

**Untersuchung pulsformig modulierter  
Mikrowellenplasmen in Sauerstoff durch zeitaufgelöste  
zweiphotonen-laserinduzierte Fluoreszenz**

**Vom Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal  
genehmigte Dissertation zur Erlangung des Grades eines  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr.-Ing. -**

**von**

**Diplom-Physiker**

**Axel Georg**

**Januar 2001**

Die vorliegende Arbeit wurde von dem Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal als Dissertation im Fach Elektrotechnik zur Erlangung des Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften anerkannt.

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Jürgen Engemann

2. Gutachter: Prof. Dr. ir Gerrit M.W. Kroesen, Eindhoven University of Technology

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Januar 2001

# Inhaltsverzeichnis

<b>Liste der verwendeten Formelzeichen</b>	<b>vi</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>x</b>
<b>Summary</b>	<b>xi</b>
<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Nutzung von Niedertemperaturplasmen in der Plasmatechnologie</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Effekte und Beschreibung gepulster Plasmen</b>	<b>1</b>
<b>1.3 Messung reaktiver Spezies</b>	<b>3</b>
<b>1.4 Zielsetzung</b>	<b>4</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Niedertemperaturplasmen</b>	<b>5</b>
2.1.1 Allgemeine Definition von Plasmen	5
2.1.2 Elektronenenergieverteilung	7
2.1.3 Thermische Nichtgleichgewichtszustände	7
<b>2.2 Mikrowellenplasmen</b>	<b>8</b>
<b>2.3 Plasmen in Sauerstoff</b>	<b>10</b>
2.3.1 Atomarer Sauerstoff	11
2.3.2 Erzeugung und Abbau atomaren Sauerstoffs	11
<i>Reaktionen im Plasma</i>	11
<i>Reaktionen an Oberflächen</i>	12
2.3.3 Transportmechanismen	13
2.3.4 Metastabiler Sauerstoff	16
2.3.5 Negative Sauerstoffionen	16

---

<b>2.4 Das “Global Model“</b>	<b>18</b>
<b>2.5 Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenz</b>	<b>19</b>
2.5.1 Das Prinzip	19
2.5.2 Mehrphotonenübergänge	20
2.5.3 Ratenmodell des TALIF-Prozesses	22
2.5.4 Quantitative Beschreibung der Zweiphotonenabsorption	24
2.5.5 Verbreiterungsmechanismen spektraler Übergänge	25
<i>Natürliche Linienbreite</i>	25
<i>Dopplerverbreiterung</i>	25
<i>Stoßverbreiterung</i>	26
2.5.6 Mögliche Konkurrenzprozesse zu TALIF	26
<i>Stimulierte Zweiphotonen-Emission</i>	26
<i>Verstärkte Spontanemission (ASE)</i>	27
<i>Photoionisation</i>	27
<i>Photodissoziation</i>	28
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>30</b>
<b>3.1 Plasmaerzeugung</b>	<b>30</b>
3.1.1 Die Plasmaquelle SLAN1	30
3.1.2 Die Plasmaanlage	31
3.1.3 Gepulster Betrieb	32
<b>3.2 Das Lasersystem</b>	<b>33</b>
3.2.1. Der Pumplaser	33
3.2.2. Der Farbstofflaser	34
<b>3.3 Detektion und Triggerung</b>	<b>36</b>
3.3.1 Optischer Aufbau	36
3.3.2 Der Detektor	37
3.3.3 Meßverfahren	38

---

<i>Photoncounting</i>	38
<i>Boxcar-Integration</i>	39
3.3.4 Triggerung bei Messungen an gepulsten Plasmen	40
<b>3.4 Meßwertaufnahme</b>	<b>41</b>
3.4.1 Messung von $\lambda_{\text{TALIF}}$	41
3.4.2 Messungen von $n_{\text{O}}(t)$ in gepulsten Plasmen	41
<b>4. Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>43</b>
<b>4.1 Absolutkalibrierung des TALIF-Signals</b>	<b>43</b>
4.1.1 Sättigungsverhalten des TALIF-Signals	43
4.1.2 Linienprofile von <b>Xe</b> und <b>O</b>	43
4.1.3 Bestimmung der absoluten O-Dichte für ein cw- Plasma bei $p = 50$ Pa	45
4.1.4 Meßunsicherheit des Kalibrierverfahrens	47
<b>4.2 Gepulste Entladungen <math>p = 50</math> Pa</b>	<b>47</b>
4.2.1 $n_{\text{O}}(t)$ bei niedrigen Pulsfrequenzen	47
4.2.2 $n_{\text{O}}(t)$ für hohe Pulsfrequenzen	47
4.2.3 $(n_{\text{O}})_{\text{av}}$ als Funktion der Pulsfrequenz	49
<b>4.3 Gepulste Entladungen für <math>p &gt; 50</math> Pa</b>	<b>55</b>
4.3.1. Startphase der Entladung bei $\nu = 20$ Hz	50
4.3.2. Afterglowuntersuchungen	51
4.3.3. $(n_{\text{O}})_{\text{av}}$ als Funktion der Pulsfrequenz $\nu$	51
<b>4.4 Einfluß von Edelgasbeimischungen</b>	<b>53</b>
<b>4.5 Einfluß der Gasströmung</b>	<b>54</b>

---

<b>5. Modellbildung</b>	<b>57</b>
<b>5.1 Berechnungen für cw-Plasmen</b>	<b>57</b>
5.1.1 Berechnung der Transportkoeffizienten	57
5.1.2 Aufstellung des Gleichungssystems für cw-Plasmen	59
<i>Einfluß von metastabilem atomarem Sauerstoff</i>	59
<i>Einfluß von negativen Sauerstoffionen</i>	60
<i>Einfluß des Wandrekombinationskoeffizienten <math>\gamma_{rec}</math></i>	61
<i>Abbau des molekularen Sauerstoffs</i>	61
5.1.3 Lösungen für cw-Plasmen bei $p = 50$ Pa	62
<i>Abhängigkeit von <math>T_e</math></i>	62
<i>Abhängigkeit von <math>n_e</math></i>	65
<b>5.2 Berechnung für gepulste Plasmen</b>	<b>67</b>
5.2.1 Aufstellung des Gleichungssystems für gepulste Plasmen	67
5.2.2 Lösung für den Fall $\gamma_{rec} = 0.01$	70
5.2.3 Lösung für den Fall $\gamma_{rec} = 0.001$	72
<b>6. Kritische Wertung und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>79</b>
<b>6.1 Störeinflüsse auf TALIF-Messungen</b>	<b>79</b>
6.1.1 Einfluß von ASE	79
6.1.2 Einfluß der Photoionisation	80
6.1.3 Einfluß der Photodissoziation	80
<b>6.2 Vergleich der Berechnungen mit TALIF-Messungen</b>	<b>81</b>
6.2.1 Einfluß der Wände	81
6.2.2 Absolutdichte von atomarem Sauerstoff	82
<i>Globalität</i>	82
<i>Zusätzliche Teilchenreaktionen</i>	82
<i>Pumpeffekte</i>	83
6.2.3 Anstiegsphase von $n_O(t)$ bei höheren Drücken	84

---

<b>6.3 Abhängigkeit von <math>n_0</math> von der Pulsfrequenz <math>\nu</math></b>	<b>87</b>
<b>6.4 Modellvorstellung für die Brennphase der Entladung</b>	<b>88</b>
6.4.1 Phase 1	88
6.4.2 Phase 2	89
6.4.3 Phase 3	89
6.4.4 Phase 4	91
<b>6.5 Modellvorstellung für den Afterglow</b>	<b>91</b>
<b>7. Zusammenfassung und Perspektiven</b>	<b>92</b>
<b>Appendix</b>	<b>96</b>
<b>A. Kalibrierung der TALIF-Messungen</b>	<b>96</b>
A.1 TALIF an Xenon	96
A.2 Herleitung der Kalibrierformel	97
<b>B. Alternative Methoden</b>	<b>98</b>
<i>Aktinometrie</i>	98
<i>VUV-Vakuumspektroskopie</i>	99
<i>Titration</i>	99
<i>Zweiphotonen Vierwellenmischung (TP-DFWM)</i>	100
<i>Ramanstreuung an Wasserstoff</i>	101
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>102</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>107</b>
<b>Benutzte Abkürzungen</b>	<b>111</b>

# Liste der verwendeten Formelzeichen

$A$	Einsteinkoeffizient der spontanen Emission ( $s^{-1}$ )
$a_{23}$	Anteil der Fluoreszenz von Zustand $ 2\rangle$ nach $ 3\rangle$ an der Gesamtrelaxation von $ 2\rangle$
$A_{23}$	Fluoreszenzrate des Übergangs $ 2\rangle \rightarrow  3\rangle$ ( $s^{-1}$ )
$A_V$	das Volumen begrenzende Fläche ( $cm^2$ )
$A$	optisches Vektorpotential
$ a\rangle$	Wellenfunktion des Zwischenzustandes $a$
$c$	Lichtgeschwindigkeit ( $2.997925 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ )
$D$	Diffusionskonstante (allgemein) ( $cm^2s^{-1}$ )
$D_a$	Diffusionskonstante (ambipolar) ( $cm^2s^{-1}$ )
$D_i$	Diffusionskonstante der freien Ionendiffusion ( $cm^2s^{-1}$ )
$e$	Elementarladung ( $1.602189 \times 10^{-19} \text{ C}$ )
$E_a$	Aktivierungsenergie eines Prozesses (J oder eV)
$E_d$	Desorptionsenergie (J oder eV)
$E_D$	Schwellwertenergie für Oberflächendiffusion (J oder eV)
$E_{jk}$	Energieverlust beim Stoß eines Elektrons mit Spezies $j$ nach Reaktion $k$ (eV bzw. V)
$E_L$	Pulsenergie der Laserstrahlung ( $\mu\text{J}$ )
$E_{L(ASE)}$	kritische Laserpulsenergie für das Einsetzen von ASE ( $\mu\text{J}$ )
$E_{L(ion)}$	kritische Laserpulsenergie für das Einsetzen von Photoionisation ( $\mu\text{J}$ )
$f$	Brennweite (mm)
$f(r, v, t)$	zeitabhängige Verteilungsfunktion im 6-dimensionalen Phasenraum
$F$	aufgeprägte Kraft
$ f\rangle$	Wellenfunktion des Endzustandes
$G^{(2)}$	photonenstatistischer Faktor für Zweiphotonenübergang
$g(\Delta\omega)$	Linienprofil mit Halbwertsbreite $\Delta\omega$
$ g\rangle$	Wellenfunktion des Grundzustandes
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum ( $6.626176 \times 10^{-34} \text{ Js}$ )
$H$	Hamiltonoperator
$H'$	Hamiltonoperator zur Beschreibung der Wechselwirkung Atom - Strahlungsfeld
$H_A$	Hamiltonoperator des ungestörten atomaren Systems
$H_{rad}$	Hamiltonoperator des Strahlungsfeldes
$ i\rangle$	Wellenfunktion eines beliebigen Quantenzustandes
$I_0$	Maximalwert der Strahlungsintensität ( $Wcm^{-2}$ )
$I(t)$	Zeitverlauf der Strahlungsintensität ( $Wcm^{-2}$ )

$I_F$	normierte Fluoreszenzintensität
$J'$	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
$K(t)$	Photoionisationsrate ( $s^{-1}$ )
$k_B$	Boltzmann'sche Gaskonstante ( $1.38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ )
$k_c$	Quenchingkoeffizient ( $\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$k_i$	Reaktionsratenkoeffizient der Reaktion $i$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ bzw. $\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ bei Dreiteilchenreaktionen)
$L$	Länge der Plasmaquelle (cm)
$M$	reduzierte Masse (kg)
$n$	Teilchendichte ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_1$	Besetzungsdichte im Zustand $ 1\rangle$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_2$	Besetzungsdichte im Zustand $ 2\rangle$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_0$	Gesamtteilchendichte für $t = 0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_e$	Elektronendichte ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_f$	Anzahl der Fluoreszenzphotonen pro Einheitsvolumen ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_g$	Gasteilchendichte ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_j$	Teilchendichte der Spezies $j$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
$\nabla n$	Teilchendichtegradient ( $\text{cm}^{-4}$ )
$n_O$	Teilchendichte von atomarem Sauerstoff ( $\text{cm}^{-3}$ )
$(n_O)_{av}$	Teilchendichte von atomarem Sauerstoff nach Mittelung über eine Entladungsperiode ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_O^+$	Teilchendichte positiver atomarer Sauerstoffionen ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_{O^*}$	Teilchendichte metastabilen Sauerstoffs ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_{O^-}$	Teilchendichte negativer atomarer Sauerstoffionen ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_{O_2}$	Teilchendichte molekularen Sauerstoffs ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_{O_2^+}$	Teilchendichte positiver molekularer Sauerstoffionen ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_{O_3}$	Teilchendichte von Ozon ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n_{Xe}$	Teilchendichte von Xenon ( $\text{cm}^{-3}$ )
$\mathbf{P}$	quantenmechanischer Dipoloperator
$p$	Gasdruck (Pa)
$P_{abs}(t)$	Zeitlicher Verlauf der vom Plasma absorbierten Leistung (W)
$P_\varepsilon$	Energiedichte der Laserstrahlung ( $\text{Jcm}^{-2}$ )
$P_{MW}$	Mikrowellenleistung (W)
$Q$	Quenchingrate ( $s^{-1}$ )
$\mathbf{r}$	Ortsvektor
$r_g$	Radius der Gasteilchen (m)

---

$R(t)$	optische Pumprate ( $s^{-1}$ )
$R$	Radius der Plasmaquelle (cm)
$R_g$	molare Gaskonstante ( $8.3143 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
$S$	Saugleistung der Vakuumpumpe ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )
$S_{TALIF}$	gemessenes TALIF-Signal in willkürlichen Einheiten
$t$	Zeit (s)
$\Delta t$	Delay (s)
$T_e$	Elektronentemperatur (eV bzw. V)
$T_g$	Gastemperatur (K)
$T_G$	Transmission des Graufilters
$T_i$	Ionentemperatur (eV bzw. V)
$T_I$	Transmission des Interferenzfilters
$v$	Geschwindigkeitsvektor
$v'$	Vibrationsquantenzahl des oberen Molekülzustandes
$v''$	Vibrationsquantenzahl des unteren Molekülzustandes
$\bar{v}$	mittlere thermische Geschwindigkeit ( $\text{ms}^{-1}$ )
$v_D$	Diffusionsgeschwindigkeit ( $\text{ms}^{-1}$ )
$V$	Volumen ( $\text{cm}^3$ )
$X_D$	mittlere Diffusionsreichweite der Oberflächendiffusion (m)
$\delta$	Quanteneffizienz des Detektors
$\varepsilon$	Polarisationsvektor
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante ( $8.8542 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$ )
$\varepsilon_i$	relativer Fehler der Messgröße $i$
$\varepsilon_p$	komplexe relative Permittivität des Plasmas
$\Phi_s$	Randschichtpotential (V)
$\Delta\varphi$	Phasenänderung
$\gamma_{rec}$	Wandrekombinationskoeffizient
$\Gamma_{diff}$	diffusiver Teilchenstrom ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
$\Gamma_+$	Fluß positiver Ionen ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
$\Lambda$	Diffusionslänge (cm)
$\lambda$	Wellenlänge (nm)
$\lambda_D$	Debyelänge (m)
$\lambda_{TALIF}$	Wellenlänge des Zweiphotonenübergangs (nm)
$\mu_e$	Beweglichkeit der Elektronen ( $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$\mu_i$	Beweglichkeit der Ionen ( $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

$\nu$	Frequenz (allgemein), sonst Pulsfrequenz ( $s^{-1}$ )
$\nu_d$	Desorptionsfrequenz ( $s^{-1}$ )
$\nu_D$	Sprungfrequenz der Oberflächendiffusion ( $s^{-1}$ )
$\Delta\tilde{\nu}_D$	Breite des Dopplerprofils in Wellenzahlen ( $cm^{-1}$ )
$\Delta\tilde{\nu}_{FWHM}$	Halbwertsbreite des gemessenen Linienprofils ( $cm^{-1}$ )
$\Delta\tilde{\nu}_L$	Halbwertsbreite des Laserprofils ( $cm^{-1}$ )
$\nu_{el}$	Stoßfrequenz für elastische Stöße ( $s^{-1}$ )
$\nu_m$	Stoßfrequenz für inelastische Stöße ( $s^{-1}$ )
$\sigma$	Wirkungsquerschnitt (allgemein) ( $cm^2$ )
$\hat{\sigma}^{(2)}$	Wirkungsquerschnitt für die Zweiphotonenabsorption ( $cm^4$ )
$\sigma_i$	Wirkungsquerschnitt für Photoionisation ( $cm^2$ )
$\tau$	charakteristische Zeitkonstante (z.B. für Diffusion) (s)
$\tau_i$	Lebensdauer des Zustandes i (s)
$\tau_{decay}$	Abklingzeit (s)
$\tau_{rise}$	Anstiegszeit (s)
$\omega$	Kreisfrequenz ( $s^{-1}$ )
$\omega_a$	Energie des virtuellen Zustandes $ a\rangle$ ( $E_a = h\omega_a/(2\pi)$ ) (eV)
$\omega_g$	Energie des Grundzustandes $ g\rangle$ ( $E_g = h\omega_g/(2\pi)$ ) (eV)
$\Delta\omega_D$	Breite des Dopplerprofils ( $s^{-1}$ )
$\omega_{J'}$	Energie des oberen Zustandes mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl $J'$ (eV)
$\omega_{pe}$	Elektronenplasmafrequenz ( $s^{-1}$ )
$\omega_r$	Rabifrequenz ( $s^{-1}$ )
$\xi$	Quotient der Detektionsempfindlichkeit für zwei verschiedene Wellenlängen

Hier nicht aufgeführte Abkürzungen sind an der betreffenden Stelle im Text erläutert. Die Werte in den Klammern sind Einheiten bzw. physikalische Konstanten.

# Kurzfassung

Gegenstand dieser Dissertation ist die Untersuchung pulsförmig modulierter Mikrowellenplasmen in Sauerstoff, insbesondere die zeitaufgelöste Messung der Dichte atomaren Sauerstoffs. Verwendet wurde eine Mikrowellenplasmaquelle (2.45 GHz) mit Leistungseinkopplung über Schlitzantennen (SLAN). Als Meßmethode, die sowohl eine gute räumliche als zeitliche Auflösung ermöglicht, diente die zweiphotonen-laserinduzierte Fluoreszenz (TALIF). Durch Verwendung eines gepulsten Farbstofflasers ist es möglich, die Dichte des atomaren Sauerstoffs  $n_O$  während einer Entladungsperiode zeitaufgelöst im “downstream“-Bereich in einer Entfernung von 25 cm zur Anregungszone der Plasmaquelle zu messen. Dieser Bereich ist für sogenannte “remote“-Plasmaprozesse von Interesse, welche z.B. bei der industriellen Herstellung dünner Schichten angewendet werden. Zur Kalibrierung der Messung wurde TALIF an Xenon angewandt, das einen Zweiphotonenabsorptionsübergang bei nahezu der gleichen Wellenlänge wie beim atomaren Sauerstoff aufweist. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es die Photonenstatistik der Zweiphotonenabsorption berücksichtigt. Die Messung an einem ungepulsten Plasma ergab einen Dissoziationsgrad von etwa 1 %. Aus der Dopplerverbreiterung des gemessenen Zweiphotonenabsorptionsprofils des atomaren Sauerstoffs ergab sich eine Gastemperatur von 376 K. Für Drücke  $p = 50$  Pa, 100 Pa und 150 Pa wurde der Zeitverlauf von  $n_O$  für unterschiedliche Pulsfrequenzen  $\nu$  in einem Bereich von 20 Hz - 3000 Hz gemessen. Bei  $p = 50$  Pa erreicht der zeitliche Mittelwert  $(n_O)_{av}$  für  $40 \text{ Hz} < \nu < 80 \text{ Hz}$  ein Maximum, welches 26 % über dem Wert eines ungepulsten (cw) Plasmas liegt. Bei weiterer Erhöhung des Drucks verschiebt sich die Frequenz des Maximums von  $(n_O)_{av}$  zu kleineren Werten, während der Gewinn an atomarem Sauerstoff im Vergleich zum cw Plasma auf über 50 % bei  $p = 150$  Pa ansteigt. Des weiteren beobachtet man bei  $\nu = 20$  Hz, daß zwischen dem Einschalten der Mikrowellenleistung und dem Anstieg von  $n_O$  eine zeitliche Verzögerung  $\Delta t$  liegt, die für  $p = 150$  Pa bei  $\Delta t = 12$  ms liegt und mit dem Druck wächst. Um das Verhalten von  $n_O(t)$  zu beschreiben, wurde zunächst ein vereinfachtes “Global Model“ des Plasmas aufgestellt, welches aus den Kontinuitätsgleichungen für den atomaren Sauerstoff  $O$ , den metastabilen Sauerstoff  $O^*$  und die negativen Sauerstoffionen  $O^-$  besteht. Dieses Modell wurde schon in früheren Arbeiten zur Beschreibung der Elektronendichte- und temperatur in gepulsten Plasmen angewendet. Der Hauptverlustmechanismus des atomaren Sauerstoffs in diesem Modell ist die Diffusion zu den Wänden und die dortige Rekombination. Dieser Prozeß dominiert den Abfall von  $n_O$  im Afterglow der Entladung. Der Wandrekombinationskoeffizient  $\gamma_{rec}$  ist unbekannt und wird daher als freier Parameter behandelt. Das Modell ist semikonsistent insofern, als es für die Elektronendichte  $n_e$  und die Elektronentemperatur  $T_e$  auf experimentelle Ergebnisse zurückgreift. Die Ergebnisse dieses Modells zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Zeitverhalten von  $n_O$ . Allerdings liegen die Absolutwerte des Modells eine Größenordnung über den Meßwerten. Ebenso kann das Modell keine Zeitverzögerung  $\Delta t$  des Anstiegs von  $n_O$  erklären. Der in dieser Arbeit vorgeschlagene Erklärungsansatz basiert auf der Idee, daß in der Startphase der Entladung das Plasma durch ambipolare Diffusion von der Anregungszone der SLAN zum Laserfokus des TALIF-Experiments expandiert und dort lokal atomaren Sauerstoff erzeugt. Das gemessene  $\Delta t$  stimmt gut mit der Zeitskala der ambipolaren Diffusion überein. Dies bedeutet, daß in der Startphase der gepulsten Entladung die Beschreibung durch ein nichtlokales Modell wie dem “Global Model“ unzutreffend ist. Daher wird in dieser Arbeit alternativ ein qualitatives Modell für die Kinetik des atomaren Sauerstoffs vorgestellt, welches auch das lokale Verhalten von  $n_O$  beschreibt.

## Summary

*In this work pulsed microwave excited plasmas are investigated by time-resolved measurement of the density of atomic oxygen. A microwave plasma source (2.45 GHz) based on power coupling through slot antennae (SLAN) is used. The measurement is performed by two-photon laserinduced fluorescence (TALIF), allowing good temporal and spatial resolution. Using radiation of a pulsed dye laser it is possible to measure the density of atomic oxygen  $n_O$  time-resolved in the “downstream” region 25 cm away from the excitation zone of the plasma source during a complete discharge cycle. This area is of special interest for “remote” plasma processing e.g. the generation of thin films. The measurements are calibrated by TALIF of xenon which has a two-photon transition at nearly the same wavelength than atomic oxygen. A major advantage of this method is the consideration of the photon statistics of the two-photon transition. In a cw plasma the measured degree of dissociation is about 1 %. From the Doppler broadening of the two-photon absorption profile a gas temperature of 376 K is estimated. For different pressures  $p = 50$  Pa, 100 Pa and 150 Pa the temporal behaviour of  $n_O$  at pulse frequencies  $\nu$  (20 Hz - 3000 Hz) has been determined. At  $p = 50$  Pa the time-averaged value  $(n_O)_{av}$  reaches a maximum for  $40 \text{ Hz} < \nu < 80 \text{ Hz}$ , which is 26 % higher than the value of a cw plasma. Further increase of the pressure leads to a shift of the maximum of  $(n_O)_{av}$  to lower  $\nu$ , whereas the gain of atomic oxygen compared to cw plasmas increases to more than 50 % for  $p = 150$  Pa. At  $\nu = 20$  Hz a delay  $\Delta t$  between the onset of microwave power and the rise of the atomic oxygen density can be observed, which is about  $\Delta t = 12$  ms for  $p = 150$  Pa and grows with increasing pressure. To describe the behaviour of  $n_O(t)$  a simplified “Global Model” of the plasma is used, which consists of the continuity equations for atomic oxygen  $O$ , metastable oxygen  $O^*$  and negative oxygen ions  $O^-$ . This model has been used in earlier studies to determine the electron density and pressure in pulsed plasmas. The major loss mechanism of atomic oxygen according to this model is diffusion to the walls and surface recombination at the walls. This process is dominating the decay of  $n_O$  during the afterglow of the pulsed discharge. The coefficient of surface recombination  $\gamma_{rec}$  is unknown and therefore used as a free parameter. Because measured values of electron density and temperature are used in this model it is semi-consistent. Calculations of the temporal behaviour of  $n_O$  are in good agreement with experimental results. On the other hand the absolute values of the calculated  $n_O$  are an order of magnitude too high. Also, the existence of a delay  $\Delta t$  for the rise of  $n_O$  cannot be explained by this model. A solution for this discrepancy presented in this work is based on the expansion of the plasma from the excitation zone in the SLAN to the “downstream” zone, where TALIF is performed. This expansion occurs during the start-up phase of the discharge and is due to ambipolar diffusion such that atomic oxygen is locally produced by electron collisions. The measured  $\Delta t$  is in good agreement with the estimated time scale of ambipolar diffusion. This means that the description of the start-up phase of a pulsed plasma by a “Global Model” is not valid. Alternatively a qualitative model is developed which describes the local behavior of  $n_O$ .*

*“What do we do next? We can, and should use the Quantum Theory of Radiation...The idea is simple, but the details are somewhat messy..Begin by deciding how much of the universe needs to be brought into the discussion.”*

(Willis Lamb, 1947)

# 1. Einleitung und Motivation

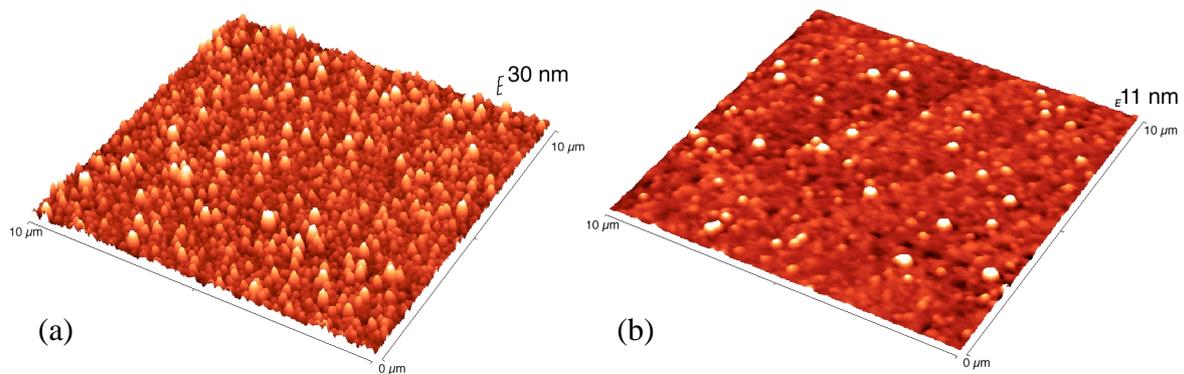
## 1.1 Nutzung von Niedertemperaturplasmen in der Plasmatechnologie

Die Anwendung von Plasmen als industrielle Werkzeug ist keine Erfindung neueren Datums. Im Bereich der klassischen Werkstoffbearbeitung wie Schweißen, Bohren und Schneiden haben sich Plasmen schon seit vielen Jahrzehnten etabliert, ohne daß sich der Begriff der “Plasmatechnologie“ gebildet hat. Dies liegt ohne Zweifel an der Tatsache, daß bei derartigen Applikationen das Plasma lediglich ein Träger thermischer Energie ist und ein tiefgehendes physikalisches Verständnis der Vorgänge in einem Plasma aus technologischer Sicht daher nicht erforderlich war. Seit jedoch mit dem Beginn der massenhaften Herstellung von Halbleiterstrukturen kleinster Abmessungen in den siebziger Jahren andere, nämlich nichtthermische Plasmen, eingesetzt wurden, begannen sich die Ingenieure verstärkt für die Eigenschaften ihres neuen “Werkzeuges“ zu interessieren. Trotzdem sollte es noch einmal etwa zwanzig Jahre dauern, bis den nichtthermischen Plasmen, im Weiteren Niedertemperaturplasmen genannt, neue Anwendungsgebiete außerhalb der Halbleiterindustrie erschlossen werden konnten. Beispiele für diese Anwendungsfelder sind die Oberflächenbeschichtung und -modifizierung [Poll 76], sowie die Zersetzung toxischer Substanzen in industriellen Abgasen [Tonkyn 96]. Dabei wird das Plasma als eine Art chemischer Reaktor eingesetzt, in dem durch die, durch Elektronen übertragene Energie chemische Reaktionen in Gang gesetzt werden, die zur Bildung reaktiver Spezies führen. Diese Radikale sind durch konventionelle Verfahren wie der Naßchemie entweder nicht zu erzeugen, oder sie entstehen nur unter Bedingungen, die einen hohen Energieverbrauch und Stoffumsatz erfordern. Dies zeigt, daß der Einsatz der Plasmatechnologie eine im Vergleich zu traditionellen Verfahren erheblich geringere Belastung der Umwelt und der natürlichen Ressourcen ermöglicht.

## 1.2 Effekte und Beschreibung gepulster Plasmen

Zu Beginn der neunziger Jahre stellten einige Arbeitsgruppen bei der Untersuchung von verschiedenen Plasmaprozessen fest, daß bei einer zeitmodulierten (gepulsten) Zuführung der elektrischen Leistung in Niedertemperaturplasmen eine Verbesserung der Prozessresultate im Vergleich zu Prozessen erreicht werden konnte, bei denen die elektrische Leistung kontinuierlich (cw) in das Plasma eingespeist wurde [Samukawa 93]. **Abb.1.1** zeigt AFM(Atomic Force

Microscopie)-Aufnahmen von  $\text{SiO}_2$ -Schichten, die sowohl aus gepulsten Plasmen als auch aus cw-Plasmen bei ansonsten gleichen Arbeitsbedingungen abgeschieden wurden. Das AFM-Verfahren macht die Oberflächentopologie der Schichten durch orts aufgelöste Messung der Kraftwechselwirkung eines Quarzkantilevers mit den Atomen der Oberfläche der Schicht sichtbar. Deutlich ist die Reduzierung der Oberflächenrauigkeit bei der Schicht zu sehen, die aus einem gepulsten Plasma bei einer Pulsfrequenz  $\nu = 100$  Hz abgeschieden wurde (11 nm hohe Strukturen im Vergleich zu 30 nm hohen Strukturen bei Schichten, die aus cw-Plasmen abgeschieden wurden). Oberflächenschichten derart geringer Rauigkeit finden vor allem in der Optik ihre Anwendung. Bei Veränderung der Pulsfrequenz  $\nu$  auf Werte größer oder kleiner als 100 Hz ver-



**Abb.1.1:** AFM-Aufnahmen von  $\text{SiO}_2$ -Schichten, welche aus gepulsten  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$  Plasmen abgeschieden wurden ((a) cw; (b)  $\nu = 100$  Hz) [Soll 99]

schlechterte sich die Oberflächenrauigkeit wieder. Die Schichteigenschaften lassen sich also durch zwei zusätzliche Kontrollparameter steuern: Zum einen durch die Frequenz, mit der die elektrische Leistung moduliert wird (im folgenden Pulsfrequenz genannt), und zum anderen durch das Tastverhältnis, welches das zeitliche Verhältnis zwischen Puls-An-Phase und Pulsperiodendauer angibt. In anderen Arbeiten wurde außerdem die Möglichkeit beschrieben, selektiv in die Plasmachemie einzugreifen, um erwünschte Spezies in hoher Teilchenkonzentration zu erzeugen und die Bildung von Spezies, die sich störend auf den Prozeß auswirken, zu unterdrücken [Courteille 96]. In der Regel fanden derartige Optimierungen von Prozessen in gepulsten Plasmen jedoch auf rein empirischer Ebene statt. Um aber einen neuen Prozeß unter Ausnutzung eines gepulsten Plasmas zu entwickeln, wäre es wünschenswert, das gepulste Plasma und die in ihm ablaufenden chemischen Reaktionen durch ein Modell zu beschreiben. Für dieses Problem gibt es verschiedene Ansätze. Ein sehr aufwendiges Verfahren, das den Einsatz umfangreicher Datenverarbeitungskapazitäten erfordert, ist das “partic-

le-in-cell“-Verfahren (PIC), bei dem das gesamte Plasmavolumen in kleine Teilvolumina gegliedert wird, in denen jeweils die Maxwellgleichungen des elektromagnetischen Feldes, dessen Wechselwirkung mit den geladenen Teilchen dem Plasma Energie zuführt, gelöst werden, sowie die Kontinuitäts- und Bewegungsgleichungen der einzelnen Teilchensorten. Das Modell ist in sich konsistent und liefert eine orts- und zeitaufgelöste Beschreibung des Plasmas. Alternativ dazu gibt es einen Weg, der es erlaubt, Niedertemperaturplasmen durch einen Satz gekoppelter Differentialgleichungen analytisch zu beschreiben. Dieses Verfahren, von Lieberman et al. [*Lieberman 96*],[*Lieberman 97*] “Global Model“ genannt, wird im Verlauf dieser Arbeit beschrieben und am Beispiel eines atomaren Radikals angewandt. Im Gegensatz zum PIC-Verfahren ist dieses Modell nicht konsistent, da die elektromagnetischen Felder vorgegeben werden und nicht im Rahmen des Modells ermittelt werden. Außerdem wird auf eine ortsaufgelöste Beschreibung des Plasmas verzichtet. Für Plasmen in atomaren Arbeitsgasen (z.B. Edelgase) ist der Satz der benötigten Gleichungen sehr überschaubar, da das Plasma nur aus wenigen Spezies besteht. In molekularen Gasen wächst die Anzahl der Gleichungen sprunghaft an, da eine Vielzahl neuer Spezies im Plasma entsteht, die alle durch chemische Reaktionen wechselwirken. Da in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf der Plasmakinetik liegt, ist der Ansatz eines “Global Model“ ausreichend.

Viele der in diesen Modellbetrachtungen benötigten Wirkungsquerschnitte sind entweder unbekannt oder mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Daher sind Messungen erforderlich, um die Ergebnisse der Berechnungen zu überprüfen.

### 1.3 Messung reaktiver Spezies

Grundlegende Größen, die das Verhalten von Niedertemperaturplasmen beschreiben, sind die Elektronendichte und -temperatur. Sie sind ein Maß dafür, in welchem Umfang die elektrische Energie eines Generators in das Plasma eingekoppelt wird. Zeitaufgelöste Messungen dieser Größen in einem gepulsten Mikrowellenplasma werden in [*Behle 99*] beschrieben. Dabei wurden Langmuirsondentechniken und interferometrische Verfahren angewandt. Für die Erstellung eines Modells ist aber auch die Information über die räumliche Dichteverteilung chemisch reaktiver Spezies, im Fall gepulster Plasmen auch die zeitliche Entwicklung dieser Größe, wünschenswert. Diese Arbeit beschäftigt sich daher mit der zeitaufgelösten Messung der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff in einem gepulsten Sauerstoffplasma. Atomarer Sauerstoff ist ein typisches Beispiel für eine chemisch reaktive Spezies, die in vielen Anwen-

dungen der Plasmatechnologie ihre Anwendung findet. Um diese Spezies unter Bedingungen zu vermessen, wie sie auch in technischen Anwendungen auftreten, wurde in dieser Arbeit ein gepulstes, mikrowellenangeregtes Sauerstoffplasma im sogenannten “remote“-Bereich untersucht, wie es auch bei Beschichtungsprozessen angewandt wird [Soll 99].

Zum Nachweis atomaren Sauerstoffs existieren nur wenige Verfahren, die eine gute räumliche und zeitliche Auflösung der Messung gewährleisten. Eines dieser Verfahren, die zweiphotonen-laserinduzierte Fluoreszenz (Two-Photon Allowed Laser-Induced Fluorescence = TALIF), ermöglicht es, atomaren Sauerstoff im elektronischen Grundzustand nachzuweisen. Dies ist insofern wichtig, da sich der größte Anteil des atomaren Sauerstoffs im Plasma in diesem Zustand befindet. Damit aus Messungen von TALIF auf die absolute Teilchendichte zurückgeschlossen werden kann, wird ein Kalibrierverfahren benötigt, das den Besonderheiten der Zweiphotonenanregung Rechnung trägt. In dieser Arbeit wurde ein Verfahren verwendet, wie es von Goehlich [Goehlich 98] vorgeschlagen wurde. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, daß Xenon einen Zweiphotonen-Übergang aus dem Grundzustand besitzt, der energetisch dem Zweiphotonenübergang des atomaren Sauerstoffs vergleichbar ist.

## 1.4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es nun, Aussagen darüber zu machen, wie die Pulsparameter der gepulsten Mikrowellenentladung Einfluß auf das zeitliche Verhalten der Teilchendichte des atomaren Sauerstoffs nehmen, sowie durch Absolutkalibrierung der TALIF-Messungen quantitative Angaben über das Zeitverhalten der Teilchendichte dieser Spezies in Abhängigkeit der Entladungsparameter zu geben. Die Ergebnisse sollen im Rahmen eines “Global Model“-Ansatzes diskutiert werden, bei denen die Ergebnisse früherer Messungen der Elektronendichte und -temperatur [Behle 99] verwendet werden, um die Anzahl der benötigten Gleichungen zu minimieren.

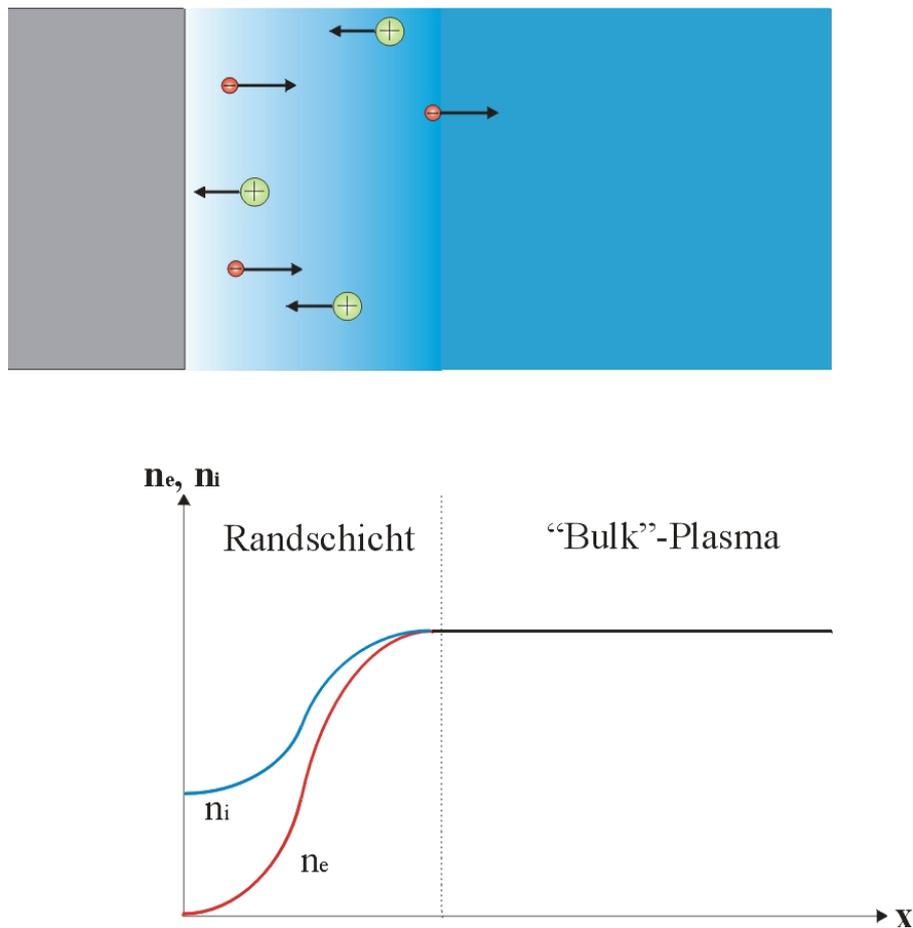
## 2. Grundlagen

### 2.1 Niedertemperaturplasmen

#### 2.1.1 Allgemeine Definition von Plasmen

Plasmen nennt man Gase, bei denen durch Zuführung von elektrischer Energie ein Teil der Moleküle oder Atome ionisiert wurde. Es existieren also freie Ladungsträger im Gas, die die wesentlichen Eigenschaften des Mediums "Plasma" bestimmen.

*Abb.2.1* zeigt schematisch die räumliche Verteilung der geladenen Teilchen in einem solchen Plasma. Der Hauptteil des Plasmas, im Englischen "Bulk" genannt, zeichnet sich durch  $n_e = n_i$  aus, wobei  $n_e$  die Dichte der Elektronen und  $n_i$  die Dichte der (positiven) Ionen bezeich-



*Abb.2.1:* Schematische Darstellung der verschiedenen räumlichen Bereiche eines Plasmas

net. Diese Eigenschaft des Plasmas bezeichnet man als Quasineutralität. Die freie Beweglichkeit der Ladungsträger im Plasma ist der Grund für die Quasineutralität, was zur Folge hat, daß sich das Plasma gegen äußere elektrostatische Felder abschirmt. Die Abschirmlänge, d.h. die Länge, über die das elektrische Feld um den Faktor  $1/e$  abgefallen ist, nennt man die Debyelänge  $\lambda_D$ . Sie steht in folgender Beziehung zur Elektronendichte und -temperatur ( $T_e$ ):

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 T_e}{e n_e} \right)^{1/2}. \quad (Gl.1)$$

Das "Bulk"-Plasma ist durch die Plasmarandschicht von den Wänden des, das Plasma umschließenden, Gefäßes getrennt. Die Plasmarandschicht weist eine Abweichung von der Quasineutralität auf, so daß, im Gegensatz zum "Bulk", elektrostatische Felder existieren können. Der Grund hierfür ist die unterschiedliche Beweglichkeit der Elektronen und der positiven Ionen. Die durch ihre sehr viel geringere Masse beweglicheren Elektronen bewirken einen höheren Teilchenfluß auf die Wände als die schwereren Ionen und laden die Wände, sofern diese elektrisch floatend sind, negativ auf. Als Folge baut sich die Randschichtspannung auf, die zu einem verstärkten Transport der Ionen zu den Wänden und zu einem immer stärker werdenden Rückfluß der Elektronen ins Plasma führt. Bei einer für Hochfrequenzentladungen im Niederdruckbereich typischen Elektronendichte  $n_e = 10^9 \text{ cm}^{-3}$  und einer Elektronentemperatur  $T_e = 1.5 \text{ eV}$  wird  $\lambda_D \approx 280 \text{ }\mu\text{m}$ . Da die Plasmarandschicht eine Länge von einigen  $\lambda_D$  aufweist, ist die räumliche Ausdehnung der Randschicht im Vergleich zum "Bulk" sehr gering.

Durch Stöße der geladenen Teilchen mit den elektrisch neutralen Molekülen oder Atomen des Arbeitsgases kann es zur Bildung weiterer Teilchenarten im Plasma kommen. Dabei kommt es zur Ionisation, elektronischen Anregung und Dissoziation der Gasmoleküle. Die Rate, mit der solche Stoßreaktionen stattfinden, ist durch drei Größen bestimmt: Erstens durch die Anzahl der beteiligten Teilchen pro Einheitsvolumen. Die zweite wichtige Größe ist der Wirkungsquerschnitt der Teilchen, der angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Stoßreaktion beim Aufeinandertreffen zweier Teilchen stattfindet. Die dritte Größe ist die mittlere kinetische Energie der Teilchen, die für jede Teilchensorte unterschiedlich sein kann.

### 2.1.2 Elektronenenergieverteilung

Elektronen stellen die Teilchensorte dar, die auf Grund ihrer geringen Masse und damit ihrer geringen Trägheit am empfindlichsten auf elektromagnetische Felder reagiert. Somit nehmen sie vor allen anderen Teilchen Energie aus den, das Plasma aufrecht erhaltenden, Feldern auf. Stöße sorgen dafür, daß die Gesamtheit der Elektronen ein Teilchenensemble darstellt, bei dem die Anzahl der Elektronen in einem bestimmten Intervall der kinetischen Energie einer Verteilungsfunktion unterliegt. Diese Verteilungsfunktion, *EEDF* (Electron Energy Distribution Function) genannt, gehorcht der Boltzmann-Gleichung:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c. \quad (\text{Gl.2})$$

Hierbei steht  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  für die *EEDF* im sechsdimensionalen Phasenraum  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ . Der Ausdruck  $\mathbf{F}$  steht für alle äußeren Kräfte, die auf die Teilchen des Ensembles einwirken. Im Fall von Plasmen sind dies hauptsächlich die durch die elektromagnetischen Felder induzierten Kräfte. Die rechte Seite von **Gl.2** berücksichtigt den Einfluß der Stöße auf die *EEDF* und wird daher Stoßterm genannt. Der Stoßterm ist in Plasmen, in denen eine Vielzahl unterschiedlicher Stoßreaktionen zu berücksichtigen sind, eine Größe, die nur näherungsweise berechnet werden kann. In der Plasmadiagnostik wird daher versucht, die *EEDF* rein meßtechnisch zu bestimmen. Ein Verfahren, das dabei häufig zur Anwendung kommt, ist die Langmuirsondentechnik, welche bei den sogenannten Einzelsonden die Berechnung der *EEDF* aus der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Einzelsonde nach dem Druyvesteyn-Verfahren ermöglicht [Druyvesteyn 30].

