Entladungsdruck abhängen [Wan95].

Der bei den Experimenten der vorliegende Arbeit benutzte Plasmareaktor besitzt eine stark asymmetrische Entladungsgeometrie, da die gesamte Kammerwand als geerdete Elektrode benutzt wird. Die Abhängigkeit der Self-Bias-Spannung von der Brennspannung und vom Entladungsdruck ist im Rahmen der Beschreibungen zu den experimentellen Anordnungen (Kapitel 2.1) in Abbildung 2.4 auf Seite 26 dargestellt.

### 1.3 Methoden der Diagnostik

Zur Bestimmung der Vielzahl von physikalischen und chemischen Eigenschaften von Plasmen stehen zahlreiche diagnostische Hilfsmittel zur Verfügung. Die verwandten Methoden reichen von spektroskopischen über elektrische und chemische bis zu Verfahren, bei denen Teilchen aus dem Gasraum extrahiert werden, um außerhalb der Entladung detaillierter analysiert werden zu können. Die Eigenschaften einiger der wichtigsten zur Diagnostik von Niedertemperaturplasmen verwandten Methoden sollen im folgenden kurz erläutert werden.



**Abb. 1.3:** Idealisierter Vergleich des zeitlichen Verlaufes (jeweils  $\omega t = 0-3\pi$ ) des Potentials an der RF-Elektrode: - - -  $U(t)$  und des Plasmapotentials: —  $U_p(t)$  bei unterschiedlicher RF-Ankopplung und Elektrodenoberflächen: a)  $C_1 = C_2$  b)  $C_1 = \frac{1}{2}C_2$  c)  $C_1 = \frac{1}{12}C_2$ .

### Optische Emissionsspektroskopie (OES)

Bei der OES wird die optische Emission des Plasmas spektroskopisch ausgewertet. Der dabei verwandte Wellenlängenbereich liegt häufig zwischen 200 und 1000 nm. Elektronisch angeregte Atome, Moleküle, Radikale oder auch Ionen, die in diesem Spektralbereich spontan emittieren, können mit Hilfe der OES räumlich und zeitlich aufgelöst nachgewiesen werden. So haben z. B. Muta et al. zweidimensionale Konzentrationsprofile von gesputterten elektronisch angeregten Indiumatomen in einer

Gleichstromentladung mit diesem Verfahren bestimmt [Mut99].

Der zeitlichen Auflösung sind bei der OES nur durch die verwandten Detektoren Grenzen gesetzt. Die räumliche Auflösung ist jedoch in Abhängigkeit von der jeweilig verwandten Optik durch den hieraus resultierenden Abbildungskegel stark eingeschränkt. Auch erweist es sich als schwierig, absolute Teilchendichten der angeregten Spezies zu bestimmen, da die dazu notwendigen Geräteparameter und sonstigen Kalibrationsgrößen nur schwer zugänglich sind. Hier bietet sich eine Kalibration des Meßsignals mittels anderer Methoden wie zum Beispiel Streulichtexperimente oder Titrationsverfahren an. Teilchen in Zuständen mit sehr hoher Strahlungslebensdauer oder im Grundzustand können nicht direkt nachgewiesen werden.

### Laserspektroskopie

Die Laserspektroskopie ermöglicht den direkten Zugriff auf alle atomaren oder molekularen Spezies. Der große Vorteil besteht in der Möglichkeit auch optisch völlig inaktive Teilchen mit recht hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung nachzuweisen. In Abhängigkeit von den speziellen Eigenschaften des verwandten Lasersystems sind Ortsauflösungen von deutlich unter  $100\ \mu\text{m}$  möglich. Die zeitliche Auflösung ist dabei nur durch die Pulsdauer beschränkt. So haben sich in den letzten Jahrzehnten parallel zur Weiterentwicklung der Laserphysik auch die Methoden der Laserdiagnostik vervielfältigt. Einige der in der Plasmadiagnostik eingesetzte Verfahren sollen hier kurz vorgestellt werden.

Bei der Laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIF) wird ein ausgewählter optischer Übergang eines Teilchens zustandselektiv mit Hilfe des Laserlichtes induziert. Entsprechend der Strahlungslebensdauer des angeregten Zustandes kann die Fluoreszenz mit den üblichen spektroskopischen Mitteln (OES) nachgewiesen werden. Auf diese Weise kann z. B. im  $\text{CF}_4$  oder  $\text{C}_2\text{F}_6$ -Plasma die Lebensdauer von  $\text{CF}$ -Radikalen [Han90] oder  $\text{CF}_2$  [Har82] bestimmt werden. Auch können Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilungen (Dopplerspektroskopie) z. B. von H-Atomen, CH-,  $\text{C}_2$ - oder  $\text{C}_3$ -Radikalen in DC-Arcjet-Plasmen [Juc98] oder von  $\text{N}_2^+$ -Ionen im  $\text{N}_2$ -Plasma [Woo97, Fre97, Woo85] untersucht werden. Unter Verwendung einer CCD-Kamera als Fluoreszenznachweisgerät ist es möglich, zweidimensionale Abbildungen bestimmter Plasmaregionen zu erstellen, um z. B. räumliche Konzentrationsverteilungen von  $\text{CF}_2$ -Radikalen [Ste99, McM97] oder die räumliche Elektronentemperaturverteilungen [Sam99] zu untersuchen.

Mit Hilfe der 2-Photonen-LIF (TALIF) können auch höher angeregte Zustände erreicht werden. So kann z. B. der Dissoziationsgrad und die Konzentration von Sauerstoff-Atomen in Mikrowellenplasmen [Bro96] oder in RF-Entladungen [Han92, Goe98] bestimmt werden.

Bei der Resonanz-verstärkten Multiphoton Ionisation (REMPI) wird ein Molekül oder Atom, das über einen Mehrphotonenprozeß in einen hochangeregten Zustand gebracht wird, mit weiteren Photonen ionisiert. So kann z. B. ein Sauerstoffatom mit zwei Photonen in ein metastabiles Niveau angeregt und mit einem dritten Photon (2+1 REMPI) ins Ionisationskontinuum transferiert werden, um den Ionisations-



querschnitt zu bestimmen [Bam86].

Stehen bei Experimenten mehrere Laserwellenlängen zur Verfügung, lassen sich auch aufwendigere laserspektroskopische Methoden anwenden. So werden z. B. mit Kohärenter Anti-Stokes-Ramanstreuung (CARS) Experimente zur Bestimmung der räumlichen Vibrationsanregungsverteilung des  $N_2$  im Mikrowellenplasma durchgeführt [Bae99a, Bae99b]. Auch wurde bereits zum Nachweis der Konzentration des Sauerstoffatoms die Methode der 2-Photonen-Vierwellen-Mischung (TP-DFWM) angewandt [Kon97]. Mit entarteter Vierwellen-Mischung lassen sich z. B. geringe Dichten des NO in  $O_2/N_2$ -Düsenexpansionen nachweisen [Kon95].

Eine Methode zur Absorptionsspektroskopie ist das sogenannte 'Cavity-Ring-Down'. Hierbei wurde durch Mehrfachreflexionen innerhalb der Reaktionskammer z. B. die Dichte von  $SiH_2$  in einer Silan-Gleichstromentladung untersucht [Cam98]. Von Grangeon et al. wurden mit Cavity-Ring-Down räumliche Konzentrationsprofile der negativen Ionen  $O^-$  und  $H^-$  in Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-RF-Plasmen bestimmt [Gra99].

Ein Nachteil vieler laserspektroskopischer Methoden ist, daß es sich ähnlich wie bei der OES als schwierig erweist, absolute Teilchenkonzentrationen zu bestimmen. Durch eine Kombination mit laserinduzierten Streulichtexperimenten kann jedoch häufig eine recht genaue Absolutkalibration erfolgen [Bog83]. Eine solche Kalibration wird z. B. auch in der vorliegenden Arbeit durchgeführt (vgl. Kapitel 4).

Streulichtexperimente werden auch direkt zur Plasmadiagnostik eingesetzt. Eine Anwendungsmöglichkeit ist z. B. die Bestimmung zweidimensionaler Temperaturprofile in Edelgasplasmen oder auch in turbulenten Strahl-Diffusions-Flammen mittels Raman- oder Rayleighstreuung [Hor99, Ber98].

### Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie dient hauptsächlich dem Nachweis neutraler Teilchen. Dazu wird an einer bestimmten Stelle des Reaktors (häufig an einer Elektrode) Gas aus dem Entladungsraum extrahiert und mit Hilfe einer Elektronenstoßionisationseinheit ionisiert, um über z. B. ein Quadrupolfeld massenselektiv nachgewiesen zu werden. So wurden z. B. Stickstoffatome in einem ECR-Plasma massenspektrometrisch untersucht [Fan98].

Durch eine geschickte Anordnung von elektrostatischen Blenden, die als Ionenoptik dienen, können auch geladene Teilchen aus dem Entladungsraum extrahiert werden. Durch Variation der Blendenspannungen kann die Energieverteilungsfunktion der Ionen zum Zeitpunkt der Extraktion untersucht werden [Zeu94, . . . , Zeu96]. Eine Aussage über absolute Konzentrationen der Plasmaspezies ist jedoch auch bei dieser Diagnostikmethode problematisch.

### Sondenmessungen

Eine mit nur recht geringem experimentellen Aufwand zu realisierende Methode ist die Plasmadiagnostik mittels elektrischer Sonden. Dabei werden kleine Elek-

troden in die Entladungszone geführt und Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Man unterscheidet zwischen Doppel- und Langmuir-(Einzel-)sonden. Bei der Doppelsonde wird die SONDENSspannung zwischen zwei nahe beieinander befindlichen Sondendrähten potentialfrei angelegt. Dadurch können die Plasmadichte und unter der Annahme einer Maxwellverteilung die Elektronentemperatur unabhängig vom Plasmapotential bestimmt werden.

Bei einer Langmuirsonde wird die Spannung zwischen einer einzigen Elektrode und einem festen Potential angelegt. Damit können auch Informationen über die Elektronendichte und -energieverteilungsfunktion ermittelt werden [Lai93]. Trotz verschiedener Schwierigkeiten bei den zum Teil sehr aufwendigen Auswerteverfahren der Sondenkennlinien vor allem in RF-Entladungen können auch in komplizierteren Molekülplasmen charakterisierende Aussagen zu einzelnen Plasmakomponenten getroffen werden.

## 1.4 Aktuelle Forschungsarbeiten zum $N_2$ -Plasma

Zahlreiche Forschungsarbeiten beschäftigen sich zum Teil seit Jahrzehnten mit der Untersuchung von Stickstoffplasmen und des Stickstoffmoleküles. Früher wurde die optische Emission von Stickstoffplasmen benutzt, um aus der Vielfalt an spektroskopischen Daten des  $N_2$  zu lernen. Heute wird ein großer Teil der Untersuchungen zu den Eigenschaften der  $N_2$ -Zustände mit Hilfe von Molekülstrahlexperimenten, bei denen die Produktion der Zustände durch Laseranregung oder mit Elektronenkanonen realisiert wird, durchgeführt.

Auf diese Weise werden Ratenkonstanten, Wechselwirkungsquerschnitte oder spektroskopische Konstanten der Molekülniveaus gemessen. Diese wiederum sind von großem Nutzen bei der Charakterisierung der komplexen Vorgänge im Plasma. So wurden z. B. die Ratenkonstanten für Energieaustauschstöße zwischen den Zuständen  $B^3\Pi_g$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  und  $W^3\Delta_u$  mit Hilfe von Molekülstrahlexperimenten bestimmt [Bac92, Bac93]. Zur Untersuchung des Querschnittes für den Ladungstransferprozeß  $N^+(^3P_J) + N_2(^1\Sigma_g^+)$  wurde ein Kreuzstrahlexperiment mit geführtem Ionenstrahl benutzt [Fre94]. Mit Hilfe einer Elektronenstrahlapparatur sind die Ionisationsquerschnitte des  $N_2^+$ -Ions in seine Zustände  $X^2\Sigma_g^+$ ,  $A^2\Pi_u$ ,  $B^2\Sigma_u^+$  und  $D^2\Pi_g$  zu maximal  $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  bestimmt worden. Die Bestimmung von Rotationsrelaxationsquerschnitten sowie Multiphoton-Ionisationsraten des  $N_2$ -Grundzustandes erfolgt bei kleinen Temperaturen (0 bis 50 K) über den Zustand  $a'^1\Pi_g(v=1)$  mittels eines 2+2-REMPI-Verfahrens (Resonanz-verstärkte Multi-Photon-Ionisation) [Aoi99].

Stoßprozesse innerhalb der Vielfalt von angeregten Zuständen im  $N_2$  sind bei der Untersuchung der oberen Atmosphäre von großem Interesse [Ben83, Fer84, Par94, Mor94, Eas96, Mor96].

Die genaue Kenntnis der Wechselwirkungen aller Stickstoffspezies untereinander ist besonders zur Charakterisierung von Plasmen durch Modellierungen wichtig. So sind z. B. die Besetzungsverteilungen der Schwingungsniveaus der Zustände  $A^3\Sigma_u^+$ ,

$B^3\Pi_g$ ,  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B'^3\Sigma_u^-$  und  $C^3\Pi_u$  im Plasma mit Hilfe eines Stoß-Strahlungs-Modelles berechnet worden [Ash83]. Ebenso können Transportprozesse der metastabilen Spezies z. B. im strömenden  $N_2$ -Afterglow durch die Kenntnis von Quenchingraten und Wandreflexionskoeffizienten modelliert werden [Bei97]. Durch Modellrechnungen werden außerdem zahlreiche Versuche unternommen, Elektronentemperaturen, -energieverteilungen sowie räumliche Feldstärke- und Potentialverteilungen selbstkonsistent zu berechnen (z. B. [Tur92, Tur93]).

Aufgrund der Vielzahl an Anregungszuständen des Stickstoffmoleküles geben die Modellierungen jedoch ein nur unvollständiges Bild des  $N_2$ -Plasmas wider. Eine recht neue Methode ist die 'Particle in Cell'-Monte-Carlo-Simulation (PIC-MC) [Bir91, Ver93, Vah95]. Dort wird das Volumen einer Gasentladung in mehr oder weniger große Teilvolumina unterteilt, deren zeitliche Änderung rechnerisch wie die Bewegung von Makroteilchen behandelt wird. In dieser Art der Modellierung können sehr viele verschiedene Prozesse der Plasmaspezies untereinander einbezogen werden. Die detaillierte Untersuchung des Verhaltens einer größeren Zahl von Spezies (Ionen, Elektronen, molekulare, ionische oder atomare Anregungszustände) ist jedoch wie auch bei anderen Simulationsmethoden durch die zur Verfügung stehende Rechenzeit beschränkt.

Die Untersuchung der Ionen im  $N_2$ -Plasma konzentrierte sich in den letzten Jahren wesentlich auf die Plasmarandschicht [Ger90, Fre97, Pop98]. Der räumliche Verlauf der Ionendichte in dieser Region ist von großer Bedeutung für das Verständnis der Plasma-Wand-Wechselwirkung sowie für die Beschreibung der Elektronen-Heizmechanismen. So wird auch in der vorliegenden Arbeit auf Ergebnisse zum räumlichen Verlauf der Ionendichte zurückgegriffen, um das entwickelte Modell zu stützen.

Auch anwendungsorientiertere LIF- und OES-Experimente sind aktuell in der Forschung vertreten. So werden z. B. in einer Arbeit von Th. Welzel die Einflüsse verschiedener Stickstoff-Spezies (z. B.  $C^3\Pi_u$ ) auf die Plasma-Abscheidung von kubischem Bor-Nitrit (c-BN) in Magnetron-Entladungen untersucht [Wel98]. Auch zur Nitrierung von Metalloberflächen finden plasmadiagnostische Untersuchungen an Stickstoffplasmen statt [Hug96].

Die Anregungszustände des Stickstoffmoleküles  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  sind die beiden wichtigen Zustände für den Betrieb des Stickstofflasers. Dieser wurde bereits vor einigen Jahrzehnten entwickelt und arbeitet hauptsächlich auf dem optischen Übergang  $C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=0)$  mit der Laserwellenlänge 337 nm. Aufgrund seiner vergleichsweise geringen Effizienz wird der Stickstofflaser heute nicht mehr häufig eingesetzt. Trotzdem gehören Untersuchungen der unterschiedlichen eingesetzten Entladungsformen zu den aktuellen Forschungsgegenständen [Rod93, Son94]. So werden  $N_2$ -Hochleistungslaser durch Optimierung der Entladungsgeometrie und des Gaseinlaßsystemes weiterentwickelt [Bab91]. Tzolov et al. konnten durch Zugabe von  $SF_6$  in die Entladung eines  $N_2$ -Lasers dessen Pulsenergie um den Faktor 9 erhöhen. Die verwandte 'twin sliding discharge' erweitert sich dabei um eine Entladung innerhalb des Gasvolumens [Tzo94].

Zahlreiche Veröffentlichungen widmen sich ebenso dem Studium der mikroskopischen Kinetik elektronisch angeregter Zustände des  $N_2$ -Moleküles ( $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $B^3\Sigma_u^-$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $C^3\Pi_u$ ) in *gepulsten* Entladungen (z. B. [Ben94, Aug94, Bor94, Aug95]). Für unterschiedliche Entladungs-Puls-längen werden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt, um die verschiedenen Anregungsprozesse im Detail zu untersuchen [Mor90, Coi95, Ben95a]. Dabei werden Laborexperimente wie LIF [Ben93], Absorptionsspektroskopie [Ers94] oder CARS [Ver97] benutzt. Zum Nachweis von  $N$ -Atomen können z. B. spezielle Eigenschaften der Schwingungsanregungsverteilung des  $B^3\Pi_g$  herangezogen werden [Ric94]

Mit Hilfe von sehr kurzen Pulsdauern (einige ns) wird die Struktur von schnellen Ionisationswellen in Stickstoff untersucht [Pan99a, Pan99b]. Dabei tritt kurzzeitig eine sehr hohe Bevölkerung des neutralen Molekülzustandes  $C^3\Pi_u$  und des ionischen  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  auf.

Die der vorliegenden Arbeit im Untersuchungsgegenstand am nächsten stehenden Forschungsarbeiten werden in der Arbeitsgruppe um De Benedictis et al. an der Universität Bari, Italien, durchgeführt. Dort beschäftigt man sich bereits seit einigen Jahren ebenfalls mit der Bestimmung von Teilchendichten des  $A^3\Sigma_u^+$  und des  $B^3\Pi_g$ -Zustandes. So ist für die Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=0-9)$  und  $B^3\Pi_g(v=1-12)$  die Abhängigkeit der relativen Teilchendichte vom Schwingungsniveau mittels LIF bestimmt worden [Ben98]. Die Untersuchungen zum  $B^3\Pi_g$  fanden im zeitlichen Afterglow einer gepulsten RF-Entladungen in Parallelplattenanordnung statt und wurden mit gerechneten Schwingungsverteilungen, die Quenchingprozesse sowie Elektronenstoßanregung im Afterglow berücksichtigen, verglichen. Dabei konnten die Ratenkonstanten für Quenchingstöße, die zur Deaktivierung des  $B^3\Pi_g$  führen, bestimmt werden. Außerdem wurde nachgewiesen, daß im Afterglow die Elektronenstoßanregung aus dem  $X^1\Sigma_g^+$  und  $A^3\Sigma_u^+$  einen nicht vernachlässigbaren Anteil zur Bevölkerung der unteren Schwingungsniveaus des  $B^3\Pi_g$  beitragen [Ben99]. Ebenfalls wurde das zeitliche Deaktivierungsverhalten des  $C^3\Pi_u$  und  $A^3\Sigma_u^+$  nach Abschalten der Entladung untersucht. Dabei konnten die Stoßabregungsratenkonstanten für  $A^3\Sigma_u^+(v=2-7)$  mit unterschiedlichen Stoßpartnern (He, NO, O<sub>2</sub>,...) aus einem reinen Quenchingmodell ermittelt werden [Ben93, Ben97]. Für  $A^3\Sigma_u^+(v=0-9)$  sind mit LIF auch absolute Teilchendichten im Zentrum der Parallelplattenentladung bei 13 Pa gemessen worden [Sim95, Ben98]. Obwohl der direkte Vergleich der beiden Entladungsformen mit Vorsicht zu interpretieren ist, stimmen die gemessenen Absolutwerte gut mit denen in der vorliegenden Arbeit überein (vgl. Tabelle 4.2, Seite 73). Bei OES-Untersuchungen zum  $C^3\Pi_u(v=0-4)$  zeigten De Benedictis et al., daß die Teilchendichten der untersten Schwingungsniveaus innerhalb weniger 100 ns nach Abschalten der Entladung um mehrere Größenordnungen fällt. Daraus kann geschlossen werden, daß diese Zustände hauptsächlich durch die im RF-Feld aufgeheizten höherenergetischen Elektronen produziert werden [Ben95a, Ben95b].

## 1.5 Inhaltlicher Aufbau

Nach der Einführung in die Thematik wird in Kapitel 2 die im Rahmen der Arbeit entwickelte und aufgebaute Apparatur beschrieben, mit der sämtliche Experimente durchgeführt wurden. Ebenso sind die Funktionsweisen und Eigenschaften der diagnostischen Hilfsmittel (Laser, Detektoren, etc.) sowie die zur Auswertung der Meßdaten verwandten Verfahren detailliert erläutert.

Kapitel 3 beschreibt sowohl die Durchführung der einzelnen Versuche mit LIF und OES als auch die experimentell erlangten Ergebnisse. Zunächst sind die Untersuchungen zu den räumlichen Teilchendichteverteilungen der Triplet-Zustände für einen festen Satz an Entladungsparametern dargestellt (Gasdruck  $p = 50$  Pa, Brennspannung  $U_{\text{eff}} = 100$  V). Anschließend werden die Abhängigkeiten von eben diesen Parametern diskutiert.

Da die unmittelbare Bestimmung von absoluten Teilchendichten mit Hilfe der Laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie nur schwer möglich ist, wird ein Verfahren angewandt, das aus Vergleichsmessungen mit Rayleighstreulicht in der Lage ist, die mit der LIF gemessenen Fluoreszenzsignale auf absolute Teilchendichten zu kalibrieren. Die benutzte Methode und die Durchführung der Kalibration sind in Kapitel 4 beschrieben.

Um die Meßergebnisse aus Kapitel 3 qualitativ und teilweise quantitativ überprüfen zu können, ist eine Modellvorstellung zur Beschreibung der axialen Teilchendichteprofile entwickelt worden (Kapitel 5). Das Modell gliedert sich in zwei Teile. Zunächst wird die Bewegung der Elektronen in der pulsierenden RF-Plasmarandschicht untersucht, um das räumliche Profil der Anregungsrate der Triplet-Zustände durch Elektronenstoß zu berechnen. Mit Hilfe dieses Ergebnisses können im zweiten Teil auch die räumlichen Teilchendichteprofile modelliert werden. Dabei werden außer den Anregungsprozessen sowohl die Diffusion und Stoßabregungsprozesse als auch Strahlungskaskaden und die Deaktivierung durch Wandstöße entsprechend der Eigenschaften der jeweiligen Zustände berücksichtigt. Das Kapitel schließt mit dem Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen.

Im Anschluß an die Zusammenfassung findet sich im Anhang eine tabellarische Aufstellung spektroskopischer und reaktionskinetischer Daten zum Stickstoffmolekül sowie eine Beschreibung der verwandten experimentellen Hilfsmittel.



## 2.1 Aufbau und Funktion des Plasmareaktors

### Das Vakuumsystem

Der Plasmareaktor besteht aus einer Edelstahl-Vakuumkammer mit einem Gesamtvolumen von ca. 5,1 l. Der Hauptteil der Kammer ist zylinderförmig mit einem Innendurchmesser von 150 mm sowie einer Länge von 200 mm. An den beiden Endflanschen des Zylinders sind die Anschlüsse zum Gaseinlaß, zur Druckmessung und zu den Vakuumpumpen untergebracht. Der Gaseinlaß erfolgt über ein Nadelventil ( $0\text{-}2000\text{ Pa l s}^{-1}$ ), die Druckmessung über einen 'Baratron'-meßkopf (1-1300 Pa) und über ein Ionisationsvakuummeter ( $10^{-1}\text{-}10^{-7}$  Pa). Zum Pumpensystem gehört eine Turbomolekularpumpe ( $56\text{ l s}^{-1}$ ), die in der Lage ist im Reaktor einen Druck von ca.  $10^{-5}$  Pa zu erzeugen. Sie kann mit Hilfe eines Schiebeventils vom inneren Kammervolumen abgetrennt werden. Während der Plasmaprozeßführung, die bei wesentlich höheren Drücken (5-100 Pa) erfolgt, wird eine Rotationskolbenpumpe benutzt. Der Prozeßdruck und der Gasfluß werden mittels des Nadelventils eingestellt.

### Die Elektrode und ihre Funktion

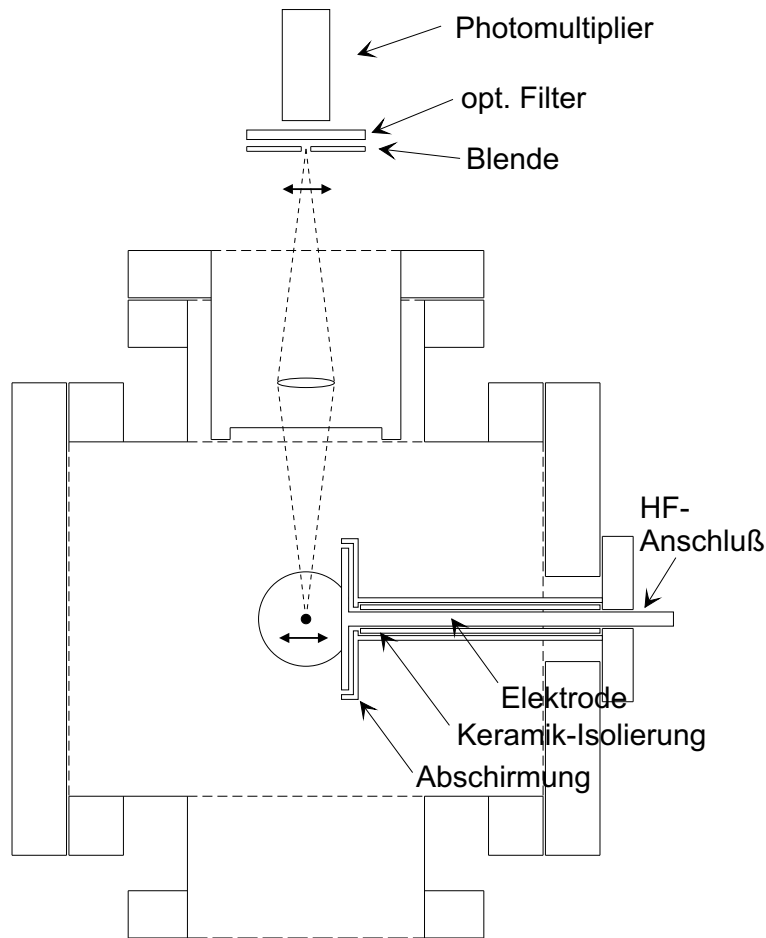
Die Elektrode, die die Gasentladung treibt, ist ebenfalls zylindersymmetrisch aufgebaut, ihre Symmetrieachse ist identisch mit der der Vakuumkammer. Abbildung 2.2 zeigt eine Schnittdarstellung durch den Entladungsreaktor in Richtung der Elektrodenachse, Abbildung 2.3 den Schnitt in orthogonaler Richtung. Die Elektrode selbst ist aus Edelstahl gefertigt und hat einen Durchmesser von 60 mm. Um sie herum im Abstand von 2 mm ist eine Abschirmung auf Massepotential angebracht, die in Funktion der Dunkelraumabschirmung arbeitet. Die elektrische Zuführung von außen ist über eine hochspannungsfeste Stromdurchführung realisiert, die mit Keramik isoliert ist. Als Gegenelektrode dienen die Wände des gesamten Reaktors. Der Abstand zwischen der Elektrode und der gegenüberliegenden Kammerwand beträgt ca. 120 mm.

Mit Hilfe der Elektrode können sowohl Gleichstromentladungen als auch kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzplasmen (RF) erzeugt werden. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, beide Entladungsarten zu kombinieren, und die Elektrode der RF-Entladung mit einer externen Bias-Spannung zu belegen.

In der vorliegenden Arbeit wird hauptsächlich ein Hochfrequenzplasma mit 27,12 MHz untersucht. Der benutzte Generator<sup>1</sup> liefert eine maximale Ausgangsleistung von 200 W und besitzt eine Steuereinheit zur automatischen Impedanzanpassung an den Wellenwiderstand des Verbrauchers. Der Ausgang des Generators ist über einen Koppelkondensator (ca. 100 pF) mit der Elektrode verbunden. Wie schon in Kapitel 1.2 erläutert ist, läßt sich die Elektrode bei dieser Betriebsart und asymmetrischen Entladungsgeometrien durch das Plasma elektrisch auf. Diese sogenannte 'Self-Bias-Spannung'  $U_{sb}$  kann an einem weiteren Anschluß an der Elektrode bestimmt werden. Dazu wird ein elektrisches Filterglied benutzt, das die Wechsel-

---

<sup>1</sup>Gerätebeschreibung im Anhang A.3



**Abb. 2.2:** Vertikaler Schnitt durch den Reaktor in Richtung der Elektrodenachse, Erläuterung im Text.

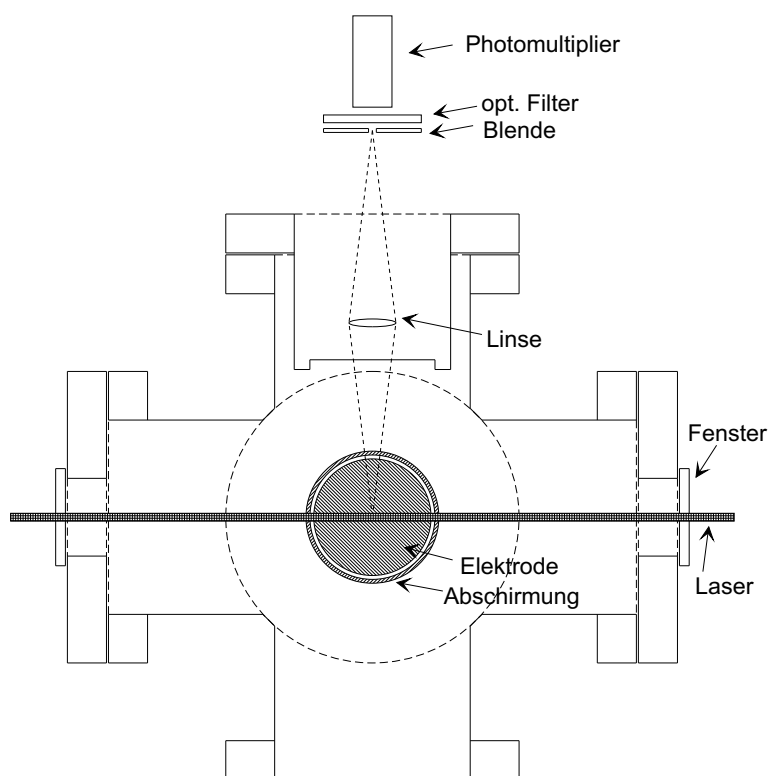
spannung (27,12 MHz) vom überlagerten Gleichspannungspotential trennt. Abbildung 2.4 zeigt die gemessene Höhe der Bias-Spannung  $U_{sb}$  in Abhängigkeit vom Effektivwert  $U_{eff}$  der die Entladung treibenden Wechselspannung (Brennspannung) an der Elektrode beispielhaft für 3 verschiedene Drücke. Die obere Grenze für den Betrag der Self-Bias-Spannung ist die Amplitude  $U_0$  der Brennspannung:

$$0 \geq U_{sb} \geq -U_0 = -\sqrt{2} \cdot U_{eff} \quad (2.1)$$

Für hohe Brennspannungen nähern sich die Kurven an diesen Wert an. Für kleine Brennspannungen erlischt die Entladung bei ca.  $U_{eff} = 30 \text{ V}$  und  $U_{sb} \approx 0 \text{ V}$ .

Der Effektivwert der Brennspannung ist im allgemeinen nicht direkt proportional zum Entladungsstrom oder zur eingekoppelten Leistung, da mit der Spannung sich auch die Impedanz der Entladung ändert. Wie die Untersuchungen in Kapitel 3.3 zeigen werden, ist  $U_{eff}$  trotzdem ein sinnvolles Maß für die Prozeß-Intensität der Entladung und soll deshalb in den weiteren Ausführungen immer als Parameter mit angegeben werden.





**Abb. 2.3:** Vertikaler Schnitt durch den Reaktor in Richtung des Laserstrahles, Erläuterung im Text.

### Optische Komponenten

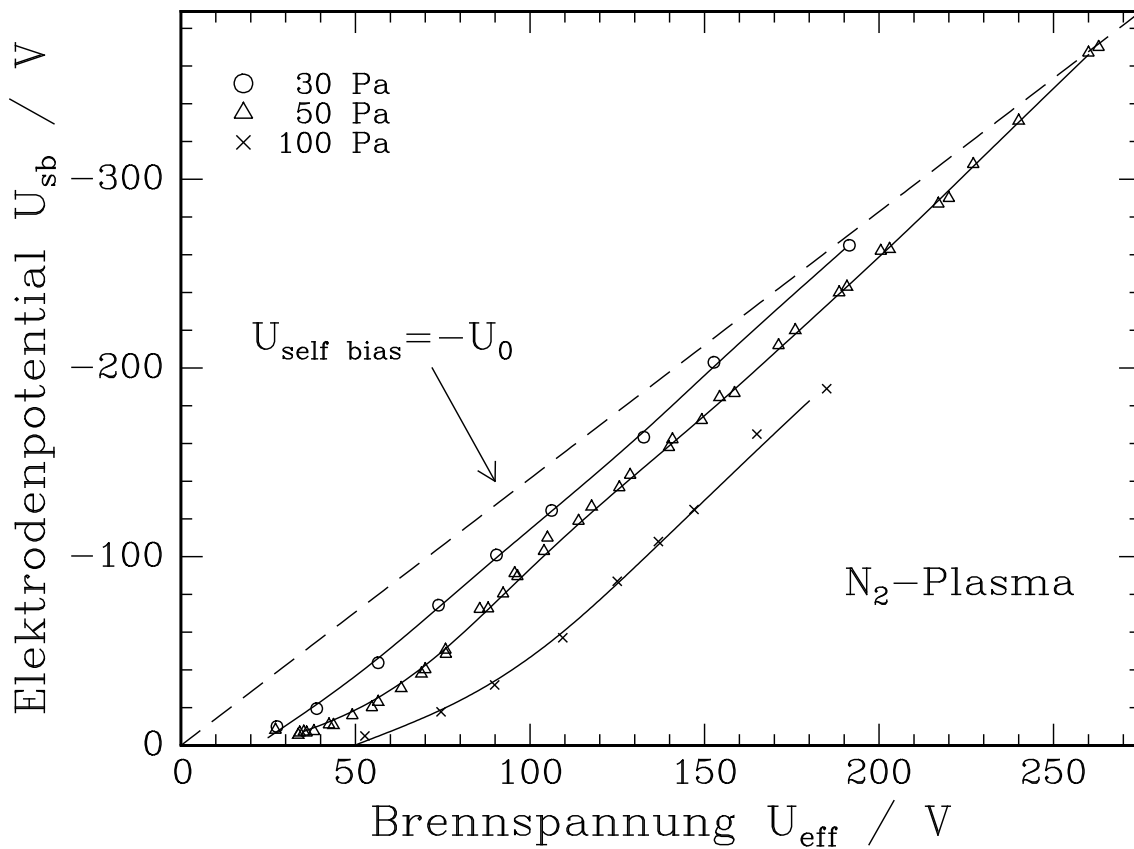
Wie aus den Abbildungen 2.2 und 2.3 ersichtlich ist, sind um den Hauptzylinder des Reaktors herum vier Flansche mit Rohrstücken (Durchmesser 100 mm) kreuzförmig angeordnet. In den beiden horizontal gegenüberliegenden Flanschen sind Quarzfenster<sup>2</sup> eingebaut, durch die der Laserstrahl senkrecht zur Elektrodenachse durch den Reaktor geführt wird. Für den Nachweis der Fluoreszenz und der Plasmaemission ist im oberen Flansch ein großes Fenster angebracht, das ebenfalls aus Quarz besteht. Hier befinden sich weitere optische Komponenten, die in Abschnitt 2.3 detailliert beschrieben werden.

## 2.2 Das Lasersystem und der optische Aufbau

Das Lasersystem besteht aus einem Farbstofflaser<sup>3</sup>, der von einem gepulsten Nd:YAG-Laser gepumpt wird. Der Farbstofflaser besitzt eine Einheit zur Frequenzverdoppelung bzw. -mischung, so daß die Wellenlänge des Laserlichtes mit Hilfe unterschiedlicher Farbstoffe von 210 nm bis 750 nm variiert werden kann. Die Pulsdauer beträgt ca. 11 ns, die spektrale Breite ca.  $0.08 \text{ cm}^{-1}$ . Die Pulsenergien des Dye-

<sup>2</sup>Suprasil, 175 nm-1,3  $\mu\text{m}$  Transmission  $\geq 90 \%$ ,

<sup>3</sup>Hersteller und technische Daten finden sich im Anhang A.3



**Abb. 2.4:** Die Bias-Spannung  $U_{sb}$  in Abhängigkeit vom Effektivwert  $U_{eff}$  der Brennspannung (27,12 MHz), die die Entladung treibt, bei 30, 50 und 100 Pa im Stickstoffplasma.

Lasers liegen zwischen 40 mJ und einigen zehn  $\mu$ J. Eine detailliertere Beschreibung des Lasersystemes ist in [Rox88] zu finden.

Die transversale Breite des Strahles kann mit Hilfe eines Linsensystems eingestellt werden. So kann das Laserlicht kollimiert oder aber auch in die Vakuumkammer fokussiert werden. In axialer Richtung der Elektrode ist der Laserstrahl mit Hilfe von mit Mikrometerschrauben getriebenen Verschiebetischen über einen Weg von 40 mm horizontal verschiebbar.

Zusätzlich kann ein Polarisator sowie eine Einheit<sup>4</sup> zur Drehung der Polarisationsrichtung in den Strahlengang eingefügt werden. Diese Möglichkeit wird vor allem zur Durchführung der Rayleighstreuungsexperimente (Kapitel 4.2) benötigt. Der Polarisator kann gleichzeitig zur Variation der Pulsenergie des Laserlichtes benutzt werden.

Um Fluktuationen der Pulsenergie des Lasers überwachen zu können, wird über einen Strahlteiler ein Teil jedes Pulses auf eine Photodiode geleitet. Das Signal wird über die 'Sample & Hold'-Einheit und eine A/D-Wandlerkarte verarbeitet und vom

<sup>4</sup>Beschreibung im Anhang A.3

Steuerrechner ausgewertet.

Zur Kalibration der Laserwellenlänge kann ein Teil des Laserstrahles in eine Ne-Fe-Hohlkathodenlampe geführt werden. Das Signal wird ebenfalls über die 'Sample & Hold'-Einheit verarbeitet. Durch den Vergleich des sich ergebenden Spektrums mit den bekannten Übergangslinien des Neon kann eine Kalibration der Wellenlängeneinstellung des Dye-Lasers vorgenommen werden. Die dabei mögliche Auflösung (3-10 pm) liegt in der Größenordnung der Linienbreite des Lasers.

## 2.3 Die optischen Detektionssysteme

Wie aus Abbildung 2.2 ersichtlich ist, kann vor der Elektrode erzeugtes Licht durch das Fenster im obersten Flansch beobachtet werden. Die Beobachtungsrichtung ist dabei sowohl orthogonal zur Richtung des Laserstrahles als auch zur Elektrodenachse. Um bei der Detektion eine Selektion des eingestrahltten Lichtes bezüglich seiner räumlichen Richtung (räumliche Auflösung) zu ermöglichen, wird die Emission aus dem Plasmavolumen über eine Linse auf eine Lochblende abgebildet. Die Justage dieser kleinen optischen Bank ist so gewählt, daß das auf die Lochblende abgebildete Volumen (im folgenden Detektionsvolumen genannt) vor der Elektrode sowie auf der Elektrodenachse liegt. Außerdem kann mit Hilfe unterschiedlich großer Lochblenden die Größe des Detektionsvolumens eingestellt werden. Die gesamte Detektionseinheit ist genau wie die Ankopplungsoptik des Laserstrahles (Abschnitt 2.2) mit Hilfe eines Mikrometerstelltisches über einen Weg von 40 mm verschiebbar. Auf diese Weise läßt sich die Position des Detektionsvolumens von der Elektrodenoberfläche bis zu einem Abstand von 25 mm entlang der Symmetrieachse der Elektrode variieren. Der Lichtnachweis hinter der Blende kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen, die in den folgenden beiden Abschnitten einzeln näher beschrieben sind.

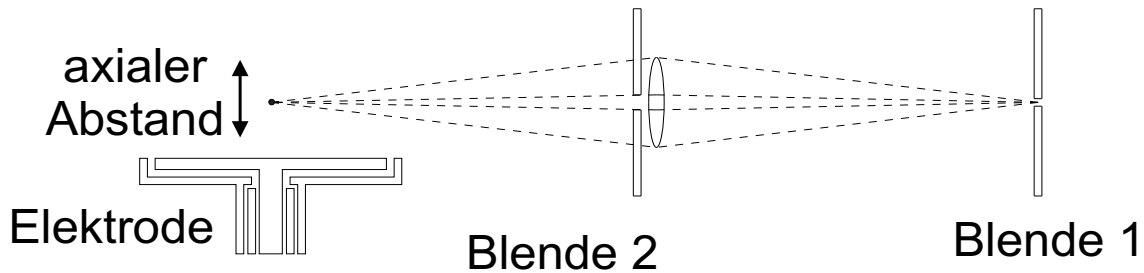
### 2.3.1 Photomultiplier und optische Filter

Die LIF-Experimente werden nicht als kontinuierliche Messungen, sondern im gepulsten Betrieb durchgeführt. Die Pulsrate des Lasersystems beträgt dabei 30 Hz. Deshalb wird zur Detektion der Fluoreszenz bei diesen Experimenten ein schnelles Nachweisinstrument benötigt. Hierzu stehen verschiedene Photomultiplier<sup>5</sup> zur Verfügung, die insgesamt für das Wellenlängenspektrum von 200 bis 850 nm empfindlich sind. Da die Fluoreszenz bei einem bestimmten Experiment lediglich in einem eng begrenzten Wellenlängenbereich (wenige nm) erwartet wird, kann mit Hilfe von optischen Filtern unerwünschte Strahlung ausgeblendet werden. Auf diese Weise wird sowohl die plasmainduzierte Emission als auch das Streulicht der Laserwellenlänge unterdrückt. Zu diesem Zweck stehen Kantenfilter, Farbfilter sowie Interferenzfilter (HWB ca. 10 nm) zur Verfügung. Bei einem Großteil der LIF-Experimente wird eine Blende mit einem Lochdurchmesser von 1 mm benutzt. Das Detektionsvo-

<sup>5</sup>Beschreibung und Auswahl technischer Daten finden sich in Anhang A.3

lumen wird dann durch die räumliche Schnittmenge aus dem Abbildungs-’fokus’ und dem Laserstrahl bestimmt. Es beträgt hier einige  $\text{mm}^3$ , bei einer räumlichen Auflösung von  $< 1 \text{ mm}$ . Bei Verwendung des fokussierten Laserstrahles (Fokusstaille  $< 200 \mu\text{m}$ ) kann die Größe des Detektionsvolumens auf bis zu  $10^{-2} \text{ mm}^3$  reduziert werden. Die räumliche Auflösung beträgt dann ca.  $250 \mu\text{m}$ .

Eine ähnliche Detektionsanordnung wird auch bei Messungen zur optische Emissionsspektroskopie benutzt. Solche Untersuchungen finden dann in kontinuierlichem Betrieb statt. Da hierbei das Detektionsvolumen nicht durch den Fokus des Laserstrahls beschränkt werden kann, wird vor die Linse, die für die Abbildung auf die Lochblende verantwortlich ist, eine weitere Lochblende (Lochdurchmesser  $5 \text{ mm}$ ) gesetzt. Sie hat die Aufgabe, den Durchmesser der ’Abbildungskegel’ zu verringern. Dadurch wird ein Großteil des Lichtes ausgeblendet, welches aus Volumina mit größerem oder kleinerem Abstand von der Elektrode als dem des vorgesehenen Detektionsvolumens herrührt. Abbildung 2.5 skizziert diesen Sachverhalt. Bei



**Abb. 2.5:** Skizze der Abbildungsoptik. Für LIF: Blende 1, für OES: Blende 1+2. Die gestrichelten Linien stellen jeweils die Abbildungskegel dar.

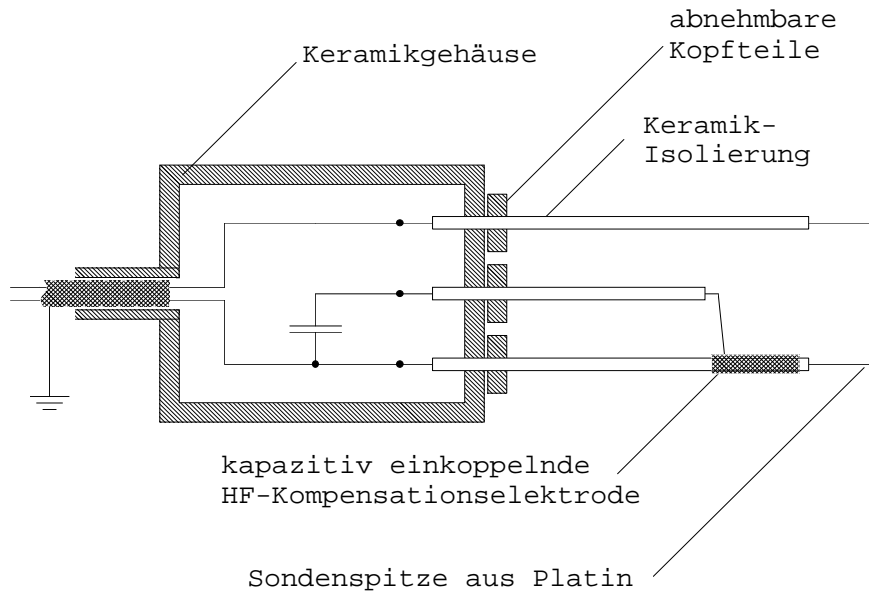
LIF-Messungen wird nur Blende 1, bei OES-Messungen Blende 1 und 2 verwendet. Um die räumliche Auflösung der OES zu erhöhen, wird außerdem für Blende 1 ein kleinerer Lochdurchmesser gewählt ( $\approx 300 \mu\text{m}$ ).

Das Ausgangssignal des Photomultipliers kann direkt abgegriffen werden (DC-Ausgang) oder aber über ein RC-Glied ausgelesen werden (AC-Ausgang). Der elektrische Widerstand und die Kapazität dieses RC-Gliedes wird für die unterschiedlichen LIF-Experimente an die Strahlungslebensdauer des jeweiligen fluoreszierenden Zustandes angepaßt. Die Signale werden mit dem Boxcar-Integrator weiterverarbeitet (siehe Abschnitt 2.5).

### 2.3.2 CCD-Kamera und Gitterspektrograph

Anstelle der Kombination aus Photomultiplier und optischen Filtern kann zur Detektion der Plasmaemission auch ein Monochromator<sup>6</sup> mit einer CCD-Kamera benutzt werden. Dazu wird das vom Plasma emittierte Licht, das durch Blende 1 (Abbildung 2.5) tritt, in eine optische Faser eingekoppelt und zum Eintrittsspalt

<sup>6</sup>Herstellerangaben in Anhang A.3



**Abb. 2.6:** *Skizzierte Darstellung des Kopfes der elektrostatischen Sonde, der sich innerhalb des Reaktors befindet.*

des Monochromators geführt. Der Monochromator besitzt ein schrittmotorgesteuertes holographisches Reflexionsgitter mit 1200 Strichen pro mm in 'korrigierter Czerny-Turner-Montierung'.

Nach der spektralen Zerlegung wird das eingekoppelte Licht mit einem CCD-Detektorsystem nachgewiesen. Kernstück des CCD-Detektorsystems ist ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter photoaktiver Chip. Seine Pixelstruktur hat 256 Zeilen und 1024 Spalten. Die 1024 Spalten entsprechen einem spektralen Fenster von ca. 29 nm. Die Signale der 256 Pixel einer Spalte werden gemeinsam ausgelesen. In Kombination mit dem Monochromator beträgt die spektrale Auflösung bei geeigneter Einstellung des Eintrittsspalts etwa 50 pm.

Die Steuerung des Systems und die Datenerfassung erfolgen mit Hilfe einer entsprechenden Software (Spektramax) über einen eigenen Rechner.

## 2.4 Anordnung der elektrostatischen Sonde

Elektrostatische Sonden sind ein effektives Hilfsmittel, sowohl die ionischen als auch die elektronischen Komponenten in Niederdruckentladungen nachzuweisen. So ist zur Ergänzung der in der vorliegenden Arbeit präsentierten Untersuchungen mit LIF und OES, die sich hauptsächlich auf die Detektion neutraler Teilchen beziehen, eine Meßanordnung entwickelt worden, die rechnergesteuert Diagnostik mittels elektrostatischer Einzel- und auch Doppelsonden zuläßt [Bar96, Fra97].