Liegt die *EEDF* vor, läßt sich aus ihr die mittlere kinetische Energie der Teilchen berechnen. Im Falle einer Maxwellverteilung ist die mittlere Energie mit Temperatur verknüpft. Häufig wird auch bei einer Nicht-Maxwell verteilten *EEDF* von einer effektiven Temperatur gesprochen, die ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Teilchen ist. In gepulsten Plasmen tauchen derartige Abweichungen von der Maxwellverteilung während der Startphase der Entladung auf [Hugon 96].

### 2.1.3 Thermische Nichtgleichgewichtszustände

Ein Plasma, das aus mehreren Teilchensorten besteht, befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Temperatur aller Teilchensorten gleich ist, dh.  $T_e = T_i = T_g$ . Hier bezeichnet  $T_i$  die Temperatur der Ionen und  $T_g$  die Temperatur der neutralen Gasteilchen. Voraussetzung hierfür ist, daß für alle Stoßreaktionen, bei denen Energie ausgetauscht wird, auch auf

Stößen basierende Rückreaktionen existieren, durch die dieser Energieaustausch wieder rückgängig gemacht werden kann. Bei Systemen, in denen die Stoßrate recht hoch ist, ist der thermische Gleichgewichtszustand erreichbar. Beispiele hierfür sind Plasmen, die bei Atmosphärendruck betrieben werden. Bei diesen Plasmen ist die Temperatur der schweren Teilchen sehr hoch, so daß man sie auch als thermische Plasmen bezeichnet. Derartige Plasmen finden ihre Anwendung in der Bearbeitung von Werkstoffen, wie dem Lichtbogenschweißen, wo im Zentrum des Bogens  $T_g \geq 10^4$  K erreicht werden kann.

Wird der Gasdruck  $p$  gesenkt, so nimmt die Stoßrate zwischen den Teilchen ab, bis der Fall eintritt, daß der Energieaustausch zwischen den leichten Elektronen und den schweren Ionen und neutralen Teilchen im zeitlichen Mittel nicht mehr ausreicht, um ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Teilchenspezies aufrechtzuerhalten. Dies hat zur Folge, daß die Temperatur der schweren Teilchen des Plasmas im wesentlichen der Temperatur des Arbeitsgases  $T_g$  unter Normalbedingungen entspricht. Unter den experimentellen Bedingungen, die hier untersucht werden, gilt daher  $T_g \approx 300$  K.  $T_e$  liegt in einem solchen Fall deutlich über  $T_g$ . Plasmen, bei denen die Elektronen eine höhere mittlere Energie haben als die schweren Teilchen, nennt man Niedertemperaturplasmen. Beispiele für diese Plasmen sind dc-Glimmentladungen, sowie Hochfrequenz- und Mikrowellenplasmen bei niedrigen Drücken ( $p < 10$  mbar).

## 2.2 Mikrowellenplasmen

Mikrowellenplasmaquellen stellen eine Möglichkeit dar, um ohne Verwendung von Elektroden, wie sie bei gleichspannungsangeregten Plasmen (dc-Plasmen) benötigt werden, Plasmen mit hoher Elektronendichte in großen Entladungsvolumen zu erzeugen. Dabei wird die Energie durch eine elektromagnetische Welle in das Plasma eingekoppelt.

Bei Anregungsfrequenzen im GHz-Bereich, die für Mikrowellenentladungen typisch sind, sind die Ionen auf Grund ihrer Massenträgheit als ruhend zu betrachten. Die Elektronen nehmen durch die elektromagnetischen Wellen der Mikrowellenstrahlung Energie auf, die in nachfolgenden Stößen mit den neutralen Molekülen des Arbeitsgases zu Ionisations- und Anregungsprozessen führen. Dies kann in der Bewegungsgleichung für ein einzelnes Elektron dargestellt werden:

$$m_e \frac{d}{dt} \mathbf{v} = -e \mathbf{E}(t) - m_e \nu_m \mathbf{v}. \quad (\text{Gl.3})$$

Dabei steht der zweite Term auf der linken Seite für die Dissipation der von den Elektronen durch das Mikrowellenfeld  $\mathbf{E}$  aufgenommenen kinetischen Energie durch Stöße mit Neutralteilchen, bei denen es zu einem Impulsaustausch kommt. Dies wird durch die Stoßfrequenz  $\nu_m$  beschrieben.

Zur Darstellung der Mikrowellenheizung eines Plasmas eignet sich das Modell einer propagierenden elektromagnetischen Welle, die durch ein verlustbehaftetes Medium, in diesem Fall das Plasma, läuft [Moison 92]. Dabei erfolgt die Kopplung des Feldes mit dem Plasma über die Elektronen, welche hier nicht mehr als Einzelteilchen sondern als ‘‘Flüssigkeit‘‘ beschrieben werden. Die charakteristische Größe, welche die Kopplung beschreibt, ist die relative Permittivität des Plasmas  $\epsilon_p$ . Diese dimensionslose und komplexe Größe ist mit der komplexen elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  des Plasmas folgendermaßen verknüpft:

$$\epsilon_p = 1 - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0}. \quad (\text{Gl.4})$$

Unter Verwendung des dissipativen Terms in **Gl.3**, ergibt sich für  $\epsilon_p$  folgender Ausdruck:

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega - j\nu_m)}. \quad (\text{Gl.5})$$

Hier bezeichnet  $\omega_{pe}$  die Elektronenplasmafrequenz und  $\omega$  die Kreisfrequenz des elektromagnetischen Feldes. Die Elektronenplasmafrequenz ist die Frequenz von Oszillationen der Elektronen gegenüber den stationären positiven Ionen. Diese Schwingungen entstehen, wenn durch äußere Einflüsse lokale Abweichungen von der Quasineutralität des Plasmas hervorgerufen werden. Die dabei entstehenden elektrischen Felder leiten diese Oszillationen ein. Der Zusammenhang der Elektronenplasmafrequenz mit der Elektronendichte wird folgendermaßen dargestellt:

$$\omega_{pe} = \left( \frac{n_e}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2}. \quad (\text{Gl.6})$$

Im Vergleich zu Hochfrequenzplasmen liegt die Elektronentemperatur  $T_e$  in Mikrowellenplasmen bei Werten zwischen 1-2 eV, verglichen mit Elektronentemperaturen bis 10 eV bei kapazitiv gekoppelten Hochfrequenzentladungen.

Erreicht die Elektronendichte im Plasma nun einen bestimmten Wert, den man die kritische Dichte nennt, wird  $\epsilon_p$  rein imaginär und die Welle kann sich nicht mehr ausbreiten. Der Wert für die kritische Elektronendichte liegt für eine Anregungsfrequenz von 2.45 GHz bei  $n_e = 7.45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . In derartigen Mikrowellenplasmen kann Mikrowellenleistung daher nur in eine dünne Schicht des Plasmas, die sogenannte Skinschicht, eindringen. Plasmen, deren Elektronendichte die kritische Elektronendichte übersteigt, werden überkritische Plasmen genannt. In ihnen ist die Skinschicht so dünn, daß kaum Energie ins Plasma eingekoppelt werden kann. Um solche Plasmen aufrecht zu erhalten, müssen andere Mechanismen der Leistungseinkopplung berücksichtigt werden, wie die Ausbildung von Oberflächenwellen [Moison 92]. Oberflächenwellen sind mit Oberflächenplasmonen aus der Festkörperphysik vergleichbar. Es handelt sich um Dichtefluktuationen der Elektronen, die sich wellenförmig entlang der Oberfläche des Plasmas ausbreiten. Diese Dichtewellen sind mit einer elektromagnetischen Welle gekoppelt, die sich entlang der Grenzfläche zwischen der Oberfläche des Plasmas und dem, das Plasma einschließenden, Dielektrikum ausbreitet. Durch diesen Energietransport über die Oberfläche kann das Plasma sich im Volumen ausdehnen, bis es den ganzen Raum des Entladungsgefäßes ausfüllt.

### 2.3 Plasmen in Sauerstoff

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluß der Pulsparameter eines gepulsten Plasmas auf die Fragmentierung in reaktiven Prozessplasmen zu untersuchen. Zu diesem Zweck eignet sich gut Sauerstoff als Arbeitsgas der Entladung. Sauerstoff wird auf Grund seiner oxidativen Eigenschaften und geringer Kosten in einer Vielzahl technischer Plasmaprozesse eingesetzt. Ein Beispiel ist das Ashing, bei dem in der Halbleiterherstellung der Photoresist auf dem Substrat durch ein Sauerstoffplasma entfernt wird.

Sauerstoffplasmen bestehen neben Elektronen und positiven Sauerstoffionen aus mehreren Spezies, von denen die wichtigsten im Folgenden dargestellt werden sollen.

### 2.3.1 Atomarer Sauerstoff

Atomarer Sauerstoff ist ein sogenanntes Diradikal, das über zwei Valenzelektronen verfügt, die nicht in Form von Elektronenpaaren zusammengefaßt sind. Die ungebundenen Elektronen verleihen dem atomaren Sauerstoff sein hohes Reaktionsvermögen als oxidierende Spezies. Dieses Verhalten macht man sich in der Plasmatechnologie zunutze, um störende Oberflächenbedeckungen zu oxidieren und damit leichter entfernbar zu machen. Andererseits kann er auch durch die Erzeugung polarer funktionaler Gruppen auf Polymeroberflächen verschiedene spezifische Oberflächeneigenschaften wie Benetzbarkeit und Haftreibung beeinflussen [Souheng 82].

### 2.3.2 Erzeugung und Abbau atomaren Sauerstoffs

#### Reaktionen im Plasma

Verantwortlich für die Erzeugung und den Abbau atomaren Sauerstoffs sind Stoßreaktionen sowohl der Elektronen mit den schweren Teilchen im Plasma, als auch der schweren Teilchen untereinander, wobei die schweren Teilchen im elektronischen Grundzustand, in angeregten

Wirkung	Reaktion	Ratenkoeffizient [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ]
<b>Gewinn</b>	$e + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O} + e$	$k_1 = 4.2E-9 \exp(-5.6/T_e)$
	$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}^* + e$	$k_2 = 5.0E-8 \exp(-8.4/T_e)$
	$\text{O}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$k_3 = 7.0E-12 \exp(67/T_g)$
	$e + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O}$	$k_4 = 5.2E-9 / T_e$
	$\text{O}^* + \text{O} \rightarrow 2\text{O}$	$k_5 = 8.0E-12$
<b>Verlust</b>	$e + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + 2e$	$k_6 = 9.0E-9 T_e^{0.7} \exp(-13.6/T_e)$
	$e + \text{O} \rightarrow \text{O}^* + e$	$k_7 = 4.2E-9 \exp(-2.25/T_e)$
	$\text{O}^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + e$	$k_8 = 5E-10$

**Tab.2.1:** Aufstellung der häufigsten Gasphasenreaktionen, in denen atomarer Sauerstoff **O** als Produkt oder Edukt beteiligt ist. (Einheiten:  $[T_e]=\text{eV}$  bzw.  $\text{V.}$ ,  $[T_g]=\text{K}$ )

Zuständen oder in ionisierter Form vorliegen können. Dies führt im Fall von Sauerstoffplasmen zu einer großen Vielfalt unterschiedlicher Teilchensorten, die einen Einfluß auf die Chemie in

Sauerstoffplasmen haben. **Tab.2.1** zeigt eine Aufstellung der häufigsten Reaktionen, wie sie in [Lieberman 94] zu finden ist. Teilchen im angeregten Zustand können dabei nur dann einen Einfluß haben, wenn ihre Lebensdauer größer als die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen ist. Solche angeregten Zustände nennt man metastabil. Sie werden durch  $O^*$  gekennzeichnet und in einem späteren Abschnitt besprochen. Reaktionen, an denen Elektronen beteiligt sind, weisen eine starke Abhängigkeit von der Elektronentemperatur auf, da die Elektronen beim Stoß eine Mindestenergie  $E_a$  aufbringen müssen, um die Reaktion zu initiieren. Diese Temperaturabhängigkeit ist proportional zu  $\exp(-E_a/T_e)$ .

### **Reaktionen an Oberflächen**

Neben Reaktionen, die in der Gasphase des Plasmas stattfinden, gibt es auch eine Reihe von Reaktionen an den das Plasma begrenzenden Oberflächen. Im Rahmen der Betrachtung der Chemie des atomaren Sauerstoffs nehmen diese Reaktionen an den Gefäßwänden der Entladung eine exponierte Stelle ein, da sie einen der Hauptverlustmechanismen dieser Spezies darstellen. Dabei sind zwei mögliche Reaktionsarten zu betrachten.

Zum einen können Teilchen an der Oberfläche adsorbiert werden. Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß die Teilchen über die Wand thermische Energie aufnehmen und desorbieren. Für den Fall, daß die Teilchen eine chemische Bindung mit der Oberfläche eingehen, spricht man von Chemisorption. Chemisorbierte Teilchen weisen eine wesentlich längere Verweildauer auf der Oberfläche auf als adsorbierte Teilchen.

Zum anderen können die Teilchen auf der Oberfläche rekombinieren, d.h. im Falle des atomaren Sauerstoffs formt das Teilchen mit einem zweiten Teilchen der gleichen Spezies ein Molekül, welches entweder an der Oberfläche haften bleibt oder ins Plasma desorbiert.

In der Literatur ist häufig von "sticking" die Rede. Damit ist gemeint, daß das Teilchen dauerhaft an der Wand haften bleibt. Einige Autoren [Lieberman 97] sprechen wiederum von einem Oberflächenrekombinationskoeffizienten, der beschreiben soll, wieviel atomarer Sauerstoff an der Oberfläche rekombiniert. Im Folgenden sollen die Mechanismen, die zur Oberflächenrekombination führen, näher erörtert werden.

Im Gegensatz zu den Gasphasenprozessen, die durch einen Zweierstoß beschrieben werden können, sind Oberflächenreaktionen in ihrer Beschreibung wesentlich komplexer. Laut [Kim 91] existieren zwei mögliche Reaktionspfade der Oberflächenrekombination. Bei der Langmuir-Hinshelwood Rekombination trifft ein Sauerstoffatom auf eine Oberfläche, wo es durch Oberflächendiffusion zu einem chemisorbierten zweiten Sauerstoffatom gelangt, was zur Re-

kombination der beiden Atome führt. Beim Eley-Rideal Mechanismus trifft ein Sauerstoffatom direkt an der Stelle auf die Oberfläche, wo ein zweites Atom chemisorbiert ist. **Abb.2.2** zeigt, wie ein adsorbiertes Atom durch Oberflächensprünge zu einem Atom gelangt, das chemisorbiert ist. Alternativ kann es wieder desorbieren, wenn seine thermische Energie größer  $E_d$  ist. Zusammen mit  $E_D$ , der Schwellenenergie für Oberflächensprünge, der Sprungfrequenz für Oberflächensprünge  $\nu_D$  und der Desorptionsfrequenz  $\nu_d$  ergibt sich für die mittlere Diffusionsreichweite  $X_D$  auf einer Oberfläche folgender Ausdruck:

$$X_D = (a/2) \left( \frac{\nu_D}{\nu_d} \right)^{1/2} \exp(E_d/4R_gT). \quad (\text{Gl. 7})$$

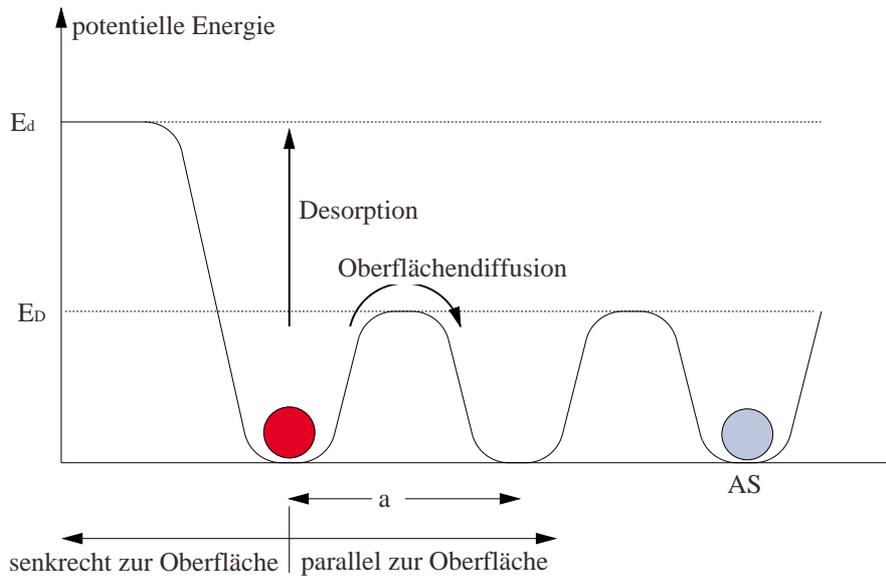
Dieser Ausdruck verdeutlicht, daß die Oberflächenrekombination stark von der Temperatur der Oberfläche abhängig ist. Ein weiterer Einfluß auf die Rekombination atomaren Sauerstoffs ist die Morphologie der Oberfläche. Rauhe Oberflächen weisen mehr Bindungsmöglichkeiten für die Chemisorption von Atomen auf, was die Rekombinationsrate stark erhöhen kann. Da Informationen über diese Oberflächeneigenschaft dem Experimentator oft fehlen, sind Angaben über den Rekombinationsfaktor  $\gamma_{rec}$ , wie sie in der Literatur zu finden sind, nur bedingt aussagefähig. Zudem ändert sich der Oberflächenzustand während des Plasmabetriebes, so daß  $\gamma_{rec}$  über Größenordnungen variieren kann.

### 2.3.3 Transportmechanismen

Es existieren zwei Mechanismen für den Transport von atomarem Sauerstoff. Zum einen gibt es den Transport durch äußere Effekte, wie die Saugwirkung der Vakuumpumpe, die Teilchen aus dem System entfernt, oder das Einströmen des Arbeitsgases, das eine Quelle neuer Teilchen für das System darstellt. Zum anderen der Transport durch innere Ursachen wie Teilchendichtegradienten im Volumen, die zur Diffusion von Teilchen führen. Die Diffusion soll im folgenden näher betrachtet werden.

Das erste Fick'sche Gesetz **Gl.8** beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Teilchenstrom  $\Gamma_{diff}$  durch eine Fläche und dem Dichtegradienten  $\nabla n$ . Der Proportionalitätsfaktor  $D$  bezeichnet die Diffusionskonstante, welche von der Temperatur des Gases und der Teilchendichte

$$\Gamma_{diff} = -D\nabla n \quad (\text{Gl.8})$$



**Abb.2.2:** Schematische Darstellung der Oberflächenrekombination. Das linke Atom gelangt durch Oberflächendiffusion zu einem chemisorbierten Atom AS. ( $a$ : Abstand freier Stellen auf der Oberfläche,  $E_d$ : Desorptionsenergie,  $E_D$ : Energieschwelle für Oberflächensprünge)

im Gas abhängig ist. Bei Plasmen mit niedrigem Dissoziationsgrad kann man sich die Diffusion der Sauerstoffatome als stochastische Bewegung entlang eines Konzentrationsgradienten vorstellen, die durch Stöße mit den Sauerstoffmolekülen des Arbeitsgases gestört wird. Stellt man die Sauerstoffatome und -moleküle durch "harte Kugeln" dar, läßt sich die Diffusionskonstante nach [Smirnow 85] wie folgt formulieren:

$$D = \frac{3}{8} \frac{1}{n_g r_g^2} \left( \frac{k_B T_g}{2 \pi M} \right)^{1/2} . \quad (Gl.9)$$

Dabei steht  $n_g$  für die Teilchendichte des Gases,  $r_g$  für den Radius der beteiligten Gasteilchen und  $M$  für die reduzierte Masse eines diffundierenden Teilchens, hier atomarer Sauerstoff, und eines Teilchen des Gases, in dem es diffundiert, in diesem Fall molekularer Sauerstoff.

Da in dieser Arbeit zeitlich veränderliche Plasmen untersucht werden, ist der Dichtegradient in *Gl.8* weder zeitlich noch räumlich konstant. Zur genauen Beschreibung dieses Falles muß die zweite Fick'sche Gleichung verwendet werden:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla(D \nabla n) . \quad (Gl.10)$$

Zur Lösung dieser Gleichung separiert man zunächst die Variablen und erhält zwei Anteile  $T(t)$  und  $S(\mathbf{r})$ , die die zeitliche und räumliche Abhängigkeit von  $n$  beschreiben:

$$n(\mathbf{r}, t) = T(t)S(\mathbf{r}). \quad (\text{Gl.11})$$

Indem man zwei neue Größen definiert, läßt sich **Gl.10** in eine Gleichung für  $T(t)$  und eine Gleichung von  $S(\mathbf{r})$  aufspalten. Diese neuen Größen heißen Diffusionslänge  $\Lambda$  und Diffusionszeit  $\tau$ . Sie sind wie folgt definiert:

$$-\frac{1}{\tau} := \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \quad ; \quad -\frac{1}{\Lambda^2} := \frac{\Delta S}{S} \quad (\text{Gl.12})$$

Aus den Definitionen in **Gl.12** läßt sich der Zusammenhang zwischen Diffusionslänge und Diffusionszeit ermitteln:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \frac{1}{D\tau} \quad (\text{Gl. 13})$$

Anschaulich kann man sich die Größen folgendermaßen vorstellen. Wenn durch eine Störung lokal ein Dichtegradient entsteht, versucht das System durch Diffusion diese Störung auszugleichen. Dabei fällt die lokale Dichteüberhöhung in einer Exponentialfunktion mit der charakteristischen Abfallszeit  $\tau$  ab. Die Diffusionslänge ist ein Maß für den räumlichen Abfall eines Dichteprofiles.

Für ein zylinderförmiges Plasmagefäß der Länge  $L$  und dem Radius  $R$  kann  $\Lambda$  nach [Phelps 90] berechnet werden, wenn man als Randbedingung annimmt, daß die Dichte auf der Oberfläche des Zylinders verschwindet:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2.405}{R}\right)^2. \quad (\text{Gl. 14})$$

### 2.3.4 Metastabiler Sauerstoff

Metastabiler Sauerstoff  $\text{O}^*$  entsteht, wenn durch Elektronenstöße molekularer Sauerstoff dissoziativ oder atomarer Sauerstoff aus dem Grundzustand angeregt wird. Das besondere dieses Anregungsschemas ist, daß die Anregungszustände nicht durch spontane Emission von Strahlung in einen energetisch tiefer liegenden Zustand relaxieren können. Dies liegt daran, daß für optische Dipolübergänge quantenmechanische Auswahlregeln gelten. Bei metastabilen Zuständen gibt es nur Übergänge in tiefere Energiezustände, die nicht diesen Regeln gehorchen. Solche Übergänge werden verbotene Übergänge genannt. Die Lebensdauer eines metastabilen Teilchens ist nur durch die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen mit anderen Teilchen begrenzt, bei denen die Anregungsenergie abgegeben werden kann.

Bei Stößen mit anderen Teilchen kann ein metastabiles Teilchen die gespeicherte Anregungsenergie übertragen und somit chemische Reaktionen initiieren. Metastabile Spezies spielen daher in Plasmen eine wichtige Rolle, da sie Energie speichern und verzögert in chemische Reaktionskanäle umlenken können.

In Sauerstoffplasmen gibt es neben den angeführten  $\text{O}^*$ , die sich bevorzugt im atomaren  $\text{O}({}^1\text{D})$ -Zustand befinden, auch angeregte Sauerstoffmoleküle in den Zuständen  $\text{O}_2({}^1\Delta)$  oder  $\text{O}_2({}^1\Sigma)$ . Die Anregungsenergien für metastabile Moleküle liegen allerdings bei etwa 4.5 eV (2.25 eV bei  $\text{O}^*$ ).

### 2.3.5 Negative Sauerstoffionen

Sauerstoff ist ein elektronegatives Gas, daß heißt, es besteht eine gewisse Affinität zur Bildung negativer Ionen  $\text{O}^-$  durch das Attachment eines Elektrons an ein Sauerstoffatom. Diese negativen Ionen haben einen starken Einfluß auf die Reaktionskinetik des atomaren Sauerstoffs, da die in **Tab. 2.1** aufgeführte Reaktion mit dem Ratenkoeffizienten  $k_8$  einen sehr effektiven Mechanismus darstellt, um atomaren Sauerstoff im Plasma abzubauen.

**Tab.2.2** zeigt die beiden wichtigsten Reaktionen, die zur Bildung negativer Sauerstoffionen beitragen. Wie bei allen in dieser Arbeit angegebene Ratenkoeffizient stellt der Ausdruck für  $k_{10}$  einen Fit an experimentell ermittelte Daten dar. Für sehr kleine  $T_e$  sind allerdings signifikante Abweichungen vom tatsächlichen Ratenkoeffizienten zu erwarten, da der Exponent mit  $T_e < 0.5$  eV Werte  $> 10^{200}$  annimmt, was unrealistisch ist.

Ebenso wie beim atomaren Sauerstoff gibt es auch einen Transport negativer Sauerstoffionen durch Diffusion. Da aber die Ionen negativ geladen sind, findet eine Kopplung der Ionen an die anderen elektrisch geladenen Komponenten des Plasmas statt. Dies führt zu Verhältnis-

Reaktion	Ratenkoeffizient [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ]
$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^+ + \text{O}^- + e$	$k_9 = 7.1E-11 T_e^{0.5} \exp(-17/T_e)$
$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}$	$k_{10} = 6.6E-11 \exp(2.91/T_e - 12.6/T_e^2 + 6.92/T_e^3)$

**Tab.2.2:** Die häufigsten Reaktionen, bei denen negative Sauerstoffionen produziert werden. (Einheiten:  $[T_e]=\text{eV}$  bzw.  $\text{V}$ )

sen, die denen bei der ambipolaren Diffusion gleichen. Bei der ambipolaren Diffusion sind die Elektronen mit den positiv geladenen Ionen über die elektrostatischen Felder gekoppelt, so daß die sehr viel beweglicheren Elektronen von den trägen Ionen gebremst und die Ionen durch die Elektronen beschleunigt werden.

Rechnungen von Kouznetsov [Kouznetsov 96] im Fall stark elektronegativer Plasmen haben ergeben, daß sich diese Plasmen räumlich in zwei Bereiche einteilen lassen. Im Zentrum der Entladung befindet sich ein elektronegativer Bereich signifikanter  $\text{O}^-$ -Dichte, der von einem elektropositiven Bereich umgeben ist, in dem  $n_{\text{O}^-} = 0$  ist. Somit wird der Fluß negativer Ionen auf die Wände der Entladungskammer unterdrückt.

Experimentelle Messungen von  $n_{\text{O}^-}$  sind technisch anspruchsvoll. Das gebräuchlichste Verfahren stellt das Photodetachment dar [Bacal 93]. Bei dieser Methode werden die negativen Ionen mit intensiver Laserstrahlung bestrahlt und geben das überschüssige Elektron durch Detachment ab. Die so entstandenen Elektronen werden durch eine positiv vorgespannte Langmuirsonde detektiert. Der Nachteil dieser Methode ist die geringe Empfindlichkeit, da der Wirkungsquerschnitt für das Photodetachment bei negativen Sauerstoffionen klein ist ( $\sigma_D = 6.3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  für  $\lambda = 566 \text{ nm}$  [Shibata 95]) ist. Neuere Methoden versuchen die aus dem Photodetachment resultierende Absorption der Laserstrahlung zu vermessen [Grangeon 99]. Da diese wegen des geringen Wirkungsquerschnitts  $\sigma_D$  schwach ist, muß aufwendige Cavity Ringdown-Spektroskopie angewendet werden, bei welcher der Laserstrahl durch ein Spiegelsystem mehrfach reflektiert und durch das Plasma geschickt wird, um die optische Wegstrecke durch das absorbierende Medium zu erhöhen.

## 2.4 Das ‘‘Global Model’’

Im Gegensatz zu aufwendigen PIC-Simulationen zeitlich veränderlicher Plasmen ist es für die alleinige Betrachtung der Plasmachemie häufig schon ausreichend, Aussagen über räumlich gemittelte Größen zu erhalten. Dies ist unter der Verwendung des ‘‘Global Model’’ von Lieberman et al. [Lieberman 96] möglich. Dazu wird für jede Teilchensorte im Plasma die Kontinuitätsgleichung aufgestellt, so daß ein Satz gekoppelter Differentialgleichungen entsteht. Zur Berechnung der Elektronentemperatur wird eine Leistungsbilanzgleichung aufgestellt, die die ins Plasma eingekoppelte Leistung mit den Energieverlusten pro Elektron-Ion-Paar bilanziert. Dabei werden sowohl Energieverluste durch Stöße mit den Wänden des Plasmagefäßes als auch Verluste durch Ionisation, Anregung, Dissoziation und induzierte chemische Prozesse berücksichtigt. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Energieverlustprozesse werden die Größen  $E_{jk}$  eingeführt, die den Energieverlust pro Zweierstoß eines Elektrons mit der Spezies  $j$  durch die Reaktion  $k$  beschreiben. Dadurch läßt sich die absorbierte Leistung  $P_{abs}(t)$  schreiben als:

$$P_{abs}(t) = V \left\{ \frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} e n_e T_e \right) + e n_e \sum_{j,k} k_{jk} n_j E_{jk} \right\} + \left\{ e \left( \Phi_s + \frac{1}{2} T_e \right) \Gamma_+ + 2 e T_e \Gamma_e \right\} A_{V,V} \quad (Gl.15)$$

Der erste Term auf der rechten Seite gibt den Anteil der pro Zeit vom Plasma absorbierten Energie an ( $[T_e] = V$ ), der in kinetische Energie der Elektronen und Reaktionsenergie für Stoßreaktionen umgewandelt wird, also Prozesse, die im Volumen stattfinden. Der zweite Term beschreibt den Anteil der Leistung, der durch Teilchenflüsse ( $\Gamma_+$  ist der Fluß positiver Ionen und  $\Gamma_e$  der Elektronenfluß) auf die Wände der Plasmaquelle dissipiert wird. Dabei steht  $\Phi_s$  für das Randschichtpotential des Plasmas.

Die Kontinuitätsgleichung für den atomaren Sauerstoff **O** in einem zeitlich modulierten Sauerstoffplasma kann in allgemeinsten Formulierung geschrieben werden als:

$$V \frac{d}{dt} n_O = V \sum_{i,j} n_i n_j k_{ij} - \gamma_{rec} A_V \Gamma_{diff} - S n_O. \quad (Gl.16)$$

$V$  steht hier für das Plasmavolumen,  $n_O$  für die Teilchendichte des atomaren Sauerstoffs,  $A_V$  für die Grenzfläche des Plasmas und  $S$  für die Saugleistung der Vakuumpumpe. Der erste Term auf der linken Seite beschreibt Reaktionen, bei denen atomarer Sauerstoff durch Stöße von Teilchen der Spezies  $i$  mit Teilchen der Spezies  $j$  erzeugt oder abgebaut wird. Gemäß **Tab.2.1** sind

dies Reaktionen zwischen  $e, O_2, O_2^+, O^+, O^-$  und  $O^*$ .

Der zweite Term steht für den Anteil der Sauerstoffatome, die zu den Wänden diffundieren und dort rekombinieren. Unter Verwendung der Diffusionslänge und der Fick'schen Gesetze läßt sich dieser Term umschreiben und man erhält **Gl.17**.

$$\gamma_{rec} A_V \Gamma_{diff} = \gamma_{rec} (D/\Lambda^2) V n_O . \quad (Gl.17)$$

Der Koeffizient  $\gamma_{rec}$  beschreibt laut Lieberman die Rekombinationswahrscheinlichkeit des atomaren Sauerstoffs. Dabei berücksichtigt er nicht den Anteil des Sauerstoffs, der zwar chemisorbiert aber nicht rekombiniert, also "Sticking" erfährt. Da es für die Bilanzierung der O-Dichte keinen Unterschied macht, ob der atomare Sauerstoff durch "Sticking" oder Oberflächenrekombination abgebaut wird, bezeichnet  $\gamma_{rec}$  im Folgenden den Anteil des atomaren Sauerstoffs, der nach Kontakt mit der Oberfläche dauerhaft aus dem Volumen verschwindet.

Der dritte Term von **Gl.16** erfaßt den Teil der Sauerstoffatome, der durch den Sog der Vakuumpumpe aus dem Volumen  $V$  entfernt wird. Dieser Beitrag am Verlust von  $O$  ist bei den typischen Arbeitsbedingungen der in dieser Arbeit verwendeten Plasmaquelle gering.

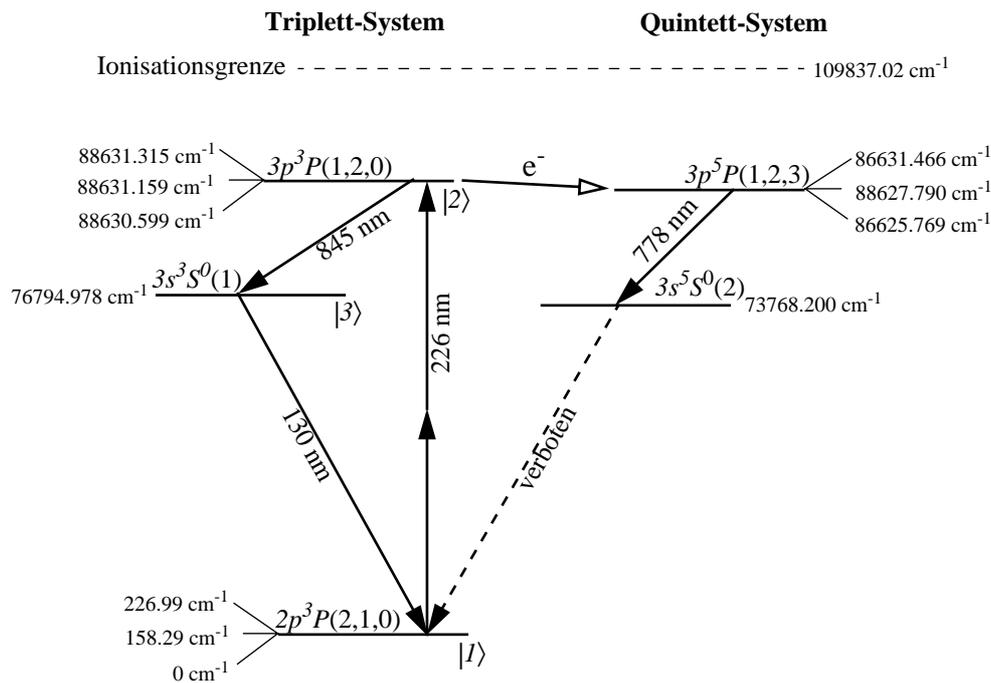
Mit den Reaktionsratenkoeffizienten aus **Tab 2.1** läßt sich nun die Kontinuitätsgleichung für  $O$  in ihrer endgültigen Form aufstellen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_O = & n_e n_{O_2} (2k_1 + k_2) + n_{O^*} n_{O_2} k_3 + 2n_e n_{O_2^+} k_4 + n_{O^*} n_O k_5 \\ & - n_e n_O (k_6 + k_7) - n_{O^-} n_O k_8 - \gamma_{rec} (D/\Lambda^2) n_O . \end{aligned} \quad (Gl.18)$$

## 2.5 Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenz

### 2.5.1 Das Prinzip

Die zweiphotonen-laserinduzierte Fluoreszenz (TALIF) stellt, wie schon in der Einleitung erwähnt, ein laserspektroskopisches Verfahren dar, welches selektiv die Detektion von atomarem Sauerstoff im elektronischen Grundzustand ermöglicht. Durch die Verwendung eines gepulsten Lasersystems können dabei zeitliche Veränderungen von  $n_O$  mit hoher Auflösung gemessen werden. **Abb.2.3** zeigt die amTALIF-Prozeß beteiligten Zustände des atomaren Sau-



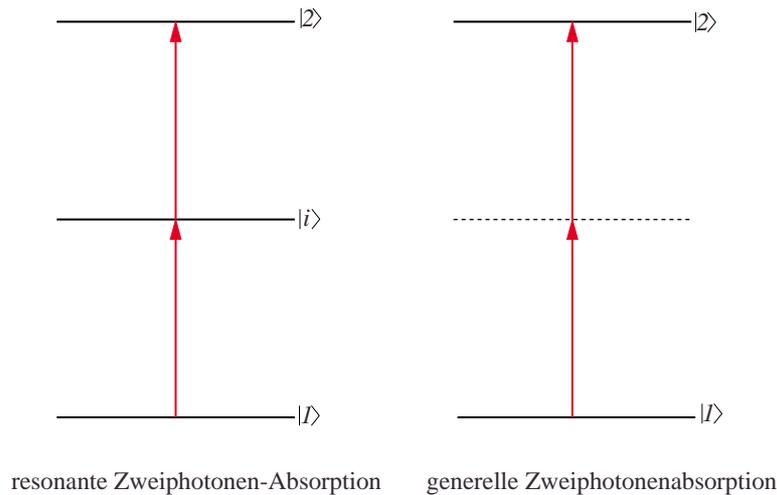
**Abb.2.3:** Termschema des atomaren Sauerstoffs und optische Übergänge

erstoffs. Zu allen Zuständen in **Abb.2.3** existieren Subniveaus, die sich durch unterschiedliche Werte der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  unterscheiden. Der TALIF-Prozeß läßt sich in zwei Elementarprozesse gliedern. Zunächst erfolgt eine Anregung des atomaren Sauerstoffs in den Zustand  $3p^3P$ . Dies geschieht mittels eines sogenannten Zweiphotonen-Übergangs, bei dem zwei Photonen der gleichen Frequenz absorbiert werden.

Der angeregte Zustand relaxiert durch Emission eines Photons bei 845 nm in den Zustand  $3s^3S^0$ , der wiederum durch spontane Emission im VUV-Bereich in den Grundzustand übergeht. Unter Kenntnis der Rate für den Zweiphotonen-Übergang  $2p^3P \rightarrow 3p^3P$  und Messung der Fluoreszenzstrahlung bei 845 nm läßt sich die Dichte des atomaren Sauerstoffs im Grundzustand bestimmen.

### 2.5.2 Mehrphotonenübergänge

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, existieren optische Übergänge, bei denen mehrere Photonen absorbiert werden, um ein Teilchen aus dem Grundzustand anzuregen. Dabei muß unterschieden werden, ob es ein resonanter Prozeß unter Ausnutzung eines reellen Zwischenzustandes ist, oder ob kein derartiger Zwischenzustand existiert. **Abb.2.4** zeigt, daß im zweiten Fall das angeregte Atom nach Absorption eines Photons in einen sogenannten virtuel-



**Abb.2.4:** Termschema der Zweiphotonenabsorption

len Zustand übergeht. Dies stellt den generellen Fall der Zweiphotonenabsorption dar.

Im Gegensatz zu reellen Zuständen  $|i\rangle$ , die Eigenzustände der stationären Schrödingergleichung des atomaren Systems sind, sind virtuelle Zustände keine Lösungen der stationären Schrödingergleichung dar. Daher ist deren Lebensdauer durch die Heisenberg'sche Unschärferelation stark begrenzt ( $\tau \approx 10^{-16}$  s). Damit es zur Absorption eines zweiten Photons kommt, muß die Photonenflußdichte, und damit die Laserintensität, so hoch sein, daß vor Ablauf der Lebensdauer des virtuellen Niveaus ein Photon zur Verfügung steht, um absorbiert zu werden. Verglichen mit Einphotonenübergängen ist der Wirkungsquerschnitt der Zweiphotonenabsorption daher um Größenordnungen kleiner.

Der Wirkungsquerschnitt läßt sich prinzipiell quantenmechanisch durch Störungsrechnung ermitteln [Göppert-Mayer 31], [Lambropoulos 66]. Der Hamiltonoperator für diesen Fall lautet:

$$H = H_{rad} + H_A + H' . \quad (Gl.19)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt das Strahlungsfeld, das mit dem atomaren System, welches durch  $H_A$  beschrieben wird, wechselwirkt. Die Wechselwirkung selbst wird durch den letzten Term auf der rechten Seite beschrieben:

$$H' = (1/c) \mathbf{P} \cdot \dot{\mathbf{A}} . \quad (Gl.20)$$

$\mathbf{A}$  steht für das Vektorpotential der anregenden Strahlung, während  $\mathbf{P}$  der elektrische Dipoloperator ist, der sich aus den Komponenten aller Elektronen des Atoms zusammensetzt :

$$\mathbf{P} = -\sum_i e\mathbf{r}_i . \quad (\text{Gl.21})$$

Hier steht  $\mathbf{r}_i$  für den Ortsoperator des  $i$ -ten Elektrons. Die Störungsrechnung geht davon aus, daß die Störung durch das Strahlungsfeld auf das atomare System gering ist. Für den Zweiphotonenprozeß ist der Term zweiter Ordnung ausschlaggebend. Daraus ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt  $\hat{\sigma}^{(2)}$  folgende Beziehung:

$$\hat{\sigma}^{(2)} \sim \left| \sum_a \frac{\langle f | \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | a \rangle \langle a | \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | g \rangle}{\omega_a - \omega_g - \omega} \right|^2 . \quad (\text{Gl.22})$$

Diese Größe ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in einem Strahlungsfeld der Kreisfrequenz  $\omega$  durch die Absorption zweier Photonen vom Grundzustand  $|g\rangle$  in den angeregten Zustand  $|f\rangle$  übergeht. Die Summation der Terme erfolgt über alle virtuellen Zwischenzustände  $|a\rangle$ , die das Atom während des Zweiphotonenübergangs annimmt.  $\boldsymbol{\varepsilon}$  bezeichnet den Polarisationsvektor der Strahlung,  $\omega_g$  und  $\omega_a$  im Nenner stehen für die durch  $h/(2\pi)$  dividierte Energie des Ausgangszustandes und des Zwischenzustandes .

Die Komplikation bei der Berechnung des Ausdrucks in **Gl.22** liegt darin, daß die Kopplung des Strahlungsfeldes mit dem atomaren System entscheidend von der Feinstruktur des atomaren Systems abhängig ist, die durch das Kopplungsschema der Bahndrehimpulse mit den Spins der einzelnen Elektronen bestimmt ist. Für die detaillierte Ausführung der umfangreichen Berechnungen siehe [Saxon 86],[Ganas 79] und [Cowan 81].

Experimentelle Untersuchungen von Bamford et al. [Bamford 86] ergeben einen Wert von  $\hat{\sigma}^{(2)} = 2.66 \times 10^{-35} \text{ cm}^4$ . Dieses Ergebnis ist mit einer Meßunsicherheit von 30 % verbunden. Der theoretische Wert beträgt nach [Saxon 86]  $\hat{\sigma}^{(2)} = 2.638 \times 10^{-35} \text{ cm}^4$ .

### 2.5.3 Ratenmodell des TALIF-Prozesses

Für den Fall, daß der TALIF-Prozeß nur eine schwache Störung darstellt, d.h., der überwiegende Teil der Sauerstoffatome im Grundzustand verbleibt, und durch die Laserintensität keine signifikante AC-Starkaufspaltung der beteiligten Zustände auftritt [Khambatta 88], kann der TALIF-Prozeß durch ein einfaches Ratenmodell beschrieben werden. Dabei wird die Besetzung des Grundzustandes  $|I\rangle$  mit  $n_I$  bezeichnet und analog dazu die Besetzung des angeregten Zu-

standes  $|2\rangle$  mit  $n_2$ . Es ergibt sich ein System aus zwei gekoppelten Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_2(t) &= R(t)n_1(t) - (A + Q + K(t))n_2(t) \quad (\text{a}) \\ \frac{d}{dt}n_1(t) &= -R(t)n_1(t) \quad (\text{b}) \end{aligned} \quad (\text{Gl.23})$$

Hier bezeichnet  $R(t)$  das optische ‘‘Pumpen‘‘ des Lasers, also die Anregungsrate für den Zweiphotonenübergang,  $A$  ist die Summe aller Einsteinkoeffizienten für spontane Übergänge des angeregten Zustands in andere Zustände,  $Q$  ist der Quenchingkoeffizient, welcher die strahlungslose Abregung durch Stöße beschreibt,  $K(t)$  ist die Photoionisationsrate. Eine Besetzung des Grundzustandes durch stimulierte Zweiphotonenemission wird, aus Gründen, die in einem späteren Abschnitt diskutiert werden, in diesem Modell vernachlässigt.

Unter der Annahme, daß zur Zeit  $t = 0$  nur der Grundzustand besetzt ist und die Besetzung anderer Niveaus für  $t \rightarrow \infty$  klein ist gegen die Besetzung des Grundzustandes, ergibt sich unter der Vernachlässigung der Photoionisation  $K(t)$  folgender Ausdruck für  $n_2(t)$ :

$$n_2(t) = n_0 \int_0^t R(t') e^{-(A+Q)(t-t')} dt' \quad (\text{Gl.24})$$

$n_0$  steht hier für die Besetzung des Grundzustandes zur Zeit  $t = 0$ . Mit diesem Ausdruck ist es nun möglich, das TALIF-Signal, nämlich die Fluoreszenz von Zustand  $|2\rangle$  nach Zustand  $|3\rangle$ , quantitativ in Beziehung zur Dichte atomaren Sauerstoffs im Grundzustand  $|1\rangle$  zu setzen. Dazu wird  $n_2(t)$  mit einem Faktor multipliziert, der die Wahrscheinlichkeit angibt, daß Zustand  $|2\rangle$  durch spontane Emission in den Zustand  $|3\rangle$  übergeht und nicht durch Konkurrenzprozesse entvölkert wird. Unter Verwendung des Einsteinkoeffizienten  $A_{23}$  für den Übergang  $3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$  ergibt sich folgender Ausdruck für die Anzahl der Fluoreszenzphotonen pro Einheitsvolumen:

$$n_f = n_0 \frac{A_{23}}{A + Q} \int_0^\infty R(t') dt' \quad (\text{Gl.25})$$

### 2.5.4 Quantitative Beschreibung der Zweiphotonenabsorption

Die Größe  $R(t)$ , die die Rate kennzeichnet, mit der Atome durch Zweiphotonenabsorption angeregt werden, läßt sich gemäß [Goehlich 98] wie folgt ausdrücken:

$$R(t) = G^{(2)} \sigma_0^{(2)} g(\Delta\omega) \left( \frac{I_0}{h\nu} \right)^2. \quad (Gl.26)$$

Dabei steht  $\sigma_0^{(2)}$  für den Wirkungsquerschnitt der Zweiphotonenanregung des ( $2p^3P \rightarrow 3p^3P$ ) Übergangs,  $g(\Delta\omega)$  ist das normalisierte Linienprofil der Zweiphotonenanregung,  $I_0$  ist die gemittelte Intensität des Lasers,  $h\nu$  ist die Photonenenergie und  $G^{(2)}$  ist ein photonenstatistischer Faktor. Dieser rührt daher, daß die Intensität der Laserstrahlung auf einer Zeitskala, die wesentlich kleiner ist als die Pulslänge des Lasers, statistischen Fluktuationen unterliegt. Ursache dieser Schwankungen ist der Multimodencharakter gepulster Nd:YAG- und Farbstofflaser. Die longitudinalen Moden solcher Laser haben einen derart kleinen Frequenzabstand, daß es zur Energieumverteilung zwischen einzelnen Moden kommen kann. Derartige Prozesse spielen sich auf einer Pikosekundenzeitskala ab. Eine Folge dieser Fluktuationen ist die endliche Bandbreite des Laserlinienprofils. Versucht man nun, den Wirkungsquerschnitt der Zweiphotonenabsorption zu messen, so muß man zwangsläufig einen Detektor mit endlicher Zeitauflösung verwenden, der es nicht erlaubt, den Einfluß der statistischen Fluktuationen auf den Zweiphotonenprozeß zu berücksichtigen. Diesen Einfluß kann man durch die Einführung des Faktors  $G^{(2)}$  berücksichtigen, der ein Maß dafür ist, das zwei Photonen gleichzeitig von dem atomaren System absorbiert werden.  $G^{(2)}$  ist wie folgt definiert:

$$G^{(2)} = \frac{\langle I(t)^2 \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}. \quad (Gl.27)$$

Die eckigen Klammern symbolisieren die Mittelung der Intensität des Laserfeldes  $I(t)$  über eine Zeit von der Größenordnung der Kohärenzzeit, die kurz gegen die Pulslänge des Lasers ist. Im Falle gepulster Farbstofflaser ergibt sich  $G^{(2)} = 2$  [Payne 81]. Sollte die Strahlung aber durch Summenfrequenzbildung, z.B. in Ramanzellen, erzeugt werden, erhöht sich der Wert auf  $G^{(2)} \approx 4$ . Das Produkt aus dem photonenstatistischen Faktor und  $\sigma_0^{(2)}$  entspricht der gemessenen Größe des Wirkungsquerschnitts der Zweiphotonenabsorption  $\hat{\sigma}^{(2)}$ .

Das Linienprofil des Zweiphotonen-Übergangs ergibt sich aus einer Faltung des Absorptionsprofils mit dem Linienprofil des Lasers. Das Zustandekommen der spektralen Form des Ab-

sorptionsprofils wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

## 2.5.5 Verbreiterungsmechanismen spektraler Übergänge

### *Natürliche Linienbreite*

Angeregte Zustände weisen eine bestimmte Lebensdauer  $\tau_i$  auf, bis sie durch spontane Emission wieder in den Grundzustand relaxieren. Durch diese begrenzte Lebensdauer ist nach der Heisenberg'schen Unschärferelation auch die Energie  $E_i$  des angeregten Zustandes nur mit einer Genauigkeit von  $\Delta E_i \geq h/(2\pi\tau_i)$  festgelegt. Dies äußert sich in einem Linienprofil für den Übergang, das folgendermaßen beschrieben wird:

$$g(\omega - \omega_0) = \frac{(2\pi\tau_i)^{-1}}{(\omega - \omega_0)^2 + (2\tau_i)^{-2}}. \quad (Gl.28)$$

Dieses Profil ist ein Lorentzprofil.

Der hier beschriebene Verbreiterungsmechanismus ist auf den Fall der Zweiphotonen-Absorption nicht anwendbar. Die Beschreibung durch **Gl.23** gilt nur für Emissionsübergänge, bei denen von einem angeregten Zustand ein Photon emittiert wird.

### *Dopplerverbreiterung*

Bei Niederdruckplasmen ist der dominierende Verbreiterungsmechanismus spektraler Profile die Dopplerverbreiterung. Diese beruht auf dem Dopplereffekt auf Grund der Bewegung der absorbierenden Teilchen relativ zur einfallenden Welle. Somit läßt sich  $g(\Delta\omega = \omega - \omega_J)$  schreiben als:

$$g(\omega - \omega_J) = \frac{2(\ln 2/\pi)^{1/2}}{\Delta\omega_D} \exp\left[-\left(\frac{4\ln 2(\omega - \omega_J)^2}{(\Delta\omega_D)^2}\right)\right]. \quad (Gl.29)$$

Die Halbwertsbreite dieses Profils, welches Gaußprofil genannt wird, ist abhängig von der Temperatur  $T_g$  der Sauerstoffatome und ihrer Masse  $M$ . Der Zusammenhang ergibt sich nach [Mitchell 61] zu:

$$\Delta\omega_D = 2(\ln 2)^{1/2} \frac{\omega_J}{c} \left(\frac{2k_B T_g}{M}\right)^{1/2}. \quad (Gl.30)$$

Der Ausdruck  $(\omega - \omega_{J'})$  in *Gl.29* trägt der Tatsache Rechnung, daß der Zweiphotonenübergang zwischen den Subniveaus der in *Abb.2.3* gezeigten Zustände atomaren Sauerstoffs stattfindet, die sich im Wert der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  voneinander unterscheiden. Der Gesamtdrehimpuls des angeregten Zustandes wird durch die Quantenzahl  $J'$  ausgedrückt, wobei  $J'$  die Werte 1, 2 und 0 annehmen kann. Bei der Messung des Zweiphotonenabsorptionsprofils tragen alle drei Subniveaus des  $3p^3P$ -Zustandes zum gemessenen Absorptionsprofil bei, da die Resonanzen weniger als  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  auseinanderliegen. Aus diesem Grund stellt der in *2.5.2* angegebene Wert von  $\hat{\sigma}^{(2)}$  den effektiven Wirkungsquerschnitt der Zweiphotonenabsorption dar, der sich aus der Überlagerung der Beiträge aller Feinstrukturkomponenten ergibt, deren Übergang beim  $J'' = 2$  Subniveau des Grundzustandes beginnt.

### *Stoßverbreiterung*

Bei höheren Entladungsdrücken spielt neben der Dopplerverbreiterung noch ein weiterer Verbreiterungsmechanismus eine Rolle, der durch Stöße der absorbierenden Teilchen mit anderen Teilchen während des Absorptionsvorganges hervorgerufen wird. Anschaulich kann man sich das absorbierende Teilchen als harmonischen Oszillator vorstellen, dessen Oszillation durch Stöße Phasensprünge erleidet. Die Gesamtphasenänderung  $\Delta\Phi$  der Oszillation durch Phasensprünge ist somit eine Funktion der Zeit. Führt man eine Fouriertransformation von  $\Delta\Phi(t)$  durch, ergibt sich ein Lorentzprofil.

## **2.5.6 Mögliche Konkurrenzreaktionen zu TALIF**

### *Stimulierte Zweiphotonen-Emission*

Analog zur stimulierten Emission in Einphotonprozessen existiert auch die stimulierte Emission von zwei Photonen. Der quantenmechanische Wirkungsquerschnitt solcher Übergänge ist aber verglichen mit Übergängen, an denen nur ein Photon beteiligt ist, kleiner. Damit die Entvölkerung des  $3p^3P$ -Zustandes durch stimulierte Zweiphotonenemissionsprozesse vergleichbar mit der Entvölkerung durch Fluoreszenz wird, muß die Besetzungsdichte des oberen Zustandes  $|2\rangle$  von vergleichbarer Größenordnung sein wie die des Grundzustandes. Dies erfordert extrem starke Laserintensitäten. Unter den experimentellen Bedingungen in dieser Arbeit ist daher die Fluoreszenz über den  $(3p^3P \rightarrow 3s^3S^0)$  Übergang der dominierende Prozeß zum Abbau der Besetzungsdichte des  $3p^3P$ -Niveaus, so daß die Formulierung der Ratengleichungen in *Gl.18* gültig bleibt.

Erhöht man allerdings die Intensität des Lasers, so nimmt der Anteil stimulierter Prozesse an der Abregung des oberen Niveaus  $|2\rangle$  analog zum Sättigungsverhalten bei Einphotonprozessen zu und muß berücksichtigt werden. Ein Indiz dafür sind Abweichungen in der quadratischen Abhängigkeit des TALIF-Signals von der Laserintensität.

### **Verstärkte Spontanemission (ASE)**

Die verstärkte Spontanemission ASE (Amplified Spontaneous Emission) ist wie die stimulierte Zweiphotonenemission eine Folge zu hoher Laserintensität. Dabei wird der obere Zustand schneller besetzt, als er durch Fluoreszenz und andere Relaxationsmechanismen wieder entleert werden kann. Da Zustand  $|3\rangle$  durch spontane Emission im VUV-Bereich innerhalb weniger ns entleert wird, baut sich zwischen den Zuständen  $|2\rangle$  und  $|3\rangle$  eine Besetzungsinversion auf. Strahlung bei 845 nm wird daher durch stimulierte Emission verstärkt. Da sich die Raumzone, in der diese Verstärkung stattfindet, entlang des Laserstrahls erstreckt, kommt es zur Ausbildung eines Strahls von 845 nm Strahlung in Richtung des Lasers. Amorim et al. [Amorim 94] haben für eine Grundzustandsdichte des atomaren Sauerstoffs von  $n_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  den Schwellwert der Energiedichte  $P_\epsilon$  der Laserstrahlung (Pulslänge 6 ns), bei der die ASE einsetzt, zu  $P_\epsilon = 3.05 \text{ mJcm}^{-2}$  abgeschätzt.

### **Photoionisation**

Wird ein Sauerstoffatom durch einen Zweiphotonenprozeß angeregt, existiert eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß das angeregte Sauerstoffatom durch Absorption eines dritten Photons ionisiert wird. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß, der Photoionisation genannt wird, ist auch dadurch begünstigt, daß die Lebensdauer des oberen Niveaus der Zweiphotonenabsorption meist größer als die Pulslänge des Lasers ist. Bamford et al. haben den Grad der Photoionisation atomaren Sauerstoffs für Laserpulse von 1 ns Dauer und einer Energiedichte von  $P_\epsilon = 1 \text{ Jcm}^{-2}$  auf 10 % abgeschätzt.  $K(t)$  aus **Gl.23** läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$K(t) = \frac{\sigma_i}{h\nu} I_0(t) . \quad (\text{Gl. 31})$$

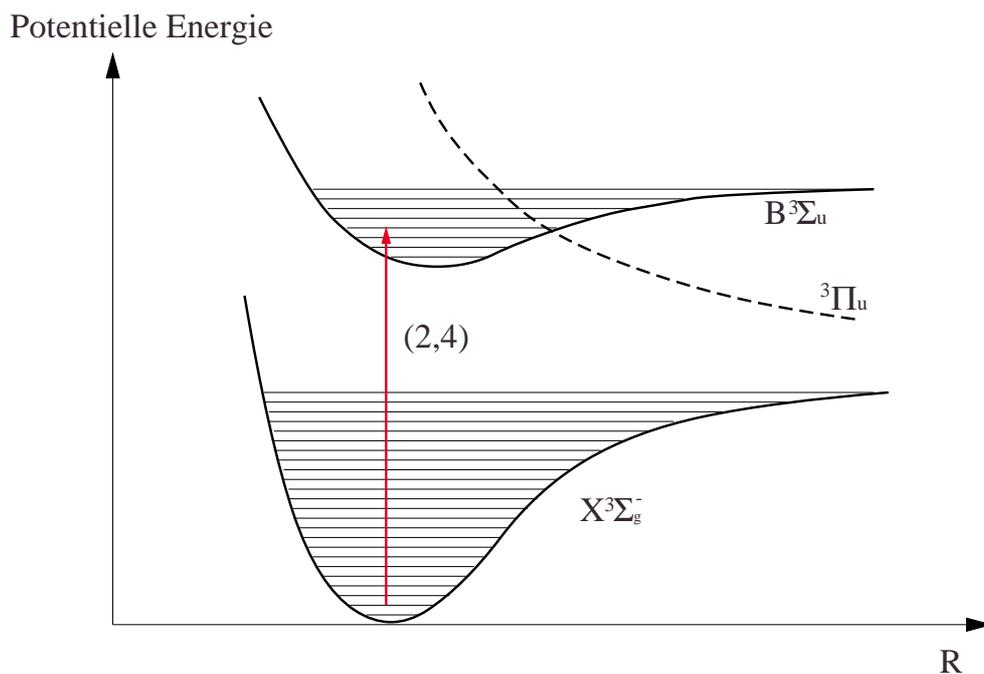
Der Wirkungsquerschnitt der Photoionisation  $\sigma_i$  wird in [Bamford 86] angegeben zu  $\sigma_i = 5.27 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ .

Berechnungen in [Brockhaus 96] ergeben, daß für Laserintensitäten  $I_0 < 500 \text{ MWcm}^{-2}$  die Photoionisation wenig Einfluß auf die Besetzungsdichte des Zustandes  $|2\rangle$  hat.

### Photodissoziation

Neben den bisher besprochenen Konkurrenzprozessen, die zu einer Reduzierung des TALIF-Signals führen, gibt es auch Prozesse, die zu einer Erhöhung des TALIF-Signals führen. Ein solcher Prozeß ist die Photodissoziation. Dabei bewirkt die vom Laser zugeführte Energie eine lokale Erhöhung des Dissoziationsgrades. Der Effekt soll im Folgenden näher erörtert werden.

Im molekularen Sauerstoff existieren optische Übergänge zwischen unterschiedlichen Vibrationszuständen des Grundzustandes und angeregter Molekülzustände. Übergänge zwischen  $X^3\Sigma_g^-$  und  $B^3\Sigma_u$  bilden dabei die sogenannten Schumann-Runge Absorptionsbänder. **Abb.2.5** zeigt für diese Bänder die potentielle Energie der Molekülzustände als Funktion des Kernabstandes  $R$ . Man erkennt, daß bei einem Übergang von  $v'' = 2$  zu  $v' = 4$  der gebundene Zustand  $B^3\Sigma_u$  vom repulsiven Zustand  $^3\Pi_u$  überlagert ist [Hasson 71]. Man nennt daher den Zustand  $B^3\Sigma_u(v' = 4)$  prädissoziativ, da nach seiner Besetzung der Übergang in den repulsiven Zustand zur Dissoziation des Moleküls führt.



**Abb.2.5:** Molekülzustände von  $O_2$ , die an den Schumann-Runge Absorptionsbändern beteiligt sind

In [Wysong 89] wird nun die Möglichkeit besprochen, daß bei TALIF-Experimenten an atomarem Sauerstoff, die einen Zweiphotonenübergang vom  $J'' = 2$  Niveau des Grundzustandes nutzen, ein Photon der Pumpstrahlung ausreicht, um einen (2,4) Übergang des Schumann-Runge Bandes des molekularen Sauerstoffs anzuregen. Selbst bei hinreichend kleiner Bandbreite des Lasers verschwindet die Übergangswahrscheinlichkeit in einen prädissoziativen Zustand

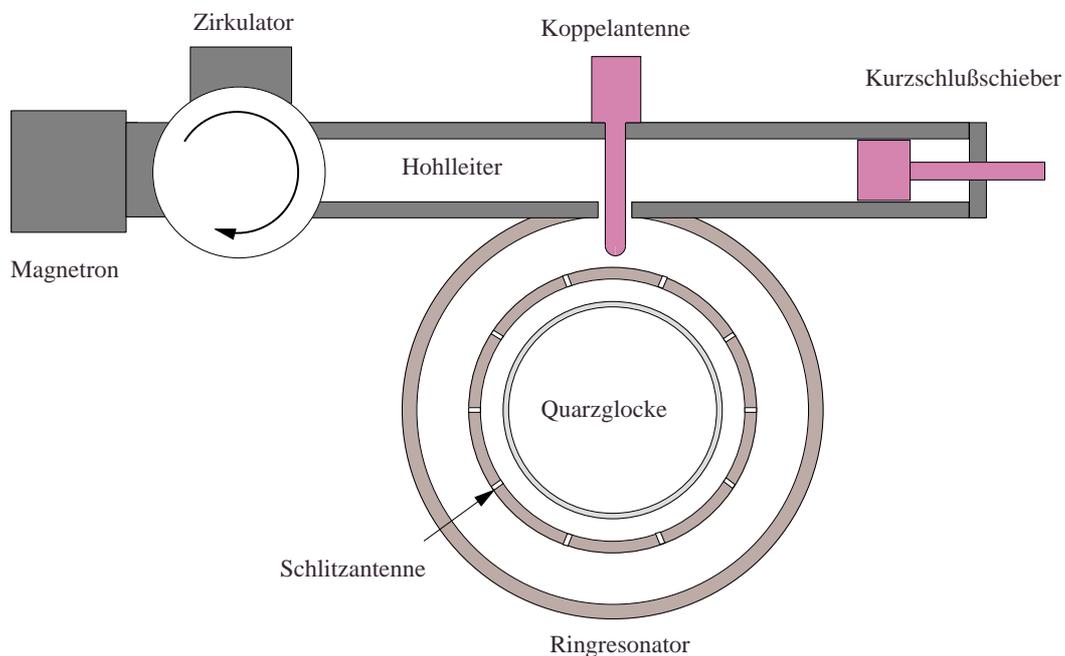
nicht, da die Halbwertsbreite des Linienprofils dieser Übergänge bis zu  $4 \text{ cm}^{-1}$  betragen kann und damit immer eine Überlappung mit dem Linienprofil der Zweiphotonenabsorption besteht. Dabei ist allerdings zu erwähnen, daß die Messungen in [Wysong 89] in Flammen bei Atmosphärendruck durchgeführt wurden, so daß erheblich höhere Bandbreiten der Linienprofile durch Stoßverbreiterung zu erwarten sind als bei Niederdruckplasmen. Ob die Photodissoziation unter den Arbeitsbedingungen, bei denen die Messungen für diese Arbeit durchgeführt wurden, eine Rolle spielt, wird zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert werden.

## 3. Experimenteller Aufbau

### 3.1 Plasmaerzeugung

#### 3.1.1 Die Plasmaquelle SLAN 1

Die Mikrowellenplasmaquelle SLAN 1 (SLot ANtenna) ermöglicht die Erzeugung eines großvolumigen Plasmas über die konzentrische Einstrahlung von Mikrowellenstrahlung bei einer Frequenz von 2.45 GHz. Detaillierte Informationen über die technischen Daten und die Funktionsweise finden sich in [Werner 94]. **Abb.3.1** zeigt schematisch den Aufbau der Plasmaquelle. Mikrowellenstrahlung wird durch ein Magnetron erzeugt und in einen Hohlleiter R26 eingekoppelt. Um zu verhindern, daß reflektierte Mikrowellenstrahlung wieder ins Magnetron rückkoppelt und eine Beschädigung verursacht, ist das Magnetron durch einen Zirkulator vom Hohlleiter getrennt. Im Zirkulator wird die reflektierte Mikrowellenstrahlung in eine Wasserlast geleitet und dort dissipiert. Eine zusätzlich eingebaute Mikrowellendiode ermöglicht es, den Betrag der reflektierten Leistung zu messen.



**Abb.3.1:** Plasmaquelle SLAN 1

Der Hohlleiter ist über eine verstellbare Stabantenne mit einem ringförmig gebogenen Hohlleiter gekoppelt. Dessen mittlerer Umfang beträgt ein Vielfaches der Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung, so daß dieser als Resonator fungieren und somit hohe Feldstärken des

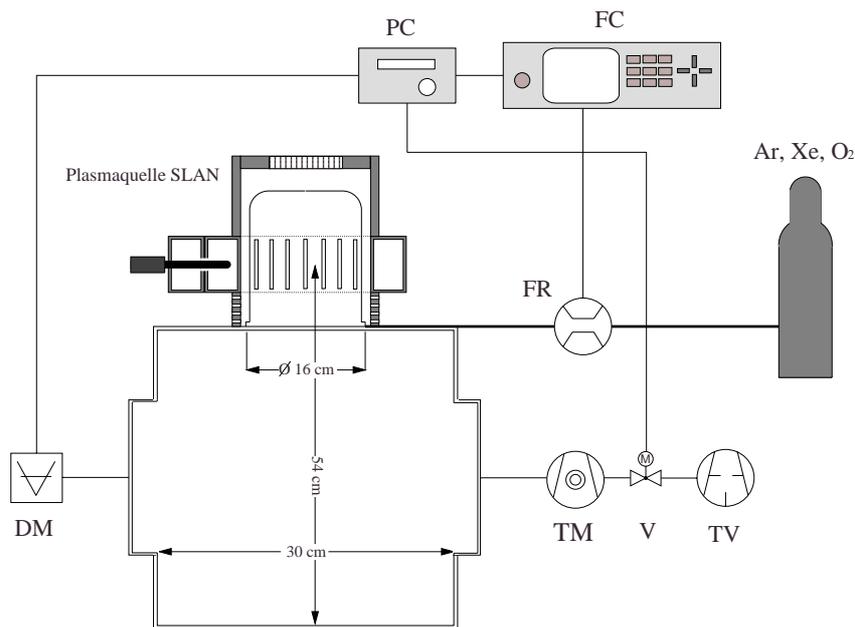
Mikrowellenfeldes erzeugen kann. Auf den Innenwänden des Ringresonators werden durch das Mikrowellenfeld Wandströme induziert, die ihr Maximum am Ort der Schlitze haben, die auf der, der Quarzglocke zugewandten, Mantelfläche des Ringresonators positioniert sind. Diese Schlitze unterbrechen die Wandströme und wirken so als Antennen, um die Mikrowellenstrahlung in eine vom Ringresonator umschlossene, evakuierte Quarzglocke mit 16 cm Innendurchmesser einzustrahlen. Bei der SLAN 1 werden dazu zehn äquidistant über den Umfang positionierte Schlitzantennen verwendet.

Um eine Impedanzanpassung des Plasmas mit der Einkoppelstruktur, und somit die Minimierung der reflektierten Leistung, zu ermöglichen, stehen ein Kurzschlußschieber am Einkoppelhohlleiter und die verschiebbare Stabantenne zur Verfügung. Das Magnetron wird durch eine Netzgerät von *Sairem* versorgt und liefert maximal 2 kW Mikrowellenleistung.

### 3.1.2 Die Plasmaanlage

Die Plasmaquelle SLAN 1 ist über einen DN ISO-K 250 Flansch an einen kubischen Rezipienten aus Edelstahl mit einer Kantenlänge von 30 cm angeflanscht. Der Rezipient verfügt über fünf weitere DN ISO-K 250 Flansche, die den Anschluß des Vakuumpump- und Meßsystems sowie den diagnostischen Zugang zum Plasma ermöglichen. **Abb. 3.2** zeigt den vakuumtechnischen Aufbau der Anlage und die Gasversorgung der Plasmaquelle. Das Pumpsystem besteht aus einer Drehschieberpumpe TRIVAC D40B von *Leybold* als Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe TURBOVAC 1500 von *Leybold*. Mit dieser Anordnung liegt der erreichbare Basisdruck der Anlage bei etwa  $1 \times 10^{-4}$  Pa. Zur Druckmessung werden zwei unterschiedliche Systeme (*DM*) verwendet. Zum einen wird mit einem Ionisationsvakuumeter von *Balzars* der Basisdruck gemessen. Zum anderen wird im Plasmabetrieb der Druck mit einem Baratron von *MKS* bestimmt, welches mit einem Druckregler (*PC*) Typ 152 verschaltet ist. Dieser Regler steuert die Saugleistung des Pumpsystems über ein Regelventil (*V*) zwischen Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe.

Der Gaseinlaß in die Plasmaanlage findet durch die Plasmaquelle selbst statt. Die Quarzglocke der SLAN 1 liegt auf einem Edelstahlring auf, der mit kleinen Bohrungen versehen ist und Gas in die Quarzglocke leitet. Dabei wird der Gasfluß durch einen Massenflußregler (*FR*) von *MKS* kontrolliert und gesteuert. Das Steuergerät (*FC*) kann vier Massenflußregler separat ansteuern, so daß Gasgemische erzeugt werden können. Letztendlich ermöglicht dieser Aufbau die Regelung des Drucks in der Anlage bei vorgegebenem Gasfluß. Als Gase stehen Argon, Sauerstoff und Xenon zur Verfügung.



**Abb.3.2:** Vakuumtechnischer Aufbau und Gasversorgung der Plasmaanlage (FC: Steuergerät für Massenflussregler, FR: Massenflussregler, PC: Druckregler, V: Regelventil, TV: Drehschieberpumpe, TM: Turbomolekularpumpe, DM: Druckmessgerät)

### 3.1.3 Gepulster Betrieb

Um die SLAN 1 gepulst betreiben zu können, muß zunächst ein periodisches Rechtecksignal erzeugt werden. Diese Aufgabe übernimmt ein Puls-Delay-Generator Typ 9310 von *Quantum Composers*. Das Signal hat einen TTL-Pegel und muß für die Ansteuerung des Mikrowellennetzgerätes auf 10 V verstärkt werden. Auf diese Weise läßt sich gepulste Mikrowellenstrahlung in einem Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 10 kHz bei einem Tastverhältnis von 50 % erzeugen. Der untere Frequenzbereich ist beim Betrieb der SLAN 1 mit Sauerstoff jedoch problematisch. Der Grund hierfür ist, daß Sauerstoff eine hohe Feldstärke -und somit Mikrowellenleistung- benötigt, um das Plasma zu zünden. Bei einem Tastverhältnis von 50 % kann eine maximale mittlere Leistung von 1 kW bereitgestellt werden. Im gepulsten Betrieb liegt die reflektierte Leistung auf Grund der, aus der ständig variierenden Plasmaimpedanz resultierenden, Fehlanpassung des Wellenwiderstandes zwischen 30 und 50 % (cw Betrieb 1 %). Die damit erreichte Feldstärke ist bei geringen Pulsfrequenzen  $\nu < 20$  Hz nicht mehr ausreichend, um ein stabil brennendes Plasma zu erzeugen. Somit beschränkt sich der Bereich für die Pulsfrequenz

in den hier beschriebenen Experimenten auf 20 Hz bis 10 kHz. Bei höheren Pulsfrequenzen besteht die Möglichkeit der Beschädigung des Magnetrons. Die gepulste Entladung läßt sich für  $p < 50$  Pa nicht mehr zuverlässig zünden. Sollte sie dennoch zünden, brennt die Entladung instabil und erlischt nach wenigen Minuten. Bei sehr hohen Drücken ( $p > 500$  Pa) brennt die Entladung nur noch in der Resonatorebene der Plasmaquelle und die Quarzglocke der SLAN 1 heizt sich zu stark auf, um einen längeren Betrieb zu ermöglichen.

## 3.2 Das Lasersystem

### 3.2.1 Der Pumplaser

Der Pumplaser dient als Strahlungsquelle zum optischen Pumpen eines Farbstofflasersystems. In diesem Fall handelt es sich um einen Nd:YAG Laser GCR-170 von *Spectra Physics*. Er gehört zur Klasse der Festkörperlaser. Als verstärkendes Medium dienen Neodymatome, die in einem Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) Kristall eingebettet sind. Die Kristalle, welche in einem optischen Resonator eingebaut sind, werden transversal von Blitzlichtlampen gepumpt und dienen bei einer Wellenlänge von 1064 nm als verstärkendes Medium. Um eine möglichst effiziente Umsetzung von Pumpleistung in Strahlleistung zu ermöglichen, bedient man sich der Q-Switch Technik (Güteschaltung). Die Idee ist, den Laser erst dann anschwingen zu lassen, wenn durch optisches Pumpen eine maximale Besetzungsdichteinversion im Lasermedium aufgebaut wurde. Solange dies nicht der Fall ist, wird die Güte des Laserresonators auf einen sehr geringen Wert eingestellt. Zu diesem Zweck befindet sich eine Pockelszelle im Resonator. Dieses elektrooptische Bauteil ist in der Lage, die Polarisationssebene einer elektromagnetischen Welle zu drehen. Ein Polarisator im Resonator legt zunächst die Polarisationsrichtung fest, für die die Güte des Resonators maximal ist. Ohne anliegende Spannung an der Pockelszelle wird die Strahlung ohne Verluste durch die Pockelszelle transmittiert. Zwischen der Pockelszelle und dem Endspiegel des Resonators liegt eine  $\lambda/4$ -Platte. Diese dreht die Polarisationssebene der Strahlung bei einem Umlauf durch den Resonator um  $90^\circ$ , so daß die Strahlung am Polarisator reflektiert wird und die Güte des Resonators sehr klein ist. Ein Hochspannungspuls von 4 kV an der Pockelszelle dreht die Polarisationssebene der Strahlung gerade so, daß der Effekt der  $\lambda/4$ -Platte neutralisiert wird. Dadurch steigt die Güte auf hohe Werte an und der Laser schwingt an. Das Ergebnis ist ein sehr intensiver Laserpuls von etwa 10 ns Dauer. Der Laser ist so ausgelegt, daß er diesen Vorgang mit einer Repetitionsfrequenz von 10 Hz wiederholen kann. Die

maximal erreichbare Energie pro Puls liegt bei 895 mJ ( $\lambda = 1064$  nm).

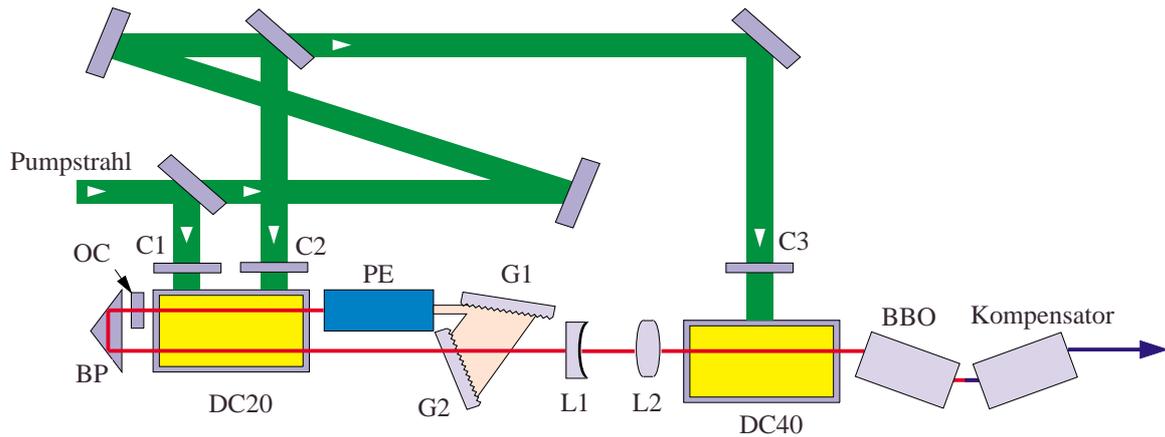
Die meisten Laserfarbstoffe benötigen jedoch Pumplicht bei kürzeren Wellenlängen als 1064 nm. Dies wird durch die Erzeugung höherer Harmonischer der Laserstrahlung in optisch nichtlinearen Kristallen ermöglicht. Zu diesem Zweck wird der Strahl bei 1064 nm durch einen KD\*P-Kristall (Kalium Dideuterium Phosphat) geschickt. Dieser Kristall besitzt hohe Werte der nichtlinearen dielektrischen Suszeptibilität. Dies bedeutet, daß das Gitterpotential des Kristalls starke anharmonische Anteile besitzt. Die Kristallelektronen werden durch das einfallende Licht zu Schwingungen in diesem anharmonischen Potential angeregt. Das Ergebnis sind Schwingungsanteile der Elektronen bei höheren Harmonischen der anregenden Strahlung, was zur Erzeugung elektromagnetischer Wellen bei höheren Frequenzen führt. Im einfachsten Fall kommt es zu einer Verdopplung der Frequenz und damit zu einer Halbierung der Wellenlänge. Damit dieser Vorgang stattfindet, muß eine Phasenanpassungsbedingung (phase matching) zwischen der einfallenden Welle und der Harmonischen erfüllt werden. Dies erfordert eine bestimmte Orientierung des Kristallgitters relativ zur einfallenden Welle. Zu diesem Zweck kann der Kristall gedreht werden.

In dem hier benutzten Lasersystem wird die Primärstrahlung bei 1064 nm zunächst verdoppelt. Die daraus entstehende Strahlung bei 532 nm wird dann in einem zweiten Kristall mit der Primärstrahlung gemischt, und man erhält Strahlung bei 355 nm, was der Summenfrequenz entspricht. Auf diese Weise können 220 mJ pro Laserpuls erzeugt werden.

### 3.2.2 Der Farbstofflaser

Im Gegensatz zum Nd:YAG Laser, der nur bei festen Wellenlängen emittieren kann, stellt der Farbstofflaser eine in der Wellenlänge durchstimmbare Strahlungsquelle dar. Die Durchstimbarkeit des Farbstofflasers über einen großen Spektralbereich beruht auf dem Umstand, daß die optisch gepumpten organischen Farbstoffmoleküle des verstärkenden Mediums eine sehr breitbandige Fluoreszenz aufweisen. Dies liegt daran, daß die Energieniveaus der Moleküle sehr dicht beieinander liegen. Durch Veränderung der Eigenfrequenzen des Resonators ist es möglich, unter Ausnutzung benachbarter Übergänge des Farbstoffmoleküls die Wellenlänge, bei der der Laser anschwingt, zu verschieben.

**Abb.3.3** zeigt den Aufbau des PrecisionScan Systems von *Sirah*. Der vom Nd:YAG Laser emittierte Pumpstrahl bei 355 nm trifft auf einen Strahlteiler, welcher einen Teil der Strahlung auf eine Zylinderlinse (CI) lenkt. Diese Linse erzeugt einen strichförmigen Fokus in einer Quarzküvette (DC20), durch die ständig eine Farbstofflösung (Coumarin 47 in Isopropanol)



**Abb.3.3:** Aufbau des Farbstofflasersystems (*C1, C2, C3*: Zylinderlinsen, *PE*: Prismenaufweiter, *G1, G2*: Gitter, *DC20, DC40*: Farbstoffküvetten, *L1, L2*: Linsen, *BP*: Brewster-Platten, *OC*: Auskoppelspiegel, *BBO*: Barium-Borat-Kristall)

umgewälzt wird. Der strichförmige Fokus erzeugt in dieser Lösung eine Zone mit Besetzungsdichteinversion bei den Coumarin 47-Molekülen, welche als verstärkendes Medium dienen. Die entstehende Strahlung wird durch einen Prismenaufweiter aufgeweitet und im streifenden Einfall auf das reflektierende Gitter (*G1*) geschickt (3000 Striche/cm). Die Strahlung der ersten Beugungsordnung wird auf ein zweites reflektierendes Gitter (*G2*) mit gleicher Strichdichte gelenkt, welches ebenfalls die erste Beugungsordnung zurückreflektiert und als Endspiegel des Laserresonators dient. Nur Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge und einer sehr engen Bandbreite ( $0.04 \text{ cm}^{-1}$ ) wird in sich zurückreflektiert. Rotiert man *G2* um *G1*, so lässt sich die Wellenlänge, bei der die optimale Reflektion stattfindet, verändern. Dieses System fungiert im PrecisionScan Farbstofflaser als Einstellmöglichkeit für die Wellenlänge, bei der der Laser anschwingt. Der andere Teil des Resonators besteht aus einem Auskoppelspiegel (*OC*).

Eine Umlenkstrecke aus zwei Spiegeln und einem Strahlteiler lenkt einen weiteren Teil der Pumpstrahlung durch eine zweite Zylinderlinse (*C2*) oberhalb des ersten Pumpfokus in die Küvette. Der zweite Pumpfokus dient als Verstärkerzone für den über *OC* ausgekoppelten Primärstrahl bei der für das Experiment benötigten Wellenlänge von 452 nm.

Der so verstärkte Laserstrahl wird durch ein aus den Linsen *L1* und *L2* bestehendes Teleskop aufgeweitet und durch eine zweite Küvette (*DC40*) geschickt. Hier bildet der Rest der Pumpstrahlung einen dritten Verstärkerfokus. Die Farbstofflösung in dieser Küvette ist im Vergleich zur ersten Küvette verdünnt. Diese Anordnung dient als Hauptverstärker für die Laserstrahlung.

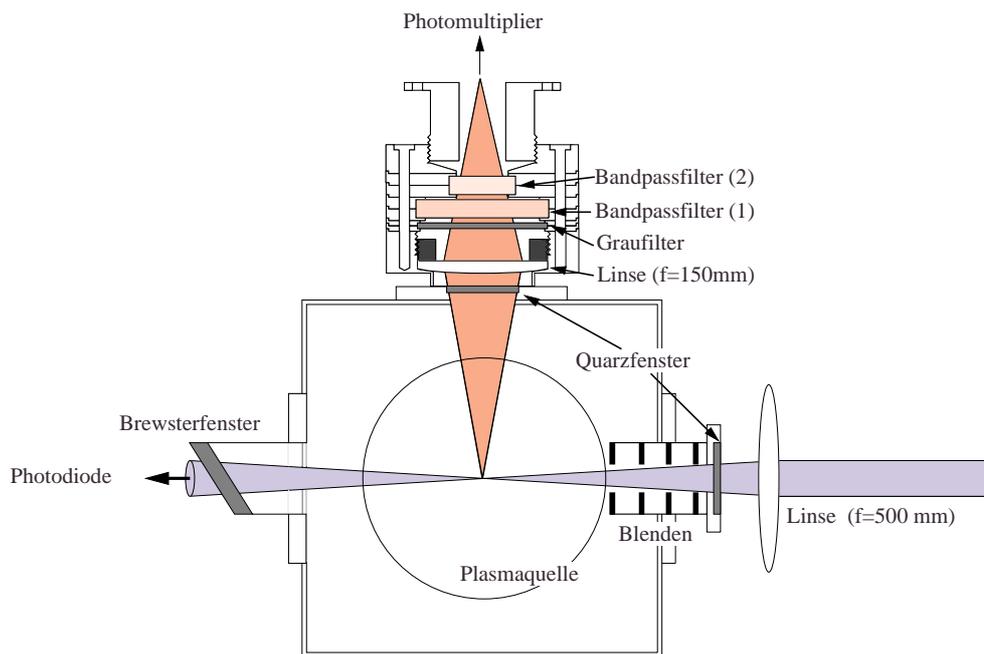
Um die im tiefen UV-Bereich liegende Strahlung bei 226 nm für die TALIF-Experimente zu

erzeugen, wird der Laser durch einen BBO (Barium-Borat)-Kristall gelenkt. Hier findet analog zum  $\text{KD}^*\text{P}$ -Kristall aus 3.2.1 eine optische Frequenzverdopplung statt. Anschließend wird die Strahlung bei 226 nm von der Primärstrahlung bei 452 nm getrennt. Dazu wird ein Prismenseparator mit vier Pellin-Broca Prismen verwendet. Die auf diese Weise für das Experiment erzeugte Laserstrahlung erreicht eine maximale Pulsenergie  $E_L$  von 3 mJ/Puls.

### 3.3 Detektion und Triggerung

#### 3.3.1 Optischer Aufbau

Die durch das Farbstofflasersystem erzeugte durchstimmbare Laserstrahlung wird durch ein Umlenkprisma und ein Quarzfenster entlang einer Linie in das Plasma gelenkt, die 25 cm vom Mittelpunkt der Schlitzantennen der SLAN entfernt ist. **Abb.3.4** zeigt den Strahlengang durch die Plasmaanlage. Eine Quarzglaslinse mit  $f = 500$  mm fokussiert die Strahlung derart, daß der



**Abb.3.4:** Strahlengang für Detektion und Anregung im TALIF-Experiment

Fokus auf der Symmetrieachse der Plasmaquelle liegt. Um zu verhindern, daß Streulicht des Lasers den Detektor erreicht, befindet sich am Eingangsfenster ein System aus vier Lochblenden mit 10 mm Lochdurchmesser. Auf der Austrittsseite ist ein Brewsterfenster angebracht, welches Reflektionen verhindern soll.

Das durch die Zweiphotonenanregung erzeugte Fluoreszenzlicht wird senkrecht zum Laserstrahl detektiert. Eine Sammellinse mit  $f = 150$  mm sammelt Fluoreszenzlicht aus der Anregungszone, welches sich dann durch ein System aus Filtern ausbreitet, um die Strahlung spektral einzuengen und Streulicht bei anderen Wellenlängen, welches durch das Plasma emittiert wird, herauszufiltern.

Zunächst schwächt ein Graufilter die Strahlung ab, um zu verhindern, daß der Detektor in Sättigung geht, d.h. daß das Signal des Detektors nicht mehr proportional zur Intensität der Strahlung ansteigt. Die Transmission  $T_G$  des Graufilters beträgt  $T_G = 0.029$  für  $\lambda = 845$  nm und  $T_G = 0.009$  für  $\lambda = 462$  nm. Danach wird das Licht durch Interferenzfilter geschickt, die als optische Bandpassfilter fungieren. Im Fall des TALIF an **O** werden zwei Interferenzfilter benutzt, deren Gesamttransmission nach Angaben des Herstellers  $T_I = 0.385$  ist. Die *FWHM* beträgt 5 nm für Bandpassfilter (1) und 10 nm für Bandpassfilter (2). Für TALIF an **Xe** wird auf Bandpassfilter (1) verzichtet, da die Kalibrierung in reinem **Xe**-Gas durchgeführt wird und die störende optische Emission durch das Plasma entfällt. Bandpassfilter (2) hat in diesem Fall eine Transmission  $T_I = 0.75$  und eine *FWHM* von 10 nm.

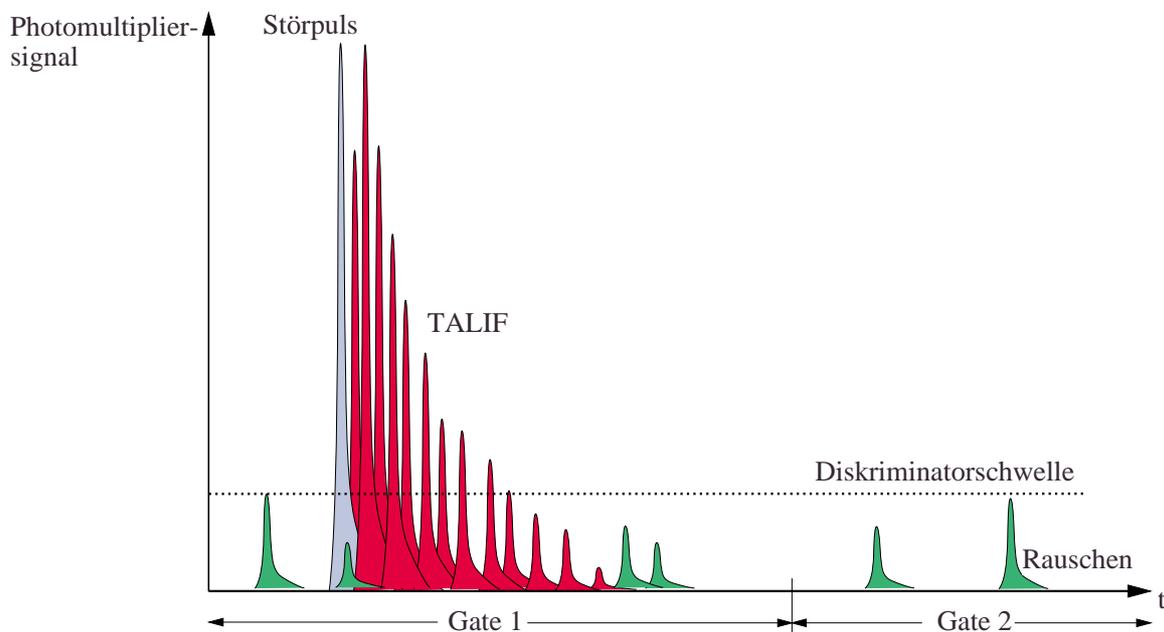
### 3.3.2 Der Detektor

Als Detektor wird ein Photomultiplier R928 von *Hamamatsu* verwendet, dessen Empfindlichkeit für Strahlung im IR-Bereich gegenüber anderen Photomultipliern verstärkt wurde. Die Photokathode hat für  $\lambda = 845$  nm eine Quanteneffizienz  $\delta = 0.01$  e/Photon (Photoelektronen pro absorbiertes Photon) und  $\delta = 0.25$  e/Photon bei  $\lambda = 462$  nm. Nach einer Verstärkung über neun Dynoden erzeugt ein einzelnes Photon einen Spannungspuls mit einer maximalen Amplitude von 16 mV. Dies ist bei dem ständig vorhandenen thermischen Rauschen der Photomultiplieröhre und den elektromagnetischen Störpulsen durch den Q-Switch des Nd:YAG Lasers nicht ausreichend, um ein verwertbares Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Um dieses Problem zu lösen, wurde zum einen der Photomultiplier und die Detektionsoptik in ein elektromagnetisch abgeschirmtes Gehäuse eingebaut. Zum anderen wurde ein Meßverstärker SR445 von *SRS* verwendet, um die Signalamplitude zu erhöhen. Auf Grund einer Bandbreite von 300 MHz ist der Verstärker auch in der Lage, Spannungspulse bis zu einer minimalen Anstiegszeit von 1.5 ns zu verstärken.