Abbildung 2.6 zeigt das im Reaktor eingebaute Sondengehäuse. Der Kopf der Sonde, der bei der Messung in das Plasma eindringt, besteht aus drei Keramikköpfchen,

die über Steckverbindungen am Sondengehäuse befestigt werden. Durch die beiden äußeren Röhrrchen werden die Sondendrähte für die Doppelsonde in die Entladungszone geführt. Als Sondendraht stehen verschiedene Materialien (Gold, Platin, Wolfram) zur Verfügung. Für den Betrieb als Langmuirsonde, ist auf eines der beiden Keramikröhrrchen (die untere in Abbildung 2.6) eine Goldschicht aufgedampft. Diese Schicht dient als RF-Kompensationselektrode. Über ein drittes Keramikrohr ist sie mit dem Gehäuse verbunden.

Innerhalb des Sondengehäuses ist die Kompensationselektrode kapazitiv mit dem Sondendraht verbunden und soll die Einkopplung der Hochfrequenz auf den Sondendraht unterstützen. Um dies zu gewährleisten, muß die Kapazität der Kompensationselektrode, einschließlich ihrer Ankopplung deutlich größer als die der Sondenspitzen gewählt werden. Wesentlich gehen hierbei die Kapazität des Koppelkondensators innerhalb des Gehäuses sowie die Kapazitäten der Plasmarandschichten ein [Cha91, Kob91]. Da letztere direkt mit der Oberfläche der jeweiligen Elektroden skalieren, kann die obengenannte Bedingung leicht über die Wahl der Größe der Kompensationselektrode erfüllt werden. Die Kapazität des Koppelkondensators ist mit  $1 \mu\text{F}$  ausreichend groß.

Das Gehäuse ist zur Isolation gegen das Plasma ebenfalls aus Keramik gefertigt. Es ist im Reaktor auf einer sogenannten Linear-Durchführung (100 mm Hub) montiert. Dadurch ist es möglich, die Sonde in axialer Richtung zur RF-Elektrode zu bewegen und so die Ortsabhängigkeit der Plasmaeigenschaften in dieser Koordinate zu untersuchen. Die elektrischen Zuführungen zum Sondengehäuse sind sowohl durch Keramikisolation als auch durch ein flexibles Metallnetz gegen das Plasma abgeschirmt.

### Elektrische Beschaltung der Sonde

Abbildung 2.7 zeigt die schematische Darstellung der Meßanordnung der Sonde. Eine detaillierte Skizzierung der elektrischen Beschaltung findet sich in Abbildung 2.8. Die Steuerung der gesamten Meßanordnung wird von einem Personalcomputer

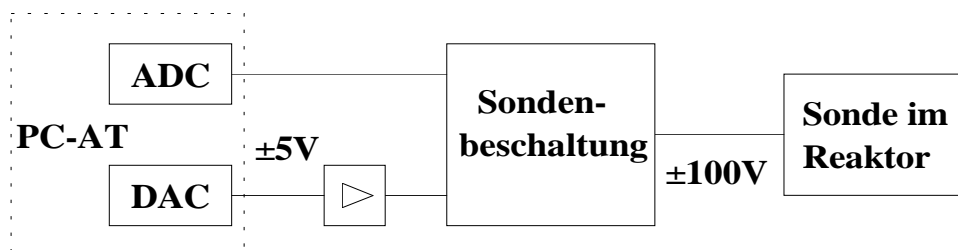


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Sondenanordnung.

mit Hilfe eines speziell auf die Anforderungen zugeschnittenen Programmes übernommen. Die Sondenspannung  $U_0$  wird von einer Digital to Analog Converter-Karte ( $\pm 5$  Volt) vorgegeben und bis  $\pm 100$  Volt verstärkt. Eine Analog to Digital Converter-Karte mißt die angelegte Sondenspannung  $U_0$  über einen Spannungsteiler sowie den Sondenstrom als Spannungsabfall  $U_I$  über dem Meßwiderstand  $R_I$ .

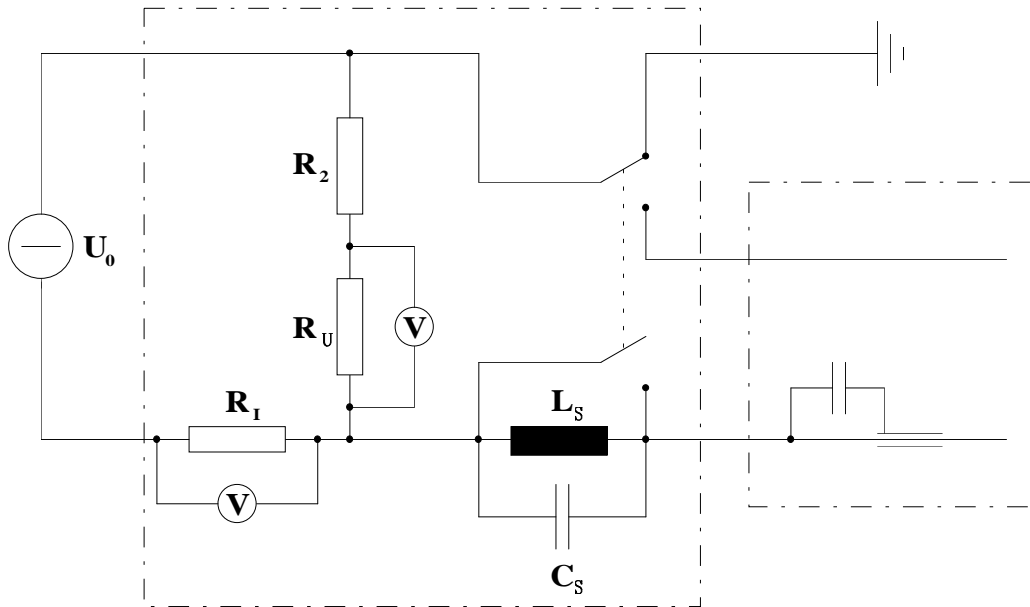


Abb. 2.8: Elektrische Beschaltung der Sonde.

Beide Wandlerkarten sind durch Optokoppler galvanisch von der übrigen Schaltung und von der Erde getrennt.

Mit Hilfe eines Schalters kann zwischen Doppelsonden- oder Einzelsondenbetrieb gewechselt werden. Soll die Anordnung als Langmuirsonde arbeiten, wird die Spannung  $U_0$  zwischen Sondenspitze und Erde angelegt. Gleichzeitig wird ein RF-Filter, bestehend aus  $L_S$  und  $C_S$ , zugeschaltet, der die Meßelektronik vor dem störenden Einfluß der eingekoppelten Hochfrequenzspannung schützt. Er ist auf die Frequenz der Brennspannung (in Experimenten dieser Arbeit 27,12 MHz) abgestimmt. Im Betrieb als Doppelsonde wird der Sperrkreis nicht benutzt. Hier liegt die Spannung  $U_0$  zwischen den beiden Sondenspitzen an. Das Potential der gesamten Schaltung bis hin zu den Wandlerkarten wird durch die Potentialverhältnisse im Plasma bestimmt.

Als zusätzliche Option ist es möglich mit Hilfe der Einzelsonde opto-galvanische Effekte in unterschiedlichen Zonen des Plasmas zu untersuchen, um auf diese Weise parallel zur LIF-Spektroskopie Ergebnisse zu Konzentrationen von Neutralteilchen zu erhalten. Untersuchungen zu diesem Thema wurden im Rahmen einer Diplomarbeit an einem Neonplasma durchgeführt [Fra97], sollen in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht weiter behandelt werden.

## 2.5 Signalverarbeitung und -aufnahme

Die Signalverarbeitung gestaltet sich für die verschiedenen Meßmethoden unterschiedlich. So ist sie für die Sondenmessungen und die optische Emissionsspektroskopie mit Benutzung des Monochromators und der CCD-Kamera bereits in den

vorherigen Abschnitten beschrieben worden. Auch muß die Signalverarbeitung für Messungen der optischen Emission mit dem Photomultiplier (Abschnitt 2.3.1) nicht näher beschrieben werden, da hier lediglich das Gleichstromsignal zur Auswertung digitalisiert werden muß.

Für die LIF-Experimente gestaltet sich die Signalverarbeitung mit Hilfe des Boxcar-Integrators<sup>7</sup> etwas aufwendiger: Das 'Triggersignal' des Lasers, das den Laserpuls auslöst, startet ebenfalls das Boxcar. Das Fluoreszenzsignal folgt nur wenige hundert ns (bis wenige  $\mu\text{s}$ ) nach dem erfolgten Laserpuls. Um eine möglichst gute Diskriminierung des kontinuierlichen Plasmaemissionshintergrundes zu erreichen, gibt das Boxcar ein Zeitfenster, über das der vom Photomultiplier erzeugte Signalpuls integriert wird. Die Fensterweite (Gate) ist dabei zwischen 1 ns und 15  $\mu\text{s}$  einstellbar. Außerdem kann eine Verzögerung (Delay) zwischen Lasertrigger und Start des Fensters um 1 ns bis 300 ms geschaltet werden. Die benutzten Werte sind jeweils im Rahmen der Erläuterungen zu den unterschiedlichen Experimenten in Kapitel 3 beschrieben.

Zusätzlich verfügt das Boxcar über eine Möglichkeit, das kontinuierliche Untergrundsignal vom gewünschten Fluoreszenzsignal zu trennen. Dazu wird das Integrationsfenster jeweils zwischen zwei Laserpulsen erneut gestartet und das so aufsummierte Signal vom vorherigen abgezogen. Die Differenz ist das vom Emissionsuntergrund getrennte Fluoreszenzsignal.

Das Boxcar verfügt außerdem über eine regelbare Verstärkereinheit (Faktor 1-200), die es dem Rechner ermöglicht, das Ausgangssignal des Boxcar über eine handelsübliche analog/digital-Wandlerkarte einzulesen.

Auch bei den LIF-Experimenten wird die Steuerung des gesamten Meßablaufes von einem Personalcomputer mit Hilfe eines speziell auf die Anforderungen zugeschnittenen Programmes übernommen.

## 2.6 Theoretische Berechnung der Übergangsspektren (Simulation)

Zur Überprüfung der mit LIF gemessenen Anregungsspektren der Übergänge  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g$  und  $B^3\Pi_g \rightarrow C^3\Pi_u$  ist ein Simulationsprogramm zur theoretischen Berechnung aller Linienintensitäten und der zugehörigen Wellenlängen auf der Basis von Literaturdaten entwickelt worden. Das Programm basiert auf einer Arbeit von Geisen [Gei88] und ist von Glenwinkel-Meyer [Gle98] weiterentwickelt worden. Die Kenntnis der genauen Linienintensitäten der einzelnen Rotationsbanden wird insbesondere bei der Kalibration der gemessenen Signale zur Bestimmung der absoluten Konzentrationen der Triplet-Zustände benötigt. So kann durch den Vergleich berechneter und gemessener Spektren in den Abschnitten 4.3 und 4.4 die Signalhöhe einzelner Linien auf die Intensität des gesamten Schwingungsüberganges extrapoliert

<sup>7</sup>Technische Beschreibung in Anhang A.3



werden.

Die theoretische Spektroskopie der beiden untersuchten Bandensysteme ('erstes und zweites positives System') benutzt eine direkte Berechnung der Energien der einzelnen Feinstruktur-niveaus durch die Diagonalisierung der zugehörigen Hamiltonoperatoren [Ami78, Eff79, Rou83, Rou84, Rou90] unter Entwicklung der Eigenzustände in Basisfunktionen des Hundsches Falles (a) nach Brown und Merer [Bro79]. Auch für den  $A^3\Sigma_u^+$ -Zustand ist dies von Vorteil, obwohl der  $A^3\Sigma_u^+$  aufgrund des verschwindenden Bahndrehimpulses einen reinen Hundsches Fall (b) verkörpert. Bei dieser Vorgehensweise können die Linienstärken der einzelnen Rotationsübergänge direkt aus den entsprechend normierten Eigenvektoren des Hamiltonoperators und den sehr einfachen analytischen Übergangsmomenten reiner (a)-Zustände berechnet werden. Dadurch können Ungenauigkeiten der analytisch hergeleiteten Intensitätsbeziehung z. B. wegen der Vernachlässigung der Kopplung von Rotation und Dehnung (siehe etwa [Kov69]) vermieden werden.

Obwohl in der hochauflösenden Fourierspektroskopie von Roux und Michaud [Rou89, Rou93] nur die Hauptzweige des Überganges  $B^3\Pi_g \rightarrow C^3\Pi_u$  beobachtet und analysiert werden konnten, werden hier alle nach den Auswahlregeln möglichen Übergänge zwischen den Feinstruktur-niveaus inklusive Aufspaltung der  $\Pi_0$ ,  $\Pi_1$  und  $\Pi_2$ -Zustände in  $\Lambda$ -Dubletts berechnet. Dabei stellt sich allerdings heraus, daß sich die Intensitäten der Nebenzweige etwa um den Faktor  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  kleiner ergeben als die der Hauptzweige und so keinen nennenswerten Beitrag zum Spektrum liefern. Damit ändert die Berücksichtigung der Nebenzweige nichts an der Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum. Die durch den Kernspin der Stickstoffatome hervorgerufene Besetzungsalternierung der einzelnen Rotationszustände im Verhältnis 2:1 [Her89] ist in die Rechnungen miteinbezogen worden. Ihre Besetzung wird dabei entsprechend der Rotationstemperatur als Boltzmannverteilung angenommen.

Im Rahmen der Präsentation der Meßergebnisse und der Kalibrationsrechnungen in Kapitel 3 bzw. 4 sind einige gerechnete Spektren für ausgewählte Zustände dargestellt. So zeigen die Abbildungen 3.1 bis 3.4 und 4.2 einige Spektren für den Übergang  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g$  und die Abbildungen 3.6 und 4.5 Spektren des Überganges  $B^3\Pi_g \rightarrow C^3\Pi_u$ .

# Kapitel 3

## Experimentelle Untersuchungen zu räumlichen Dichteprofilen

Der experimentelle Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit besteht in der Untersuchung der räumlichen Teilchendichteverteilungen der Triplettzustände  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  im Stickstoffplasma. So werden in Abschnitt 3.1 die Messungen der Dichteprofile in axialer Richtung zur Elektrode zunächst für einen bestimmten Satz an Plasmaparametern (Erregerfrequenz  $\nu = 27,12$  MHz, Brennspannung  $U_{\text{eff}} = 100$  V, Druck  $p = 50$  Pa), der als Hauptarbeitspunkt bezeichnet werden kann, beschrieben. Dabei werden auch die einzelnen Parameter der jeweiligen Experimentdurchführung detailliert erläutert.

Anschließend werden die Abhängigkeiten der Profile von den Plasmaparametern Druck  $p$  in Abschnitt 3.2 und von der Höhe der Brennspannung  $U_{\text{eff}}$  in Abschnitt 3.3 genauer untersucht.

### 3.1 Axiale Teilchendichteverteilungen

Wie aus dem Experimentaufbau, der bereits in Kapitel 2.1 detailliert beschrieben ist, hervorgeht, ist der Plasmareaktor weitgehend rotationssymmetrisch aufgebaut. Auch die Elektrode, die die Entladung treibt, fügt sich in diese Symmetrie ein. So bietet es sich an, die räumliche Geometrie durch ein Zylinderkoordinatensystem zu beschreiben. Man erhält auf diese Weise eine radiale und eine axiale Koordinate. Die radiale Abhängigkeit verschiedener Entladungsgrößen wie z. B. Plasmadichte, Temperaturen oder Teilchendichten wird stark von der Form der Elektrode bestimmt. Stellte man sich eine ebene Elektrode vor, die unendlich ausgedehnt wäre, so verschwände die radiale Abhängigkeit aller Plasmagrößen. Ihre räumliche Variation könnte mit nur einer Koordinate beschrieben werden, die den axialen Abstand zur Elektrode angibt. Für endliche Elektrodendurchmesser gilt dies im allgemeinen nicht. Bei Abständen von der Elektrode, die klein sind gegenüber der Ausdehnung der Elektrode, kann jedoch ebenfalls von einer solchen eindimensionalen Symmetrie

ausgegangen werden. Zu größeren Abständen hin werden kugelsymmetrische Eigenschaften auftreten.

Die in dieser Arbeit verwandte Elektrode hat eine ebene Oberfläche mit einem Durchmesser von 60 mm. Die Ausdehnung der Plasmarandschichten der Entladungen im untersuchten Druckbereich betragen jedoch nur wenige Millimeter (siehe Abschnitt 3.1.4). So kann davon ausgegangen werden, daß dieser Bereich des Plasmas entlang der Elektrodenachse noch keinerlei Kugelsymmetrie aufweist. Auch das angrenzende Plasmagebiet (die Messungen erstrecken sich bis 24 mm vor der Elektrode) sollte überwiegend durch eine eindimensionale Geometrie beschrieben werden können. Diese axiale Koordinate entlang der Symmetrieachse des Reaktors und der Elektrodeachse ist Hauptgegenstand der Untersuchungen. Als einziger räumlicher Parameter wird dabei der Abstand  $z$  von der Elektrode benutzt. Die radiale Koordinate wird in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht.

Im folgenden werden nun die Experimente zur Bestimmung der axialen Verteilung der Teilchendichte der wichtigsten Triplet-Zustände des Stickstoffmoleküles einzeln beschrieben. Die ausführliche Diskussion und Interpretation der Dichteverteilungen findet im Zusammenhang aller untersuchten Zustände in Abschnitt 3.1.5 statt.

### 3.1.1 Verteilungen des $A^3\Sigma_u^+$ mittels LIF

Der  $A^3\Sigma_u^+$  ist ein metastabil angeregter Zustand des Stickstoffmoleküles, der durch Strahlungsübergang in den Grundzustand des  $N_2$  zerfallen kann. Ausführliche spektroskopische Daten sind in Anhang A.1 aufgeführt. Aufgrund des Interkombinationsverbotes verschiedener Spinzustände des Überganges ist die mittlere Strahlungslebensdauer ( $\tau \approx 2$  s) relativ hoch und die optische Emission erweist sich als vergleichsweise lichtschwach. Da bei den hier betrachteten Gasdrücken die Wahrscheinlichkeit, die Anregungsenergie durch Quenchingstöße zu verlieren, um Größenordnungen überwiegt, ist der Nachweis mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) sehr schwierig.

Aus diesem Grunde wird für den Nachweis des  $A^3\Sigma_u^+$  Spektroskopie mittels Laser-induzierter Fluoreszenz (LIF) benutzt, da hierbei die obengenannten Hindernisse nicht von Bedeutung sind. Die Vorgehensweise wird in dieser Arbeit dabei wie folgt gewählt: Ein bestimmtes Rotations-Vibrations-Niveau des nachzuweisenden  $A^3\Sigma_u^+$  wird mit Hilfe von Laserlicht entsprechender Wellenlänge in den  $B^3\Pi_g$ -Zustand angeregt. Die Strahlungslebensdauer des  $B^3\Pi_g$  beträgt einige  $\mu$ s bei Wellenlängen im sichtbaren Bereich, so daß die Fluoreszenz des optischen Überganges zurück in den  $A^3\Sigma_u^+$  detektiert werden kann. Da ihre Intensität im allgemeinen proportional zur Zahl der Teilchen im Ausgangszustand ist, kann das gemessene LIF-Signal als Maß für die Teilchendichte dieses Zustandes interpretiert werden.

#### Schwingungsniveau $v = 0$

Zum Nachweis des Schwingungsgrundzustandes des  $A^3\Sigma_u^+$  wird der Übergang

$A^3\Sigma_u^+(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=5)$  des 'ersten positiven Systems' durch das Laserlicht mit einer Anregungswellenlänge von ca. 563 nm induziert. Dabei wird im Dye-Laser der Farbstoff Rhodamin 6G benutzt. Die Fluoreszenz wird nicht auf der gleichen Wellenlänge beobachtet, da in diesem Fall das durch den Laserstrahl erzeugte Streulicht das erwünschte Meßsignal überlagern würde. Stattdessen wird der Übergang  $B^3\Pi_g(v=5) \rightarrow A^3\Sigma_u^+(v=3)$  beobachtet (bei ca. 738 nm). Aus den zugehörigen Einsteinkoeffizienten läßt sich berechnen, daß ca. 40 % der Fluoreszenz in diesem Übergangskanal zu erwarten sind. Um diese Wellenlänge zu selektieren, wird vor dem Detektor ein Interferenzfilter mit maximaler Transmission (ca. 50 %) bei  $735 \pm 13$  nm installiert. Das Filter verhindert nicht nur, daß gestreutes Laserlicht das Fluoreszenzsignal überlagert, sondern unterdrückt gleichzeitig den größten Teil der optischen Emission, die vom Plasma selbst herrührt.

Entsprechend der Strahlungslebensdauer des  $B^3\Pi_g$  ist die zeitliche Länge des Integrationsfensters am Boxcar auf ca.  $4,5 \mu\text{s}$  eingestellt. Die Verzögerung zwischen dem Laserpuls und dem Start des Integrationsfensters beträgt bei den Messungen zum  $A^3\Sigma_u^+$  ca. 60 ns.

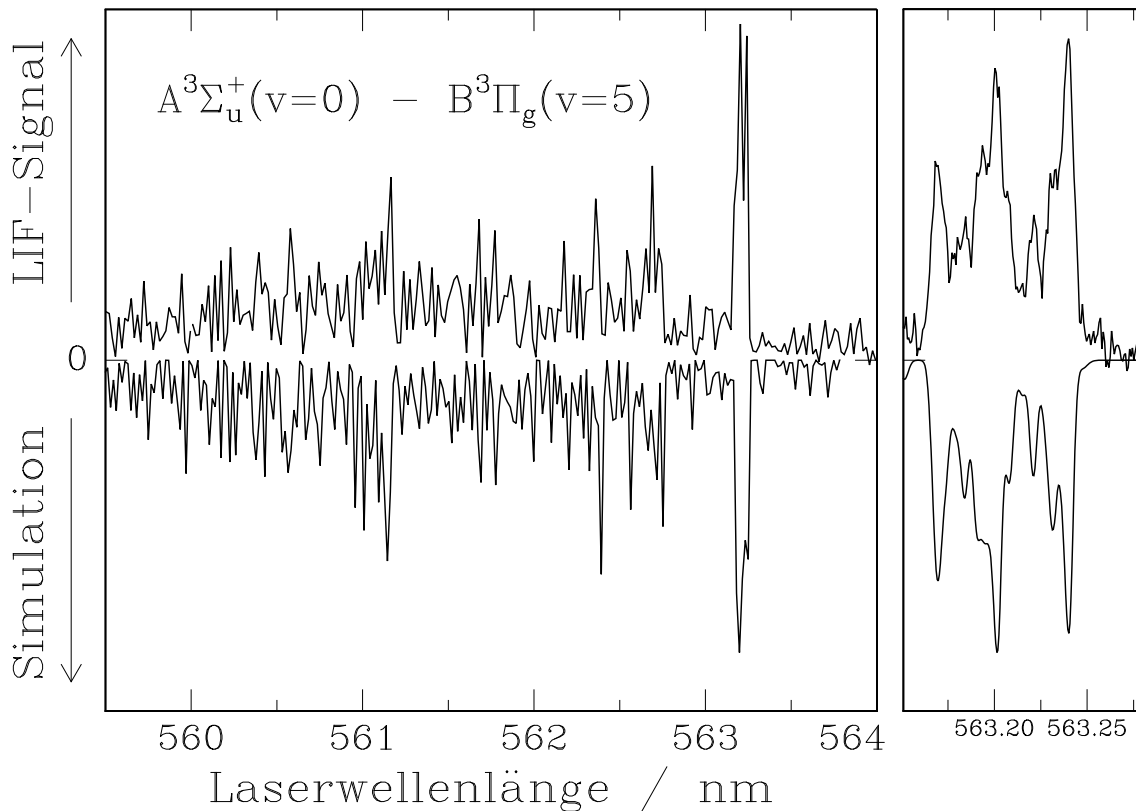
### Schwingungsniveaus $v = 1$ , $v = 2$ und $v = 8$

Auf ähnliche Weise werden die höheren Schwingungsniveaus  $v=1$ ,  $v=2$  und  $v=8$  des  $A^3\Sigma_u^+$  untersucht. Dabei findet die Anregung durch den Laser als auch der Fluoreszenznachweis natürlich in anderen Wellenlängenbereichen statt. Die hier verwandten Übergänge, Wellenlängen und Filter sowie der jeweils benutzte Farbstoff im Dye-Laser sind als Übersicht in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Ausgangszust.	$A^3\Sigma_u^+(v=0)$	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=8$
angeregt in	$B^3\Pi_g(v=5)$	$v=3$	$v=6$	$v=7$	$v=12$
bei ca. $\lambda=$	563 nm	687 nm	559 nm	555 nm	575 nm
benutzter Dye	Rhodamin 6G	Pyridin 1	Rhod. 6G	Rhod. 6G	Rhod. 6G
Fluoresz. nach	$A^3\Sigma_u^+(v=3)$	$v=1$	$v=3$	$v=4$	$v=9$
bei $\lambda=$	738 nm	762 nm	662 nm	654 nm	618 nm
Einst.: $\frac{A_{ik}}{\sum_j A_{ij}}$	40 %	53 %	44 %	48 %	14 %
benutzte Filter	$735 \pm 13$ nm	$759 \pm 8$ nm	$656 \pm 8$ nm	$656 \pm 8$ nm	$616 \pm 13$ nm

**Tab. 3.1:** Experimenteinstellungen zum Nachweis der untersuchten Schwingungsniveaus ( $v=0,1,2,8$ ) des  $A^3\Sigma_u^+$ : Anregungsübergang, Fluoreszenzübergang, Wellenlängen, benutzte Filter und Dyes. Einsteinkoeffizienten und Wellenlängen aus [Lau92, Lof77].

Abbildungen 3.1 bis 3.4 zeigen typische mit den eben beschriebenen Einstellungen gemessene Spektren der Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$ ,  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$ ,  $A^3\Sigma_u^+(v=2)$  und

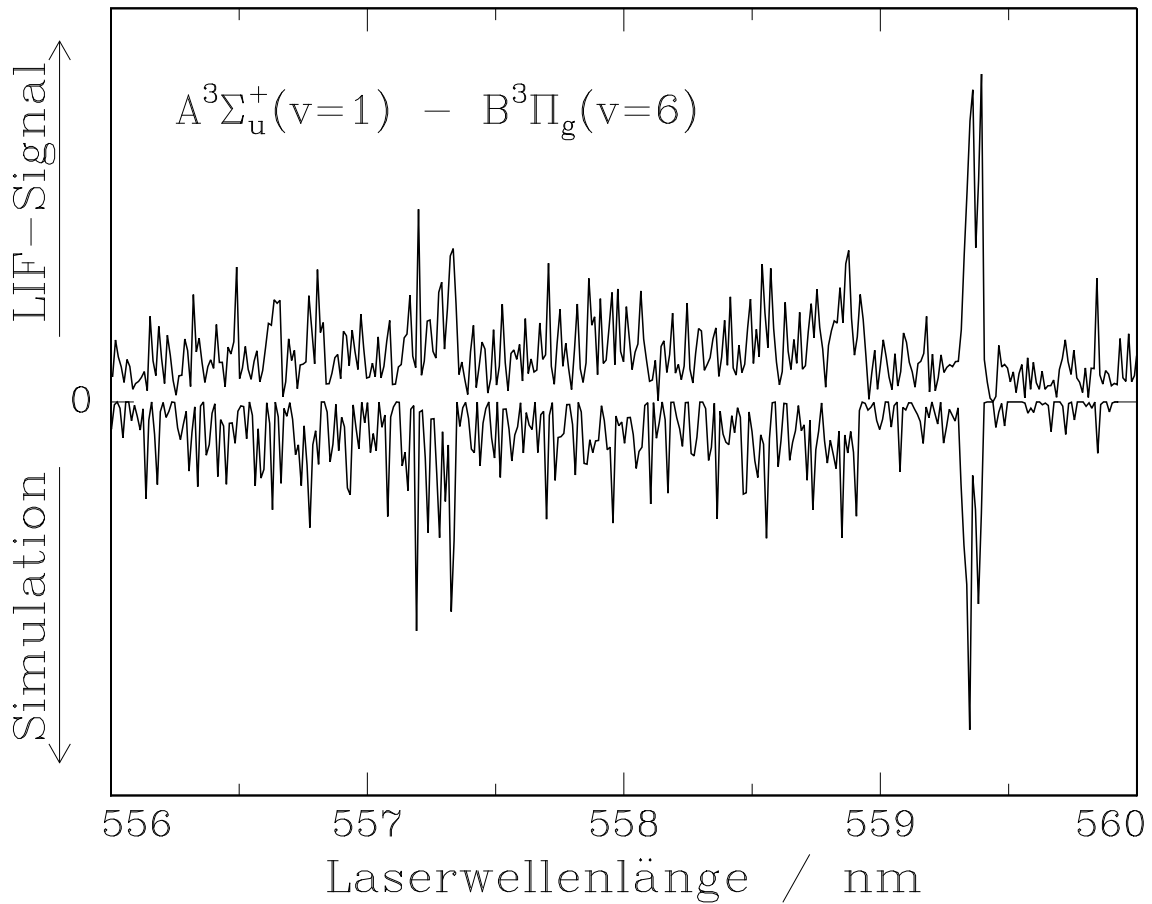


**Abb. 3.1:** Spektrum des Überganges  $A^3\Sigma_u^+(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=5)$ , mit LIF gemessen, zum Nachweis des Zustandes  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$ . Im unteren Teil ist das berechnete Spektrum gegenübergestellt.

$A^3\Sigma_u^+(v=8)$ . Die Wellenlänge des Laserlichtes wurde dabei jeweils über einen großen Bereich (einige nm) des Überganges durchgeföhren ('Übersichtsscan'). Alle Spektren sind mit einer Wellenlängenauföösung von ca. 3 pm aufgenommen —dies entspricht der spektralen Linienbreite des Dye-Lasers—, der Übersichtlichkeit halber hier allerdings über Mittelung mit einer wesentlich geringeren Auflösung dargestellt. Zur Überprüfung und Bestätigung werden die Spektren für die einzelnen Übergänge ebenfalls mit Hilfe eines Computerprogrammes berechnet. Die dazu verwandten Simulationsrechnungen sind in Kapitel 2.6 detailliert erläutert. Die berechneten Spektren der Übergänge sind den gemessenen jeweils im unteren Teil der Abbildungen gegenübergestellt.

Bei allen vier Übergängen vereinigt sich ein Großteil der Intensität im Bandenkopf des jeweiligen Spektrums. So kann bei den weiteren Untersuchungen zu den Zuständen das Signal des jeweilig gemessenen Spektrums über den Bandenkopf integriert und der sich ergebende Wert als Maß für die relative Teilchendichte dieses Zustandes interpretiert werden.

Um die räumliche Verteilung der Teilchendichte im Plasma in axialer Richtung zu bestimmen, wird der Abstand des Detektionsvolumens zur Elektrode variiert. Dazu wird sowohl der Laserstrahl als auch die Abbildungsoptik des Fluoreszenznachweises

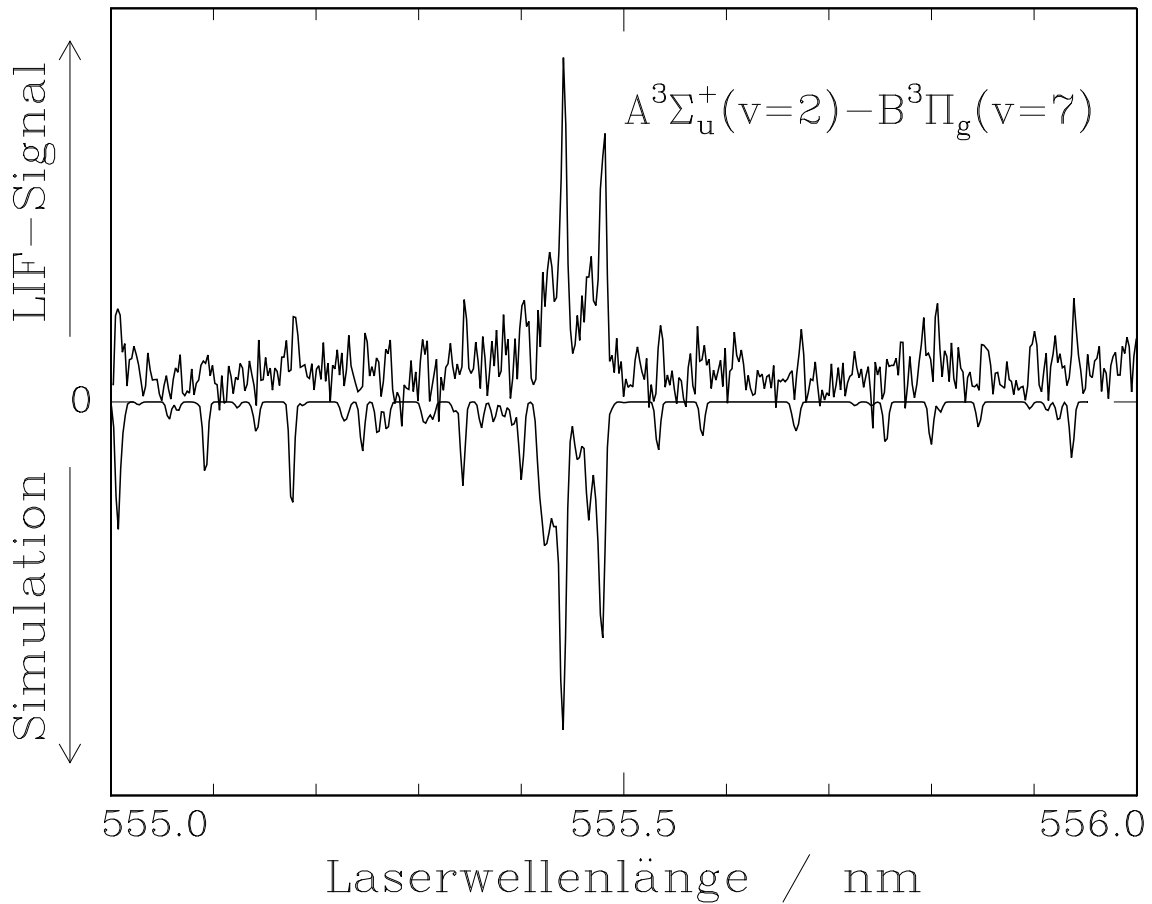


**Abb. 3.2:** Spektrum des Überganges  $A^3\Sigma_u^+(v=1) \rightarrow B^3\Pi_g(v=6)$ , mit LIF gemessen, zum Nachweis des Zustandes  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$ . Im unteren Teil ist das berechnete Spektrum gegenübergestellt.

axial in Schritten von 0,5 mm bzw. 1 mm mit Hilfe der Mikrometerstellvorrichtung verschoben. An jedem Meßpunkt wird ein LIF-Spektrum aufgenommen und ausgewertet. Auf diese Weise läßt sich ein räumliches Dichteprofil bis zu einem Abstand von 25 mm von der Elektrode bestimmen.

Abbildung 3.5 zeigt die Ergebnisse für den Schwingungsgrundzustand des  $A^3\Sigma_u^+$  sowie die Schwingungsniveaus  $v=1,2,8$  bei dem Druck  $p = 50$  Pa und der Brennspannung  $U_{\text{eff}} = 100$  V. Auf der Abszisse ist der axiale Abstand zur Elektrode aufgetragen. Die nur exemplarisch eingetragenen Fehlerbalken gelten für alle Meßpunkte zu einem Zustand. Der Fehler im Abstand beschreibt dabei die im Experiment benutzte räumliche Auflösung. Der Fehler des Meßwertes ist durch statistische Fluktuationen des Signales bestimmt. Letzterer wird aus der Reproduzierbarkeit des Meßsignales abgeschätzt.

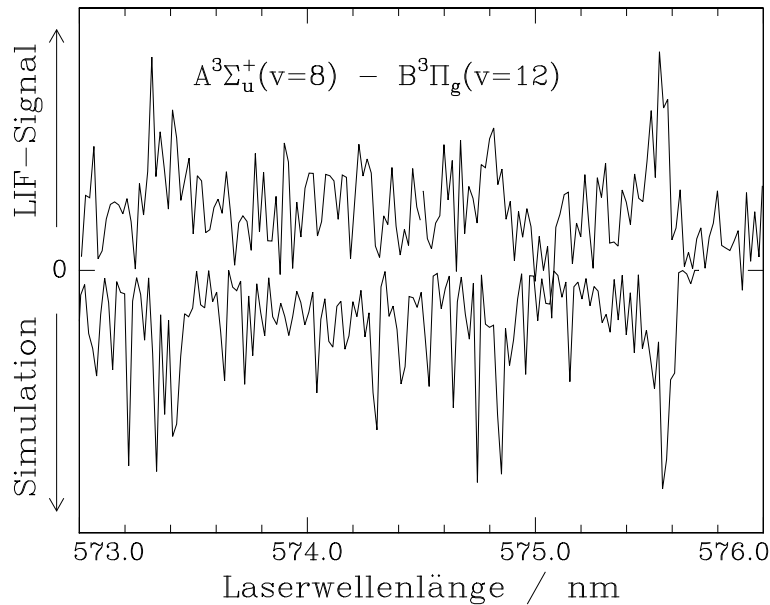
Da die Ordinatenwerte als **relative** Teilchendichten interpretiert werden, sind die Verteilungen zum besseren Vergleich jeweils auf ihren Maximalwert normiert. Die Verteilungen aller vier Niveaus zeigen ausgeprägte Maxima wenige mm vor der Elektrode. In Richtung derselben verringern sich die Dichten annähernd linear, bis un-



**Abb. 3.3:** Spektrum des Überganges  $A^3\Sigma_u^+(v=2) \rightarrow B^3\Pi_g(v=7)$ , mit LIF gemessen, zum Nachweis des Zustandes  $A^3\Sigma_u^+(v=2)$ . Im unteren Teil ist das berechnete Spektrum gegenübergestellt.

mittelbar vor der Elektrode das Signal fast verschwindet. Zu größeren Abständen hin ist in den Dichten ebenfalls ein deutlicher Abfall zu verzeichnen. Dieser verläuft jedoch für die verschiedenen Zustände durchaus unterschiedlich. Während sich die Dichte der niedrigsten beiden Schwingungsniveaus ( $v=0,1$ ) bei einem Abstand von 16 mm noch auf 50 % des Maximalwertes hält, ist die Dichte des  $v=8$  hier bereits auf unter 10 % gesunken.

Bemerkenswert sind ebenfalls die unterschiedlichen Positionen der Maxima. Für die Schwingungsniveaus  $v=0$  und  $v=1$  findet sich die größte Dichte im Abstand von ca. 6,5 mm vor der Elektrode, für  $v=2$  bei ca. 5,4 mm und für den höchsten untersuchten Schwingungszustand  $v=8$  sogar nur bei einem Abstand von ca. 4,4 mm. Die ausführliche Diskussion und Interpretation der Dichteverteilungen findet im Zusammenhang mit den übrigen untersuchten Zuständen in Abschnitt 3.1.5 statt.



**Abb. 3.4:** Spektrum des Überganges  $A^3\Sigma_u^+(v=8) \rightarrow B^3\Pi_g(v=12)$ , mit LIF gemessen, zum Nachweis des Zustandes  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$ . Im unteren Teil ist das berechnete Spektrum gegenübergestellt.

### 3.1.2 Verteilungen des $B^3\Pi_g$ mittels LIF und OES

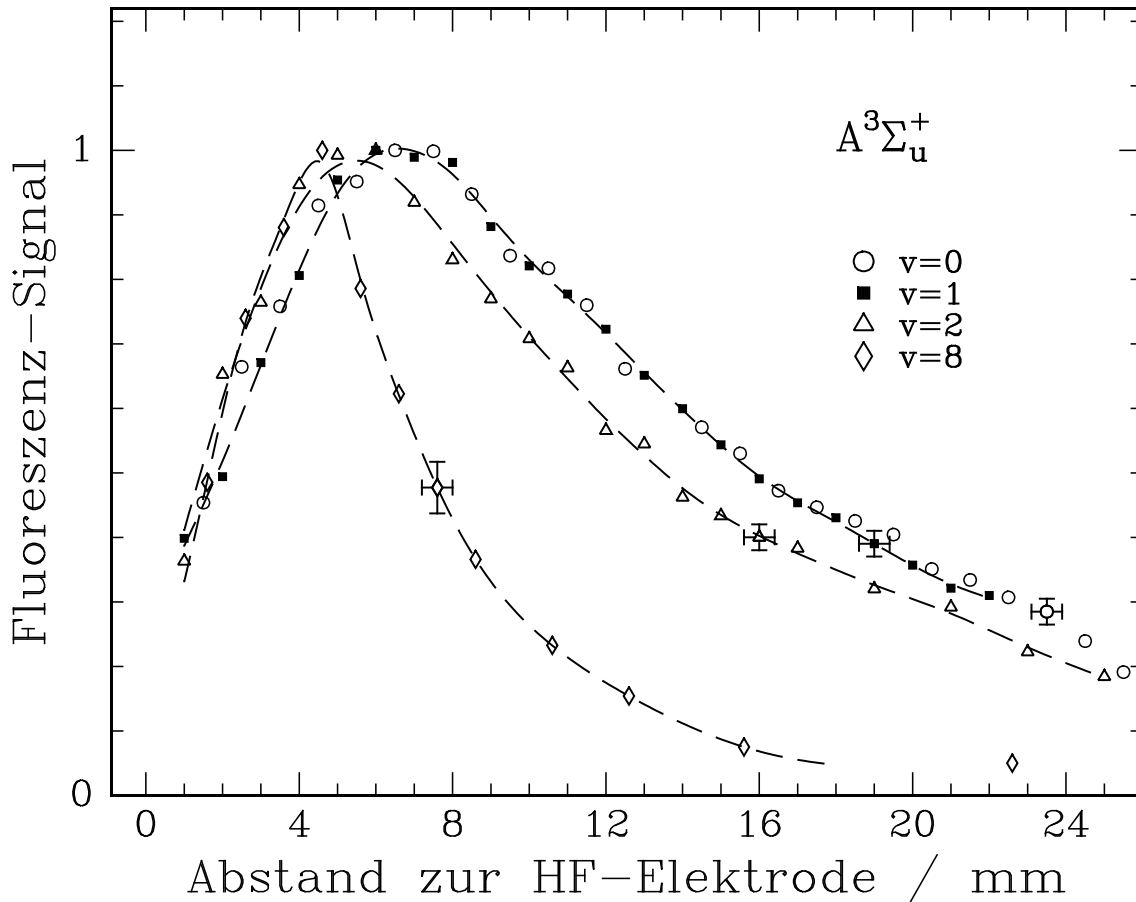
Der  $B^3\Pi_g$  ist ebenfalls ein 'metastabil' angeregter Zustand des Stickstoffmoleküles. Er kann durch Strahlungsübergang in den  $A^3\Sigma_u^+$  des  $N_2$  zerfallen oder aber durch Stöße mit anderen Teilchen seinen Anregungszustand ändern. Die spektroskopischen Daten sind ausführlich in Anhang A.1 aufgeführt. Die mittlere Strahlungslebensdauer  $\tau$  beträgt (abhängig vom Schwingungsniveau) einige  $\mu s$ . Dadurch läßt sich der  $B^3\Pi_g$  mittels optischer Emissionsspektroskopie nachweisen. Dabei ergeben sich im Wellenlängenspektrum bei 550 nm bis 1000 nm relativ lichtintensive Übergangsbänder, deren Intensität leicht mit Hilfe eines rotempfindlichen Photomultipliers bestimmt werden kann. Die Intensität der vollständigen Bande eines bestimmten zerfallenden Schwingungsniveaus kann dabei im allgemeinen als proportional zur Teilchendichte dieses Zustandes angesehen werden.

Da bei den OES-Experimenten die Ortsauflösung nicht exakt (Abbildungskegel) definiert werden kann, wird hierzu ein Vergleich mit den LIF-Experimenten durchgeführt. So werden in den folgenden Abschnitten die Untersuchungen zum  $B^3\Pi_g$  im Schwingungszustand  $v=0$  und  $v=1$  mittels LIF und  $v=1$  bis  $v=12$  mittels OES beschrieben.

#### Schwingungsniveau $v = 0,1$ mittels LIF

Das LIF-Experiment wird in Analogie zu dem zum Nachweis des  $A^3\Sigma_u^+$  geführt. Ein bestimmtes Rotations-Vibrations-Niveau mit Schwingungsquantenzahl  $v$  des nachzuweisenden  $B^3\Pi_g$  wird mit Hilfe von Laserlicht entsprechender Wellenlänge in





**Abb. 3.5:** Räumliche Verteilung der relativen Teilchendichte der Zustände  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0,1,2,8$ ) entlang der Elektrodenachse, bei  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ . Die jeweils angegebenen Fehler gelten für alle Meßpunkte.

den  $C^3\Pi_u$ -Zustand angeregt und die Fluoreszenz des optischen Überganges zurück in den  $B^3\Pi_g$  detektiert. Die Strahlungslebensdauer des  $C^3\Pi_u$  beträgt einige zehn ns bei Wellenlängen zwischen 280 und 450 nm. Zur Erzeugung des Laserlichtes im Ultraviolett-Spektrum wird dabei die Frequenzverdopplungseinheit des Dye-Lasers benutzt. Die für die einzelnen Experimentreihen verwandten Übergänge, Wellenlängen und Filter sowie der jeweils benutzte Farbstoff im Dye-Laser sind wieder als Übersicht in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Um die erwarteten Fluoreszenzwellenlängen zu selektieren, wird vor dem Detektor ein Interferenzfilter bzw. ein optisches Kantenfilter installiert. Das Filter verhindert, daß gestreutes Laserlicht das Fluoreszenzsignal überlagert und unterdrückt gleichzeitig einen großen Teil der optischen Emission, die vom Plasma selbst herrührt.

Da die Strahlungslebensdauer des  $C^3\Pi_u$  ( $\tau \approx 36 \text{ ns}$ ), dessen Fluoreszenz nachgewiesen wird, vergleichsweise kurz ist, ist für diese Experimente die zeitliche Länge des Integrationsfensters am Boxcar auf ca. 200 ns eingestellt. Die Verzögerung zwischen dem Laserpuls und dem Start des Integrationsfensters wird bewußt kurz gewählt, um möglichst wenig der Fluoreszenz zu verlieren. Sie beträgt bei den Messungen

Ausgangszust.	$B^3\Pi_g(v=0)$	$B^3\Pi_g(v=0)$	$B^3\Pi_g(v=1)$
angeregt in	$C^3\Pi_u(v=0)$	$C^3\Pi_u(v=1)$	$C^3\Pi_u(v=2)$
bei ca. $\lambda=$	336 nm	315,5 nm	313 nm
benutzter Dye	Pyridin 1	DCM	DCM
Fluoresz. nach	$B^3\Pi_g(v=1)$	$B^3\Pi_g(v\geq 1)$	$B^3\Pi_g(v\geq 2)$
bei $\lambda=$	357 nm	>350 nm	>350 nm
benutzte Filter	$343\pm 14$ nm	>350 nm	>350 nm

**Tab. 3.2:** Experimenteinstellungen zum Nachweis der untersuchten Schwingungsniveaus ( $v=0,1$ ) des  $B^3\Pi_g$ : Anregungsübergang, Fluoreszenzübergang, Wellenlängen, benutzte Filter und Dyes. Einsteinkoeffizienten und Wellenlängen sind entnommen aus [Lau92, Lof77].

zum  $B^3\Pi_g$  10 ns (ca. Pulsdauer des Lasers).

Abbildung 3.6 zeigt beispielhaft ein gemessenes Fluoreszenzspektrum des mit dem Laser angeregten Überganges  $B^3\Pi_g(v=0) \rightarrow C^3\Pi_u(v=0)$  mit den Einstellungen aus Tabelle 3.2 erste Spalte.

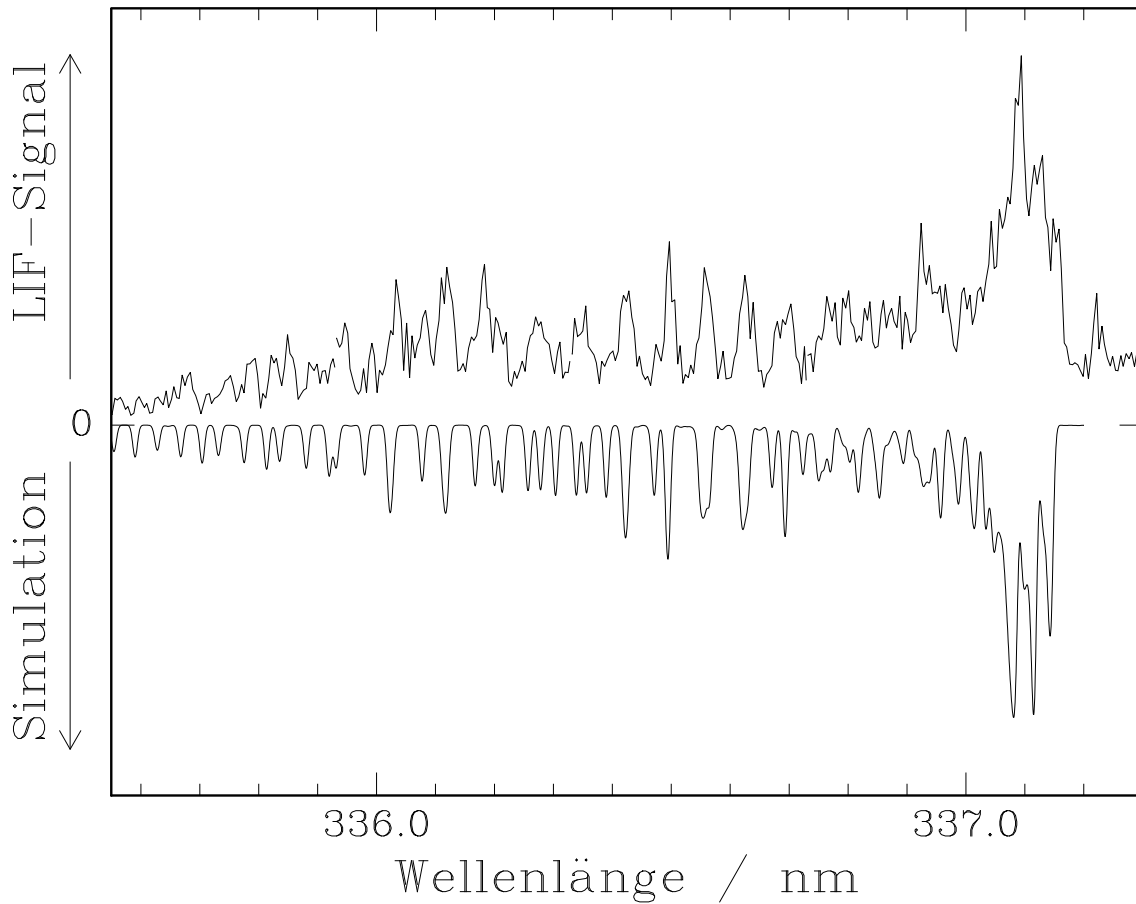
Zur Auswertung wird analog zu den Messungen zum  $A^3\Sigma_u^+$  das Meßsignal über den Bandenkopf eines jeden Spektrums integriert und als Maß für die relative Teilchendichte interpretiert. Die Ergebnisse zur den räumlichen Verteilungen werden im folgenden Abschnitt gemeinsam mit denen aus den OES-Experimenten präsentiert.

### Schwingungsniveau $v = 1 \dots 12$ des $B^3\Pi_g$ mittels OES

Die höheren Schwingungsniveaus des  $B^3\Pi_g$  lassen sich mit Hilfe der OES nachweisen. Abbildung 3.7 zeigt ein Spektrum der optischen Emission, das mit Hilfe der CCD-Kamera in Kombination mit dem Monochromator<sup>1</sup> gemessen ist. Es zeigt die Rotations-Vibrationsbanden der Übergänge  $B^3\Pi_g(v') \rightarrow A^3\Sigma_u^+(v''=v'-\Delta v)$  mit  $\Delta v = +1$  bis  $+4$  für  $v' = 1$  bis 12. Die Messung wurde bei den Parametern  $p = 50$  Pa,  $U_{\text{eff}} = 100$  V und im Abstand  $z = 4$  mm vor der Elektrode durchgeführt. Mit Hilfe der Mikrometereinstellung läßt sich auch hier der Abstand  $z$  variieren und die Intensitätsverteilung in axialer Richtung bestimmen. Die auf diese Weise gemessenen Verteilungen können wieder als axiale Profile der relativen Teilchendichte des jeweiligen Zustandes interpretiert werden.

Als weitere Methode zur OES wird der Photomultiplier in Kombination mit optischen Filtern verwandt. Der hierfür benutzte experimentelle Aufbau ist bereits in Kapitel 2 ausführlich beschrieben. Um die axiale Verteilung der Emission des  $B^3\Pi_g(v=2)$  zu bestimmen, wird ein optisches Filter mit einer maximalen Transmission von ca. 47 % bei Wellenlängen von  $\lambda = 774\pm 5$  nm benutzt.

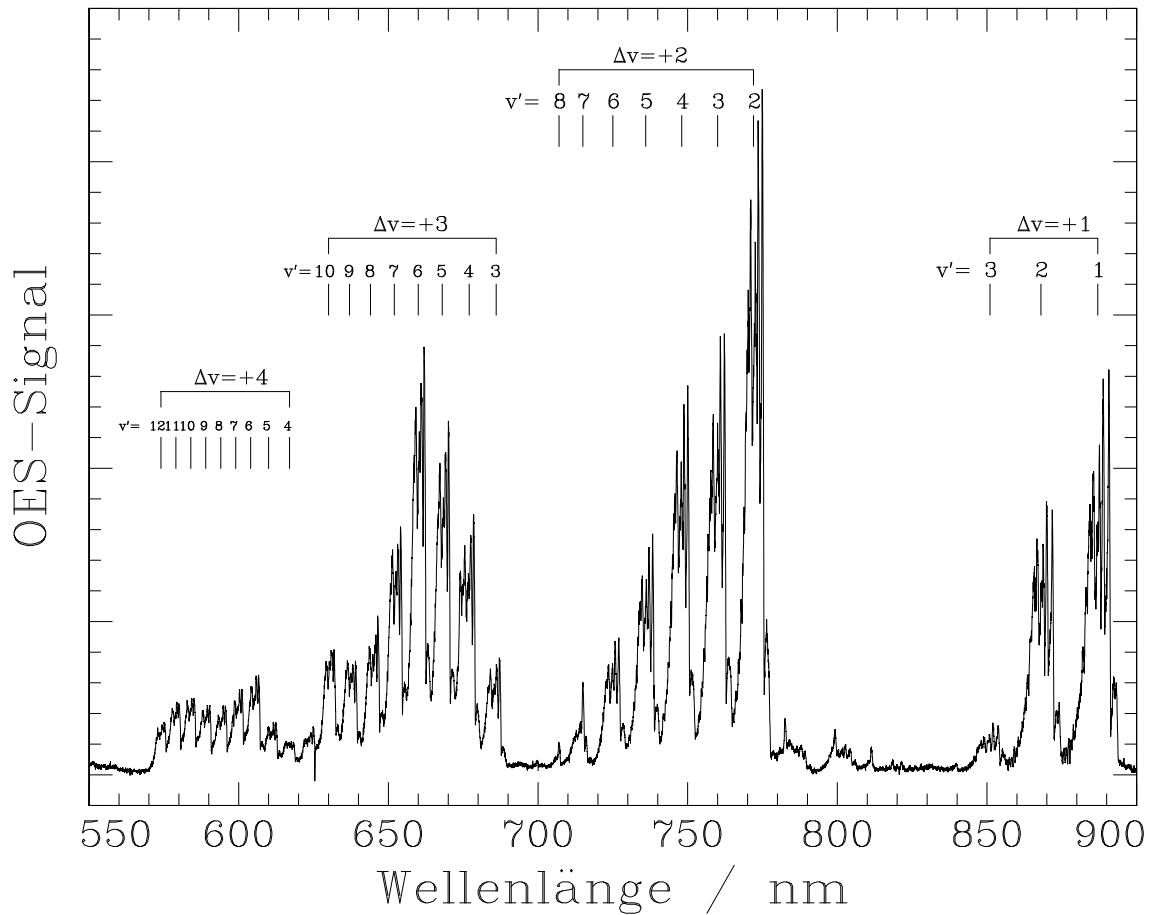
<sup>1</sup>Die nähere Beschreibung der Experimentaufbauten findet sich in Kapitel 2



**Abb. 3.6:** Spektrum des Überganges  $B^3\Pi_g(v=0) \rightarrow C^3\Pi_u(v=0)$ , mit LIF gemessen, zum Nachweis des Zustandes  $B^3\Pi_g(v=0)$ . Im unteren Teil ist das berechnete Spektrum gegenübergestellt.

Als Beispiel für die Ergebnisse aus den verschiedenen verwandten Meßmethoden sind in Abbildung 3.8 drei axiale Profile des jeweils ausgewerteten optischen Signales aufgetragen. Die Verteilungen des  $B^3\Pi_g(v=0)$  und  $B^3\Pi_g(v=1)$  wurden mit der LIF, der  $B^3\Pi_g(v=2)$  mittels OES bestimmt. Sie sind jeweils auf ihren Maximalwert normiert und werden als relative Teilchendichteprofile interpretiert. Die nur exemplarisch eingetragenen Fehlerbalken gelten für alle Meßpunkte zu einem Zustand. Der Fehler im Abstand beschreibt wieder die im Experiment benutzte räumliche Auflösung. Der Fehler des Meßwertes ist durch statistische Fluktuationen des Signales bestimmt. Er wird wieder aus der Reproduzierbarkeit des jeweiligen Meßsignales abgeschätzt.

Die hier betrachteten drei niedrigsten Schwingungsniveaus des  $B^3\Pi_g$  zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit identische axiale Dichteprofile. Ein ausgeprägtes Maximum bei ca.  $4,8 \pm 0,1$  mm vor der Elektrode dominiert die Verteilungen. In Richtung auf die Elektrode läßt sich ein annähernd linearer Abfall der Dichte verzeichnen bis unmittelbar vor der Elektrode das Signal fast verschwindet. Zu größeren Abständen hin ist in den Dichten ebenfalls ein deutlicher Abfall zu verzeichnen. Bei einem Abstand von ca. 6,2 mm von der Elektrode ist die Signalhöhe für alle drei Schwingungsniveaus

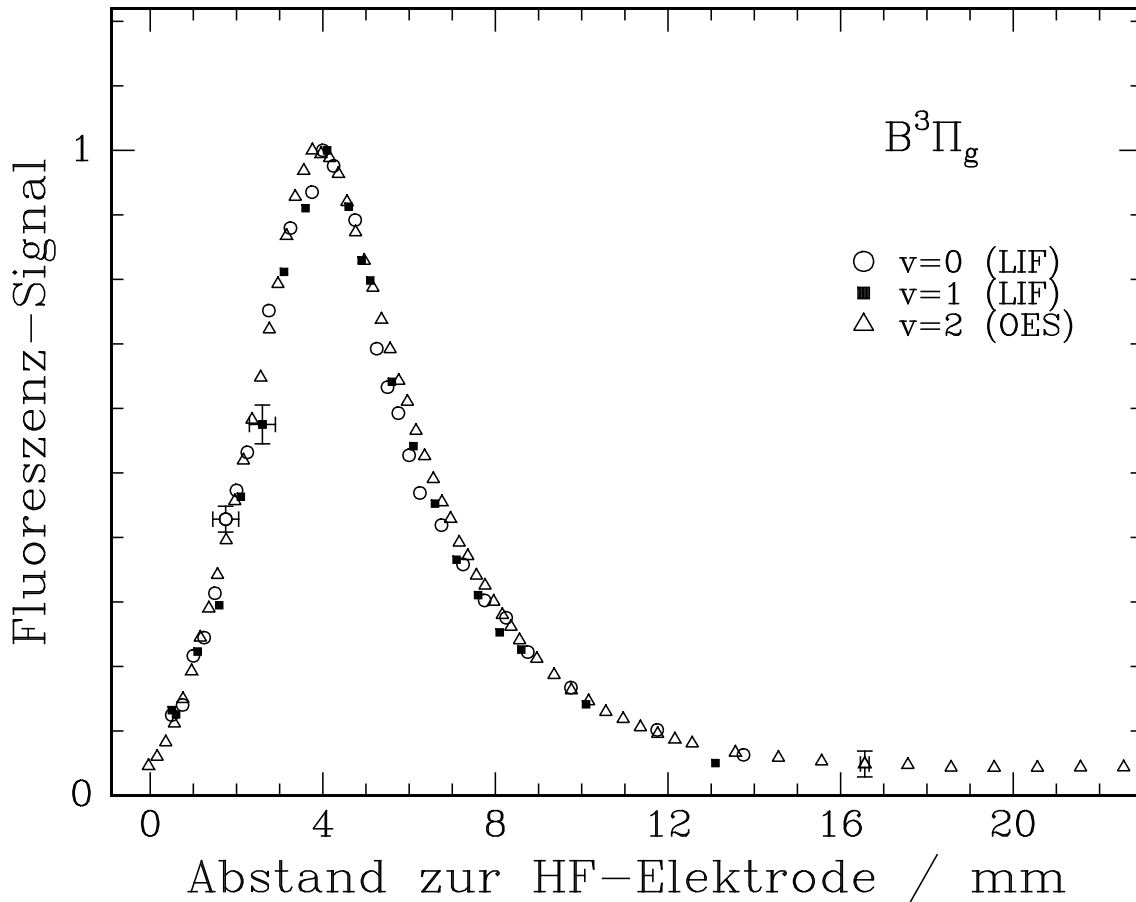


**Abb. 3.7:** Spektrum der optischen Emission bei  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ , gemessen mit der CCD-Kamera zwischen 550 und 900 nm im Abstand  $z = 4 \text{ mm}$  vor der Elektrode. Erläuterung im Text.

bereits auf 50 % des Maximalwertes gesunken.

### 3.1.3 Verteilungen des $C^3\Pi_u$ mittels OES

Der  $C^3\Pi_u$ -Zustand ist ein relativ kurzlebiger elektronisch angeregter Zustand des Stickstoffmoleküles. Er zerfällt durch Strahlungsübergang mit einer mittleren Strahlungslebensdauer von  $\tau \approx 36 \text{ ns}$  in den  $B^3\Pi_g$ . Die spektroskopischen Daten sind ausführlich in Anhang A.1 aufgeführt. Auch durch Stöße mit anderen Teilchen kann der  $C^3\Pi_u$  seinen Anregungszustand ändern. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Gasdrücken ist jedoch die Stoßrate verglichen mit der Strahlungslebensdauer sehr gering, so daß der Verlust der Anregungsenergie des  $C^3\Pi_u$  durch die Wechselwirkung mit anderen Teilchen vernachlässigbar ist. Dadurch läßt sich der  $C^3\Pi_u$  recht gut mittels optischer Emissionsspektroskopie nachweisen. So finden sich im Wellenlängenspektrum zwischen 300 nm und 450 nm vergleichsweise schmale aber intensive Rotations-Vibrations-Übergangsbänder, deren Intensität mit Hilfe eines

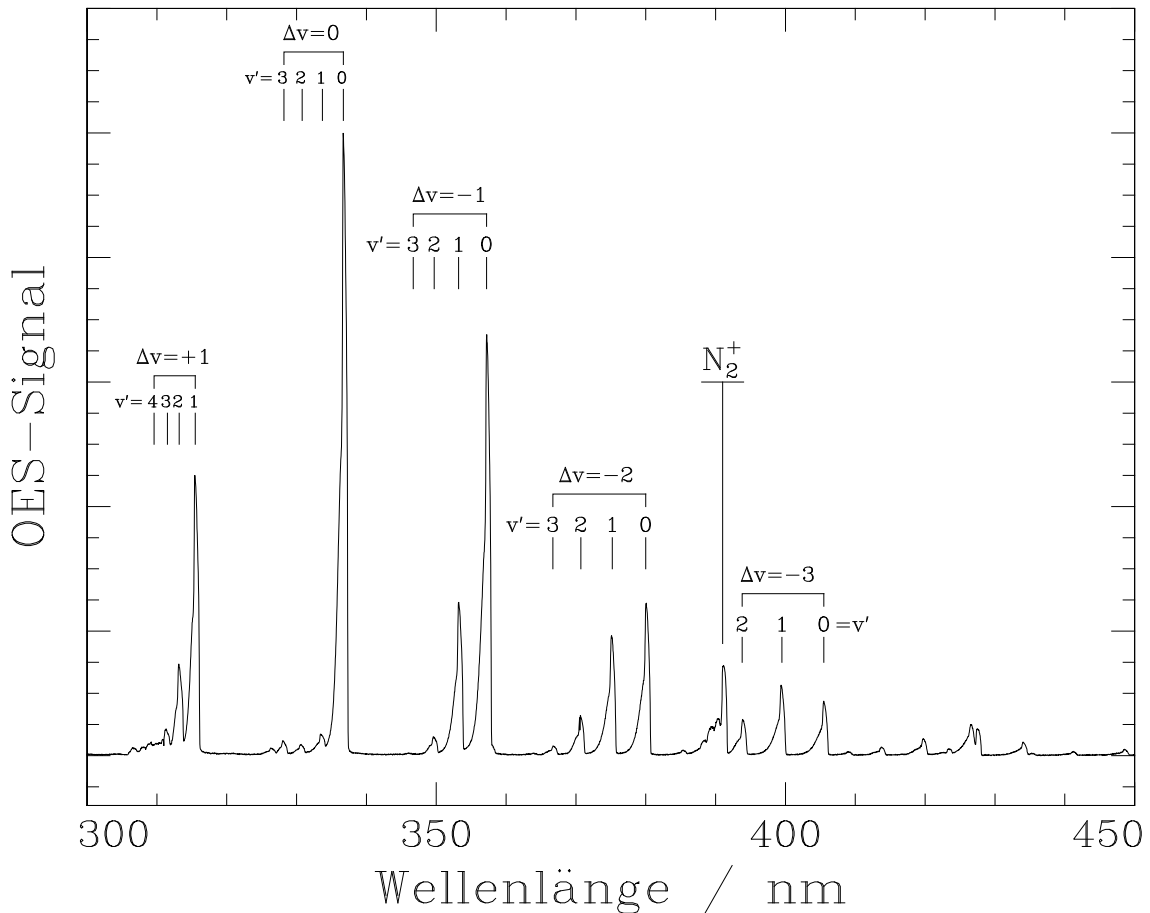


**Abb. 3.8:** Räumliche Verteilung der relativen Teilchendichte der Zustände  $B^3\Pi_g(v=0,1,2)$  entlang der Elektrodenachse, bei  $p=50\text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}}=100\text{ V}$ . Die jeweils angegebenen Fehler gelten für alle Meßpunkte.

UV- bis blauempfindlichen Photomultiplier gemessen werden kann.

Untersuchungen mit LIF sind am  $C^3\Pi_u$  aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Zum einen ist aufgrund der kurzen Strahlungslebensdauer die Teilchendichte des  $C^3\Pi_u$  so gering, daß sie unterhalb die Nachweisgrenze für ein entsprechendes LIF-Experiment fallen würde. Wie in Kapitel 4.5 gezeigt wird, beträgt z.B. die Teilchendichte des  $C^3\Pi_u(v=0)$  in den hier betrachteten Entladungen nur einige  $10^5\text{ cm}^{-3}$ . Zum anderen sind beim  $C^3\Pi_u$  keine anderen Strahlungsübergänge als die zum  $B^3\Pi_g$  'optisch erlaubt'. So erweist es sich als schwierig, einen für ein LIF-Experiment geeigneten Anregungszustand des Stickstoffmoleküles zu finden.

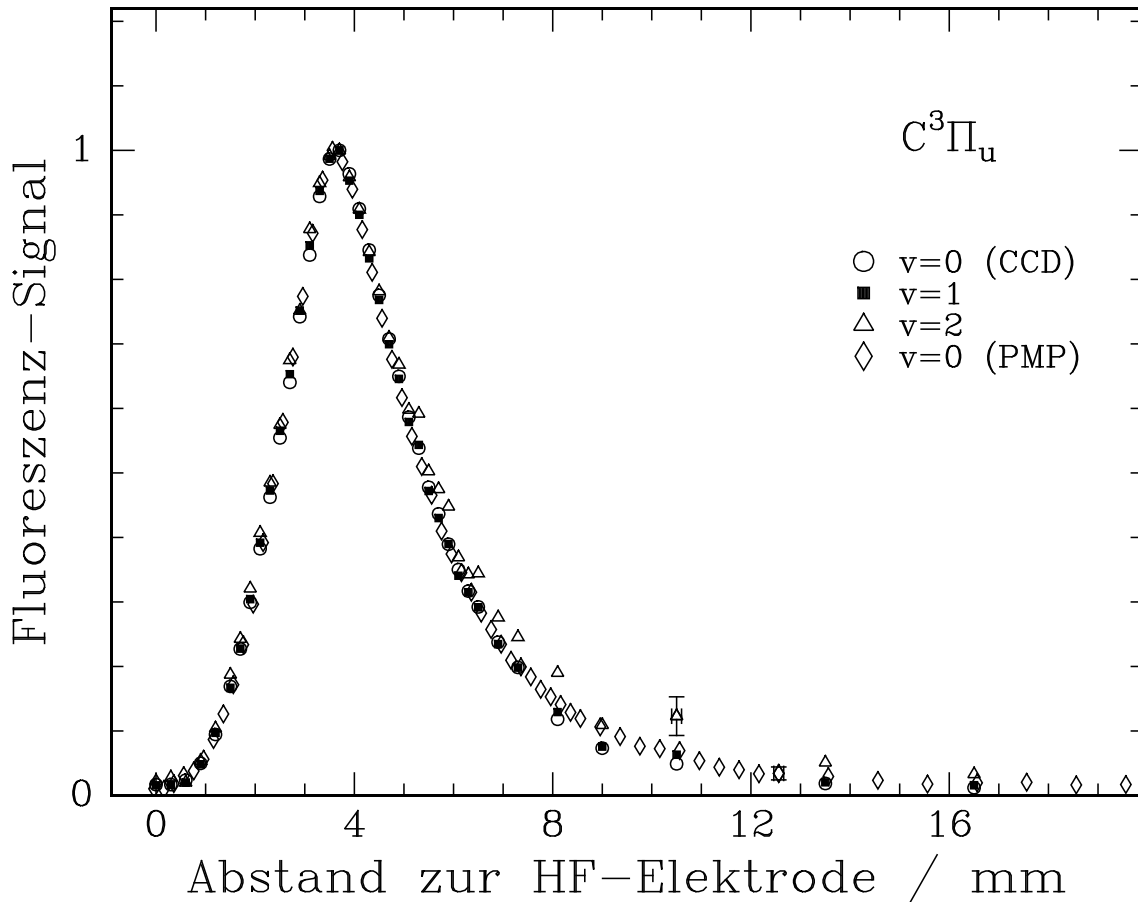
Aus diesen Gegebenheiten heraus werden die Untersuchungen zum  $C^3\Pi_u$  ausschließlich über OES geführt. Abbildung 3.9 zeigt ein Spektrum der optischen Emission, das mit Hilfe der CCD-Kamera in Kombination mit dem Monochromator gemessen ist. Die Messung wurde bei den Parametern  $p=50\text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}}=100\text{ V}$  und im Abstand  $z=4\text{ mm}$  vor der Elektrode durchgeführt. Zu sehen sind die Rotations-Vibrationsbanden der Übergänge  $C^3\Pi_u(v') \rightarrow B^3\Pi_g(v''=v'-\Delta v)$  mit  $\Delta v=-3$  bis  $+1$  für  $v'=0$  bis 4. Höhere Schwingungszustände des  $C^3\Pi_u$  sind nur schwach besetzt und



**Abb. 3.9:** Spektrum der optischen Emission bei  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ , gemessen mit der CCD-Kamera zwischen 300 und 450 nm im Abstand  $z = 4 \text{ mm}$  vor der Elektrode. Erläuterung im Text.

lassen sich mit dem verwandten Experimentaufbau nicht nachweisen. Die Untersuchungen konzentrieren sich deshalb auf die Schwingungsniveaus  $v' = 0$  bis 2. Ebenfalls läßt sich im abgebildeten Spektrum die Rotationsbande eines Strahlungsüberganges im Stickstoffmolekülion erkennen. Der Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes  $B^2\Sigma_u^+$  des  $N_2^+$  emittiert bei ca. 391 nm und zerfällt in den Grundzustand  $X^2\Sigma_g^+$  des Ions (ebenfalls mit  $v=0$ ). Diese Emission ist aber für die Untersuchungen in diesem Abschnitt nicht von Interesse.

In Analogie zu den bereits beschriebenen Messungen zum  $B^3\Pi_g$  lassen sich die axialen Verteilungen der relativen Teilchendichte der  $C^3\Pi_u$ -Zustandes in den Schwingungsniveaus  $v=0,1,2$  bestimmen. Die Durchführung erfolgt mit beiden OES-Methoden, sowohl mit der CCD-Kamera in Kombination mit dem Monochromator ( $v' = 0$  bis 2) als auch mit dem Photomultiplier in Kombination mit einem optischen Filter ( $v' = 0$ ). Das bei letzterer benutzte Filter hat eine maximale Transmission von ca. 50% bei der Wellenlänge  $337 \pm 10 \text{ nm}$ . Es selektiert die Emission der Schwingungsübergänge mit  $\Delta v = 0$ , die zu ca. 98% aus dem  $C^3\Pi_u(v=0)$  herrührt. Das Signal kann also als Maß für die relative Teilchendichte dieses Niveaus interpretiert



**Abb. 3.10:** Räumliche Verteilung der relativen Teilchendichte der Zustände  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$  entlang der Elektrodenachse, bei  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ , gemessen mit der CCD-Kamera bzw. Photomultiplier (PMP). Die jeweils angegebenen Fehler gelten für alle Meßpunkte.

werden. Aufgrund der kurzen Strahlungslebensdauer des  $C^3\Pi_u$ , die ungefähr der Periodendauer der Hochfrequenz entspricht, muß jedoch damit gerechnet werden, daß die Teilchendichte des  $C^3\Pi_u$  innerhalb einer Periode nicht konstant ist. Da das zeitliche Auflösungsvermögen beider verwandter OES-Methoden weitaus geringer ist ( $< 200 \text{ ns}$ ), können mögliche Fluktuationen der Dichte des  $C^3\Pi_u$ , die aus der Hochfrequenz resultieren im Rahmen dieser Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Das OES-Signal muß infolgedessen bei diesen Experimenten als die über eine Periodendauer gemittelte Teilchendichte interpretiert werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Aufgetragen sind die jeweils ausgewerteten Signale der CCD-Kamera für die Zustände  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$  sowie das Photomultipliersignal für den Zustand  $C^3\Pi_u(v=0)$ . Die angegebenen Fehlerbalken für die Ordinatenwerte sind durch die statistischen Fluktuationen des Meßsignals bestimmt. Sie werden wie bisher aus der Reproduzierbarkeit der Werte abgeleitet. Der Fehler im Abstand von der Elektrode spiegelt die experimentelle axiale Auflösung wider.

In der normierten Darstellung ähneln die Profile denen für die untersuchten Schwin-

gungszustände des  $B^3\Pi_g$ . Die Verteilungen sind allerdings etwas schmaler und ihr Maximalwert befindet sich näher an der Elektrode bei  $z = 3,5 \pm 0.1$  mm. Auch hier sind die axialen Teilchendichteprofile wie schon beim  $B^3\Pi_g$  bei allen drei untersuchten Schwingungszuständen ( $v=0,1,2$ ) im Rahmen der Meßfehler identisch.

### 3.1.4 Plasmadichteverteilung mittels Sondenmessungen

Elektrisch geladene Teilchen spielen eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften und Strukturen von Gasentladungen. So bestimmen die räumlichen Verteilungen von Ionen und Elektronen den Verlauf der elektrischen Feldstärke, des Potentials sowie die Ausdehnung der Randschicht. Außerdem liefert die Bewegung der Elektronen den Hauptbeitrag zur Energieeinkopplung in das Plasma.

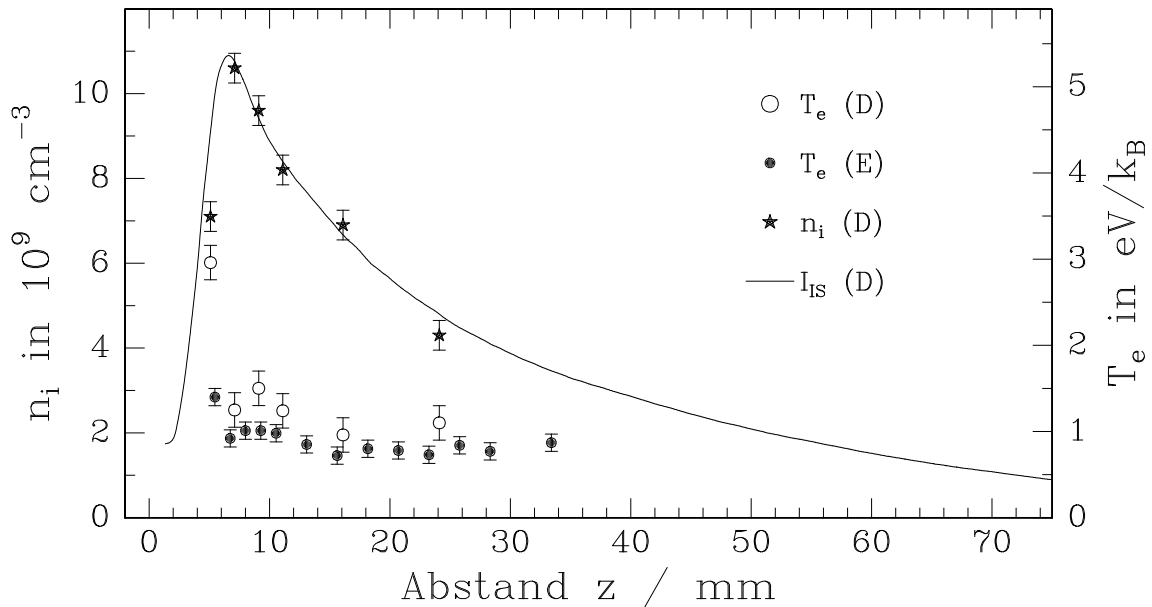
Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt jedoch nicht im Nachweis der geladenen Spezies sondern in der Untersuchung der neutralen Moleküle in elektronisch angeregten Zuständen. Deshalb finden die Experimente mit der elektrostatischen Sonde hier ergänzend statt. Sie dienen hauptsächlich der Bestimmung der axialen Plasmadichteverteilung, durch deren Kenntnis Aussagen über die Ausdehnung der Plasmarandschicht erfolgen können. Diese werden für die Interpretation der Dichteverteilung der neutralen Spezies gebraucht. Außerdem sind sie für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Arbeiten nützlich.

Zur Bestimmung der Ionendichte wurde die Doppelsonde, deren Aufbau bereits in Kapitel 2.4 beschrieben ist, benutzt. Bei der Durchführung der Messungen werden Strom-Spannungs-Kennlinien für Sondenspannungen zwischen -80 und +80 V aufgenommen. Unter der Annahme, daß die Elektronenenergien der Maxwell-Verteilung unterliegen, kann die Elektronentemperatur  $T_e$  bestimmt werden. Aus dem Ionensättigungsstrombereich der Kennlinien kann ebenfalls die Teilchendichte der positiv geladenen Ionen ermittelt werden. Dabei wird davon ausgegangen, daß überwiegend eine Ionenart vorliegt ( $N_2^+$ ). Zur Auswertung der Messungen mit der Doppelsonde wird ein Verfahren nach Sonin benutzt [Kah95].

Zusätzlich wurden mit der Langmuirsonde Kennlinien für Sondenspannungen zwischen -80 und +40 V aufgenommen. Der Ionensättigungsstrom wurde hier auf der Basis der OML-Theorie (orbital motion limited) interpretiert. Der Elektronenlaufstrombereich der Kennlinie wird dann, wieder unter der Annahme der Maxwell-Verteilung, bezüglich  $T_e$  ausgewertet. Aus Langmuirsondenkennlinien können ebenfalls Ionen- und Elektronendichten sowie die Elektronenenergieverteilung bestimmt werden [Kla89, Han91, Fle93], was in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht erfolgte.

Sondenuntersuchungen erzielen am Ort der Sondenspitze eine recht gute räumliche Auflösung, wenn die Störung der Entladung durch die Sonde vernachlässigt wird. So kann entsprechend der Größe der Plasmarandschicht am Sondendraht von einer Ortsauflösung von  $\approx 1$  mm ausgegangen werden. Durch Verschieben der Sonde entlang der Elektrodenachse lassen sich die räumlichen Profile der Plasmadichte und der Elektronentemperatur bis zu Abständen  $z \leq 75$  mm vor der Elektrode bestimmen.





**Abb. 3.11:** Mit der Doppelsonde (D) gemessene Plasmadichte  $n_i(z)$  und mit Doppel- und Einzelsonde (E) bestimmte Elektronentemperatur  $T_e$  aufgetragen gegen den Abstand  $z$  zur Elektrode. Die angegebenen Fehler geben die Reproduzierbarkeit wieder. Zusätzlich ist der axiale Verlauf des Ionensättigungsstromes  $I_{1S}$  der Doppelsonde bei  $-40 \text{ V}$  eingezeichnet. Sein Ordinatenwert ist auf die Plasmadichte  $n_i$  normiert ( $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ ).

Abbildung 3.11 zeigt einige Ergebnisse zur axialen Verteilung der Plasmadichte  $n_i$  und der Elektronentemperatur  $T_e$  bei  $p = 50 \text{ Pa}$  und  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ . Die Elektronentemperatur ist über weite Bereiche des Plasmas innerhalb der Fehlerbreite konstant ( $z = 6$  bis  $35 \text{ mm}$ ). Dabei ergibt sich aus den Doppelsondenmessungen (D) mit  $T_e \approx 1,2 \text{ eV}$  ein etwas größerer Wert als mit der Einzelsonde (E) mit  $T_e \approx 0,9 \text{ eV}$ . Ab etwa  $z = 5,5 \text{ mm}$  steigt die Elektronentemperatur in Richtung Elektrode stark an. Dies ist ein Indiz für die beginnende Plasmarandschicht. In dieser Raumladungszone sind Sondenmethoden nicht anwendbar.

Der größte Wert der Plasmadichte findet sich im Abstand  $z = 6,5 \text{ mm}$  von der Elektrode und beträgt hier  $n_i = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Zu größeren Abständen hin verringert sich die Plasmadichte langsam. Bei  $z \approx 20 \text{ mm}$  ist sie auf die Hälfte des Maximalwertes gesunken. Zu geringeren Abständen hin fällt die Dichte der Ionen stark ab. Um den axialen Verlauf darzustellen, ist in der Abbildung ebenfalls der mit der Doppelsonde (bei ca.  $-40 \text{ V}$ ) gemessene Ionensättigungsstrom  $I_{1S}$  als Kurve eingezeichnet. Bei konstanter Elektronentemperatur ist er proportional zur Plasmadichte. So ist der Strom in der Abbildung auf die aus den Kennlinien bestimmten Werte für die Plasmadichte kalibriert. Abweichungen außerhalb der angegebenen Fehlerbreite ergeben sich nur für  $z < 6 \text{ mm}$ , da hier auch  $T_e$  ansteigt.

Sowohl der starke Abfall der Plasmadichte als auch der Anstieg der Elektronentemperatur beginnen zwischen  $z = 6$  und  $5 \text{ mm}$  und können als Indiz für die beginnende

Plasmarandschicht verstanden werden. So bestimmt sich die maximale Ausdehnung der RF-Randschicht aus den Messungen zu  $z_s \approx 5,5$  mm bei 50 Pa.

Dieser Wert für  $z_s$  soll zusätzlich mit Hilfe von Rechnungen, die auf Grundlagen aus [Boh49, Cha80] basieren, theoretisch abgeschätzt werden. Dazu wird die Ionenstromdichte in der Randschicht für  $\lambda_i \ll z_s$  aus Gleichung 1.6 (Kapitel 1.2) der Stromdichte  $j_i = n_i q_i v_i$  gleichgesetzt. Die elektrische Ladung der Ionen soll  $q_i = e$  sein und für die Geschwindigkeit  $v_i$  der Ionen wird das Bohmsche Kriterium, Gleichung 1.4, verwandt. Für die Randschichtdicke  $z_s$  ergibt sich damit Gleichung 3.1:

$$z_s = \left( \frac{9}{8} \epsilon_0 \mu_i U_s^2 \frac{\sqrt{m_i}}{n_i \sqrt{k_B T_e}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.1)$$

Die Beweglichkeit  $\mu_i$  der Ionen kann mit Hilfe der Polarisierbarkeit  $\alpha$  wie folgt abgeschätzt werden [Rai91].

$$\mu_i = \frac{\gamma}{p} \sqrt{\frac{a_0^3}{\alpha A} \left( 1 + \frac{m}{m_i} \right)} \quad \text{mit} \quad \gamma = 3,6 \cdot 10^2 \frac{\text{Pa m}^2}{V_s} \quad (3.2)$$

$a_0$  ist der Bohr'sche Radius. Für molekularen Stickstoff ist  $\alpha = 1,76 \text{ \AA}^3$  [Bri66]. Seine Masse  $m$  kann mit der Ionenmasse  $m_i$  gleichgesetzt werden. Das Molekulargewicht  $A$  ist 28. Bei einem Gasdruck von 50 Pa ergibt sich die Beweglichkeit zu:

$$\mu_i = 0,56 \frac{\text{m}^2}{V_s} \quad (3.3)$$

Dieses Ergebnis soll hier nur als Näherungswert angesehen werden. So sind in Gleichung 3.2 z. B. keine Ladungstransferstöße berücksichtigt, die den Wechselwirkungsquerschnitt der Ionen über den durch die Polarisierbarkeit bedingten hinaus vergrößern [Rai91].

Mit Gleichung 3.1 kann nun die maximale Ausdehnung  $z_s$  der Randschicht abgeschätzt werden. Dabei kann für die Randschichtspannung  $U_s$  einer stark asymmetrischen Entladungsgeometrie in guter Näherung die doppelte Amplitude der Brennspannung angenommen werden. Sie beträgt  $U_{pp} = 282$  V bei  $U_{\text{eff}} = 100$  V. In Anlehnung an die Meßergebnisse werden außerdem folgende Werte benutzt:  $n_i = 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $k_B T_e = 1$  eV. Damit ergibt sich als Abschätzung für die Ausdehnung der RF-Randschicht:

$$z_s = 5,3 \text{ mm} \quad (3.4)$$

Dies kann als eine Bestätigung des aus den Sondenmessungen bestimmten Wertes angesehen werden. Das Ergebnis für  $z_s$  wird im Rahmen der Modellierung, die zur Beschreibung der Teilchendichteprofile der metastabilen Stickstoffmoleküle entwickelt wurde und in Kapitel 5.1 beschrieben ist, als Parameter  $z_0$  Anwendung finden.

Ausführlichere Messungen mit der entwickelten Langmuir- und auch der Doppelsonde an Sauerstoff- und Argonplasmen sind bereits in [Bar96, Mei96, Mei98] veröffentlicht, an Stickstoff- und Neonplasmen in [Fra97].

### 3.1.5 Vergleich und Diskussion

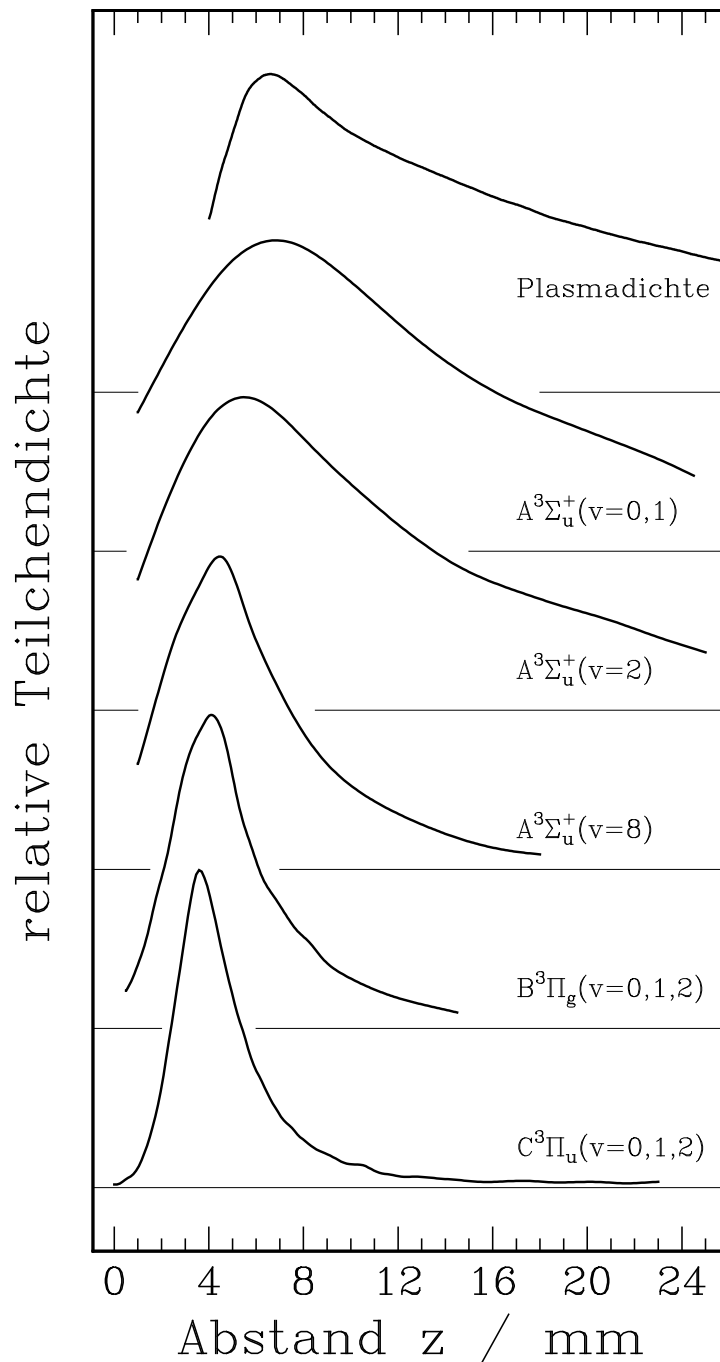
Die gemessenen axialen Profile der verschiedenen untersuchten Plasmaspezies sind in Abbildung 3.12 zum Vergleich gegenübergestellt. An oberster Stelle ist die Verteilung der Plasmadichte, die mit der Doppelsonde bestimmt wurde, dargestellt. Danach folgen die relativen Dichteprofile der angeregten Moleküle in den Zuständen  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0,1,2,8$ ),  $B^3\Pi_g$  ( $v=0,1,2$ ) und  $C^3\Pi_u$  ( $v=0,1,2$ ). Da die räumlichen Verteilungen des  $A^3\Sigma_u^+$  in den Schwingungsniveaus  $v=0$  und  $v=1$  nahezu identisch sind, werden sie in einer einzigen Darstellung zusammengefaßt. Entsprechendes gilt für den  $B^3\Pi_g$  sowie den  $C^3\Pi_u$  jeweils in den Schwingungszuständen  $v=0$ ,  $v=1$  und  $v=2$ . Alle Profile sind bei dem Druck  $p=50\text{ Pa}$  und der Brennspannung  $U_{\text{eff}}=100\text{ V}$  gemessen. Zugunsten der Übersichtlichkeit sind nicht die Meßwerte, sondern Kurven, die durch Regression an die Daten ermittelt wurden, dargestellt.

Aus der Verteilung der Plasmadichte ist ersichtlich, daß die Plasmarandschicht sich über einen Bereich bis ca. 5,5 mm vor der Elektrode erstreckt (wie schon in Abschnitt 3.1.4 erläutert). Fast ausschließlich in diesem Bereich findet sich eine hohe Dichte des  $C^3\Pi_u$ -Zustandes. Aufgrund der kurzen Strahlungslebensdauer des  $C^3\Pi_u$  kann bei der Interpretation des Dichteprofiles die Diffusion und somit auch die Stoßabregung dieses Zustandes vernachlässigt werden. Als Konsequenz daraus muß davon ausgegangen werden, daß das Profil die räumliche Verteilung der Produktionsrate des  $C^3\Pi_u$  widerspiegelt. Der relativ hoch angeregte  $C^3\Pi_u$ -Zustand wird also nicht hauptsächlich durch Stöße mit den Ionen oder den Plasmaelektronen gebildet, sondern durch die Wechselwirkung mit den höherenergetischen Elektronen, die sich in der Plasmarandschicht aufhalten, produziert. Wobei das Maximum der Anregungsrate fast im Zentrum der Randschicht zu liegen scheint. Die nähere Untersuchung der hierfür verantwortlichen Anregungsmechanismen ist aus den gemessenen Daten allein nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde eine Modellierung zu den Anregungsprozessen in der Plasmarandschicht entwickelt, die eine mögliche Beschreibung der räumlichen Verteilung der Produktion der metastabilen  $N_2$ -Molekülzustände liefert. Diese Modellierung ist in Kapitel 5.1 detailliert aufgeführt.

Wenn davon ausgegangen wird, daß der gleiche Anregungsmechanismus wie für den  $C^3\Pi_u$  ebenfalls für die Produktion der anderen Zustände dominierend ist, lassen sich auch die Profile der übrigen Zustände erklären:

Die räumlichen Verteilungen der Produktionsraten durch direkte Stoßeinwirkung der Randschichtelektronen sind dann für alle Zustände vergleichbar. Bei den Zuständen mit einer größeren Strahlungslebensdauer spielen für die Dichteverteilung allerdings auch die Stoßabregung und die Diffusion eine große Rolle: Je größer die Strahlungslebensdauer eines Zustandes ist, desto wichtiger werden Stoßprozesse mit anderen Teilchen, die zum Verlust der Anregungsenergie führen können. Je kleiner diese Verlustrate durch Stöße ist, um so bedeutender wird die räumliche Bewegung der Teilchen durch Diffusion.

Der  $A^3\Sigma_u^+$  z. B. besitzt eine sehr hohe Strahlungslebensdauer. Gleichzeitig ist die Wahrscheinlichkeit durch Stöße mit anderen Teilchen die Anregungsenergie zu verlieren speziell beim  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0$ ) recht klein. Dies hat zur Folge, daß diese Spezies die



**Abb. 3.12:** Vergleich der axialen Verteilungen der relativen Teilchendichten der Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=0,1,2,8)$ ,  $B^3\Pi_g(v=0,1,2)$ ,  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$  und der Plasmadichte. Alle Profile gelten für  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ . Zur besseren Übersichtlichkeit sind nicht die Meßwerte, sondern Kurven, die durch Regression an die Daten ermittelt wurden, dargestellt.

Möglichkeit haben, sich im Raum diffusiv auszubreiten. Das räumliche Dichteprofil der Teilchen in diesem Zustand ist deshalb gegenüber dem Profil der Produktionsrate sehr stark verbreitert.

Außerdem gelangt durch die Diffusion ein Teil der Spezies bis hin zur Elektrode. Bei einem Stoß mit der Edeltahloberfläche verliert der größte Teil von ihnen ihre Anregungsenergie, so daß hier ein großer lokaler Verlust der Spezies auftritt. Durch diese einseitige Teilchensenke verschiebt sich der Schwerpunkt der Dichteverteilung zu größeren Abständen von der Elektrode hin. Diese Verschiebung im Profil für den  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  gegenüber dem des  $C^3\Pi_u$  ist ebenfalls in Abbildung 3.12 deutlich zu erkennen.

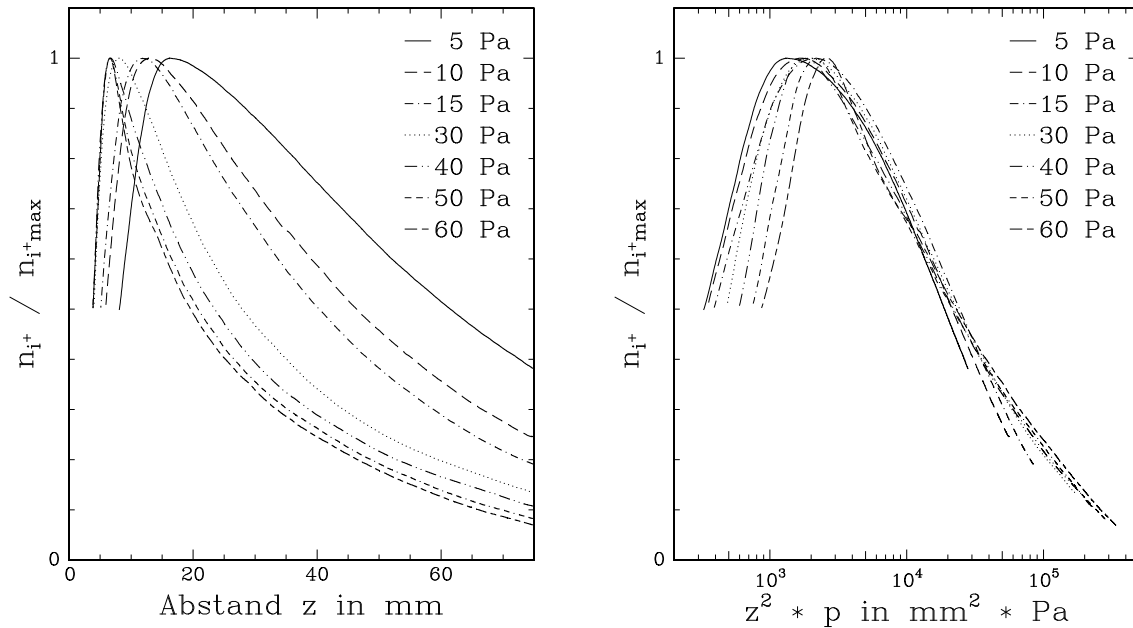
Um diese Zusammenhänge, die für die untersuchten Molekülniveaus zum Teil sehr unterschiedliche Teilchendichteverteilungen ergeben, auch quantitativ näher zu beschreiben, ist ebenfalls eine Modellierung entwickelt worden. Sie umfaßt die Diffusions-, Strahlungs- und detaillierte Stoßabregungsprozesse bei bekannter Produktionsrate sowie die Wechselwirkung mit der Reaktorwand (Elektrode). Dieses Modell wird in Kapitel 5.2 angeführt und die Ergebnisse anschließend mit den bereits in diesem Abschnitt erläuterten gemessenen Daten verglichen.

Zur Charakterisierung der gemessenen Dichteverteilungen sind einige Parameter der vorgestellten axialen Profile tabellarisch zusammengefaßt. So zeigt Tabelle 3.3 für alle untersuchten Zustände den räumliche Abstand des Maximums der Dichteverteilung und die Breite des Profils bei halbem Maximalwert (Halbwertsbreite). Mit

Zustand des $N_2$ Schwingungsniveau	$A^3\Sigma_u^+$			$B^3\Pi_g$	$C^3\Pi_u$	$N_2^+ + N^+$
	v=0,1	v=2	v=8	v=0,1,2	v=0,1,2	
Strahlungslebensd. $\tau/s$	1,9	1,9	1,9	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$\infty$
Ort max. Dichte, $z/mm$	$6,5 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,4$
HWB des Profils /mm	14	12,1	5,8	4,1	3,0	17

**Tab. 3.3:** Zusammenfassung einiger Parameter zur Charakterisierung der gemessenen Dichteverteilungen: Lage des Dichtemaximums, räumliche Breite der Verteilung (HWB). Zusätzlich ist zur Orientierung die Strahlungslebensdauer [Lof77] eingetragen.

diesen beiden Parametern lassen sich die wesentlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Verteilungen recht gut beschreiben. Auf die tabellierten Werte wird bei der Diskussion der Modellierung in Kapitel 5 zurückgegriffen werden.