### 3.3.3 Meßverfahren

#### *Photoncounting*

Bei diesem Verfahren wird das verstärkte Signal auf den Eingang eines gatebaren Zweikanal- Photoncounter SR400 von SRS gelegt. **Abb.3.5** zeigt schematisch das Zählverfahren beim Photoncounting. Durch Setzen einer Diskriminatorschwelle zählt der Photoncounter alle Spannungspulse, deren Signalamplitude über der Diskriminatorschwelle liegt. Dies geschieht während eines Zeitfensters (*Gate1*) von 200 ns. Die zeitliche Position des Gates ist so gewählt, daß ein möglichst großer Anteil der Fluoreszenz nach dem Laserpuls erfaßt wird. Um den Einfluß der spontanen Emission des Plasmas vom reinen TALIF-Signal zu trennen, wird während eines Gates in der Pause zwischen zwei Laserpulsen (*Gate2*) das Eigenleuchten des Plasmas gemes-

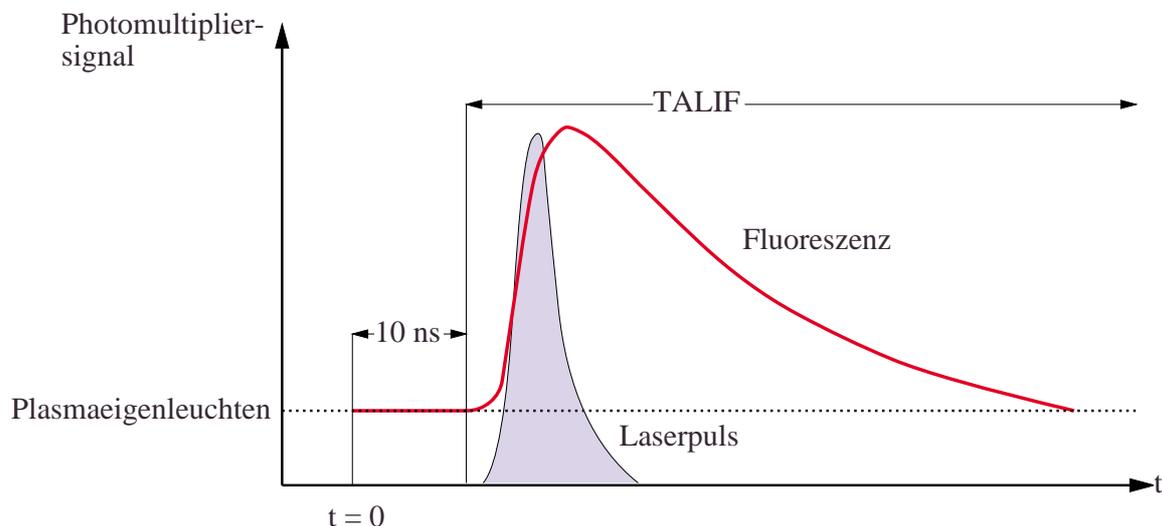


**Abb.3.5:** Zählprinzip beim Photoncounting

sen und von dem Zählergebnis in *Gate1* subtrahiert. Der Nachteil dieser Methode ist, daß Störpulse durch den Q-Switch, die auch durch die Abschirmung nicht völlig unterbunden werden können, als TALIF-Signal detektiert werden. Eine Erhöhung der Diskriminatorschwelle schafft hier keine Abhilfe, da die Störpulse eine hohe Amplitude haben und somit ein großer Anteil des TALIF-Signals nicht berücksichtigt würde.

### Boxcar-Integration

Bei dieser Technik wird das verstärkte Signal des Photomultipliers direkt auf den Eingang eines digitalen Speicheroszilloskops TDS 684B von *Tektronix* gelegt. Das Prinzip dieses Meßverfahrens ist in **Abb.3.6** dargestellt. Durch Samplen des Signals über mehrere hundert Pulse

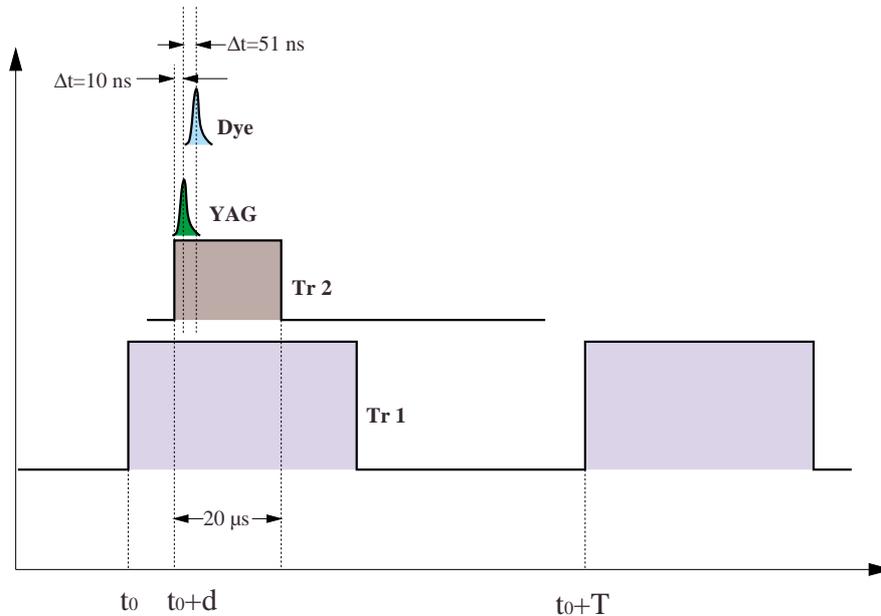


**Abb.3.6:** Boxcar-Mittelung

des Lasers wird der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz nach einem Laserpuls ermittelt. Um das Eigenleuchten des Plasmas zu eliminieren wird das Photomultipliersignal über einen Zeitraum von 10 ns vor dem Einsetzen des Laserpulses gemittelt und vom Gesamtverlauf des Signals subtrahiert. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß durch die sehr hohe Bandbreite des digitalen Speicheroszilloskops von 5 GHz das Signal des Photomultipliers besser abgetastet werden kann, als durch den Photoncounter, dessen Bandbreite nur 400 MHz beträgt. Zudem ist man durch diese Methode in der Lage, die charakteristische Abklingzeit der Fluoreszenz zu messen, was insbesondere für TALIF bei höheren Drücken interessant ist, wo das Quenching angeregten atomaren Sauerstoffs eine Rolle spielt. Als Meßwert dient die über die Zeit integrierte Amplitude des TALIF-Signals. Diese Integrationsverfahren trägt dazu bei, die Auswirkungen von Störeinflüssen auf den Meßprozeß zu minimieren. In den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigte das Boxcar-Verfahren bessere Resultate als das Photoncounting.

### 3.3.4 Triggerung bei Messungen an gepulsten Plasmen

Bei Messungen von  $n_O$  in gepulsten Plasmen ist es wichtig, daß der zeitliche Bezug des Laserpulses relativ zum Entladungspuls des Plasmas fest definiert ist. **Abb. 3.7** zeigt das in diesem Experiment verwendete Triggerschema. Der in **3.1.3** erwähnte Puls-Delay Generator erzeugt zunächst ein Triggersignal ( $Tr1$ ) für den Mikrowellengenerator bei der jeweils gewünschten



**Abb.3.7:** Triggerschema für Messungen im gepulsten Plasma

Frequenz. Dabei wird der Beginn des Triggerpulses  $Tr1$  mit  $t_0$  bezeichnet. Der Puls-Delay Generator erzeugt nun ein zweites Triggersignal  $Tr2$ , das um das Delay  $d$  gegenüber  $Tr1$  verschoben ist. Dieses Triggersignal liegt am LampTrig-Eingang des Steuergeräts für den Nd:YAG Laser an. Dieser erzeugt nach einem internen Delay von 10 ns einen Laserpuls, welcher nach weiteren 51 ns durch eine Photodiode detektiert wird, die den Laserpuls nach Transmission durch die Plasmaanlage registriert. Da der Nd:YAG Laser bei einer Repetitionsfrequenz von 10 Hz arbeiten muß, sind nur solche Pulsfrequenzen für  $Tr1$  zulässig, die sich durch den Puls-Delay Generator auf 10 Hz für  $Tr2$  herunterteilen lassen. Durch Variieren des Delays  $d$  kann über einen ganzen Entladungspuls des Plasmas  $n_O$  zeitaufgelöst vermessen werden.

### 3.4 Meßwertaufnahme

#### 3.4.1 Messungen von $\lambda_{TALIF}$

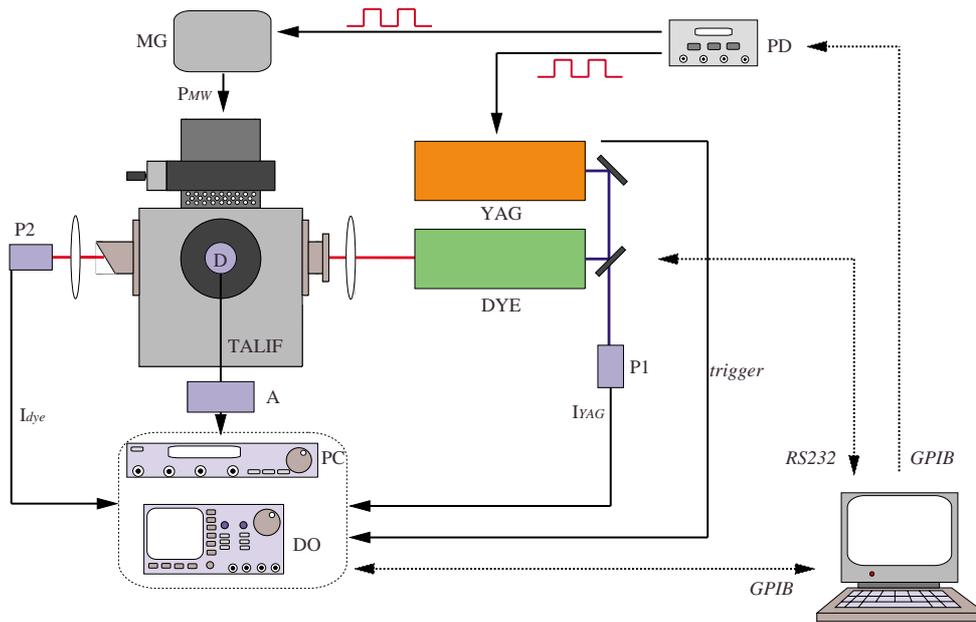
Um die Wellenlänge  $\lambda_{TALIF}$  des Farbstofflasers zu finden, bei der die Anregungsrate des Zweiphotonen-Übergangs ihr Maximum erreicht, wird zunächst ein Sauerstoffplasma im cw-Mode der Plasmaquelle gezündet. Das TALIF-Signal wird sodann als Funktion der Laserwellenlänge vermessen und die Position des Maximums ermittelt. Der so ermittelte Wert von  $\lambda_{TALIF}$  unterliegt im Laufe der Zeit einer Drift. Ursache hierfür ist die Aufheizung oder Abkühlung des Farbstofflasersystems. Dadurch hervorgerufene mechanische Verformungen des Resonators verändern dessen geometrische Abmessungen und führen somit zu einer Verschiebung der Wellenlänge. Die auf diese Weise induzierte Drift beträgt etwa 0.6 pm/h. Bei den typischen Meßzeiten in diesem Experiment gilt daher  $\Delta\lambda_{Drift} \ll \Delta\lambda_{FWHM}$ .

Zusätzlich zu  $\lambda_{TALIF}$  liefert diese Messung auch Informationen über das Linienprofil des Zweiphotonenübergangs. Diese Information wird für die Kalibrierung der TALIF-Messung benötigt (siehe 2.5.2).

Bei Messungen an gepulsten Plasmen wird die so beschriebene Messung vor Beginn einer  $n_O$ -Messung an einem cw-Plasma durchgeführt und der Laser daraufhin auf  $\lambda_{TALIF}$  eingestellt. Die eigentliche Messung von  $n_O(t)$  findet bei festeingestellter Laserwellenlänge statt. Verglichen mit dem Verfahren, wo für variable Delays zwischen Laserpuls und Entladungspuls jeweils das komplette Zweiphotonenabsorptionsprofil gemessen wird, hat dieses Verfahren den Vorteil, daß die Meßzeit drastisch reduziert wird.

#### 3.4.2 Messung von $n_O(t)$ in gepulsten Plasmen

*Abb.3.8* zeigt den Meßaufbau für die Messung an gepulsten Plasmen. Zunächst wird die gepulste Entladung gezündet und optimiert. Als Kriterium hierfür dient die Leuchtstärke des Plasmas, welche durch eine Photodiode gemessen wird, sowie die reflektierte Leistung, die im zeitlichen Mittel auf ein Minimum eingestellt wird. Daraufhin wird das Delay  $d$  zwischen  $Tr1$  und  $Tr2$  auf null gestellt. Im Boxcar-Verfahren wird das Signal des Detektors  $D$  über den Verstärker  $A$  auf den Eingang des digitalen Oszilloskops ( $DO$ ) gelegt. Dieses wird durch das Q-Switch Sync Signal des Pumplasers ( $YAG$ ) getriggert. Das Meßsignal wird über 400 Laserpulse gemittelt. Simultan wird die Laserleistung von  $YAG$  und die Laserleistung des Farbstofflasers ( $DYE$ ) über die Photodioden  $P1$  und  $P2$  ebenfalls über  $DO$  aufgenommen.



**Abb.3.8:** Meßschaltung für Messungen an gepulsten Plasmen (*DYE*: Farbstofflaser, *YAG*: Nd:YAG-Laser, *P1*, *P2*: Photodetektoren, *D*: Detektor, *A*: Verstärker, *PC*: Photoncounter, *DO*: Digitales Speicheroszilloskop, *MG*: Mikrowellengenerator, *PD*: Pulse-Delay Generator)

Über GPIB- Schnittstelle wird *DO* in einen Rechner ausgelesen. Eine auf der Programmieroberfläche *Testpoint*<sup>TM</sup> von *Keithley* erzeugte Software stellt die Ergebnisse graphisch dar und führt die in 3.3.3 beschriebene Subtraktion des Plasmaeigenleuchtens durch. Der Einfluß von Schwankungen der Laserintensität  $I_{dye}$  auf das TALIF-Signal kann durch die Software unter Annahme einer quadratischen Abhängigkeit des TALIF-Signals von der Laserintensität korrigiert werden. Nach Aufnahme eines Meßpunktes wird das Delay  $d$  durch die Software schrittweise variiert und sukzessive der Verlauf des TALIF-Signals über einen kompletten Zyklus der Entladung aufgezeichnet. Die zeitliche Auflösung der Messung liegt zwischen 1.25 ms bei einer Pulsfrequenz von 20 Hz und 1.25  $\mu$ s bei einer Pulsfrequenz von 2 kHz. Auf diese Weise ist die gesamte Meßdauer über eine Entladungsperiode immer konstant und der Einfluß der Wellenlängendrift immer der gleiche.

Über RS232-Schnittstelle kann die Software den Farbstofflaser ansteuern und so die Wellenlänge des Lasers variieren, was zur Bestimmung von  $\lambda_{TALIF}$  benötigt wird.

## 4. Experimentelle Ergebnisse

### 4.1 Absolutkalibrierung des TALIF-Signals

#### 4.1.1 Sättigungsverhalten des TALIF-Signals

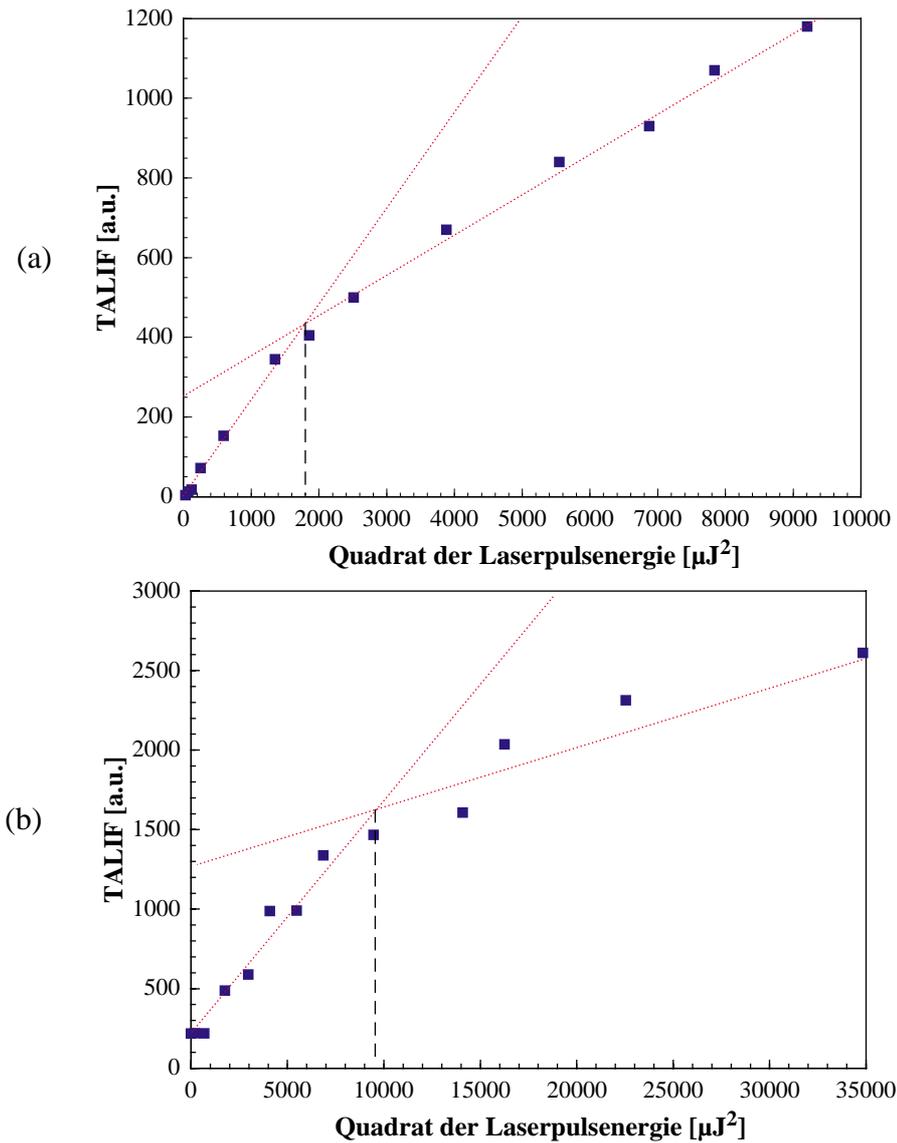
In die Herleitung der Kalibrierformel in **Appendix A.2** geht die Annahme ein, daß das TALIF-Signal eine quadratische Abhängigkeit von der Laserintensität und damit von der Laserpulsenergie aufweist. Bei zu hohen Laserleistungen ist aber durch die in **2.5.6** diskutierten Konkurrenzprozesse zu TALIF eine Abweichung von dieser quadratischen Abhängigkeit zu beobachten. Dieses Verhalten wird als Sättigung bezeichnet. Aus diesem Grund wird zuerst eine Messung des TALIF-Signals als Funktion der Laserpulsenergie durchgeführt. **Abb.4.1** zeigt die Ergebnisse für TALIF an **Xe** und an **O**. Der Strahlquerschnitt im Brennpunkt der Quarzglaslinse liegt sowohl für TALIF an **Xe** als auch an **O** bei  $100\ \mu\text{m}$  und die Länge der Laserpulse bei  $10\ \text{ns}$ . Es zeigt sich, daß bei **Xe** der Sättigungsfall früher erreicht ist als bei **O**. Dies stimmt gut mit den Beobachtungen von Goehlich et al. [*Goehlich 98*] überein. Die Ursache hierfür ist die im Vergleich zu **O** sehr hohe Lebensdauer des angeregten Zustandes von **Xe**.

Als Folge dieser Messungen wurde bei allen weiteren Experimenten außer den Linienprofilmessungen für den Zweiphotonenübergang von **O** die Laserpulsenergie  $E_L$  für Xe auf  $E_L < 40\ \mu\text{J}$  und für **O** auf  $E_L < 90\ \mu\text{J}$  beschränkt.

#### 4.1.2 Linienprofile von **Xe** und **O**

Als wichtiger Parameter für die Kalibrierung der TALIF-Messung geht das Linienprofil der untersuchten Zweiphotonenübergänge in die Berechnung der normierten Fluoreszenzintensität  $I_F$  ein. Aus diesem Grund wurde zunächst das Linienprofil des Zweiphotonen-Übergangs in Xenon bei einem Druck von  $p = 4.3\ \text{Pa}$  vermessen. Bei diesem Druck sollte der Einfluß des Quenchings auf die Linienbreite hinreichend klein sein. **Abb.4.2** zeigt deutlich ein Dopplerprofil des Übergangs, dessen *FWHM* etwa  $0.58\ \text{pm}$  beträgt.

Für das Linienprofil des Zweiphotonen-Übergangs von **O** muß berücksichtigt werden, daß das Profil auf Grund der Feinstrukturaufspaltung eine Superposition dreier Subprofile darstellt. In **Abb.4.3** ist zu erkennen, daß es sich bei den Subprofilen um Gaußprofile handelt, was auf Dopplerverbreiterung der einzelnen Subübergänge hinweist. Druckverbreiterung scheidet in dem hier beobachteten Druckbereich aus. Als *FWHM* wird hier die Breite des  $J' = 2$  Übergangs gewählt. Es ergibt sich somit eine Breite von  $0.97\ \text{pm}$ . Dazu muß angemerkt werden, daß die



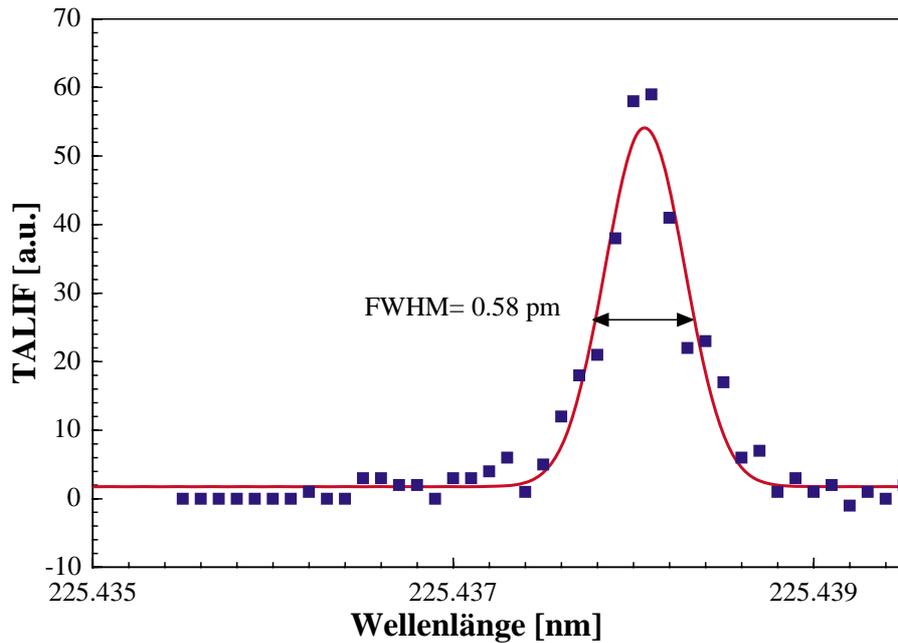
**Abb.4.1:** Sättigungsverhalten des TALIF-Signals für (a) **Xe** und (b) **O**

Laserpulsenergie mit  $E_L = 120 \mu\text{J}$  schon etwas im Sättigungsbereich liegt. Dies liegt daran, daß nur auf diese Weise das Signal-Rauschverhältnis ausreichend war, um den Einfluß der Feinstrukturaufspaltung auf das Linienprofil deutlich hervorzuheben und zu fitten. Verbreiterungseffekte durch die Laserfeldstärke, auch AC-Stark-Effekt genannt [Khambatta 88], sollte bei den hier erreichten Leistungsdichten der Laserstrahlung keine große Auswirkung auf das Linienprofil haben.

Sowohl das Zweiphotonenabsorptionsprofil von **Xe** als auch das von **O** sind mit dem Linienprofil des Farbstofflasers gefaltet. Um aus der FWHM des Linienprofils die Gastemperatur  $T_g$  zu bestimmen, muß das Profil zunächst entfaltet werden. Die Bestimmung des entfalteten Dopplerprofils geschieht nach [Bamford 86] durch:

$$\Delta\tilde{\nu}_D = \sqrt{\Delta\tilde{\nu}_{FWHM}^2 - 2\Delta\tilde{\nu}_L^2} \quad (Gl. 36)$$

Hierbei ist  $\Delta\tilde{\nu}_{FWHM}$  die gemessene Linienbreite und  $\Delta\tilde{\nu}_L$  ist die Linienbreite des Lasers, die hier nach der Verdopplung der Laserfrequenz durch den BBO-Kristall mit  $0.08 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt wird, da Messungen mit einem Fabry-Perot-Interferometer eine Bandbreite von  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  für die unverdoppelte Strahlung ergaben.



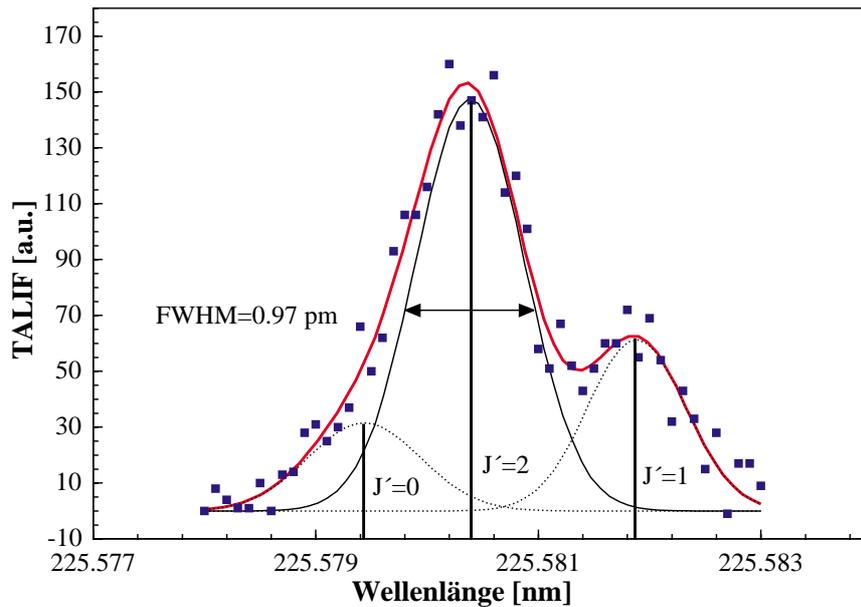
**Abb.4.2:** Gemessenes Linienprofil für den Zweiphotonenübergang von **Xe** ( $p = 4.3 \text{ Pa}$ ,  $E_L = 10 \mu\text{J}$ )

Aus *Gl.36* lässt sich ein  $T_g$  von  $376 \text{ K}$  errechnen, was in etwa der Raumtemperatur entspricht und gut mit der Annahme eines Niedertemperaturplasmas übereinstimmt.

#### 4.1.3 Bestimmung der absoluten O-Dichte für ein cw-Plasma bei $p = 50 \text{ Pa}$

Als Beispiel für die Kalibrierung der TALIF-Messungen wird nun die absolute O-Dichte  $n_O$  für ein cw-Mikrowellenplasma bei einer Mikrowellenleistung  $P_{MW} = 1 \text{ kW}$  und  $p = 50 \text{ Pa}$  berechnet. Dazu wird *Gl.A3* aus **Appendix A.2** benutzt. Das Verhältnis der normierten Fluoreszenzintensitäten  $I_F$  lässt sich schreiben als:

$$\frac{I_F(O)}{I_F(Xe)} = \frac{g(\Delta\omega)_{Xe} S_{TALIF}(O)}{g(\Delta\omega)_O S_{TALIF}(Xe)} \left[ \frac{E_L(Xe)}{E_L(O)} \right]^2 \quad (Gl.37)$$



**Abb.4.3:** Gemessenes Linienprofil für den Zweiphotonenübergang mit  $J''=2$  von **O** ( $p = 50$  Pa,  $E_L = 126$   $\mu$ J,  $P_{MW} = 1$  kW)

Die Werte für  $g(\Delta\omega)$  ergeben sich aus den Kehrwerten der in 4.1.2 ermittelten Linienbreiten.  $S_{TALIF}$  steht hier für das gemessene TALIF-Signal. Aus den Messungen ergibt sich für  $I_F(O)/I_F(Xe)$  der Wert 0.029.

Als nächstes wird der Wert des Verhältnisses  $a_{23}(Xe)/a_{23}(O)$  ermittelt. Bei einem  $p = 4.3$  Pa für Xenon ergibt sich der Wert 1.046.

Der Faktor  $\xi$ , der das Verhältnis der Empfindlichkeiten der Detektion für die betrachteten Fluoreszenzwellenlängen wiedergibt, setzt sich aus der Transmission der optischen Filtersysteme und der Quanteneffizienz des Photomultipliers zusammen. Bei dem hier verwendeten Meßaufbau ergibt sich nach den Daten der Hersteller  $\xi = 14.807$ .

Zusammen mit einem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für die Zweiphotonenanregung von 0.255 und  $n_{Xe} = 1.038 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ergibt sich  $n_O$  zu  $2.006 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Dies entspricht einem Dissoziationsgrad von 1.6 %, was in guter Übereinstimmung mit den Messungen in [Brockhaus 96] steht, wo mit Ramanstreuung an Wasserstoff kalibriert wurde.

#### 4.1.4 Meßunsicherheit des Kalibrierverfahrens

Der relative Fehler beim Kalibrieren der TALIF-Messung durch das hier angewandte Verfahren ergibt sich nach der Fehlerfortpflanzungsregel aus **Gl.34** und **Gl.32** zu:

$$\epsilon_{n_O} = \sqrt{\epsilon_{\xi}^2 + \epsilon_{a_{23}(Xe)}^2 + \epsilon_{a_{23}(O)}^2 + \epsilon_{\sigma^{(2)}(Xe)}^2 + \epsilon_{\sigma^{(2)}(O)}^2 + \epsilon_{I_F(O)}^2 + \epsilon_{I_F(Xe)}^2 + \epsilon_{n_{Xe}}^2} \quad (\text{Gl.38})$$

Während die relativen Fehler von  $\xi$ ,  $a_{23}(Xe)$ ,  $a_{23}(O)$  und  $n_{Xe}$  im Bereich 1 - 5 % liegen, beträgt der relative Fehler bei der Bestimmung des Wirkungsquerschnittes für die Zweiphotonenabsorption 30 % [Bamford 86]. Die relativen Schwankungen des Fluoreszenzsignals  $I_F(O)$  und  $I_F(Xe)$  liegen bei etwa 10 %. Dadurch ist Gesamtfehler  $\epsilon_{n_O}$  im wesentlichen durch die Schwankungen des TALIF-Signals und die Fehler bei der Bestimmung der Wirkungsquerschnitte der Zweiphotonenabsorption bestimmt und ergibt sich zu 45 %. Der Fehler, der bei anderen laser-spektroskopischen Kalibrierverfahren [Brockhaus 96] entsteht, liegt in der gleichen Größenordnung.

## 4.2 Gepulste Entladungen für $p = 50$ Pa

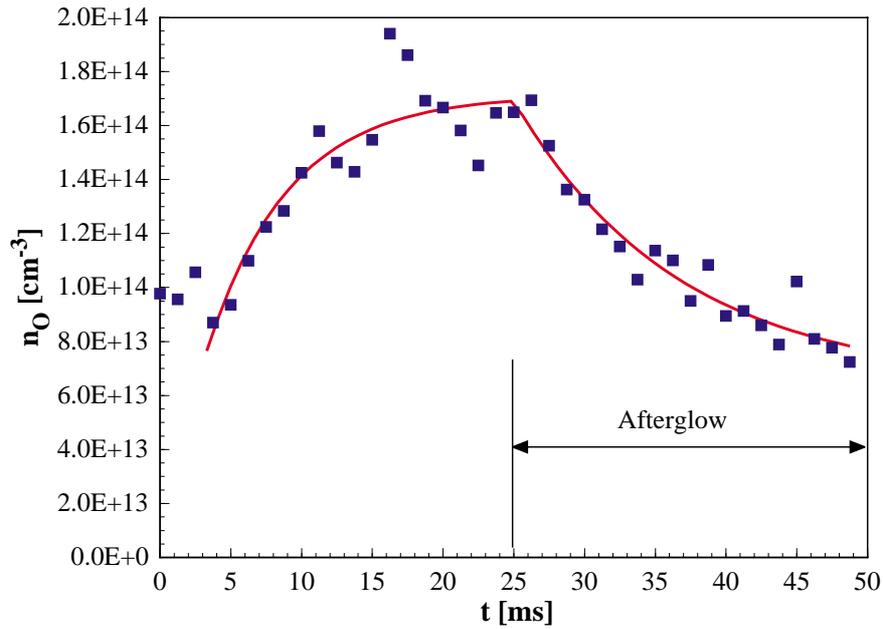
### 4.2.1 $n_O(t)$ bei niedrigen Pulsfrequenzen $\nu$

Wie schon in **3.1.3** erwähnt, stellt eine Pulsfrequenz von  $\nu = 20$  Hz die untere Grenze dar, bei der eine gepulste Entladung in Sauerstoff bei  $p = 50$  Pa für eine Messung von  $n_O(t)$  stabil aufrecht erhalten werden kann. **Abb.4.4** zeigt eine Messung, bei der die durchgezogene Linie einen Fit darstellt.

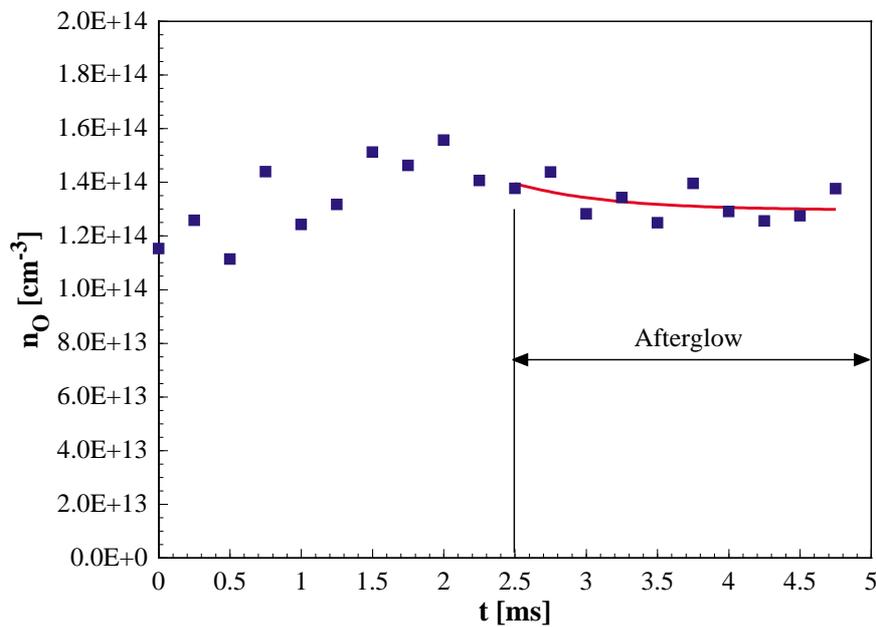
Der Anstieg ist proportional zur Funktion  $[1 - \exp(-t/\tau_{rise})]$  mit  $\tau_{rise} = 5.8$  ms. Der Abfall kann durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden und hat eine Abklingzeit  $\tau_{decay}$  von etwa 27 ms. Bei dieser Pulsfrequenz sinkt  $n_O(t)$  auch im Afterglow nie unter  $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

### 4.2.2 $n_O(t)$ für hohe Pulsfrequenzen

Bei Pulsfrequenzen  $\nu$ , bei denen die Periodendauer unter 10 ms sinkt, zeigen die Messungen wie in **Abb.4.5** für  $\nu = 200$  Hz im Wesentlichen eine konstante Dichte atomaren Sauerstoffs an. Die durchgezogene Linie zeigt einen angefiteten exponentiellen Abfall an  $n_O(t)$  im Afterglow. Die Anzahl der Fitpunkte nicht groß genug, um den Fit mit hoher Genauigkeit durchzuführen,



**Abb.4.4:**  $n_O(t)$  für eine gepulste  $O_2$ -Entladung bei  $\nu = 20$  Hz  
( $p = 50$  Pa,  $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50 %)

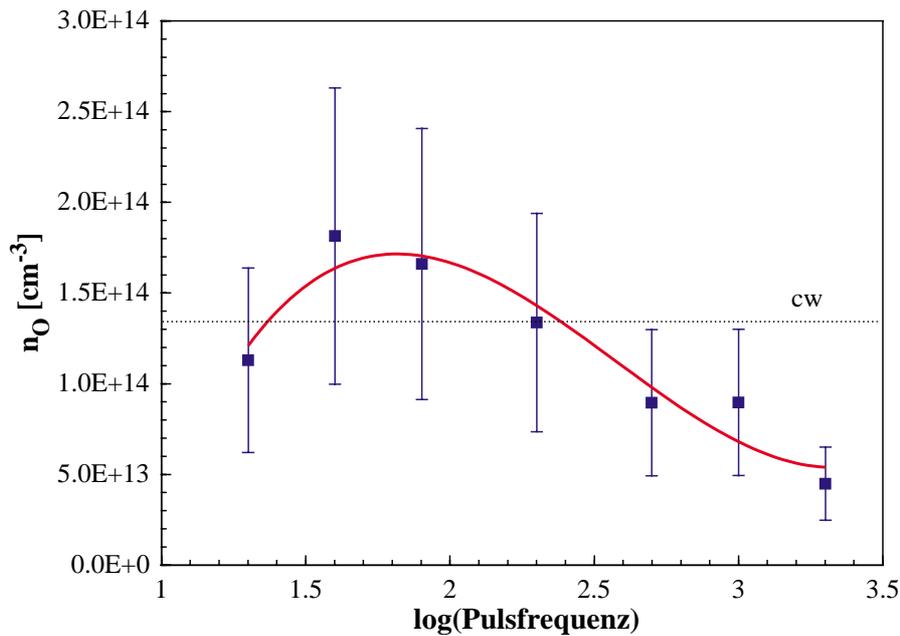


**Abb.4.5:**  $n_O(t)$  für eine gepulste  $O_2$ -Entladung bei  $\nu = 200$  Hz  
( $p = 50$  Pa,  $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50 %)

jedoch ist die so ermittelte Abklingzeit von der gleichen Größenordnung wie bei dem gepulsten Plasma mit  $\nu = 20$  Hz. Dies spricht dafür, daß der Abbau von  $O$  in der Afterglowphase nicht von der Pulsfrequenz  $\nu$  abhängig ist.

### 4.2.3 $(n_O)_{av}$ als Funktion der Pulsfrequenz

Interessant für die Untersuchung der Steuerungsmöglichkeit gepulster Prozeßplasmen durch die Pulsparameter ist die Messung der, über eine Entladungsperiode gemittelten, atomaren Sauerstoffdichte  $(n_O)_{av}$  als Funktion der Pulsfrequenz  $\nu$ . Dabei wird der arithmetische Mittelwert der einzelnen Meßpunkte verwendet. **Abb.4.6** zeigt ein Maximum von  $(n_O)_{av}$  bei einer Pulsfrequenz im Bereich  $40 \text{ Hz} < \nu < 80 \text{ Hz}$ . Die gestrichelte Linie zeigt das Ergebnis einer Vergleichsmessung von  $n_O$  in einem cw-Plasma bei gleicher mittlerer Mikrowellenleistung  $\bar{P}_{MW}$ .



**Abb.4.6:**  $(n_O)_{av}$  als Funktion der Pulsfrequenz  $\nu$   
 ( $p = 50 \text{ Pa}$ ,  $\bar{P}_{MW} = 1 \text{ kW}$ , Tastverhältnis 50 %)

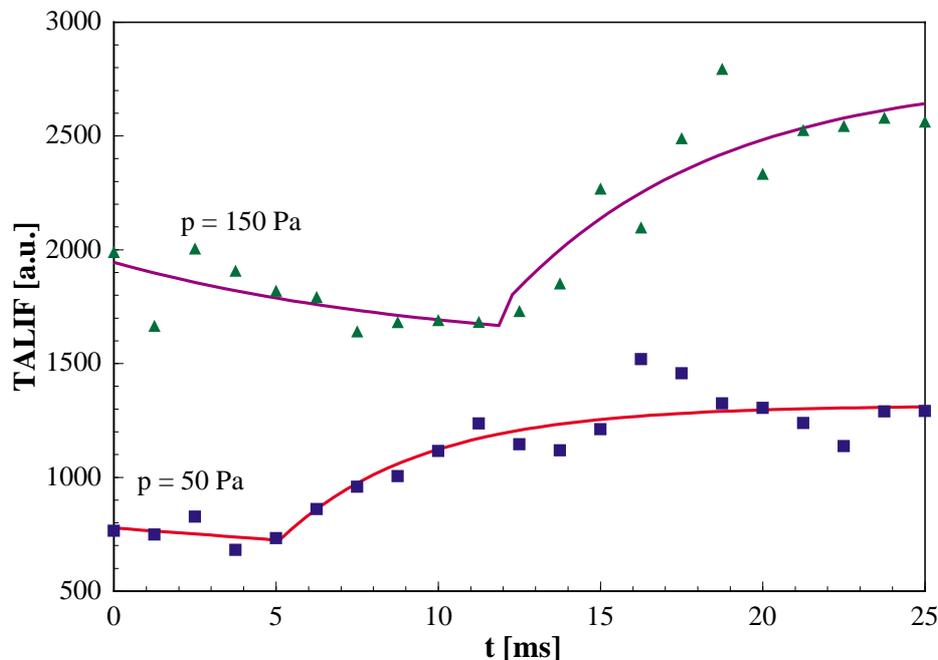
Für einen Frequenzbereich bis etwa 300 Hz zeigt sich ein Gewinn der mittleren O-Dichte durch die gepulste Leistungseinkopplung ins Plasma. Der maximale Gewinn liegt bei 26 % im Vergleich zum cw-Plasma. Die eingezeichneten Fehlerbalken resultieren aus der in **4.1.4** hergeleiteten Unsicherheit bei der Bestimmung der absoluten Dichte atomaren Sauerstoffs.

Bei hohen Pulsfrequenzen sinkt die O-Dichte unter den cw-Wert ab. Die Gründe für dieses Verhalten sind bei Problemen in der Impedanzanpassung der Mikrowelleneinkopplung zu suchen. Bei hohen Pulsfrequenzen ist die optische Emission des Plasmas sehr schwach. Messungen von Behle in [Behle 99] zeigen, daß das Abstimmverhalten der Plasmaquelle im gepulsten Betrieb äußerst ungünstig ist. Abhängig von den Betriebsbedingungen beträgt die optimal einstellbare reflektierte Mikrowellenleistung einige 10 %, was um mehr als eine Größenordnung höher ist als im cw-Betrieb.

### 4.3 Gepulste Entladungen für $p > 50$ Pa

#### 4.3.1 Startphase der Entladung bei $\nu = 20$ Hz

Erhöht man den Sauerstoffdruck in der Entladungskammer, so beobachtet man einen starken Einfluß des Drucks auf den Anstieg von  $n_O(t)$ . **Abb.4.7** zeigt zwei signifikante Effekte. Zum ei-

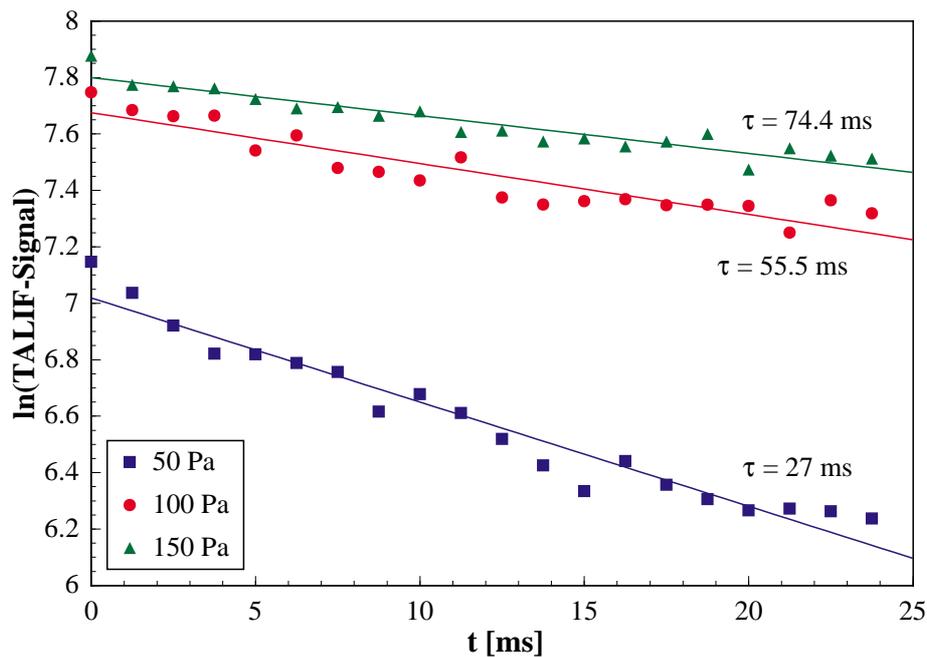


**Abb.4.7:** Zeitlicher Verlauf des TALIF-Signals für Entladungen bei  $\nu = 20$  Hz

nen ist ein mit dem Druck wachsendes Delay zwischen Pulsbeginn und dem Zeitpunkt zu beobachten, bei dem das TALIF-Signal ansteigt. Bei  $p = 50$  Pa dauert es 5 ms, bis die O-Dichte nach Einschalten des Mikrowellengenerators ansteigt. Dieses Delay vergrößert sich auf 12 ms, wenn der Druck auf  $p = 150$  Pa steigt. Der Grund für das Auftreten dieses Delays wird zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert werden.

Die Anstiegszeit des Fits, durch durchgezogene Linien angedeutet, ändert sich dabei von 5.3 ms für  $p = 50$  Pa auf 5.9 ms für  $p = 150$  Pa und zeigt somit im Rahmen der Zeitauflösung der Messung keine signifikante Abhängigkeit vom Druck.