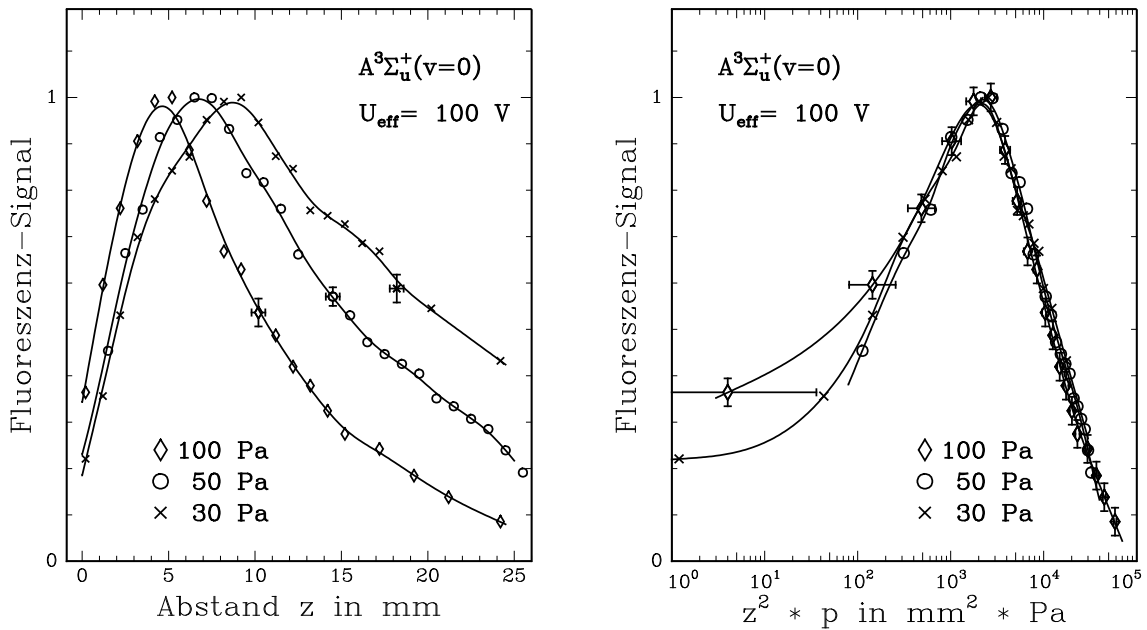
**Abb. 3.13:** Axiale Plasmadichteverteilungen normiert aufgetragen gegen den Abstand  $z$  und den Ähnlichkeitsparameter  $z^2 \cdot p$ . Mit der Doppelsonde gemessen im  $N_2$ -Plasma bei Drücken  $p$  zwischen 5 und 60 Pa [Fra97].

## 3.2 Abhängigkeit der Profile vom Entladungsdruck

Die räumliche Verteilung der Plasmaspezies in einer RF-Niederdruckentladung ist deutlich abhängig vom Entladungsdruck  $p$ . Mit sinkendem Druck vergrößert sich die Dicke der Randschicht und auch das Plasma nimmt ein deutlich größeres Volumen ein. So ist z. B. die Druckabhängigkeit der Ionendichte, die mit der Langmuirsonde gemessen wurde, bereits in [Mei98, Mei96] für Sauerstoff- und Argonplasmen veröffentlicht worden. Dabei konnte gezeigt werden, daß sich ein Ähnlichkeitsparameter empirisch finden läßt, mit dessen Hilfe die Abhängigkeit der axialen Plasmadichteprofile vom Entladungsdruck beschrieben werden kann. Abbildung 3.13 zeigt eine solche Darstellung für eine RF-Stickstoffentladung in dem in der vorliegenden Arbeit benutzten Entladungsreaktor. Die mit der Doppelsonde bestimmte Ionendichte ist hier normiert gegen den Abstand  $z$  zur Elektrode aufgetragen (links) und gegen den Parameter  $z^2 \cdot p$  (rechts), der in diesem Zusammenhang als Ähnlichkeitsparameter bezeichnet werden soll. In letzterer Darstellung gleichen sich die axialen Verteilungen für alle untersuchten Drücke (5 bis 60 Pa) deutlich an. Vor allem die vom jeweiligen Maximum aus zu größeren Abszissenwerten abfallenden Flanken der Profile ergeben sich nahezu identisch. Dieser Teil der Entladung kann als nahezu frei von elektrischen Feldern angesehen werden. Die Bewegung der Ladungsträger, also auch ihr räumliches Dichteprofil, ist damit dort zum großen Teil durch ambipolare Diffusion bestimmt. Hieraus deutet sich ein Zusammenhang an zwischen dem Ähnlichkeitsverhalten der Druckabhängigkeit und der Dominanz der Diffusion über die

Dichteprofile der ionischen Komponente im Plasma.

In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, inwiefern sich das oben erläuterte Verhalten auch auf die neutralen Triplet-Zustände des Stickstoffes übertragen läßt. Abbildung 3.14 zeigt die mit der LIF gemessenen axialen Teilchendichteverteilungen des  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  für die Entladungsdrücke 30, 50 und 100 Pa. Im linken Teil der



**Abb. 3.14:** Axiale Teilchendichteprofile des  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  normiert aufgetragen gegen den Abstand  $z$  (links) und den Ähnlichkeitsparameter  $z^2 \cdot p$  (rechts), im  $N_2$ -Plasma bei  $p = 30, 50, 100 \text{ Pa}$  mit LIF gemessen.

Abbildung sind die Profile auf ihren Maximalwert normiert gegen den Abstand  $z$  von der Elektrode aufgetragen. Die Druckabhängigkeit ist ähnlich wie die der Plasmadichte: Für höhere Drücke wird die Verteilung schmaler und liegt näher an der Elektrode. Im rechten Teil der Abbildung sind die Messungen gegen den Ähnlichkeitsparameter  $z^2 \cdot p$  aufgetragen. Im Rahmen der Fehler — für die Kurve bei 100 Pa sind die Fehlerbalken eingezeichnet — sind alle drei Profile deckungsgleich, sowohl in der abfallenden als auch in der aufsteigenden Flanke. Die Übereinstimmung ist hier noch deutlicher als für die Plasmadichten (Abbildung 3.13). Gleiches gilt für die Druckabhängigkeit der axialen Profile des  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$ . Sie ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Wegen ihrer hohen Strahlungslebensdauer und ihrer geringen Stoßabregungsrate kann davon ausgegangen werden, daß die Verteilungen des  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  und des  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$  zum größten Teil durch die Diffusion der Teilchen bestimmt sind. Deshalb bestätigt sich hier der Zusammenhang zwischen Diffusion und der Beschreibung mit Hilfe des Ähnlichkeitsparameters.

Die Druckabhängigkeit der axialen Profile des  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Hier ergibt sich kein vergleichbar überzeugendes Ähnlichkeitsverhalten. Aufgrund der höheren Abregungsrate des  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  durch Stöße — quantitative Vergleiche finden sich in Kapitel 5.2 — spielt die Diffusion bei der axialen Verteilung

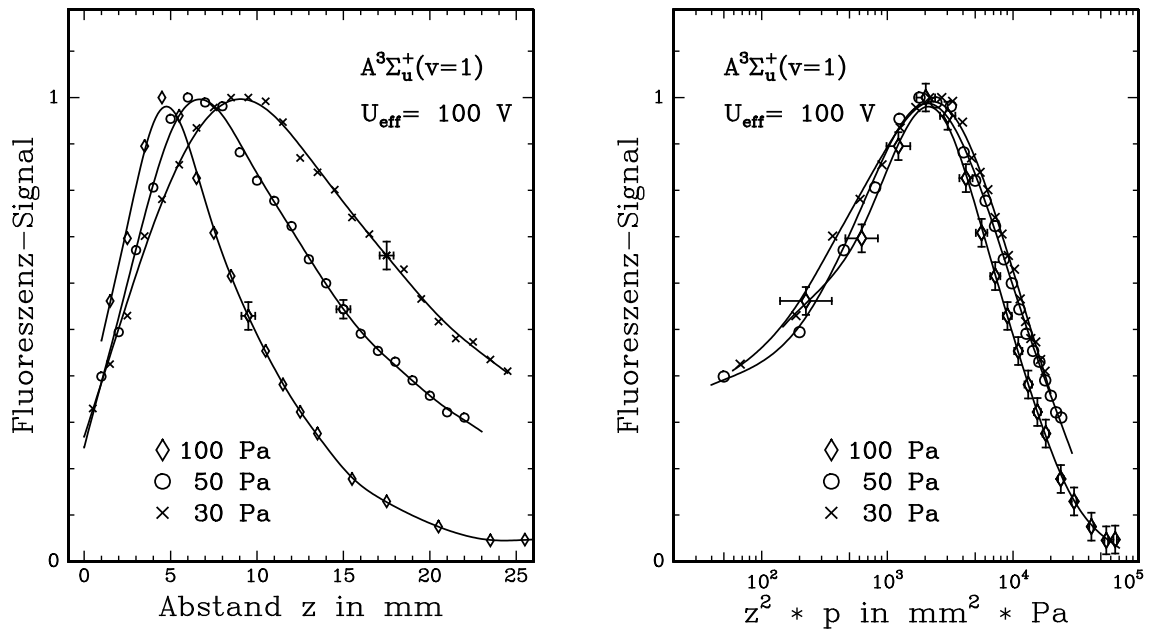


Abb. 3.15: Axiale Teilchendichteprofile des  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$  normiert aufgetragen gegen den Abstand  $z$  (links) und den Ähnlichkeitsparameter  $z^2 \cdot p$  (rechts), im  $N_2$ -Plasma bei  $p = 30, 50, 100$  Pa mit LIF gemessen.

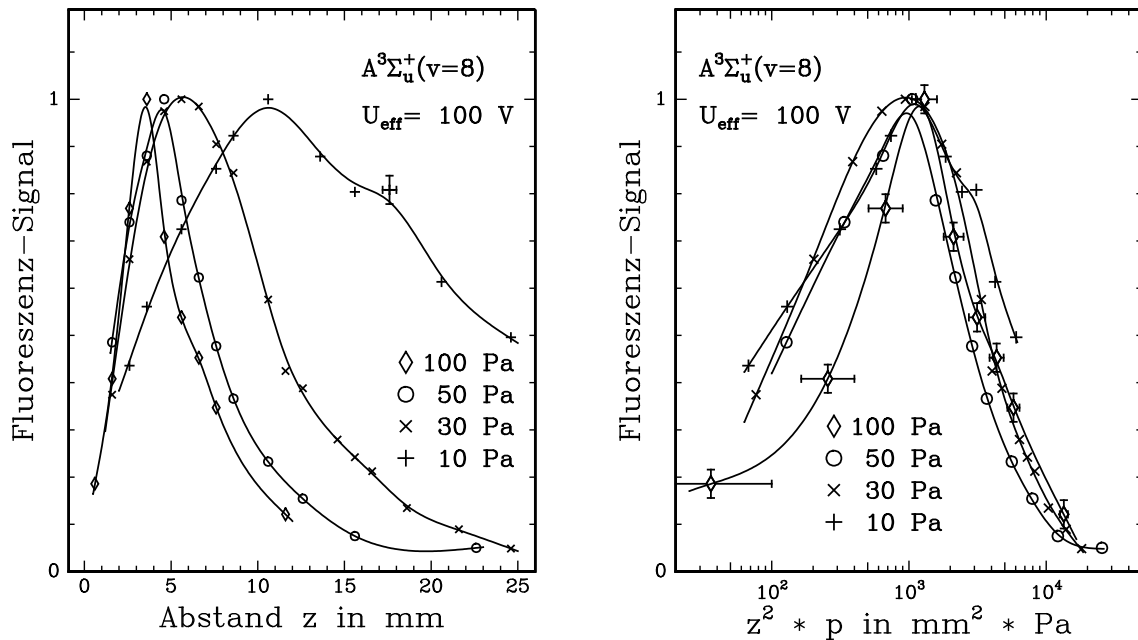
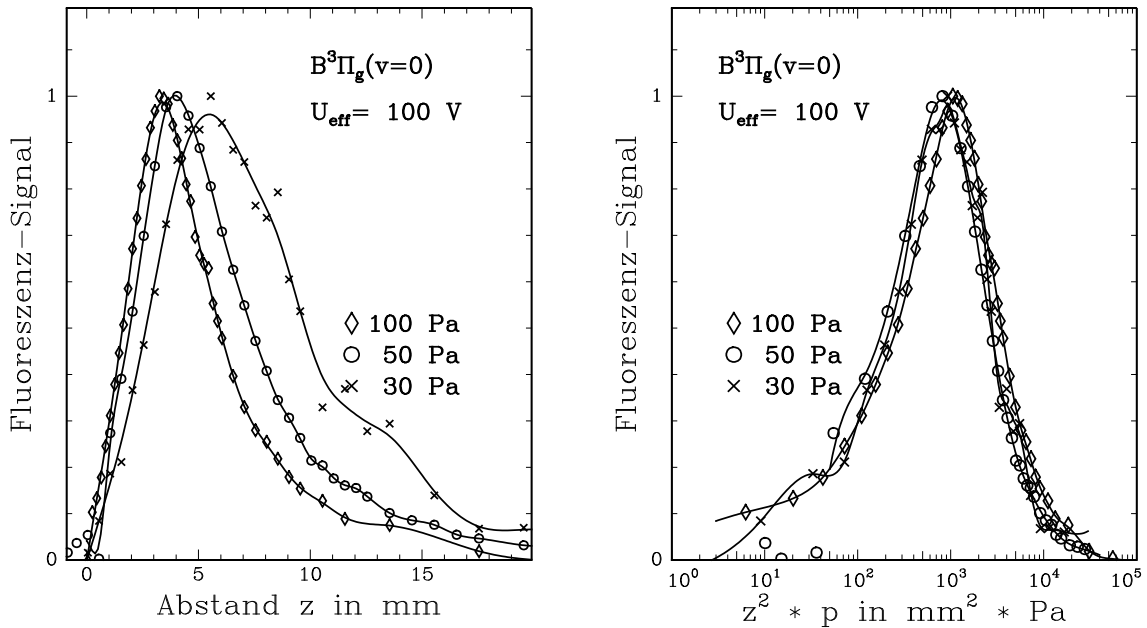


Abb. 3.16: Axiale Teilchendichteprofile des  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  normiert aufgetragen gegen den Abstand  $z$  (links) und den Ähnlichkeitsparameter  $z^2 \cdot p$  (rechts), im  $N_2$ -Plasma bei  $p = 10, 30, 50, 100$  Pa mit LIF gemessen.





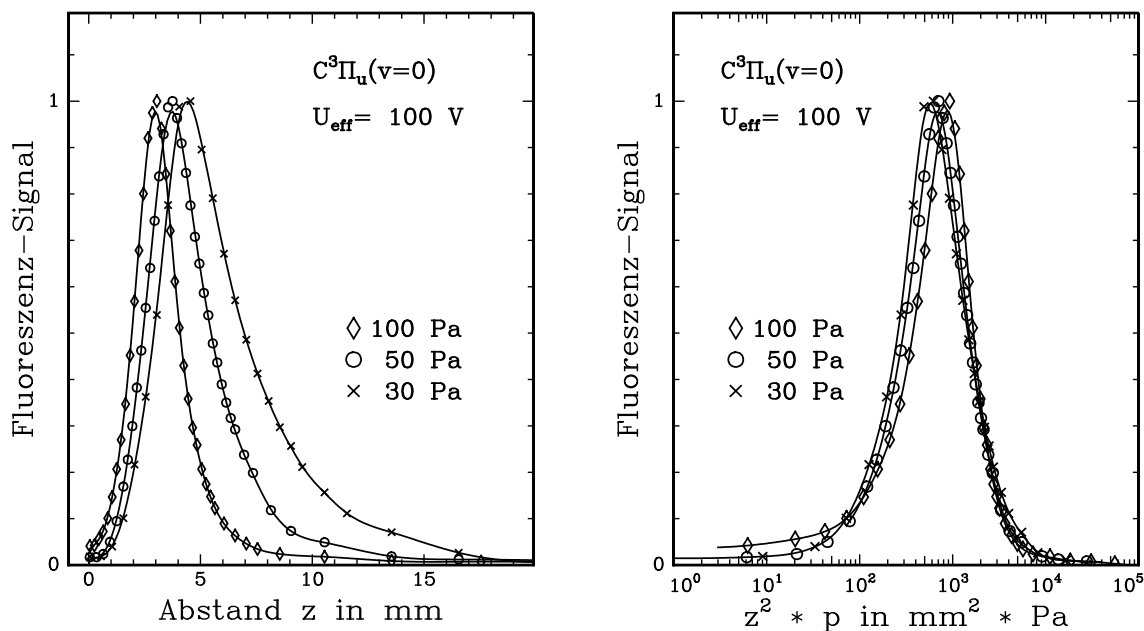
**Abb. 3.17:** Axiale Teilchendichteprofile des  $B^3\Pi_g(v=0)$  normiert aufgetragen gegen den Abstand  $z$  (links) und den Ähnlichkeitsparameter  $z^2 \cdot p$  (rechts), im  $N_2$ -Plasma bei  $p = 30, 50, 100 \text{ Pa}$  mit OES gemessen.

keine so große Rolle wie für die  $A^3\Sigma_u^+$ -Zustände mit niedrigen Schwingungsquantenzahlen.

Die Variation der Dichteprofile des  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  mit dem Entladungsdruck wird mittels der OES bestimmt. Abbildung 3.17 zeigt die Druckabhängigkeit in oben bereits verwandten Darstellung für den  $B^3\Pi_g(v=0)$  und Abbildung 3.18 für  $C^3\Pi_u(v=0)$ . Auch hier verschmälern sich die Profile mit steigendem Druck und ihr Schwerpunkt rückt näher an die Elektrode. Für diese beiden Zustände scheint das Ähnlichkeitsverhalten ebenfalls zuzutreffen (jeweils rechte Abbildung). Jedoch ist die Lage der Maxima der Profile in dieser Art der Darstellung erkennbar unterschiedlich. Aufgrund der relativ kurzen Strahlungslebensdauer der Zustände sind die axialen Dichteverteilungen allerdings auch nicht wesentlich von der Diffusion beeinflusst, sondern spiegeln hauptsächlich die axiale Verteilung der Produktionsrate in der Randschicht wider.

### 3.3 Abhängigkeit der Profile von der Brennspannung

Die Intensität einer RF-Entladung ist abhängig von der in das Plasma eingekoppelten Leistung. Als Parameter dafür wird in der vorliegenden Arbeit der Effektivwert  $U_{\text{eff}}$  der an die Elektrode angelegten Brennspannung verwendet. Dieser ist im allgemeinen nicht direkt proportional zur Leistung. So steigt z. B. für ein Argonplasma



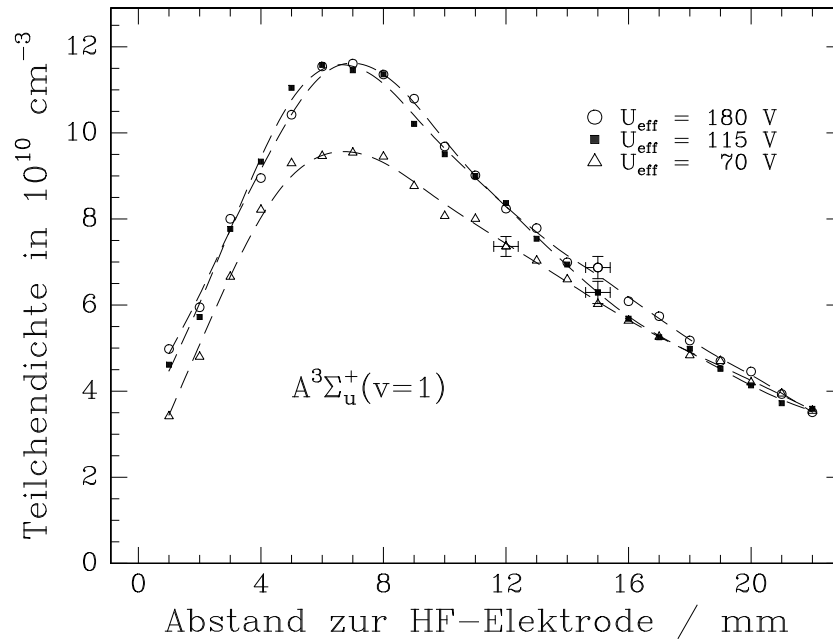
**Abb. 3.18:** Axiale Teilchendichteprofile des  $C^3\Pi_u(v=0)$  normiert aufgetragen gegen den Abstand  $z$  (links) und den Ähnlichkeitsparameter  $z^2 \cdot p$  (rechts), im  $N_2$ -Plasma bei  $p = 30, 50, 100$  Pa mit OES gemessen.

bei  $p = 1$  Pa sowohl die aus dem Generator entnommene Leistung als auch die in das Plasma eingekoppelte Leistung bei großen Werten quadratisch mit der Brennspannung an [God91]. Für kleine Spannungen ergibt sich ein linearer Verlauf. Dies ist charakteristisch für einen stochastischen Heizmechanismus in der Randschicht. Bei höheren Drücken überwiegt die ohmsche Heizung und die Leistung steigt über den gesamten Spannungsbereich quadratisch an [Vie99].

Dennoch erweist sich die Brennspannung als ein sinnvolles Maß zur Beschreibung der Intensität der Entladung. So wurde bereits in früheren Veröffentlichungen gezeigt, daß die Ionendichte in verschiedenen vergleichbaren RF-Plasmen annähernd proportional mit der angelegten Brennspannung steigt [Mei98].

In diesem Abschnitt soll nun die Abhängigkeit der Dichteprofile der  $N_2$ -Tripletzustände von der Brennspannung untersucht werden. Wie sich zeigen wird, ändern sich die Profile nur wenig in ihrer Form, vielmehr aber in den Absolutwerten der Dichte. Aus diesem Grunde werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Kalibration auf absolute Dichtewerte aus Kapitel 4 vorweggenommen. So können die mit LIF oder OES gemessenen Verteilungen bereits hier in den Abbildungen als Teilchendichten dargestellt werden.

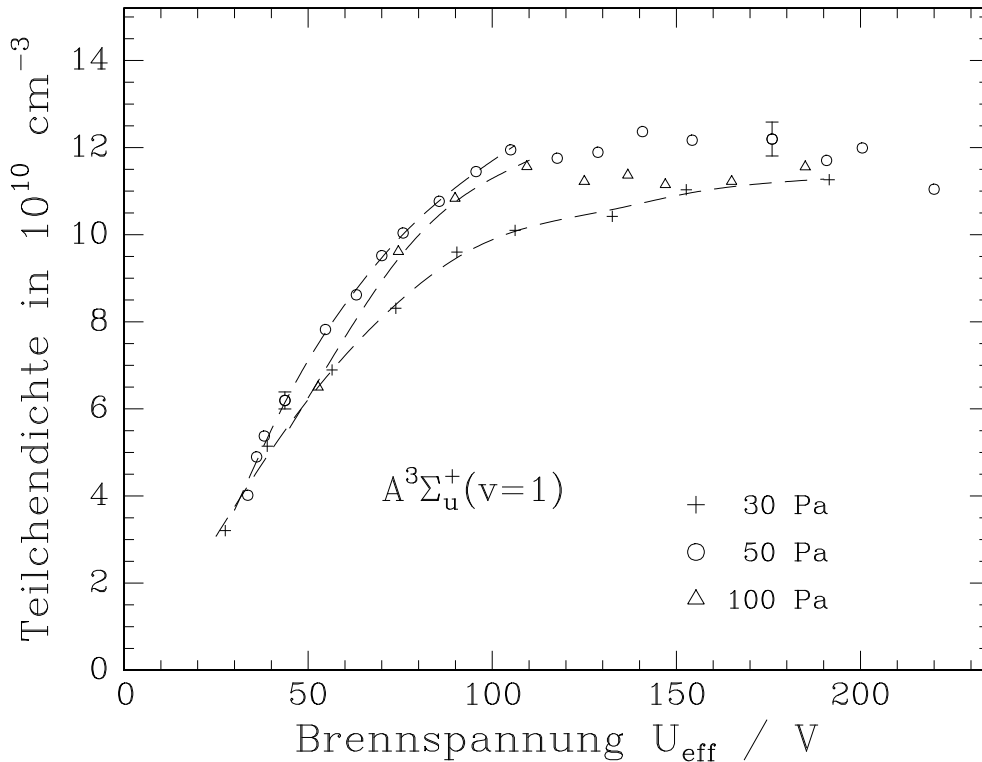
Für den  $A^3\Sigma_u^+$  werden die Messungen mit LIF durchgeführt. Abbildung 3.19 zeigt axiale Teilchendichteprofile des  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$  bei drei unterschiedlichen Brennspannungen. Die Verteilungen unterscheiden sich lediglich durch ihre absolute Höhe, nicht aber in ihrem räumlichen Verlauf. Für die Spannungen 115 und 180 V scheinen die Profile sogar gänzlich identisch zu sein. Um das Verhalten der Absolutwerte



**Abb. 3.19:** Absolute Teilchendichte des  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$  aufgetragen gegen den Abstand  $z$  für drei Brennspannungen bei 50 Pa. Die Fehlerbalken gelten für alle Werte und spiegeln die axiale Auflösung bzw. die Reproduzierbarkeit wider.

näher zu untersuchen ist in Abbildung 3.20 die Teilchendichte an einem festen Ort gegen die Brennspannung aufgetragen. Als Ort wurde hier das Maximum der Verteilung bei 50 Pa gewählt. Das entspricht einem Abstand  $z = 6,5$  mm von der Elektrode. Die gestrichelten Linien sind eine Regression an die Daten und sollen den Verlauf verdeutlichen. Die Daten beginnen für  $U_{\text{eff}} = 30$  V, da mit kleineren Brennspannungen die Entladung nicht aufrechterhalten werden kann. Bei kleinen Werten scheint die Teilchendichte fast linear mit der Brennspannung zu steigen. Dann zeigen die Kurven jedoch ein ausgeprägtes Sättigungsverhalten. Für 50 und 100 Pa ist bereits bei Spannungen  $U_{\text{eff}} \geq 100$  V kein weiterer Anstieg der Teilchendichte zu erkennen. Bei 30 Pa wird diese 'Sättigungsdichte' erst bei höheren Spannungen erreicht.

Ausschließlich bei den Zuständen  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  und  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$  mit recht hohen Teilchendichten (Größenordnung  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) läßt sich dieses Sättigungsverhalten nachweisen. Die Spannungsabhängigkeit der deutlich geringen Teilchendichten der Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  und  $B^3\Pi_g(v=1)$  ist in Abbildung 3.21(links) dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen zeigt sich für diese beiden Zustände ein lineares Verhalten. Auch die noch geringeren Teilchendichten der Schwingungsniveaus  $v=0, 1$  und  $2$  des  $C^3\Pi_u$  steigen im untersuchten Bereich linear mit der Brennspannung an (Abbildung 3.21(rechts)). Die in die Abbildungen eingezeichneten Linien stellen den durch Regression an die Meßdaten angepaßten Verlauf dar. Werden die Geraden bis auf die Abszissenachse verlängert, so fällt auf, daß sie nicht den Koordinatenursprung schneiden. Vielmehr verschwinden die Teilchendichten bereits bei ca.  $U_{\text{eff}} = 30$  V. Dies ist auch der Wert, bei dem die Self-Bias-Spannung an der Elektrode Null erreicht (siehe Abbildung 2.4 auf Seite 26). Bei noch geringeren Brennspannungen kann

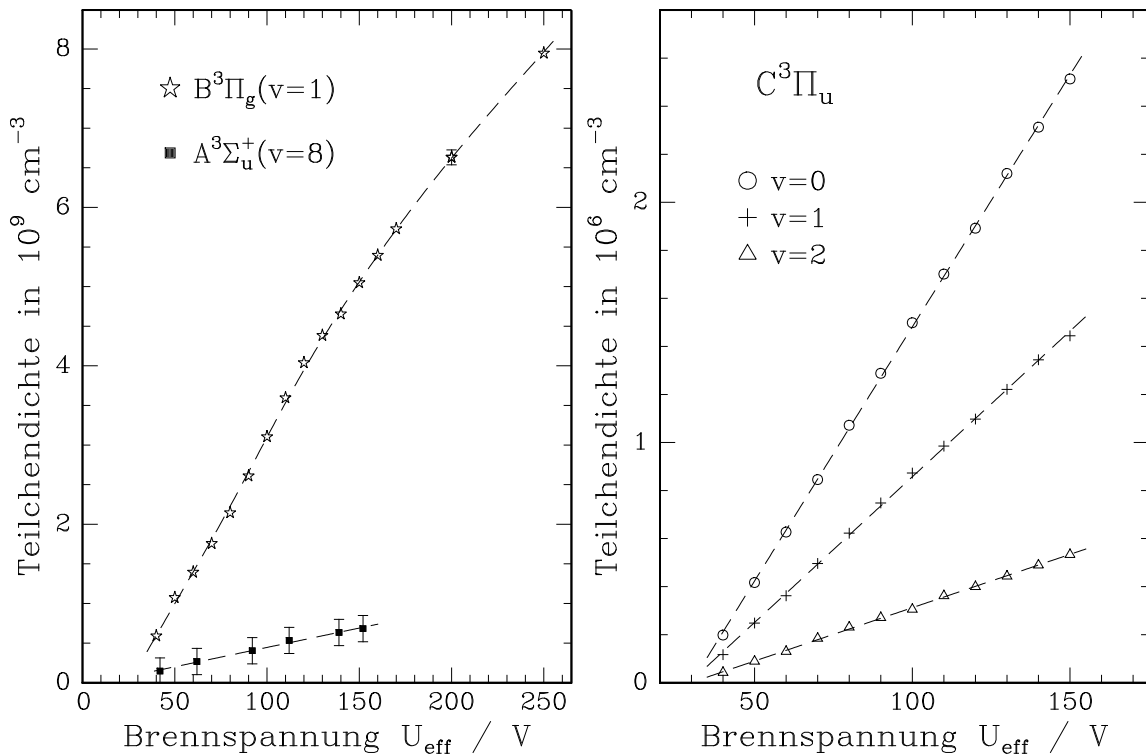


**Abb. 3.20:** Absolute Teilchendichte des  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$  für  $z=6,5 \text{ mm}$  vor der Elektrode in Abhängigkeit von der Brennspannungen bei drei verschiedenen Drücken. Die Fehlerbalken sind nur beispielhaft eingezeichnet.

die Entladung nicht mehr aufrecht erhalten werden und erlischt. Die Teilchendichten sowohl der Triplett-Zustände als auch der Ionen sinken unter die Nachweisgrenze der hier verwandten diagnostischen Verfahren.

Das nichtlineare Verhalten der Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=0,1)$  kann verstanden werden, wenn die Prozesse, die zum Abbau der Spezies führen, näher betrachtet werden. Die untersten beiden Schwingungsniveaus des  $A^3\Sigma_u^+$  können nicht durch Stöße mit  $N_2$  im Grundzustand verloren gehen. Sie werden hauptsächlich durch Stöße mit der eigenen Spezies oder durch Stöße mit atomarem Stickstoff deaktiviert. Da die Teilchendichte der Stoßpartner ebenfalls mit der Brennspannung steigt erhöht sich die Abbaurrate des  $A^3\Sigma_u^+(v=0,1)$  quadratisch mit steigender Spannung. Wenn die Produktion jedoch nur linear mit der Spannung zunimmt ergibt sich daraus eine Art Sättigungsverhalten: Die Zunahme der Teilchendichte mit steigender Brennspannung verringert sich immer mehr zu hohen Werten hin. Dies ist bereits in Abbildung 3.20 für  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$  zu sehen.

Anders verhält es sich für die höheren Schwingungsniveaus des  $A^3\Sigma_u^+$  sowie für  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$ . Die quadratische Abbaurrate spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Es überwiegen Quenchingstöße mit  $N_2$  im Grundzustand bzw. der Strahlungszerfall, die unabhängig von der Teilchendichte der betrachteten Zustände sind. Deshalb ergibt sich hier kein Sättigungsverhalten, sondern eine lineare Zunahme der Teilchendichte

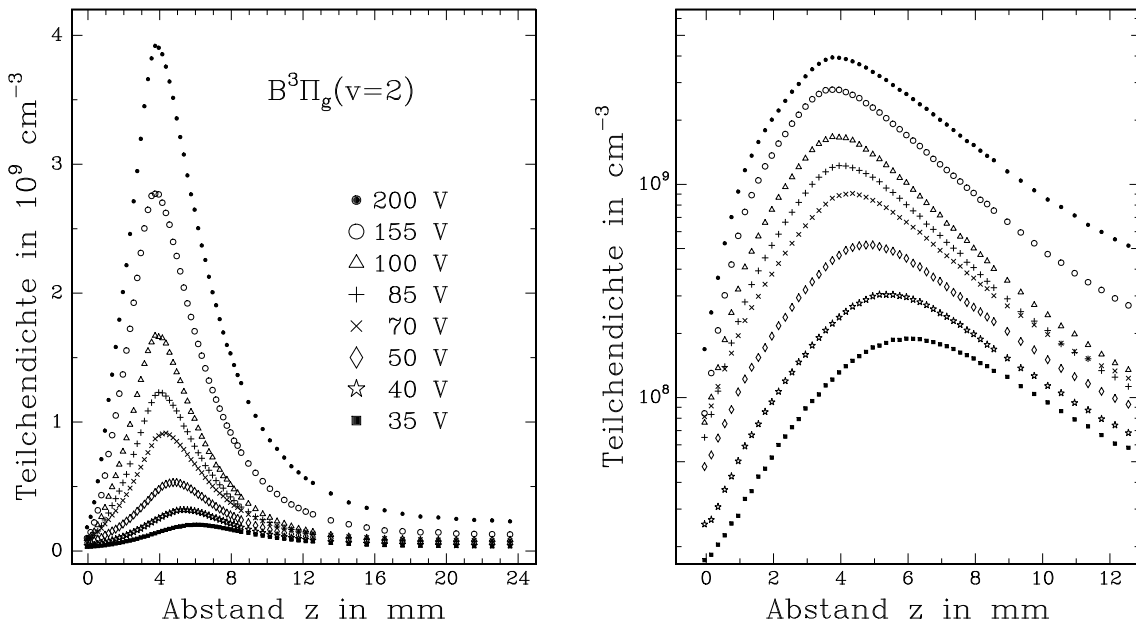


**Abb. 3.21:** Absolute Teilchendichte im jeweiligen Maximum des Profiles in Abhängigkeit von der angelegten Brennspannung bei 50 Pa. Links:  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  und  $B^3\Pi_g(v=1)$  bei  $z = 5 \text{ mm}$ , Rechts:  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$  bei  $z = 4 \text{ mm}$ , vor der Elektrode. Die Fehlerbalken sind nur beispielhaft eingezeichnet.

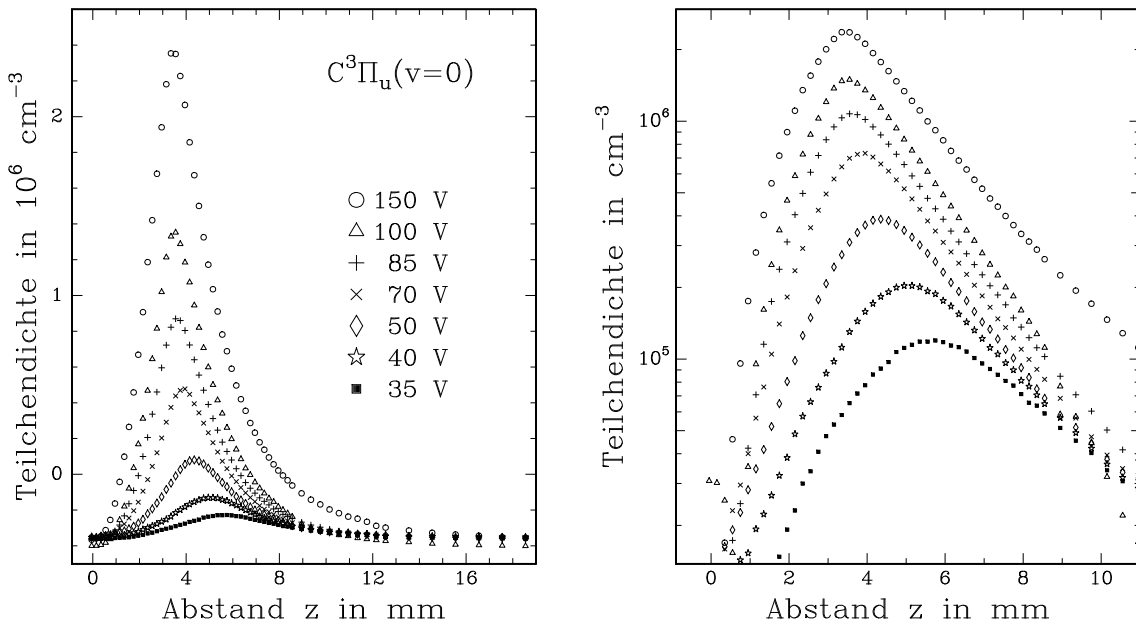
mit der Brennspannung.

Ausführlichere Daten wie die Ratenkoeffizienten und die jeweiligen Reaktionsgleichungen zu den wichtigsten Prozessen sind in Abschnitt 5.2 im Rahmen der Modellierung zu den räumlichen Profilen aufgeführt und diskutiert.

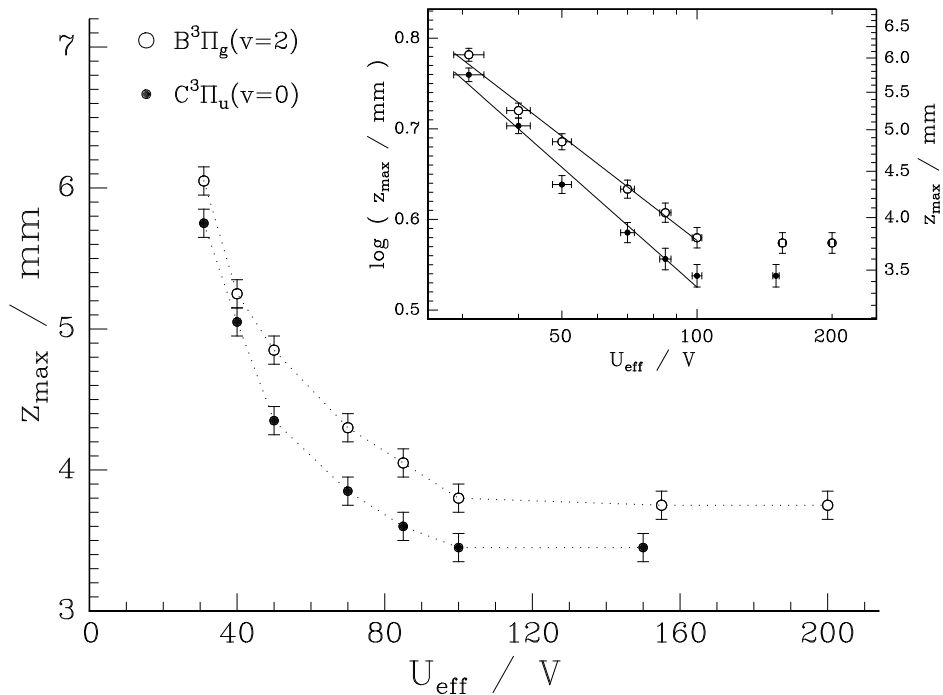
Mit Abbildung 3.19 wurde bereits gezeigt, daß die Form der axialen Teilchendichteprofiles für den  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$  im untersuchten Bereich unabhängig von der Brennspannung scheint. Für die Triplett-Zustände  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  ergibt sich ein etwas differenzierteres Bild. Die Abhängigkeit ihrer Profile von der Brennspannung ist in Abbildung 3.22 für den Zustand  $B^3\Pi_g(v=2)$  dargestellt. Im linken Teil der Abbildung ist zu erkennen, daß das Maximum der Verteilungen bei kleinen Brennspannungen einen größeren Abstand zur Elektrode aufweist. Um dies deutlicher darzustellen zeigt der rechte Teil der Abbildung einen kleineren Ausschnitt, bei dem die Teilchendichte logarithmisch dargestellt ist. Ab etwa  $U_{\text{eff}} = 85 \text{ V}$  verschieben sich mit sinkender Brennspannung die Verteilungen zu zunehmend größeren Abständen von der Elektrode. Für den Triplett-Zustand  $C^3\Pi_u(v=0)$  zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Es ist in Abbildung 3.23 dargestellt.



**Abb. 3.22:** Absolute Teilchendichte des  $B^3\Pi_g(v=2)$  aufgetragen gegen den Abstand  $z$  für acht verschiedene Brennspannungen bei 50 Pa. Links: linear, Rechts: kleinerer Ausschnitt halblogarithmisch. Die Fehler der Meßwerte sind geringer als die Symbolgröße.



**Abb. 3.23:** Absolute Teilchendichte des  $C^3\Pi_u(v=0)$  aufgetragen gegen den Abstand  $z$  für sieben verschiedene Brennspannungen bei 50 Pa. Links: linear, Rechts: kleinerer Ausschnitt halblogarithmisch. Die Fehler der Meßwerte sind geringer als die Symbolgröße.



**Abb. 3.24:** Abstände  $z_{\text{max}}$  des Maximums der Profile von der Elektrode aufgetragen gegen die Brennspannung für  $B^3\Pi_g(v=2)$  und  $C^3\Pi_u(v=0)$  bei 50 Pa. Kleines Bild: doppelt-logarithmisch aufgetragen.

Um die Verschiebung näher zu beschreiben, sind in Abbildung 3.24 die Abstände  $z_{\text{max}}$  der Maxima der Profile für  $B^3\Pi_g(v=2)$  und  $C^3\Pi_u(v=0)$  gegen die Brennspannung aufgetragen. Die Fehlerbalken der Abszissenwerte spiegeln die räumliche Auflösung der Meßmethode (OES) wider, die Fehler auf der Ordinate geben die Genauigkeit der Spannungsmessung an. Von 30 bis 100 V verringert sich der Abstand des Maximums für  $B^3\Pi_g(v=2)$  bzw.  $C^3\Pi_u(v=0)$  von 6,1 mm bzw. 5,7 mm auf 3,8 mm bzw. 3,5 mm. Bei höheren Brennspannungen  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$  bleibt der Abstand konstant. Das kleine Bild zeigt die Daten doppeltlogarithmisch aufgetragen. In dieser Darstellungsart ergibt sich im Rahmen der Fehler bei niedrigen Brennspannungen ( $\leq 100 \text{ V}$ ) ein linearer Zusammenhang zwischen  $\log(z_{\text{max}})$  und  $\log(U_{\text{eff}})$ .

Die Verschiebung der Dichtemaxima kann nur im Zusammenhang mit den Anregungsprozessen in der Randschicht erklärt werden. Bei niedrigeren Brennspannungen wird auch die elektrische Feldstärke in der Randschicht sinken. Diese ist wesentlich für den Nachschub an kinetischer Energie der Elektronen verantwortlich. Bei geringerer Feldstärke wird ein Elektron eine größere räumliche Wegstrecke stoßfrei zurücklegen müssen, um die gleiche Menge an kinetischer Energie zu gewinnen, die benötigt wird, um z. B. ein  $N_2$ -Molekül in einen Triplett-Zustand anzuregen. So werden sich zu kleineren Brennspannungen hin, alle axialen Abstände zwischen einzelnen Anregungsprozessen vergrößern. Bei sehr großen Brennspannungen und damit großen Feldstärken kann ein Elektron im Mittel schon auf einer sehr kleinen

Wegstrecke die für einen Anregungsprozeß nötige Energie aufnehmen. Ist diese Wegstrecke kleiner als der mittlere Abstand zwischen zwei Stößen des Elektrons (mittlere freie Weglänge), so werden alle axialen Abstände zwischen Anregungsprozessen nur noch durch die mittlere freie Weglänge bestimmt. Damit bleibt die räumliche Verteilung der relativen Teilchendichte der Triplett-Zustände für höhere Brennspannungen konstant.

Für kleinere Spannungen kann scheinbar von einer Ausdehnung der Randschicht gesprochen werden, ähnlich wie es bei sinkendem Gasdruck beobachtet werden kann. Für  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  ist diese Ausdehnung unterschiedlich, da sie nach eben erläuterten Verständnis von der Anregungsenergie der jeweiligen Zustände abhängt. Das Verhalten kann also nicht verallgemeinernd auf andere Plasmaspezies übertragen werden. Besonders die Ionen im Plasma, durch deren Dichte die Dimensionen der Plasmarandschicht wesentlich bestimmt sind, passen nicht in dieses Schema. Sie werden hauptsächlich durch Stöße mit wesentlich höherenergetische Elektronen (zum Teil Sekundär-Elektronen von der Elektrode) gebildet.

Auch für die untersuchten Zustände  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0$  und 1) spielen die oben beschriebenen Überlegungen keine große Rolle. Hier ist die räumliche Teilchendichteverteilung wesentlich durch Diffusion bestimmt, so daß kleine Änderungen im Profil der Stoßanregungsrate nur geringe Änderungen im Dichteprofil hervorrufen.



# Kapitel 4

## Kalibration absoluter Teilchendichten

In Kapitel 1.3 ist bereits beschrieben worden, daß die Bestimmung von absoluten Teilchendichten mittels LIF den Experimentator vor einige Schwierigkeiten stellt. So ist eine recht genaue Kalibration des Detektionssystemes, also die Kenntnis aller Parameter und Größen, die zur Messung beitragen, erforderlich. Als problematisch erweist sich dabei die Bestimmung der Größe des tatsächlichen Detektionsvolumens, d.h. des Volumenelementes im Plasma, aus dem die Teilchen durch das Laserlicht angeregt und auch nachgewiesen werden. Eine weitere Schwierigkeit ist die Kenntnis der exakten Leistungsdichte  $u$  des Laserstrahles am Ort innerhalb des Detektionsvolumens. Außerdem läßt bei zeitaufgelösten Messungen das Ausgangssignal des Photomultipliers keine genauen Rückschlüsse auf die Zahl der auslösenden Photonen zu, so daß auch hier eine Kalibration erforderlich wäre. Durch diese drei Unsicherheiten kann sich ein großer systematischer Fehler einschleichen. In der Literatur werden zum Teil Fehler von 50% eingeräumt, z. B. [Ben98] bei der Teilchendichtebestimmung des  $A^3\Sigma_u^+$ . Um dies zu vermeiden, findet in der vorliegenden Arbeit eine Methode zur Absolutkalibration Verwendung, die 1983 von P. Bogen [Bog83] vorgeschlagen wurde.

### 4.1 Die Methode

Die Methode beruht auf einem Vergleich der LIF-Intensitäten mit optischen Messungen an solchen Teilchen, deren Dichte bereits bekannt ist. Bei geschickter Auswahl der Parameter ist das Ergebnis unabhängig von der Größe des Detektionsvolumens, der Laserleistung und von der Stromempfindlichkeit des Detektors.

Als Vergleichsstandard sollen in dieser Arbeit Rayleighstreulichtintensitäten an reinem Stickstoffgas benutzt werden. Für den Vergleich der mit dem Photomultiplier gemessenen Signale  $\int \Phi dt$  gilt dann Gleichung 4.1 (methodisch aus [Bog83]):

$$\frac{\int \Phi_{\text{ray}} dt}{\int \Phi_{\text{lif}} dt} = \frac{\sigma_{\text{ray}}}{\sigma_{\text{lif}}} \frac{n_{\text{ray}}}{n_{\text{lif}}} \frac{P_{\text{ray}}}{P_{\text{lif}}} \frac{F_{\text{ray}}}{F_{\text{lif}}} \frac{Q_{\text{ray}}}{Q_{\text{lif}}} \frac{\sum_j A_{ij}}{g \cdot A_{ij}} (1 + S) \quad (4.1)$$

Dabei ist  $\sigma_{\text{ray}}$  der Rayleighstreuquerschnitt für das Gas an dessen Teilchendichte  $n_{\text{ray}}$  die Streulichtmessung erfolgt.  $\sigma_{\text{lif}}$  ist der Resonanzquerschnitt für die optische Anregung des Zustandes, dessen Dichte  $n_{\text{lif}}$  kalibriert werden soll.  $P_{\text{ray}}$  und  $P_{\text{lif}}$  sind geometrische Faktoren, die bei Verwendung polarisierten Lichtes von den jeweiligen Polarisationsseigenschaften abhängen. Da beide Meßvorgänge bei unterschiedlichen Detektionswellenlängen stattfinden, müssen noch zusätzliche Parameter eingefügt werden:  $F_{\text{ray}}$  und  $F_{\text{lif}}$  berücksichtigen die Transmissionseigenschaften der verwendeten Filter. Die unterschiedlichen Nachweisempfindlichkeiten der Photokathode des Photomultipliers werden durch  $Q_{\text{ray}}$  und  $Q_{\text{lif}}$  beschrieben.

Der vom Laser angeregte Zustand kann durch spontane optische Emission zerfallen oder durch andere Prozesse (z.B. Stöße) verloren gehen. Für den Zerfall durch Emission muß das Verhältnis der Einsteinkoeffizienten  $A_{ij}$  der möglichen Übergänge berücksichtigt werden, da bei der LIF-Messung nur die Fluoreszenz eines von mehreren stattfindenden Schwingungsübergängen detektiert wird. Die übrigen Verlustprozesse werden in der Größe  $g$  erfaßt. Sie stellt das Verhältnis der Rate des optischen Zerfalles zur gesamten Verlustrate dar.

Außerdem geht der Sättigungsfaktor  $S$  ein, da die LIF-Intensität mit  $1/(1 + S)$  skaliert [Dem93]. Er wird ebenfalls experimentell bestimmt.

Die weiter oben aufgeführten problematischen Größen (Detektionsvolumen, Laserleistungsdichte und Stromempfindlichkeit des Photomultipliers) gehen nicht in die Berechnung ein, da sie bei den zu vergleichenden Experimenten identisch sind und über die Verhältnisbildung in der Bestimmungsgleichung herausfallen. Darin besteht der große Vorteil des hier verwandten Kalibrationsverfahrens. Ebenso können alle weiteren Experimentparameter, wie z.B. das Meßzeitfenster, sowie die Parameter der Auswertungssoftware identisch gewählt werden. Die gesuchte Teilchendichte  $n_{\text{lif}}$  kann dann aus Gleichung 4.1 berechnet werden.

Für den Rayleighstreuquerschnitt als Funktion der molekularen Parameter gilt Gleichung 4.2. Dabei ist  $n_{\text{ray}}$  die Teilchendichte,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes und  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante, die sich durch die molekulare Polarisierbarkeit ausdrücken läßt [Jac83, Cha97].

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ray}} &\simeq \frac{8 \pi^3}{3 n_{\text{ray}}^2 \lambda^4} |\epsilon - 1|^2 \quad \text{mit} \quad \epsilon = 1 + 4\pi \alpha n_{\text{ray}} \\ &= \frac{128 \pi^5 \alpha^2}{3 \lambda^4} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die molekulare Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist allerdings abhängig vom räumlichen Winkel  $\theta$  zwischen den Feldstärkevektoren des eingestrahnten Laserlichtes und des gestreuten Rayleighlichtes:

$$\alpha^2 = \frac{1}{5} \alpha_0^2 \left( 3\kappa^2 + (5 + \kappa^2) \cos^2 \theta \right) \quad (4.3)$$

Hierbei ist die dimensionslose Konstante  $\kappa$  die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit. Bridge und Buckingham geben für Stickstoff  $\alpha_0 = 1,767 \text{ \AA}^3$  und  $|\kappa| = 0,131_3$  an [Bri66].

Zur Bestimmung des Resonanzquerschnittes  $\sigma_{\text{lif}}$  für das jeweilige LIF-Experiment muß das spektrale Laserprofil berücksichtigt werden. Es wird hier als gaußförmig mit der vollen Halbwertsbreite  $\Delta\omega_{\text{L}}$  angenommen. Außerdem soll die spektrale Laserintensität  $I(\omega)$  integriert über alle Frequenzen die Gesamtintensität  $I_0$  ergeben. Der frequenzabhängige Absorptionsquerschnitt wird mit Gleichung 4.4 beschrieben [Sie86, Hil82].

$$\sigma_{\text{lif}}(\omega) = \sqrt{\frac{\ln 2}{4\pi}} \frac{g_i}{g_j} \frac{\lambda_{ij}^2 A_{ij}}{\Delta\omega_{\text{D}}} \exp\left(-4 \ln 2 \frac{(\omega - \omega_{ij})^2}{\Delta\omega_{\text{D}}^2}\right) \quad (4.4)$$

mit  $\Delta\omega_{\text{D}} = \frac{2\omega}{c} \sqrt{\frac{2 k_{\text{B}} T}{m_{\text{N}_2}}}$

Dabei bezeichnen  $g_i, g_j$  die Entartungsfaktoren der Zustände,  $\lambda_{ij}$  die Anregungswellenlänge und  $A_{ij}$  den Einsteinkoeffizienten.  $\Delta\omega_{\text{D}}$  ist die volle Halbwertsbreite des Dopplerprofils der anzuregenden Moleküle mit Masse  $m_{\text{N}_2}$  und Temperatur  $T$ . Zur Berechnung des LIF-Gesamtquerschnittes  $\sigma_{\text{lif}}$  wird das Produkt aus spektraler Laserintensität und Absorptionsquerschnitt über alle Frequenzen integriert:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{lif}} &= \frac{\int I(\omega) \sigma_{\text{lif}}(\omega) d\omega}{\int I(\omega) d\omega} \\ &= \sqrt{\pi \ln 2} \frac{e^2}{\epsilon_0 m_e c} \frac{f_{ji}}{\Delta\omega} \quad \text{mit} \quad \Delta\omega = \sqrt{\Delta\omega_{\text{L}}^2 + \Delta\omega_{\text{D}}^2} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die spektrale Breite  $\Delta\omega$  des Gesamtquerschnittes setzt sich damit aus der Frequenzbreite des Laserlichtes und der Dopplerbreite zusammen. Die übergangsspezifischen Größen werden durch die Oszillatorenstärke  $f_{ji}$  ausgedrückt.

## 4.2 Rayleighstreuungsmessungen

Bei der Durchführung der Streulichtexperimente wurden alle Parameter der LIF-Experimente beibehalten, bei denen dies möglich war. Die Unterschiede werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

Da der Wirkungsquerschnitt für Rayleighstreuung wesentlich geringer ist, als der für die resonante Anregung bei der LIF, ist besonders darauf zu achten, daß möglichst wenig Licht aus anderen Quellen zum Detektor gelangt. Dazu werden die Fenster des Reaktors weitgehendst abgedunkelt. Es wird kein optisches Filter vor dem Photomultiplier benutzt, um maximale Transmission zu bewahren. Die Messungen finden

in reinem Stickstoff statt, ohne die Gasentladung zu zünden. Um den störenden Einfluß des Streulichtuntergrundes, der von Reflektionen und Streuprozessen an den Reaktorfenstern stammt, auszuschalten, wird die Abhängigkeit des Streulichtsignales vom Gasdruck gemessen. Es werden Drücke im Bereich  $p = 5 \text{ Pa}$  bis 3 bar verwendet. Aus der sich ergebenden linearen Abhängigkeit kann  $\int \Phi_{\text{ray}} dt$  pro bar und pro Laserschuß bestimmt werden. Die Ergebnisse für die verschiedenen Laserwellenlängen werden in den Abschnitten 4.3 und 4.4 zur Kalibration der Teilchendichten des  $A^3\Sigma_u^+$  bzw.  $B^3\Pi_g$  verwandt.

Als zusätzlicher Test, ob es sich bei den detektierten Signalen tatsächlich um Rayleighstreulicht handelt, wird ein Experiment zur Messung der Anisotropie der Polarisierbarkeit durchgeführt. Dazu wird in den Strahlengang des Lasers ein Polarisationsdreher<sup>1</sup> eingefügt und die Streulichtintensität bei linear vertikal bzw. linear horizontal polarisiertem Laserlicht bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Ebenfalls eingetragen sind die mittels Gleichung 4.3 unter Berücksichtigung des Detektionsraumwinkels berechneten Werte.

Polarisation	$\alpha^2$ Messung	$\alpha^2$ Berechnung
vertikal	$(16 \pm 3)$ w.E.	$0.03072 \cdot \alpha_0^2$
horizontal	$(461 \pm 8)$ w.E.	$1.02413 \cdot \alpha_0^2$
$\alpha_{\text{vert}}^2 : \alpha_{\text{horiz}}^2$	$(3.5 \pm 0.7) \%$	2.9996 %

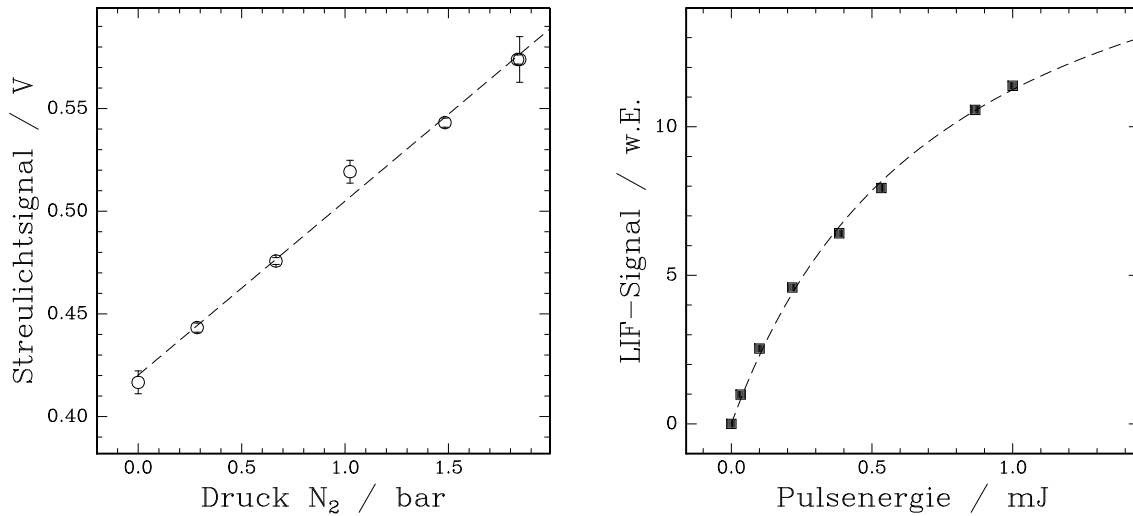
**Tab. 4.1:** Relative Streulichtintensitäten bei vertikal und horizontal polarisiertem Laserlicht. Die Ergebnisse aus der Messung sind in willkürlichen Einheiten und die der Berechnung in Einheiten von  $\alpha_0^2$  angegeben.

Die Meßergebnisse stimmen innerhalb des statistischen Fehlers mit den Berechnungen überein. Dies kann als Bestätigung für die korrekte Durchführung des Rayleighexperimentes gewertet werden.

### 4.3 Dichtekalibration für $A^3\Sigma_u^+$

Die Teilchendichte des  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  im LIF-Experiment  $A^3\Sigma_u^+(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=3)$  soll mittels der oben beschriebenen Methode kalibriert werden. Dazu müssen einige Größen bestimmt werden, die zur Lösung von Gleichung 4.1 notwendig sind. Als erstes wird die Höhe des Rayleighstreulichtsignales  $\int \Phi_{\text{ray}} dt$  bestimmt. In Abbildung 4.1 (links) ist das gemessene Streulichtsignal in Abhängigkeit vom Druck  $p$  aufgetragen. Die Signalthöhe verschwindet für  $p=0$  nicht. Sie setzt sich somit aus einem konstanten und einem druckabhängigen Anteil zusammen. Der konstante Anteil ist

<sup>1</sup>Technische Beschreibung in Anhang A.3



**Abb. 4.1:** Links: Das gemessene Streulichtsignal für  $\lambda_{\text{Las}} = 686 \text{ nm}$  in Abhängigkeit vom Gasdruck. Rechts: Abhängigkeit des LIF-Signales von der Pulsenergie des Laserlichtes.

auf den 'Lichtuntergrund', der durch Reflexion und Streuung des Laserlichtes an der Reaktorfenstern entsteht, zurückzuführen. Der druckabhängige Anteil entsteht durch Rayleighstreuung im Gasraum. Die gestrichelte Linie stellt die lineare Regression an die Meßpunkte dar. Aus der Steigung der Geraden läßt sich die Rayleighsignalhöhe pro Druckeinheit bestimmen. Sie beträgt für diese Kalibrationsmessung  $\int \Phi_{\text{ray}} dt = 0.0847 \text{ V bar}^{-1}$  für einen einzelnen Laserpuls.

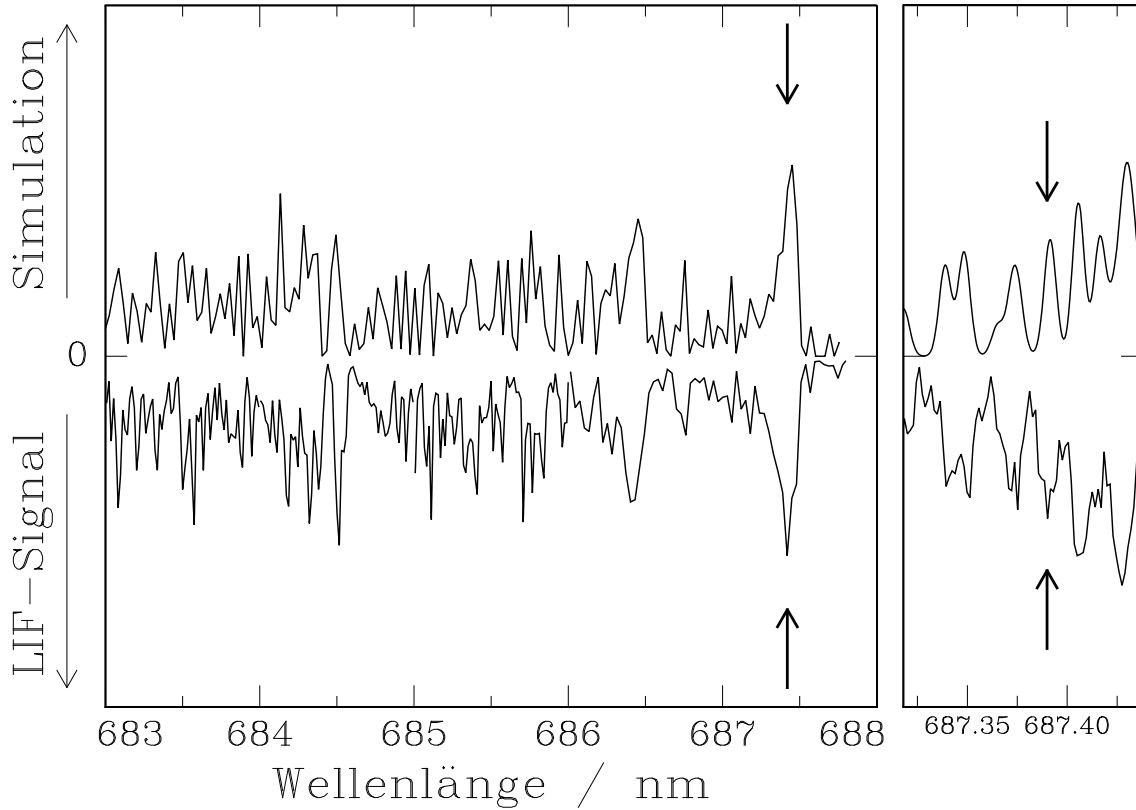
Die nächste zu bestimmende Größe ist der Sättigungsparameter  $S$ . Hierzu wird die Abhängigkeit des LIF-Signales von der Laserpulsenergie bestimmt. Die mittlere Pulsenergie  $W_{\text{Las}}$  des Strahles wird dabei mit Hilfe zweier Polarisatoren stufenweise reduziert und am Austrittsfenster des Reaktors mit dem 'Powermeter'<sup>2</sup> gemessen. Abbildung 4.1 (rechts) zeigt die Ergebnisse der Messung für Pulsenergien zwischen 0 und 1 mJ. Deutlich ist eine typische 'Sättigungskurve' zu erkennen [Dem93]. Zur Ermittlung des Sättigungsparameters wird folgende Funktion an die Meßwerte angepaßt:

$$\text{signal} \propto \frac{S}{1 + S} \quad \text{mit } S \propto W_{\text{Las}} \quad (4.6)$$

Für die bei der Kalibration verwandte Pulsenergie  $W_{\text{Las}} = 1 \text{ mJ}$  ergibt sich ein Sättigungsfaktor  $S = 1,324$ .

Da bei der LIF die optische Anregung eines Zustandes relativ schmalbandig erfolgt, können nicht alle Rotations- und Feinstruktur-niveaus eines Schwingungszustandes gleichzeitig detektiert werden. Deshalb ist es sinnvoll, das LIF-Signal einer einzelnen Linie des Übergangsspektrums für die Kalibration heranzuziehen. In Abbildung 4.2 (untere Kurve) sind die dazu ausgewählten Linien im gemessenen LIF-Spektrum des  $A^3\Sigma_u^+$  für den Schwingungszustand  $v = 0$  mit Pfeilen markiert. Im oberen Teil der

<sup>2</sup>Typ und technische Daten im Anhang A.3



**Abb. 4.2:** Berechnetes Spektrum  $B^3\Pi_g(v=3) \rightarrow A^3\Sigma_u^+(v=0)$ . Die Pfeile markieren die für die Kalibration ausgewählten Einzellinien. Untere Kurve: Mit LIF gemessenes Übergangsspektrum  $A^3\Sigma_u^+(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=3)$ .

Abbildung ist das gleiche Spektrum mit Hilfe des Simulationsprogrammes (vgl. Kapitel 2.6) berechnet worden. Es zeigt den Übergang  $B^3\Pi_g(v=3) \rightarrow A^3\Sigma_u^+(v=0)$ . Die Linienbreite des Lasers wird mit  $0.08\text{ cm}^{-1}$  angenommen. Die Rotationstemperatur des Zustandes beträgt hier  $340 \pm 20\text{ K}$ . Die Messung und das berechnete Spektrum stimmen im Rahmen der hier notwendigen Genauigkeit überein.

Aus dem berechneten Spektrum kann das Verhältnis  $u$  des Integrales über das gesamte Spektrum  $\int \Phi_{\text{lif}}^{\text{ges}} d\lambda$  und des Integrales über die ausgewählte Linie  $\int \Phi_{\text{lif}}^{\text{linie}} d\lambda$  bestimmt werden. Es beträgt  $u = 201,0$ . Wird die Signalhöhe der selektierten Linie mit  $u$  multipliziert, so ergibt sich der Wert, der die 'Signalhöhe' der gesamten Schwingungsbande widerspiegelt:

$$\Phi_{\text{lif}} = \Phi_{\text{lif}}^{\text{linie}} \frac{\int \Phi_{\text{lif}}^{\text{ges}} d\lambda}{\int \Phi_{\text{lif}}^{\text{linie}} d\lambda} = u \Phi_{\text{lif}}^{\text{linie}} \quad (4.7)$$

Als zusätzlicher Verlustprozeß für den bei der LIF-Messung erzeugten  $B^3\Pi_g(v=3)$  müssen Quenchingstöße mit dem Hintergrundgas  $\text{N}_2$  betrachtet werden. Der Quenchingratenkoeffizient für diesen Prozeß beträgt  $k_q = 2,54 \cdot 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$  [Ben99], wodurch die Quenchingrate sich bei einem Druck von  $50\text{ Pa}$  zu  $2,87 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$  berechnet. Die Rate der optischen Emission beträgt  $R_s = 1,208 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$ . Für den bei der Kali-

bration benötigten Faktor  $g$  ergibt sich dann:

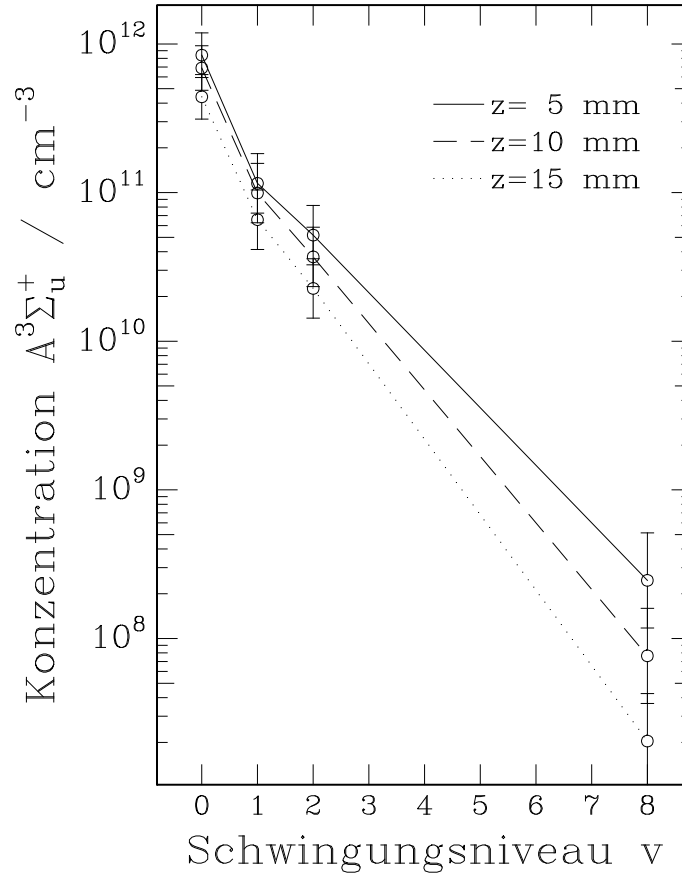
$$g = \frac{R_s}{R_s + k_q \cdot n_{N_2}} = 0,296 \quad (4.8)$$

Unter Verwendung von Gleichung 4.1 wird die Dichte des Zustandes  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  berechnet. Die Kalibrationsmessung wurde bei einem Druck von  $p = 50$  Pa und der Brennspannung  $U_{\text{eff}} = 100$  V durchgeführt. Als Ergebnis der Kalibration des Zustandes  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  bei diesen Entladungsparametern kann im Abstand  $z = 6.5$  mm von der Elektrode die Teilchendichte  $n_A = (9,13 \pm 1,8) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  angegeben werden. Der Fehler dieses Wertes wurde zu  $< 20\%$  abgeschätzt.

Die Kalibration der Messungen zu den übrigen untersuchten Schwingungsniveaus ( $A^3\Sigma_u^+(v=1,2,8)$ ) muß nicht auf diese aufwendige Weise erfolgen, sondern kann durch Vergleich der Parameter mit denen für  $v=0$  durchgeführt werden. Dabei sind folgende Größen zu berücksichtigen: Sättigungsparameter, Transmissionseigenschaften der verwandten Filter, Parameter der Signalverarbeitung und -auswertung, Empfindlichkeit des Photomultipliers (Quanteneffizienz), Verhältnis der Einsteinkoeffizienten  $A_{ij}$ , Oszillatorenstärke für die Anregung  $f_{ij}$ , Strahlungslebensdauer und Ratenkoeffizient für die Stoßabregung des durch den Laser angeregten Zustandes. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 für drei verschiedene Abstände  $z$  von der Elektrode dargestellt. Mit zunehmender Schwingungsquantenzahl  $v$  nimmt die Dichte stark ab. Die Meßwerte sind ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgeführt und den Ergebnissen von S. De Benedictis et al. [Ben98] gegenübergestellt. Die in der Arbeitsgruppe von S. De Benedictis verwandten Experimentbedingungen weichen jedoch teilweise von den in dieser Arbeit vorgestellten ab. So wurde dort eine gepulste galvanisch gekoppelte Gasentladung in Parallelplattenanordnung bei 13 Pa als Gegenstand der Untersuchungen gewählt und die Teilchendichten lediglich im Zentrum der Entladung beobachtet. Aufgrund des höheren Druckes sind die Konzentrationen in der vorliegenden Arbeit größer. Auffällig ist nur die kleinere Teilchendichte für  $v=8$ . Hier sind die Werte aus [Ben98] größer. Dies ist bei dem geringeren Entladungsdruck  $p = 13$  Pa auch zu erwarten, da der  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  hauptsächlich durch Stöße mit dem Hintergrundgas abgebaut wird. Der  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  z.B. zerfällt hingegen im wesentlichen durch Stöße mit Teilchen in angeregten Zuständen (zum großen Teil  $A^3\Sigma_u^+$  selbst), wodurch seine Quenchingrate nicht direkt vom Gasdruck abhängt. Das Verhältnis  $\frac{n_{A(v=8)}}{n_{A(v=0)}}$  sollte deshalb bei fallendem Druck zunehmen. Die detailliertere Diskussion der Ergebnisse, besonders der räumlichen Abhängigkeiten findet bereits in Kapitel 3 bzw. in Kapitel 5 statt.

#### 4.4 Dichtekalibration für $B^3\Pi_g$

Die Teilchendichte des  $B^3\Pi_g(v=0)$  soll ebenfalls aus dem Vergleich zwischen den LIF-Intensitäten und denen des Rayleighstreulichtes kalibriert werden. Das Verfahren verläuft analog zu dem im vorherigen Abschnitt für den Zustand  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$



**Abb. 4.3:** Absolute Teilchendichten der untersuchten Schwingungsniveaus des  $A^3\Sigma_u^+$  bei verschiedenen Abständen  $z$  zur Elektrode bei  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ . Die Fehlerbalken entsprechen dem Fehler des Absolutwertes. Der relative Fehler für versch.  $z$  untereinander ist klein dagegen.

durchgeführten. Deshalb werden in diesem Abschnitt nur die Ergebnisse der einzelnen Schritte zur Kalibration beschrieben.

Bei dem LIF-Experiment wird die Anregung  $B^3\Pi_g(v=0) \rightarrow C^3\Pi_u(v=0)$  benutzt. Die Fluoreszenz in den Zustand  $B^3\Pi_g(v=1)$  wird beobachtet.

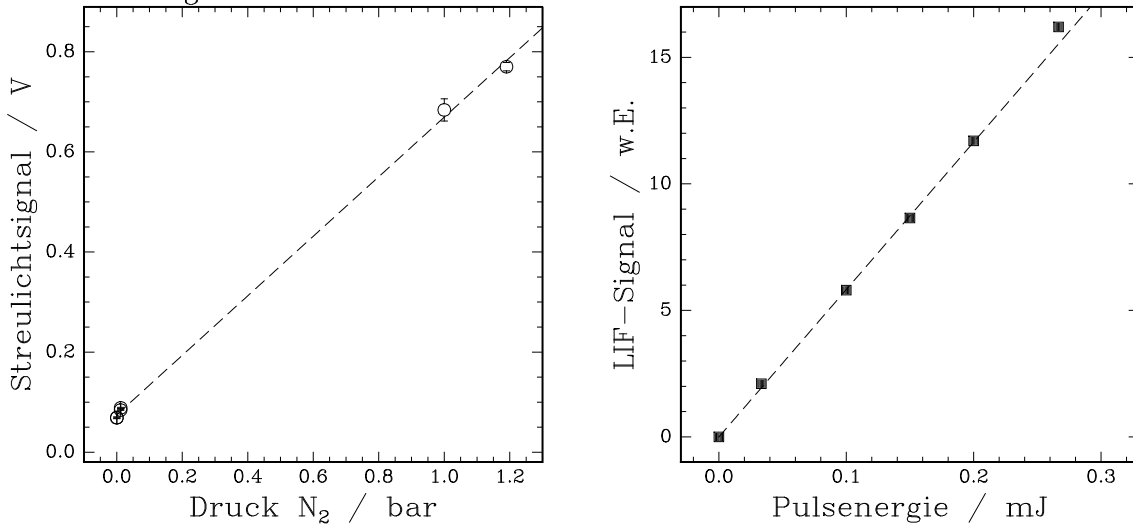
In Abbildung 4.4 (links) ist das gemessene Rayleighstreulichtsignal  $\int \Phi_{\text{ray}} dt$  in Abhängigkeit vom Druck  $p$  aufgetragen. Die gestrichelte Linie stellt die lineare Regression an die Meßpunkte dar. Aus der Steigung der Geraden läßt sich die Rayleighsignalhöhe pro Druckeinheit bestimmen. Sie beträgt für diese Kalibrationsmessung  $\int \Phi_{\text{ray}} dt = 0.297 \text{ V bar}^{-1}$  für einen einzelnen Laserpuls.

Abbildung 4.4 (rechts) zeigt die Ergebnisse der Messung zur Bestimmung des Sättigungsparameters  $S$  für Laserpulsenergien  $W_{\text{Las}}$  zwischen 0 und  $270 \mu\text{J}$ . Statt einer typischen 'Sättigungskurve' ergibt sich eine Gerade. Für die bei der Kalibration verwandten Pulsenergie  $W_{\text{Las}} = 260 \mu\text{J}$  kann deshalb ein Sättigungsfaktor von  $S = 0$  angenommen werden.



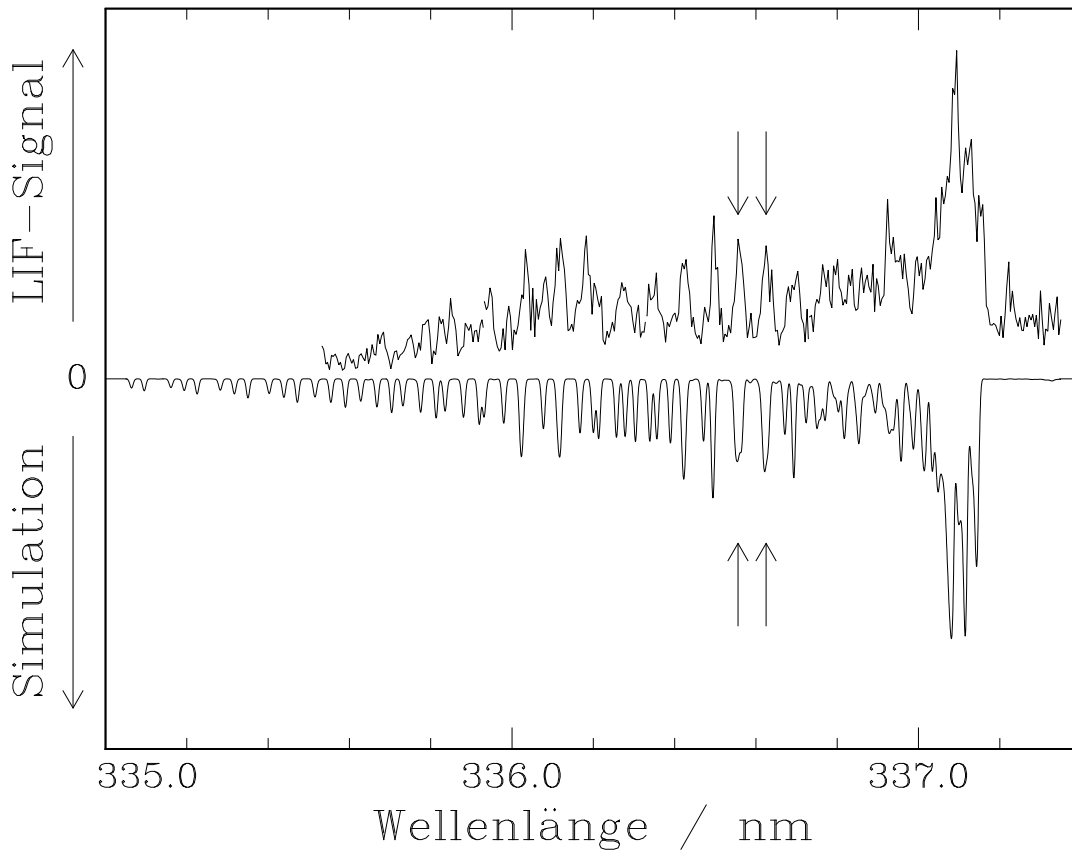
v	Teilchendichte $n_A(v)$ in $\text{cm}^{-3}$					
	$z = 2 \text{ mm}$	$z = 5 \text{ mm}$	$z = 10 \text{ mm}$	$z = 15 \text{ mm}$	$n_{\text{max}}$	aus [Ben98]
0	$4,96 \cdot 10^{11}$	$8,39 \cdot 10^{11}$	$6,89 \cdot 10^{11}$	$4,39 \cdot 10^{11}$	$9,13 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$
1	$5,98 \cdot 10^{10}$	$1,15 \cdot 10^{11}$	$9,92 \cdot 10^{10}$	$6,57 \cdot 10^{10}$	$1,25 \cdot 10^{11}$	$2,7 \cdot 10^{10}$
2	$3,4 \cdot 10^{10}$	$5,17 \cdot 10^{10}$	$3,69 \cdot 10^{10}$	$2,26 \cdot 10^{10}$	$5,33 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{10}$
8	$1,61 \cdot 10^8$	$2,45 \cdot 10^8$	$7,64 \cdot 10^7$	$2,04 \cdot 10^7$	$2,73 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^8$

**Tab. 4.2:** Absolute Teilchendichten der untersuchten Schwingungsniveaus des  $A^3\Sigma_u^+$  bei verschiedenen Abständen  $z$  zur Elektrode bei  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ . Zum Vergleich sind in der Spalte ganz rechts die Ergebnisse von S. De Benedictis et al. [Ben98] aus dem Zentrum einer gepulsten Entladung in Parallelplattenanordnung bei  $13 \text{ Pa}$  aufgeführt.



**Abb. 4.4:** Links: Das gemessene Streulichtsignal für  $\lambda_{\text{Las}} = 337 \text{ nm}$  in Abhängigkeit vom Gasdruck. Rechts: Abhängigkeit des LIF-Signales von der Pulsenergie des Laserlichtes.

Abbildung 4.5 zeigt die für die Kalibration ausgewählten Linien im gemessenen LIF-Spektrum des  $B^3\Pi_g$  für den Schwingungszustand  $v=0$  (mit Pfeilen markiert). Im unteren Teil der Abbildung ist das gleiche Spektrum mit Hilfe des bereits in Kapitel 2.6 beschriebenen Simulationsprogrammes berechnet worden. Auch hier ergibt sich die Rotationstemperatur zu  $340 \pm 20 \text{ K}$ . Es zeigt den Übergang  $C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=0)$ . Aus dem berechneten Spektrum kann das Verhältnis  $u$  des Integrales über das gesamte Spektrum  $\int \Phi_{\text{lif}}^{\text{ges}} d\lambda$  und des Integrales über die ausgewählte Linie  $\int \Phi_{\text{lif}}^{\text{linie}} d\lambda$  bestimmt werden. Es beträgt in diesem Fall  $u = 34,01$ . Wird die Signalhöhe der selektierten Linie mit  $u$  multipliziert, so ergibt sich der Wert, der die 'Signalhöhe' der gesamten Schwingungsbande widerspiegelt.



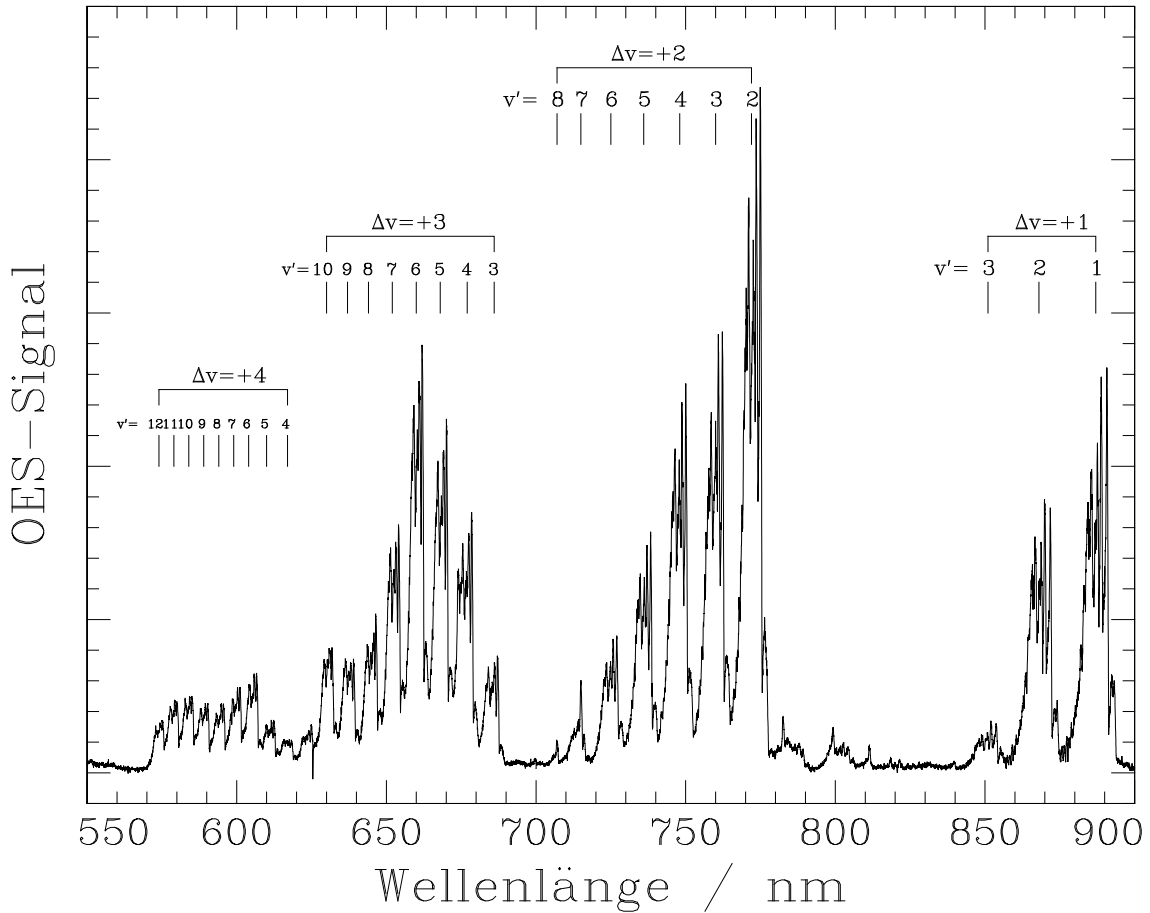
**Abb. 4.5:** Mit LIF gemessenes Übergangsspektrum  $B^3\Pi_g(v=0) \rightarrow C^3\Pi_u(v=0)$ . Untere Hälfte: Berechnetes Spektrum  $C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=0)$ . Die Pfeile markieren die für die Kalibration ausgewählten Einzellinien.

Der zusätzliche Verlustprozeß für den bei der LIF-Messung erzeugten  $C^3\Pi_u(v=0)$  durch Quenchingstöße mit dem Hintergrundgas  $N_2$  kann vernachlässigt werden, da die Zerfallswahrscheinlichkeit durch optische Emission für den  $C^3\Pi_u$  viel größer ist als die Stoßrate. Der für die Kalibration benötigte Faktor  $g$  ergibt sich so zu 1.

Unter Verwendung von Gleichung 4.1 wird die Dichte des Zustandes  $B^3\Pi_g(v=0)$  berechnet: Die Kalibrationsmessung wurde bei einem Druck von 50 Pa und der Brennspannung  $U_{\text{eff}}=100$  V durchgeführt. Als Ergebnis der Kalibration des Zustandes  $B^3\Pi_g(v=0)$  bei diesen Entladungparametern kann im Abstand  $z = 4,0$  mm von der Elektrode die Teilchendichte  $n_B = 4,83 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$  angegeben werden.

Die Teilchendichte des ersten schwingungsangeregten Zustandes  $B^3\Pi_g(v=1)$  wird — analog zur Kalibration der höheren Schwingungszustände des  $A^3\Sigma_u^+$  — aus dem Vergleich der LIF-Messung  $B^3\Pi_g(v=0) \rightarrow C^3\Pi_u(v=1)$  und  $B^3\Pi_g(v=1) \rightarrow C^3\Pi_u(v=2)$  bestimmt. Es ergibt sich:

$$n_{B(v=1)} = (0.64 \pm 0.03) \cdot n_{B(v=0)} \quad (4.9)$$



**Abb. 4.6:** Spektrum der optischen Emission bei  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ , gemessen mit der CCD-Kamera zwischen  $550$  und  $900 \text{ nm}$  im Abstand  $z = 4 \text{ mm}$  vor der Elektrode. Es zeigt die Rotations-Vibrationsbanden der Übergänge  $B^3\Pi_g(v') \rightarrow A^3\Sigma_u^+(v'' = v' - \Delta v)$  mit  $\Delta v = +1$  bis  $+4$  für  $v' = 1$  bis  $12$ .

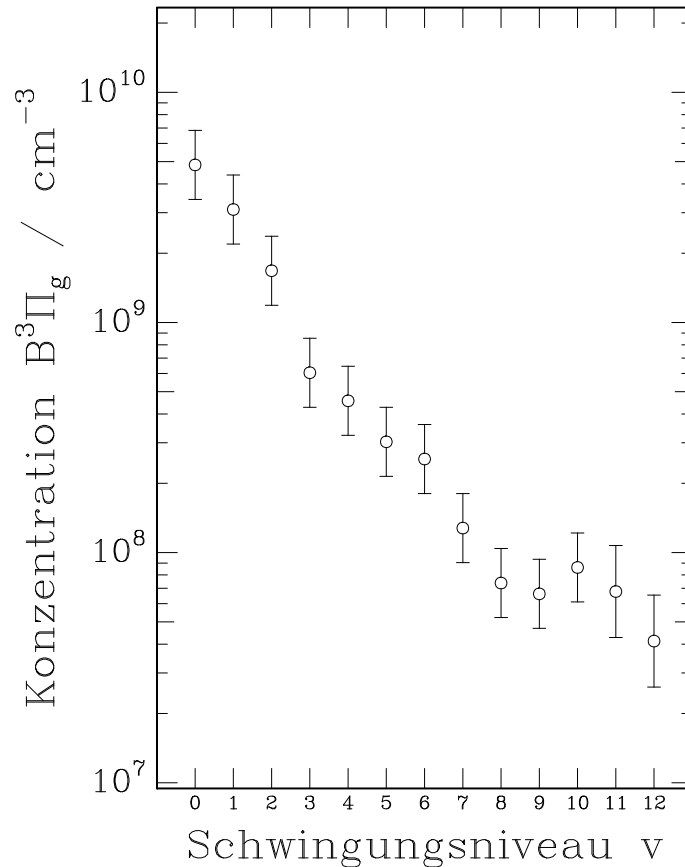
Mit LIF-Spektroskopie sind nur die niedrigsten beiden Schwingungszustände des  $B^3\Pi_g$  vermessen worden. Die höheren Niveaus lassen sich aus den Messungen mit der OES untersuchen. Abbildung 4.6 zeigt ein Spektrum der optischen Emission, das mit Hilfe der CCD-Kamera in Kombination mit dem Monochromator<sup>3</sup> gemessen ist. Berücksichtigt man die Übergangswahrscheinlichkeiten  $A_{ij}$  sowie die Transmissions- und Detektionseigenschaften  $Q_i$  des Meßaufbaues, so lassen sich mit Hilfe der integrierten Signale die relativen Teilchendichten der einzelnen Zustände untereinander bestimmen:

$$n_{B(v)} \propto \frac{\text{OES-Signal}}{A_{ij} Q_i} \quad (4.10)$$

Auf diese Weise lassen sich die relativen Teilchendichten der Schwingungszustände  $v=1$  bis  $v=12$  bestimmen. Da die absolute Dichte des  $B^3\Pi_g(v=1)$  bereits aus dem

<sup>3</sup>Die nähere Beschreibung der Experimentaufbauten findet sich in Kapitel 2

vorherigen Abschnitt bekannt ist, kann sie nun für alle detektierten Schwingungsniveaus des  $B^3\Pi_g$  absolut angegeben werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Mit zunehmender Schwingungsquantenzahl  $v$  nimmt die Dichte nicht



**Abb. 4.7:** Absolute Teilchendichten des  $B^3\Pi_g$  in den untersuchten Schwingungsniveaus  $v=0,1,\dots,12$  im Abstand  $z = 4\text{ mm}$  zur Elektrode bei  $p = 50\text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100\text{ V}$ . Die Fehlerbalken entsprechen dem Fehler des Absolutwertes. Der relative Fehler der Niveaus untereinander ist klein dagegen.

so stark ab, wie es bei  $A^3\Sigma_u^+$  der Fall ist. Auffallend ist der erneute Dichteanstieg bei  $v=10$ . Dieser Sprung ist ebenfalls in den Ergebnissen von S. De Benedictis et al. zu erkennen [Ben99]. Dort sind keine absoluten jedoch relative Teilchendichten des  $B^3\Pi_g(v)$  für unterschiedliche gepulste Entladungen beschrieben. Die relative Abnahme der Teilchendichte mit steigender Schwingungsquantenzahl in [Ben99] entspricht der in der hier vorliegenden Arbeit gemessenen. Absolute Teilchendichten der niedrigeren Schwingungszustände des  $B^3\Pi_g$  sind von Ferreira et al. gemessen worden [Fer84]. Da dort eine Gleichstromentladung untersucht wurde, sind die Konzentrationswerte nicht vergleichbar mit den in der vorliegenden Arbeit bestimmten. Die relativ starke Abnahme der Teilchendichte bei  $v=3$  und der Dichteanstieg bei  $v=10$  wird jedoch in jener Arbeiten ebenfalls beobachtet. Dieses Verhalten kann mit den unterschiedlichen Ratenkoeffizienten für Quenchingstöße erklärt werden [Ben99].

## 4.5 Dichtekalibration für $C^3\Pi_u$

Zur Kalibration der Messungen zum  $C^3\Pi_u$  auf absolute Teilchendichten werden die direkten OES-Untersuchungen mit Hilfe des Photomultipliers in Kombination mit optischen Filtern herangezogen. Mit dieser Anordnung wurde die Plasmaemission von zwei Triplettzuständen untersucht. Dabei handelt es sich um den  $B^3\Pi_g(v=2)$  und  $C^3\Pi_u(v=0)$ . Da die Teilchendichte des ersteren bereits aus Abschnitt 4.4 bekannt ist, kann durch Vergleich der beiden OES-Experimente auch die absolute Teilchendichte des  $C^3\Pi_u(v=0)$  bestimmt werden. Dabei wird ähnlich vorgegangen, wie schon bei der Kalibration der Dichten der hoeheren Schwingungszustände des  $B^3\Pi_g$ . Berücksichtigt werden müssen die Signalhöhen  $\Phi_{\text{o es}}$ , die Einsteinkoeffizienten  $A_{ij}$ , die Transmissionskoeffizienten der verwandten Filter  $F$ , die Quanteneffizienzen der Photokathode des Photomultipliers für die unterschiedlichen Fluoreszenzwellenlängen  $Q$ , die jeweilige Stromverstärkung des Photomultipliers und die jeweils benutzte Empfindlichkeit in der Signalverarbeitung mit dem Boxcar. Alle übrigen Experimentparameter, die bei den OES-Messungen für beide Zustände identisch sind, gehen nicht in die Berechnung ein (Nachweisvolumen, Detektionsraumwinkel, andere Parameter der Signalverarbeitung).

Als Ergebnis für den Druck  $p = 50$  Pa, die Brennspannung  $U_{\text{eff}} = 100$  V und Abstand  $z = 4$  mm kann folgendes Verhältnis angegeben werden:

$$\frac{n_{C(v=0)}}{n_{B(v=2)}} = (8.95 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \quad (4.11)$$

Für die absolute Teilchendichte des  $C^3\Pi_u(v=0)$  ergibt sich bei obigen Entladungsparametern:

$$n_{C(v=0)} = (1, 51 \pm 0.3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \quad (4.12)$$

Die Dichte des ersten und zweiten schwingungsangeregten  $C^3\Pi_u$  läßt sich ebenso analog zu Abschnitt 4.4 aus den OES-Messungen mittels der CCD-Kamera in Kombination mit dem Monochromator bestimmen.

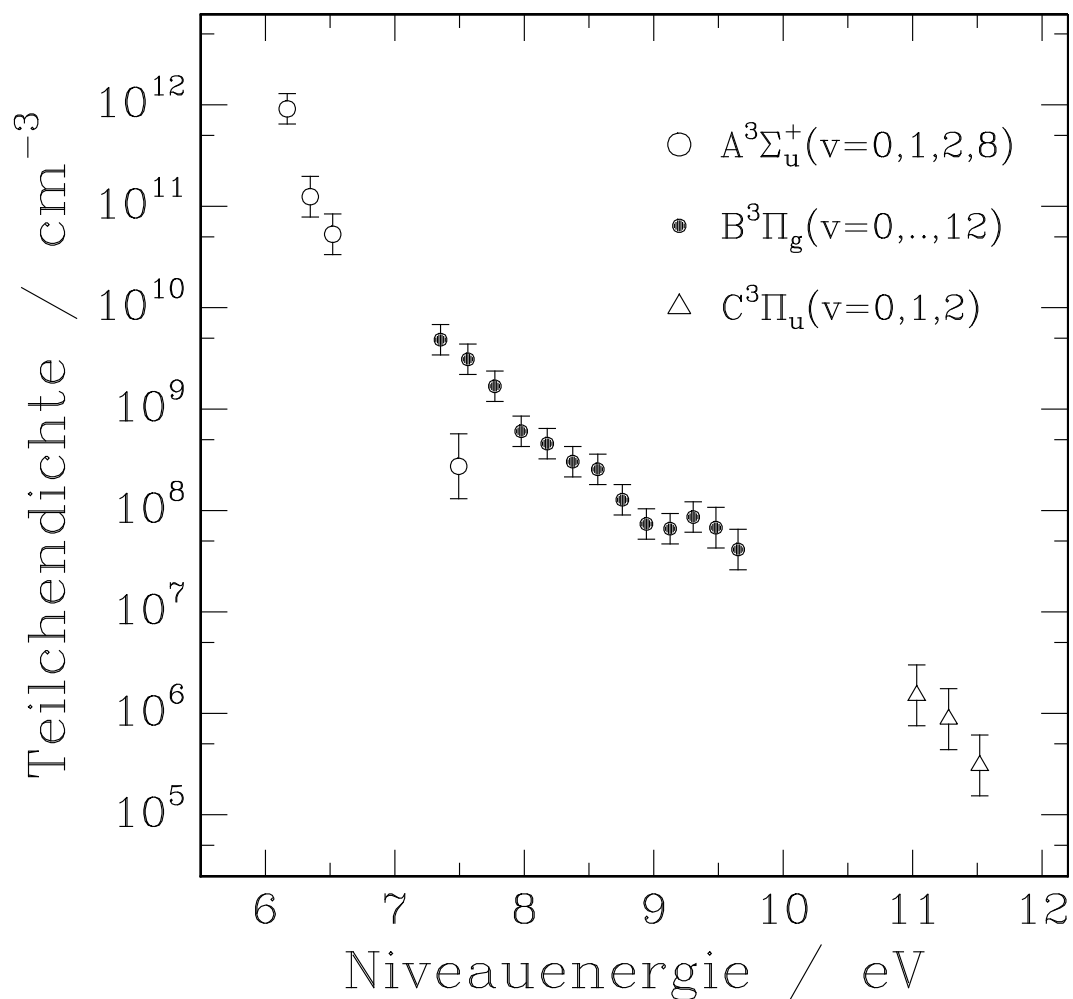
### Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus den Kalibrationsmessungen und -rechnungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Außerdem zeigt Abbildung 4.8 die absoluten Teilchendichten der Zustände  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  in allen untersuchten Schwingungsniveaus für die Entladungsparameter  $p = 50$  Pa,  $U_{\text{eff}} = 100$  V. Sie sind aufgetragen gegen ihre Anregungsenergie bezüglich des Grundzustandes  $X^1\Sigma_g^+(v=0)$ . Für die Teilchendichten ist jeweils der Maximalwert der axialen Verteilung gewählt. Die Abstände der Maxima von der Elektrode liegen dabei zwischen 3,5 und 6,5 mm (vgl. Kapitel 3). In der Abbildung sind die Fehlerbreiten, die aus den Kalibrationsmessungen herrühren, eingezeichnet. Die Varianzen der einzelnen Schwingungsniveaus eines jeden elektronischen Zustandes untereinander sind deutlich geringer.

v	Konzentration $n$ in $\text{cm}^{-3}$		
	$A^3\Sigma_u^+$	$B^3\Pi_g$	$C^3\Pi_u$
0	$9,2 \cdot 10^{11}$	$4,8 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^6$
1	$1,3 \cdot 10^{11}$	$3,1 \cdot 10^9$	$8,7 \cdot 10^5$
2	$5,3 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^5$
3	-	$6,0 \cdot 10^8$	-
4	-	$4,5 \cdot 10^8$	-
5	-	$3,0 \cdot 10^8$	-
6	-	$2,5 \cdot 10^8$	-
7	-	$1,3 \cdot 10^8$	-
8	$2,7 \cdot 10^8$	$7,2 \cdot 10^7$	-
9	-	$6,5 \cdot 10^7$	-
10	-	$8,5 \cdot 10^7$	-
11	-	$6,7 \cdot 10^7$	-
12	-	$4,1 \cdot 10^7$	-

**Tab. 4.3:** Absolute Teilchendichten der untersuchten Triplet-Zustände  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  im Maximum der jeweiligen Verteilung bei  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$ . Die Fehlerbreiten der Absolutwerte sind ca. 20%. Die Gasdichte bei 50 Pa beträgt  $1,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Konzentration der unterschiedlichen Zustände variiert über 7 Größenordnungen. In der halblogarithmischen Darstellung scheinen die Dichtewerte aller Zustände mit Ausnahme des  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=8$ ) eine stetige Linie zu bilden. Dies ist im allgemeinen nicht zu erwarten gewesen.