Zum anderen steigt der Maximalwert des TALIF-Signals um einen Faktor  $\sim 2$  an. Dies ist ein Indikator dafür, daß der Dissoziationsgrad nicht linear vom Druck abhängig ist, da bei einer Verdreifachung des Drucks nur eine Verdopplung des Meßsignals beobachtet wird. Frühere Messungen in [Brockhaus 96] bestätigen dies.



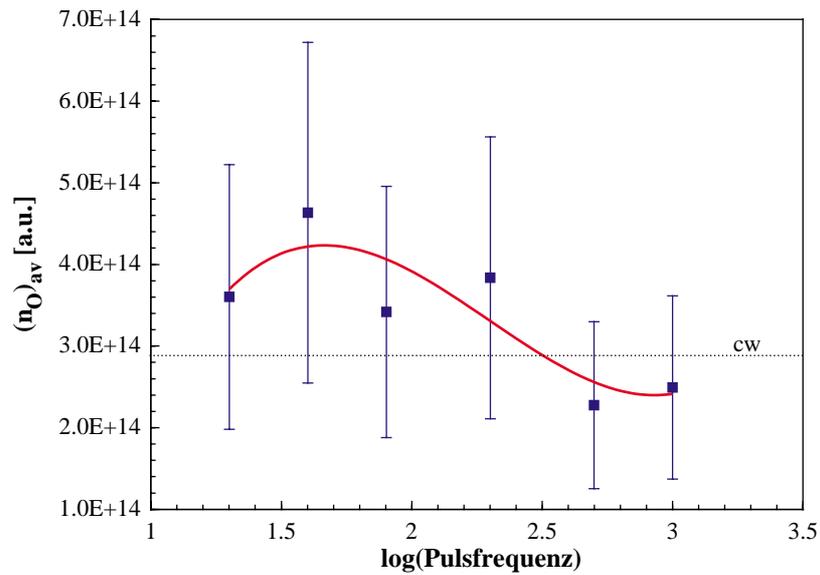
**Abb.4.8:** Abfall des TALIF-Signals im Afterglow der gepulsten Entladungen bei  $\nu = 20$  Hz ( $\tau$ : Abklingzeit bei exponentiellem Abfall)

### 4.3.2 Afterglowuntersuchungen

Der Abfall der O-Dichte im Afterglow der gepulsten Entladung ist ebenso wie der Anstieg stark vom Druck abhängig, wie **Abb.4.8** zeigt. Die Abklingzeiten des Abfalls des TALIF-Signals, der sehr gut durch einen rein exponentiellen Abfall angefitet werden kann (durchgezogene Linie), liegen bei 27 ms ( $p = 50$  Pa), 55.5 ms ( $p = 100$  Pa) und 74.4 ms ( $p = 150$  Pa). Sie steigen damit beinahe linear mit dem Druck. Signifikante Abweichungen des Abfalls von einer Exponentialfunktion können auch unmittelbar zu Beginn des Afterglows nicht beobachtet werden.

### 4.3.3 $(n_O)_{av}$ als Funktion der Pulsfrequenz $\nu$

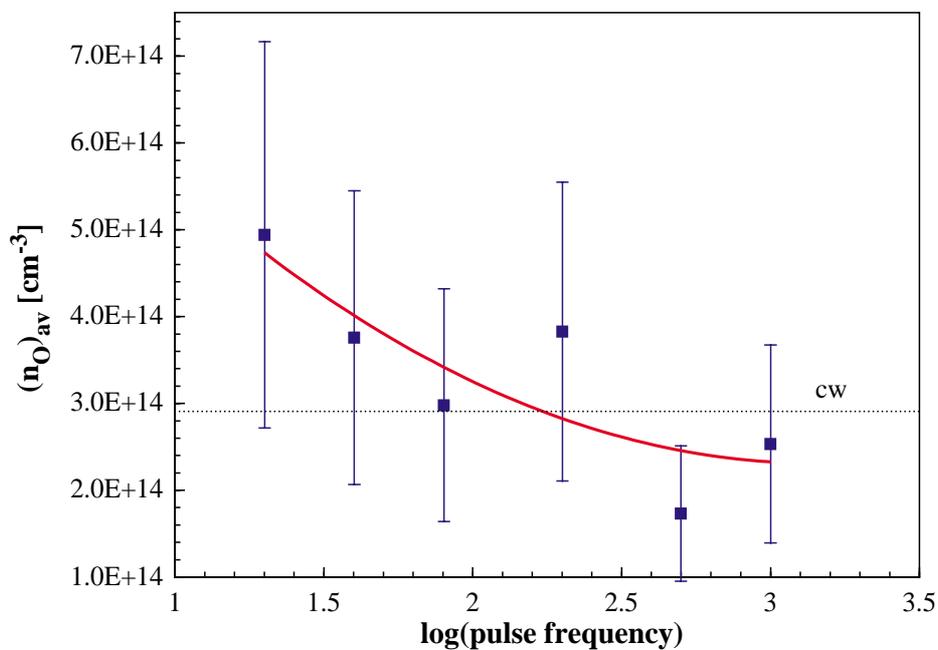
**Abb.4.9** zeigt die zeitlich gemittelte Dichte atomaren Sauerstoffs als Funktion von  $\nu$  bei  $p = 100$  Pa. Es zeigt sich deutlich eine Erhöhung der mittleren Dichte und ein Gewinn an atomarem Sauerstoff im Vergleich zum cw-Plasma um 50 %. Des Weiteren ist eine leichte Verschiebung der Pulsfrequenz, bei der  $(n_O)_{av}$  maximal wird, zu niedrigeren Frequenzen zu beobachten. Die Verschiebung dieser optimalen Pulsfrequenz bei Veränderung des Drucks führt bei  $p = 150$  Pa dazu, daß mit fallender Pulsfrequenz  $(n_O)_{av}$  monoton bis zu  $\nu = 20$  Hz ansteigt. Die Auswertung der in **Abb.4.10** dargestellten Messungen zeigt einen Gewinn an atoma-



**Abb.4.9:**  $(n_O)_{av}$  als Funktion der Pulsfrequenz  $\nu$   
 ( $p = 100$  Pa,  $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50 %)

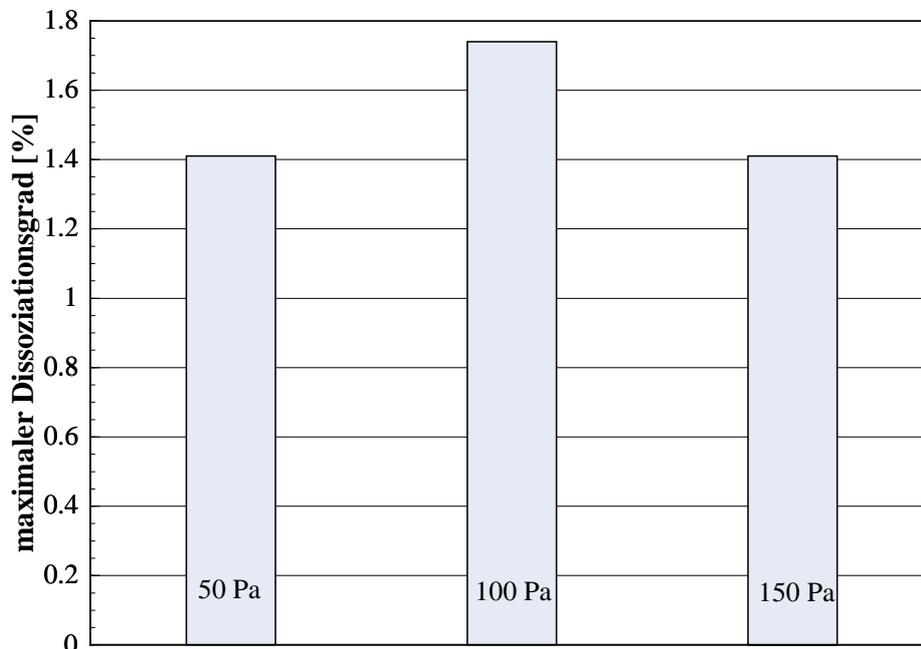
rem Sauerstoff im Vergleich zum cw-Plasma von 62 %.

Obwohl mit steigendem Druck  $p$  eine Erhöhung der mittleren O-Dichte in gepulsten Sauerstoffplasmen gegenüber dem cw-Fall zu beobachten ist, zeigt der maximal erreichbare Disso-



**Abb.4.10:**  $(n_O)_{av}$  als Funktion der Pulsfrequenz  $\nu$   
 ( $p = 150$  Pa,  $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50 %)

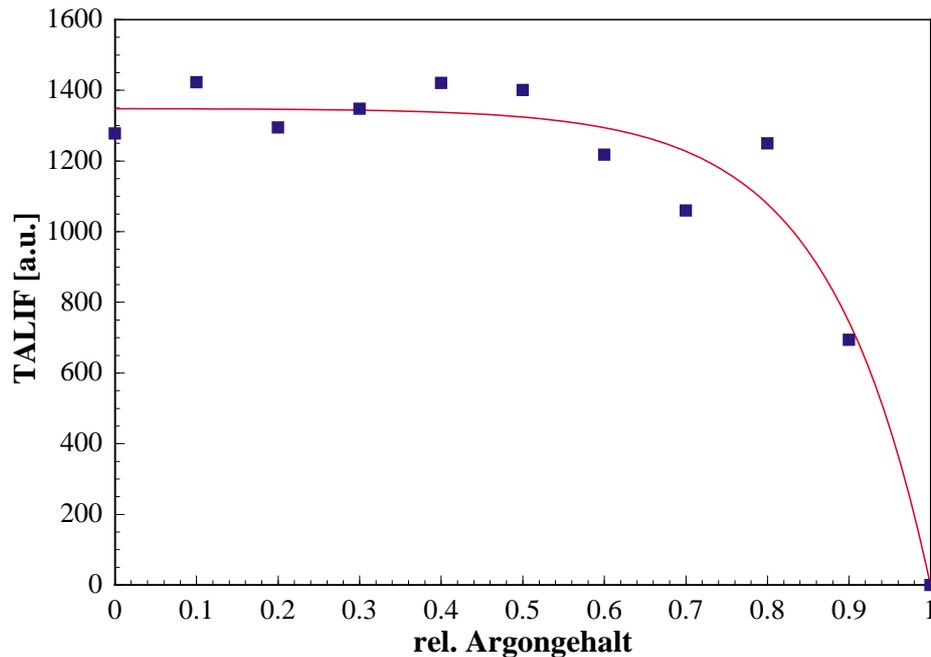
ziationsgrad ein anderes Verhalten. **Abb.4.11** zeigt den maximal erreichten Dissoziationsgrad in gepulsten Plasmen in Abhängigkeit des Drucks. Es zeigt sich, daß für  $p > 100$  Pa der Dissoziationsgrad sinkt.



**Abb.4.11:** Maximal erreichter Dissoziationsgrad des gepulsten Plasmas bei unterschiedlichen Drücken ( $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50%)

#### 4.4. Einfluß von Edelgasbeimischungen

In der Literatur finden sich einige Beispiele dafür, daß Beimischungen von Edelgasen in molekularen Plasmen zu einer Erhöhung des Dissoziationsgrades führen [Ui 95]. Dies liegt daran, daß Sauerstoffatome, die an den Wänden des Plasmagefäßes adsorbiert sind, durch den Beschuß mit Argonionen desorbiert werden und somit die Wahrscheinlichkeit für die Oberflächenrekombination von atomarem Sauerstoff verringert wird. Außerdem kann metastabiles Argon bei Stoßreaktionen mit  $O_2$  zu Dissoziationsreaktionen führen. Da auch bei Beschichtungsexperimenten häufig Argon als chemisch inerte Beimischung verwendet wird, sind Messungen des Einflusses von Argon auf die Produktion atomaren Sauerstoffs von großem Interesse. Zu diesem Zweck wurde Sauerstoffplasmen bei  $p = 50$  Pa Argon derart beigemischt, daß der Gesamtgasfluß in die Plasmakammer konstant blieb. **Abb.4.12** zeigt den Verlauf des TALIF-Signals bei einem cw-Plasma mit einer Mikrowellenleistung von  $P_{MW} = 1$  kW als Funktion des relativen Argon-Gehalts. Bis zu einem Gehalt von 70 % ist keine signifikante Änderung des TALIF-Si-



**Abb. 4.12:** TALIF-Signal als Funktion des relativen Argongehalts

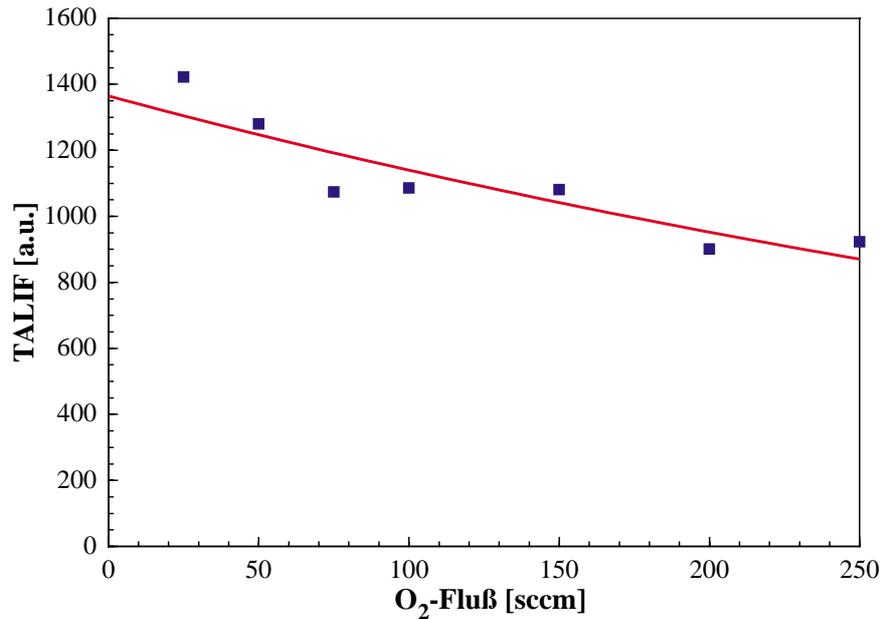
gnals zu beobachten. Bei noch größeren Beimischungen sinkt das Signal stark ab. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Messungen der Elektronendichte  $n_e$  in [Schwabedissen 99] gemacht. Bis zu einem Argongehalt von etwa 60 % bleibt  $n_e$  im Wesentlichen konstant. Danach steigt die Elektronendichte stark an, was damit zu erklären ist, daß die Elektronendichte in Argonplasmen bei Entladungen der Plasmaquelle SLAN 1 ein bis zwei Größenordnungen über den Werten in Sauerstoffplasmen liegt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Argon bei den in dieser Arbeit durchgeführten bei den hier unter Arbeitsbedingungen, wie sie auch in Plasmaprozessen vorherrschen [Soll 99], keine Rolle spielt.

#### 4.5 Einfluß der Gasströmung

Ein weiterer Parameter, von dem angenommen wird, daß er auf die Dichte des atomaren Sauerstoffs im Downstreambereich einen Einfluß hat, ist der Gasfluß  $\Phi$ , mit dem das Arbeitsgas in die Plasmaquelle einströmt. Bei starkem Einströmen des Gases besteht die Möglichkeit der Wirbelbildung. Dadurch erhöht sich die Aufenthaltsdauer eines Sauerstoffmoleküls in der Plasmaquelle und damit verbunden auch die Dissoziationswahrscheinlichkeit. Nach dieser Modellvorstellung steigt die Dichte atomaren Sauerstoffs mit steigendem Gasfluß an.

Am Beispiel eines Plasmas im cw-Mode der Anlage soll untersucht werden, ob ein oben dargestellter Einfluß auf den Dissoziationsgrad des Plasmas besteht. **Abb. 4.13** zeigt das TALIF-



**Abb.4.13:** TALIF-Signal als Funktion des Sauerstoffgasflusses  
( $p = 50$  Pa,  $P_{MW} = 1$  kW)

Signal als Funktion des Sauerstoffgasflusses. Wie deutlich zu erkennen ist, nimmt das downstream gemessene TALIF-Signal monoton mit wachsendem Gasfluß ab. Die Abnahme liegt im Bereich von  $0.16$  %/sccm. Der maximal mögliche Gasfluß in dem, in dieser Arbeit verwendeten Vakuumaufbau liegt bei  $250$  sccm. Dies wird dadurch bedingt, daß bei höherem Gasfluß die Saugleistung des Vakuumpumpensystems nicht mehr in der Lage ist, um einen Druck  $p = 50$  Pa zu realisieren.

Die durchgeführten Messungen ergeben keinen Hinweis auf eine Erhöhung des Dissoziationsgrades durch eine Erhöhung der Aufenthaltsdauer der Sauerstoffmoleküle in der Anregungszone der Plasmaquelle infolge des weiter oben beschriebenen Wirbelmechanismus. Möglicherweise besteht ein Einfluß der Gasströmung auf die Effizienz der Mikrowelleneinkopplung in das Plasma. In diesem Fall könnte durch eine Verringerung der Einkoppeleffizienz bei steigendem Gasfluß die Elektronendichte absinken, was zu einer Verringerung der Dissoziationswahrscheinlichkeit führen würde. Ein Einfluß der Gasströmung auf den TALIF-Meßprozeß durch zu raschen Transport der Sauerstoffatome aus der TALIF-Detektionszone ist nicht verantwortlich für das in **Abb.4.13** dargestellte Verhalten, da die Wegstrecke, die ein Sauerstoffatom während eines Laserpulses von  $10$  ns Dauer durch Strömungseffekte zurücklegt, vernachlässigbar ist.

Die gemessene Abhängigkeit der atomaren Sauerstoffdichte als Funktion des Gasflusses zeigt, daß kleine Fluktuationen des Gasflusses um den eingestellten Wert keine signifikante Auswirkung auf die Dichte atomaren Sauerstoffs im Downstreambereich haben.

## 5. Modellbildung

Um auf der Basis der zeitaufgelösten Messungen der Dichte des atomaren Sauerstoffs ein besseres Verständnis für die Kinetik neutraler Spezies in gepulsten Sauerstoffplasmen zu erhalten, ist es erforderlich, das gepulste Plasma in Form eines mathematischen Modells zu beschreiben. Ein Weg dies zu tun ist das “Global Model“, welches schon von Behle in [Behle/Diss 99] verwendet wurde, um das Verhalten der geladenen Spezies in gepulsten Plasmen zu beschreiben. In diesem Kapitel sollen Berechnungen für die Radikalendichte in cw- und gepulsten Plasmen auf Grundlage des “Global Model“ durchgeführt werden.

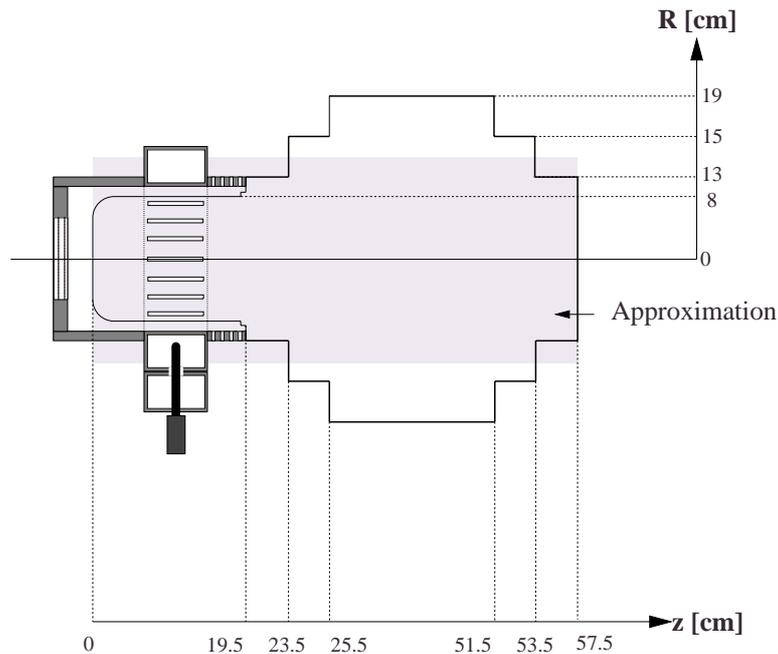
### 5.1 Berechnungen für cw-Plasmen

#### 5.1.1 Berechnung der Transportkoeffizienten

Wie in 2.4 besprochen, stellt die Diffusion des atomaren Sauerstoffs zu den Wänden einen Hauptverlustprozeß dieser Spezies dar. Zur quantitativen Beschreibung dieses Transports sind laut **Gl.12** zwei Größen notwendig, die Diffusionskonstante  $D$  und die Diffusionslänge  $\Lambda$ . Die zweite Größe ist nach **Gl.9** von den geometrischen Abmessungen des Plasmagefäßes abhängig.

Der in diesem Experiment verwendete Aufbau weist allerdings keine reine Zylindergeometrie auf. Während die Quarzglocke der Plasmaquelle SLAN 1 näherungsweise durch einen Zylinder mit einem Innendurchmesser  $\phi_i = 16$  cm darstellt werden kann, ist der Rezipient des Downstreambereiches ein Kubus mit einer Kantenlänge  $l = 30$  cm, an dem verschiedene Flansche angeschweißt sind. Das “global model“ hingegen wurde prinzipiell für Plasmavolumina zylindrischer Geometrie entwickelt. Es empfiehlt sich daher, den experimentelle Aufbau durch einen Zylinder mit einem effektiven Radius  $R_{eff}$  und einer effektiven Länge  $L_{eff}$  zu approximieren. **Abb.5.1** zeigt die detaillierten geometrischen Abmessungen des gesamten Rezipienten, aus denen sich unter Berücksichtigung der Anschlußflansche eine Gesamtlänge von 57.5 cm ergibt. Der effektive Radius ergibt sich aus der Gewichtung und Mittelung der Radien der Teilvolumina zu  $R_{eff} = 14.15$  cm. Mittels dieser Angaben errechnet sich die effektive Diffusionslänge  $\Lambda_{eff}$  aus **Gl.14** zu  $\Lambda_{eff} = 5.6$  cm.

Die Berechnung der Diffusionskonstante  $D$  analog zu **Gl.9** (Näherung harter Kugeln) ist mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Es stellt sich die Frage, welche Spezies die Beweglichkeit des atomaren Sauerstoffs maßgeblich beeinflusst. Die Dichte der geladenen Teilchen (typisch



**Abb.5.1:** Geometrische Abmessungen der Plasmaanlage und Approximation durch einen Zylinder (schattierte Fläche)

$10^9 \text{ cm}^{-3}$ ) ist bei einem Sauerstoffdruck  $p = 50 \text{ Pa}$  verglichen mit dem Einfluß von Stößen zwischen Sauerstoffmolekülen und -atomen zu klein, um durch elastische Stöße die Bewegung eines Sauerstoffatoms signifikant zu beeinflussen. Auch Stöße zwischen Sauerstoffatomen sind bei den gemessenen Dissoziationsgraden von  $\sim 1 \%$  von untergeordneter Bedeutung, obwohl bei derartigen Stößen der bestmögliche Impulsaustausch erzielt wird. Die Hauptzahl der Stöße findet zwischen atomarem Sauerstoff und molekularem Sauerstoff statt. Somit muß für  $r_g$  in **Gl.9** der Radius eines Sauerstoffmoleküls eingesetzt werden. Diese Größe ist nur ungenau bekannt, was sich bei der Berechnung von  $D$  hinsichtlich der Genauigkeit besonders negativ auswirkt, da  $D \sim r_g^{-2}$  gilt. Setzt man für  $r_g$   $5 \times 10^{-10} \text{ m}$  an, so erhält man  $D = 245 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  bei  $p = 50 \text{ Pa}$  und  $T_g = 300 \text{ K}$ .

Alternativ dazu läßt sich eine effektive Diffusionskonstante  $D_{eff}$  nach **Gl. 12** aus der Abklingzeit  $\tau$  bestimmen, die bei den Afterglowuntersuchungen in **4.3.2** ermittelt wurde. Bei einem Druck  $p = 50 \text{ Pa}$  und einem resultierenden  $\tau = 27 \text{ ms}$  errechnet sich  $D_{eff}$  zu  $D_{eff} = 1162 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

Damit läßt sich auch die Behauptung aus **2.4** belegen, daß der Saugeffekt des Vakuumpumpensystems beim Transport des atomaren Sauerstoffs aus dem Plasmavolumen eine untergeordnete Rolle spielt. Geht man von einem Plasma mit einem typischen Dissoziationsgrad von  $1 \%$  aus, was den Meßergebnissen aus Kapitel 4 entspricht, und berücksichtigt einen typischen Gasfluß  $\Phi = 50 \text{ sccm}$  des Arbeitsgases in die Anlage bei einem konstanten Druck  $p = 50 \text{ Pa}$ , so be-

trägt die Anzahl der pro Sekunde aus dem Rezipienten gepumpten Sauerstoffatome  $N = 2.03 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ , während durch Diffusion und Rekombination an den Wänden  $N = 1.6 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$  erreicht wird ( $\gamma_{rec} = 1$ ). Dabei wird zur Berechnung des Diffusionsstromes auf die Wände des Rezipienten **Gl. 17** verwendet.

### 5.1.2 Aufstellung des Gleichungssystems für cw-Plasmen

Im Fall stationärer Plasmen wird die Ableitung der O-Dichte nach der Zeit in **Gl. 18** zu null. Für die Kontinuitätsgleichung der O-Dichte folgt daraus:

$$\begin{aligned} n_e n_{O_2} (2k_1 + k_2) + n_{O^*} n_{O_2} k_3 + 2n_e n_{O_2^+} k_4 + n_{O^*} n_O k_5 \\ - n_e n_O (k_6 + k_7) - n_O n_O k_8 - \gamma_{rec} (D/\Lambda^2) n_O = 0 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 35})$$

Diese Gleichung berücksichtigt die verschiedenen Spezies, aus denen sich das Plasma zusammensetzt, wie Elektronen, positive und negative Ionen, metastabile Teilchen, sowie atomaren und molekularen Sauerstoff. Während die Elektronendichte und -temperatur experimentell zugänglich sind, muß der Einfluß negativer Sauerstoffionen  $O^-$  und metastabilen atomaren Sauerstoffs  $O^*$  aus weiteren Rechnungen abgeschätzt werden. Die Elektronendichte müßte nach dem ‘‘Global Model‘‘ streng genommen ebenfalls durch eine eigene Kontinuitätsgleichung ermittelt werden. Um aber das Gleichungssystem zu vereinfachen, wird auf Messungen von Behle [Behle/Diss 99] zurückgegriffen, so daß kein völlig konsistenter Ansatz für die Beschreibung der Plasmen gewählt wird. Die Elektronentemperatur  $T_e$ , die im ‘‘Global Model‘‘ durch **Gl. 15** bestimmt wird, wird hier in einem kleinen Intervall um die von Behle gemessenen Werte als variierbarer Parameter gesehen. Zwar sind Messungen dieser Größe mittels Langmuirsonden fehlerbehaftet, was bei dem starken Einfluß von  $T_e$  auf die Ratenkoeffizienten der einzelnen Teilchenstoßreaktionen zu Fehlern bei der Berechnung der Teilchendichten führen kann. Auf der anderen Seite ist aber eine Bestimmung durch **Gl. 15** ebenso fehlerträchtig, da viele der Wirkungsquerschnitte für Stoßreaktionen gar nicht oder nur ungenau bekannt sind.

#### *Einfluß von metastabilem atomarem Sauerstoff*

In Sauerstoffplasmen gibt es laut [Trennepohl 96] drei mögliche Kandidaten für metastabile Spezies. Zum einen angeregte Sauerstoffmoleküle in den Zuständen  $O_2(a^1\Delta)$  und  $O_2(b^1\Sigma)$ , deren Anregungsenergie über 4.5 eV liegt. Zum anderen angeregter atomarer Sauerstoff im  $O(^1D)$ -Zustand, dessen Anregungsenergie bei 2.25 eV liegt. Da die mit Langmuirsonden ge-

gemessene Elektronentemperatur in Sauerstoffplasmen bei  $T_e \approx 1.5$  eV liegt, ist die Erzeugung von  $\text{O}(\text{^1D})$  wahrscheinlicher als die Erzeugung metastabiler molekularer Sauerstoffe.

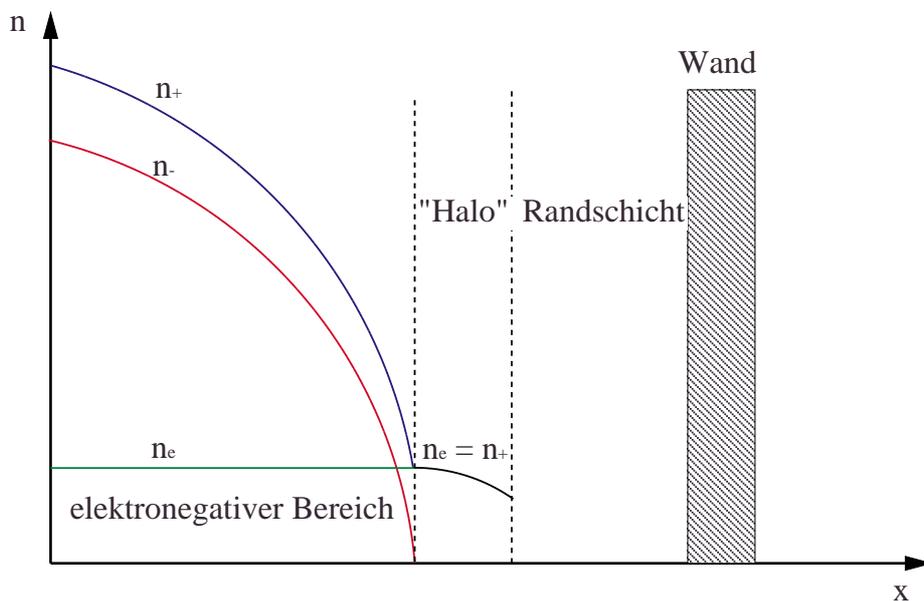
Die Lebensdauer von  $\text{O}(\text{^1D})$  liegt, wenn man von Stößen absieht, bei Zeiten, die groß genug sind, um den Transport dieser Spezies zu den Wänden in Folge von Diffusion berücksichtigen zu müssen. Da diese Teilchen sich nur durch den Anregungszustand von atomarem Sauerstoff  $\text{O}$  unterscheiden, können in erster Näherung die in 5.2.1 berechneten Transportkoeffizienten des atomaren Sauerstoffs verwendet werden.

Analog zu Gl.35 erhält man dann im stationären Fall eine Kontinuitätsgleichung für  $n_{\text{O}^*}$ :

$$n_e n_{\text{O}_2} k_2 + n_e n_{\text{O}} k_7 - n_{\text{O}^*} n_{\text{O}} k_5 - n_{\text{O}^*} n_{\text{O}_2} k_3 - n_{\text{O}^*} \gamma_{\text{rec}} (D/\Lambda^2) = 0 \quad (\text{Gl.36})$$

### *Einfluß von negativen Sauerstoffionen*

Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, sind bei elektronegativen Plasmen die negativen Sauerstoffionen  $\text{O}^-$  im elektronegativen Teil der Entladung durch eine elektropositive "Halo" eingeschlossen, in der sich nur noch Elektronen und positive Ionen befinden. Abb.5.2 zeigt schematisch



**Abb.5.2:** Dichteverteilung der geladenen Spezies in einer elektronegativen Entladung nach [Lieberman 94]

diese Verteilung der einzelnen Spezies in einem Sauerstoffplasma hoher Elektronegativität. Aus diesem Grund ist der Term, der den Verlust negativer Sauerstoffionen durch Diffusion über die Plasmarandschicht beschreibt, vernachlässigbar. Damit kann man als Kontinuitätsgleichung

für  $n_{O^-}$  im stationären Fall ansetzen:

$$n_e n_{O_2} (k_9 + k_{10}) - n_{O^-} n_O k_8 = 0 \quad (Gl.37)$$

### ***Einfluß des Wandrekombinationskoeffizienten $\gamma_{rec}$***

Die Wandrekombination stellt im Falle atomaren und metastabilen Sauerstoffs einen der Hauptverlustmechanismen dar. Leider sind Messungen von  $\gamma_{rec}$  dadurch erschwert, daß die Vorbehandlung der Oberflächen eine gravierende Rolle bei der Oberflächenrekombination spielt. Auch die Temperatur der Oberfläche hat einen Einfluß auf diese Größe, was in [Kim 91] eingehend untersucht wurde. Messungen von Booth und Sadeghi [Booth 91] begrenzen den Wert von  $\gamma_{rec}$  für Edelstahl auf 0.01-0.5. Weil aber in dem hier verwendeten experimentellen Aufbau das Plasma in einer Quarzglocke erzeugt wird, liegt der mittlere Wert für  $\gamma_{rec}$  unter 0.01, da die Oberflächenrekombination für Quarz ( $\gamma_{rec} = 10^{-4} - 10^{-5}$ ) wesentlich geringer ist als für Edelstahl.

Bei den folgenden Rechnungen wird  $\gamma_{rec}$  als freier Parameter verwendet.

### ***Abbau des molekularen Sauerstoffs***

Für die Reaktionsrate der meisten Stoßprozesse ist die Dichte molekularen Sauerstoffs von entscheidender Bedeutung. Im Fall sehr schwach dissoziierter Plasmen wird meist angenommen, daß die molekulare Sauerstoffdichte derjenigen entspricht, die sich bei einem konstanten Druck im Entladungsvolumen einstellt. Da in den folgenden Berechnungen auch Arbeitszustände des Plasmas untersucht werden sollen, bei denen der Dissoziationsgrad keinen Beschränkungen unterliegt, muß der Abbau molekularen Sauerstoffs in der Entladung berücksichtigt werden.

In den hier durchgeführten Experimenten wird der Druck im Rezipienten so eingestellt, daß bei einem konstanten Zufluß an molekularem Sauerstoff die Saugleistung des Pumpsystems verändert wird, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Die Gesamtdichte aller schweren Teilchen im Rezipienten ist aus dem idealen Gasgesetz unter der Berücksichtigung der Partialdrücke der anderen Spezies zu berechnen. Daraus folgt für die Dichte molekularen Sauerstoffs  $n_{O_2}$ :

$$n_{O_2} = \frac{p}{k_B T_g} - (n_O + n_{O^*} + n_{O^-} + n_{O_2^+}) \quad (Gl. 38)$$

### 5.1.3 Lösungen für cw-Plasmen bei $p = 50$ Pa

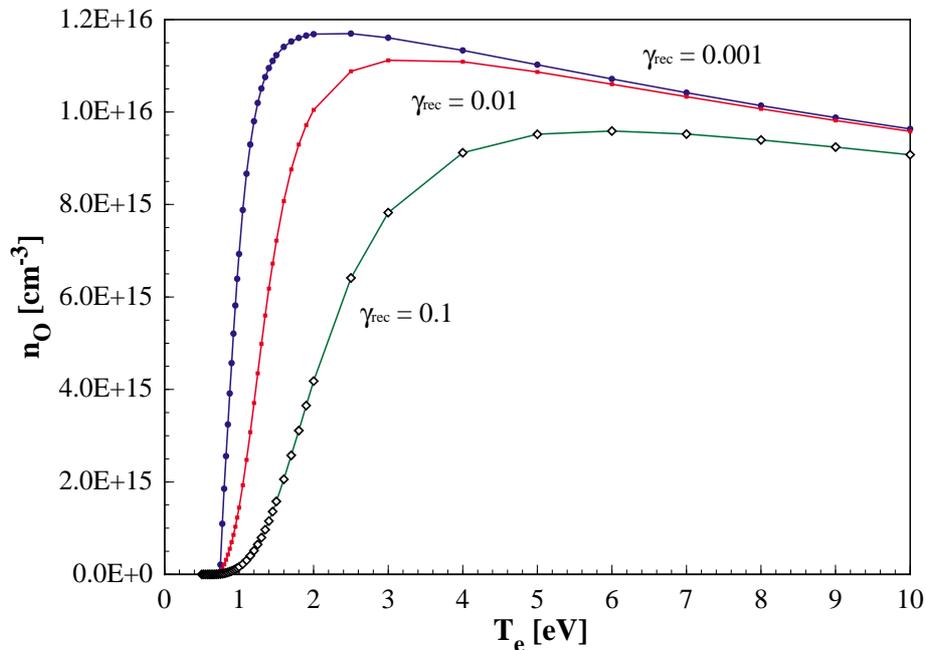
Unter Vorgabe von  $n_e, T_e$  und des Wandrekombinationskoeffizienten  $\gamma_{rec}$  läßt sich das aus *Gl.35, Gl.36, Gl.37* und *Gl. 38* bestehende Gleichungssystem nach  $n_O, n_{O^*}$  und  $n_{O^-}$  auflösen. Die Dichte der positiven Ionen kann durch die Forderung nach Quasineutralität des Plasmas berücksichtigt werden:

$$n_{O_2^+} = n_e + n_{O^-} \quad (\text{Gl. 39})$$

Die Lösungen sind von der Elektronentemperatur  $T_e$  und der Elektronendichte  $n_e$  abhängig und werden in den folgenden Abschnitten dargestellt. Bei der Gleichung für die Quasineutralität kann die Dichte positiver atomarer Sauerstoffionen  $O^+$  vernachlässigt werden, da diese Spezies erst in Plasmen mit  $T_e \gg 2$  eV in nennenswertem Maße vorhanden ist.

#### Abhängigkeit von $T_e$

In *Abb.5.3* wird das Ergebnis für die Dichte des atomaren Sauerstoffs  $n_O$  für drei verschiedene Werte des Wandrekombinationskoeffizienten  $\gamma_{rec}$  bei  $n_e = 1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  gezeigt. Für alle drei Werte von  $\gamma_{rec}$  ist für  $T_e < 0.7$  eV das Verhalten ähnlich und die Variation der Dichte läßt sich in der gewählten Auflösung nicht mehr darstellen. Der Wert liegt im Bereich

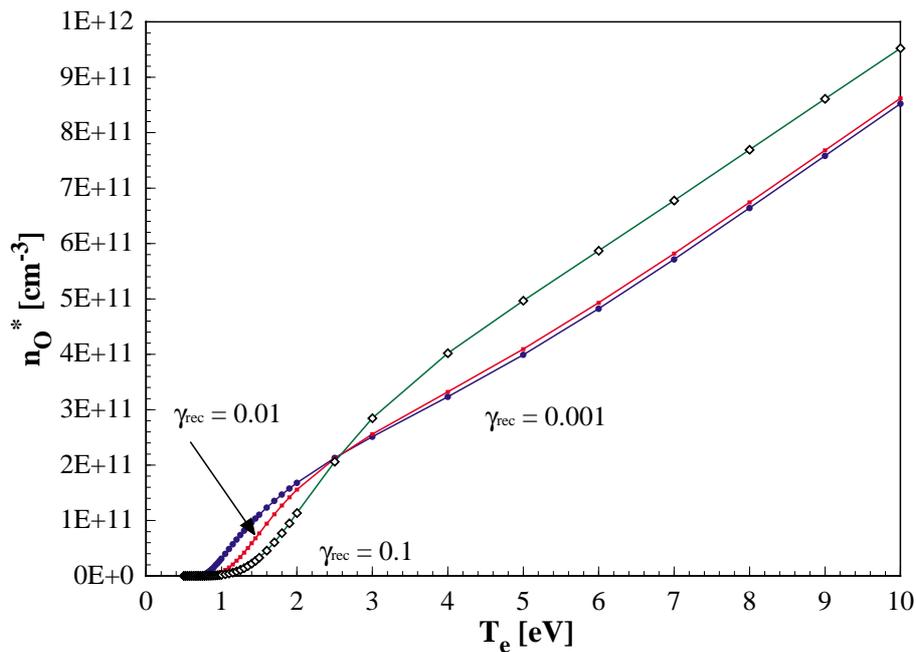


**Abb.5.3:** O-Dichte in Abhängigkeit von  $T_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten

$1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  bis  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Danach steigt er stark an und bei sehr geringem Einfluß der Wand ( $\gamma_{rec} = 0.001$ ) werden Dissoziationsgrade von fast 100 % erreicht. Mit steigendem Wert des Wandrekombinationskoeffizienten sinkt dieser Wert ab, da der Verlust von atomarem Sauerstoff durch Oberflächenrekombination zunimmt. Verglichen mit den Ergebnissen der TALIF-Messung für ein cw-Plasma bei  $T_e \approx 1 - 1.5 \text{ eV}$ , stimmen die errechneten Werte nur für  $\gamma_{rec} = 0.1$  überein. Bei diesem Wert von  $\gamma_{rec}$  wird die Diffusion zur Wand zum dominierenden Verlustprozeß für atomaren Sauerstoff.

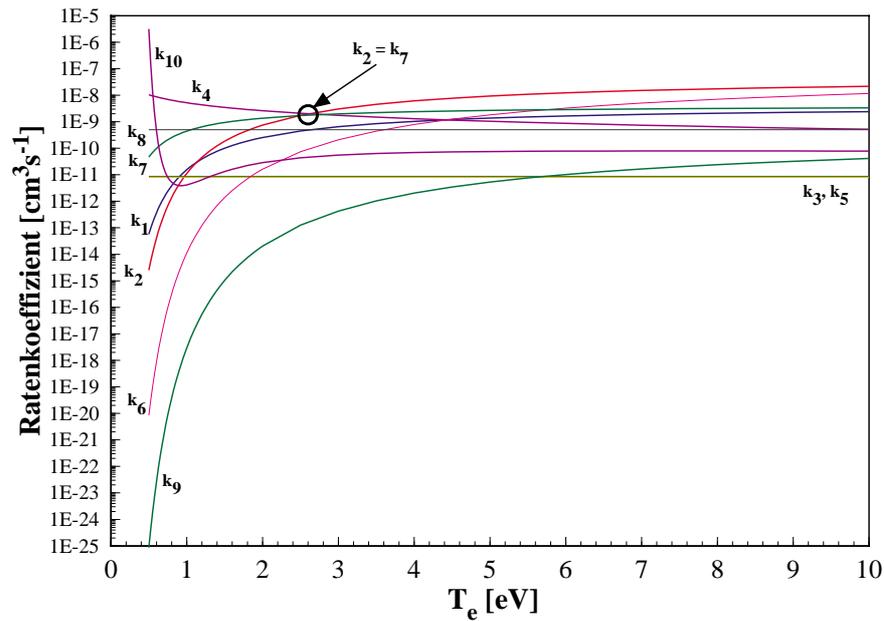
Die O-Dichte erreicht in Abhängigkeit von  $\gamma_{rec}$  ein Maximum und fällt dann für höhere  $T_e$  wieder ab. Um dieses Verhalten zu verstehen, ist es wichtig, sich die  $T_e$ -Abhängigkeit der Teilchendichten der anderen Spezies anzuschauen, da die Erzeugung von atomarem Sauerstoff nicht ausschließlich durch elektronenstoßinduzierte Prozesse erfolgt.

Zunächst würde man vermuten, daß die Dichte metastablen Sauerstoffs analog zur O-Dichte ebenfalls mit steigender Elektronentemperatur abnimmt. **Abb.5.4** zeigt jedoch, daß  $n_{O^*}$  unabhängig von  $\gamma_{rec}$  mit wachsendem  $T_e$  stetig ansteigt. Zuvor schneiden sich aber alle Kurven bei



**Abb.5.4:** Dichte metastablen Sauerstoffs in Abhängigkeit von  $T_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten

$T_e \approx 2.5 \text{ eV}$ , was damit zusammenhängt, daß die Ratenkoeffizienten für die beiden Erzeugungsprozesse von  $O^*$  für diesen Wert der Elektronentemperatur gleich sind. Dies wird in **Abb.5.5**, wo die Ratenkoeffizienten aller zehn in diesem Modell berücksichtigten Stoßprozesse als Funktion von  $T_e$  dargestellt sind, durch einen Kreis gekennzeichnet. Für  $T_e > 2.5 \text{ eV}$  steigt  $k_2$  weiter

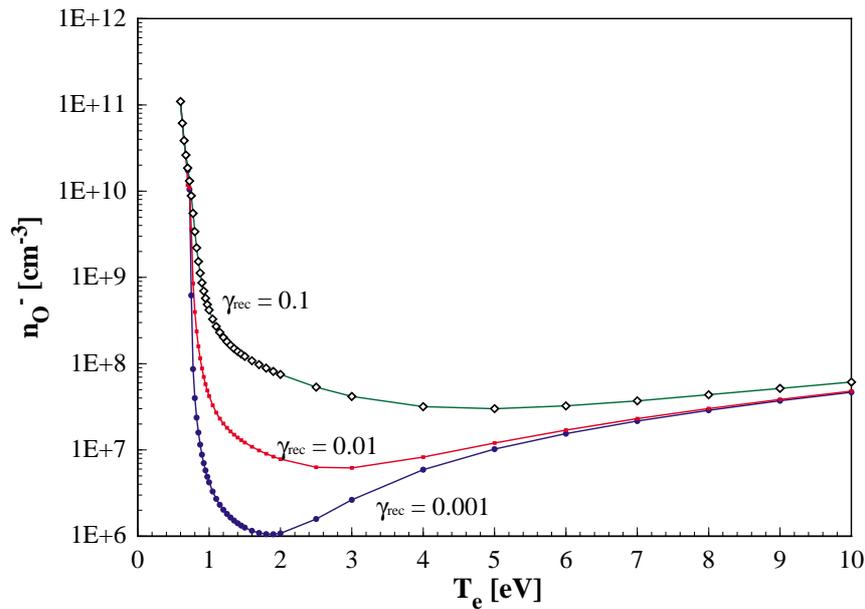


**Abb.5.5:** Ratenkoeffizienten für Stoßprozesse als Funktion von  $T_e$  (die Bezeichnungen entsprechen denen in **Tab.2.1** und **Tab.2.2**)

an, bis er etwa eine Größenordnung über  $k_7$  liegt. Dies bedeutet, daß für höhere Elektronentemperaturen die Erzeugung metastablen Sauerstoffs hauptsächlich durch die dissoziative Anregung molekularen Sauerstoffs erfolgt. Daher steigt  $n_{O^*}$  kontinuierlich an, obwohl  $n_O$  sinkt.