**Abb. 4.8:** Absolute Teilchendichten der Zustände  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$  in allen untersuchten Schwingungsniveaus aufgetragen gegen ihre Anregungsenergie bezüglich des Grundzustandes  $X^1\Sigma_g^+(v=0)$ ,  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$  (weitere Erläuterung im Text).

# Kapitel 5

## Modellierung der räumlichen Teilchendichteprofile

Um den räumlichen Verlauf der Dichten der einzelnen Spezies im Plasma zu verstehen, soll im folgenden eine Modellierung vorgestellt werden. Sie soll die axiale Komponente der Profile mit einfachen Mitteln sowohl qualitativ als auch im Rahmen der Meßgenauigkeit zum Teil quantitativ beschreiben.

Wie schon in Kapitel 3.1 erläutert worden ist, kann aufgrund der gegebenen Größenverhältnisse zwischen Elektrodendurchmesser und Ausdehnung der Plasmazonen sowie des Detektionsvolumens von einem eindimensionalen Problem ausgegangen werden. Das entwickelte Modell beruft sich deshalb auf nur eine räumliche Koordinate, die den Abstand  $z$  zur Elektrodenoberfläche ( $z=0$ ) entlang der Elektrodenachse angibt.

Das Modell gliedert sich in zwei Teile. Zunächst wird in Abschnitt 5.1 ein Randschichtmodell vorgestellt, daß versucht, die Bildung der Spezies durch direkten Elektronenstoß in der pulsierenden Randschicht zu erklären. So lassen sich räumliche Verteilungen der Anregungswahrscheinlichkeiten und -raten im elektrodennahen Plasmagebiet für die unterschiedlichen Zustände bestimmen. Vor allem für die Bildung der höherenergetischen Triplett-Niveaus sind diese Prozesse hauptsächlich verantwortlich. So kann gezeigt werden, daß sich die axialen Konzentrationsprofile der Zustände  $C^3\Pi_v$  ( $v=0,1,2$ ) im Rahmen der Modellierung vollständig beschreiben lassen.

In einem zweiten Schritt (Abschnitt 5.2) können mit Hilfe von Kontinuitätsüberlegungen die Dichteprofile modelliert werden, die sich aus Produktions-, Diffusions- und Vernichtungsprozessen der unterschiedlichen Anregungszustände ergeben.



## 5.1 Modellierung der Anregung in der Randschicht

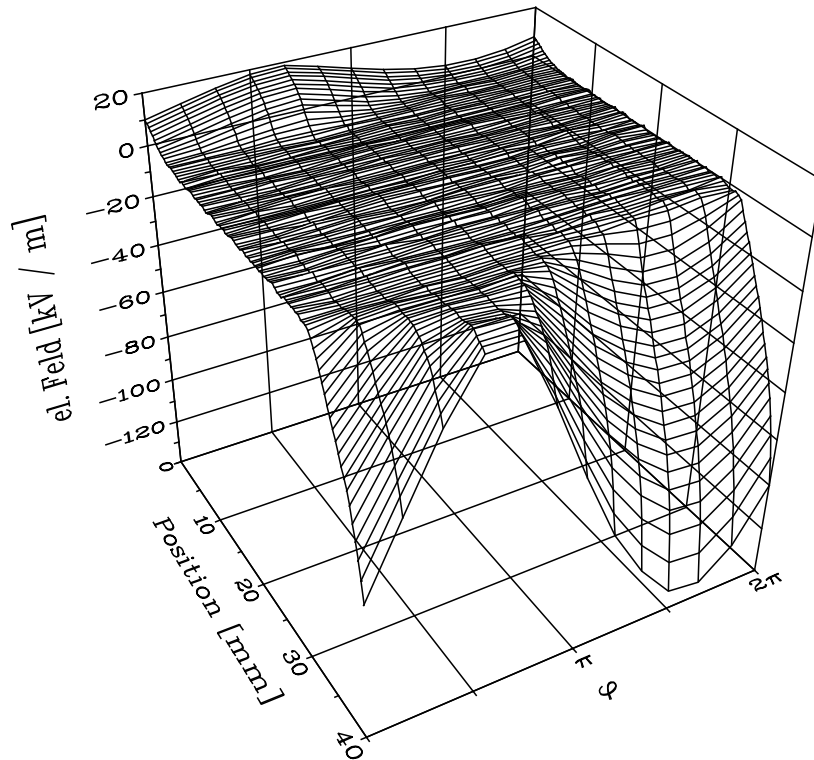
Für das Randschichtmodell soll von dieser recht einfachen Vorstellung ausgegangen werden, die im folgenden erläutert wird:

Im Gegensatz zu Gleichstromentladungen findet man in Hochfrequenzentladungen eine pulsierende Randschicht vor. Während der 'negativen Phase' innerhalb einer Periodendauer (negativer äußerer Strom auf die Elektrode, sinkendes Elektrodenpotential) bewegen sich die in der Nähe der Elektrode befindlichen Elektronen von derselben weg in Richtung des Plasmagebietes. Es bleibt ein elektronenfreier Raum zurück. Die positiv geladenen Ionen, die aufgrund ihrer geringeren Beweglichkeit zurückbleiben, bilden eine Raumladungsschicht, deren Dichte die elektrische Feldstärke in dieser Region bestimmt.

Die sich bewegende Elektronenfront, die den Ort des Übergangs zwischen Raumladungsgebiet und quasineutralem Gebiet definiert, soll hier als Randschichtkante bezeichnet werden. Die Dichte der freien Elektronen innerhalb der Raumladungsschicht kann verglichen mit der Dichte der positiven Ladungsträger als verschwindend gering angenommen werden. Zum Zeitpunkt des negativsten Elektrodenpotentials, hat die Randschicht ihre größte Ausdehnung und die Randschichtkante beginnt ihren Rückzug in Richtung Elektrode. Wieder erreicht wird sie zum Zeitpunkt des positivsten Elektrodenpotentials. Dann entspricht die Dichte der Elektronen wieder der der Ionen, und das Gebiet kann als quasineutral bezeichnet werden, bevor der gesamte Vorgang von neuem beginnt.

Eine ähnliche Vorstellung der periodischen Änderung der Randschicht sowie Simulationsrechnungen dazu finden sich unter anderem bei [Som89]. Abbildung 5.1 zeigt den mit einer 'Particle in Cell'-Simulation (PIC-MC) berechneten räumlichen und zeitlichen Feldstärkeverlauf einer Argonentladung in einer asymmetrischen Entladungsgeometrie [Gei99]. Als Parameter sind dabei  $p = 5$  Pa,  $\nu = 13,56$  MHz,  $U_{pp} = 500$  V eingestellt. Der Abstand der Elektroden beträgt 40 mm, wobei die Position der RF-gespeisten Elektrode 40 mm ist. Die Abbildung läßt den zeitlich abwechselnden Auf- und Abbau der Randschicht vor der Elektrode recht anschaulich erkennen. Der Feldstärkeverlauf ist über weite Teile der Raumladungsschicht annähernd linear, wie es auch von Bowden et al. [Bow95] und Watanabe et al. [Wat99] für Helium-Entladungen gezeigt wird.

Um den Verlauf des elektrischen Feldes zu verstehen, muß die relativ langsame Bewegung der Ionen berücksichtigt werden, die ansonsten im Rahmen dieses Modells keine Rolle spielt. Die Ionen werden, während sie sich im elektronenfreien Gebiet aufhalten, in Richtung der Elektrode beschleunigt. Da der Betrag der Feldstärke zunimmt, wächst auch die Beschleunigung und die Dichte der Ionen verringert sich in dieser Richtung. Die gewonnene kinetische Energie, geben sie durch elastische (oder auch inelastische) Stöße, z. B. mit neutralen Molekülen des Hintergrundgases, teilweise wieder ab. Da sich diese Prozesse viele Male wiederholen, bevor das Ion auf die



**Abb. 5.1:** Axialer und zeitlicher Verlauf der elektrischen Feldstärke in einer RF-Entladung in Argon bei 5 Pa, aus [Gei99].

Elektrode fällt, verringert sich die Dichte der Ionen in Richtung der Elektrode immer weniger. Für die elektrodennahen Gebiete hat dies eine näherungsweise konstante Dichte der positiven Ladungsträger in der Raumladungsschicht zu Folge. Zu diesem Zusammenhang haben Wild und Koidl [Wil91] Modellrechnungen durchgeführt und sie mit Messungen verglichen. Für die zeitlich gemittelte konstante räumliche Dichte der Ionen innerhalb der elektronenfreien Randschicht geben sie Gleichung 5.1 an, die für viele in Gasentladungen verwandte Gase Gültigkeit besitzt.

$$n_i(z) = n_0 (1 - z/z_0)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{für } 0 \leq z < z_0 \quad (5.1)$$

Dabei ist  $n_0$  die Dichte der Ionen direkt vor der Elektrode,  $z_0$  die maximale Dicke der elektronenfreien Schicht und  $z$  beschreibt den Abstand zur Elektrode. Dieser Verlauf der Ionendichte wird auch in der vorliegenden Arbeit angenommen. Als Randnotiz sei bemerkt, daß selbst größere Abweichungen im angegebenen Exponenten ( $-\frac{1}{2}$ ) zu lediglich unwesentlichen Änderungen im Ergebnis der folgenden Modellrechnungen führen.

Ausgangspunkt des in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Modelles ist der elektrische Strom  $I_a(t)$ , der über den RF-Generator 'von außen' auf die Elektrode fließt. Er wird wie folgt parametrisiert:

$$I_a(t) = I_0 \sin(\omega t) \quad \text{mit } \omega = 2\pi \nu \quad (5.2)$$

Dabei ist  $\nu$  die Frequenz der Anregungsspannung,  $I_0$  sei die Amplitude. Entsprechend muß als 'Reaktion' darauf für die Elektronenstromdichte  $j_e(t)$  in der Randschicht Gleichung 5.3 gelten:

$$I_a(t) = \int_{A_e} j_e(t) dA = A_e j_e(t) \quad (5.3)$$

Dabei ist  $A_e$  die Oberfläche der Elektrode. Außerdem gilt für die Bewegung der Elektronen:

$$j_e(t) = n_i(z) e \frac{d}{dt} z_k(t) \quad (5.4)$$

Dabei sei  $z_k(t)$  die Koordinate des Ortes der Randschichtkante entlang der Elektrodenachse. Sie beschreibt also den axialen Abstand der Elektronenfront von der Elektrode.  $n_i$  ist die Dichte der Ionen in der Randschicht nach [Wil91], die am Ort  $z_k(t)$  der Randschichtkante zu jedem Zeitpunkt der Dichte der Elektronen entspricht.  $e$  ist die Elementarladung.

Unter Verwendung der Gleichungen 5.1 bis 5.4 läßt sich für  $z_k(t)$  folgende Differentialgleichung aufstellen:

$$\frac{d}{dt} z_k(t) = \frac{I_0}{A_e n_0 e} \sqrt{1 - \frac{z_k(t)}{z_0}} \sin(\omega t) \quad (5.5)$$

Mit der Einführung der Randbedingung  $z_k(t=0) = 0$  ergibt sich als Lösung für  $z_k(t)$ :

$$z_k(t) = z_0 \left(1 - \cos^4\left(\frac{1}{2}\omega t\right)\right) \quad (5.6)$$

mit  $z_0 = \frac{I_0}{n_0 e \omega A_e}$

Entscheidend für die Anregungsprozesse durch Elektronenstoß ist die kinetische Energie der Elektronen. Würden diejenigen, die sich im Gebiet der Randschichtkante aufhalten, keine Stöße erleiden, so entspräche ihre Geschwindigkeit der der Randschichtkante  $\dot{z}_k(t)$  (Gleichung 5.7).

$$\begin{aligned} \dot{z}_k(t) &= 2 \omega z_0 \sin\left(\frac{1}{2}\omega t\right) \cos^3\left(\frac{1}{2}\omega t\right) \\ |\dot{z}_k(t)| &= 2 \omega z_0 \sqrt{\left(1 - \frac{z_k(t)}{z_0}\right)^{\frac{3}{2}} - \left(1 - \frac{z_k(t)}{z_0}\right)^2} \\ \left. \dot{z}_k \right|_{z=z_k} &= 2 \omega z_0 \sqrt{\left(1 - \frac{z_k}{z_0}\right)^{\frac{3}{2}} - \left(1 - \frac{z_k}{z_0}\right)^2} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Da die mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  dieser niederenergetischen Elektronen jedoch nicht sehr groß<sup>1</sup> ist, müssen Stöße mit Molekülen des Hintergrundgases berücksichtigt

<sup>1</sup>in der Stickstoffentladung bei 50 Pa ist  $\lambda_e \approx 0,75$  mm, berechnet aus [Lid96].

werden. Dabei soll hier vorerst von elastischen Stößen ausgegangen werden, die die kinetische Energie der Elektronen nur geringfügig beeinflussen, wohl aber deren Bewegungsrichtung. In Vorwärtsrichtung gestreute Elektronen werden weiterhin der Bewegung der Randschichtkante (im 'Verband' mit der Mehrzahl) folgen. Rückgestreute Elektronen werden sich jedoch mit hoher Geschwindigkeit von der Elektronenfront entfernen und in Richtung auf die Elektrode bewegen. Alle Elektronen, deren Geschwindigkeitskomponente in  $z$ -Richtung nach einer Kollision um den Betrag  $\Delta v_e$  kleiner ist als die Geschwindigkeit der Randschichtkante, befinden sich nun unmittelbar im Raumladungsgebiet zwischen Elektrode und Schichtkante. Entsprechend der Dichte  $n_i(z)$  der positiv geladenen Ionen besteht hier ein im Betrag ansteigendes elektrisches Feld, das die Elektronen in  $+z$ -Richtung beschleunigt. Die Bewegung, die ein Elektron innerhalb des Raumladungsgebietes vollführt, kann entsprechend dem Feldstärkeverlauf als eine halbe Schwingung eines Oszillators beschrieben werden. Beim Wiedererreichen der Schichtkante, hat das Elektron also eine um  $\Delta v_e$  höhere Geschwindigkeit als die Kante. Deshalb ist es jetzt in der Lage die Schichtkante zu 'überholen' und in das quasineutrale Plasmagebiet jenseits der Kante einzudringen. Kurz gesagt: ein Elektron gewinnt den Geschwindigkeitsbetrag  $\Delta v_e$ , den es beim Stoß verliert, letztendlich zu der ursprünglichen Geschwindigkeit hinzu.

Zur Erleichterung dieser Vorstellung folgen hier drei Beispiele für ein Elektron, das sich in der Randschichtkante befindet, sich mit der Geschwindigkeit der Kante  $v_k$  bewegt und dabei einen elastischen Stoß mit einem ruhenden Gasmolekül erleidet:

#### 1. $90^\circ$ -Streuung:

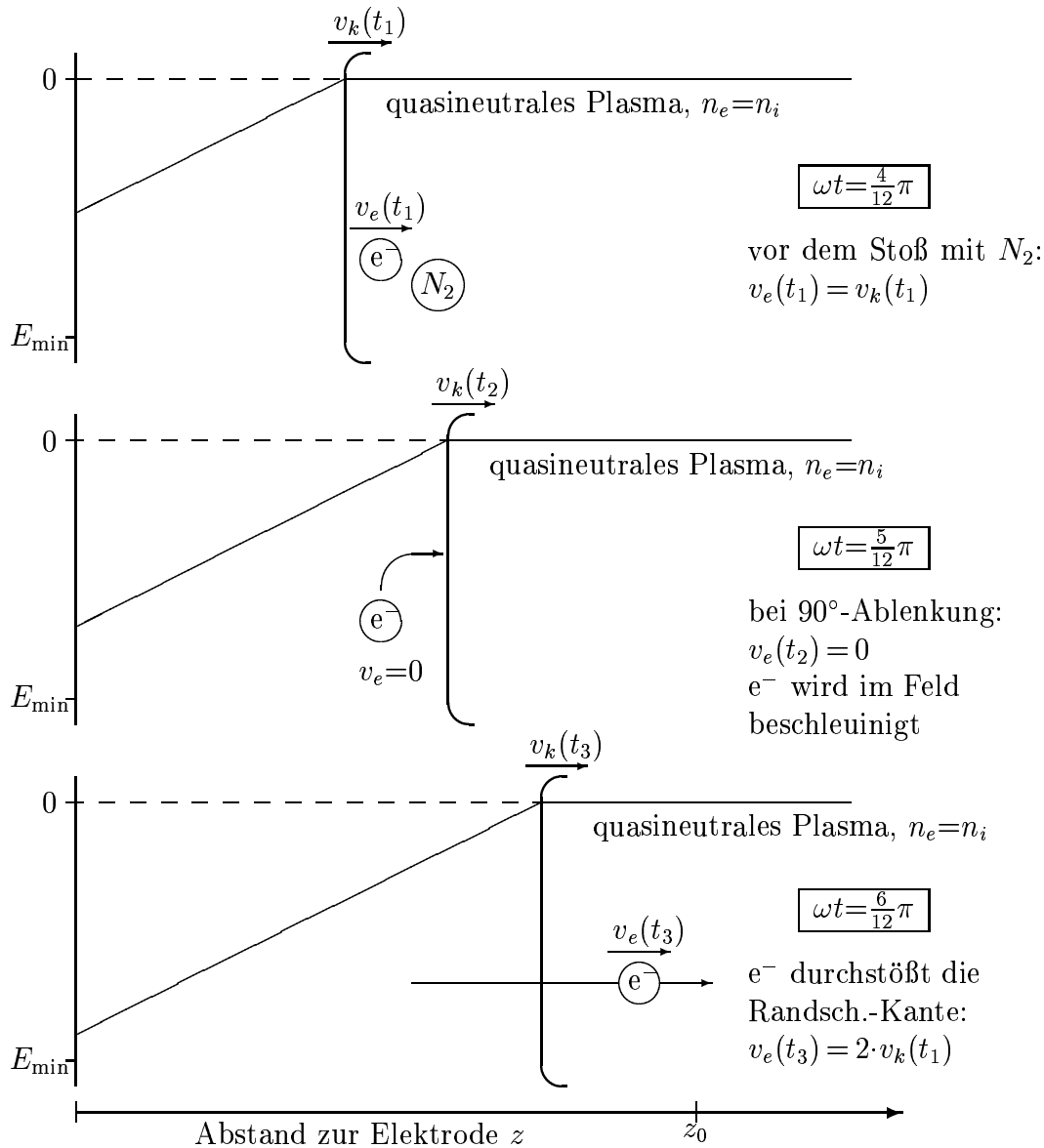
Abbildung 5.2 skizziert in stark idealisierter Darstellung die  $90^\circ$ -Streuung eines Elektrons in der sich bewegenden Randschichtkante zu drei verschiedenen Phasenpunkten  $\omega t$  der RF-Periode: Das um den Winkel  $90^\circ$  gestreute Elektron ruht relativ zur  $z$ -Achse des Laborkoordinatensystems. Es hat also eine Geschwindigkeitsänderung in  $z$ -Richtung von  $\Delta v_e = v_k$  erfahren. Vom mitbewegten Koordinatensystem der Schichtkante aus gesehen hatte das Elektron vor dem Stoß die Geschwindigkeit 0; nach dem Stoß hat es die Geschwindigkeit  $\Delta v_e = v_k$  in Richtung auf die Elektrode zu, in die Raumladungsschicht hinein. Die im Betrag ansteigende elektrische Feldstärke  $E$  in der Raumladungsschicht bremst das Elektron und beschleunigt es zurück in Richtung der Schichtkante. Beim Erreichen derselben beträgt seine Geschwindigkeit wiederum  $\Delta v_e = v_k$  relativ zur Kante, jedoch in positive  $z$ -Richtung (wie beim Nulldurchgang eines Oszillators). Überträgt man dieses Verhalten zurück in das Laborkoordinatensystem, so bewegt sich das Elektron jetzt mit  $v_e = 2 \cdot v_k$ , der doppelten Geschwindigkeit der Kante in  $+z$ -Richtung.

#### 2. $0^\circ$ -Streuung:

Bei einer  $0^\circ$ -Streuung ändert sich für die Bewegung des Elektrons nach dem Stoß nichts. Es behält seine Geschwindigkeit bei.

#### 3. $180^\circ$ -Streuung:

Beträgt der Streuwinkel  $180^\circ$ , so bewegt sich das Elektron nach dem Stoß mit der Geschwindigkeit  $v_e = v_k$  in  $-z$ -Richtung. Die Geschwindigkeitsänderung beträgt



**Abb. 5.2:** Idealisierte Skizzierung der  $90^\circ$ -Streuung eines Elektrons in der sich bewegenden Randschichtkante zu drei verschiedenen Phasenpunkten  $\omega t$  der RF-Periode. Oben: ein  $e^-$  bewegt sich mit der Randschichtkante und erleidet einen Stoß. Mitte: wegen der  $90^\circ$ -Streuung ruht das Elektron relativ zur  $z$ -Achse, das elektrische Feld 'überholt' und beschleunigt es wieder. Unten: das Elektron ist schneller als die Randschichtkante und erreicht mit hoher Energie auch das quasineutrale Plasmagebiet.

$\Delta v_e = 2 \cdot v_k$ . Vom Koordinatensystem der Schichtkante aus gesehen hat das Elektron nach dem Stoß die Geschwindigkeit  $\Delta v_e = 2 \cdot v_k$  in Richtung auf die Elektrode zu, in die Raumladungsschicht hinein. Beim Wiedererreichen der Schichtkante beträgt seine Geschwindigkeit also  $2 \cdot v_k$  in positive  $z$ -Richtung. Übertragen in das Laborkoordinatensystem bedeutet dies eine Geschwindigkeit des Elektrons von  $3 \cdot v_k$ , also das Dreifache der ursprünglichen Geschwindigkeit in  $+z$ -Richtung.

Wie oben bereits erwähnt, wird im Rahmen dieser Vorstellung lediglich die Bewegung in  $z$ -Richtung betrachtet — die Geschwindigkeitskomponenten in der orthogonalen Richtungen, die möglicherweise als Folge des Stoßes eingeschlagen wurden, bleiben natürlich erhalten; sie spielen bei dieser Betrachtung aber keine wichtige Rolle.

Bei den hier betrachteten niederenergetischen Elektronen soll im folgenden von einer isotropen Streuverteilung ausgegangen werden. Als mittlere gerichtete Geschwindigkeit der Elektronen in einer stoßfreien Randschichtkante wird hier  $\bar{v}_e = v_k$  angenommen. Auf der Basis der oben geführten Überlegungen wird als mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}_e$  der nach einem Stoß zur Kante zurückkehrenden Elektronen in  $z$ -Richtung, die eines um  $90^\circ$  gestreuten Elektrons gewählt. Es ergibt sich also  $\bar{v}_e = 2 \dot{z}_k$ .

Obwohl sich die Elektronen in der Randschicht nicht vollständig im thermischen Gleichgewicht befinden werden, soll im Rahmen dieser Modellvorstellung näherungsweise die Energieverteilungsfunktion  $f(W)$  der Elektronen als Maxwell-Boltzmann-Verteilung angenommen werden. Die mittlere kinetische Energie der Elektronen in der Randschichtkante wird dann als Temperatur  $kT_k$  interpretiert. Ihr wird die kinetische Energie eines beim Stoß um  $90^\circ$  gestreuten Elektrons zugrunde gelegt, da sie einen Mittelwert zwischen Vorwärtz- und Rückwärtzstreuung darstellt. Unter Verwendung von Gleichung 5.7 ergibt sich für die Temperatur  $T_k$  der Elektronen am Ort  $z_k$  der Elektronenfront Gleichung 5.8. Für z. B.  $z_0 = 5,5$  mm nimmt  $kT_k$  Werte zwischen 0 und 3,9 eV an.

$$kT_k = \frac{1}{2} m_e \bar{v}_e^2 = \frac{1}{2} m_e (2 \dot{z}_k)^2 = 8 m_e z_0^2 \omega^2 \left( \left(1 - \frac{z_k}{z_0}\right)^{\frac{3}{2}} - \left(1 - \frac{z_k}{z_0}\right)^2 \right) \quad (5.8)$$

Die Elektronentemperatur am Ort der Randschichtkante wird also durch deren Geschwindigkeit festgelegt. Die Energieverteilungsfunktion  $f(W)$  der Elektronen lautet dann:

$$f(W) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT_k)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{W} e^{-\frac{W}{kT_k}} \quad (5.9)$$

Das Integral der Funktion über alle Energien  $W$  ist auf den Wert 1 normiert.  $f(W)$  spiegelt also die Wahrscheinlichkeitsverteilung wider, das Elektron in einem bestimmten Energieintervall anzutreffen.

### 5.1.1 Anregungswahrscheinlichkeit durch Elektronenstoß

Im folgenden Abschnitt soll die Wahrscheinlichkeit für die elektronische Anregung der Moleküle in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur berechnet werden. Als

Triplet-Zustand	Schwingungsniveau	$W_0$ in eV	$\sigma_0/10^{-18} \text{cm}^2$
$A^3\Sigma_u^+$	v=0	6,17	0,0568
	v=1	6,35	0,303
	v=2	6,52	0,86
	v=8	7,49	5,5
$B^3\Pi_g$	v=0	7,35	3,91
	v=1	7,56	9,45
	v=2	7,77	12,5
$C^3\Pi_u$	v=0	11,03	21,7
	v=1	11,28	15,2
	v=2	11,52	5,57

**Tab. 5.1:** Maximalwert  $\sigma_0$  des Anregungsquerschnitts  $\sigma(W)$  der drei niedrigsten Triplet-Zustände des  $N_2$ -Moleküles in versch. Schwingungsniveaus. Die Querschnitte sind entnommen bzw. kombiniert aus [Fon96, Bor73, Alb73].

Hauptprozeß gilt die direkte Anregung durch Elektronenstoß aus dem Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  heraus. Die Stoßanregung aus bereits elektronisch angeregten Zustände heraus, kann in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden, da deren Dichte einige Größenordnungen kleiner ist.

Der von der Elektronenenergie abhängige Stoßquerschnitt  $\sigma$  für die Anregung der betrachteten Triplet-Zustände des Stickstoffmoleküles ist in der Literatur mehrfach beschrieben. Die Querschnitte für verschiedene Schwingungszustände des  $C^3\Pi_u$  werden bei Fons et al. [Fon96] sowie bei Poparić et al. [Pop99] detailliert diskutiert. Bei Borst et al. findet man Untersuchungen zur Elektronenstoßanregung in den  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  [Bor73] einschließlich Kaskadenprozessen aufgrund Strahlungzerfalles, die hier erst in Abschnitt 5.2.1 berücksichtigt werden sollen. In Übereinstimmung mit obengenannten Literaturstellen kann der Stoßquerschnitt in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen  $W$  recht gut durch Gleichung 5.10 beschrieben werden. Dies gilt für die Anregung aller drei Triplet-Zustände einschließlich ihrer verschiedenen Schwingungsniveaus.  $W_0$  ist dabei die jeweilige Energiedifferenz zum Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  ( $v=0$ ).

$$\sigma(W) = 14,57 \sigma_0 \sqrt{1 - \frac{W_0}{W}} e^{-\frac{3}{2} \frac{W}{W_0}} \quad (5.10)$$

Diese empirisch gefundene Funktion erlaubt die kontinuierliche Beschreibung der diskret gemessenen Daten aus [Fon96]. Der Faktor 14.57 ergibt sich bei der Anpassung der Funktion an die Daten durch die Normierung des Maximalwertes auf  $\sigma_0$ . Die Werte für  $\sigma_0$  sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Abbildung 5.3 zeigt links den Stoßquerschnitt in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen für die

Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$ ,  $B^3\Pi_g(v=0)$  und  $C^3\Pi_u(v=0)$ .

Multipliziert man den Stoßquerschnitt  $\sigma(W)$  mit der Dichte  $n_G$  des Neutralgases, so erhält man die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron mit der Energie  $W \geq W_0$  einen Zustand mit der Energie  $W_0$  anregt pro zurückgelegter Wegstrecke.

Wird nun noch die Wahrscheinlichkeit  $f(W)$ , daß das Elektron die Energie  $W_0$  hat, berücksichtigt, so kann die Funktion  $F(W_0, T_e)$  berechnet werden. Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron pro zurückgelegter Wegstrecke bei einer bestimmten Elektronentemperatur  $T_e$  einen Zustand mit der Energie  $W_0$  anregt.

Dazu wird das Produkt aus der Energieverteilungsfunktion  $f(W)$  des Elektrons und dem Stoßquerschnitt  $\sigma(W)$  sowie der Neutralgasdichte<sup>2</sup>  $n_G$  über alle möglichen Elektronenenergien  $W$  integriert:

$$\begin{aligned}
 F(W_0, T_e) &= n_G \int_{W_0}^{\infty} f(W) \sigma(W) dW \\
 &= 14,57 \frac{2}{\sqrt{\pi}} n_G \sigma_0 (kT_e)^{-\frac{3}{2}} \int_{W_0}^{\infty} \sqrt{W - W_0} e^{-\left(\frac{3}{2}\frac{W}{W_0} + \frac{W}{kT_e}\right)} dW \\
 &= 14,57 n_G \sigma_0 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{kT_e}{W_0}\right)^{-\frac{3}{2}} e^{-\left(\frac{W_0}{kT_e} + \frac{3}{2}\right)} \\
 &\approx 3,25 n_G \sigma_0 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{kT_e}{W_0}\right)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{W_0}{kT_e}} \tag{5.11}
 \end{aligned}$$

Abbildung 5.3 zeigt rechts die Funktion  $F(W_0, T_e)$  für verschiedene Anregungszustände des  $N_2$ -Moleküles. Ab einer Elektronentemperatur von ca. 2 eV überwiegt die Anregungswahrscheinlichkeit für den  $C^3\Pi_u(v=0)$  alle anderen, während die für den Schwingungsgrundzustand des  $A^3\Sigma_u^+$  etwa 2 Größenordnungen kleiner ist. Der  $B^3\Pi_g(v=0)$  und der  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  zeigen in etwa gleiches Verhalten.

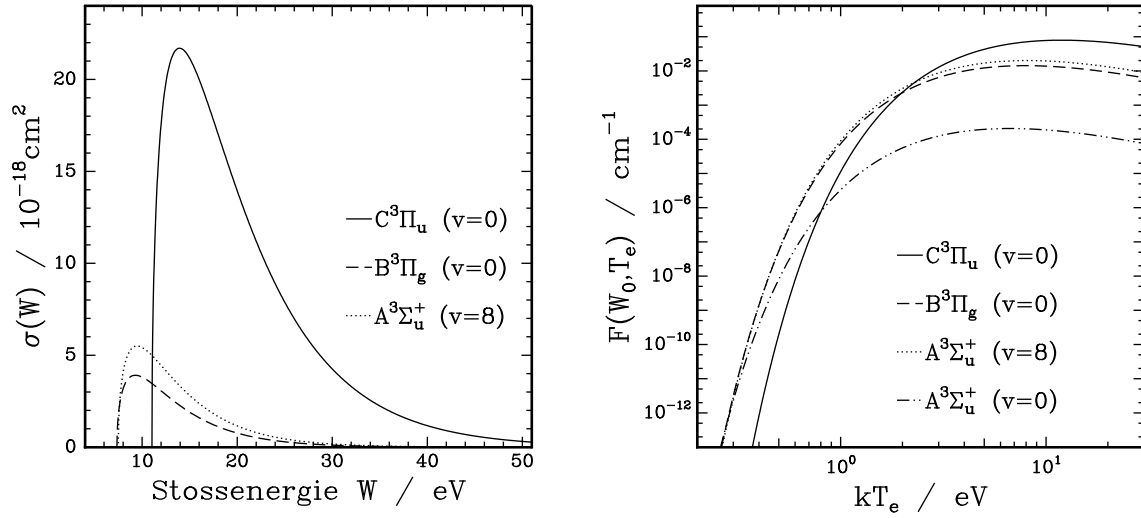
### 5.1.2 Mittlere freie Weglänge der beschleunigten Elektronen

In vorherigen Abschnitt wird bereits der Begriff der mittleren freien Weglänge benutzt. Dort geht es um niederenergetische Elektronen ( $W < 500$  meV), bei denen in der Regel von einer isotropen Stoßcharakteristik ausgegangen werden kann. Dies entspricht einer Diffusion, da die Bewegungsrichtung nach dem Stoß nicht von der vor dem Stoß abhängt. Anders verhält es sich bei Elektronen höherer Energie. Steigende Geschwindigkeit der Teilchen verstärkt die Vorwärtsstreuung. Da wir uns bei der Beschreibung der Anregungsmechanismen der Triplett-Zustände speziell für Elektronen in einem bestimmten Energiebereich ( $W \geq W_0$ ) interessieren, kann eine effektive mittlere freie Weglänge  $\lambda_{\text{eff}}$  angegeben werden, die deutlich größer ist als für 'langsame' Elektronen  $\lambda_e$ .

$$\lambda_{\text{eff}} > \lambda_e \tag{5.12}$$

<sup>2</sup>für  $N_2$  bei 50 Pa, 303 K ist  $n_G = 1,198 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [Lid96]





**Abb. 5.3:** Links: Anregungsquerschnitt  $\sigma(W)$  der drei niedrigsten Triplet-Zustände des  $\text{N}_2$ -Moleküles durch Elektronenstoß in Abhängigkeit von der kinetischen Energie  $W$  der Elektronen; Anpassung an die Daten aus [Fon96, Bor73]. Rechts:  $F(W_0, T_e)$  aus Gleichung 5.11 in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur  $T_e$ .

Mit Hilfe dieser Eindringtiefe  $\lambda_{\text{eff}}$  kann nun die Wahrscheinlichkeit  $p(z, z_k)$  beschrieben werden, ein in der Raumladungsschicht in  $+z$ -Richtung beschleunigtes Elektron mit  $W > W_0$  im Abstand  $\Delta z = z - z_k$  (mit  $z > z_k$ ) im raumladungsfreien Raum hinter der Elektronenfront noch anzutreffenden. Gleichung 5.13 beschreibt dann die Abnahme der Dichte der Elektronen in  $+z$ -Richtung, die die Elektronenfront durchflogen haben und in das Plasmagebiet eindringen.

$$n_e(z_k) p(z, z_k) = n_i(z_k) e^{-\frac{z-z_k}{\lambda_{\text{eff}}}} \quad \text{für } z > z_k \quad \text{mit } n_e(z_k) = n_i(z_k) \quad (5.13)$$

Wobei  $n_e(z_k) = n_i(z_k)$  gilt, da am Ort der Elektronenfront noch Quasineutralität herrscht.

Das räumliche Dichteprofil der direkten Anregungsprozesse durch Elektronenstoß während einer einzigen Periodendauer der Anregungsfrequenz kann nun berechnet werden. Dazu wird das Produkt aus der Anregungswahrscheinlichkeit  $F(W_0, T_e)$  und der Dichteverteilung der betrachteten Elektronen über alle Aufenthaltsorte der Randschichtkante  $z_k$  integriert. Multipliziert man das Ergebnis mit der Anregungsfrequenz  $\omega/2\pi$ , so ergibt sich die räumliche Verteilung  $R(z)$  der Produktionsrate durch Elektronenstoß.

$$R(z) = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^z F(W_0, T_e) n_i(z_k) e^{-\frac{z-z_k}{\lambda_{\text{eff}}}} dz_k \quad (5.14)$$

Dazu wird für die Elektronentemperatur  $T_e$  jetzt die mittlere kinetische Energie der Elektronen in der Randschichtkante  $T_k$  aus Abschnitt 5.1 eingesetzt, wobei beachtet werden muß, daß  $T_k$  zusätzlich zu  $R(z)$  ebenfalls mit  $z_k$  variiert. Kombiniert man die Gleichungen 5.1, 5.8 und 5.11 ergibt sich 5.15:

$$R(z) = 3,25 n_G n_0 \sigma_0 \frac{\omega}{2\pi} \int_0^z \left(1 + \frac{3 kT_k}{2 W_0}\right)^{-\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{z_k}{z_0}\right)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{W_0}{kT_k} - \frac{z-z_k}{\lambda_{\text{eff}}}} dz_k \quad (5.15)$$

mit  $kT_k = 8 m_e z_0^2 \omega^2 \left( \left(1 - \frac{z_k}{z_0}\right)^{\frac{3}{2}} - \left(1 - \frac{z_k}{z_0}\right)^2 \right)$

Das Integral kann nicht analytisch gelöst werden und wird deshalb numerisch berechnet. Dabei wird eine Auflösung für  $z$  als auch für  $z_k$  von  $10 \mu\text{m}$  benutzt. Desweiteren werden zur Lösung die Größen  $z_0$ ,  $\lambda_{\text{eff}}$  und  $n_0$  benötigt.  $z_0$  ist die maximale Ausdehnung der Raumladungsschicht und kann aus den Ergebnissen für die axiale Verteilung der Ionendichte, die mit Hilfe der Sondenmessungen erzielt wurden, abgeschätzt werden. Bei einem Druck von  $50 \text{ Pa}$  und der Brennspannung  $100 \text{ V}$  beträgt  $z_0$  etwa  $5,5 \text{ mm}$  (vgl. Abschnitt 3.1.4).

$n_0$  ist die mittlere Ionendichte unmittelbar vor der Elektrode und kann aus den Sondenmessungen nicht bestimmt werden. Da  $n_0$  im Rahmen dieser Modellierung proportional zu  $R(z)$  ist kann  $n_0$  nach der Lösung von Gleichung 5.15 leicht durch den Vergleich mit den Meßergebnissen zum Zustand  $C^3\Pi_u$  berechnet werden.

Aufgrund der geringen Strahlungslebensdauer des  $C^3\Pi_u$  ( $\tau = 38 \text{ ns}$ ) kann nämlich davon ausgegangen werden, daß Diffusion und Stoßabregungsprozesse für die Teilchendichteverteilung des  $C^3\Pi_u$  eine vernachlässigbare Rolle spielen. Das axiale Profil der Anregung durch Elektronenstoß  $R_C(z)$  bestimmt demnach allein den räumlichen Verlauf der Teilchendichte  $n_C(z)$  für diesen Zustand. So berechnet sich  $n_0$  aus folgender Beziehung ( $A_{ij}$  Einsteinkoeffizient):

$$0 = R_C(z) - A_{ij} n_C(z) \quad (5.16)$$

Ähnlich kann mit dem Parameter  $\lambda_{\text{eff}}$  verfahren werden. Er wird ebenfalls durch den Vergleich der Verteilung  $R(z)$  aus der Modellierung und der gemessenen Dichteverteilung des  $C^3\Pi_u$  bestimmt. Tabelle 5.2 zeigt die sich aus dem Vergleich ergebenden Parameter  $n_0$  und  $\lambda_{\text{eff}}$  für die drei untersuchten Schwingungsniveaus  $v=0,1,2$  des  $C^3\Pi_u$ . Dabei wurden die gemessenen axialen Teilchendichteverteilungen bei den Entladungsparametern  $p = 50 \text{ Pa}$  und  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$  benutzt. Die maximale Ausdehnung der Raumladungszone wird mit  $z_0 = 5,5 \text{ mm}$  aus den Sondenmessungen übernommen. Da sich die Größen für alle drei Niveaus nur unwesentlich unterscheiden, kann als Ergebnis jeweils ein Mittelwert angegeben werden. Dazu ist in der Tabelle jeweils die Varianz und die Fehlerbreite aus der gemessenen Dichte angegeben.

Die Konzentration der Ionen unmittelbar vor der Elektrode berechnet sich zu  $n_0 = (3,6 \pm 1,5) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  und ist damit fast zwei Größenordnungen niedriger als die Ionendichte im Plasma ( $n_{i,\text{max}} \approx 1,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ). Dies entspricht der Erwartung. So läßt sich aus den Messungen von Woodcock et al. zur axialen Ionendichte an vergleichbaren Entladungen ein Verhältnis zwischen der Ionenkonzentration vor der Elektrode und Plasmagebiet von ca. 2% ermitteln [Woo85, Fre97, Woo97]. Ebenfalls fand M. Geigl eine Abnahme der Ionendichte um ca.  $10^{-2}$  mit Hilfe von PIC-MC-Rechnungen zu Argon-RF-Entladungen [Gei99].

Zustand	$n_0 / \text{cm}^{-3}$	$\lambda_{\text{eff}} / \text{mm}$
$C^3\Pi_u(v=0)$	$4,13 \cdot 10^8$	1,65
$C^3\Pi_u(v=1)$	$3,54 \cdot 10^8$	1,65
$C^3\Pi_u(v=2)$	$3,37 \cdot 10^8$	1,71
Mittel	$(3,6 \pm 0,7 \pm 0,8) \cdot 10^8$	$(1,67 \pm 0,05)$

**Tab. 5.2:** Ergebnisse für die Modellparameter  $n_0$  und  $\lambda_{\text{eff}}$  aus dem Vergleich der Rechnungen mit den gemessenen axialen Teilchendichteverteilungen der Zustände  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$  bei  $p = 50 \text{ Pa}$  und  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$  sowie  $z_0 = 5,5 \text{ mm}$ . Zu den gemittelten Werten sind jeweils die Varianz und die Fehlerbreite aus der gemessenen Dichte angegeben.

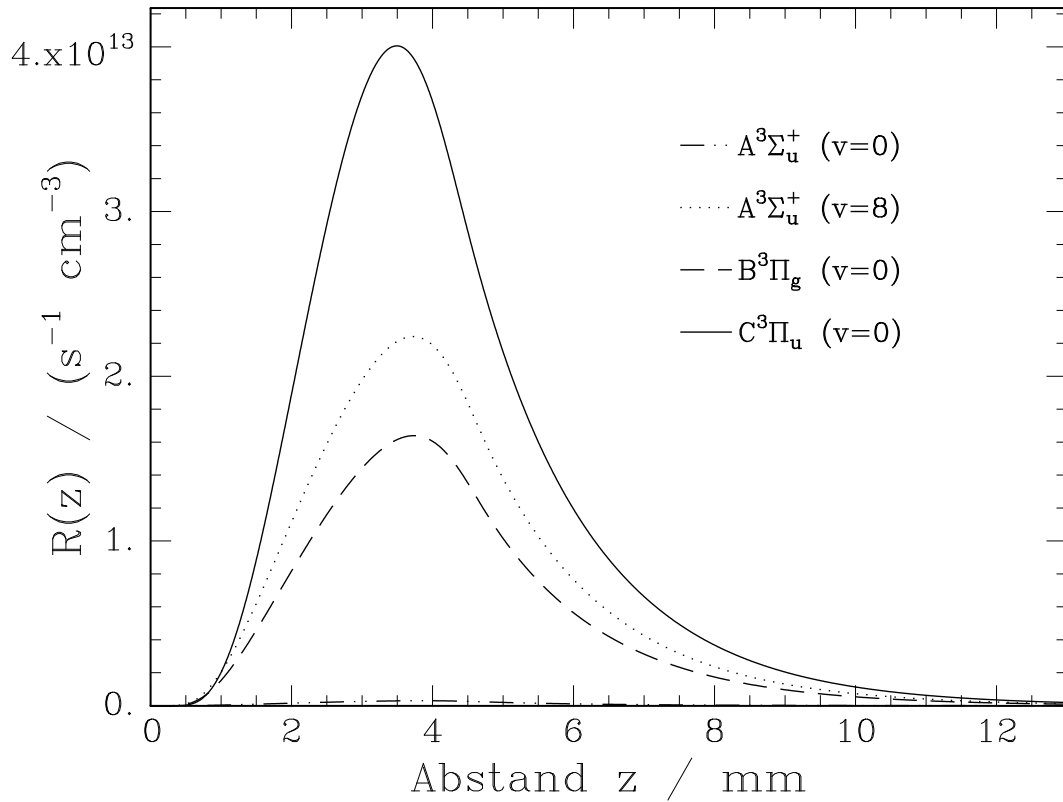
$\lambda_{\text{eff}}$  ergibt sich zu  $(1,67 \pm 0,05) \text{ mm}$ . Die im Rahmen des Modells für die gerichtete Bewegung der Elektronen mit der kinetischen Energie  $W_e \geq W_0$  angenommene effektive Reichweite der Elektronen ist damit um den Faktor 2,2 größer als die mittlere freie Weglänge der niederenergetischen Elektronen  $\lambda_e = 0,75 \text{ mm}$ .

Der Vollständigkeit halber muß an dieser Stelle drauf hingewiesen werden, daß das oben beschriebene Modell ausschließlich die Anregungsprozesse, die sich durch die Elektronenbewegung aufgrund der pulsierenden Randschicht ergeben, berücksichtigt. Anregungsstöße durch die wenigen Sekundärelektronen, die durch Ionenstöße an der Elektrode ausgelöst werden, sind vernachlässigt worden. Deren kinetische Energie ist aber aufgrund der hohen Feldstärke im elektrodennahen Bereich sehr hoch, so daß sie wohl für Ionisationsprozesse im gesamten Volumen eine Rolle spielen [Som89], nicht aber für die Anregungsraten der Triplett-Zustände.

Auch Stoßanregungsprozesse durch die Plasmaelektronen bei Elektronentemperaturen  $T_e \approx 1 \text{ eV}$  im quasineutralen Gebiet sind in das Modell nicht aufgenommen. Auf der Basis solcher Prozesse können die axialen Konzentrationsprofile z. B. des  $C^3\Pi_u$ -Zustandes aber nicht erklärt werden, da die mit der Sonde gemessene Plasmadichte eine davon gänzlich unterschiedliche räumliche Verteilung aufweist.

Abbildung 5.4 zeigt beispielhaft einige Ergebnisse des Modells für die Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=0,8)$ ,  $B^3\Pi_g(v=0)$ ,  $C^3\Pi_u(v=0)$ . Den Berechnungen wird ein Gasdruck  $p = 50 \text{ Pa}$  zugrunde gelegt sowie die dabei zu erwartende Randschichtdicke  $z_0 = 5,5 \text{ mm}$ . Für die Modellparameter  $n_0$  und  $\lambda_{\text{eff}}$  werden die gemittelten Werte aus Tabelle 5.2 benutzt.

Obwohl die benötigte Elektronenenergie für die Anregung eines  $A^3\Sigma_u^+$  kleiner ist als die für  $C^3\Pi_u$ , ergibt sich für  $C^3\Pi_u$  eine deutlich größere Anregungsrate. Dies ist auf die unterschiedlichen Querschnitte zurückzuführen (siehe Tabelle 5.1). Abgesehen von der absoluten Höhe der Verteilungen, sind die Profile für alle 4 Zustände



**Abb. 5.4:** Räumliche Profile der modellierten Produktionsrate  $R(z)$  für die Zustände  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0,8$ ),  $B^3\Pi_g$  ( $v=0$ ),  $C^3\Pi_u$  ( $v=0$ ). Sie sind berechnet aus Gleichung 5.15 mit Gasdruck  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $z_0 = 5,5 \text{ mm}$ ,  $n_0 = 3,6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $\lambda_{\text{eff}} = 1,67 \text{ mm}$ .

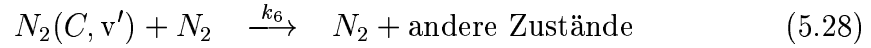
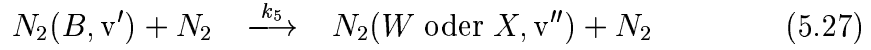
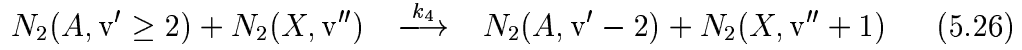
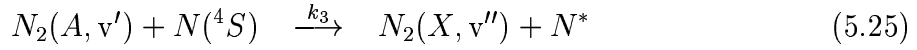
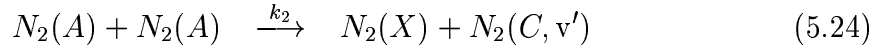
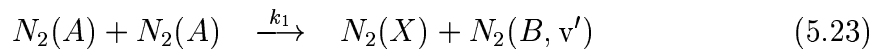
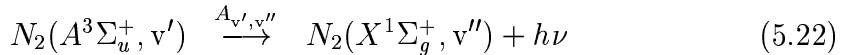
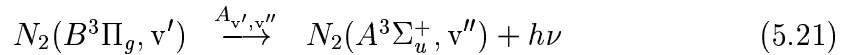
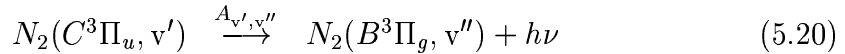
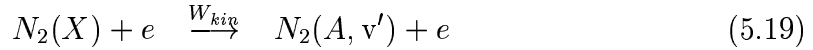
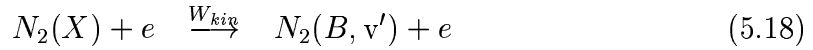
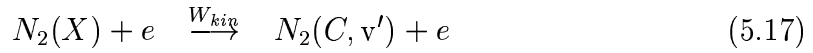
ähnlich. Allerdings finden sich die Maximalwerte der Rate für niederenergetische Zustände bei größeren Abständen zur Elektrode wieder als für die Zustände mit höherer Anregungsenergie. Dies liegt wiederum in der räumlichen Abhängigkeit der Elektronenenergie begründet (Gleichung 5.8).

## 5.2 Modellierung der axialen Verteilungen

In diesem Abschnitt soll die räumliche Dichteverteilung der betrachteten Triplett-Zustände im Plasma modelliert werden. Sie ergibt sich aus drei wesentlichen Vorgängen. Diese sind die Erzeugungsprozesse (Produktionsrate), die Diffusion der Spezies innerhalb des Plasmas und die Vernichtungsprozesse.

### 5.2.1 Prozesse im Plasma

Die im folgenden aufgelisteten Reaktionen der Spezies im Plasma sind für die Bilanzierung der Teilchendichten von Bedeutung.



Die Gleichungen 5.17 bis 5.19 beschreiben die Produktion der Triplett-Zustände durch direkten Elektronenstoß. Dieser Erzeugungsprozeß ist für alle drei betrachteten Zustände vor allem in der Plasmarandschicht von Bedeutung und ist in Kapitel 5.1 beschrieben und modelliert worden.

Der Zerfall der Zustände durch spontane optische Emission (Gleichungen 5.20 bis 5.22) ist sowohl für  $C^3\Pi_u$  als auch für  $B^3\Pi_g$  ein wichtiger Verlustprozeß. Für den Abbau des  $A^3\Sigma_u^+$  ist er nur von geringer Bedeutung, da die mittlere Lebensdauer hier sehr groß ist ( $\tau \approx 2$  s). Wohl aber spielt der spontane Zerfall jeweils höherer Zustände als Produktionsprozeß für  $B^3\Pi_g$  und vor allem für  $A^3\Sigma_u^+$  eine Rolle (Kaskadenprozesse). Die zugehörigen Einsteinkoeffizienten  $A_{v',v''}$  sind im Anhang A.1 aufgeführt.

Die Gleichungen 5.23 bis 5.28 beschreiben die Stoßprozesse der Moleküle untereinander. Die zugehörigen Ratenkoeffizienten finden sich in Tabelle 5.3. Durch einen

$v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	Quelle
$k_1$	-	24	39	19	16	15	11	9	[Pip88a, Cer81]
$k_2$	2,6	4,1	4,1	2,8	1,0	-	-	-	[Pol72, Hay73] [Pip88b]
$k_3$	5	6,5	6,5	0	5	5	5	5	[Cer84, You68]
$k_4$	0	0	$5 \cdot 10^{-4}$	0,0038	0,013	0,026	0,051	0,24	[Lev78, Dre73]
$k_5$	1	1,2	1,6	2,54	2,43	2,8	3,2	5,5	[Rot81, Pla85] [Ben99]
$k_6$	1,4	3,7	8	8,8	-	-	-	-	[Ant66, Bec77] [Uro83, Pan98]

**Tab. 5.3:** Ratenkoeffizienten für Gleichungen 5.24 bis 5.28 in  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , jeweilige Quellen sind angegeben. Die Zahlenwerte von  $k_1, k_2$  gelten für den Schwingungsgrundzustand des  $A^3\Sigma_u^+$ ; die Werte für  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$  sind ähnlich.

Stoß zwischen zwei  $A^3\Sigma_u^+$  kann ein  $C^3\Pi_u$  oder ein  $B^3\Pi_g$  gebildet werden. Dieser Vorgang ist ein wichtiger Verlustprozeß für  $A^3\Sigma_u^+$  in niedrigen Schwingungsniveaus ( $v=0,1$ ) und gleichzeitig ein geringer Produktionszweig für  $C^3\Pi_u$  und  $B^3\Pi_g$ . Ebenso führen Stöße mit atomarem Stickstoff  $N(^4S)$  zu einem relativ effizienten Abbau des  $A^3\Sigma_u^+$  (Gleichung 5.25). Da die genaue Dichteverteilung des  $N(^4S)$  in dieser Arbeit nicht bekannt ist, kann die Bedeutung des letzteren Prozesses nur abgeschätzt werden. Einige Autoren [Gue97] konnten ein Verhältnis  $n(N_2(A^3\Sigma_u^+))/n(N(^4S)) \approx 0,1$  für RF-Entladungen nachweisen. So wird unter Berücksichtigung der Ratenkoeffizienten  $k_1, k_2, k_3$  der Abbau des  $A^3\Sigma_u^+$  durch Stöße mit  $N(^4S)$  nicht größer sein als der durch Stöße des  $A^3\Sigma_u^+$  untereinander.

Für den Verlust an  $A^3\Sigma_u^+$  in höherer Schwingungszuständen ( $v \geq 2$ ) sind Stöße mit Stickstoffmolekülen im elektronischen Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  maßgeblich verantwortlich. Obwohl die Ratenkoeffizienten  $k_4$  für diesen Prozeß deutlich kleiner sind, führt die sehr viel höhere Dichte der möglichen Stoßpartner  $N_2$  zu einer effizienten Reduzierung der Schwingungsanregungen.

Auch bei  $B^3\Pi_g$  ist die Verlustrate durch Quenching zu beachten (Gleichung 5.27). Bei den in dieser Arbeit benutzten Teilchendichten  $n(N_2) \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ist die Quenchingrate in der Größenordnung des Strahlungserfalles zu erwarten. Die Produkte bei solchen Stoßreaktionen können schwingungsangeregte  $X^1\Sigma_g^+$  oder  $A^3\Sigma_u^+$  aber auch der  $W^3\Delta_u$  sein. Vor allem letzterer ist sehr langlebig und stellt ein Reservoir für die mögliche Rückreaktion zu  $B^3\Pi_g$  dar [Bac94]. So ist die Ratenkonstante z. B. für die Stoßreaktion  $B^3\Pi_g(v=2) \rightarrow W^3\Delta_u(v')$  mit  $k = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Rot81, Rot82] nur etwa eine Ordnung größer als die für die Rückreaktion  $W^3\Delta_u(v=2) \rightarrow (B^3\Pi_g(v''))$  mit  $k \approx 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Daten aus [Cov73, Sad83, Bac93]). Deshalb ist im Gleich-

gewichtszustand ein erheblich geringerer Verlust an  $B^3\Pi_g$  zu erwarten als sich aus Gleichung 5.27 berechnet.

Abbauprozesse des  $C^3\Pi_u$  durch Stöße finden nach Gleichung 5.28 zwar statt, müssen aber in der Modellierung nicht berücksichtigt werden, da der Zerfall durch spontane optische Emission ( $\tau \approx 36$  ns) mit deutlich größerer Rate erfolgt. So beträgt die Abbaurate pro Molekül des  $C^3\Pi_u(v=0)$  durch Stöße bei 50 Pa:  $n_{N_2} \cdot k_6 \approx 1,7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  und für den Strahlungszzerfall:  $\tau^{-1} \approx 2,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

### 5.2.2 Prozesse an der Wand

Durch die räumliche Begrenzung des Plasmas, die Wechselwirkung mit der Reaktorwand, finden ebenfalls Abbauprozesse der angeregten Moleküle statt. Vor allem Spezies mit einer hohen mittleren Lebensdauer können durch Diffusion in die Randbereiche der Gasentladung gelangen und dort in Kontakt mit der Reaktorwand treten. Dabei spielt das Material, aus dem die Wand gefertigt ist, eine große Rolle und entscheidet mit darüber, welcher Anteil der Teilchen reflektiert wird oder den Verlust der Anregungsenergie erleidet. Verschiedene Autoren [Ste94, Fuj88] geben für eine Wandoberfläche aus Quarzglas Reflexionskoeffizienten  $\alpha$  zwischen 60% und 80% für  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  an. Für Edelstahl ist  $\alpha$  deutlich kleiner. Als ein Ergebnis aus dem Vergleich dieser Modellrechnungen mit den Meßergebnissen kann der Reflexionskoeffizient  $\alpha$  allerdings nur grob mit  $< 50\%$  abgeschätzt werden (vgl. Abschnitt 5.3).

Der Verlust an metastabilen Molekülen kann mit Hilfe einer Bilanz der Teilchenströme beschrieben werden, die im inhaltlichen den Rechnungen von [Fuj88] sowie [Bei97] folgt. Die Stromdichte der Teilchen, die aus einem Volumen innerhalb einer mittleren freien Weglänge auf die Wand treffen, beträgt  $\frac{1}{4} \bar{v}_{th} n(z)$  [Laf98]. Dabei ist  $\bar{v}_{th}$  die mittlere thermische Geschwindigkeit und  $n(z)$  die Dichte der Teilchen im jeweils betrachteten Anregungszustand in Abhängigkeit vom Abstand  $z$  (räumliche Koordinate). Berücksichtigt man den Diffusionsstrom aufgrund des Dichtegradients innerhalb einer mittleren freien Weglänge vor der Elektrode, so ergibt sich für die Stromdichte  $j_{hin}$  auf die Elektrode.

$$j_{hin} = -\frac{1}{4} \bar{v}_{th} n(z) - \frac{1}{2} D \frac{\partial}{\partial z} n(z) \quad (5.29)$$

Dabei ist  $D$  die Diffusionskonstante der metastabil angeregten Moleküle. Der Rückstrom durch die Reflexion an der Wand beträgt:  $j_{rück} = -\alpha j_{hin}$ . Der Gesamtstrom  $j = j_{hin} + j_{rück}$  muß aber allein durch Diffusion beschrieben werden können und wird deshalb dem Diffusionsstrom gleichgesetzt:

$$j = j_{hin} + j_{rück} = j_{hin}(1 - \alpha) \stackrel{!}{=} -D \frac{\partial}{\partial z} n(z) \quad (5.30)$$

Für den Dichtegradienten an der Wand ( $z=0$ ) ergibt sich somit folgende 'Wandbedingung':

$$\frac{\partial}{\partial z}n(z) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \frac{\bar{v}_{\text{th}}}{2D} n(z) \quad \text{an der Stelle } z = 0 \quad (5.31)$$

### 5.2.3 Bestimmungsgleichung

Zur Modellierung der räumlichen Dichteprofile wird von der Kontinuitätsgleichung ausgegangen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Teilchendichte der einzelnen metastabilen Zustände zeitlich konstant ist:

$$\frac{\partial}{\partial t}n(z) = 0 \quad (5.32)$$

Diese Annahme gilt für alle Zustände, deren mittlere Lebensdauer im Plasma deutlich größer ist als die Periodendauer der Brennspannung. Letztere beträgt bei den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit mit  $\nu = 27,12$  MHz ungefähr 36,9 ns. Die Teilchendichteverteilung des  $C^3\Pi_u$  mit einer mittleren Strahlungslebensdauer von  $\tau \approx 36$  ns wird innerhalb der RF-Periode nicht konstant sein. Sie wird deshalb in der vorliegenden Modellierung als zeitlicher Mittelwert betrachtet.

Als Bestimmungsgleichung für die jeweilige Teilchendichte  $n(z)$  ergibt sich:

$$D \frac{\partial^2}{\partial z^2} n(z) - K_l n(z) - k_q n(z)^2 + P(z) = 0 \quad (5.33)$$

mit  $K_l = A_{v',v''} + \sum_i k_i n_i$

Der erste Term beschreibt die Änderung der Dichte aufgrund der Diffusionsströme. Die linearen Abbauraten können im Koeffizient  $K_l$  zusammengefaßt, die in quadratischer Abhängigkeit von  $n(z)$  (z. B. Reaktionsgleichung 5.23) durch den Koeffizienten  $k_q$  wiedergegeben werden. Der Produktionsterm  $P(z)$  wird jeweils mit Hilfe der bereits in Kapitel 5.1 modellierten räumlichen Verteilung der Anregungsrate  $R(z)$  durch direkten Elektronenstoß bestimmt. Für den Zustand  $C^3\Pi_u$  entspricht sie der gesamten Produktionsrate  $P_C(z) = R_C(z)$  in der Randschicht, da davon ausgegangen werden kann, daß andere Bildungsprozesse im Plasma eine vernachlässigbare Rolle spielen [Ben95a, Ben95b].

Für die Zustände  $B^3\Pi_g$  und  $A^3\Sigma_u^+$  müssen allerdings Kaskadenprozesse aus den jeweils energetisch höher gelegenen Zuständen berücksichtigt werden (Gleichungen 5.20 bis 5.21). So trägt z. B. der Strahlungzerfall des  $C^3\Pi_u$  aufgrund seiner geringen mittleren Lebensdauer  $\tau \approx 36$  ns erheblich zur Produktion einzelner Schwingungsniveaus des  $B^3\Pi_g$  bei. Ebenso spielt der Zerfall des  $B^3\Pi_g$  ( $\tau \approx 6 \mu\text{s}$ ) eine wichtige Rolle für die Erzeugung des  $A^3\Sigma_u^+$ . Dabei müssen die unterschiedlichen Übergangswahr-



scheinlichkeiten zwischen den einzelnen Schwingungsniveaus beachtet werden. Die Produktionsraten werden dann wie folgt beschrieben:

$$\begin{aligned}
 P_{C,v}(z) &= R_{C,v}(z) \\
 P_{B,v''}(z) &= R_{B,v''}(z) + \sum_{v'} A_{v',v''} n_{C,v'}(z) \\
 P_{A,v''}(z) &= R_{A,v''}(z) + \sum_{v'} A_{v',v''} n_{B,v'}(z)
 \end{aligned} \tag{5.34}$$

Dabei sind  $A_{v',v''}$  wieder die Einsteinkoeffizienten. Die Indizes bezeichnen den jeweiligen elektronischen Anregungszustand ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) und das jeweilige Schwingungsniveau  $v$ . Die Produktionszweige für  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  nach Gleichungen 5.23 und 5.24 spielen eine geringe Rolle und werden im Rahmen dieses einfachen Modelles für die axialen Verteilungen des  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  nicht berücksichtigt.

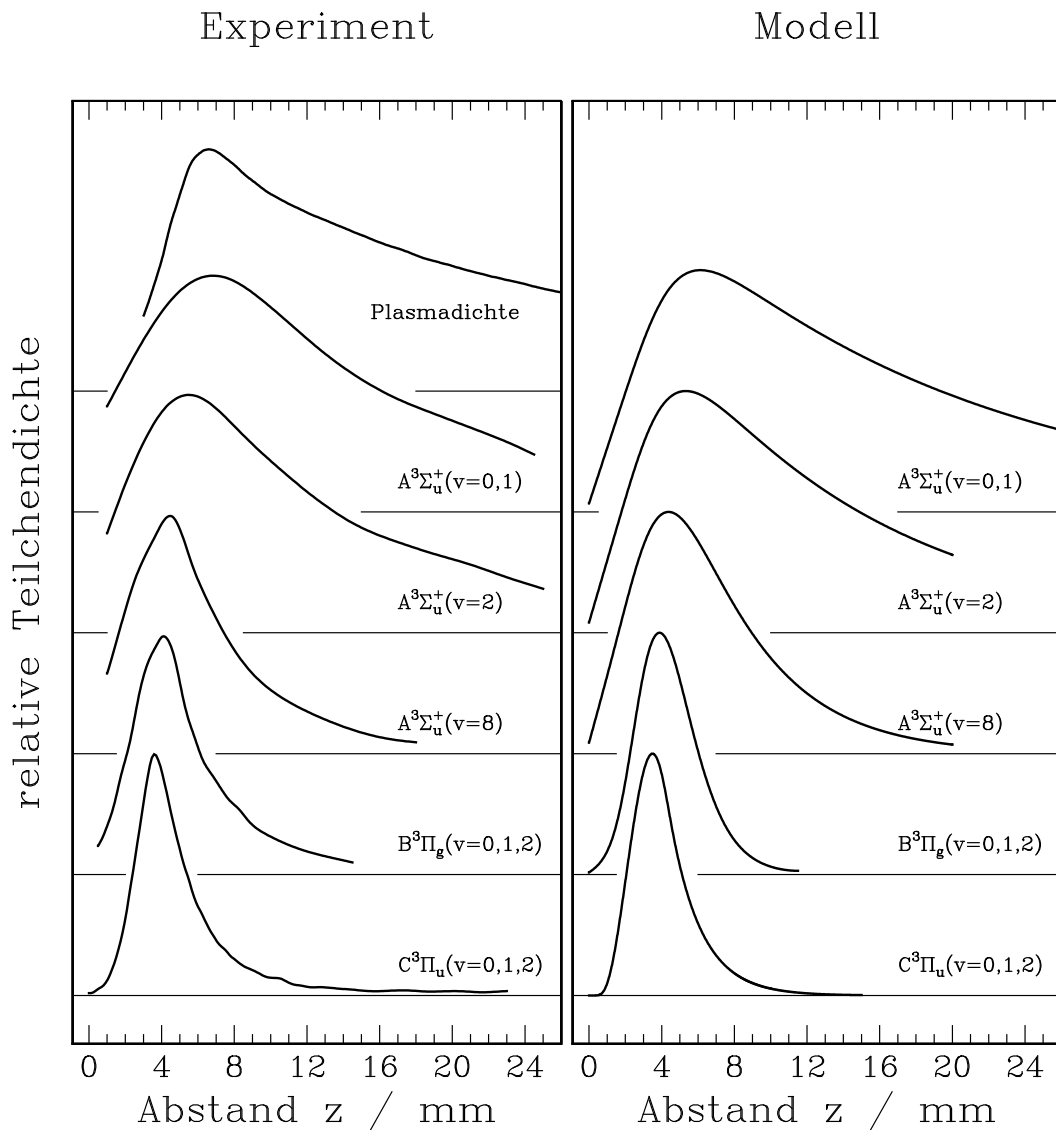
Als Nebenbedingung zur numerischen Lösung der Bestimmungsgleichung 5.33 werden die Abbauprozesse benutzt, die durch direkten Kontakt der Teilchen mit der Elektrode erfolgen ('Wandbedingung' Gleichung 5.31). Als weitere Nebenbedingung soll die Teilchendichte für sehr große Abstände zur Elektrode ( $z \rightarrow \infty$ ) verschwinden:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} n(z) = 0 \tag{5.35}$$

### 5.3 Diskussion und Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

Mit Hilfe der Modellierungen aus den vorangegangenen Abschnitten können die axialen Teilchendichteprofile für alle untersuchten Triplett-Zustände berechnet und mit den experimentell bestimmten Verteilungen verglichen werden. Die Diskussion soll sich dabei zunächst auf die Ergebnisse für den 'Hauptarbeitspunkt' mit  $p = 50$  Pa und  $U_{\text{eff}} = 100$  V beschränken. In Abbildung 5.5 sind die axialen Teilchendichteprofile für die Zustände  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0,1,2,8$ ),  $B^3\Pi_g$  ( $v=0,1,2$ ) und  $C^3\Pi_u$  ( $v=0,1,2$ ) normiert dargestellt. Der linke Teil der Abbildung zeigt die im Experiment gemessenen Verteilungen. Die Meßreihen sind zwecks größerer Übersichtlichkeit wieder als geschlossene Linien eingezeichnet. Im rechten Teil sind die mit der Modellrechnung bestimmten Profile zu sehen.

Der Verlauf der einzelnen Teilchendichten wird durch die Modellierung recht gut wiedergegeben. Die genauere Analyse kann mit Hilfe von charakteristischen Parametern der Profile, die schon zum Ende von Kapitel 3 benutzt wurden, erfolgen. So sind in Tabelle 5.4 jeweils die Abstände  $z_{\text{max}}$  der Dichtemaxima von der Elektrode sowie die jeweilige axiale Breite der Verteilung (Halbwertsbreite HWB) aufgeführt. Die angegebenen Fehlerbreiten geben die experimentellen Unsicherheiten an und enthalten ebenso das jeweilige Auflösungsvermögen.



**Abb. 5.5:** Normierte Darstellung der axialen Teilchendichteprofile  $n(z)$  für die Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=0,1,2,8)$ ,  $B^3\Pi_g(v=0,1,2)$ ,  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$ . Links: experimentelle Ergebnisse, Rechts: Ergebnisse aus der Modellierung; bei Gasdruck  $p = 50 \text{ Pa}$  sowie Brennspannung  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$

Die axialen Lagen der Maxima werden durch die Modellierungen für alle Zustände gut reproduziert. Bei den niedrigsten untersuchten Niveaus  $A^3\Sigma_u^+(v=0,1)$  zeigt sich eine geringe Abweichung. Auch die jeweilige Breite der Verteilungen wird angemessen wiedergegeben. Jedoch zeigen sich Unterschiede bei den langlebigen Zuständen  $A^3\Sigma_u^+$ .

Insgesamt können die Ergebnisse als Bestätigung der im Rahmen der Modellierung gemachten Annahmen interpretiert werden. Obwohl die direkten Anregungsprozesse

Zustand	$z_{\max}$ / mm		HWB / mm	
	Exp.	Modell	Exp.	Modell
$A^3\Sigma_u^+(v=0,1)$	$6,5 \pm 0,2$	6,2	$14 \pm 0,5$	16,9
$A^3\Sigma_u^+(v=2)$	$5,4 \pm 0,2$	5,35	$12,1 \pm 0,5$	13,1
$A^3\Sigma_u^+(v=8)$	$4,3 \pm 0,1$	4,4	$6,0 \pm 0,3$	7,25
$B^3\Pi_g(v=0,1,2)$	$3,9 \pm 0,1$	3,88	$4,1 \pm 0,2$	3,85
$C^3\Pi_u(v=0,1,2)$	$3,5 \pm 0,1$	3,49	$3,0 \pm 0,1$	3,08

**Tab. 5.4:** Zusammenstellung der parametrisierten Ergebnisse zur Charakterisierung der axialen Teilchendichteverteilungen: Lage des Dichtemaximums  $z_{\max}$ , axiale Breite der Verteilung (HWB), jeweils aus den Messungen bzw. aus der Modellierung bei  $p = 50 \text{ Pa}$  und  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$  extrapoliert. Die Fehlerbreiten geben die Reproduzierbarkeit der gemessenen Profile wieder.

aller Triplett-Zustände fast ausschließlich auf die durch die pulsierende Randschichtkante geheizten Elektronen zurückzuführen sind, zeigen die verschiedenen Niveaus sehr unterschiedliche axiale Teilchendichteverteilungen. Der Schwerpunkt des Konzentrationsprofils des  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  liegt sogar deutlich innerhalb des quasineutralen Plasmagebietes. Diese scheinbare Diskrepanz kann mit Hilfe der Modellierung aufgeklärt werden. So bestätigen die Rechnungen, daß ein Großteil der langlebigen Spezies ( $A^3\Sigma_u^+$ ) durch Wandstöße an der Elektrode deaktiviert werden. Dieser einseitige Verlust an Teilchen verschiebt den Schwerpunkt des Dichteprofiles so deutlich in das quasineutrale Plasmagebiet hinein, daß die räumliche Verteilung der direkten Anregungsprozesse nicht mehr erkennbar ist. In abgeschwächter Form gilt diese Aussage auch für die übrigen untersuchten Zustände. Lediglich für die Verteilung des  $C^3\Pi_u$ -Zustandes haben Deaktivierungsstöße an der Wand keine Bedeutung. Durch die kurze Strahlungslebensdauer sind diffusive Eigenschaften vernachlässigbar.

### Absolute Teilchendichte

Zur Bestimmung der absoluten Teilchendichten wird das Modell nicht herangezogen. Die als ein Ausgangspunkt der Modellierung angenommene Ionendichteverteilung innerhalb der Randschicht ( $n_i(z) = n_0 (1 - z/z_0)^{-\frac{1}{2}}$ ) kann jedoch mit Hilfe des Randschichtmodelles (Abschnitt 5.1) über die Teilchendichte des  $C^3\Pi_u$  quantitativ präzisiert werden. So wurde die Dichte  $n_0$  der Ionen unmittelbar vor der Elektrode zu  $(3,6 \pm 1,5) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  bestimmt.

Da im Rahmen des Modells zu den Dichteprofilen (Abschnitt 5.2) der übrigen Zustände nur die wichtigsten Produktions- und Verlustprozesse berücksichtigt werden konnten, lassen die Ergebnisse dieser recht einfachen Modellierung keine detaillierten Vergleiche der Absolutwerte der Teilchendichten zu.

### Abhängigkeit vom Entladungsdruck

Über die Druckabhängigkeit kann das Modell durchaus Aussagen machen. Eine wichtige vorausgesetzte Annahme ist jedoch die Kenntnis der axialen Ionendichteverteilung und damit der Ausdehnung der Randschicht  $z_0$ . Die Variation dieses Parameters mit dem Entladungsdruck müßte deshalb 'von außen' hineingesteckt werden. Die Druckabhängigkeit der übrigen benutzten Größen wie mittlere freie Weglängen, Raten- und Diffusionskonstanten sind allerdings bekannt. So würde vor allem durch den Diffusionsstrom  $D \frac{\partial^2}{\partial z^2} n(z)$ , der mit  $1/z^2$  skaliert, der in den Experimenten ermittelte Ähnlichkeitsparameter  $z^2 \cdot p$  (vgl. Abschnitt 3.2) erklärt werden, da die dabei benutzte Diffusionskonstante  $D$  eine  $1/p$ -Abhängigkeit aufweist [Ste94]. Detaillierte Rechnungen wurden dazu aber nicht durchgeführt.

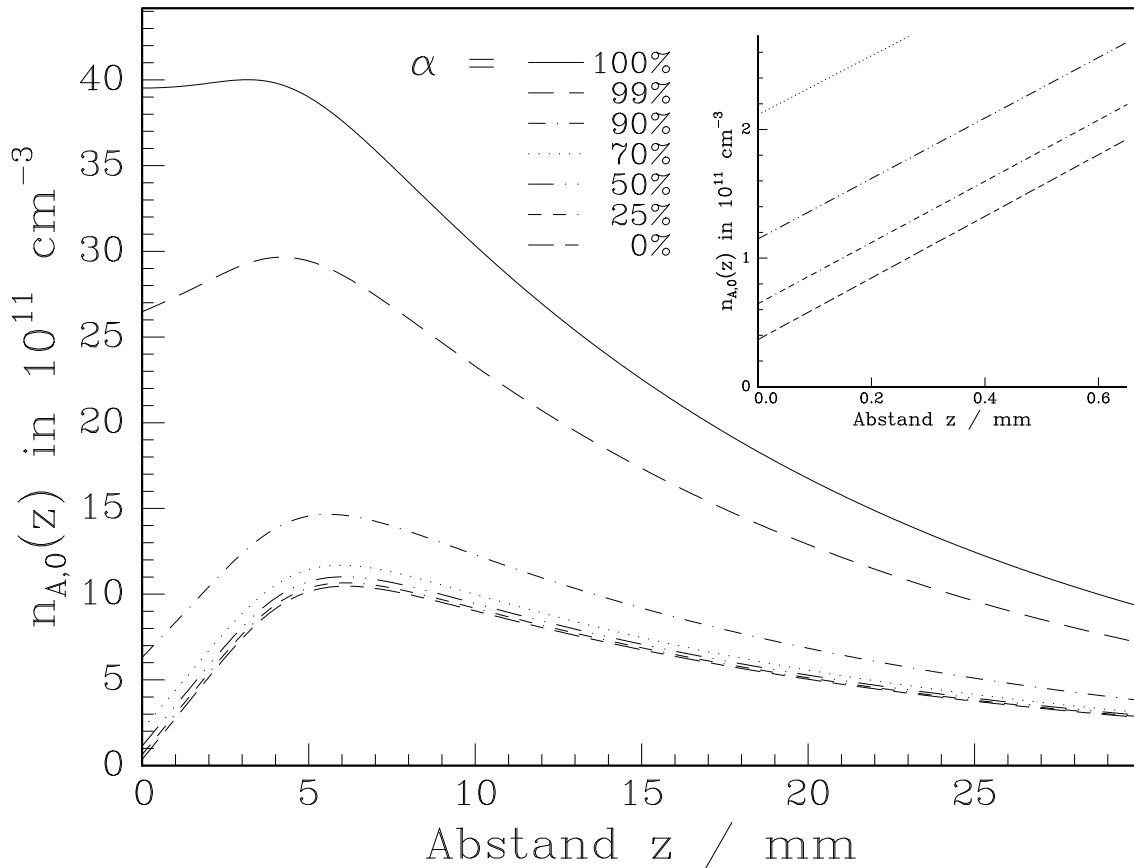
### Abhängigkeit von der Brennspannung

Die Abhängigkeit von der Brennspannung ist bereits in der Modellierung der Randschichtprozesse enthalten. Explizit geht die Höhe des Elektrodenpotentials und damit der elektrischen Feldstärke in der Randschicht nicht in die Rechnungen ein, da der Gewinn an kinetischer Energie der Elektronen in der in Abschnitt 5.1 aufgezeigten Vorstellung nur vom Geschwindigkeitsunterschied vor und nach einem in der Randschichtkante vollführten elastischen Stoß abhängt. Trotzdem wird die Höhe der Brennspannung in Form der Ionendichte und damit auch der Elektronendichte in der Modellierung berücksichtigt. Die Ionendichte steigt linear mit der Erregerspannung ([Mei96, Mei98]) und ist in Form der Größe  $n_0$  proportional zur modellierten Anregungsdichterate  $R(z)$  (vgl. Gleichung 5.15). Damit sollten auch die Teilchendichten der Zustände, die nur gering von Diffusion beeinflusst sind, linear mit der Brennspannung zunehmen. Diese Aussage steht in völliger Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen zur Abhängigkeit von der Brennspannung der axialen Dichteprofile der Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$ ,  $B^3\Pi_g(v=0,1,2)$  und  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$ , die in Kapitel 3.3 beschrieben sind.

### Einfluß des Reflexionskoeffizienten $\alpha$

Mit Hilfe der Modellierung konnte gezeigt werden, daß Stöße mit der Elektrode und der damit verbundene Anregungsverlustprozeß für die axiale Konzentrationsverteilung der langlebigen Triplet-Zustände von Bedeutung sind. Aus dem Vergleich zwischen experimentellen und modellierten Ergebnissen zum  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$ -Zustand kann die Annahme eines kleineren Reflexionskoeffizienten an Edelstahloberflächen, als er in der Literatur z. B. für Quarzglas angegeben wird, bestätigt werden. In Abbildung 5.6 sind die modellierten axialen Verteilungen des  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  für verschiedene Reflexionskoeffizienten  $\alpha$  zwischen 0% und 100% dargestellt. Die Absolutwerte der Verteilungen sind dabei so gewählt, daß das Profil für  $\alpha = 25\%$  dem experimentell bestimmten entspricht. Außerdem wurden in Analogie zu den vorherigen Abschnitten die Modellparameter  $z_0 = 5,5$  mm und  $\lambda_{\text{eff}} = 1,67$  mm bei  $p = 50$  Pa benutzt.

Unter der Voraussetzung, daß keines der Teilchen bei einem Stoß mit der Elektrode bei  $z = 0$  mm seine Anregungsenergie verliert ( $\alpha = 100\%$ ), zeigt sich das Maximum des Konzentrationsprofils bei ca.  $z = 3,2$  mm. Es liegt näher an der Elektrode als



**Abb. 5.6:** Modellierter Einfluß der Variation des Reflexionskoeffizienten  $\alpha$  auf die axialen Konzentrationsprofile  $n(z)$  des Zustandes  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  bei  $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $z_0 = 5,5 \text{ mm}$ ,  $\lambda_{\text{eff}} = 1,67 \text{ mm}$ .

der Ort der höchsten Produktion für den  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$ , die durch Kaskadenprozesse über den  $C^3\Pi_u$  erfolgt. Mit Verringerung des Reflexionskoeffizienten steigt die Zahl der Stoßabregungen und unmittelbar vor der Elektrode tritt ein starker Teilchenverlust an  $A^3\Sigma_u^+$  auf. Dadurch wird der Schwerpunkt der Teilchendichteverteilung in Richtung des Plasmagebietes verschoben und die Konzentration sinkt im gesamten Volumen. So befindet sich das Maximum der Verteilung für  $\alpha = 90\%$  bereits bei  $z = 5,6 \text{ mm}$  und die Teilchendichte ist um den Faktor 2,75 gesunken.

Unterhalb von 70% reagieren die axialen Profile jedoch nicht sehr empfindlich auf die Variation des Reflexionskoeffizienten. Die Konzentrationsverteilungen liegen hier dicht beieinander. So kann der Koeffizient für Edelstahl im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur grob angegeben werden. Er ergibt sich zu  $\alpha < 50\%$ .

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist eine Apparatur zur Plasmadiagnostik an asymmetrischen RF-Niederdruckgasentladungen aufgebaut worden. Die Apparatur ermöglicht Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie, Optische Emissionsspektroskopie sowie die Diagnostik mittels elektrischer Sonden. Das Detektionsgebiet aller drei Verfahren kann räumlich innerhalb des Entladungsvolumens variiert werden, so daß die räumlichen Verteilungen der Teilchendichten bestimmter Plasmaspezies untersucht werden können.

Mit LIF wurden die Teilchenkonzentrationen der  $N_2$ -Triplet-Zustände  $A^3\Sigma_u^+$  in den Schwingungsniveaus  $v=0,1,2,8$  und  $B^3\Pi_g$  mit  $v=0,1$  in Abhängigkeit vom Abstand  $z$  zur RF-Elektrode untersucht. Dabei wurde der axiale Abstand von 0,2 mm bis 24 mm bei Gasdrücken zwischen 30 Pa und 100 Pa und Brennspannungen bis 250 V (Effektivwert) variiert. Die räumlichen Teilchendichteprofile der Zustände  $B^3\Pi_g(v=1,2)$  und  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$  wurden zusätzlich mit OES bestimmt. Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien der Doppelsonde konnte die räumliche Verteilung der Ionendichte bis zu Abständen von 75 mm von der Elektrode bestimmt werden.

Die untersuchten Plasmaspezies zeigen zum Teil sehr unterschiedliche Teilchendichteverteilungen. So finden sich die größten Teilchendichten des kurzlebigen  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$  und des  $B^3\Pi_g(v=0,1,2)$  in der Plasmarandschicht vor der RF-Elektrode. Die Dichte nimmt sowohl in Richtung Elektrode als auch in Richtung des quasineutralen Plasmagebietes sehr rasch ab. Das Maximum der Konzentration des  $B^3\Pi_g$  liegt jedoch verglichen mit dem des  $C^3\Pi_u$  in geringfügig größerer Entfernung von der Elektrode. Ebenso ist der Schwerpunkt der Dichteverteilung des  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  weiter in Richtung des quasineutralen Plasmagebietes verschoben, jedoch noch innerhalb der Plasmarandschicht. Im Gegensatz dazu finden sich die größten Konzentrationen der niedrigsten Schwingungsniveaus des Zustandes  $A^3\Sigma_u^+(v=0,1)$  bereits im eigentlichen Plasmagebiet, wo auch die Ionendichte maximal ist.

Zur Klärung der physikalischen Hintergründe der Unterschiede in den Profilen ist eine analytische Modellierung entwickelt worden. Der erste Teil des Modelles befaßt sich mit dem Heizmechanismus der Elektronen in der pulsierenden Randschicht und der daraus resultierenden Anregungsraten für die Triplet-Zustände. Damit konnte

die axiale Teilchendichteverteilung des sehr kurzlebigen  $C^3\Pi_u$ -Zustandes, der fast ausschließlich durch direkte Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  des  $N_2$  produziert wird, recht gut beschrieben werden.

Im zweiten Teil der Modellierung werden die für die Produktions- und Verlustraten der anderen Zustände wichtigen Eigenschaften wie Diffusion, Stoßdeaktivierung, Strahlungskaskaden aus den elektronisch höher liegenden Zuständen sowie Verlustprozesse durch Wandstöße berücksichtigt.

Da die gemessenen Teilchendichteverteilungen durch die modellierten befriedigend reproduziert werden, können die unterschiedlichen axialen Profile so verstanden werden: Für relativ langlebige Zustände sind die durch Diffusion ermöglichten Wandstöße an der Elektrode von zentraler Bedeutung. Da die Anregungsenergie bei einem Stoß mit der Edelstahloberfläche verloren gehen kann, sinkt die Teilchenkonzentration unmittelbar vor der Elektrode sehr stark ab. Durch diesen räumlich einseitigen Teilchenverlust verschiebt sich der Schwerpunkt der Dichteverteilung zu größeren Abständen und läßt das axiale Profil der Anregungsrate durch Elektronenstoß nicht mehr erkennen. Die im Plasmavolumen nur schwer abbaubaren Zustände  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0,1$ ) sind stärker durch Diffusion beeinflusst als der  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=8$ ), der effektiv durch Quenchingstöße abgebaut wird. Deshalb ist die Verschiebung des Dichtemaximums bei letzterem deutlich geringer als für  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0,1$ ), deren Konzentrationsschwerpunkt sich schon deutlich außerhalb der Randschicht im quasineutralen Plasmagebiet befindet. Mit zunehmender Bedeutung der Diffusion verbreitern sich die axialen Verteilungen. Im Gegensatz zu den langlebigen Spezies spielt die Diffusion für die räumliche Verteilung des  $C^3\Pi_u$  keine Rolle. Deshalb entspricht das axiale Dichteprofil dem axialen Profil der Produktionsrate.

Aus dem Vergleich zwischen experimentellen und modellierten Ergebnissen bestätigt sich ebenfalls die Annahme eines kleineren Reflexionskoeffizienten für die Zustände  $A^3\Sigma_u^+$  und  $B^3\Pi_g$  an Edelstahloberflächen als er in der Literatur z. B. für Quarzglas angegeben wird. Die axialen Verteilungen reagieren jedoch nicht sehr empfindlich auf die Variation des Reflexionskoeffizienten unterhalb von 70 %. So kann der Koeffizient für Edelstahl im Rahmen dieser Arbeit nur grob angegeben werden. Er ergibt sich zu  $\alpha < 50$  %.

Da die Bestimmung von absoluten Teilchenkonzentrationen bei LIF nur schwer möglich ist, wurde ein spezielles Experiment zur Rayleighstreuung an  $N_2$  aufgebaut, mit dessen Hilfe die mit der LIF gemessenen Fluoreszenzsignale auf absolute Teilchendichten kalibriert werden konnten. Mit dieser Methodik wurden die absoluten Teilchendichten der Zustände  $A^3\Sigma_u^+$  und  $B^3\Pi_g$  bestimmt. Durch Vergleichsmessungen zwischen LIF und OES am  $B^3\Pi_g$ -Zustand konnte ebenfalls die Konzentration des nicht mit LIF nachweisbaren  $C^3\Pi_u$  absolut gemessen werden.

So beträgt die Konzentration im Maximum der Verteilung des  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0$ )  $(9,1 \pm 1,8) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , was einem Anregungsgrad von  $7,5 \cdot 10^{-5}$  entspricht (bei einem Gasdruck von 50 Pa und 100 V Brennspannung). Die Konzentration des  $B^3\Pi_g$  ( $v=0$ )

liegt mit  $(4,8 \pm 1) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ , mehr als 2 Größenordnungen darunter. Der Teilchendichte im Zustand  $C^3\Pi_u(v=0)$  beträgt nur  $(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (Anregungsgrad  $10^{-10}$ ).

Die axialen Profile sind für drei verschiedene Gasdrücke bestimmt worden. Die Ergebnisse zeigen, daß sich die Druckabhängigkeit der Verteilungen des niedrig schwingungsangeregten  $A^3\Sigma_u^+$  mit Hilfe eines Ähnlichkeitsparameters beschreiben läßt. Für Gasdrücke  $p$  zwischen 30 und 100 Pa sind die normierten Profile in der Auftragung gegen  $z^2 \cdot p$  quasi identisch. Für die axiale Verteilung der Plasmadichte gilt dies ebenfalls für den untersuchten Druckbereich zwischen 5 und 60 Pa.

Beim Entladungsdruck 50 Pa ist die Abhängigkeit der Konzentrationsprofile von der Brennspannung untersucht worden. Die absoluten Teilchendichten der Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$ ,  $B^3\Pi_g(v=0,1,2)$  und  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$  weisen dabei im untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit auf. Die Dichten der Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=0,1)$  zeigen ab einer Brennspannung von ca.  $U_{\text{eff}} = 100 \text{ V}$  ein Sättigungsverhalten. Dies läßt sich damit erklären, daß die Abbauprozesse durch Quenchingstöße mit atomarem Stickstoff  $N$  und  $A^3\Sigma_u^+$  selbst dominiert sind, deren Konzentrationen ebenfalls mit der Brennspannung steigen. Das Sättigungsverhalten setzt bei kleineren Gasdrücken erst später ein.

Abgesehen vom Absolutwert der Konzentration ändern sich die axialen Profile der Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=0,1)$  mit Variation der Brennspannung nicht. Dies gilt jedoch nicht für die Verteilungen des  $B^3\Pi_g$  und des  $C^3\Pi_u$ . Zu sehr kleinen Brennspannungen hin verschiebt sich hier der Schwerpunkt der jeweiligen Verteilung zu größeren Abständen von der Elektrode. Dies wird mit der verringerten Feldstärke erklärt, wodurch die Wegstrecke verlängert wird, die ein Elektron in der Randschicht für die Aufnahme der zur Anregung nötigen kinetischen Energie zurücklegt. Bei höheren Brennspannungen ist die Wegstrecke zwischen zwei Anregungsstößen konstant. Hier ist die Feldstärke so hoch, daß die Energieaufnahme innerhalb der mittleren freien Weglänge ausreichend ist.

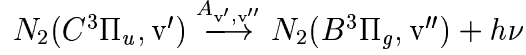


# Anhang

## A.1 Spektroskopische Daten des $N_2$

	$X^1\Sigma_g^+$	$A^3\Sigma_u^+$	$B^3\Pi_g$	$W^3\Delta_u$	$B^3\Sigma_u^-$	$C^3\Pi_u$
$E_0(v=0)/\text{eV}$	0,0	6,1689	7,3532	7,409	8,219	11,0319
$T_e/\text{cm}^{-1}$	0,0	50203,66	59619,09	-	65096,29	89136,88
$w_e/\text{cm}^{-1}$	2358,57	1460,568	1734,055	1502,2	1516,6239	2047,780
$w_{ex_e}/\text{cm}^{-1}$	14,324	13,980	14,412	12,3	11,9721	28,94888
$w_{ey_e}/\text{cm}^{-1}$	-0,040	0,0026	-0,0026	-	-	2,24731
$w_{ez_e}/\text{cm}^{-1}$	-	-0,00154	-0,00053	-	-	0,55145
$B_e/\text{cm}^{-1}$	1,998	1,4539	1,63772	1,463	1,473098	1,82677
$\alpha_B/\text{cm}^{-1}$	0,0173	0,0175	0,01816	0,0169	0,01664	0,024
$\beta_B/\text{cm}^{-1}$	$-3,2\cdot 10^{-5}$	$-3\cdot 10^{-5}$	$-3,9\cdot 10^{-5}$	-	-	$1,9\cdot 10^{-3}$
$\gamma_B/\text{cm}^{-1}$	-	$-3\cdot 10^{-6}$	$-1,7\cdot 10^{-6}$	-	-	$6\cdot 10^{-4}$
$D_e/\text{cm}^{-1}$	$5,73\cdot 10^{-6}$	$5,78\cdot 10^{-6}$	$5,84\cdot 10^{-6}$	-	-	$5,11\cdot 10^{-6}$
$\alpha_D/\text{cm}^{-1}$	-	$3\cdot 10^{-8}$	$3\cdot 10^{-8}$	-	-	$2,2\cdot 10^{-6}$
$\beta_D/\text{cm}^{-1}$	-	$3\cdot 10^{-9}$	$1,2\cdot 10^{-9}$	-	-	$-1,3\cdot 10^{-6}$
$\epsilon_e/\text{cm}^{-1}$	-	-0,8853	-0,138	-	-	-
$\alpha_\epsilon/\text{cm}^{-1}$	-	$4,3\cdot 10^{-3}$	$1,4\cdot 10^{-3}$	-	-	-
$\beta_\epsilon/\text{cm}^{-1}$	-	$-9,1\cdot 10^{-4}$	-	-	-	-

**Tab. A.1:** Übersicht spektroskopischer Daten verschiedener  $N_2$ -Zustände, [Lau92, Rou83, Rou82, Rou93, Lof77, Wer84, Cer80].

Strahlungserfall des  $C^3\Pi_u$ 

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	337,13	357,69	380,49	405,94	434,36	466,73	503,15
1	315,93	333,89	353,67	375,54	399,84	426,97	457,43
2	297,68	313,60	330,90	350,05	371,05	394,30	420,05
3	281,98	296,20	311,67	328,53	346,90	367,19	389,46
4	268,70	281,43	295,32	310,40	326,81	344,60	364,17
$v' \setminus v''$	7	8	9	10	11	12	13
0	545,20						
1	491,68	530,93					
2	449,02	481,47	517,93				
3	414,18	441,67	472,35	506,60			
4	385,79	409,48	435,50	464,94	497,64		

**Tab. A.2:** Wellenlänge der Bandenköpfe (in nm) des Überganges  $C^3\Pi_u(v') \rightarrow B^3\Pi_g(v'')$  ( $N_2$  second positive system) aus [Lof77].

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	$1,337 \cdot 10^7$	$8,905 \cdot 10^6$	$3,532 \cdot 10^6$	$1,086 \cdot 10^6$	$2,863 \cdot 10^5$	$6,810 \cdot 10^4$	$1,502 \cdot 10^4$
1	$1,266 \cdot 10^7$	$5,792 \cdot 10^5$	$5,590 \cdot 10^6$	$4,885 \cdot 10^6$	$2,375 \cdot 10^6$	$8,676 \cdot 10^5$	$2,672 \cdot 10^5$
2	$4,323 \cdot 10^6$	$1,065 \cdot 10^7$	$8,461 \cdot 10^5$	$1,744 \cdot 10^6$	$4,045 \cdot 10^6$	$3,081 \cdot 10^6$	$1,519 \cdot 10^6$
3	$5,766 \cdot 10^5$	$7,858 \cdot 10^6$	$6,149 \cdot 10^6$	$2,992 \cdot 10^6$	$1,195 \cdot 10^5$	$2,381 \cdot 10^6$	$2,972 \cdot 10^6$
4	$1,297 \cdot 10^4$	$1,384 \cdot 10^6$	$9,590 \cdot 10^6$	$3,063 \cdot 10^6$	$3,864 \cdot 10^6$	$1,282 \cdot 10^5$	$1,023 \cdot 10^6$
$v' \setminus v''$	7	8	9	10	11	12	13
0	$3,137 \cdot 10^3$	$6,320 \cdot 10^2$	$1,252 \cdot 10^2$	$2,477 \cdot 10^1$	$4,940 \cdot 10^0$	$9,82 \cdot 10^{-1}$	$1,87 \cdot 10^{-1}$
1	$7,334 \cdot 10^4$	$1,854 \cdot 10^4$	$4,419 \cdot 10^3$	$1,012 \cdot 10^3$	$2,262 \cdot 10^2$	$4,962 \cdot 10^1$	$1,06 \cdot 10^1$
2	$5,907 \cdot 10^5$	$1,974 \cdot 10^5$	$5,923 \cdot 10^4$	$1,643 \cdot 10^4$	$4,304 \cdot 10^3$	$1,082 \cdot 10^3$	$2,626 \cdot 10^2$
3	$1,959 \cdot 10^6$	$9,433 \cdot 10^5$	$3,764 \cdot 10^5$	$1,321 \cdot 10^5$	$4,204 \cdot 10^4$	$1,243 \cdot 10^4$	$3,483 \cdot 10^3$
4	$2,326 \cdot 10^6$	$2,043 \cdot 10^6$	$1,196 \cdot 10^6$	$5,578 \cdot 10^5$	$2,246 \cdot 10^5$	$8,106 \cdot 10^4$	$2,675 \cdot 10^4$

**Tab. A.3:** Einsteinkoeffizienten  $A_{v',v''}$  in  $s^{-1}$  des Überganges  $C^3\Pi_u(v') \rightarrow B^3\Pi_g(v'')$  ( $N_2$  second positive system) aus [Lau92].