Das Verhalten der Dichte negativer Sauerstoffionen wird hauptsächlich durch den Reaktionsratenkoeffizienten  $k_{10}$  bestimmt. Für  $T_e \ll 1$  eV liegt der Ratenkoeffizient um mehrere Größenordnungen über den Koeffizienten sämtlicher anderen Reaktionen, die für Erzeugung oder Abbau negativer Sauerstoffionen verantwortlich sind. In **Abb.5.6** wird gezeigt, daß  $n_{O^-}$  zunächst ein Minimum durchläuft und danach stetig mit  $T_e$  ansteigt. Für Elektronentemperaturen über 1 eV liegt die Dichte negativer Ionen deutlich unter der Elektronendichte von  $1 \times 10^9$  cm<sup>-3</sup>. Das Plasma ist somit nur sehr schwach elektronegativ, obwohl andere Arbeitsgruppen eine deutlich höhere Dichte negativer Sauerstoffionen vermuten [Lee 94] oder gemessen haben [Grangeon 99]. In einigen Arbeiten wird sogar von kapazitiv gekoppelten Hochfrequenzplasmen in Sauerstoff berichtet, in denen  $n_{O^-}$  laut Rechnung um mehr als eine Größenordnung über  $n_e$  liegt [Buddemeier 97].

Das  $T_e$ -Verhalten der O-Dichte läßt sich nun so erklären, daß durch Ansteigen von  $n_{O^-}$  mit steigendem  $T_e$  und dem Anstieg des Ratenkoeffizienten  $k_8$  der Verlust atomaren Sauerstoffs durch die Reaktion  $O + O^- \rightarrow O_2 + e$  verstärkt wird. Auch die Position des Maximums für  $n_O$  auf der  $T_e$ -Skala (**Abb.5.3**) folgt mit Veränderung von  $\gamma_{rec}$  dem in **Abb.5.6** dargestellten Verhal-



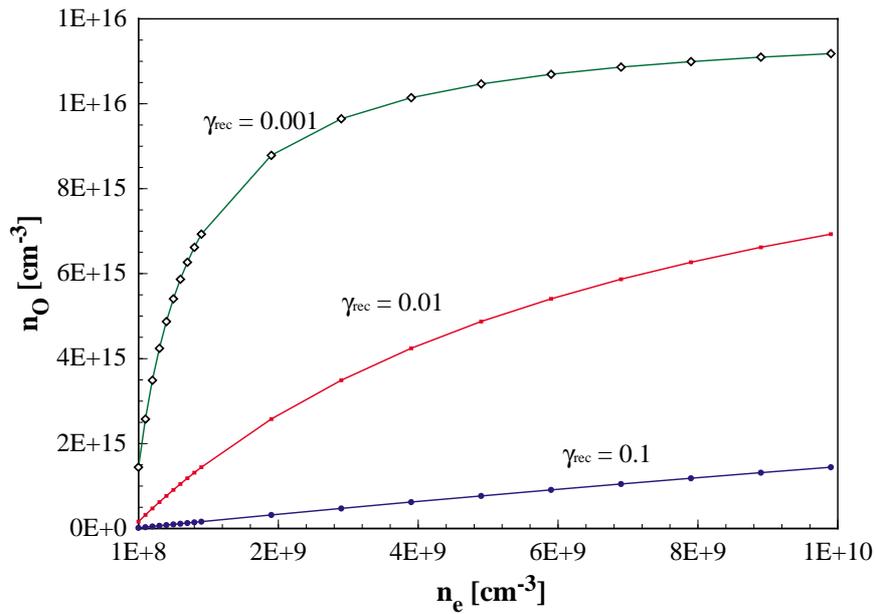
**Abb.5.6:** Dichte negativer Sauerstoffionen in Abhängigkeit von  $T_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten

ten von  $n_{O^-}$ .

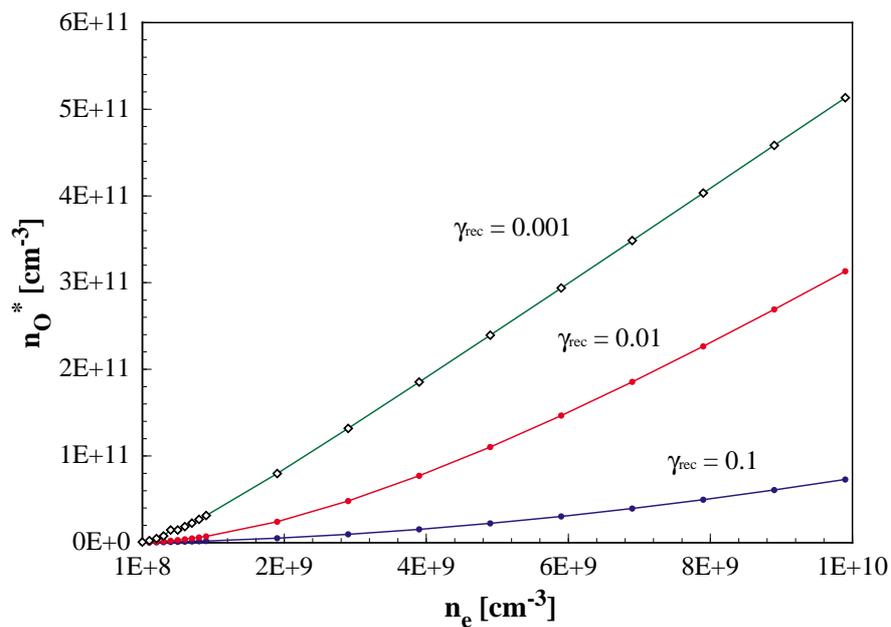
### Abhängigkeit von $n_e$

Für den Fall  $T_e = 1$  eV wird im Folgenden das Ergebnis der Berechnungen für  $n_O, n_{O^*}$  und  $n_{O^-}$  in Abhängigkeit von  $n_e$  präsentiert. In **Abb.5.7** steigt die Dichte atomaren Sauerstoffs zunächst an, strebt dann aber für kleine  $\gamma_{rec}$  gegen einen Grenzwert. Dies läßt sich dadurch erklären, daß bei den Gewinnprozessen, bei denen molekularer Sauerstoff direkt dissoziiert wird, die Reaktionsrate mit steigendem  $n_e$  absinkt, da der Anteil molekularen Sauerstoffs im Plasma durch den hohen Dissoziationsgrad und damit der Zunahme von O gemäß **Gl.38** absinkt. Der Effekt ist für kleine  $\gamma_{rec}$  besonders signifikant, da der atomare Sauerstoff kaum durch Wandrekombination abgebaut wird und sich folglich im Plasma ansammelt. Eine Übereinstimmung mit dem für ein cw-Plasma gemessenen Wert ergibt sich ebenfalls wieder nur für  $\gamma_{rec} = 0.1$  unter der Verwendung gemessener  $n_e \approx 1 - 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Dies deckt sich ungefähr mit Messungen von  $\gamma_{rec}$  von Sadeghi und Booth [*Booth 91*], die ein  $\gamma_{rec} = 0.5$  angeben.

Die Dichte metastablen Sauerstoffs steigt mit steigendem  $n_e$  kontinuierlich an und liegt für  $n_e > 1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  um zwei Größenordnungen über der Elektronendichte. Wie **Abb.5.8** zeigt, ist für den Fall sehr geringer Verluste an der Wand ( $\gamma_{rec} = 0.001$ ) die Zunahme metastablen Sauerstoffs für  $n_e > 1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  proportional zu  $n_e$ . Für kleinere Elektronendichten wird die Erzeu-



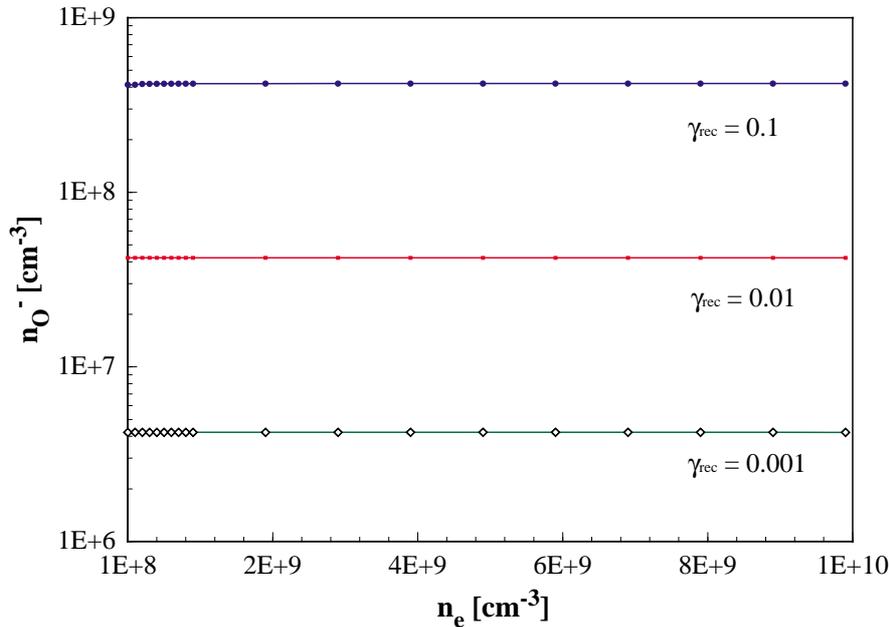
**Abb.5.7:** O-Dichte in Abhängigkeit von  $n_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten ( $T_e = 1$  eV)



**Abb.5.8:** Dichte metastabilen Sauerstoffs in Abhängigkeit von  $n_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten ( $T_e = 1$  eV)

gung atomaren Sauerstoffs gegenüber der Bildung metastabilen Sauerstoffs bevorzugt, da auf Grund der geringen O-Dichte die direkte Anregung atomaren Sauerstoffs durch Reaktion  $k_7$  nur unwesentlich zur Erzeugung von  $\text{O}^*$  beiträgt. Erreicht die Bildung atomaren Sauerstoffs ihren Sättigungswert durch die Verringerung molekularen Sauerstoffs in der Entladung, wird Reakti-

on  $k_7$  dominant und  $n_{O^*}$  steigt linear mit  $n_e$ .



**Abb.5.9:** Dichte negativer Sauerstoffionen in Abhängigkeit von  $n_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten ( $T_e = 1$  eV)

**Abb.5.9** zeigt, daß die Dichte negativer Ionen im Plasma nicht signifikant von der Elektronendichte abhängt. Dies spricht dafür, daß der Haupteinfluß auf  $n_{O^-}$  durch die Elektronentemperatur festgelegt wird, die den Gleichgewichtswert für  $n_{O^-}$  bestimmt, und nicht von der Elektronendichte. Anders als beim atomaren Sauerstoff gibt es keine zusätzliche Spezies wie  $O^*$ , die zusätzlich in die Chemie negativer Ionen eingreift. Alle Erzeugungsprozesse sind Stoßreaktionen von Elektronen mit molekularem Sauerstoff. Gemäß den Rechnungen ist die Dichte negativer Ionen verglichen mit den Dichten aller anderen Spezies des Plasmas am geringsten.

## 5.2 Berechnungen für gepulste Plasmen

### 5.2.1 Aufstellung des Gleichungssystems für gepulste Plasmen

Wie im Fall cw-angeregter Plasmen besteht das Gleichungssystem aus den Kontinuitätsgleichungen für  $O$ ,  $O^*$  und  $O^-$ . Im Fall gepulster Plasmen verschwinden jedoch die Terme, welche die Ableitung der berücksichtigten Größen nach der Zeit beschreiben nicht, so daß drei miteinander gekoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung zu lösen sind. Das gesamte Gleichungssystem lautet:

chungssystem ist in **Tab.5.1** dargestellt.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_{O}(t) &= n_e(t)n_{O_2}(t)(2k_1 + k_2) + n_{O^*}(t)n_{O_2}(t)k_3 + 2n_e(t)[n_e(t) + n_{O^-}(t)]k_4 \\ &\quad + n_{O^*}(t)n_{O}(t)k_5 - n_e(t)n_{O}(t)(k_6 + k_7) - n_{O^-}(t)n_{O}(t)k_8 \\ &\quad - n_{O}(t)\gamma_{rec}(D/\Lambda^2) \end{aligned} \quad (Gl.40)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_{O^*}(t) &= n_e(t)n_{O_2}(t)k_2 + n_e(t)n_{O}(t)k_7 - n_{O^*}(t)n_{O}(t)k_5 - n_{O^*}(t)n_{O_2}(t)k_3 \\ &\quad - n_{O^*}(t)\gamma_{rec}(D/\Lambda^2) \end{aligned} \quad (Gl.41)$$

$$\frac{d}{dt}n_{O^-}(t) = n_e(t)n_{O_2}(t)(k_9 + k_{10}) - n_{O^-}(t)n_{O}(t)k_8 \quad (Gl.42)$$

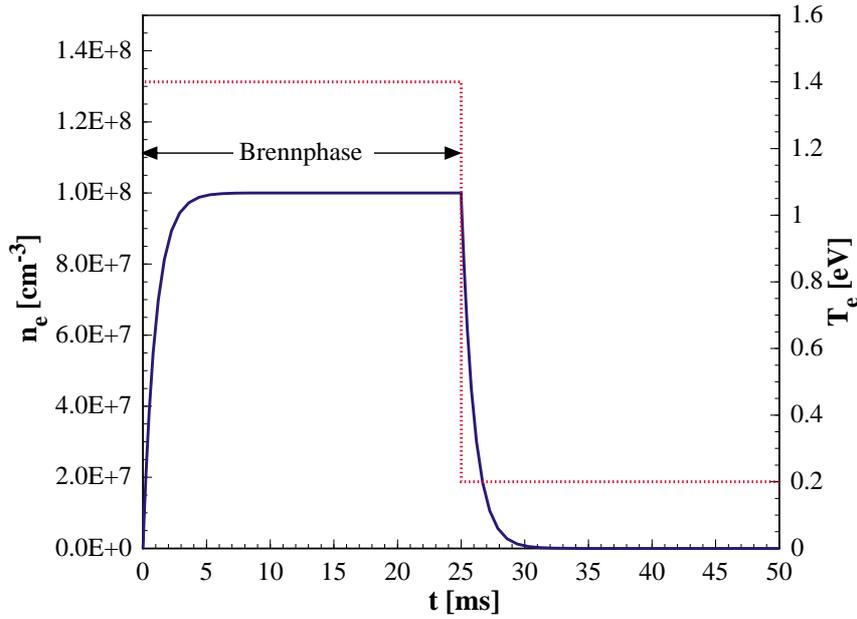
$$n_{O_2}(t) = \frac{P}{k_B T_g} - [n_{O}(t) + n_{O^*}(t) + n_{O^-}(t)] \quad (Gl.43)$$

$$n_e(t) = n_{e_0} [1 - \exp(-t/\tau_{rise})] \quad \text{Brennphase} \quad (Gl.44)$$

$$n_e(t) = n_{e_0} \exp(-t/\tau_{decay}) \quad \text{Afterglow} \quad (Gl.45)$$

**Tab.5.1:** Gleichungssystem zur Beschreibung von  $n_{O}(t)$ ,  $n_{O^*}(t)$  und  $n_{O^-}(t)$  in gepulsten Plasmen

Die Gleichungen **Gl.44** und **Gl.45** stellen Näherungsformeln für das zeitliche Verhalten der Elektronendichte dar. Die charakteristischen Anstiegs- und Abfallzeiten sind experimentellen Ergebnissen angepaßt, wie sie in [Behle/Diss 99] zu finden sind. Der Maximalwert von  $n_e(t)$  ist experimentell unsicher, da geringfügige Änderungen bei der Impedanzanpassung der SLAN-Plasmaquelle an das gepulste Plasma zu signifikanten Änderungen des Meßwertes führen können.  $n_{e_0}$  stellt somit einen freien Parameter dar, um die Rechnungen im Rahmen dieses Modells an die experimentellen Ergebnisse der TALIF-Messung anzupassen. **Abb.5.10** zeigt außer  $n_e(t)$  auch das zeitliche Verhalten der Elektronentemperatur  $T_e(t)$ , wobei Messungen von Behle verwendet wurden, um den Wert für  $T_e$  während der Brennphase festzulegen. Messungen haben



**Abb.5.10:**  $n_e(t)$  (durchgezogene Linie) und  $T_e(t)$  (gestrichelte Linie) am Beispiel eines mit  $\nu = 20$  Hz gepulsten Plasmas

gezeigt, daß der Anstieg und der Abfall der Elektronentemperatur auf einer Zeitskala stattfinden, die im Bereich einiger  $\mu\text{s}$  liegt. Dies liegt um mehr als eine Größenordnung unter der Anstiegszeit  $\tau_{\text{rise}}$  und Abfallszeit  $\tau_{\text{decay}}$  der Elektronendichte. In Berechnungen von  $T_e(t)$  in gepulsten Argonplasmen von Lieberman et al. [Lieberman 96] wird eine starke Überhöhung der Elektronentemperatur unmittelbar nach dem Einschalten vorhergesagt. Messungen in Sauerstoffplasmen, die von Behle et al. in gepulsten Sauerstoffplasmen durchgeführt wurden, zeigen keine peakartige Überhöhung der Elektronentemperatur. Aus diesem Grund und dem Umstand, daß eine derartige  $T_e$ -Überhöhung laut [Behle/Diss 99] auf einer Zeitskala stattfindet, die äußerst klein gegenüber der Periodendauer der hier betrachteten gepulsten Plasmen ist, wird für  $T_e(t)$  eine Stufenfunktion angenommen. Während der Brennphase des Plasmas, also dem Zeitraum, in dem Mikrowellenleistung in das Plasma eingekoppelt wird, beträgt die Elektronentemperatur  $T_e = T_{\text{emax}}$ , wobei im Rahmen der Berechnungen  $1 \text{ eV} \leq T_{\text{emax}} \leq 2 \text{ eV}$  angenommen wird.  $T_{\text{emax}}$  stellt somit einen wählbaren Parameter dar. Für den Afterglowbereich wird  $T_e = 0.2 \text{ eV}$  als kleiner, von Null verschiedener Wert festgelegt. Der Grund hierfür ist, daß die Näherungsformeln vieler Ratenkoeffizienten für  $T_e = 0 \text{ eV}$  eine Polstelle aufweisen.

Für den Ratenkoeffizienten  $k_{10}$ , der die Bildung negativer Sauerstoffionen beschreibt, ist eine Besonderheit zu berücksichtigen. Verwendet man die in **Tab.2.2** angegebene Näherungsformel, steigt  $k_{10}$  für  $T_e < 0.5 \text{ eV}$  auf unrealistisch hohe Werte an ( $k_{10} > 10^{200}$ ). Daher wird für den Af-

terglowbereich eine andere Näherungsformel benutzt, die auf Kogelschatz et al. [Eliasson 86] zurückgeht:

$$k_{10} = 8.8E-11 \exp(-4.4/T_e) \quad ([k_{10}] = \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$$

Abb.5.11 zeigt, das für  $T_e > 0.5$  eV die beiden Näherungsformeln konvergieren. Die Verwendung der ursprünglichen Näherungsformel für  $k_{10}$  hätte zur Konsequenz, daß zu Beginn des Afterglows die Dichte negativer Ionen innerhalb einiger  $\mu\text{s}$  um Größenordnungen auf ein Maximum ansteigt, bevor sie im weiteren Verlauf des Afterglows wieder abfällt. Obwohl Baeva et

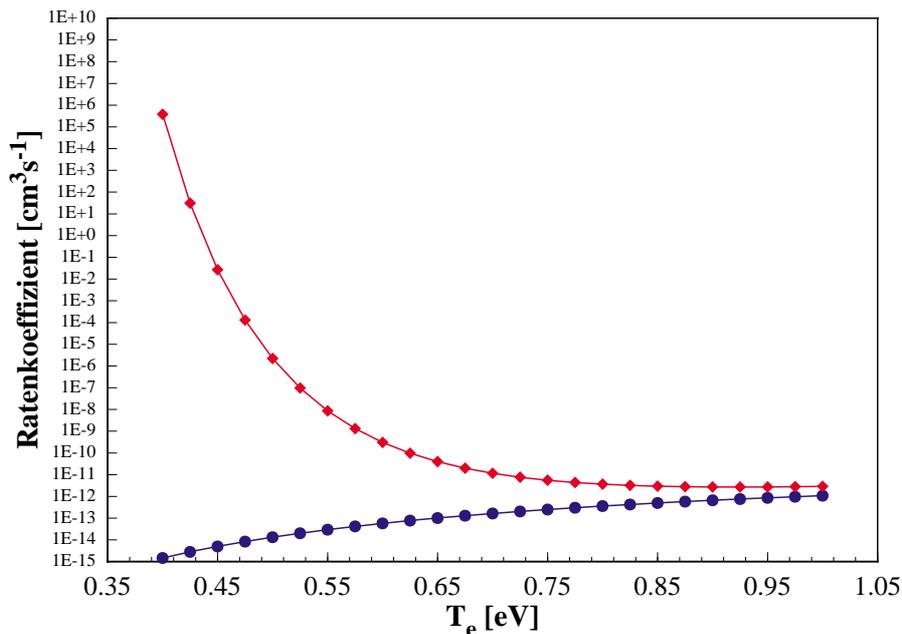


Abb.5.11:  $k_{10}$  als Funktion der Elektronentemperatur für den Wert nach Lieberman et al. (Rauten) und Eliasson et al. (Kreise)

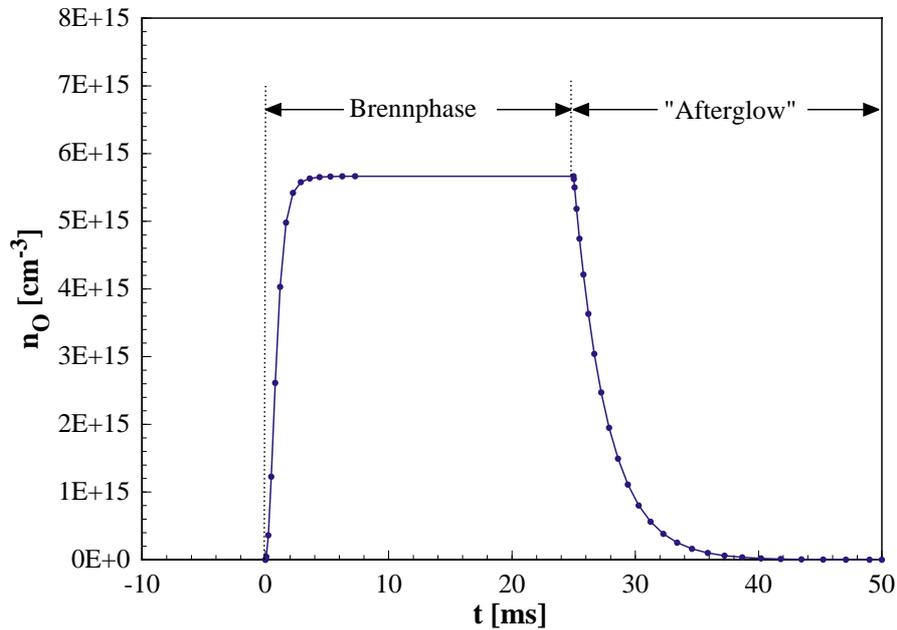
al. [Baeva/DPG 99] aus Messungen von  $n_e(t)$  mittels Ferninfrarotinterferometrie auf eine signifikante Überhöhung von  $n_{O^-}$  zu Beginn des Afterglows schließen, gaben die  $n_e(t)$ -Messungen von Behle keinen Hinweis auf ein derartiges Verhalten der negativen Sauerstoffionen.

Die nun folgenden Berechnungen beziehen sich auf Plasmen mit einer Pulsfrequenz  $\nu = 20$  Hz bei einem Druck  $p = 50$  Pa.

### 5.2.2 Lösung für den Fall $\gamma_{rec} = 0.01$

Zunächst soll der Fall betrachtet werden, bei dem der Einfluß der Wandrekombination auf den Verlust an atomarem Sauerstoff klein ist. Dazu wird  $\gamma_{rec} = 0.01$  angenommen, was etwa eine Größenordnung unter den Werten von Sadeghi und Booth liegt [Booth 91]. Abb.5.12 zeigt den errechneten zeitlichen Verlauf  $n_{O^-}(t)$  bei einem  $n_{e0} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  und  $T_{emax} = 1.4$  eV. Die

Anstiegs- und Abfallzeit für  $n_e(t)$  beträgt 1 ms, was den Messungen von Behle entspricht [Behle/Diss 99].



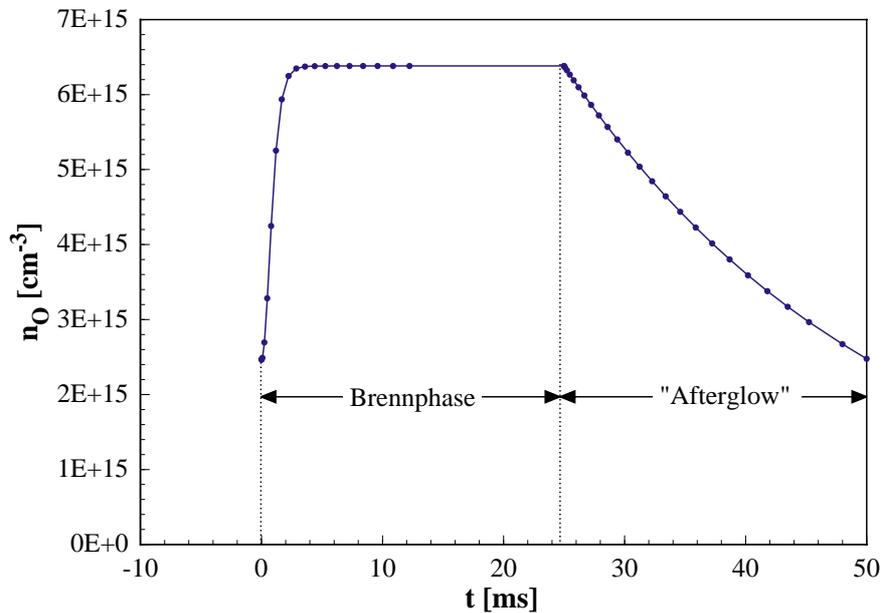
**Abb.5.12:**  $n_O(t)$  für ein gepulstes Plasma ( $\nu = 20 \text{ Hz}$ ,  $\gamma_{rec} = 0.01$ ,  $n_{e0} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4 \text{ eV}$ )

Die Anstiegszeit von  $n_O(t)$  liegt bei 1.06 ms. Dies ist wesentlich kürzer als der gemessene Wert, der bei 5.8 ms liegt. Der erreichte Maximalwert von  $n_O = 2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  liegt um mehr als eine Größenordnung über den gemessenen Werten. Besonders bemerkenswert ist allerdings der Abfall der atomaren Sauerstoffdichte im Afterglow, dessen Abfallzeit 2.7 ms beträgt. Dies hat zur Folge, daß  $n_O$  vor Beginn des nächsten Entladungspulses auf  $n_O = 0$  absinkt, was in direktem Widerspruch zu allen Messungen, bei denen die Abfallzeit 27 ms beträgt, steht.

Für dieses Verhalten gibt es mehrere Erklärungsansätze. Zum einen liegt der Wert für  $\gamma_{rec}$  zu hoch, um den Abfall von  $n_O(t)$  genau zu beschreiben, der durch die Diffusion dominiert ist. Zum anderen ist möglicherweise die Elektronendichte zu hoch angesetzt worden, da der Maximalwert der O-Dichte deutlich über den Meßwerten in Kapitel 4 liegt. Im folgenden Abschnitt soll daher versucht werden, durch eine andere Wahl von  $\gamma_{rec}$ ,  $n_{e0}$  und  $T_{emax}$  eine bessere Übereinstimmung der Berechnungen mit den Meßergebnissen zu erzielen.

### 5.2.3. Lösung für den Fall $\gamma_{rec} = 0.001$

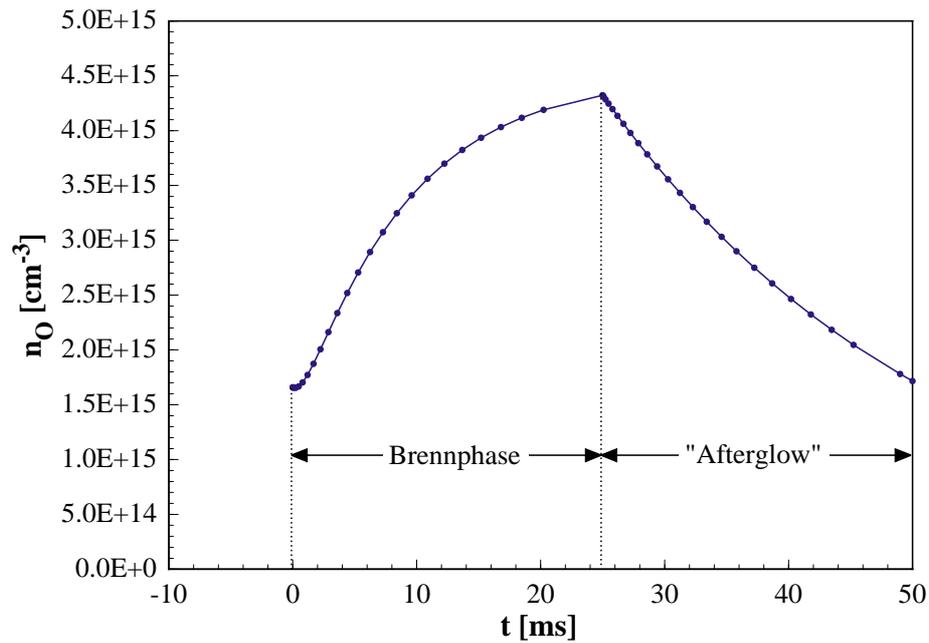
In *Abb.5.13* ist das Ergebnis für  $n_O(t)$  für einen um den Faktor zehn erniedrigten Wert von  $\gamma_{rec}$



**Abb.5.13:**  $n_O(t)$  für ein gepulstes Plasma ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 3 \times 10^9$  cm<sup>-3</sup>,  $T_{emax} = 1.4$  eV)

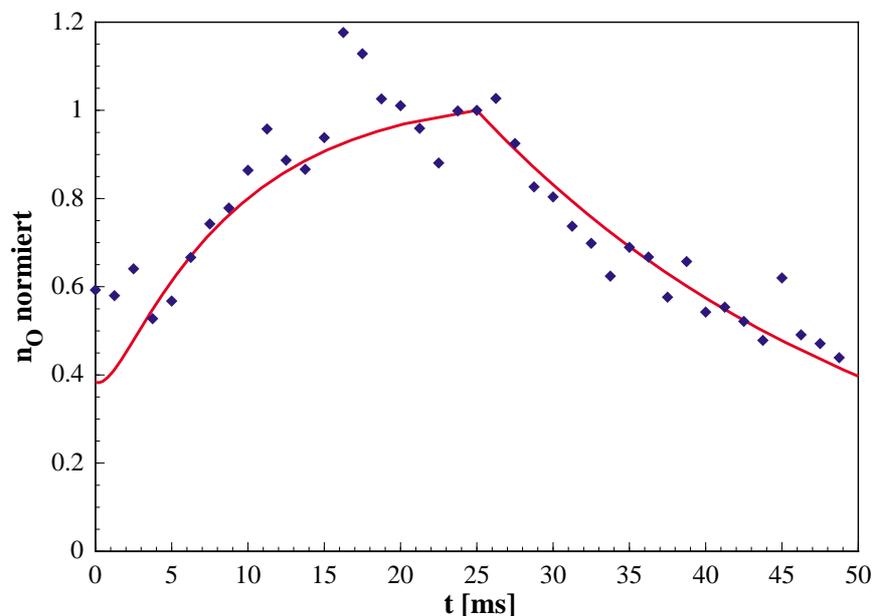
zu beobachten. Der Maximalwert der Elektronendichte wurde auf  $n_{e0} = 3 \times 10^9$  cm<sup>-3</sup> erniedrigt. Der jetzt zu beobachtende Abfall von  $n_O(t)$  im Afterglow stimmt mit  $\tau_{decay} = 27$  ms sehr gut mit dem gemessenen Abfall überein. Der Maximalwert der Dichte atomaren Sauerstoffs beträgt etwa  $6 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>, was bei  $p = 50$  Pa einen Dissoziationsgrad von 50 % bedeuten würde. Obwohl es Arbeiten gibt [Brake 83], in denen derart hohe Dissoziationsgrade vorgestellt werden, ist dieser Wert nach den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen unrealistisch. Des Weiteren ist der Anstieg der O-Dichte mit  $\tau_{rise} = 1$  ms sehr viel schneller als der gemessene. Dieser schnelle Anstieg kann durch ein immer noch zu hohes  $n_{e0}$  bedingt sein.

In einem nächsten Schritt wurde  $n_{e0}$  auf  $1 \times 10^8$  cm<sup>-3</sup> erniedrigt. Angesichts der Tatsache, daß Langmuirsondenmessungen der Elektronendichte in gepulsten Sauerstoffplasmen nur in unmittelbarer Nähe der Anregungszone, also dem Bereich, in dem sich die Schlitzantennen befinden, zu nachweisbaren Elektronendichten führen, ist die Annahme einer extrem niedrigen Elektronendichte im Downstreambereich der Anlage vernünftig. *Abb.5.14* zeigt  $n_O(t)$  für den hier genannten Fall. Obwohl die Absolutdichte etwas gesunken ist, liegt sie immer noch um etwa eine Größenordnung über den gemessenen Werten. Jedoch würde eine weitere Verringerung der Elektronendichte zu einer sehr viel längeren Anstiegszeit von  $n_O(t)$  führen. Um nun zu zeigen,



**Abb.5.14:**  $n_O(t)$  für ein gepulstes Plasma ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  
 $n_{e0} = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)

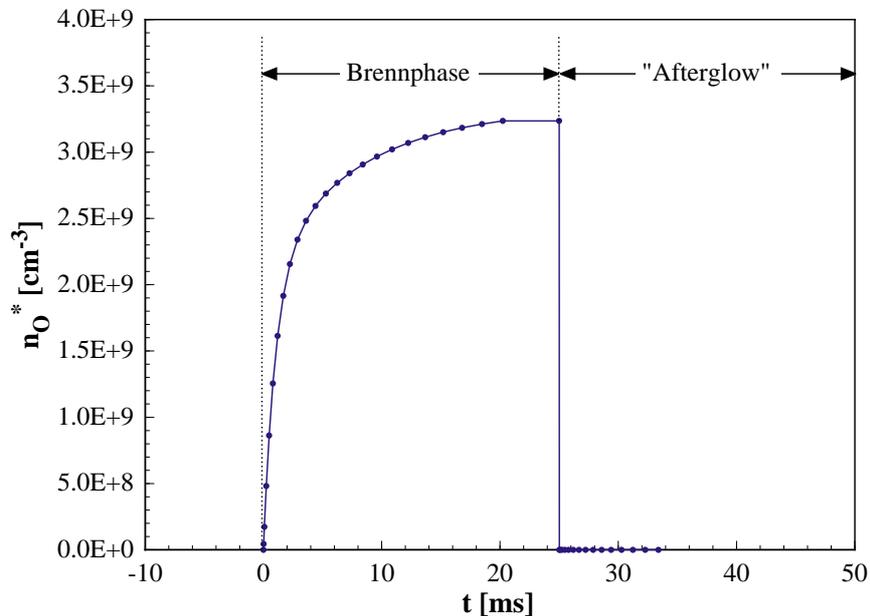
wie gut der Zeitverlauf in diesem Rechenbeispiel mit den gemessenen Werten übereinstimmt, wurden in **Abb.5.15** sowohl die Meßwerte als auch die Ergebnisse der Rechnungen auf den jeweiligen Maximalwert normiert und zusammen in einem Diagramm dargestellt. Die Überein-



**Abb.5.15:** Vergleich der TALIF-Meßwerte (Rauten) mit den berechneten Werten (durchgezogene Linie)

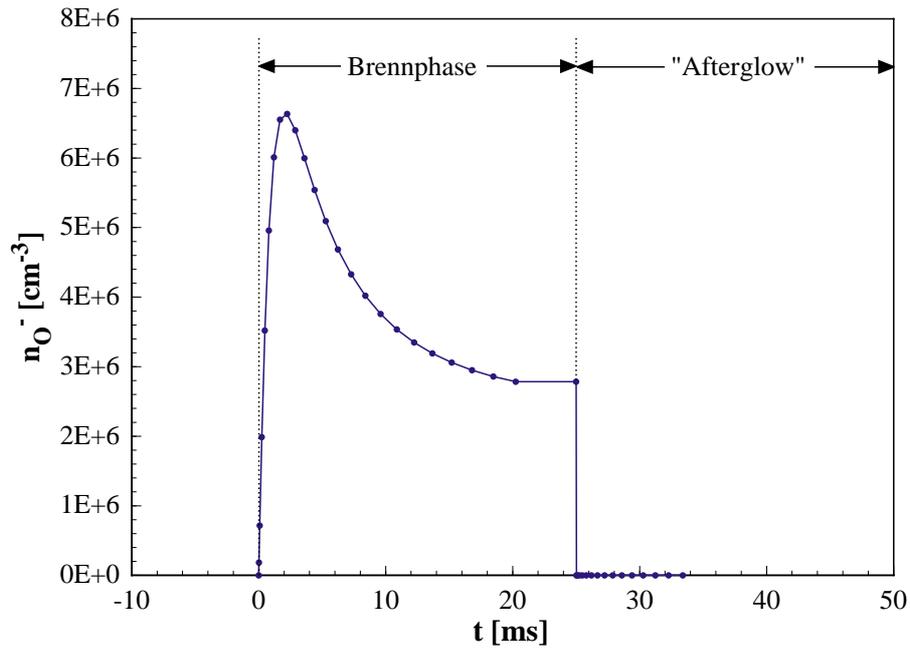
stimmung ist trotz der Schwankung der gemessenen TALIF-Werte gut.

Unter Verwendung des Parametersatzes, der diese gute Beschreibung des Zeitverlaufs der O-Dichte ermöglicht, soll im folgenden auch der Zeitverlauf der anderen Spezies im Plasma genauer betrachtet werden. Das Zeitverhalten metastabiler Sauerstoffs ist in **Abb.5.16** dargestellt.

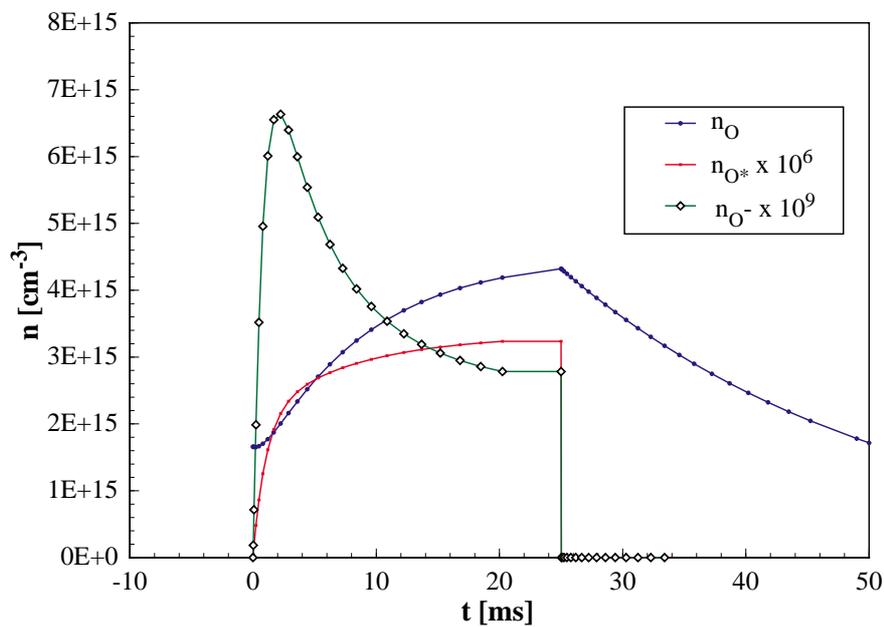


**Abb.5.16:**  $n_{O^*}(t)$  für ein gepulstes Plasma ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8$  cm<sup>-3</sup>,  $T_{emax} = 1.4$  eV)

Im Gegensatz zu  $n_O(t)$  kann  $n_{O^*}(t)$  nicht durch eine  $\sim[1-\exp(-t/\tau_{rise})]$  Abhängigkeit beschrieben werden. Innerhalb der ersten 5 ms ist der Anstieg deutlich schneller als der des atomaren Sauerstoffs. Dies ändert sich für  $t > 5$  ms, da der Anstieg von  $n_O(t)$  anhält, während  $n_{O^*}(t)$  einem Sättigungswert zustrebt. Im Gegensatz dazu steigt die Dichte der negativen Sauerstoffionen innerhalb kürzester Zeit an, fällt dann aber kontinuierlich bis auf die Hälfte des Maximalwertes ab, was in **Abb.5.17** dargestellt ist. Mit Dichten der Größenordnung  $1 \times 10^6$  cm<sup>-3</sup> spielt diese Spezies bei der Reaktionskinetik der übrigen Spezies kaum eine Rolle. Dies zeigt sich besonders am Abfall der atomaren Sauerstoffdichte im Afterglow. Läge die Dichte negativer Ionen um mehr als eine Größenordnung über der Elektronendichte, gäbe es rechnerisch einen rapiden Abbau atomaren Sauerstoffs durch die Reaktion  $O^- + O \rightarrow O_2 + e$ . Dies würde zu einer signifikanten Abweichung von  $n_O(t)$  von einem rein exponentiellen Abfall führen. Da die Messungen ein derart nichtexponentielles Verhalten nicht bestätigen, muß  $n_{O^-}$  vernachlässigbar klein sein. **Abb.5.18** zeigt in einem Diagramm den zeitlichen Verlauf aller drei Teilchendichten, wobei die Werte für  $n_{O^*}(t)$  mit  $1 \times 10^6$  und die von  $n_{O^-}(t)$  mit  $1 \times 10^9$  multipliziert wurden.

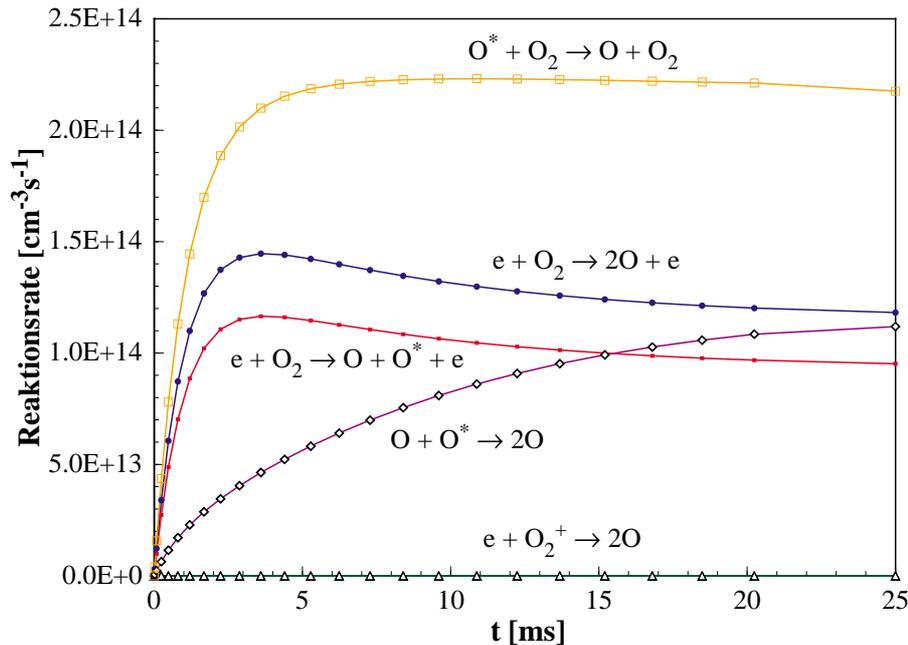


**Abb.5.17:**  $n_{O^-}(t)$  für ein gepulstes Plasma ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8$  cm $^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)



**Abb.5.18:**  $n_O(t)$ ,  $n_{O^*}(t)$  und  $n_{O^-}(t)$  im Vergleich ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8$  cm $^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)

Unter Verwendung der hier dargestellten zeitlichen Verläufe von  $n_O$ ,  $n_{O^*}$  und  $n_{O^-}$  kann der Einfluß der einzelnen Gewinn- und Verlustprozesse auf  $n_O(t)$  genauer untersucht werden. Dabei ist vor allem die Brennphase des Plasmas interessant, da dort die Elektronentemperatur hoch ge-



**Abb.5.19:** Gewinnprozesse für atomaren Sauerstoff ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8$  cm $^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)

nug ist, um alle beteiligten Prozesse mit einer nennenswerten Rate ablaufen zu lassen. Dies ist im Afterglow bei  $T_e = 0.2$  eV nicht der Fall. **Abb.5.19** zeigt daher die zeitliche Entwicklung der Reaktionsraten während der Brennphase für den hier diskutierten Fall geringer Elektronendichte. Dominierend für die Erzeugung atomaren Sauerstoffs ist die Reaktion metastabiler Sauerstoffs mit molekularem Sauerstoff. Die Primärerzeugung durch Elektronenstoßprozesse ist nur innerhalb der ersten ms dominant, danach sinkt die Rate ab. Demnach sind Zweistufenprozesse von entscheidender Bedeutung.

Bei den Verlustprozessen, die in **Abb.5.20** abgebildet sind, dominiert die Reaktion  $e + O \rightarrow O^* + e$ . Die Diffusion ist von etwa gleicher Größenordnung, dominiert aber im Afterglow der Entladung alle anderen Verlustprozesse, da  $n_e$  innerhalb 1 ms auf  $1/e$  abgefallen ist.