Strahlungserfall des  $B^3\Pi_g$ 

$$N_2(B^3\Pi_g, v') \xrightarrow{A_{v',v''}} N_2(A^3\Sigma_u^+, v'') + h\nu$$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	1046,90	1231,66	1489,45	1873,91	2508,29	3752,20	
1	888,34	1017,90	1187,81	1420,17	1756,93	2288,29	3250,37
2	773,20	869,53	990,57	1147,09	1357,21	1653,88	2103,98
3	685,83	760,58	851,60	964,77	1109,20	1299,74	1562,41
4	617,31	677,21	748,44	834,47	940,38	1073,84	1247,06
5	562,16	611,41	668,87	736,75	818,10	917,29	1040,77
6		558,16	605,67	660,80	725,50	802,44	895,38
7			554,27	600,09	652,97	714,65	787,44
8				550,49	594,67	645,39	704,18
9				509,22	546,80	589,39	638,03
10					506,82	543,20	584,25
11						504,48	539,70
12							502,21
$v' \setminus v''$	7	8	9	10	11	12	13
2	2867,14	4441,76					
3	1947,32	2564,87	3715,62	6608,99			
4	1480,66	1812,48	2320,28	3193,29	5043,16		
5	1198,59	1407,12	1695,15	2118,22	2799,34	4075,63	
6	1009,76	1153,82	1340,59	1592,07	1948,38	2491,40	3417,00
7	874,56	980,60	1112,31	1280,07	1500,74	1803,51	2243,40
8	773,04	854,74	953,11	1073,69	1224,74	1419,17	1675,10
9	694,05	759,21	835,83	927,14	1037,64	1173,91	1345,70
10	630,88	684,26	745,89	817,76	902,53	1003,89	1126,90
11	579,25	623,93	674,77	733,05	800,45	879,18	972,10
12	536,28	574,36	617,17	665,56	720,66	783,85	856,88

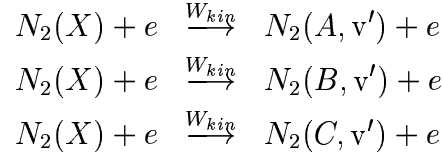
**Tab. A.4:** Wellenlänge der Bandenköpfe (in nm) des Überganges  $B^3\Pi_g(v') \rightarrow A^3\Sigma_u^+(v'')$  ( $N_2$  first positive system) aus [Lof77].

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	$4,258 \cdot 10^4$	$2,302 \cdot 10^4$	$6,889 \cdot 10^3$	$1,446 \cdot 10^3$	$2,214 \cdot 10^2$	$2,256 \cdot 10^1$	$1,008 \cdot 10^0$
1	$6,513 \cdot 10^4$	$2,490 \cdot 10^2$	$1,201 \cdot 10^4$	$9,219 \cdot 10^3$	$3,363 \cdot 10^3$	$7,893 \cdot 10^2$	$1,222 \cdot 10^2$
2	$3,676 \cdot 10^4$	$4,623 \cdot 10^4$	$8,870 \cdot 10^3$	$1,736 \cdot 10^3$	$6,562 \cdot 10^3$	$4,357 \cdot 10^3$	$1,547 \cdot 10^3$
3	$9,975 \cdot 10^3$	$6,446 \cdot 10^4$	$1,638 \cdot 10^4$	$2,027 \cdot 10^4$	$5,420 \cdot 10^2$	$2,455 \cdot 10^3$	$3,831 \cdot 10^3$
4	$1,395 \cdot 10^3$	$2,860 \cdot 10^4$	$7,060 \cdot 10^4$	$1,173 \cdot 10^3$	$2,117 \cdot 10^4$	$5,312 \cdot 10^3$	$1,222 \cdot 10^2$
5	$9,946 \cdot 10^1$	$5,573 \cdot 10^3$	$5,023 \cdot 10^4$	$5,879 \cdot 10^4$	$2,348 \cdot 10^3$	$1,397 \cdot 10^4$	$1,046 \cdot 10^4$
6	$3,323 \cdot 10^0$	$5,078 \cdot 10^2$	$1,326 \cdot 10^4$	$6,889 \cdot 10^4$	$3,830 \cdot 10^4$	$1,246 \cdot 10^4$	$5,312 \cdot 10^3$
7	$3,66 \cdot 10^{-2}$	$2,038 \cdot 10^1$	$1,508 \cdot 10^3$	$2,432 \cdot 10^4$	$8,026 \cdot 10^4$	$1,820 \cdot 10^4$	$2,309 \cdot 10^4$
8		$2,55 \cdot 10^{-1}$	$7,139 \cdot 10^1$	$3,401 \cdot 10^3$	$3,785 \cdot 10^4$	$8,239 \cdot 10^4$	$4,612 \cdot 10^3$
9			$9,96 \cdot 10^{-1}$	$1,878 \cdot 10^2$	$6,447 \cdot 10^3$	$5,239 \cdot 10^4$	$7,563 \cdot 10^4$
10				$2,898 \cdot 10^0$	$4,113 \cdot 10^2$	$1,082 \cdot 10^4$	$6,620 \cdot 10^4$
11				$7,16 \cdot 10^{-5}$	$6,946 \cdot 10^0$	$7,918 \cdot 10^2$	$1,654 \cdot 10^4$
12					$3,20 \cdot 10^{-5}$	$1,447 \cdot 10^1$	$1,382 \cdot 10^3$
13						$1,93 \cdot 10^{-4}$	$2,706 \cdot 10^1$
14							$4,17 \cdot 10^{-3}$
$v' \setminus v''$	7	8	9	10	11	12	13
0	$1,49 \cdot 10^{-4}$						
1	$1,011 \cdot 10^1$	$1,24 \cdot 10^{-1}$					
2	$3,490 \cdot 10^2$	$4,652 \cdot 10^1$	$2,111 \cdot 10^0$				
3	$2,124 \cdot 10^3$	$6,876 \cdot 10^2$	$1,368 \cdot 10^2$	$1,304 \cdot 10^1$	$9,05 \cdot 10^{-2}$		
4	$2,232 \cdot 10^3$	$2,182 \cdot 10^3$	$1,027 \cdot 10^3$	$2,931 \cdot 10^2$	$4,706 \cdot 10^1$	$2,231 \cdot 10^0$	
5	$7,207 \cdot 10^2$	$6,243 \cdot 10^2$	$1,647 \cdot 10^3$	$1,200 \cdot 10^3$	$4,871 \cdot 10^2$	$1,187 \cdot 10^2$	$1,349 \cdot 10^1$
6	$1,229 \cdot 10^4$	$3,403 \cdot 10^3$	$1,394 \cdot 10^0$	$7,960 \cdot 10^2$	$1,086 \cdot 10^3$	$6,439 \cdot 10^2$	$2,270 \cdot 10^2$
7	$4,007 \cdot 10^2$	$1,017 \cdot 10^4$	$6,317 \cdot 10^3$	$7,472 \cdot 10^2$	$1,224 \cdot 10^2$	$7,029 \cdot 10^2$	$6,736 \cdot 10^2$
8	$2,864 \cdot 10^4$	$1,029 \cdot 10^3$	$5,794 \cdot 10^3$	$7,779 \cdot 10^3$	$2,481 \cdot 10^3$	$7,485 \cdot 10^1$	$2,450 \cdot 10^2$
9	$1,509 \cdot 10^0$	$2,735 \cdot 10^4$	$5,935 \cdot 10^3$	$1,723 \cdot 10^3$	$7,080 \cdot 10^3$	$4,302 \cdot 10^3$	$8,004 \cdot 10^2$
10	$6,208 \cdot 10^4$	$3,596 \cdot 10^3$	$2,066 \cdot 10^4$	$1,219 \cdot 10^4$	$5,124 \cdot 10^0$	$4,693 \cdot 10^3$	$5,273 \cdot 10^3$
11	$7,760 \cdot 10^4$	$4,491 \cdot 10^4$	$1,247 \cdot 10^4$	$1,176 \cdot 10^4$	$1,680 \cdot 10^4$	$1,335 \cdot 10^3$	$1,913 \cdot 10^3$
12	$2,351 \cdot 10^4$	$8,515 \cdot 10^4$	$2,756 \cdot 10^4$	$2,283 \cdot 10^4$	$4,126 \cdot 10^3$	$1,786 \cdot 10^4$	$4,951 \cdot 10^3$
13	$2,233 \cdot 10^3$	$3,142 \cdot 10^4$	$8,791 \cdot 10^4$	$1,308 \cdot 10^4$	$3,115 \cdot 10^4$	$2,512 \cdot 10^2$	$1,517 \cdot 10^4$
14	$4,638 \cdot 10^1$	$3,385 \cdot 10^3$	$3,986 \cdot 10^4$	$8,556 \cdot 10^4$	$3,602 \cdot 10^3$	$3,503 \cdot 10^4$	$1,028 \cdot 10^3$
15	$2,62 \cdot 10^{-2}$	$7,396 \cdot 10^1$	$4,862 \cdot 10^3$	$4,828 \cdot 10^4$	$7,843 \cdot 10^4$	$3,475 \cdot 10^1$	$3,366 \cdot 10^4$
16		$1,03 \cdot 10^{-1}$	$1,109 \cdot 10^2$	$6,662 \cdot 10^3$	$5,608 \cdot 10^4$	$6,745 \cdot 10^4$	$2,042 \cdot 10^3$
17			$3,18 \cdot 10^{-1}$	$1,575 \cdot 10^2$	$8,755 \cdot 10^3$	$6,265 \cdot 10^4$	$5,400 \cdot 10^4$
18				$8,47 \cdot 10^{-1}$	$2,122 \cdot 10^2$	$1,107 \cdot 10^4$	$6,746 \cdot 10^4$
19					$2,050 \cdot 10^0$	$2,713 \cdot 10^2$	$1,351 \cdot 10^4$
20						$4,583 \cdot 10^0$	$3,282 \cdot 10^2$
21						$1,47 \cdot 10^{-1}$	$9,561 \cdot 10^0$

**Tab. A.5:** *Einstein*koeffizienten  $A_{v',v''}$  in  $s^{-1}$  des Überganges  $B^3\Pi_g(v') \rightarrow A^3\Sigma_u^+(v'')$  ( $N_2$  first positive system) aus [Lau92].

## A.2 Wirkungsquerschnitte und Reaktionskonstanten zum $N_2$

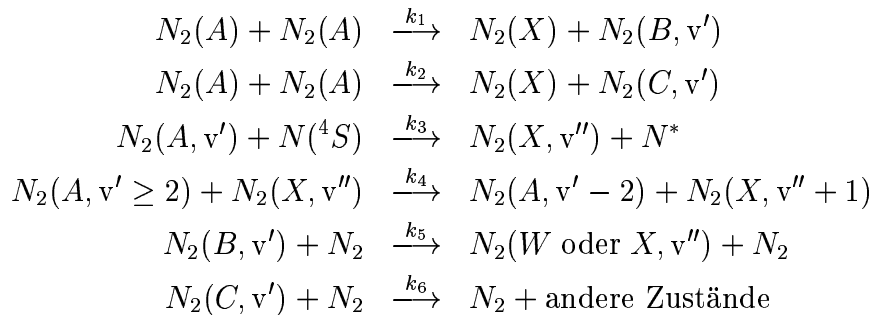
### Wirkungsquerschnitt für Elektronenstoß-Anregung



Triplet-Zustand	Schwingungsniveau	$W_0$ in eV	$\sigma_0/10^{-18} \text{cm}^2$
$A^3\Sigma_u^+$	v=0	6,17	0,0568
	v=1	6,35	0,303
	v=2	6,52	0,86
	v=8	7,49	5,5
$B^3\Pi_g$	v=0	7,35	3,91
	v=1	7,56	9,45
	v=2	7,77	12,5
$C^3\Pi_u$	v=0	11,03	21,7
	v=1	11,28	15,2
	v=2	11,52	5,57

**Tab. A.6:** Maximalwert  $\sigma_0$  des Anregungsquerschnitts  $\sigma(W)$  der drei niedrigsten Triplet-Zustände des  $N_2$ -Moleküles in versch. Schwingungsniveaus. Die Querschnitte sind entnommen bzw. kombiniert aus [Fon96, Bor73, Alb73].

### Ratenkoeffizienten für Stoßabregung



$v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	Quelle
$k_1$	-	24	39	19	16	15	11	9	[Pip88a, Cer81]
$k_2$	2,6	4,1	4,1	2,8	1,0	-	-	-	[Pol72, Hay73] [Pip88b]
$k_3$	5	6,5	6,5	0	5	5	5	5	[Cer84, You68]
$k_4$	0	0	$5 \cdot 10^{-4}$	0,0038	0,013	0,026	0,051	0,24	[Lev78, Dre73]
$k_5$	1	1,2	1,6	2,54	2,43	2,8	3,2	5,5	[Rot81, Pla85] [Ben99]
$k_6$	1,4	3,7	8	8,8	-	-	-	-	[Ant66, Bec77] [Uro83, Pan98]

**Tab. A.7:** Ratenkoeffizienten  $k_1 \dots k_6$  in  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , jeweilige Quellen sind angegeben. Die Zahlenwerte von  $k_1, k_2$  gelten für den Schwingungsgrundzustand des  $A^3\Sigma_u^+$ ; die Werte für  $A^3\Sigma_u^+(v=1)$  sind ähnlich.

## Sonstige Konstanten

**Diffusionskonstante** für  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  in  $N_2$ :

$$D = 407 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{bei 50 Pa und 300 K [Cer81]}$$

$$D \cdot p = 2,1 \cdot 10^4 \text{ Pa cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{[Ste94]}$$

**Reflexionskoeffizient**  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  auf:

$$\text{Quarzglas:} \quad \alpha \leq 83\% \quad \text{[Ste94]}$$

$$\text{Edelstahl:} \quad \alpha < 50\% \quad \text{[vorliegende Arbeit]}$$

**Molekulare Polarisierbarkeit**  $\alpha^2 = \frac{1}{5} \alpha_0^2 (3\kappa^2 + (5 + \kappa^2) \cos^2 \theta)$  für  $N_2$ :

$$\text{Polarisierbarkeit} \quad \alpha_0 = 1,767 \text{ \AA}^3 \quad \text{[Bri66]}$$

$$\text{Anisotropie} \quad |\kappa| = 0,131_3 \quad \text{[Bri66]}$$

## A.3 Technische Daten zu den verwandten Bauteilen und Geräten

### Das Lasersystem

Hersteller: Quantel  
Avenue de l'Atlantique - Z.A. de Courtaboeuf  
BP 23 - 91941 Les Ulis - Orsay Cédex - FRANCE

Modell: Datachrom-5000

Pumplaser: YG 581-30  
Pulsfrequenz : 30 Hz  
Pulsenergie :  $\approx 650$  mJ (bei 1064 nm),  $\approx 260$  mJ (bei 532 nm)

Farbstofflaser: TDL-50, NBP-2, UVX-1, OSP-1, DCC-2, DCC-3, MCC-1  
Pulsenergie : maximal  $\approx 50$  mJ

### Polarisationsdreher

Hersteller: CVI Laser Corporation  
200 Dorado Pl. S.E.  
Albuquerque. N.M. 87123

Modell: FR-2-UV-248.0-355.0

Funktion: Fresnel-Rhombus

### Leistungs- und Energiemeßgerät

Hersteller : Scientech, INC.  
5649 Arapahoe Avenue  
Boulder, Colorado 80303

Modell: 36-2002 und 38-0101

Funktion: volumen-absorbierendes Scheibenkalorimeter

Empfindlichkeitsbereich:  $100 \mu\text{W}$  bis 10 W

## Photomultiplier

Hersteller :	Hamamatsu Photonics K.K. Electron Tube Center 314-5, Shimokanzo, Toyooka-village Iwata-gun, Shizuoka-ken 438-01, Japan		
Modell:	R647	R5929	R759
Empfindlichkeitsbereich:	300-650 nm	300-900 nm	160-320 nm
Stromverstärkung:	$1 \cdot 10^6$	$7,8 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^5$
Signalanstiegszeit:	2,5 ns	15 ns	2,5 ns
Elektronentransportzeit:	24 ns	60 ns	24 ns

## Boxcar Integrator

Hersteller :	Stanford Research Systems 1290 D Reamwood Avenue, Sunnyvale California 94089 USA
Modell:	SR250, Gated Integrator and Boxcar Averager Module
Triggerrate:	1-10000 Hz, oder extern
Verzögerung:	1 ns - 100 ms
Meßfensterlänge:	1 ns - 15 $\mu$ s
Empfindlichkeit:	1 V - 5 mV
Aufsummierung:	1 - 10000 Signale Untergrund-Subtraktion

## Monochromator

Hersteller:	Instruments S. A. GmbH Riber · Jobin Yvon · Spex Bretonische Ring 13 85630 Grasbrunn
Modell:	750M Monochromator / Spektrograph
Brennweite:	750 mm, korrigierte Czerny-Turner-Montierung
Öffnungsverhältnis:	f/6 oder f/10,4
Gitter:	holographisches Reflexionsgitter, 1200 Linien/mm
Dispersion:	1,1 nm/mm
Auflösung:	$\leq 0,01$ nm bei 10 $\mu$ m Spaltbreite und 2 mm Spalthöhe
mech.- $\lambda$ -Bereich:	0-1500 nm



## CCD-Kamera

Hersteller: Instruments S. A. GmbH  
Riber · Jobin Yvon · Spex  
Bretonische Ring 13  
85630 Grasbrunn

Modell: Spectrum One CCD - Detektorsystem 1024 x 256 - 2

Chip: UV-coated Detektorchip 1024 x 256 Pixel  
Pixelgröße:  $27 \times 27 \mu\text{m}^2$   
EEV CCD 15-11 Grade 1  
LN<sub>2</sub>-Kühlung  
RISC-Kontroller

Spektralbereich: 200 - 1060 nm

Peak QE: ca. 50% bei 750 nm

## RF-Generator

Hersteller: Reco, Wolfgang Rentsch  
Pirna-Copitz (GDR)

Modell: Recotherm 511 automatic

Funktion: 27,12 MHz, 500 W  
mit Spannungsversorgung durch:

Hersteller: VEB Statron Fürstenwalde

Modell: 4209, 0-3000 V, 78 W

# Literaturverzeichnis

- [Alb73] D. L. Albritton, A. L. Schmeltekopf und R. N. Zare, *Diatomic Intensity Factors*, Harper and Row, New York, 1973.
- [Ami78] C. Amiot, C. Effantin, J. d'Incan und J. Verges, *J. Mol. Spectrosc.* **72** (1978), 189–199.
- [Ant66] H. Anton, *Ann. Phys.* **18** (1966), 178.
- [Aoi99] F. J. Aoiz, T. Díez-Rojo, V. J. Herrero, B. Martínez-Haya, M. Menéndez, P. Quintana, L. Ramonat, I. Tanarro und E. Verdasco, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), 823–832.
- [Ash83] A. Ashraf und P. K. Ghosh, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **29** (1983), 353–367.
- [Aug94] E. Augustyniak und J. Borysow, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** (1994), 652.
- [Aug95] E. Augustyniak und J. Borysow, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995), 55.
- [Bab91] Th. Baby, T. Ramachandran, K. Sathianandan, V. P. N. Nampoori und C. P. G. Vallabhan, *Rev. Sci. Instrum.* **62** (1991), 2076–2079.
- [Bac92] R. Bachmann, X. Li, Ch. Ottinger und A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 5151–5164.
- [Bac93] R. Bachmann, X. Li, Ch. Ottinger, A. F. Vilesov und V. Wulfmeyer, *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 8606–8625.
- [Bac94] R. Bachmann, R. Ehlich, H. Geisen, X. Li, D. Neuschäfer Ch. Ottinger, L. G. Smirnova und A. F. Vilesov, *Trombay Symp. on Radiation and Photochemistry (TSRP-94)*, Preprints Vol. 1: Invited Talks, 1994, 80–90.
- [Bae99a] M. Baeva, X. Luo, B. Pfelzer, J. H. Schäfer, J. Uhlenbusch und Z. Zhang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** (1999), 142–150.
- [Bae99b] M. Baeva, X. Luo, B. Pfelzer und J. Uhlenbusch, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** (1999), 404–411.
- [Bam86] D. J. Bamford, L. E. Jusinski und W. K. Bischel, *Phys. Rev. A* **34** (1986), 185–198.

- [Bar96] K. Barucki, *Diagnostik an Niederdruckplasmen zur Polymermodifizierung*, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, 1996.
- [Bec77] K. H. Becker, H. Engels und T. Tatarczyk, *Chem. Phys. Lett.* **51** (1977), 111–115.
- [Bei97] M. Beier, *Transport neutraler angeregter Spezies im Afterglow*, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 1997.
- [Ben83] W. Benesch, *J. Chem. Phys.* **15** (1983), 2978.
- [Ben93] S. De Benedictis, G. Dilecce und M. Simek, *Chemical Physics* **178** (1993), 547–560.
- [Ben94] S. De Benedictis, G. Dilecce und M. Simek, *J. Phys. B* **27** (1994), 615.
- [Ben95a] S. De Benedictis und G. Dilecce, *Chemical Physics* **192** (1995), 149.
- [Ben95b] S. De Benedictis und G. Dilecce, *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** (1995), 212–223.
- [Ben97] S. De Benedictis und G. Dilecce, *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 6219–6129.
- [Ben98] S. De Benedictis, G. Dilecce und M. Simek, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998), 1197–1205.
- [Ben99] S. De Benedictis, G. Dilecce und M. Simek, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 2947–2962.
- [Ber98] V. Bergmann, W. Meier, D. Wolff und W. Stricker, *Appl. Phys. B: Lasers and Optics* **66** (1998), 489–502.
- [Bir91] C. K. Birdsall, *IEEE Transactions on Plasma Science* **19** (1991), 65–85.
- [Bog83] P. Bogen, XVI International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Invited Papers, Düsseldorf, 1983, 164–173.
- [Boh49] D. Bohm, *The Characteristics of Electric Discharges in Magnetic Fields*, McGraw Hill, New York, 1949.
- [Bor73] W. L. Borst und S. L. Chang, *J. Chem. Phys.* **59** (1973), 5830–5836.
- [Bor94] J. Borysow und A. V. Phelps, *Phys. Rev. E* **50** (1994), 1399–1411.
- [Bow95] M. D. Bowden, Y. W. Choi und K. Muraoka, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), 1059–1061.
- [Bri66] N. J. Bridge und A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. A* **295** (1966), 334–349.
- [Bro79] J. M. Brown und A. J. Merer, *J. Mol. Spectrosc.* **74** (1979), 488.

- [Bro96] A. Brockhaus, Y. Yuan, St. Behle und J. Engemann, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996), 1882–1887.
- [Cam98] A. Campargue, D. Romanini und N. Sadeghi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998), 1168–1175.
- [Cer80] D. Cerny, F. Roux, C. Effantin und J. D’Incan, *J. Mol. Spectrosc.* **81** (1980), 216.
- [Cer81] G. Cernogora, L. Hochard, M. Touzeau und C. M. Ferreira, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14** (1981), 2977.
- [Cer84] G. Cernogora, C. M. Ferreira, L. Hochard, M. Touzeau und J. Loureiro, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** (1984), 4429–4437.
- [Cha80] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [Cha91] P. A. Chatterton, J. A. Rees, W. L. Wu und K. Al-Assadi, *Vacuum* **42** (1991), 489–493.
- [Cha97] K. V. Chance und R. J. D. Spurr, *Applied Optics* **36** (1997), 5224–5230.
- [Coi95] H. Coitout, G. Cernogora und L. Magne, *J. Phys. III* **5** (1995), 203.
- [Cov73] R. Covey, K. A. Saum und W. Benesch, *J. Opt. Soc. Am.* **63** (1973), 592.
- [Dem93] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [Dre73] J. W. Dreyer und D. Perner, *J. Chem. Phys.* **58** (1973), 1195.
- [Eas96] R. W. Eastes und A. V. Dentamaro, *J. Geophys. Res.* **101** (1996), 26931.
- [Eff79] C. Effantin und C. Amiot, *J. Mol. Spectrosc.* **76** (1979), 221–265.
- [Ers94] A. Ershov, E. Augustyniak und J. Borysow, *Phys. Rev. A* **50** (1994), 2341.
- [Fan98] Z. Y. Fan und N. Newman, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998), 456–458.
- [Fer84] C. M. Ferreira, M. Touzeau, L. Hochard und G. Cernogora, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** (1984), 4439–4448.
- [Fle93] U. Flender, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1993.
- [Fon96] J. T. Fons, R. S. Schappe und C. C. Lin, *Phys. Rev. A* **53** (1996), 2239–2247.
- [Fra97] H. Frank, *Untersuchungen zu opto-galvanischen Effekten in Niederdruck-Plasmen*, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, 1997.
- [Fre94] W. Freysinger, F. A. Khan und P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 3688–3694.

- [Fre97] T. G. M. Freearge und G. Hancock, *J. Phys. IV France* **7** (1997), C4–15–29.
- [Fuj88] T. Fujimoto, S. Okuda und N. Shimizu, *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.* **50** (1988), 82–93.
- [Gei88] H. Geisen, Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, 1988.
- [Gei99] M. Geigl, unveröffentlicht, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 1999.
- [Ger90] D. E. Gerassimou, S. Cavadias, D. Mataras und D. E. Rapakoulias, *J. Appl. Phys.* **67** (1990), 146–153.
- [Gle98] Th. Glenewinkel-Meyer, unveröffentlicht, Technische Universität Chemnitz, 1998.
- [God91] V. A. Godyak, R. B. Piejak und B. M. Alexandrovich, *IEEE Transactions on Plasma Science* **19** (1991), 660.
- [Goe98] A. Goehlich, T. Kawetzki und H. F. Döbele, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 9362–9370.
- [Gra99] F. Grangeon, C. Monard, J.-L. Dorier, A. A. Howling, Ch. Hollenstein, D. Romanini und N. Sadeghi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** (1999), 448–456.
- [Gue97] V. Guerra und J. Loureiro, *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** (1997), 361–372.
- [Han90] S. G. Hansen, G. Luckman, G. C. Nieman und St. D. Colson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8** (1990), 128–130.
- [Han91] M. Hannemann, Dissertation, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 1991.
- [Han92] G. Hancock und M. J. Toogood, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992), 35–37.
- [Har82] P. J. Hargis und Jr. and M. J. Kushner, *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982), 779–781.
- [Hay73] G. N. Hays und H. J. Oskam, *J. Chem. Phys.* **59** (1973), 6088–6091.
- [Her89] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I: Spectra of Diatomic Molecules*, Krieger, Malabar, 1989.
- [Hil82] R. C. Hilborn, *Am. J. Phys.* **50** (1982), 982–986.
- [Hor99] J. F. Horton und J. E. Peterson, *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999), 3222–3226.

- [Hug96] R. Hugon, M. Fabry und G. Henrion, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** (1996), 716.
- [Jac83] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, W. de Gruyter, Berlin, 1983.
- [Juc98] W. Juchmann, J. Luque, J. Wolfrum und J. B. Jeffries, *Diamond and Related Materials* **7** (1998), 165–169.
- [Kah95] N. Kahl, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1995.
- [Kla89] S. Klagge, Dissertation B, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 1989.
- [Kö85] K. Köhler, J. W. Coburn, D. E. Horne und E. Kay, *J. Appl. Phys.* **57** (1985), 59.
- [Kob91] K. Kobayashi, N. Mutsukura und Y. Machi, *Vacuum* **42** (1991), 741–744.
- [Kon95] E. Konz, V. Fabelinsky, G. Marowsky und H.-G. Rubahn, *cpl* **247** (1995), 522–528.
- [Kon97] E. Konz, G. Marowsky und H.-G. Rubahn, *Optics Communications* **134** (1997), 75–79.
- [Kov69] I. Kovačs, *Rotational Structure in the Spektre of Diatomic Molecules*, Hilger, London, 1969.
- [Laf98] J. M. Lafferty, *Foundations of Vacuum Science and Technology*, John Wiley & Sons, INC., New York, 1998.
- [Lai93] C. Lai, A. Breun, P. W. Sandstrom, A. E. Wendt und N. Hershkowitz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (1993), 1199–1205.
- [Lau92] C. O. Laux und C. H. Kruger, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48** (1992), 9–24.
- [Lev78] D. Levron und A. V. Phelps, *J. Chem. Phys.* **69** (1978), 2260.
- [Lid96] D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Aufl., CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [Lie88] M. A. Lieberman, *Plasma Science* **16** (1988), 638.
- [Lie89] M. A. Lieberman, *J. Appl. Phys.* **65** (1989), 4186.
- [Lof77] Alf Lofthus und Paul H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6** (1977), 113–291.
- [McM97] B. K. McMillin und M. R. Zachariah, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997), 230–237.

- [Mei96] J. Meichsner, M. Arzt, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki und M. Zeuner, Grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung physikalisch-chemischer Prozesse bei der Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen, 1996.
- [Mei98] J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki und K. Barucki, *Surface and Coatings Technology* **98** (1998), 1565–1571.
- [Mor90] J. S. Morril und W. Benesch, *J. Geophys. Res.* **95** (1990), 7711.
- [Mor94] J. S. Morril und W. M. Benesch, *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 6529.
- [Mor96] J. S. Morril und W. M. Benesch, *J. Geophys. Res.* **101** (1996), 261.
- [Mut99] M. Muta, S. Ohgusji, Y. Matsuda und H. Fujiyama, *Thin Solid Films* **341** (1999), 221–224.
- [Pan98] S. V. Pancheshnyi, S. M. Starikovskaia und A. Yu. Starikovskii, *Chem. Phys. Lett.* **294** (1998), 523–527.
- [Pan99a] S. V. Pancheshnyi, S. M. Starikovskaia und A. Y. Starikovskii, *Plasma Physics Reports* **25** (1999), 326–338.
- [Pan99b] S. V. Pancheshnyi, S. M. Starikovskaia und A. Yu. Starikovskii, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** (1999), 2219–2227.
- [Par94] H. Partridge, S. R. Langhoff und C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **88** (1994), 3174.
- [Pip88a] L. G. Piper, *J. Chem. Phys.* **88** (1988), 6911.
- [Pip88b] L. G. Piper, *J. Chem. Phys.* **88** (1988), 231.
- [Pla85] A. Plain, C. Gorse, M. Cacciatore, M. Capitelli, B. Massabieaux und A. Ricard, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** (1985), 843–849.
- [Pol72] L. S. Polak, D. I. Slovetskii und A. S. Sokolov, *Opt. Spectrosc.* **32** (1972), 247–251.
- [Pop98] S. D. Popa, P. Chiru und L. Ciobotaru, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998), L53–L55.
- [Pop99] G. Poparić, M. Vičić und D. S. Belić, *Chemical Physics* **240** (1999), 283–289.
- [Rai91] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer, Berlin, 1991.
- [Ric94] A. Ricard, M. Malvos, S. Bordeleau und J. Hubert, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** (1994), 504.
- [Rod93] S. V. Rodrigues und W. Baumann, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993), 63–70.

- [Rot81] A. Rotem, I. Nadler und S. Rosenwaks, Chem. Phys. Lett. **83** (1981), 281–286.
- [Rot82] A. Rotem, I. Nadler und S. Rosenwaks, J. Chem. Phys. **76** (1982), 2109–2111.
- [Rou82] F. Roux und D. Cerny, J. Mol. Spectrosc. **94** (1982), 302–308.
- [Rou83] F. Roux und F. Michaud, J. Mol. Spectrosc. **97** (1983), 253–265.
- [Rou84] F. Roux und F. Michaud, J. Mol. Spectrosc. **104** (1984), 420–421.
- [Rou89] F. Roux, F. Michaud und M. Vervloet, Can. J. Phys. **67** (1989), 143–147.
- [Rou90] F. Roux und F. Michaud, Can. J. Phys. **68** (1990), 1257–1261.
- [Rou93] F. Roux, F. Michaud und M. Vervloet, J. Mol. Spectrosc. **158** (1993), 270–277.
- [Rox88] Th. Rox, Diplomarbeit, Universität Freiburg im Breisgau, 1988.
- [Sad83] N. Sadeghi und D. W. Setser, J. Chem. Phys. **79** (1983), 2710–2726.
- [Sam99] D. Samsonov und J. Goree, IEEE Transactions on Plasma Science **27** (1999), 76–77.
- [Sie86] A. E. Siegman, *Lasers*, Iniversity Science Bools, Mill Valley, California, 1986.
- [Sim95] M. Simek, G. Dilecce und S. De Benedictis, Plasma Chem. Plasma Process. **15** (1995), 427.
- [Som89] T. J. Sommerer, W. N. G. Hitchon und J. E. Lawler, Phys. Rev. Lett. **63** (1989), 2361–2364.
- [Son94] A. Yu. Sonin, Technical Phys. Lett. **20** (1994), 905.
- [Ste94] I. M. Stewart, J. Phys. D: Appl. Phys. **27** (1994), 1487–1491.
- [Ste99] K. L. Steffens und M. A. Sobolewski, IEEE Transactions on Plasma Science **27** (1999), 74–75.
- [Tur92] M. M. Turner und M. B. Hopkins, Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 3511–3514.
- [Tur93] M. M. Turner und M. B. Hopkins, Appl. Phys. Lett. **62** (1993), 3247–3249.
- [Tzo94] V. P. Tzolov, K. A. Grozdanov und P. A. Atanasov, J. Appl. Phys. **75** (1994), 12210–1212.
- [Uro83] V. V. Urosević, J. V. Bozin und Z. Lj. Petrović, Z. Phys. A - Atoms and Nuclei **309** (1983), 293–300.



- [Vah95] V. Vahedi und M. Surendra, *Comp. Phys. Comm.* **87** (1995), 179–198.
- [Ver93] J. P. Verbonceur, M. V. Alves, V. Vahedi und C. K. Birdsall, *J. Comp. Phys.* **104** (1993), 321.
- [Ver97] K. A. Vereshchagin, V. V. Smirnov und V. A. Shakhatov, *Tech. Phys.* **42** (1997), 487.
- [Vie99] G. Viera, J. Costa, F. J. Compte, E. García-Sanz, J. L. Andújar und E. Bertran, *Vacuum* **53** (1999), 1–5.
- [Wan95] Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), 2186.
- [Wat99] M. Watanabe, K. Takiyama und T. Oda, *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999), 903–907.
- [Wel98] Th. Welzel, *Plasmadiagnostische Charakterisierung der Magnetronentladung zur c-BN-Abscheidung*, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 1998.
- [Wer84] H.-J. Werner, J. Kalcher und E.-A. Reinsch, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 2420–2431.
- [Wil91] C. Wild und P. Koidl, *J. Appl. Phys.* **69** (1991), 2909–2922.
- [Woo85] B. Woodcock, J. Busby, T. Freearde und G. Hancock, 7th. Int. Symp. Plasma Chemistry, Fukuoka, Japan (1985), 381–385.
- [Woo97] B. K. Woodcock, J. R. Busby, T. G. M. Freearde und G. Hancock, *J. Appl. Phys.* **81** (1997), 5945–5949.
- [You68] R. A. Young und G. A. St John, *J. Chem. Phys.* **48** (1968), 895.
- [Zeu94] M. Zeuner und J. Meichsner, in: *Thin Films*, G. Hecht et al., DGM Informationsgesell. mbH, ISBN 3-88355-199-6, 1994, 632–635.
- [Zeu95a] M. Zeuner und J. Meichsner, in: *Plasma Chemistry Vol. IV*, ISBN 1-887976-04-3, 1995, 1855–1860.
- [Zeu95b] M. Zeuner und J. Meichsner, *Surface and Coatings Technology* **74-75** (1995), 562–566.
- [Zeu95c] M. Zeuner und J. Meichsner, *Vacuum* **46** (1995), 151–157.
- [Zeu96] M. Zeuner und J. Meichsner, *J. Appl. Phys.* **79** (1996), 9379–9381.

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt zu haben. Benutzte Hilfsmittel und Quellen sind angegeben.

## Liste der Thesen

1. Die diagnostischen Methoden LIF und OES sind ein geeignetes Mittel, um die Triplett-Zustände  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  des Stickstoffmoleküles in RF-Niedertemperaturplasmen im Druckbereich zwischen 10 und 100 Pa nachzuweisen. Bei allen drei Zuständen lassen sich für verschiedene Schwingungsniveaus räumliche Dichteprofile entlang der Elektrodenachse bestimmen und deren Abhängigkeit vom Gasdruck sowie von der Brennspannung studieren.
2. Durch geschickte Kombination mit Rayleighstreulichtexperimenten lassen sich mit LIF gemessene Intensitäten auf absolute Teilchendichtewerte des  $A^3\Sigma_u^+$  und  $B^3\Pi_g$  kalibrieren. Durch vergleichende Untersuchungen zwischen LIF und OES läßt sich die Kalibration auch auf den mit LIF nicht nachweisbaren  $C^3\Pi_u$  erweitern. Damit können Teilchendichten von weniger als  $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  absolut bestimmt werden.
3. Die größten Teilchendichten des  $C^3\Pi_u$  mit  $v=0,1,2$  finden sich in der Plasmarandschicht vor der RF-gespeisten Elektrode. Die Dichte nimmt sowohl in Richtung Elektrode als auch in Richtung des quasineutralen Plasmagebietes sehr rasch ab.
4. Die Deaktivierung des  $C^3\Pi_u$  erfolgt fast ausschließlich durch Strahlungszерfall in den  $B^3\Pi_g$ . So können im betrachteten Druckbereich Diffusion und Stoßabregung als Verlustprozesse vernachlässigt werden. Die gemessene räumliche Teilchendichteverteilung entspricht also der räumlichen Verteilung der Produktionsrate des  $C^3\Pi_u$ .
5. Die axiale Teilchendichteverteilung des  $C^3\Pi_u$  kann mit Hilfe des entwickelten Modelles, das nur die Elektronenbewegung in der Plasmarandschicht berücksichtigt, beschrieben werden. Als hauptsächlicher Anregungsprozeß kann dabei der inelastische Stoß der in der pulsierenden Randschichtkante aufgeheizten Elektronen mit den Molekülen im Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  identifiziert werden.
6. Die größten Teilchendichten des  $B^3\Pi_g$  mit  $v=0,1,2$  finden sich ebenfalls in der Plasmarandschicht. Das axiale Konzentrationsprofil ist verglichen mit dem des  $C^3\Pi_u$  verbreitert und sein Schwerpunkt findet sich in geringfügig größerer Entfernung von der Elektrode. Die Produktion erfolgt zum einen Teil über den Strahlungszерfall des  $C^3\Pi_u$  ( $v=0,1,2$ ) und zum anderen Teil durch direkten Elektronenstoß in der Randschicht. Bei der Deaktivierung spielen der Strahlungsübergang in den  $A^3\Sigma_u^+$  und die Stoßabregung eine ebenbürtige Rolle.
7. Mit Hilfe einer Modellierung, die über die Kontinuitätsbedingung sowohl Stoßabregung, Strahlungszерfall, Produktion durch Elektronenstoß und durch Strahlungsübergang aus dem  $C^3\Pi_u$  als auch Diffusion berücksichtigt, läßt sich die gemessene axiale Konzentrationsverteilung des  $B^3\Pi_g$  reproduzieren. Dabei muß ebenfalls der Verlust durch Stöße mit der Elektrode berücksichtigt werden, um die größere Entfernung des Schwerpunktes der Verteilung von der Elektrode zu erklären.

8. Das axiale Teilchendichteprofil des metastabilen  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  ist verglichen mit dem des  $B^3\Pi_g$  verbreitert. Das Maximum findet sich bei wiederum größerem Abstand von der Elektrode. Auch diese Dichteverteilung wird durch die Modellierung beschrieben. Als wichtigste das Profil bestimmende Prozesse treten hier die Produktion durch direkten Elektronenstoß in der Randschicht und effektive Schwingungsdeaktivierung durch Stöße mit dem Hintergrundgas auf. Die Diffusion spielt eine zunehmende Rolle und damit der Verlust durch Wandstöße.
9. Mit sinkender Schwingungsanregung des  $A^3\Sigma_u^+$  gewinnt die Diffusion und die damit verbundenen Verlustprozesse durch Wandstöße für die axialen Konzentrationsprofile zunehmend an Bedeutung, da die Deaktivierung durch Stöße mit  $N_2$ -Molekülen im Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  weniger effektiv ist. So reicht die Teilchendichteverteilung der  $A^3\Sigma_u^+(v=2)$  bereits deutlich in das quasineutrale Plasmagebiet hinein.
10. Die räumlichen Verteilungen der beiden niedrigsten Schwingungsniveaus des metastabilen  $A^3\Sigma_u^+$  lassen die Anregungsverteilung durch Elektronenstoß nicht mehr erkennen. Sie zeigen vielmehr eine breite, bis weit in das Plasmagebiet hineinreichende axiale Dichteverteilung, auch wenn ihre hauptsächliche Produktion durch Strahlungskaskaden aus den Zuständen  $C^3\Pi_u$  und  $B^3\Pi_g$  und durch Schwingungsdeaktivierung über den  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  erfolgt. Durch die geringen Vernichtungsraten im Gasvolumen bestimmen die Verlustprozesse durch Stöße an der Elektrode die axialen Dichteverteilungen und erklären das ausgeprägte Maximum der Profile jenseits der Plasmarandschicht.
11. Die Druckabhängigkeit der axialen Dichteprofile der Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=0,1)$  läßt sich mit Hilfe eines Ähnlichkeitsparameters beschreiben. Für Gasdrücke  $p$  zwischen 30 und 100 Pa gehen die Profile in der Auftragung gegen  $z^2 \cdot p$  jeweils ineinander über.
12. Die absoluten Teilchendichten der Zustände  $C^3\Pi_u(v=0,1,2)$ ,  $B^3\Pi_g(v=0,1,2)$  und  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  weisen im untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit von der Brennspannung auf. Die Dichte der Zustände  $A^3\Sigma_u^+(v=0,1)$  zeigen ab einer Brennspannung von ca.  $U_{\text{eff}} = 100$  V ein Sättigungsverhalten. Dies läßt sich durch die mit der Spannung steigende Dichte der Stoßpartner ( $N$  und  $A^3\Sigma_u^+$  selbst) für Quenchingprozesse erklären. Für geringe Gasdrücke setzt das Sättigungsverhalten erst später ein.
13. Im Übergang zu sehr kleinen Brennspannungen verschieben sich die axialen Dichteprofile der Zustände  $C^3\Pi_u$  und  $B^3\Pi_g$  zu größeren Abständen von der Elektrode hin. Dies kann durch die verringerte Feldstärke und die damit verbundene geringere Energieaufnahme pro zurückgelegter Wegstrecke der Elektronen in der Randschicht erklärt werden.
14. In einem RF-Niedertemperaturplasma mit den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Entladungsparametern beträgt der Anregungsgrad im Zustand  $A^3\Sigma_u^+(v=0)$  ca.  $10^{-4}$ . Die Konzentration des  $B^3\Pi_g(v=0)$  liegt ca. 2 Größenordnungen darunter. Der Anregungsgrad im Zustand  $C^3\Pi_u$  beträgt  $10^{-11}$  bis  $10^{-10}$ .

## Veröffentlichungen

### Konferenzbeiträge

- B. Krames, S. Zitzen und H. Genzel, *Eigenschaften der Streamerentladung als Teilchendetektor*, Erfahrungsaustausch: Oberflächenmodifizierung mit Plasmaprozessen, 21.-24.03.1994 Mühlleithen
- J. Meichsner, M. Zeuner, M. Nitschke, R. Rochotzki und B. Krames, *Interrelations between plasma and surface processes in polymer modification*, DPG-Tagung Plasmaphysik, 20.-23.02.1995, Innsbruck, Österreich
- B. Krames und J. Meichsner, *Langmuir-Sonden für Niederdruckplasmen*, Erfahrungsaustausch: Oberflächenmodifizierung mit Plasmaprozessen, 13.-17.03.1995 Mühlleithen
- B. Krames, J. Meichsner, K. Barucki, M. Zeuner und Th. Glenewinkel-Meyer, *Diagnostik von Niedertemperatur-Plasmen*, DPG-Tagung Plasmaphysik, 18.-21.03.1996 Rostock
- B. Krames und •Th. Glenewinkel-Meyer, *Laser induced fluorescence studies of processes in an rf-plasma sheath*, XXII<sup>nd</sup> Informal Conference on Photochemistry, Juni 1996 Minneapolis, MN, USA
- B. Krames, Th. Glenewinkel-Meyer, H. Frank und J. Meichsner, *In-situ Laser Diagnostics of rf-Plasma Sheath*, IV. General Meeting of the European Network, Structure and Reactivity of Molecular Ions (SRMI), 16.-20.2.1997 Liblice, Czech-Republic
- B. Krames, Th. Glenewinkel-Meyer, H. Frank und J. Meichsner, *Laserinduzierte Fluoreszenz an RF-Plasmarandschichten*, DPG-Tagung Plasmaphysik, 03.-06.03.1997 Mainz
- B. Krames, •Th. Glenewinkel-Meyer, H. Frank und J. Meichsner, *In-situ Laser Diagnostics of rf-Plasma Sheath*, INK-Symposium, März 1997 Schöneck
- B. Krames, Th. Glenewinkel-Meyer, H. Frank und J. Meichsner, *Laserinduzierte Fluoreszenz an HF-Plasmarandschichten*, Erfahrungsaustausch: Oberflächenmodifizierung mit Plasmaprozessen, 10.-13.03.1997 Mühlleithen
- H. Frank, B. Krames, Th. Glenewinkel-Meyer und J. Meichsner, *Untersuchungen zu optogalvanischen Effekten in Niederdruckentladungen*, Erfahrungsaustausch: Oberflächenmodifizierung mit Plasmaprozessen, 10.-13.03.1997 Mühlleithen
- B. Krames, H. Frank, Th. Glenewinkel-Meyer and J. Meichsner, *In-Situ laser diagnostics in rf-plasma sheath*, 13<sup>th</sup> International Symposium of Plasma Chemistry (ISPC-13), 18.-22.08.1997 Beijing, China

- B. Krames, Th. Glenewinkel-Meyer und J. Meichsner, *Räumliche Dichteprofile von  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$  und  $C^3\Pi_u$  im elektrodennahen RF-Plasma aus LIF-Messungen*, DPG-Tagung Plasmaphysik, 09.-13.03.1998 Bayreuth
- B. Krames, Th. Glenewinkel-Meyer und J. Meichsner, *Räumliche Dichteprofile ro-vibronisch angeregter  $N_2$ -Moleküle im elektrodennahen RF-Plasma*, Erfahrungsaustausch: Oberflächenmodifizierung mit Plasmaprozessen, 17.-19.03.1998 Mühlleithen
- B. Krames, Th. Glenewinkel-Meyer und J. Meichsner, *Räumliche Dichteprofile von  $N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g)$  im elektrodennahen rf-Plasma aus LIF-Messungen*, Kolloquium des Innovationskollegs TU Chemnitz, 29.05.1998 Chemnitz
- B. Krames, Th. Glenewinkel-Meyer und •J. Meichsner, *Laser Induced Fluorescence (LIF) Investigations of Metastable  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  in Nitrogen RF Discharge*, XIVth ESCAMP Ionized Gases (ESCAMPIG-14), 26.-29.08.1998 Dublin, Ireland
- B. Krames, Th. Glenewinkel-Meyer und J. Meichsner, *Laserdiagnostik in Plasmarandschichten*, Klausurtagung des Innovationskolleg TU Chemnitz, 23.-24.10.98 Großbothen
- B. Krames, Th. Glenewinkel-Meyer und J. Meichsner, *Räumliche Dichteprofile 'metastabiler'  $N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, C^3\Pi_u)$  im elektrodennahen RF-Plasma*, eingeladener Vortrag, Seminar zur Niedertemperaturplasmaphysik, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 17.11.1998 Greifswald

## Zeitschriften

- J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, and R. Rochotzki, *Influence of  $O_2^+$  ions in plasma modification of polymers*, Polymer Preprints, American Chemical Society, **38**, 1997, 1095-1096
- J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, and K. Barucki, *Plasma Diagnostics for Surface Modification of Polymers*, Surface and Coatings Technology, **98**, 1998, 1565-1571

## Sonstige Berichte

- J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, *Proc. 12th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-12)*, Minneapolis, 1995
- J. Meichsner, M. Arzt, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki und M. Zeuner, Abschlußbericht BMBF (Förderkennzeichen 13 N6115), *Grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung physikalisch-chemischer Prozesse bei der Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen*, April 1996

B. Krames, H. Frank, Th. Glenewinkel-Meyer and J. Meichsner, *Proceedings of the 13th International Symposium on Plasma Chemistry, II*, 570–575, Peking University Press, ISBN 7-301-03483-0/O·399, 1997

J. Meichsner, Th. Glenewinkel-Meyer und B. Krames, Projektbericht DFG Innovationskolleg INK 2, Teilprojekt A4, *Laserdiagnostik in Plasmarandschichten*, 1997

## Danksagung

Zunächst danke ich den Herren Prof. Dr. D. Gerlich und Prof. Dr. J. Meichsner für die Möglichkeit, diese Arbeit an der Professur Gasentladungs- und Ionenphysik des Instituts für Physik der Technischen Universität Chemnitz anzufertigen und für die Bereitstellung der aufwendigen experimentellen Hilfsmittel.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die gute Betreuung möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Meichsner sehr herzlich bedanken. Er unterstützte mich insbesondere durch engagierte Diskussionen zur Interpretation der 'geheimnisvollen Vorgänge' im Niedertemperaturplasma. Außerdem bin ich ihm für die Ermutigung zu zahlreichen und für die wissenschaftliche Orientierung sehr wertvollen Konferenzbesuchen im In- und Ausland und für deren Ermöglichung sehr dankbar.

Herrn Dr. Thomas Glenewinkel-Meyer danke ich besonders für die zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen bezüglich der Auslegung der optischen Komponenten und für die Erstellung der Simulationssoftware zur Berechnung der Übergangsspektren im Stickstoffmolekül.

Herrn Martin Geigl möchte ich unter anderem für die Überlassung einiger Ergebnisse seiner 'Particle in Cell'-Simulationsrechnungen danken.

Ebenfalls spreche ich den Herren Karl Barucki, Heiko Frank und Jan Werner, die mich in Ihrer Eigenschaft als Diplomanden bei der Durchführung verschiedener Experimente unterstützten, meinen Dank aus.

Zu guter Letzt möchte ich die gute Zusammenarbeit aller Angestellten und Mitarbeiter der Professur 'Gasentladungs- und Ionenphysik' unterstreichen, die zu gegenseitiger Hilfestellung, fruchtbaren Diskussionen, wertvollen Anregungen sowie einem sehr angenehmen Arbeitsklima während meiner Zeit in Chemnitz geführt hat.