Die Situation ändert sich für den Fall  $n_{e0} = 3 \times 10^9$  cm $^{-3}$  beträchtlich. Zwar sind die Primärerzeugungsprozesse durch Elektronenstöße nach wie vor nur unmittelbar nach Beginn der Brennphase dominant, jedoch nimmt die Produktion von atomarem Sauerstoff durch die Reaktion  $O^* + O \rightarrow 2O$  stark zu und ist nach 2 ms der wichtigste Reaktionskanal (siehe **Abb.5.21**). Dies liegt daran, daß bei einer höheren Elektronendichte der Dissoziationsgrad steigt und somit mehr atomarer Sauerstoff als Edukt zur Verfügung steht. Anders als im Fall niedriger Elektronendichte erreichen alle Produktionsmechanismen nach spätestens 4 ms einen Sättigungswert, so daß nach einer schnellen Anstiegsphase von  $n_O(t)$  ein quasistationärer Zustand entsteht. Dies

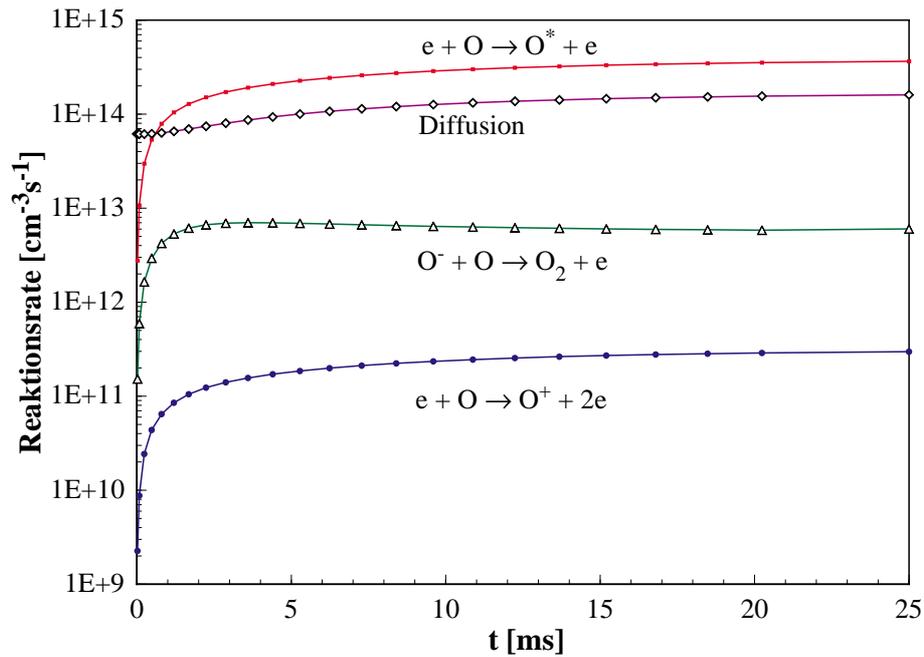


Abb.5.20: Verlustprozesse für atomaren Sauerstoff ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)

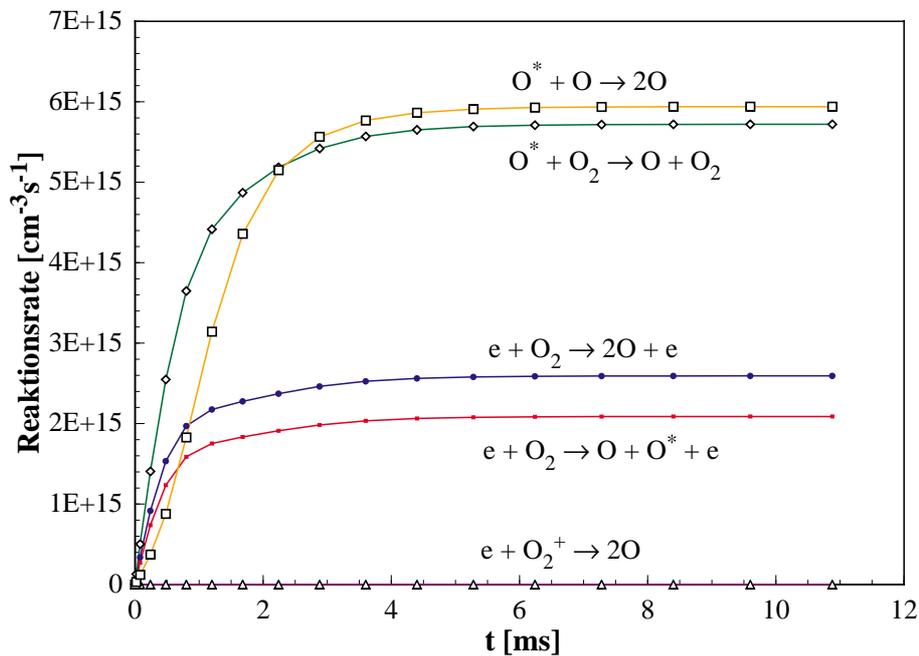
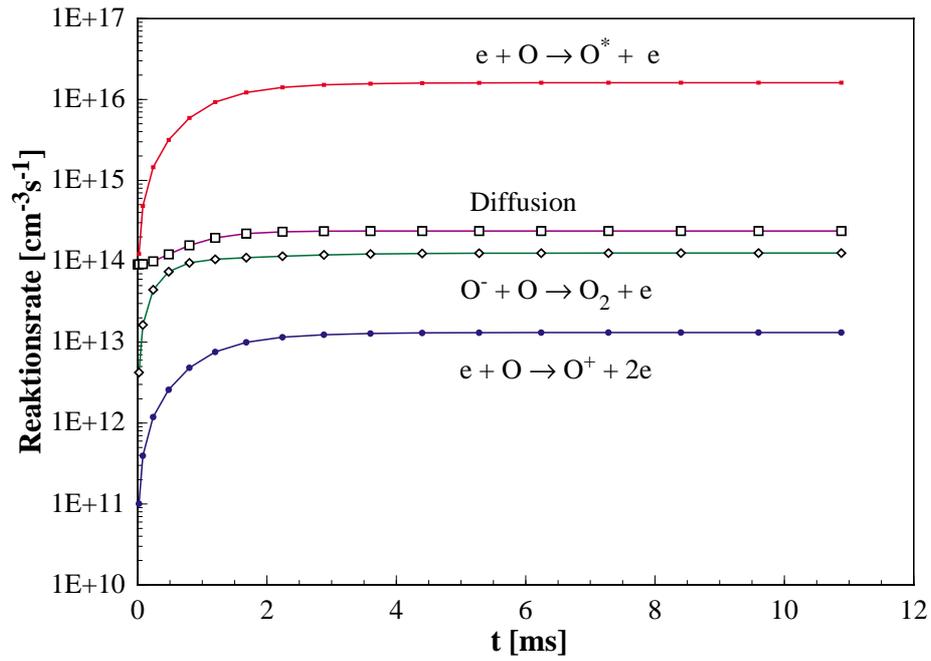


Abb.5.21: Gewinnprozesse für atomaren Sauerstoff ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)

wird dadurch begünstigt, daß die Reaktionsraten der Verlustmechanismen nach dieser Zeit ebenfalls einen konstanten Wert einnehmen (Abb.5.22). Dies ist der Grund für den raschen Anstieg der O-Dichte bei hohen  $n_{e0}$ .



**Abb.5.22:** Verlustprozesse für atomaren Sauerstoff ( $\nu = 20 \text{ Hz}$ ,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4 \text{ eV}$ )

## 6. Kritische Wertung und Diskussion der Ergebnisse

Nachdem im vorigen Kapitel versucht wurde, durch Einsatz des “Global Model“ das Verhalten atomaren Sauerstoffs in der Entladung quantitativ zu charakterisieren, soll in diesem Kapitel zum einen die Realitätsnähe der experimentellen Werte untersucht und zum anderen die Ergebnisse der Modellrechnungen kritisch gewertet werden.

### 6.1 Störeinflüsse auf TALIF-Messungen

#### 6.1.1 Einfluß von ASE

Der negative Einfluß von ASE auf TALIF-Messungen liegt darin, daß in dem Ratengleichungsmodell in *Gl.23*, welches die Wechselwirkung des atomaren Sauerstoffs mit der Laserstrahlung beschreibt, zusätzliche Terme eingeführt werden müssen, die die Entleerung des Niveaus  $|2\rangle$  durch stimulierte Emission bei 845 nm berücksichtigen. Sind nur geringe Anteile von ASE vorhanden, sind die Auswirkungen dieser Zusatzterme auf das Ratengleichungsmodell klein und können bei der Bestimmung von atomarem Sauerstoff durch TALIF vernachlässigt werden. Erst wenn die Anzahl der durch ASE emittierten Photonen von der gleichen Größenordnung ist, wie die durch TALIF emittierten Fluoreszenzphotonen, sind Einflüsse von ASE auf die Dichtebestimmung des atomaren Sauerstoffs zu berücksichtigen.

In **2.5.6** wurden die Umstände vorgestellt, bei denen ASE auftritt. Nach Amorim et al. [*Amorim 94*] setzt ASE erst ab einem gewissen Schwellwert der Laserintensität ein. Ihren Angaben zur Folge liegt dieser Wert bei  $40 \mu\text{J}/\text{Puls}$ . Berücksichtigt man, daß bei ihren Berechnungen die Pulslänge des Lasers nur 6 ns betrug und der Strahlfokus einen Durchmesser  $18 \mu\text{m}$ , so ergibt sich eine kritische Laserintensität von  $I_{ASE} = 26 \text{ MWcm}^{-2}$ . Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau betrug die Pulslänge des Lasers 10 ns bei einem Strahldurchmesser von  $100 \mu\text{m}$  im Fokus der Quarzglaslinse, so daß die kritische Laserpulsenergie unter Verwendung des von Amorim angegebenen Wertes der kritischen Intensität bei  $E_L(ASE) = 2.04 \text{ mJ}$ . Damit liegen die hier durchgeführten TALIF-Messungen in einem unkritischen Bereich ( $E_L \leq 100 \mu\text{J}$ ).

Die Arbeit von Amorim zeigt außerdem, daß bei Laserintensitäten, die geringfügig über dem kritischen Wert für das Einsetzen von ASE liegen, keine Abweichung in der quadratischen Abhängigkeit des TALIF-Signals von der Laserintensität auftritt. Messungen des Sättigungsverhaltens stellen somit keine Möglichkeit dar, ASE nachzuweisen. In [*Dilecce 99*] wird dagegen als alternative Nachweismöglichkeit die Messung des zeitlichen Verhaltens der Fluoreszenz

nach einem Laserpuls genannt. Sollte ASE in einem hinreichend hohem Maß vorhanden sein, müßte das Abklingen der Fluoreszenz Abweichungen von einem rein exponentiellen Abfall aufweisen. In diesem Zusammenhang durchgeführte Messungen ergaben keinen Hinweis auf ASE.

### 6.1.2 Einfluß der Photoionisation

Die Photoionisation durch intensive Laserstrahlung wird laut [Brockhaus 96] erst bei Leistungsdichten der Laserstrahlung von  $500 \text{ MWcm}^{-2}$  bemerkbar. Unter der Annahme, daß die Gauss'schen Strahlparameter des auf die Fokussierlinse treffenden Laserstrahls die gleichen sind wie in [Brockhaus 96], kann die Größe der Strahltaille am Ort der Detektion auf den Wert extrapoliert werden, den sie erreicht, wenn der Gauss'sche Laserstrahl statt von einer Linse mit  $f = 300 \text{ mm}$  von einer Linse mit  $f = 500 \text{ mm}$  transformiert wird. Es folgt daraus eine kritische Laserpulsenergie von  $E_L(\text{ion}) = 176 \mu\text{J}$ . Dies liegt weit über den in diesem Experiment eingesetzten Laserleistungen (siehe 6.1.1).

### 6.1.3 Einfluß der Photodissoziation

Damit es zur Photodissoziation von Sauerstoffmolekülen durch die anregende Laserstrahlung kommen kann, müssen zunächst die höheren Vibrationsniveaus des molekularen Grundzustandes bevölkert werden, wie es in 2.5.6 besprochen wurde. Dazu sind Stoßreaktionen der Sauerstoffmoleküle untereinander nicht ausreichend, da die Energie solcher angeregten vibratorischen Zustände einige  $10^{-1} \text{ eV}$  über dem Grundzustand liegen. Die Translationsenergie der Moleküle bei Raumtemperatur liegt aber bei einer Größenordnung von  $10^{-2} \text{ eV}$ .

Im Plasma kommt es zusätzlich zu den Molekülstößen zu Stößen zwischen Elektronen und Molekülen, die bei Elektronenenergien  $> 1 \text{ eV}$  in der Lage sind, den Zustand  $v' = 2$  zu bevölkern. Eine weitere Möglichkeit sind Stöße mit Sauerstoffmolekülen, die durch Elektronenstoß auf  $v' > 2$  angeregt wurden und durch Stöße mit anderen Sauerstoffmolekülen in den Zustand  $v' = 2$  relaxieren. Damit besteht durchaus die Möglichkeit, daß Sauerstoffmoleküle durch die Laserstrahlung in den prädissoziativen Zustand  $B^3\Sigma_u(v'' = 4)$  angeregt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit die Dichte dieser angeregter Molekülzustände nicht gemessen wurde, ist dieser Mechanismus also nicht auszuschließen. Es bleibt die Frage zu beantworten, ob die Photodissoziation die TALIF-Messungen stark beeinflusst.

Die Antwort darauf liefert eine Betrachtung des Afterglows der gepulsten Sauerstoffentladung. Wie schon erwähnt, sinkt die Elektronentemperatur  $T_e$  innerhalb weniger  $100 \mu\text{s}$  nach

dem Abschalten der Mikrowellenleistung auf  $T_e \approx 0$  eV. Dies hat zur Folge, daß Vibrationszustände mit  $v' = 2$  nicht mehr durch Elektronenstöße angeregt werden können. Da die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen von Sauerstoffmolekülen bei  $p = 50$  Pa nur etwa  $1 \mu\text{s}$  beträgt, sollte die Besetzungsdichte der angeregten Moleküle rapide abgebaut werden. In gleichem Maße nimmt die Rate der Erzeugung von atomarem Sauerstoff durch den Mechanismus der Photodissoziation auf der Zeitskala der Elektronentemperatur ab.

Der Einfluß der Photodissoziation auf TALIF-Messungen während der Brennphase des Plasmas besteht darin, daß die Photodissoziation zu einer höheren Dichte von atomarem Sauerstoff und damit zu überhöhten TALIF-Signalen führt. Wenn nun während des Entladungspulses Photodissoziation vorliegt, so müßte das gemessene TALIF-Signal innerhalb einiger  $100 \mu\text{s}$  nach Beginn des Afterglows stark abfallen, da die Photodissoziation in dieser Zeit abklingt. Die Messungen von  $n_O(t)$  im Afterglow zeigen allerdings keinen derart schnellen Abfall des TALIF-Signals, was darauf schließen läßt, daß die Photodissoziation zu vernachlässigen ist.

## 6.2 Vergleich der Berechnungen mit TALIF-Messungen

### 6.2.1 Einfluß der Wände

In den Berechnungen nach dem “global model“ hat sich gezeigt, daß der Zeitverlauf der gemessenen atomaren Sauerstoffdichte am besten durch Rechnungen mit einem  $\gamma_{\text{rec}} = 0.001$  angefitet werden kann. Dies widerspricht aber experimentellen Untersuchungen von Sadeghi und Booth, die ein  $\gamma_{\text{rec}} = 0.5$  für Edeltahloberflächen angeben. Dabei muß betont werden, daß bei derartigen Messungen hochreine Oberflächen untersucht wurden. Solche Optimalbedingungen können in der hier verwendeten Entladungskammer nicht realisiert werden.

Bei einer möglichen Bedeckung der Oberflächen mit Substanzen wie Wasser oder Pumpenöl kann es zu einer Änderung des Rekombinationskoeffizienten kommen. Dazu trägt die Oberflächenrekombination nach dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus (siehe 2.3.2) bei. Bei diesem Mechanismus diffundiert ein Sauerstoffatom entlang der Oberfläche zu einem chemisorbierten zweiten Sauerstoffatom und rekombiniert mit diesem. Sind aber die freien Oberflächenplätze durch Fremdatome verunreinigt, wird die diffusive Bewegung entlang der Oberfläche behindert, was zu einer Abnahme der Wahrscheinlichkeit einer Rekombinationsreaktion führt. Auf der anderen Seite erhöht sich durch die Verunreinigung der Wände die gesamte Oberfläche, auf der Sauerstoffatome adsorbiert bzw. chemisorbiert werden können. Damit

steigt zumindest die Möglichkeit für “sticking“. Es ist also nicht eindeutig zu klären, welchen Einfluß die Verunreinigungen auf  $\gamma_{rec}$  haben.

Zudem muß der Tatsache Rechnung getragen werden, daß Teile der Grenzfläche nicht aus Stahl sondern aus Quarzglas bestehen, dessen  $\gamma_{rec}$  nach [Kim 91] wesentlich geringer als das von Stahl ist.

### 6.2.2 Absolutdichte von atomarem Sauerstoff

Wie sich gezeigt hat, liegt die gemessene Dichte selbst in dem Fall, wo ein guter Fit des berechneten  $n_O(t)$  mit dem gemessenen Zeitverlauf erreicht wird, um ca. eine Größenordnung unter den berechneten Werten. Im Folgenden sollen mehrere mögliche Ursachen diskutiert werden.

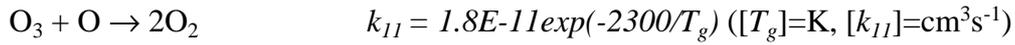
#### *Globalität*

Das “Global Model“ fordert, daß sämtliche, das Plasma beschreibende Größen über den “Bulk“ räumlich homogen sind. Dies gilt für reale Plasmen, insbesondere in der hier untersuchten Geometrie, nicht. Die Elektronendichte zeigt sowohl in radialer als auch in axialer Richtung ein räumliches Profil. Da die Elektronendichte gemäß der Berechnungen nach dem “Global Model“ sowohl die Anstiegszeit von  $n_O(t)$  als auch den Maximalwert des Dissoziationsgrades festlegt, sind Abweichungen zwischen Messung und Berechnung möglich, wenn größere Dichtegradienten im Plasmavolumen entstehen. In einem solchen Fall findet im Volumen ein zusätzlicher Teilchentransport statt, der nicht durch ein globales Modell beschrieben werden kann.

#### *Zusätzliche Teilchenreaktionen*

Die in den Berechnungen verwendeten Stoßreaktionen sind Zweierstöße zwischen  $O, O^*, O^-, O_2^+, O_2$  und  $e$ . Dadurch wurden z.B. Reaktionen mit  $O_3$  ausgeklammert. Der Grund hierfür ist, daß die Bildung von  $O_3$  hauptsächlich durch Reaktionen bedingt ist, bei denen negative Sauerstoffionen involviert sind. Da die Ratenkoeffizienten für derartige Reaktionen klein sind und es keinen experimentellen Hinweis auf hohe Dichten negativer Ionen in der Entladung gibt, dürfte die Menge erzeugten Ozons nicht ausreichend sein, um einen gravierenden Einfluß auf  $n_O(t)$  zu haben. Sicherheit in diesem Punkt erfordert aber Messungen der Ozonkonzentration in der Entladung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

Sollte Ozon in ausreichendem Maß vorhanden sein, könnte atomarer Sauerstoff in folgender Reaktion abgebaut werden:



Dieser zusätzliche Verlustkanal könnte zu einer niedrigeren O-Dichte führen.

Außer Stößen zwischen zwei Teilchen sind auch Stoßreaktionen unter Beteiligung von drei und mehr Teilchen möglich. **Tab.6.1** gibt eine Übersicht über solche Reaktionen, die den Gewinn oder Verlust an atomarem Sauerstoff beeinflussen. Dabei muß beachtet werden, daß die

Wirkung	Reaktion	Ratenkoeffizient [ $\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ ]
<b>Gewinn</b>	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{12} = 2E-25(300/T_g)^{2.5}$
	$e + e + \text{O}^+ \rightarrow e + \text{O}$	$k_{13} = 1E-19(0.026/T_e)^{4.5}$
<b>Verlust</b>	$e + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$	$k_{14} = 1E-31$
	$\text{O} + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{15} = 1.3E-32(300/T_g)\exp(-170/T_g)$
	$\text{O} + \text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$k_{16} = 6.2E-32\exp(-750/T_g)$
	$\text{O} + \text{O}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{17} = 9.9E-33$
	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$k_{18} = 6.4E-34(300/T_g)$
	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$	$k_{19} = 2.15E-34\exp(345/T_g)$

**Tab. 6.1:** Aufstellung von Stoßreaktionen dritter Ordnung, die zur Erzeugung oder dem Abbau von atomarem Sauerstoff führen (Einheiten:  $[T_e]=\text{eV}$  bzw.  $\text{V}$ ,  $[T_g]=\text{K}$ )

Wahrscheinlichkeit für den gleichzeitigen Stoß dreier Teilchen miteinander bei den Teilchendichten, die in Niederdruckplasmen zu erwarten sind, sehr gering ist. Trotzdem könnte unter Berücksichtigung von Dreierstößen der berechnete Dissoziationsgrad nach unten korrigiert werden.

Ein Einbeziehen dieser Gleichungen in das Gleichungssystem für Sauerstoffplasmen erhöht den numerischen Aufwand zur Lösung des Gleichungssystems und birgt durch die Erhöhung der Anzahl ungenau bekannter Reaktionsratenkoeffizienten eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für Fehler bei der Bestimmung der O-Dichte.

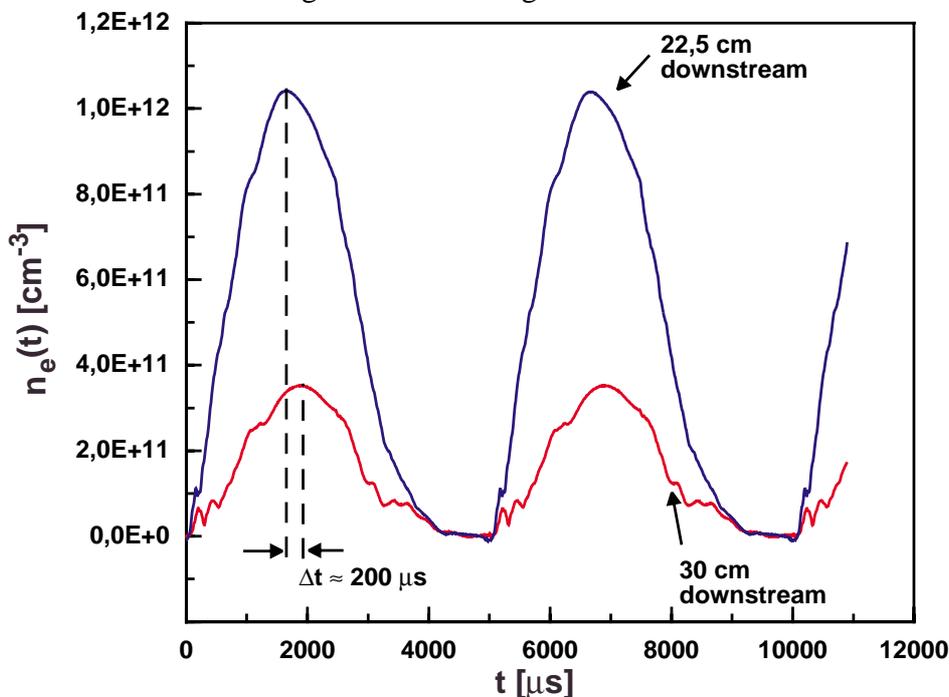
### **Pumpeffekte**

Obwohl der Einfluß der Saugleistung des Vakuumpumpensystems auf die Entfernung atomaren Sauerstoffs aus dem Volumen der Entladung schon in **5.1.1** diskutiert wurde und als unwesentlich für den Gesamtverlust dieser Spezies eingestuft wurde, soll dieser Punkt unter der Annahme eines sehr geringen  $\gamma_{rec}$  noch einmal betrachtet werden. Die in **5.1.1** durchgeführte

Abschätzung ging von der Annahme aus, daß der Großteil des atomaren Sauerstoffs, der die Wände der Plasmakammer erreicht, dort durch “Sticking“ oder Oberflächenrekombination dauerhaft aus dem Volumen entfernt wird. Wenn aber  $\gamma_{rec} = 0.001$  ist, liegt der Anteil der Saugleistung in der Größenordnung der Wandverluste und müßte in den Rechnungen berücksichtigt werden. Andererseits stellt dies maximal nur eine Verdoppelung der Verlustrate dar, was nicht ausreichend ist, um den errechneten Dissoziationsgrad um eine Größenordnung auf deutlich unter 10 % sinken zu lassen, und somit eine bessere Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung zu erzielen.

### 6.2.3 Anstiegsphase von $n_O(t)$ bei höheren Drücken

Wie sich bei den Messungen gezeigt hat, setzt der Anstieg der O-Dichte zu Beginn der Brennphase der gepulsten Entladung mit einem Delay ein, welches vom Entladungsdruck  $p$  abhängig ist. Dieses beträgt bei  $p = 50$  Pa etwa 3 ms und wächst mit steigendem Druck. Bei den Berechnungen nach dem “Global Model“ ist eine derartige Verzögerung im Bereich mehrerer ms nicht zu beobachten. Der Anstieg setzt abhängig von der maximalen Elektronendichte instantan nach Einschalten der Mikrowellenleistung ein. Im Diagramm **Abb.5.15**, in dem die experimentellen Werte mit den Ergebnissen der Rechnung verglichen werden, zeigt sich deutlich der Unterschied zwischen Messung und Berechnung während der ersten 3 ms.



**Abb.6.1:** Messung der Elektronendichte für unterschiedliche axiale Positionen in einem gepulsten Argonplasma nach Behle [Behle/AVS 97]

Nach dem ‘‘Global Model‘‘ ist der Anstieg der Elektronendichte für jeden Raumpunkt der Entladung gleich. Messungen von Behle mit einem Mikrowelleninterferometer zeigen aber, daß sich der Zeitpunkt maximaler Plasmadichte mit zunehmendem axialem Abstand der Meßlinie des Mikrowelleninterferometers von der Anregungszone zeitlich verschiebt [Behle/AVS 97]. **Abb.6.1** zeigt das Ergebnis für Messungen in einem gepulsten Argonplasma für eine Pulsfrequenz  $\nu = 200$  Hz. Der axiale Abstand der beiden Meßlinien betrug 7.5 cm und verursachte ein Delay  $\Delta t \approx 200$   $\mu$ s. Dies läßt sich so interpretieren, daß ausgehend von der Anregungszone in der Plasmaquelle SLAN1 das Plasma in den Downstreambereich expandiert. Die Expansion ist bestimmt durch die ambipolare Diffusion der Ladungsträger mit der ambipolaren Diffusionskonstanten  $D_a$ . Eine solche Beschreibung der Diffusion wird notwendig, wenn nach [Schottky 24]  $n_e > 1 \times 10^8$   $\text{cm}^{-3}$  ist, da die Bewegung der geladenen Spezies durch Coulombkräfte miteinander gekoppelt ist. Für den Fall, daß die Beweglichkeit der Elektronen  $\mu_e$  erheblich größer ist als die der Ionen  $\mu_i$ , kann nach [Schottky 24]  $D_a$  geschrieben werden als:

$$D_a = D_i(1 + T_e/T_i) . \quad (\text{Gl.51})$$

$D_i$  steht für die Diffusionskonstante der Ionendiffusion und  $T_i$  für die Temperatur der Ionen. In den hier untersuchten Plasmen, bei denen, anders als in Hochfrequenzentladungen, keine ausgedehnten Plasmarandschichten mit sehr hohen Schichtspannungen existieren, kann angenommen werden, daß  $T_i \approx T_g$  ist. Für die Diffusionskonstante der Ionendiffusion läßt sich folgender Ansatz machen:

$$D_i = \frac{\pi \bar{v}^2}{8 \nu_{el}} . \quad (\text{Gl.52})$$

In dieser Gleichung wird die Diffusionskonstante mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Ionen  $\bar{v}$  und der Stoßfrequenz  $\nu_{el}$  für elastische Stöße der Ionen mit anderen Teilchen verknüpft. Diese Stöße sind vorwiegend Stöße mit dem Arbeitsgas der Entladung, da bei den gemessenen Ionisationsgraden der Plasmen die Stoßwahrscheinlichkeit für Stöße mit anderen geladenen Spezies gering ist. Unter dieser Annahme ist es gerechtfertigt,  $\nu_{el}$  folgendermaßen auszudrücken:

$$V_{el} = n_g \sigma \bar{v} . \quad (Gl.53)$$

Der Wirkungsquerschnitt für Stöße der Ionen mit dem Hintergrundgas  $\sigma$  kann rechnerisch aus dem Modell "harter Kugeln" abgeleitet werden. Substituiert man **Gl.53** in **Gl.52**, erhält man eine Beziehung, die die Diffusionskonstante in Abhängigkeit zum Druck  $p$  setzt:

$$D_i \sim \frac{\bar{v}}{n_g \sigma} \sim \frac{\bar{v} k_B T_g}{p \sigma} . \quad (Gl.54)$$

Somit ist  $D_i$  umgekehrt proportional zum Druck  $p$ . Die Messung in **Abb.6.1** wurde in Argon bei  $p = 20$  Pa durchgeführt. Daraus kann man folgern, daß die ambipolare Diffusionskonstante in einem Sauerstoffplasma für  $p = 50$  Pa um den Faktor 4 kleiner ist, wenn man davon ausgeht, daß der Wirkungsquerschnitt für elastische Stöße  $\sigma$  bei Sauerstoff etwa von der gleichen Größenordnung ist wie bei Argon.

Als starke Vereinfachung betrachtet man nun die ambipolare Diffusion eindimensional. Nach dem 1. Fick'schen Gesetz ist die Geschwindigkeit, mit der die Teilchen entlang eines Dichtegradienten strömen, proportional zur Diffusionskonstanten. Im Fall des Argonplasmas wurde eine diffusive Geschwindigkeit des Plasmas von  $v_D = 375$  ms<sup>-1</sup> gemessen. Bei einer viermal kleineren Diffusionskonstanten betrüge die Geschwindigkeit in einem Sauerstoffplasma bei  $p = 50$  Pa dann  $v_D = 93$  ms<sup>-1</sup>, unter der Annahme, daß der Dichtegradient vergleichbar und konstant ist. Bei dieser Geschwindigkeit dauert es  $\Delta t = 2.6$  ms, bis das Plasma die Zone erreicht, wo die TALIF-Messungen durchgeführt werden. Für  $t = 0$  ist mit einem hohen Dichtegradienten zu rechnen, da die geladenen Teilchen in der Anregungszone der SLAN-Plasmaquelle erzeugt werden und im Downstreambereich  $n_e = n_i = 0$  angesetzt werden kann. Für  $t > 0$  verringert sich dieser Dichtegradient und damit auch die Expansionsgeschwindigkeit des Plasmas, so daß  $\Delta t > 2.6$  ms ist, was dem gemessenen Delay von 3.3 ms nahe kommt.

Diese Betrachtungen gelten nur für die Diffusion geladener Teilchen. Die Diffusion atomaren Sauerstoffs ist auf Grund der fehlenden Kopplung an die schnell diffundierenden Elektronen wesentlich langsamer. Vergleicht man den von Behle angegebenen Wert für die ambipolare Diffusionskonstante  $D_a = 6 \times 10^4$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> in einem Argonplasma bei  $p = 5$  Pa mit dem Wert der Diffusionskonstante für die freie Diffusion von atomarem Sauerstoff von 1162 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, so stellt man fest, daß die Diffusionskonstanten um mehr als eine Größenordnung auseinanderliegen. Somit ist der atomare Sauerstoff nicht in der Lage, wie die Ladungsträger innerhalb weniger ms

von der Anregungszone in den Downstreambereich des Plasmas zu diffundieren. Folglich wird der atomare Sauerstoff, der durch TALIF nachgewiesen wird, lokal durch Stoßreaktionen der Elektronen mit dem molekularen Sauerstoff erzeugt. Die stark inhomogene Dichteverteilung der Spezies in der Frühphase der Entladung verletzt ein wesentliches Kriterium des "Global Model", welches demnach für die Startphase der gepulsten Entladung nicht gültig ist. Sobald aber das Plasma den Detektionsbereich erreicht hat und beginnt, das gesamte Volumen des Rezipienten auszufüllen, sind die Transportvorgänge auf ein derart niedriges Niveau abgesunken, daß die Rechnungen nach dem "Global Model" den Zeitverlauf von  $n_O(t)$  sehr gut wiedergeben.

Die Betrachtung des Plasmas als expandierendes Medium wird auch durch die Messungen in 4.3.1 unterstützt. Dort ist zu erkennen, daß das Delay mit steigendem Druck wächst. Dies läßt sich dadurch erklären, daß sich die Diffusionskonstante  $D_a$  der Ladungsträger, die den atomaren Sauerstoff vor Ort erzeugen, mit  $p^{-1}$  sinkt. Obwohl das Delay nicht streng proportional zu  $p$  wächst ( $\Delta t = 5$  ms für  $p = 50$  Pa und  $\Delta t = 12$  ms für  $p = 150$  Pa), ist dennoch anzunehmen, daß die ambipolare Diffusion der bestimmende Prozeß ist, der das Delay hervorruft. Die Abweichungen von der strengen Proportionalität können durch unterschiedliche Dichteprofile beim Start der Entladung erklärt werden.

### 6.3 Abhängigkeit von $n_O$ von der Pulsfrequenz $\nu$

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die zeitlich gemittelte atomare Sauerstoffdichte bei hohen Frequenzen unter den cw-Wert absinkt. Dies ist unverständlich, da man annehmen sollte, daß bei Entladungen mit hohen Pulsfrequenzen, bei denen die Periodendauer unter die charakteristischen Anstiegs- und Abfallzeiten der Elektronendichte sinkt, die Elektronendichte und damit auch die O-Dichte zeitlich konstant wird und den Wert für eine cw-Entladung vergleichbarer mittlerer Mikrowellenleistung annimmt. Beispielsweise zeigt die Messung der zeitlich gemittelten Elektronendichte in gepulsten Argonplasmen, daß nach Erreichen eines Maximums mit weiterer Erhöhung der Pulsfrequenz eine Konvergenz gegen den cw-Wert erreicht wird.

Trotzdem ist anzunehmen, daß das Absinken von  $(n_O)_{av}$  unter den cw-Wert eher technische Ursachen hat, wie schon in 4.2.3 erwähnt. Dabei spielt die Einkopplung der Mikrowellenleistung in das Plasma eine Rolle. Es zeigt sich, daß bei hohen Pulsfrequenzen die Impedanzabstimmung der Plasmaquelle an das gepulste Plasma schwierig ist. Außerdem ist es möglich, daß die Effizienz des Magnetrons bei sehr hohen Pulsfrequenzen abnimmt und somit keine 2 kW

Mikrowellenleistung während der Brennphase bereit gestellt werden können.

Mit steigendem Druck zeigt sich eine Verringerung des Effekts. Ursache hierfür ist, daß bei steigendem Druck zum einen die Verluste von atomarem Sauerstoff durch Diffusion sinken, da die Diffusionskonstante mit wachsendem Druck absinkt. Die Afterglowuntersuchungen in **4.3.2** zeigen, daß sich die Abfallszeiten proportional zum Druck verhalten. Auf der anderen Seite steigen die Reaktionsraten der meisten Erzeugungsprozesse für den atomaren Sauerstoff mit steigendem Druck an, da nun mehr molekularer Sauerstoff als Ausgangssubstanz zur Verfügung steht. Dies führt zu einer Erhöhung der mittleren atomaren Sauerstoffdichte mit steigendem Druck.

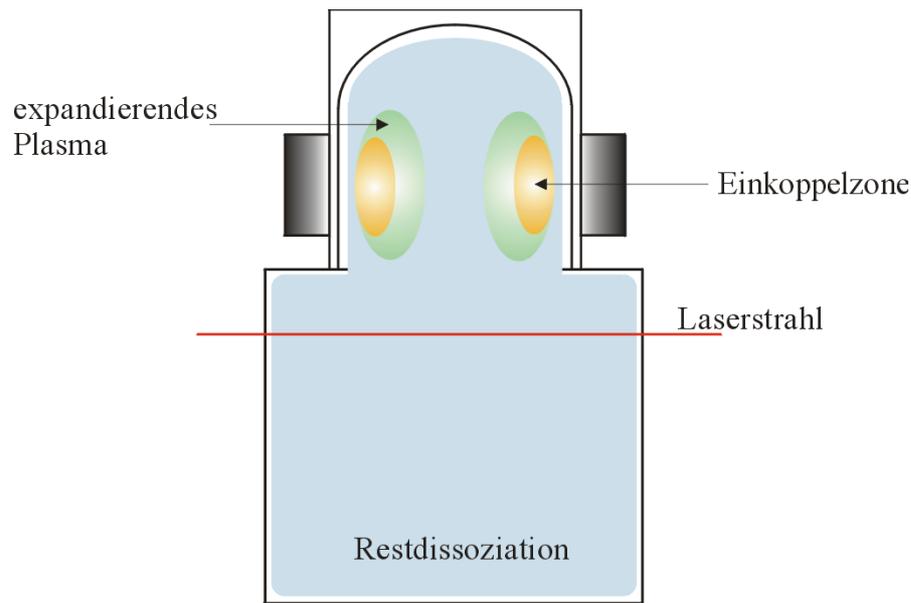
Die Verschiebung des Maximums der mittleren O-Dichte zu niedrigeren Pulsfrequenzen bei Druckerhöhung läßt sich im Rahmen des "Global Model" verstehen. Dominiert die Diffusion den Verlust an atomarem Sauerstoff, fällt die O-Dichte bei sehr langen Afterglowzeiten bzw. kleinen Pulsfrequenzen vor Beginn des nächsten Entladungspulses stark ab. Dies führt zu einer kleineren mittleren Dichte. Bei sehr hohen Pulsfrequenzen ist die Afterglowphase so kurz, daß der Verlust durch Diffusion kaum ins Gewicht fällt. Allerdings wird die Entladung so früh wieder abgeschaltet, daß der quasistationäre Zustand, wie er z.B. bei  $\nu = 20$  Hz auftritt, nicht erreicht wird und ebenfalls wieder eine geringe mittlere O-Dichte resultiert. Zwischen diesen beiden Extremen gibt es einen Wert der Pulsfrequenz, bei dem ein Maximum erreicht wird.

Sinken die Verluste durch Diffusion bei steigendem Druck, so verschiebt sich gemäß obiger Betrachtungen das Maximum zu niedrigeren Pulsfrequenzen.

## 6.4 Modellvorstellung für die "Brennphase der Entladung"

### 6.4.1 Phase 1

Aufnahmen mit einer ICCD-Kamera in [Brockhaus 98] zeigen, daß die Entladung zunächst an einem räumlich eng begrenzten Bereich der Quarzglocke zündet und sich dann azimuthal ausbreitet. Die Expansion endet, wenn sich in der Anregungszone ein "Ring" ausgebildet hat. Dieser Vorgang nimmt etwa  $100 \mu\text{s}$  in Anspruch. In diesem "Ring" findet der Großteil der Mikrowellenabsorption statt, um das Plasma zu "heizen". Dies ist in **Abb. 6.2** zu sehen. In dieser "Einkoppelzone" beginnt die Produktion von atomarem Sauerstoff. Da die Zeitspanne für die Ausbildung der Ringstruktur nur kurz ist, findet innerhalb von Phase 1 noch kein signifikanter Transport von atomarem Sauerstoff durch Diffusion statt. Gleiches gilt für den metastabilen



**Abb.6.2:** Verteilung der Spezies in Phase 1 der gepulsten Entladung

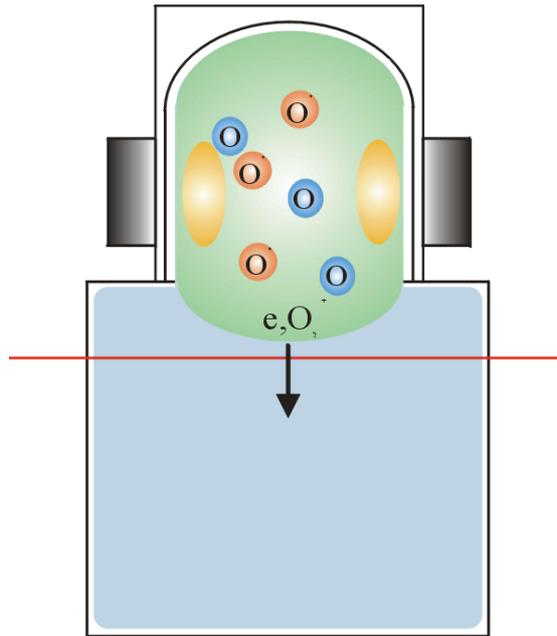
Sauerstoff. Dagegen breitet sich, ausgehend von der ringförmigen Einkoppelzone, eine Ladungsträgerwolke (in der Abbildung als “expandierendes Plasma“ gekennzeichnet) durch ambipolare Diffusion aus. Im Downstreambereich der Plasmakammer befindet sich noch atomarer Sauerstoff, der im vorigen Entladungspuls erzeugt wurde und nun durch Diffusion und Wandrekombination abgebaut wird.

#### 6.4.2 Phase 2

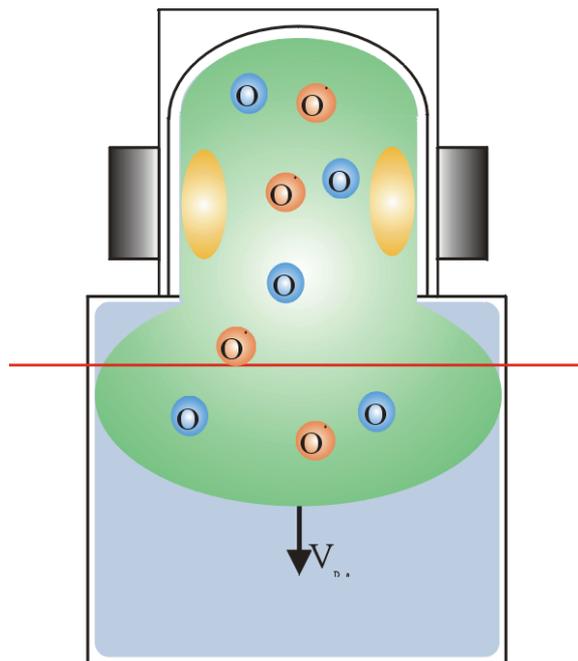
Nachdem die Ladungsträger das gesamte Volumen der Quarzglocke ausgefüllt haben, beginnen sie, in den Downstreambereich zu diffundieren. Die Dichteverteilung der ungeladenen Teilchen ( $O$  und  $O^*$ ), die in der Einkoppelzone erzeugt wurden, beginnt nun ebenfalls durch Diffusion zu expandieren. Weder Ladungsträger noch atomarer Sauerstoff erreichen die Zone, in der die Zweiphotonenanregung für TALIF stattfindet (in **Abb.6.3** durch den Laserstrahl dargestellt). Das TALIF-Signal stammt immer noch von im Abbau befindlichen atomarem Sauerstoff des vorigen Pulses.

#### 6.4.3 Phase 3

Die Ladungsträgerwolke passiert die Zone des Laserstrahls und erzeugt lokal atomaren Sauerstoff. Als Folge davon beginnt das TALIF-Signal anzusteigen. Zwar gibt es auch einen Transport von atomarem Sauerstoff durch Diffusion. Da dieser aber viel langsamer ist als der



**Abb.6.3:** Verteilung der Spezies in Phase 2 der gepulsten Entladung

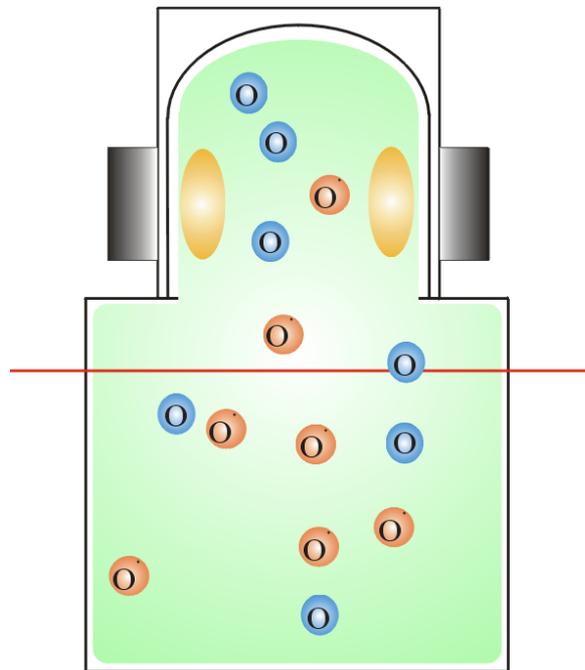


**Abb.6.4:** Verteilung der Spezies in Phase 3 der gepulsten Entladung

Transport der geladenen Teilchen, wird sein Einfluß auf die TALIF Messungen im Vergleich zu dem lokal am Ort der Detektion erzeugten atomaren Sauerstoff vernachlässigbar klein.

#### 6.4.4 Phase 4

Ist die Pulsfrequenz niedrig genug, füllt das Plasma das gesamte zur Verfügung stehende Volumen aus und in den Messungen der Elektronendichte und des atomaren Sauerstoffs konvergiert der Meßwert gegen einen quasistationären Wert. Phase 4 stellt den Zeitabschnitt dar, in dem die Bedingungen für die Gültigkeit des “global model“ erfüllt werden.



*Abb.6.5:* Verteilung der Spezies in Phase 4 der gepulsten Entladung

#### 6.5 Modellvorstellung für den Afterglow

Innerhalb von maximal  $100 \mu\text{s}$  nach dem Abschalten der Mikrowellenleistung sinkt  $T_e$  auf Werte unter  $0.5 \text{ eV}$  ab. Die Elektronendichte sinkt wesentlich langsamer ab. Allerdings ist der Einfluß von  $T_e$  auf die Reaktionsraten durch die exponentielle Abhängigkeit wesentlich stärker, so daß alle Reaktionen, die zur Bildung von atomarem Sauerstoff führen, innerhalb kürzester Zeit zum Erliegen kommen. Der atomare Sauerstoff diffundiert zu den Wänden und rekombiniert dort. Die Diffusionskonstante der ambipolaren Diffusion fällt zusammen mit  $T_e$  ab, und Messungen zeigen, daß nach typischerweise  $1 \text{ ms}$  die Elektronendichte unter die Nachweisgrenze (typisch  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ ) gefallen ist.

## 7. Zusammenfassung und Perspektiven

In der vorliegenden Arbeit wurde der zeitliche Verlauf der Dichte atomaren Sauerstoffs mittels TALIF in pulsförmig angeregten Mikrowellenplasmen als Funktion der Pulsfrequenz  $\nu$  und des Entladungsdruckes  $p$  gemessen. Die Messungen wurden durch TALIF an Xenon, welches einen Zweiphotonenübergang bei der gleichen Wellenlänge wie Sauerstoff aufweist, kalibriert. Bei Messungen in cw-Plasmen zeigte sich, daß der Dissoziationsgrad des von der Plasmaquelle SLAN1 erzeugten Sauerstoffplasmas im Bereich weniger Prozent liegt.

Im gepulsten Betrieb der Plasmaquelle wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- Es existiert ein Maximum der zeitlich gemittelten O-Dichte  $(n_O)_{av}$ , welches im unteren Pulsfrequenzbereich liegt ( $\nu < 100$  Hz).
- Das Maximum von  $(n_O)_{av}$  verschiebt sich mit steigendem Druck der Entladung zu kleineren Pulsfrequenzen.
- Bei höheren Drücken wächst der Gewinn an atomarem Sauerstoff im Vergleich zu einer cw-Entladung vergleichbarer Leistung.
- Es existiert ein Delay zwischen dem Einschalten der Mikrowellenleistung und dem im Downstreambereich durch TALIF gemessenen Anstieg der O-Dichte.
- Dieses Delay vergrößert sich mit wachsendem Druck.
- Der Abfall der O-Dichte im Afterglow entspricht einer Exponentialfunktion mit einer Abklingzeit, die proportional zum Druck wächst.
- Argonbeimischungen bis 70 % in cw-Plasmen zeigten keinen Einfluß auf die O-Dichte. Bei höheren Beimischungen fällt die O-Dichte stark ab.

Ausgehend von diesen Beobachtungen wurde ein Modell zur Beschreibung des Plasmas aufgestellt, welches sich am "Global Model" von Lieberman orientiert. Zur Vereinfachung wurde zunächst die Entladungskammer durch einen Zylinder approximiert. Das Modell berücksichtigt die Kontinuitätsgleichungen des atomaren Sauerstoffs, metastabilen Sauerstoffs und negativer Sauerstoffionen. Die Diffusion der Teilchen zu den Wänden und ihre dortige Rekombination und "Sticking" wurden ebenfalls berücksichtigt. Dabei ging die Rekombination in Form des Oberflächenrekombinationskoeffizienten  $\gamma_{rec}$  ein. Für die Elektronendichte- und temperatur

wurden unter Verwendung experimenteller Daten Zeitverläufe vorgegeben.

Die Ergebnisse der Rechnungen für den cw-Fall zeigten, daß nur bei sehr geringen Elektrodendichten ( $n_e < 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ) und hohen  $\gamma_{rec} (> 0.1)$  gemessene und berechnete Wert übereinstimmen.

Als Beispiel für ein gepulstes Plasma wurde der Fall  $\nu = 20 \text{ Hz}$  und  $p = 50 \text{ Pa}$  berechnet. Um eine gute Übereinstimmung des gemessenen Abfalls der O-Dichte für einen solchen Fall mit einer Abklingzeit  $\tau_{decay} = 27 \text{ ms}$  zu erreichen, mußte ein  $\gamma_{rec} = 0.001$  angesetzt werden. Dies steht im Widerspruch zu den Berechnungen im cw-Fall und Literaturangaben für Messungen an Edelstahl. Es bleibt unklar, ob mögliche Verunreinigungen der Wände der Plasmakammer diese Abweichung vom Literaturwert erklären können. Davon unabhängig ergibt sich die Problematik, daß bei den für gepulste Plasmen geforderten niedrigen  $\gamma_{rec}$  der Dissoziationsgrad im cw-Fall auf über 50% steigt. Eine Lösung für diesen Widerspruch konnte nicht gefunden werden. Der Zeitverlauf der berechneten O-Dichte für die Brennphase korrelierte gut mit den Ergebnissen der TALIF-Messungen unter der Voraussetzung, daß jeweils die auf das Maximum normierten Größen betrachtet wurden. Die Absolutdichte lag, wie schon oben erwähnt, deutlich über den gemessenen Werten. Da der Wert von  $\gamma_{rec}$  durch den gemessenen Abfall der O-Dichte im Afterglow diktiert wurde, waren in dem Modell die Verluste an atomarem Sauerstoff durch den Wandrekombinationsprozeß so klein, daß die für die Brennphase der Entladung errechnete O-Dichte etwa eine Größenordnung über den Meßwerten liegt. Eine Modifizierung des Modells unter Berücksichtigung anderer Verlustmechanismen durch zusätzliche Teilchenspezies könnte hier Abhilfe schaffen, wenn die benötigten Ratenkoeffizienten hinreichend genau bekannt sind.

Der gemessene Gewinn an atomarem Sauerstoff beim Pulsen der Entladung im Vergleich zum cw-Fall, liegt in dem Bereich, der durch das "Global Model" festgelegt wird. Die Zunahme liegt bei maximal 60 % des cw-Wertes. Das "Global Model" läßt im Grenzfall unendlich schnellen Dichteanstiegs in der Brennphase und unendlich langsamen Dichteabfalls im Afterglow maximale Gewinne von 100 % zu.

Das Modell erklärt nicht, warum ein Delay zwischen dem Einschalten der Mikrowellenleistung und dem Anstieg der atomaren Sauerstoffdichte bei den Messungen zu beobachten war.

Um dies zu erklären, mußte die Forderung nach einer globalen Beschreibung des Plasmas, wie sie für das Modell notwendig war, in Frage gestellt werden. Abschätzungen der Ausbreitung der Elektronen, die maßgeblich für die Erzeugung atomaren Sauerstoffs verantwortlich sind, zeigten, daß die ambipolare Diffusion des Plasmas eine Erklärung für das Delay liefert. Basierend auf dieser Betrachtung wurde für die Frühphase der Entladung ein anschauliches Mo-

dell der Entladung vorgestellt, bei dem das Plasma in der Anregungszone zündet und sukzessive in den Downstreambereich diffundiert, bis in der letzten Phase das gesamte Volumen ausgefüllt ist. Streng genommen läßt sich das “Global Model“ erst in dieser letzten Phase anwenden, wenn die Dichtegradienten aller Spezies so klein geworden sind, daß die Dichteverteilung nur noch zeit- und nicht mehr ortsabhängig ist. Entsprechende Modifikationen an dem Modell, die auch die Startphase der gepulsten Entladung hinreichend beschreiben, sprengen den Rahmen des einfachen Ansatzes des “Global Model“, sollten aber für zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet gepulster, reaktiver Plasmen in Betracht gezogen werden.

Für Anwendungen gepulster Plasmen in industriell genutzten Plasmaprozessen läßt sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgern, daß der Betrieb bei höheren Drücken ( $p > 50$  Pa) aus mehreren Gründen dem Betrieb bei niedrigeren Drücken vorzuziehen ist. Allerdings sollte der Druck nicht über 500 Pa ansteigen, da in einem solchen Fall die Entladung die Plasmaanlage stark aufheizt und die Leistungseinkopplung an Effizienz verliert. Zum einen läßt sich bei höheren Drücken höhere O-Dichten erzielen, was bei Prozessen, in denen der atomare Sauerstoff eine bedeutende Rolle spielt, wünschenswert ist. Zum anderen sinken die Verluste durch Diffusion im Afterglow der Entladung. Diese Phase der Entladung ist besonders dann wichtig, wenn zwar atomarer Sauerstoff benötigt wird, andererseits aber Ladungsträger wie Elektronen und Ionen sich störend auf den Prozeß auswirken. Dies liegt daran, daß die Abklingzeiten der Ladungsträgerdichte nach [Behle/Diss 99] wesentlich kürzer als die des atomaren Sauerstoffs sind. Auch UV-Strahlung, die während der Brennphase des Plasmas entsteht, in der die Elektronentemperatur hoch ist, ist im Afterglow nicht vorhanden und kann somit keine Oberflächenprozesse negativ beeinflussen. Bei konstantem Druck ist es möglich, durch Variation der Pulsfrequenz die mittlere O-Dichte “einzustellen“, um somit eine bessere Kontroll- und Steuerungsmöglichkeit für das Plasma zu haben.

Ähnlich wie bei [Behle/Diss 99] ist es möglich, Skalierungsregeln für den Bau von Plasmaanlagen für den gepulsten Betrieb zu formulieren. Je größer die Abmessungen der Anlage sind, und damit verbunden der Verlust durch Diffusion geringer ist, desto geringer ist die Optimumfrequenz, bei der die mittlere Sauerstoffdichte maximal wird. Allerdings stimmt diese Frequenz nicht mit der Optimumfrequenz der gemittelten Elektronendichte überein. Der Grund hierfür sind die unterschiedlichen Zeitskalen der Gewinn- und Verlustprozesse dieser beiden Spezies.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Pulsfrequenz einen starken Einfluß auf die Kinetik reaktiver Spezies in gepulsten Plasmen hat. Auf Grund der experimentellen Randbedingungen dieser Arbeit war es nicht möglich, auch den Einfluß des Tastverhältnisses als weiteren

Pulsparameter auf die zeitlich gemittelte Dichte atomaren Sauerstoffs zu untersuchen. Gerade Entladungen mit sehr kleinen Tastverhältnissen dürften interessant sein, da die Afterglowphase, in der die Elektronentemperatur im zeitlichen Mittel sehr gering ist, lange andauert. Dadurch könnte der störende Einfluß geladener Spezies bei Beschichtungsprozessen minimiert werden. Durch die Verwendung sehr kleiner Tastverhältnisse könnten auch gepulste Entladungen sehr kleiner mittlerer Leistung realisiert werden.

Eine weitere Zielrichtung zukünftiger Arbeiten an gepulsten Plasmen könnte die räumlich aufgelöste Messung reaktiver Spezies an verschiedenen Punkten des Entladungsvolumens sein. Die so gewonnenen Daten könnten helfen, die modellhafte Beschreibung gepulster Plasmen zu verbessern, nachdem sich in dieser Arbeit gezeigt hat, daß der räumlich gemittelte Ansatz des "Global Model" nicht in der Lage ist, die Expansion des Plasmas durch Diffusion in der Startphase der gepulsten Entladung zu erklären.

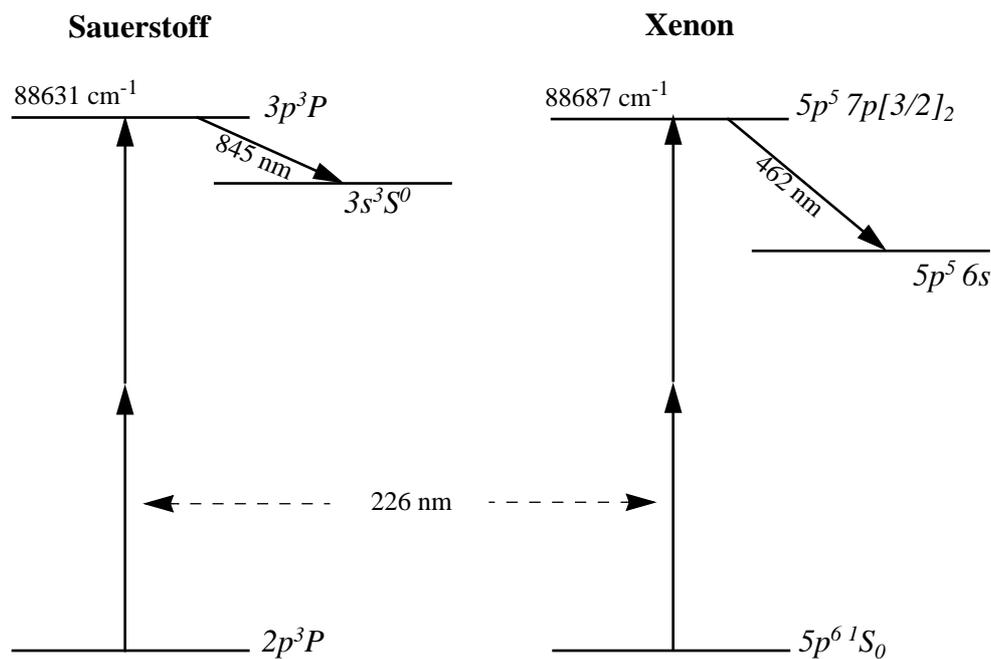
# Appendix

## A. Kalibrierung der TALIF-Messungen

Zur Bestimmung des Absolutwertes der Teilchendichte atomaren Sauerstoffs  $n_O$  ist es erforderlich, die TALIF-Messungen durch ein geeignetes Verfahren zu kalibrieren. Hierzu existiert neben anderen Verfahren, wie z.B. Titration [Kaufmann 58] und Ramanstreuung an Wasserstoff [Brockhaus 96], die Kalibrierung durch TALIF an Xenon [Goehlich 98], welche im folgenden umfassend erörtert wird.

### A.1 TALIF an Xenon

Zu den günstigen Eigenschaften von Xenon zählt die Tatsache, daß es einen Zweiphotonenübergang vom Grundzustand aufweist, der bei nahezu der gleichen Wellenlänge liegt wie der bei TALIF an atomarem Sauerstoff verwendete Übergang. *Abb.A1* zeigt einen Vergleich der



*Abb.A1:* Termschema des TALIF-Prozesses für atomaren Sauerstoff und Xenon

beteiligten Energieniveaus. Bei Xenon beobachtet man die Fluoreszenz bei 462 nm. Der für die Berechnung benötigte Wirkungsquerschnitt für die Zweiphotonenabsorption ist in der Literatur unbekannt. Aus diesem Grund haben Goehlich et al. den Wert für  $\hat{\sigma}^{(2)}(Xe)$  experimentell be-

stimmt. Zu diesem Zweck wird zunächst eine definierte Menge atomaren Sauerstoffs erzeugt. Dazu wird in einer kleinen Mikrowellenentladung atomarer Stickstoff **N** erzeugt, der in einem Rezipienten mit einem Gemisch aus Helium und Stickstoffmonoxid **NO** reagiert. Bei dieser Reaktion entsteht atomarer Sauerstoff **O**. Mißt man nun das TALIF-Signal als Funktion des Flusses des He/NO-Gemisches, erhält man einen linearen Zusammenhang. Die Steigung der Geraden ist proportional zum Wirkungsquerschnitt für die Zweiphotonenabsorption des atomaren Sauerstoffs. Führt man nun TALIF an Xenon durch und erhöht den Partialdruck von Xenon im Rezipienten, so erhält man ebenfalls eine Gerade.

Setzt man die Steigungen beider Geraden ins Verhältnis und berücksichtigt die unterschiedliche Empfindlichkeit der Detektion bei den verschiedenen Wellenlängen, so erhält man bei bekanntem Wirkungsquerschnitt für den atomaren Sauerstoff den Wirkungsquerschnitt der Zweiphotonenabsorption bei Xenon. Dieser wird mit  $\hat{\sigma}^{(2)}(Xe) = 6.8 \times 10^{-36} \text{ cm}^4$  angegeben.

Der Grundzustand des Xenons weist keine Entartung in Subniveaus wie im Fall des atomaren Sauerstoffs auf, so daß das Linienprofil bei kleinem Druck aus einem Dopplerprofil besteht. Einige Besonderheiten des Xenons sind dennoch zu beachten.

Laut [Goehlich 98] ist für Xenon bei geringeren Laserintensitäten als bei atomarem Sauerstoff ein Sättigungsverhalten zu beobachten.

## A.2 Herleitung der Kalibrierformel

Zur Berechnung von  $n_o$  muß zunächst analog **Gl.20** ein Ausdruck für die Anzahl der Fluoreszenzphotonen gebildet werden. Dazu setzt man **Gl.21** in **Gl.20** ein und erhält:

$$n_f = \frac{A_{23}}{A_{23} + Q} \frac{\hat{\sigma}^{(2)}(Xe)}{(h\nu)^2} g(\Delta\omega) n_o \int_0^\infty I_0^2 dt \quad (\text{Gl.A1})$$

$n_o$  steht hier für die Teilchendichte des Xenons im Grundzustand. Um die Abhängigkeit von  $n_f$  von der Laserintensität  $I_0$  zu eliminieren, normalisiert man  $n_f$  nach  $I_0^2$ :

$$I_F = \frac{\int n_f(\mathbf{r}) dV}{\iint I_0(\mathbf{r}, t)^2 dV dt} \quad (\text{Gl.A2})$$

$I_F$  bezeichnet die normierte Fluoreszenzintensität. Setzt man nun den Ausdruck in **Gl.A1** für Xenon und atomaren Sauerstoff ins Verhältnis, so ergibt sich für  $n_o$ :

$$n_O = \xi \frac{a_{23}(Xe) \hat{\sigma}^{(2)}(Xe) I_F(O)}{a_{23}(O) \hat{\sigma}^{(2)}(O) I_F(Xe)} n_{Xe} . \quad (GLA3)$$

In dieser Gleichung steht  $\xi$  für das Verhältnis des Produktes aus Quanteneffizienz des Detektors und der Transmission der abbildenden Optik bei den jeweiligen Detektionswellenlängen (462 nm bei Xenon und 845 nm beim atomaren Sauerstoff). Die Größe  $a_{23}$  beschreibt das Verhältnis der Relaxation des angeregten Zustandes  $|2\rangle$  durch Fluoreszenz gegenüber der Summe aller möglichen Relaxationsprozesse. Sowohl für den atomaren Sauerstoff als auch für Xenon sind die einzigen optischen Übergänge aus dem angeregten Niveau die bei TALIF beobachteten Fluoreszenzübergänge. Außer der Relaxation durch Strahlung spielt nur noch das Quenching durch Stöße eine Rolle. Die Quenchingrate  $Q$  kann dabei folgendermaßen formuliert werden:

$$Q = k_c p . \quad (GLA4)$$

Der Quenchingkoeffizient  $k_c$  hat für atomaren Sauerstoff den Wert  $k_c = 2.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$  [Bamford 86] und für Xenon  $k_c = 1.52 \times 10^5 \text{ s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$  [Goehlich 98]. In Verbindung mit der, aus der hohen Lebensdauer  $\tau = 123 \text{ ns}$  des angeregten Niveaus von Xenon resultierenden, relativ geringen Fluoreszenzrate  $A_{23}$  von  $A_{23} = 2.18 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , ergibt sich ein im Vergleich zu atomarem Sauerstoff mit  $\tau = 34 \text{ ns}$  ( $A_{23} = 2.89 \times 10^7$ ) bei gleichem Druck  $p$  um den Faktor  $\approx 3$  niedrigerer Koeffizient  $a_{23}$ . TALIF-Messungen an Xenon müssen daher bei niedrigeren Drücken durchgeführt werden als bei atomarem Sauerstoff.

## B. Alternative Methoden

### *Aktinometrie*

Die Aktinometrie stellt ein emissionsspektroskopisches Verfahren dar, um aus der Emission des Plasmas auf die Teilchendichte atomarer Spezies wie Fluor, Wasserstoff und Sauerstoff zurückzuschließen [Coburn 80]. Dabei mischt man dem Plasma Spuren eines anderen Gases zu, häufig ein Edelgas, dessen Teilchendichte genau zu bestimmen ist. Dieses Gas bezeichnet man als Aktinometer. Beobachtet man nun die Emission des Aktinometers bei einer bestimmten Spektrallinie und vergleicht das Ergebnis mit der Emission angeregten atomaren Sauerstoffs bei einer weiteren Spektrallinie, so kann man auf die Dichte der gesuchten Spezies zurückschließen. Entscheidend ist, daß die oberen Niveaus des Aktinometers und der gesuchten Spezies

etwa den gleichen energetischen Abstand zum Grundzustand haben müssen. Grundlage für die Aktinometrie ist die Anwendung des Koronamodells zur Beschreibung der Stoß-Strahlungsprozesse im Plasma. Im Rahmen des Koronamodells dürfen die atomaren Niveaus nur durch Elektronenstöße aus dem Grundzustand angeregt werden und nur durch Emission von Strahlung relaxieren.

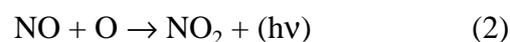
Trotz ihrer einfachen Durchführung weist die Methode den großen Nachteil auf, daß bei atomarem Sauerstoff das obere Niveau  $3p^3P$  außer durch die direkte Anregung aus dem Grundzustand auch durch dissoziative Anregung besetzt werden kann. Somit ist ein wesentliches Kriterium für das Koronamodell verletzt. Ebenso sind Messungen im Afterglow der Entladung nicht möglich, da die Lebensdauer der Teilchen im angeregten Zustand nur 34 ns beträgt.

### ***VUV-Absorptionsspektroskopie***

Bei dieser Methode wird der ( $2p^3P \rightarrow 3s^3S^0$ ) Übergang des atomaren Sauerstoffs bei 130 nm durch eine geeignete Strahlungsquelle angeregt und die Absorption gemessen [Vialle 91]. Bei bekanntem Wirkungsquerschnitt des Übergangs kann man so auf die Teilchendichte  $n_O$  zurück-schließen. Da diese Strahlung im VUV-Bereich liegt, sind spezielle apparative Vorrichtungen nötig, um die Strahlung in das Vakuumgefäß einzustrahlen. Der gesamte Strahlweg muß im Vakuum verlaufen und für die Strahlungsquelle, oft Hochdruckbogenlampen, sind Fenster aus Materialien wie MgF unerlässlich. Ein weiterer Nachteil ist, daß die optische Wegstrecke im absorbierenden Medium hinreichend lang sein muß, um eine ausreichende Abschwächung der Strahlung zu messen. Im Gegensatz zu TALIF, bei der die Strahlung durch eine Linse fokussiert wird und so das Volumen, in dem die Fluoreszenzstrahlung durch TALIF erzeugt wird, auf ein räumlich eng begrenzten Bereich beschränkt ist, sind die durch Absorptionsmessungen bestimmten Teilchendichten Mittelwerte entlang der Sichtlinie der VUV-Strahlung.

### ***Titration***

Die Titration ist eine in der Chemie weit verbreitete Methode, um die Konzentration bestimmter Reagenzien zu messen. Im Fall des atomaren Sauerstoffs mischt man der Entladung laut [Kaufman 58] etwas  $\text{NO}_2$  zu. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:



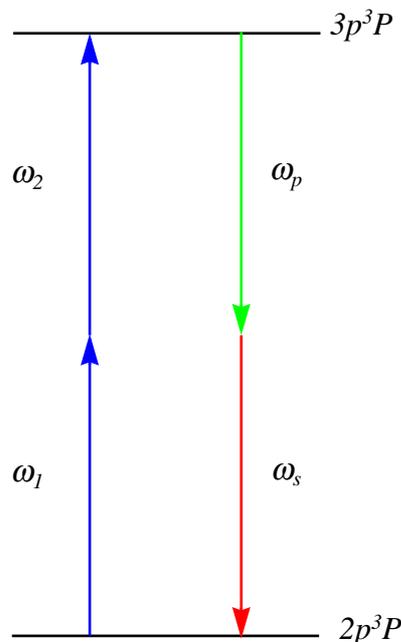
Erreicht die Teilchendichte von  $\text{NO}_2$  in der Entladung den Wert von  $n_O$ , so wird der ganze atomare Sauerstoff in Reaktion (1) aufgebraucht, da deren Reaktionsratenkoeffizient um Grö-

Benordnungen größer ist als derjenige von Reaktion (2). Dies hat zur Folge, daß das Fluoreszenzleuchten, das in Reaktion (2) erzeugt wird, erlischt.

Der Nachteil dieser Methode ist der Einsatz des hochkorrosiven und toxischen Gases  $\text{NO}_2$ .

### ***Zweiphotonen-Vierwellenmischung (TP-DFWM)***

Die TP-DFWM ist eine experimentell und theoretisch äußerst anspruchsvolle laserspektroskopische Methode, um atomaren Sauerstoff im Grundzustand nachzuweisen [Konz 97]. Dabei macht man sich die nichtlineare Wechselwirkung eines atomaren Mediums mit einem intensiven elektromagnetischen Strahlungsfeld zunutze. im Falle von TP-DFWM handelt es sich um den nichtlinearen Suszeptibilitätstensor dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$ . Die Idee, welche in **Abb.A2** dargestellt wird, ist nun, drei Strahlungsfelder bei 226 nm, der Wellenlänge des Zweiphotonenübergangs von atomarem Sauerstoff, in dem zu untersuchenden Medium zum Überlapp zu bringen.



**Abb.A2:** Termschema des Vierwellenmischprozesses für atomaren Sauerstoff

Zwei dieser Strahlungsfelder ( $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ) bewirken eine Zweiphotonenanregung des atomaren Sauerstoffs aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand  $3p^3P$ . Wie schon in **2.5.6** besprochen, gibt es die Möglichkeit der zweiphotonen-stimulierten Emission, bei der der angeregte atomare Sauerstoff wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Das dritte Strahlungsfeld  $\omega_p$  bewirkt nun die Zweiphotonenemission des angeregten atomaren Sauerstoffs, wodurch ein viertes Strah-

lungsfeld  $\omega_s$  entsteht. Die Intensität dieses Strahlungsfeldes ist proportional zum Quadrat der Teilchendichte atomaren Sauerstoffs im Grundzustand und der dritten Potenz der Gesamtintensität der drei eingestrahnten Strahlungsfelder.

Der Vorteil der TP-DFWM ist die Bildung eines laserähnlichen Signalstrahls, der sich räumlich einerseits gut von den eingekoppelten Laserstrahlen und andererseits vom Hintergrund der Plasmaemission trennen läßt. Ein gravierender Nachteil dieser Methode ist die Abhängigkeit des Signals von der dritten Potenz der Laserintensität. Dadurch wirken sich Schwankungen der Laserintensität stärker auf die Genauigkeit der Messung aus als bei TALIF, bei der die Abhängigkeit quadratisch ist. Zudem ist die Berechnung des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors  $\chi^{(3)}$  aufwendig [Butcher 90] und Meßwerte für diese Größe sind nicht bekannt. Somit eignet sich diese Methode nur für Messungen der relativen O-Dichte.

### ***Ramanstreuung an Wasserstoff***

Bei dieser in [Brockhaus 96] beschriebenen Methode wird das TALIF-Signal dadurch kalibriert, daß man die Ramanstreuung an Wasserstoff mißt. Zu diesem Zweck verwendet man Laserstrahlung bei 625 nm, welche eine Stokeslinie bei 845 nm erzeugt. Da ebenso wie der Wirkungsquerschnitt für die Ramanstreuung auch die Dichte der streuenden Wasserstoffmoleküle bekannt ist, kann die Anzahl der Stokes-Photonen bei 845 nm genau errechnet werden, und nach Messung des Raumwinkels der Detektor kalibriert werden. Mit dieser Information ist man in der Lage, bei der TALIF-Messung die Dichte des angeregten Zustandes  $|2\rangle$  zu quantifizieren und unter Verwendung eines Ratengeleichungsmodells auf die Teilchendichte im Grundzustand des atomaren Sauerstoffs zurückzuschließen.

## Literaturverzeichnis

- [Amorim 94] J. Amorim, G. Baravian, J. Jolly, and M. Touzeau; *Journal of Appl. Phys.* **76** (1994), p. 1487
- [Bacal 93] M. Bacal; *Plasma Sources Sci. Technol.* **2** (1993), p. 190
- [Bamford 86] D.J. Bamford, L.E. Jusinski, and W.K. Bischel; *Phys. Rev. A* **34** (1986), p.185
- [Baeva/DPG 99] M. Baeva, X. Luo, B. Pfelzer, T. Repsilber, and J. Uhlenbusch; *Poster P 20.30 auf DPG-Frühjahrstagung 99* (Heidelberg, Deutschland, 1999)
- [Behle 99] St. Behle, A. Brockhaus, and J. Engemann; *Plasma Sources Sci. Technol.* (1999), accepted
- [Behle/AVS 97] St. Behle, A. Georg, S. Lagrou, Y. Yuan, J. Engemann, and A. Brockhaus; *Vortrag PS2-Tu48 auf AVS 97* (San Jose, USA, 1997)
- [Behle/Diss 99] St. Behle; “*Leistungsmodulierte großvolumige mikrowellenangeregte Plasmen: Eine experimentelle und theoretische Untersuchung*“ (Dissertation, Wuppertal, 1999)
- [Booth 91] J.P. Booth and N. Sadeghi; *J. Appl. Phys.* **70** (1991), p. 611
- [Brake 83] M.L. Brake and R.L. Kerber; *Plasma Chem. and Plasma Process.* **22** (1983), p. 79
- [Brockhaus 96] A. Brockhaus, Y. Yuan, St. Behle, and J. Engemann; *J. Vac. Sci. Technol A* **14** (1996), p. 1882
- [Brockhaus 98] A. Brockhaus, St. Behle, A. Georg, and J. Engemann; *Journal de Physique IV* **8** (1998), p. 297

- [Buddemeier 97] U. Buddemeier; “*Experimentelle Untersuchungen einer kapazitiv gekoppelten HF-Entladung in Sauerstoff*“ (Dissertation, Bochum, 1997)
- [Butcher 90] P.N. Butcher, D. Cotter; “*The Elements of Nonlinear Optics*“ (Cambridge University Press, Cambridge, 1990)
- [Coburn 80] J.W. Coburn and M. Chen; *J. Appl. Phys.* **51** (1980), p. 3134
- [Courteille 96] C. Courteille, J.L. Drier, Ch. Hollenstein, L. Sansonnens, and A.A. Howling; *Plasma Sources Sci. Technol.* **5** (1996), p. 210
- [Cowan 81] R.P. Cowan; “*The Theory of Atomic Structure and Spectra*“ (University of California Press, Berkeley, 1981)
- [Dilecce 99] G. Dilecce and S. De Benedictis; *Plasma Sources Sci Technol.* **8** (1999), p. 266
- [Druyvesteyn 30] M.J. Druyvesteyn; *Z. Phys.* **64** (1930), p. 781
- [Eliasson 86] B. Eliasson and U. Kogelschatz; “*Basic data for modelling of electrical discharges in gases: oxygen*“ (Report KLR 86-11C, Brown Boveri Konzernforschung, 1986)
- [Ganas 79] P.S. Ganas; *Physica B&C* **98** (1979), p. 140
- [Grangeon 99] F. Grangeon, C. Monard, J.-L. Drier, A.A. Howling, Ch. Hollenstein, D. Romanini, and N. Sadeghi; *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** (1999), p. 448
- [Goehlich 98] A. Goehlich, T. Kawetzki, and H.F. Döbele; *Journal of Chemical Physics* **108** (1998), p. 9362

- [Göppert-Mayer 31] M. Göppert-Mayer, *Ann. Physik* **9** (1931), p. 273
- [Hasson 71] V. Hasson and R.W. Nicholls; *J. Phys. B* **4** (1971), p. 1789
- [Hugon 96] R. Hugon, G. Henrion, and M. Fabry; *Meas. Sci. Technol.* **7** (1996), p. 553
- [Kaufman 58] F. Kaufman; *Proc. R. Soc.* **247** (1958), p.123
- [Khambatta 88] N.M. Khamnatta, J.A. Oertel, R. Silk, and L.J. Radziemski; *J. Appl. Phys.* **64** (1988), p. 4809
- [Kim 91] J.C. Kim and M. Boudart; *Langmuir* **7** (1991), p. 407
- [Konz 97] E. Konz, R. Grzeszik, G. Marowsky, V. Akimov, L. Rusin, and H.-G. Rubahn; *Appl. Phys. B* **64** (1997), p. 613
- [Kuznetsov 96] I.G. Kouznetsov, A.J. Lichtenberg, and M.A. Lieberman; *Plasma Sources Sci. Technol.* **5** (1996), p.662
- [Lambropoulos 66] P. Lambropoulos, C. Kikuchi, and R.K. Osborn; *Phys. Rev.* **144** (1966), p.1081
- [Lieberman 94] M.A. Lieberman and A.L. Lichtenberg; “*Principles of Plasma Discharges and Material Processing*“ (John Wiley & Sons, New York, 1994)
- [Lieberman 96] M.A. Lieberman and S. Ashida, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5** (1996), p. 145
- [Lieberman 97] M.A. Lieberman and S. Ashida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997), p. 854
- [Mitchell 61] A.C.G. Mitchell and M.W. Zemansky; “*Resonance radiation and excited atoms*“ (University Press, Cambridge, 1961)

- [Moison 92] M. Moison and J. Pelletier, "Microwave Excited Plasmas" (Elsevier, Amsterdam, 1992)
- [Payne 81] M.G. Payne, C.H. Chen, G.S. Chen, G.S. Hurst, and G.W. Foltz; *Adv. At. Mol. Phys.* **17** (1981), p. 229
- [Phelps 90] A.V. Phelps; *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **95** (1990), p. 407
- [Poll 76] U.H. Poll, M. Arzt, and K.-H. Wickeleder; *Eur. Polymer J.* **12** (1976), p. 505
- [Quandt 98] E. Quandt, H.F. Döbele, W.G. Graham; *Applied Physics Letters* **72** (1998), p. 2394
- [Samukawa 93] S. Samukawa; *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993), p. 6080
- [Saxon 86] R.P. Saxon and J. Eichler; *Phys. Rev. A* **34** (1986), p.199
- [Schottky 24] W. Schottky; *Phys. Zeitschrift* **25** (1924), p. 653
- [Schwabedissen 99] A. Schwabedissen, C. Soll, A. Brockhaus, and J. Engemann; *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** (1999), p. 440
- [Shibata 95] M. Shibata, N. Nakamo, and T. Makabe; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1995), p. 1219
- [Smirnow 85] B.M. Smirnow; "Physics of slightly ionized gases. Exercises and solutions" (Nauca, Moskau , 1985)
- [Souheng 82] Souheng Wu; "Polymer Interface and Adhesion" (Marcel Dekker, New York, 1982)

- [Soll 99] Ch. Soll, A. Georg, A. Brockhaus, D. Theirich, and J. Engemann; *Surface and Coatings Technol.* (1999), to be submitted
- [Tonkyn 96] R.G. Tonkyn, S.E. Barlow, and T.M. Orlando; *J. Appl. Phys.* **80** (1996), p. 4877
- [Trennepohl 96] W. Trennepohl Jr., J. Bretagne, G. Gousset, D. Pagnon, and M. Touzeau; *Plasma Sources Sci. Technol.* **5** (1996),
- [Ui 95] A. Ui, Y. Nakamura, M. Wong, and I. Matsui; *Proc. 11th Int. Conf. Gas Disch. Appl.* (1995), p. 402
- [Vialle 91] M. Vialle, M. Touzeau, G. Gousset, and C.M. Ferreira; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** (1991), p. 301
- [Werner 94] F. Werner, D. Korzec, and J. Engemann; *Plasma Sources Sci. Technol.* **3** (1994), p. 473
- [Wysong 89] I.J. Wysong, J.B. Jeffries, and D.R. Crosley; *Optics Letters* **14** (1989), p. 767

# Abbildungsverzeichnis

- Abb.1.1** AFM-Aufnahmen von SiO<sub>2</sub>-Schichten, welche aus gepulsten O<sub>2</sub>/HMDSO Plasmen abgeschieden wurden ((a) cw; (b)  $\nu = 100$  Hz)[Soll 99]
- Abb.2.1** Schematische Darstellung der verschiedenen räumlichen Bereiche eines Plasmas
- Abb.2.2** Schematische Darstellung der Oberflächenrekombination. Das linke Atom gelangt durch Oberflächendiffusion zu einem chemisorbierten Atom AS. ( $a$ : Abstand freier Stellen auf der Oberfläche,  $E_d$ : Desorptionsenergie,  $E_D$ : Energieschwelle für Oberflächensprünge)
- Abb.2.3** Termschema des atomaren Sauerstoffs und optische Übergänge
- Abb.2.4** Termschema der Zweiphotonenabsorption
- Abb.2.5** Molekülzustände von O<sub>2</sub>, die an den Schumann-Runge Absorptionsbändern beteiligt sind
- Abb.3.1** Plasmaquelle SLAN 1
- Abb.3.2** Vakuumtechnischer Aufbau und Gasversorgung der Plasmaanlage (*FC*: Steuergerät für Massenflussregler, *FR*: Massenflussregler, *PC*: Druckregler, *V*: Regelventil, *TV*: Drehschieberpumpe, *TM*: Turbomolekularpumpe, *DM*: Druckmessgerät)
- Abb.3.3** Aufbau des Farbstofflasersystems (*C1*, *C2*, *C3*: Zylinderlinsen, *PE*: Prismenaufweiter, *G1*, *G2*: Gitter, *DC20*, *DC40*: Farbstoffküvetten, *L1*, *L2*: Linsen, *BP*: Brewster-Platten, *OC*: Auskoppelspiegel, *BBO*: Barium-Borat-Kristall)
- Abb.3.4** Strahlengang für Detektion und Anregung im TALIF-Experiment
- Abb.3.5** Zählprinzip beim Photoncounting
- Abb.3.6** Boxcar -Mittelung
- Abb.3.7** Triggerschema für Messungen in gepulsten Plasmen
- Abb.3.8** Meßschaltung für Messungen an gepulsten Plasmen (*DYE*: Farbstofflaser, *YAG*: Nd:YAG-Laser, *P1*, *P2*: Photodetektoren, *D*: Detektor, *A*: Verstärker, *PC*: Photoncounter, *DO*: Digitales Speicheroszilloskop, *MG*: Mikrowellengenerator, *PD*: Pulse-Delay Generator)
- Abb.4.1** Sättigungsverhalten des TALIF-Signals für (a) **Xe** und (b) **O**
- Abb.4.2** Gemessenes Linienprofil für den Zweiphotonenübergang von **Xe** ( $p = 4.3$  Pa,  $E_L = 10$   $\mu$ J)

- Abb.4.3** Gemessenes Linienprofil für den Zweiphotonenübergang mit  $J'' = 2$  von **O**  
( $p = 50$  Pa,  $E_L = 126$   $\mu$ J,  $P_{MW} = 1$  kW)
- Abb.4.4**  $n_O(t)$  für eine gepulste O<sub>2</sub>-Entladung bei  $\nu = 20$  Hz  
( $p = 50$  Pa,  $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50 %)
- Abb.4.5**  $n_O(t)$  für eine gepulste O<sub>2</sub>-Entladung bei  $\nu = 200$  Hz  
( $p = 50$  Pa,  $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50 %)
- Abb.4.6**  $(n_O)_{av}$  als Funktion der Pulsfrequenz  $\nu$   
( $p = 50$  Pa,  $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50 %)
- Abb.4.7** Zeitlicher Verlauf des TALIF-Signals für Entladungen bei  $\nu = 20$  Hz
- Abb.4.8** Abfall des TALIF-Signals im Afterglow der gepulsten Entladungen bei  $\nu = 20$  Hz ( $\tau$  : Abklingzeit bei exponentiellem Abfall)
- Abb.4.9**  $(n_O)_{av}$  als Funktion der Pulsfrequenz  $\nu$   
( $p = 100$  Pa,  $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50 %)
- Abb.4.10**  $(n_O)_{av}$  als Funktion der Pulsfrequenz  $\nu$   
( $p = 150$  Pa,  $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50 %)
- Abb.4.11** Maximal erreichter Dissoziationsgrad des gepulsten Plasmas bei unterschiedlichen Drücken ( $\bar{P}_{MW} = 1$  kW, Tastverhältnis 50 %)
- Abb.4.12** TALIF-Signal als Funktion des relativen Argongehalts
- Abb.4.13** TALIF-Signal als Funktion des Sauerstoffgasflusses  
( $p = 50$  Pa,  $P_{MW} = 1$  kW)
- Abb.5.1** Geometrische Abmessungen der Plasmaanlage und Approximation durch einen Zylinder (schattierte Fläche)
- Abb.5.2** Dichteverteilung der geladenen Spezies in einer elektronegativen Entladung nach [Lieberman 94]
- Abb.5.3** O-Dichte in Abhängigkeit von  $T_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten
- Abb.5.4** Dichte metastabilen Sauerstoffs in Abhängigkeit von  $T_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten
- Abb.5.5** Ratenkoeffizienten für Stoßprozesse als Funktion von  $T_e$   
(die Bezeichnungen entsprechen denen in **Tab.2.1** und **Tab.2.2**)
- Abb.5.6** Dichte negativer Sauerstoffionen in Abhängigkeit von  $T_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten
- Abb.5.7** O-Dichte in Abhängigkeit von  $n_e$  für verschiedene Wandrekombinations-

- koeffizienten
- Abb.5.8** Dichte metastabilen Sauerstoffs in Abhängigkeit von  $n_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten
- Abb.5.9** Dichte negativer Sauerstoffionen in Abhängigkeit von  $n_e$  für verschiedene Wandrekombinationskoeffizienten
- Abb.5.10**  $n_e(t)$  und  $T_e(t)$  am Beispiel eines mit  $\nu = 20$  Hz gepulsten Plasmas
- Abb.5.11**  $k_{10}$  als Funktion der Elektronentemperatur nach Lieberman et al. (Rauten) und Eliasson et al. (Kreise)
- Abb.5.12**  $n_O(t)$  für ein gepulstes Plasma ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.01$ ,  $n_{e0} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)
- Abb.5.13**  $n_O(t)$  für ein gepulstes Plasma ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)
- Abb.5.14**  $n_O(t)$  für ein gepulstes Plasma ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)
- Abb.5.15** Vergleich der TALIF-Meßwerte (Rauten) mit den berechneten Werten (durchgezogene Linie)
- Abb.5.16**  $n_{O^*}(t)$  für ein gepulstes Plasma ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)
- Abb.5.17**  $n_{O^-}(t)$  für ein gepulstes Plasma ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)
- Abb.5.18**  $n_O(t)$ ,  $n_{O^*}(t)$  und  $n_{O^-}(t)$  im Vergleich ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)
- Abb.5.19** Gewinnprozesse für atomaren Sauerstoff ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)
- Abb.5.20** Verlustprozesse für atomaren Sauerstoff ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)
- Abb.5.21** Gewinnprozesse für atomaren Sauerstoff ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)
- Abb.5.22** Verlustprozesse für atomaren Sauerstoff ( $\nu = 20$  Hz,  $\gamma_{rec} = 0.001$ ,  $n_{e0} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{emax} = 1.4$  eV)
- Abb.6.1** Messung der Elektronendichte für unterschiedliche axiale Positionen in einem gepulsten Argonplasma nach [Behle/AVS 97]
- Abb.6.2** Verteilung der Spezies in Phase 1 der gepulsten Entladung

- Abb.6.3*** Verteilung der Spezies in Phase 2 der gepulsten Entladung
- Abb.6.4*** Verteilung der Spezies in Phase 3 der gepulsten Entladung
- Abb.6.5*** Verteilung der Spezies in Phase 4 der gepulsten Entladung
- Abb.A1*** Termschema des TALIF-Prozesses für atomaren Sauerstoff und Xenon
- Abb.A2*** Termschema des Vierwellenmischprozesses für atomaren Sauerstoff

## Liste der verwendeten Abkürzungen

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>ASE</b>	Amplified Spontaneous Emission
<b>BBO</b>	Barium-Borat
<b>EEDF</b>	Electron Energy Distribution Function
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum
<b>GPIB</b>	Schnittstellenstandard von Hewlett Packard
<b>HMDSO</b>	Hexamethyldisloxan
<b>KD*P</b>	Kalium Dideuterium Phosphat
<b>Nd:YAG</b>	Neodymatome in einem Yttrium-Aluminium-Granat-Wirskristall
<b>PIC</b>	Particle in Cell
<b>SLAN</b>	Sloted Antenna
<b>TALIF</b>	Two-Photon Allowed Laserinduced Fluorescence
<b>TP-DFWM</b>	Two-Photon Degenerated Four Wave Mixing
<b>VUV</b>	Vakuumultraviolett

# Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. J. Engemann für seine tatkräftige Unterstützung bedanken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. G. M. W. Kroesen möchte ich dafür danken, daß er das Koreferat dieser Arbeit übernommen hat.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter der Arbeitsgruppe Plasmadiagnostik des *fnt* Dr. Albrecht Brockhaus und den Kollegen Dr. Stephan Behle, Dr. Axel Schwabedissen, Christian Soll und Sephan Geisler für die anregenden Diskussionen, die kritische Durchsicht meiner Arbeit und die hervorragende kollegiale Zusammenarbeit.

Michael Friedrichs gebührt der Dank für seine Hilfe bei Hard- und Softwareproblemen.

Bei dem "Technikteam" G. Kaul, K.-H. Schumann, K.-H. Weggässer, Carsten Brennecke und F. Tammen bedanke ich mich für die Hilfe bei konstruktiven und technischen Fragen.

Des weiteren möchte ich mich bei den ehemaligen Studenten und studentischen Hilfskräften des *fnt* bedanken, die im Rahmen ihrer durch mich betreuten Diplomarbeiten bzw. ihrer Mitarbeit im Team der Arbeitsgruppe Plasmadiagnostik wichtige Beiträge geliefert haben, namentlich: Volker Wingsch, Christian Karagianidis, Reinhard Kuhn und Andreas Küchenhoff.

Bei meinen Eltern, meiner Schwester, Silke Patz und allen meinen Freunden und Bekannten bedanke ich mich für die menschliche Unterstützung, ohne die ich während meiner Krankheit kaum die Kraft gehabt hätte, diese Arbeit weiterzuführen.

Axel Georg

Wuppertal, September 2000